

# **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

Departamento de Ingeniería Química



**Tesis de**

**Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales**

**RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS SOBRE ALEACIONES DE  
MAGNESIO. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.**

**Ana Paula Loperena**

**Bahía Blanca**

**Argentina**

**2021**



# **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

Departamento de Ingeniería Química



**Tesis de**

**Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales**

**RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS SOBRE ALEACIONES DE  
MAGNESIO. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.**

**Ana Paula Loperena**

**Bahía Blanca**

**Argentina**

**2021**

## Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre abril de 2016 y agosto de 2021, bajo la dirección de la Dra. Silvana Beatriz Saidman y la codirección de la Dra. Ivana Leticia Lehr.

Ana Paula Loperena



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente Tesis ha sido aprobada el ...../...../....., mereciendo la calificación de .....(.....).

## **Agradecimientos**

A mi directora Silvana Beatriz Saidman y a mi codirectora Ivana Leticia Lehr por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo de Tesis y por dirigirme en este camino con absoluta dedicación tanto a nivel profesional como personal.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional del Sur (UNS) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) por la posibilidad de realizar el presente trabajo a través de su apoyo institucional y económico.

A la Dra. Lorena I. Brugnoli y al Departamento de Geología, por el equipamiento y los conocimientos brindados para el desarrollo de este trabajo de Tesis.

A todos los integrantes del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), quienes hacen de nuestro lugar de trabajo un sitio agradable. También a Ana, ex integrante del Instituto y mi compañera de oficina durante varios años.

A mis padres, hermanos y a Federico, por darme todo su apoyo y ser mi sostén en este camino.

Ana Paula Loperena

23 de agosto de 2021

Departamento de Ingeniería Química

Universidad Nacional del Sur

## **Resumen**

El magnesio y sus aleaciones presentan características de biocompatibilidad, biodegradabilidad y propiedades mecánicas similares a las del hueso humano, por lo que constituyen materiales adecuados para la fabricación de implantes de reparación ósea. Sin embargo, su velocidad de degradación en el ambiente fisiológico es demasiado alta, lo que representa una desventaja para dichas aplicaciones.

La aleación de Mg AZ91D posee propiedades mecánicas similares a las del hueso humano y es una de las estudiadas para aplicaciones biomédicas. En el presente trabajo de Tesis se realizó el estudio de diferentes recubrimientos con la finalidad de incrementar la resistencia a la corrosión de la aleación de Mg AZ91D en medio fisiológico simulado. Las películas fueron caracterizadas morfológica y composicionalmente mediante distintas técnicas y sus propiedades anticorrosivas fueron evaluadas mediante técnicas electroquímicas en solución fisiológica simulada.

En primer lugar, se analizó el efecto inhibitor del nitrato de cerio, el ácido ascórbico (HAsc) y el citrato y tartrato de sodio (NaCit y NaTar) para la aleación de Mg AZ91D en solución fisiológica simulada. A partir de los resultados obtenidos, se generaron potenciostáticamente diferentes recubrimientos en soluciones que contenían  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y aditivos. La caracterización mediante las técnicas EDX y XPS de los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones a base de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  verificó que los mismos estaban compuestos por óxidos de  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ .

Dentro de las películas base cerio, aquella obtenida en presencia de HAsc fue homogénea, compacta, cubrió completamente al sustrato y demostró poseer las mejores características anticorrosivas. Las propiedades protectoras fueron atribuidas tanto a la presencia de especies de Ce que bloquean los sitios catódicos del sustrato como a la capacidad del HAsc para formar quelatos insolubles sobre la superficie del mismo. Esta película fue utilizada como base para la formación de nuevos recubrimientos. Por un lado, se la modificó con especies de Ag, consiguiéndose un recubrimiento con propiedades antibacteriales. Luego, se electrosintetizó un recubrimiento doble con polipirrol (PPy) donde se obtuvieron

estructuras huecas interesantes desde el punto de vista de aplicaciones biomédicas como la liberación de fármacos.

Más adelante, se sintetizó potencioestáticamente un recubrimiento a base de Ce y NaTar. La protección anticorrosiva fue atribuida tanto a la presencia de especies  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$  en la película como a la formación de tartrato de cerio (CeTar), el cual ha sido reportado como inhibidor de la corrosión. La aleación recubierta con esta película también fue un sustrato apropiado para la posterior polimerización de PPy.

Por último, se analizó el comportamiento de recubrimientos epoxi. Se encontró que la formación previa de una película base Ce, incrementó la adherencia del epoxi a la superficie, lo que permitió la obtención de un recubrimiento doble con muy buenas propiedades anticorrosivas. Luego, se sintetizaron compuestos de PPy y PPy/Ag en polvo y se añadieron al material epoxi antes de su aplicación. La presencia de estos compuestos produciría un sellamiento de poros de la matriz epoxi y a su vez introduciría las propiedades inhibitorias de la corrosión del PPy, llevando a una mejora en las propiedades anticorrosivas.

## **Abstract**

Magnesium and its alloys have characteristics of biocompatibility, biodegradability and mechanical properties similar to those of human bone, so they are suitable materials for the manufacture of bone repair implants. However, their degradation rate in the physiological environment is too high, which is a disadvantage for such applications.

The AZ91D Mg alloy has mechanical properties similar to those of human bone and is one of the alloys studied for biomedical applications. In the present Thesis work the study of different coatings was carried out in order to increase the corrosion resistance of the AZ91D Mg alloy in a simulated physiological medium. The films were characterized morphologically and compositionally using different techniques and their anticorrosive properties were evaluated using electrochemical techniques in simulated physiological solution.

Firstly, the inhibitory effect of cerium nitrate, ascorbic acid (HAsc) and sodium citrate and tartrate (NaCit and NaTar) was tested for Mg alloy AZ91D in simulated physiological solution. From the obtained results, different coatings were potentiostatically generated in solutions containing  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  and additives. The characterization by EDX and XPS techniques of the coatings generated from solutions based on  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , confirmed that they were composed of  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Ce}^{4+}$  oxides.

Among cerium-based films, the one obtained in the presence of HAsc was homogeneous, compact, completely covered the substrate and showed the best anticorrosive characteristics. The protective properties were attributed both to the presence of Ce species that block the cathodic sites of the substrate and to the ability of HAsc to form insoluble chelates on the surface. This film was used as a base for the formation of new coatings. On the one hand, it was modified with Ag species, achieving a coating with antibacterial properties. Then, a double coating with polypyrrole (PPy) was electrosynthesized, obtaining interesting hollow structures from the point of view of biomedical applications such as drug delivery.

Later, a coating based on cerium and NaTar was potentiostatically synthesized. The anticorrosive protection was attributed both to the presence of  $\text{Ce}^{3+}$

and  $Ce^{4+}$  species in the film and to the formation of cerium tartrate (CeTar), which has been reported as a corrosion inhibitor. The alloy coated with this film was also a suitable substrate for the subsequent polymerization of PPy.

Finally, the behavior of epoxy coatings was analyzed. It was found that the previous formation of the Ce based film, increased the adherence of the epoxy film to the surface which made it possible to obtain a double coating with very good anticorrosive properties. Then, PPy and PPy/Ag powder compounds were synthesized and added to the epoxy material before application. The presence of the compounds would seal the pores of the epoxy matrix and at the same time would introduce the corrosion inhibitory properties of PPy, leading to an improvement in the anticorrosive properties.

Certifico que fueron incluidos los cambios y correcciones sugeridas por los jurados.

Firma de la directora



Dra. Silvana B. Saidman

Firma de la codirectora



Dra. Ivana L. Lehr

El presente trabajo de Tesis Doctoral desarrollado dio lugar a las siguientes publicaciones:

- “Formation of a cerium conversion coating on magnesium alloy using ascorbic acid as additive. Characterisation and anticorrosive properties of the formed films”. A. P. Loperena, I. L. Lehr, S. B. Saidman. *Journal of Magnesium and Alloys* 4 (4) (2016) 278-285.
- “Cerium oxides for corrosion protection of AZ91D Mg alloy”. Ana Paula Loperena, Ivana Leticia Lehr, Silvana Beatriz Saidman. Chapter 3 in *Cerium Oxide – Applications and Attributes* (IntechOpen) (2019) 23-41.
- “Corrosion protection of AZ91D magnesium alloy by a duplex coating”. Ana D. Forero López, Ana P. Loperena, Ivana L. Lehr, Silvana B. Saidman. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 85 (10) (2020) 1317–1328.
- “Electroformation of coatings modified with silver on magnesium alloys for biomedical applications”. A. P. Loperena, A. D. Forero López, L. I. Brugnoli, I. L. Lehr, S. B. Saidman. *Portugaliae Electrochemica Acta*. 38 (6) (2020) 351-364.
- “Improved corrosion resistance of AZ91D Mg alloy by cerium-based films. Formation of a duplex coating with polypyrrole”. A. P. Loperena, I. L. Lehr, S. B. Saidman. *Russian Journal of Electrochemistry*. 57 (1) (2021) 62-73.
- “Cerium Coatings as an alternative for corrosion protection of AZ91D Mg Alloy for biomedical applications”. Ana P. Loperena, Ivana L. Lehr and Silvana B. Saidman. Chapter 4 in *Advances in Materials Science Research*. Volume 44. (NOVA Publishers) (2021).
- “Recubrimientos dobles de cerio y epoxi modificados con polipirrol y nanopartículas de plata formados sobre la aleación de Mg AZ91D”. Ana P. Loperena, Ivana L. Lehr, María B. González, Lorena I. Brugnoli, Silvana B. Saidman. *Revista Matéria*. Aceptado.
- “Improvement in the corrosion resistance of the AZ91D Mg alloy by a cerium-based/epoxy coating”. A. P. Loperena, I. L. Lehr, S. B. Saidman. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. En revisión.

- “The effect of PPy powder on the anticorrosive performance of a duplex cerium/epoxy coating”. A. P. Loperena, I. L. Lehr, S. B. Saidman. En redacción.

## **Objetivos de este trabajo de Tesis Doctoral**

Durante las últimas décadas el magnesio y sus aleaciones han ganado importancia como materiales para aplicaciones biomédicas [1]. Debido a su excelente biocompatibilidad, propiedades mecánicas similares a las del hueso humano y biodegradabilidad, estos materiales son una alternativa prometedora para la fabricación de implantes temporales en aplicaciones ortopédicas y cardiovasculares. La propiedad de biodegradabilidad otorga la ventaja de evitar una segunda cirugía para la remoción del implante, ya que el mismo se degradaría y se eliminaría completamente dentro del cuerpo humano. Sin embargo, lo que constituye su principal ventaja es también un obstáculo, ya que la velocidad de degradación en ambiente fisiológico es demasiado alta, pudiendo originar la falla prematura del dispositivo. Considerando que un implante debe mantener sus propiedades mecánicas por un período de tiempo que permita la reparación del hueso, el mayor desafío se encuentra en disminuir la velocidad de corrosión del material de base Mg. Con este propósito se han evaluado alternativas como el agregado de elementos aleantes al Mg puro, la modificación de la morfología del material y la formación de recubrimientos protectores [2,3,4]. Los elementos aleantes más utilizados en aleaciones a base de Mg son Al, Mn y Zn, éstos otorgan mayor resistencia a la corrosión y mejoran las propiedades mecánicas del Mg puro. En cuanto a los recubrimientos protectores, han sido estudiadas diversas clases, entre ellas aparecen los recubrimientos de conversión, películas poliméricas, recubrimientos sol-gel, anodizados, entre otras [4].

Los compuestos de elementos de tierras raras se encuentran entre los inhibidores de la corrosión para el Mg [5]. En particular, el cerio ha sido uno de los elementos estudiados para la formación de recubrimientos. La precipitación de óxidos e hidróxidos de cerio sobre la superficie de la aleación forma una película protectora.

Por otro lado, las películas de polímeros conductores como el polipirrol (PPy) han demostrado mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones de Mg en condiciones fisiológicas simuladas. El PPy puede ser sintetizado de forma relativamente fácil tanto química (en presencia de un agente oxidante) como

electroquímicamente (mediante la aplicación de técnicas potencioestáticas, potenciodinámicas o galvanostáticas) a partir de una solución que contiene su monómero, pirrol (Py). El mecanismo de protección de las películas de PPy ha sido ampliamente discutido. Entre los mecanismos propuestos, uno de los más aceptados involucra la reducción del PPy formado sobre la superficie simultáneamente con la oxidación del Mg. De esta manera se mantiene al metal en su estado pasivo, es decir, en presencia de una capa de  $Mg(OH)_2$  que recubre la superficie.

Otro de los inconvenientes asociados al uso de implantes es la infección por bacterias, la cual se ha tratado de solucionar mediante la utilización de materiales antibacteriales [6]. En este contexto, la plata y el cobre son buenos agentes antimicrobianos contra una gran variedad de bacterias, mientras que a la vez cumplen con la necesidad de no ser tóxicos para el cuerpo humano [6,7]. Los recubrimientos que contienen estos agentes biocidas han sido ampliamente estudiados para aleaciones con aplicaciones biomédicas, demostrando una gran eficacia contra la proliferación de diferentes bacterias [8].

Por otra parte, las resinas epoxi constituyen recubrimientos con buenas propiedades anticorrosivas debido a su buena propiedad de barrera física. El alto grado de entrecruzamiento de este tipo de materiales los convierte en una buena alternativa para evitar el contacto entre el sustrato y la solución corrosiva. Además, los materiales epoxi son idóneos para la incorporación de rellenos que pueden aportar tanto propiedades anticorrosivas como antibacteriales.

El objetivo del presente trabajo de Tesis Doctoral fue el estudio de recubrimientos protectores para la aleación de Mg AZ91D con el fin de incrementar su resistencia a la corrosión en solución fisiológica simulada (solución de Ringer). Con dicho propósito, se desarrollaron las siguientes actividades:

- I. Generación potencioestática de películas base cerio a partir de soluciones que contenían  $Ce(NO_3)_3$  y diferentes aditivos. Análisis de variables como concentraciones de las especies presentes en la solución de formación, potencial aplicado, tiempo y temperatura de formación.

- II. Modificación de películas base cerio mediante cementación de especies de Ag con la finalidad de otorgar propiedades antibacteriales al sustrato. Análisis de la composición del electrolito utilizado y tiempo de cementación. Evaluación de las propiedades antibacteriales contra *Escherichia coli*.
- III. Electrosíntesis de recubrimientos dobles formados por películas delgadas base cerio y polímero PPy electrosintetizado en soluciones que contenían NaSa y Py.
- IV. Formación de recubrimientos epoxi de espesor controlado. Análisis del efecto de la presencia de una película base cerio en la adherencia del material epoxi a la superficie. Análisis del efecto de la variación del espesor de la capa de epoxi en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble cerio/epoxi.
- V. Modificación de películas dobles cerio/epoxi con compuestos de PPy y PPy/Ag en polvo. Análisis del efecto de la cantidad añadida de los compuestos en las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos híbridos.

## SÍMBOLOS

E: Potencial (V)

$E_{\text{corr}}$ : Potencial de corrosión (V)

$i_{\text{corr}}$ : densidad de corriente ( $\text{mA cm}^{-2}$ )

I: corriente (mA o A)

t: tiempo (s, min, h)

v: velocidad de barrido ( $\text{mV s}^{-1}$  o  $\text{V s}^{-1}$ )

$Z_{\text{im}}$ : parte imaginaria de la impedancia ( $\Omega \text{ cm}^2$ )

$Z_{\text{real}}$ : parte real de la impedancia ( $\Omega \text{ cm}^2$ )

|Z|: módulo de impedancia total ( $\Omega \text{ cm}^2$ )

$|\theta|$ : módulo de ángulo de fase (grados)

$\theta$ : ángulo de contacto con el agua (grados)

## ABREVIATURAS

Ag/AgCl<sub>sat</sub>: electrodo de referencia de plata/cloruro de plata saturado

ENH: electrodo normal de hidrógeno

PCA: potencial de circuito abierto

EIS: espectroscopia de impedancia electroquímica

EDX: energía dispersiva de rayos X

SEM: microscopia electrónica de barrido

TEM: microscopia electrónica de transmisión

IR: espectroscopía infrarroja

XPS: espectroscopía de fotoelectrones de rayos x

NaCit: citrato de sodio

NaTar: tartrato de sodio

H<sub>3</sub>Cit: ácido cítrico

HAsc: ácido ascórbico

PPy: polipirrol

EP: epoxi

NaSa: salicilato de sodio

Sa: salicilato

## **ÍNDICE**

### **Capítulo I – Introducción**

1.1 Introducción .....	1
1.2 Algunas definiciones .....	2
1.3 Aleaciones de magnesio para implantes temporales .....	3
1.4 Corrosión del Mg y sus aleaciones en medio fisiológico .....	6
1.4.1 Aleación de Mg AZ91D .....	10
1.5 Tipos de corrosión.....	12
1.6 Métodos de protección del magnesio y sus aleaciones .....	12
1.6.1 Modificación de la estructura, composición o morfología.....	13
1.6.2 Inhibidores de la corrosión.....	14
1.6.3 Tratamientos superficiales .....	14
1.6.4 Recubrimientos .....	15
1.6.4.1 Recubrimientos de conversión química.....	15
1.6.4.2 Recubrimientos aplicados sobre el sustrato .....	16
1.6.4.2.1 Recubrimientos a base de resina epoxi .....	16
1.6.4.3 Recubrimientos antibacteriales.....	17
1.6.4.4 Recubrimientos de polímeros conductores.....	18
1.6.4.4.1 Polipirrol .....	18
1.7 Electrolitos y aditivos empleados en la formación de recubrimientos in situ	22
1.7.1 Películas formadas a partir de sales de cerio .....	23
1.7.1.1 Películas formadas a partir de sales de cerio y peróxido de hidrógeno .....	25
1.7.2 Películas formadas en presencia de ácido cítrico, tartrato de sodio, ácido ascórbico .....	25

### **Capítulo II – Procedimiento experimental**

2.1 Introducción .....	27
2.2 Materiales y procedimientos preliminares .....	27
2.2.1 Aspectos generales .....	27
2.2.2 Destilación de pirrol .....	31
2.2.3 Electrosíntesis de polipirrol .....	32
2.2.4 Síntesis química de PPy .....	32

2.2.5 Síntesis química del compuesto PPy/Ag .....	34
2.3 Métodos empleados para la formación de recubrimientos.....	35
2.3.1 Simple inmersión .....	35
2.3.2 Cronoamperometría.....	35
2.3.3 Formación de recubrimientos epoxi con espesor controlado.....	36
2.4 Técnicas para la caracterización de recubrimientos y superficies.....	36
2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM) .....	37
2.4.1.1 Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDX) .....	37
2.4.2 Espectroscopía Infraroja (IR) .....	38
2.4.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	39
2.4.4 Difracción de Rayos X (XRD) .....	40
2.4.5 Medida del ángulo de contacto ( $\theta$ ).....	41
2.5 Técnicas para el análisis del proceso de corrosión.....	42
2.5.1 Seguimiento del Potencial de Circuito Abierto (PCA) .....	42
2.5.2 Polarización potenciodinámica .....	43
2.5.2.1 Polarización potenciodinámica – aplicación del método de extrapolación de Tafel .....	44
2.5.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) .....	46
2.5.4 Equipamiento empleado para la aplicación de las técnicas electroquímicas.....	48
2.5.5 Análisis de iones en solución.....	49
2.5.5.1 Técnicas empleadas para el análisis de las soluciones electrolíticas .....	49
2.5.5.1.1 Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) .....	49
2.5.5.1.2 Espectroscopía de absorción atómica (EAA) .....	50
2.6 Medidas de adherencia.....	50
2.7 Análisis de absorción de agua .....	51
2.8 Análisis de las propiedades antibacteriales .....	52

### **Capítulo III – Inhibidores de la corrosión para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer**

3.1 Introducción .....	55
3.2 Resultados .....	56

3.2.1	Análisis de la microestructura de la aleación de Mg AZ91D .....	56
3.2.2	Análisis de la superficie de la aleación de Mg AZ91D luego de su inmersión en solución de Ringer.....	58
3.2.3	Estudios de la inhibición de la corrosión .....	59
3.2.3.1	Nitrato de Cerio .....	60
3.2.3.2	Ácido cítrico (H <sub>3</sub> Cit) .....	65
3.2.3.3	Ácido ascórbico (HAsc) .....	67
3.2.3.4	Citrato de sodio (NaCit) .....	71
3.2.3.5	Tartrato de sodio (NaTar) .....	73
3.3	Conclusión .....	76

#### **Capítulo IV – Recubrimientos base cerio generados sobre la aleación de Mg AZ91D en presencia de diferentes aditivos**

4.1	Introducción .....	77
4.2	Resultados .....	78
4.2.1	Formación de recubrimientos .....	78
4.2.2	Efecto de los aditivos en las propiedades anticorrosivas de las películas .....	87
4.2.3	Caracterización de los recubrimientos .....	88
4.2.3.1	Análisis SEM/EDX .....	88
4.2.3.2	Difracción de Rayos X (XRD) .....	90
4.2.3.3	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	91
4.2.3.4	Fuerza de adherencia de las películas .....	98
4.2.4	Propiedades anticorrosivas de las películas .....	98
4.3	Conclusión .....	105

#### **Capítulo V – Síntesis de recubrimientos antibacteriales sobre la aleación de Mg AZ91D**

5.1	Introducción .....	106
5.2	Resultados .....	107
5.2.1	Modificación de la película RCe-HAsc con especies de Ag.....	107
5.2.1.1	Cementación de Ag .....	107
5.2.1.2	Caracterización del recubrimiento RCe-HAsc/Ag .....	111
5.2.1.2.1	Análisis SEM .....	111

5.2.1.2.2 Difracción de Rayos X.....	112
5.2.1.2.3 Adherencia de la película .....	113
5.2.1.3 Propiedades anticorrosivas del recubrimiento RCe-HAsc/Ag.....	113
5.2.1.4 Propiedades antibacteriales del recubrimiento RCe-HAsc/Ag.....	117
5.2.2 Electrosíntesis de un recubrimiento doble RCe-HAsc/PPy y su posterior modificación con Cu .....	118
5.2.2.1 Formación y caracterización de las películas .....	118
5.2.2.1.1 Formación y caracterización del recubrimiento doble .....	118
5.2.2.1.2 Formación y caracterización del recubrimiento doble modificado con Cu.....	125
5.2.2.1.3 Adherencia de las películas.....	130
5.2.2.2 Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos RCe-HAsc/PPy y RCe-HAsc/PPy-Cu .....	131
5.2.2.3 Propiedades antibacteriales del recubrimiento RCe-HAsc/PPy-Cu <sup>137</sup>	
5.3 Conclusión .....	138

**Capítulo VI – Generación de una película base cerio en presencia de NaTar sobre la aleación de Mg AZ91D. Síntesis de un recubrimiento doble con polipirrol**

6.1 Introducción .....	140
6.2 Resultados .....	141
6.2.1 Formación y análisis electroquímico de recubrimientos base cerio en presencia de NaTar .....	141
6.2.2 Efecto de la incorporación de NaTAr en la solución de formación en las propiedades anticorrosivas de la película.....	150
6.2.3 Caracterización de la película RCe-Tar .....	153
6.2.3.1 Análisis SEM .....	153
6.2.3.2 Análisis IR.....	154
6.2.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	155
6.2.4 Electrosíntesis de un recubrimiento doble .....	159
6.2.4.1 Formación y caracterización del recubrimiento .....	159
6.2.4.2 Propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble .....	165
6.3 Conclusión .....	168

## **Capítulo VII – Formación de recubrimientos dobles sobre la aleación de Mg AZ91D: película epoxi sobre una película base cerio**

7.1 Introducción .....	169
7.2 Resultados .....	170
7.2.1 Energía libre de la superficie .....	170
7.2.2 Formación de los recubrimientos.....	172
7.2.3 Adherencia de los recubrimientos.....	173
7.2.4 Caracterización del recubrimiento doble.....	173
7.2.4.1 Análisis SEM/EDX .....	173
7.2.4.2 XPS .....	177
7.2.4.3 Propiedades anticorrosivas de las películas.....	177
7.2.4.4 Efecto del espesor de la película epoxi sobre las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble .....	196
7.3 Conclusión .....	201

## **Capítulo VIII – Formación de recubrimientos epoxi modificados con polipirrol sobre la aleación de Mg AZ91D**

8.1 Introducción .....	203
8.2 Resultados .....	204
8.2.1 Formación de los recubrimientos modificados con PPy.....	204
8.2.2 Caracterización del PPy.....	204
8.2.2.1 IR .....	204
8.2.2.2 EDX .....	206
8.2.3 Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos modificados.....	208
8.2.4 Caracterización del recubrimiento RCe-EP(1) .....	232
8.2.4.1 SEM.....	232
8.2.5 Estudio de absorción de agua .....	234
8.3 Estudio de la adición de PPy sintetizado en ausencia de $Ce(SO_4)_2$ .....	235
8.4 Conclusión .....	238

## **Capítulo IX – Incorporación de polipirrol y nanopartículas de Ag a recubrimientos dobles de cerio y epoxi formados sobre la aleación de Mg AZ91D**

9.1 Introducción .....	239
------------------------	-----

9.2 Resultados .....	240
9.2.1 Formación de los recubrimientos con PPyAgNPs.....	240
9.2.2 Caracterización y propiedades antibacteriales de los compuestos PPyAgNPs .....	241
9.2.2.1 Difracción de Rayos X .....	241
9.2.2.2 TEM .....	242
9.2.2.3 SEM/EDX .....	243
9.2.2.4 Propiedades antibacteriales .....	245
9.2.3 Caracterización de los recubrimientos epoxi con PPyAgNPs .....	246
9.2.3.1 SEM.....	246
9.2.4 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos con PPyAgNPs .....	247
9.2.5 Evaluación de las propiedades antibacteriales de los recubrimientos (RCe-Ep/PPyAgNPs) .....	260
9.3 Conclusión .....	261
<b>Capítulo X – Conclusiones y perspectivas futuras .....</b>	<b>263</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>266</b>



# Capítulo I

## Introducción



---

# Capítulo I

## Introducción

---

### 1.1 Introducción

Dentro del campo biomédico, los implantes metálicos ortopédicos son utilizados para reemplazar o regenerar tejidos o huesos dañados. De acuerdo con las necesidades del paciente y el daño que se debe reparar, estos implantes pueden ser permanentes o temporales. Actualmente, dichos implantes se fabrican con materiales convencionales como aleaciones de titanio y acero inoxidable, los cuales poseen buena biocompatibilidad y propiedades mecánicas adecuadas [9]. Sin embargo, luego de largos tiempos, estos materiales pueden originar infecciones y toxicidad, lo que obliga, si es posible, a realizar la remoción del implante. Esta problemática ha llevado al estudio y desarrollo de nuevos materiales que, además de ser biocompatibles, tengan la característica de ser biodegradables. De esta manera, el implante biodegradable se degradaría completamente dentro del cuerpo humano luego de cumplir su función reparadora, sin dejar residuos tóxicos y evitando la necesidad de una segunda cirugía [2]. La degradación del material produciría óxidos e hidróxidos metálicos inofensivos para la salud humana que pueden ser metabolizados y luego eliminados por vías como la urinaria [10,11]. Estos nuevos materiales deben poseer las propiedades mecánicas adecuadas y, lo más importante, deben mantenerlas durante el tiempo necesario para la reparación del tejido. Dentro de estos materiales prometedores en su uso como implantes biodegradables, aparecen el magnesio y sus aleaciones. Éstos presentan propiedades mecánicas similares a las del hueso humano, son biocompatibles, e incluso el Mg se encuentra presente naturalmente en el cuerpo [1]. Sin embargo, el magnesio tiene una alta reactividad química y un potencial de reducción muy negativo, por lo que su propiedad de biodegradabilidad se convierte también en su mayor desventaja: su alta velocidad de disolución en condiciones fisiológicas llevaría a la falla prematura del implante, no cumpliendo con su función reparadora.

En consecuencia, el mayor desafío se encuentra en disminuir y controlar la alta velocidad de corrosión del Mg y sus aleaciones, y actualmente, la atención se enfoca en la generación de diferentes tratamientos para alcanzar dicho objetivo. Dentro de las alternativas posibles para controlar la degradación de los materiales de base magnesio se encuentra la formación de recubrimientos. Se debe tener en cuenta que los implantes biodegradables están diseñados para ser reabsorbidos por el cuerpo humano y desaparecer por completo, por lo que se deben diseñar recubrimientos que controlen la velocidad de degradación del dispositivo sin ofrecer una resistencia a la corrosión muy elevada [12]. Es decir, que el recubrimiento debe proteger al sustrato al mismo tiempo que se va degradando en condiciones fisiológicas, logrando una protección durante el tiempo necesario para la reparación del tejido.

En la presente Tesis, el objeto de estudio es la aleación de Mg AZ91D, su comportamiento corrosivo en medio fisiológico simulado y la generación de tratamientos ambientalmente amigables y biocompatibles con el objetivo de presentar alternativas eficientes que permitan utilizar a la aleación como material para implantes biodegradables.

## 1.2 Algunas definiciones

Antes de describir las propiedades del magnesio que lo colocan como una alternativa para implantes de reparación ósea, se deben aclarar algunos términos. El primer concepto a puntualizar es el de “material biomédico”, el cual se define como “material destinado a interactuar con sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo” [13,14]. Los principales materiales biomédicos utilizados son metálicos (a base de Ti o acero), cerámicos y poliméricos. Los “materiales metálicos biodegradables” son aquellos que se degradan in vivo formando productos de corrosión que pueden ser metabolizados o asimilados por células del cuerpo humano [15]. Por otro lado, la “biocompatibilidad” se define como la cualidad de no tener efectos tóxicos o nocivos sobre los sistemas biológicos [13]. La “biofuncionalidad” hace referencia a la

habilidad de un material para desempeñar correctamente la función para la que fue aplicado. Por ejemplo, debe cumplir con los requerimientos mecánicos (como resistencia a la tracción, módulo elástico); físicos (como densidad, expansión térmica); y de química de superficie (como resistencia a la corrosión, capacidad de unión ósea) [16]. Por otra parte, se define “biodegradación” como el proceso por el cual compuestos químicos orgánicos son descompuestos en unidades químicas más pequeñas por la acción natural de organismos vivos [17]. Y por último, la “bioactividad” describe la capacidad de un material de implante para interactuar con un tejido vivo o iniciar una reacción específica tras ser expuesto [18].

### **1.3 Aleaciones de magnesio para implantes temporales**

Los materiales metálicos biodegradables son adecuados para su aplicación en implantes temporales, es decir, aquellas aplicaciones en las que los tejidos pueden regenerarse, no necesitándose luego la presencia del dispositivo [1,15]. Entre estas aplicaciones se encuentran los stents cardiovasculares, la reparación de fracturas óseas, entre otras. Como se mencionó, para los implantes convencionales de base Fe o Ti, una vez alcanzada la reparación del tejido y con el objetivo de evitar daños en la salud del paciente, el dispositivo se retira del cuerpo humano mediante una segunda cirugía. Sin embargo, la exposición del paciente a una segunda operación puede ser traumática y riesgosa. Por ejemplo, durante la cirugía se pueden dañar vasos sanguíneos, nervios e incluso se pueden producir infecciones post-operatorias, sin mencionar el dolor y el estrés al cual es sometido el paciente. El desarrollo de implantes temporales biodegradables es de gran interés para la eliminación de esta segunda operación, y actualmente existen numerosas investigaciones en este área.

Para que un material pueda ser considerado para la fabricación de implantes biodegradables, debe cumplir con dos importantes condiciones: ser biocompatible así como biofuncional [10,16]. En otras palabras, el material no debe causar ningún perjuicio para la salud del huésped, pero además, debe ajustarse a los requerimientos de propiedades físicas, químicas y mecánicas, como la resistencia

---

a la tracción, el límite elástico y el módulo de Young, la resistencia a la corrosión, entre otras. Si bien varias características mecánicas del magnesio puro se acercan a las del hueso humano (Tabla 1.1), algunas propiedades, como la fuerza mecánica, no son las más apropiadas, y su velocidad de degradación es muy alta, lo que conduce a una falla prematura del implante [14,19]. Por este motivo es que se desarrollan aleaciones de Mg que incluyen componentes como el Al, Zn, Mn, Ca y otros, considerando que todos los componentes de la aleación deben ser biodegradables y no tóxicos para el cuerpo humano en las concentraciones utilizadas. El aleado con aluminio es bastante frecuente, se utiliza para modificar las propiedades mecánicas del material y también para aumentar la resistencia a la corrosión del magnesio puro, lo cual se logra debido a la formación de una película protectora de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la aleación [20]. El Al puede producir efectos adversos en la salud humana asociados a afecciones neurológicas como el Alzheimer [2], sin embargo, la citotoxicidad de varias aleaciones con diferentes cantidades del aleante ha sido estudiada y se llegó a la conclusión de que aleaciones con hasta un 9 % p/p de Al no producen efectos adversos en la salud [21]. Las aleaciones de Mg como AZ31, AZ61 y AZ91 lo contienen, junto con Zn como segundo aleante. El Zn proporciona resistencia mecánica a la aleación, y es un elemento sin efectos nocivos para la salud. Casi todos los metales utilizados como aleantes tienen potenciales más nobles que el Mg que es muy activo y funcionan como cátodos. Por lo tanto, al sumergir la aleación en una solución acuosa, las diferentes fases podrían actuar como una celda galvánica, llevando a la corrosión de la fase rica en Mg [14].

Tabla 1.1. Propiedades mecánicas de huesos y materiales [10].

Material/ tejido	Densidad / g cm <sup>3</sup>	Resistencia a la tracción / MPa	Tensión de fluencia / MPa	Módulo elástico/ GPa
Hueso cortical	1,8 – 2,0	35 – 283	104,9 – 114,3	5 – 23
Hueso esponjoso	1,0 – 1,4	1,5 – 38	–	0,01 – 1,57
Mg puro	1,74	160	90	45
AZ91D	1,81	240 – 250	160	45

Como ya se mencionó, la presencia del magnesio en el cuerpo humano no es nociva para la salud. De hecho, el organismo contiene magnesio que es de vital importancia en algunos procesos metabólicos. El Mg<sup>2+</sup> es almacenado principalmente en el tejido óseo y es el cuarto catión más abundante en el cuerpo humano [20]. Por lo tanto, el Mg<sup>2+</sup> producido en la degradación de un implante puede ser fácilmente metabolizado y eliminado mediante el funcionamiento normal de los riñones [14].

El magnesio y sus aleaciones se pueden utilizar en varios tipos de dispositivos en aplicaciones cardiovasculares (como stents) y ortopédicas (como dispositivos utilizados en la reparación de fracturas y reemplazo de tejido óseo) [10,14]. Desde el año 2013 se encuentran disponibles comercialmente, bajo el nombre de Magnezix®, implantes biodegradables a base de magnesio para fijación (como placas, alambres, pernos y tornillos) y fragmentos de huesos. Son implantes de origen alemán que recibieron la certificación requerida. En el caso de los tornillos, por ejemplo, se ha reportado que los mismos cumplen con su función de la misma manera en que lo hace un tornillo de Ti, y a su vez, no existieron problemas de salud en los pacientes tratados con los implantes a base de Mg; con la ventaja de que el implante biodegradable fue eliminado del cuerpo humano sin necesidad de una cirugía posterior [2,22]. También se han obtenido resultados prometedores en estudios avanzados del uso de la aleación de Mg AZ81 con un recubrimiento polimérico para su aplicación como stent cardiovascular [23]. En 2016, se lanzó un

stent coronario nombrado Magmaris, de origen alemán, el cual fue reconocido a nivel mundial como el primer *scaffold* metálico biodegradable clínicamente aprobado [15].

A pesar de que se han realizado grandes avances en el estudio de la aplicación del magnesio y sus aleaciones como implantes biomédicos, y que se conoce con certeza que estos materiales son apropiados para dichas aplicaciones, el control de su velocidad de degradación en ambiente fisiológico sigue siendo un desafío para la investigación y el desarrollo de nuevos productos.

#### 1.4 Corrosión del Mg y sus aleaciones en medio fisiológico

La corrosión es un proceso electroquímico que se manifiesta como el deterioro de materiales metálicos. Involucra a todas aquellas reacciones y procesos físicos y químicos que ocurren al exponer un material a un ambiente corrosivo. Debido a que su potencial estándar es muy negativo (- 2,37 V vs ENH), el magnesio es un metal activo con gran tendencia a ser oxidado en presencia de agua o incluso al ser expuesto al ambiente atmosférico [11]. El proceso de corrosión del Mg en ambiente fisiológico es complejo, generando productos de corrosión como H<sub>2</sub> gaseoso y Mg(OH)<sub>2</sub>.

Un implante metálico que se utilice para la reparación de tejido humano se expone a un ambiente fisiológico agresivo de pH 7 y a 37 °C [14]. La corrosión del Mg en ambiente fisiológico es un proceso electroquímico, y las reacciones involucradas son de particular interés para el posterior análisis de la corrosión de las aleaciones de magnesio. En términos generales, cuando el magnesio o sus aleaciones se exponen a un electrolito acuoso, inmediatamente ocurren las siguientes reacciones anódicas y catódicas (Figura 1.1):

(Reacción anódica.  $E^0 = - 2,37 \text{ V vs ENH}$ )



(Reducción de H<sub>2</sub>O. Reacción catódica a pH neutro o alcalino.  $E^0 = - 0,83 \text{ V vs ENH}$ )



(Reacción catódica a pH ácido.  $E^0 = 0,00 \text{ V}$  vs ENH)



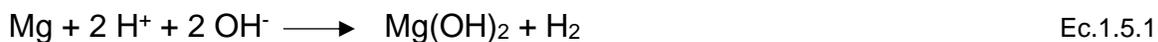
(Formación de producto.  $\log[\text{Mg}^{2+}] = 16,93 - 2\text{pH}$ .)



(Reacción global a pH neutro o alcalino)

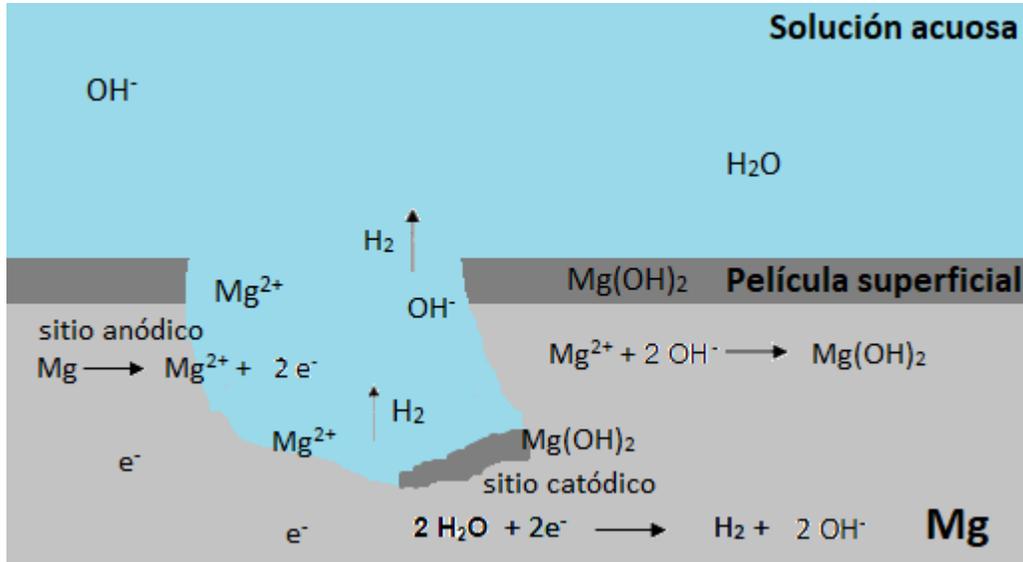


(Reacción global a pH ácido)



Bajo condiciones de pH neutro o alcalino la reacción catódica de reducción del agua (Ec. 1.2) ocurre simultáneamente con la reacción anódica de disolución del Mg (Ec. 1.1) y produce el desprendimiento de gas  $\text{H}_2$ . Asumiendo que Mg puro está en contacto con el electrolito, el potencial de electrodo estándar es  $-2,37 \text{ V}$  vs ENH, pero el mismo cambia a alrededor de  $-1,70 \text{ V}$  considerando que la superficie del metal está recubierta por una película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  que se encuentra en contacto con el electrolito acuoso [21]. La producción de  $\text{OH}^-$  genera un aumento de pH que favorece la formación de la película pasiva sobre el magnesio (Ec. 1.4). De esta manera, la degradación del magnesio en solución acuosa da como resultado la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y la producción de gas  $\text{H}_2$ , donde la oxidación de un átomo de Mg conlleva a la formación de una molécula de gas  $\text{H}_2$  (Ec. 1.5). Si el pH es ácido la disolución del metal ocurre en conjunto con la reacción catódica de producción de  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{H}^+$  (Ec. 1.3), dando como reacción global la formación de los mismos productos que en condiciones alcalinas (Ec. 1.5.1). Aunque la formación de gas  $\text{H}_2$  alrededor de un implante puede ser tolerada por el cuerpo humano [24,25], es un proceso indeseable para esta aplicación debido a que limita el flujo de oxígeno hacia el tejido originando retraso en la curación del mismo [2,14,25]. Además, estudios recientes reportan que la producción de  $\text{H}_2$  durante el proceso de corrosión del Mg dificulta la correcta adhesión del tejido al implante, lo que contribuye a la proliferación de bacterias que pueden producir problemas de infección en el

paciente [26]. La película de  $Mg(OH)_2$  que se forma sobre la superficie del material es protectora en contacto con la atmósfera, sin embargo, es porosa y en soluciones acuosas no otorga protección durante largos períodos de tiempo, esto sumado a la alta concentración de iones  $Cl^-$  que existe en un ambiente fisiológico, origina una pérdida de las propiedades pasivantes en este medio corrosivo [2,10,27,28].



**Figura 1.1.** Esquema de la disolución anódica del Mg en una solución acuosa neutra o alcalina.

Los datos termodinámicos antes mencionados pueden observarse en el diagrama de Pourbaix (E/V vs pH) para el Mg que se presenta en la Figura 1.2, donde el comportamiento del metal queda definido de acuerdo a las condiciones a las que es expuesto. Como se puede observar, el Mg es susceptible a la corrosión en un amplio intervalo de pH y de potencial; la zona de inmunidad se encuentra por debajo de la región de estabilidad del agua, lo cual termodinámicamente indica su vulnerabilidad a la corrosión. A potenciales superiores al estándar (- 2,37 V vs ENH) y pH inferior a 11, el Mg se oxida a  $Mg^{2+}$  y se produce  $H_2$ . Para valores de pH entre 8,5 y 12,5 el Mg se oxida dando lugar a la formación de  $MgO$  que en presencia de humedad se transforma en  $Mg(OH)_2$ , el cual es estable a pH mayores que 10,5. La formación de estos productos sobre la superficie constituye una película protectora o pasiva, la cual podría promover la osteoinductividad y osteoconductividad [14].

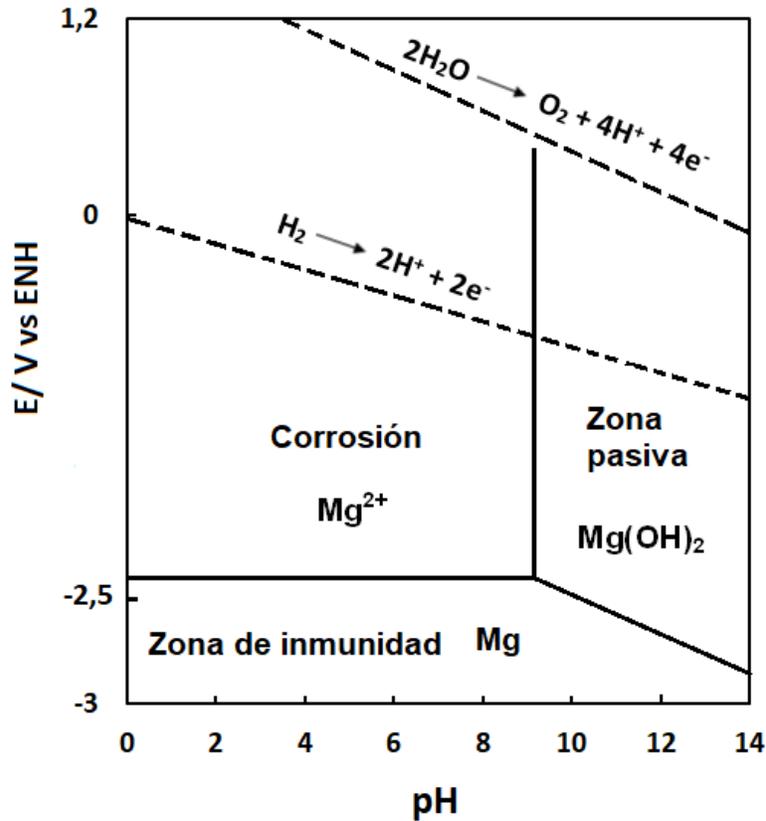
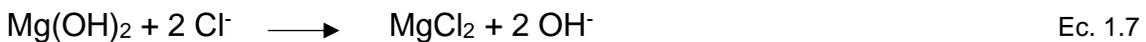


Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix del Mg en agua a 25 °C [29].

En soluciones que contienen iones cloruro  $\text{Cl}^-$ , como la solución fisiológica simulada, la degradación del magnesio es aún más agresiva ya que se forma  $\text{MgCl}_2$  a partir del  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Ec. 1.7) [30,31], produciéndose una ruptura aún más rápida de la capa pasiva del metal y dejando una mayor área expuesta [2,20]. Sin embargo, los productos de corrosión no se disuelven rápidamente y pasado un tiempo se depositan sobre la superficie del material [32]. En presencia de  $\text{Cl}^-$  las aleaciones de Mg sufren corrosión localizada más severa (Figura 1.3) [32,33].



Además, componentes orgánicos presentes en el cuerpo humano como aminoácidos y proteínas, también tienen efecto sobre la corrosión del magnesio

[20]. Por ejemplo, se ha demostrado que la adsorción de proteínas sobre el Mg puro retarda la disolución del mismo en condiciones fisiológicas, mientras que la presencia de aminoácidos contribuye a la disolución de la película pasiva incrementando la degradación del material [34]. Sin embargo, si la aleación sometida al ambiente fisiológico contiene aluminio, además de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  como producto de corrosión, también se formará  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual es un compuesto insoluble y menos propenso a la degradación en presencia de iones  $\text{Cl}^-$ . Por lo tanto, si la aleación contiene aluminio, su resistencia a la corrosión será algo mayor que la del magnesio puro [20]. A pesar de esto, como ya se discutió hay que tener en cuenta que determinadas cantidades de Al pueden resultar tóxicas para el ser humano, por lo que la liberación del mismo debe ser controlada.



Figura 1.3. Esquema de la disolución anódica del Mg en solución fisiológica.

#### 1.4.1 Aleación de Mg AZ91D

La aleación de Mg AZ91D, una de las aleaciones de Mg estudiadas como material para implantes biodegradables [35,36], es el sustrato empleado en este trabajo de Tesis. Como sus siglas lo indican, la aleación está compuesta por un 9 % p/p de aluminio y un 1% p/p de zinc como principales aleantes. La sigla D al final de la denominación indica que la aleación se preparó mediante fundición a presión. La morfología de la aleación se caracteriza por la presencia de dos fases, una matriz

$\alpha$  compuesta principalmente por Mg y una fase  $\beta$  con mayor cantidad de Al. Debido a su mayor concentración de Al, la fase  $\beta$  es la más noble, con un potencial de reducción de - 1,0 V vs ENH, mientras que la fase  $\alpha$  tiene un potencial de reducción de - 1,7 V vs ENH. Esta diferencia de potencial es la responsable de la formación de microceldas galvánicas que producen la corrosión del material [20,37]. De acuerdo a lo reportado por Öcal y otros, al exponer la aleación de Mg AZ91 a una solución fisiológica simulada, la misma comienza a sufrir degradación de forma inmediata, produciéndose las reacciones presentadas anteriormente en las Ecs. 1.1 y 1.2 [24]. Dichas reacciones conllevan un aumento del pH y la formación de  $H_2$  y  $Mg(OH)_2$ . Así, durante los primeros tiempos de exposición se observan precipitados con estructura “volcán”, una corrosión no uniforme, que aparece de manera localizada en los bordes del sustrato. A medida que transcurre el tiempo, esos precipitados recubren toda la superficie, dando como resultado la formación de una película de productos de corrosión que es más delgada que la formada sobre el Mg puro bajo las mismas condiciones. Luego de 1 o 2 días de exposición, algunas picaduras más prominentes aparecen en el material. Ya que se ha demostrado que esta aleación posee una menor velocidad de corrosión en comparación con el Mg puro [11,24], ha sido investigada como candidata para implantes biomédicos [35,38]. Estudios *in vivo* realizados en animales demuestran que la aleación de Mg AZ91D posee una biocompatibilidad adecuada para su uso en implantes e incluso puede mejorar la actividad osteoblástica, es decir, la generación de nuevo tejido óseo [38-40].

En resumen, la aleación de Mg AZ91D es una buena alternativa como material para implantes biodegradables, ya que posee excelentes características mecánicas muy cercanas a las del hueso humano, ha demostrado poseer mejor resistencia a la corrosión que el Mg puro y que otras aleaciones base Mg [24] y además es biocompatible y biodegradable [41].

## 1.5 Tipos de corrosión

El magnesio y sus aleaciones pueden sufrir diversos tipos de corrosión: localizada, general o por picado; siendo la localizada la más común en medio fisiológico simulado [20]. El término corrosión localizada se utiliza para diferenciarla de la corrosión por picado que se observa, por ejemplo, en el acero inoxidable, la cual implica la formación de picaduras de gran profundidad [28]. Tanto en el Mg puro como en sus aleaciones, existe la formación de micro-celdas galvánicas responsables de la degradación. En el caso del Mg puro, la formación se da entre la matriz de Mg y las impurezas o defectos presentes (como Fe y Ni) [42], mientras que en las aleaciones, la celda se forma entre diferentes fases presentes en las mismas como se mencionó en la sección 1.4.1 [24]. En ambos casos, la corrosión tiene lugar en las zonas con mayor concentración de Mg, que actúan como ánodos. La corrosión de estos materiales comienza con la aparición de pequeñas picaduras irregulares que pueden agravarse en algunos casos produciendo la denominada corrosión por picadura. Sin embargo, en otros casos, estas pequeñas picaduras iniciales se esparcen de manera lateral cubriendo toda la superficie y dando como resultado corrosión localizada. La naturaleza de las reacciones electroquímicas que tienen lugar previene la corrosión por picado: la generación de  $\text{OH}^-$  por la reacción catódica implica la formación constante de la película semiprotectora de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [28]. Esto evita que la pequeña picadura siga creciendo. Es decir, que la corrosión localizada en el Mg y sus aleaciones es consecuencia de la formación localizada de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sobre la superficie corroída, la cual limita la corrosión por picaduras.

## 1.6 Métodos de protección del magnesio y sus aleaciones

La reparación del tejido óseo se alcanza en un tiempo aproximado de 12 semanas, por lo que el implante utilizado para dicha reparación debería mantener sus propiedades mecánicas por al menos ese periodo de tiempo [14,43]. Aunque si hablamos de stents cardiovasculares, el tiempo mínimo se extiende a 6 meses [14]. Como ya se mencionó, el magnesio y sus aleaciones se degradan y desintegran cuando están expuestas a un ambiente fisiológico, perdiendo sus propiedades

mecánicas. En consecuencia, para lograr que la aplicación de las aleaciones de magnesio como implantes biodegradables sea eficiente, es necesario desarrollar sistemas que permitan que una aleación sea capaz de conservar sus propiedades mecánicas por un tiempo prolongado en un ambiente fisiológico. Para ello existen varios tratamientos que serán explicados a continuación.

### 1.6.1 Modificación de la estructura, composición o morfología

Como ya se mencionó, alear el Mg puro es una de las medidas utilizadas para reducir su alta velocidad de degradación, ya que la misma depende de los elementos aleantes presentes, de la composición química y de la microestructura del material. El aleado debe realizarse de manera adecuada para evitar producir el efecto contrario, y los elementos utilizados no deben ser nocivos para el cuerpo humano. Para esto se suelen utilizar elementos como Al, Zn, Mn, Ca, Zr y también aquellos pertenecientes al grupo de tierras raras [2]. Anteriormente se expuso que el Al es un elemento que puede llegar a ser tóxico para la salud humana, por lo que para aplicaciones biomédicas se debe controlar la cantidad que se libera desde la aleación. El aleado con este elemento incrementa la resistencia a la corrosión del Mg puro y mejora propiedades como la resistencia mecánica y la dureza, aunque una adición desmedida puede llevar a la formación de celdas galvánicas con un alto impacto corrosivo, produciendo el efecto contrario al deseado. El aleado con Zn y Ca también incrementa la resistencia a la corrosión del Mg, mientras que el Ca además favorece el crecimiento del hueso [44]. En cuanto al Zr, suele utilizarse en el aleado para disminuir el tamaño de grano, lo que confiere mejores propiedades mecánicas a la aleación [2]. Por último, se ha reportado que la incorporación de tierras raras a una aleación a base de Mg incrementa su resistencia a la corrosión [45,46].

Por otro lado, el tamaño de grano en las aleaciones también influye en la velocidad de corrosión. De acuerdo a lo reportado, el borde de grano puede actuar como un obstáculo para el avance de la corrosión, por lo que la existencia de granos más pequeños puede mejorar la resistencia a la degradación de las aleaciones de

Mg [3,47]. Además, la porosidad del material también tiene efecto en las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de la aleación [48].

### 1.6.2 Inhibidores de la corrosión

Un método práctico para la protección de metales es el uso de inhibidores de la corrosión. Éstos son compuestos presentes en la solución electrolítica que actúan, en líneas generales, mediante tres mecanismos: precipitación, adsorción o pasivación [49,50]. Para que un compuesto sea considerado un inhibidor efectivo, debe cumplir dicha función estando presente en bajas concentraciones [51]. Varios inhibidores han sido estudiados para aleaciones de Mg, hallándose dos mecanismos principales de protección. El primero se basa en la formación de complejos insolubles entre el anión del inhibidor y los iones  $Mg^{2+}$  provenientes de la disolución del Mg o de la película de  $Mg(OH)_2$  [52,53]. Estos complejos se forman en la superficie del metal, mezclándose con la película pasiva del mismo y rellenando sus defectos. Mientras que el segundo consiste en la precipitación de compuestos como óxidos e hidróxidos sobre la superficie de la aleación formando una película protectora. Ejemplos de éste último tipo son las películas a base de cerio o a base de fluoruros [51]. Dentro del estudio de la disminución de la velocidad de corrosión de materiales para implantes biodegradables, los inhibidores de la corrosión se emplean durante la formación de películas protectoras o encapsulados en recubrimientos para su posterior liberación [54].

### 1.6.3 Tratamientos superficiales

La modificación de la superficie es uno de los métodos más utilizados para controlar la velocidad de corrosión del magnesio. Existen diversas técnicas para la modificación de la superficie, entre las que se encuentran la electrodeposición, la conversión química, el spray térmico, la implantación de iones, entre otras [14]. Al modificar la superficie del sustrato, se debe asegurar que el mismo no pierda su biocompatibilidad ni biodegradabilidad, es decir, que cualquier método que se

aplique debe utilizar compuestos biocompatibles y asegurar que el implante se degrade en el tiempo, ya que esa es la condición más importante en este tipo de implantes biodegradables. Ante la gran variedad de tipos de tratamientos, se explicarán en esta introducción sólo aquellos que son de interés en el desarrollo de esta Tesis.

#### **1.6.4 Recubrimientos**

Actualmente uno de los métodos más utilizados para la protección del magnesio y sus aleaciones es la aplicación de recubrimientos [55], los cuales pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos. Existen varias técnicas para la generación, deposición o aplicación de películas sobre superficies, incluyendo tratamientos de conversión, spray, electrodeposición, deposición electroforética, etc. [49-51,56,57]. Entre los recubrimientos más estudiados se encuentran los recubrimientos de conversión química, los recubrimientos de encapsulación y los recubrimientos de varias capas [55].

##### **1.6.4.1 Recubrimientos de conversión química**

Son recubrimientos que se forman in situ a partir de reacciones químicas que ocurren entre el Mg y el electrolito que se utiliza para formar la película [56]. La formación de este tipo de películas se basa en que parte de la superficie del sustrato en contacto con el electrolito se modifica para dar lugar a la generación del recubrimiento. La película puede ser generada tanto química como electroquímicamente a partir de un electrolito acuoso [27]. Así, el recubrimiento resultará de la combinación de los productos de la degradación del sustrato y la precipitación de otros compuestos como óxidos e hidróxidos dependiendo de la naturaleza de la solución generadora. Los electrolitos para la formación suelen contener fosfatos, carbonatos, molibdatos y elementos de tierras raras [5]. El hecho de que el óxido natural del sustrato generalmente forma parte de la película, hace que los recubrimientos de conversión sean muy adherentes. Los recubrimientos de

conversión funcionan muy bien como películas internas, incrementando la adherencia entre un segundo recubrimiento externo y el sustrato.

#### **1.6.4.2 Recubrimientos aplicados sobre el sustrato**

En este caso, los recubrimientos son formados ex situ; el material proveniente del sustrato no forma parte de la película [56]. La adhesión entre la película y el sustrato no suele ser buena ya que normalmente tienen lugar interacciones electrostáticas y/o uniones mecánicas. Ejemplo de este tipo de películas son los recubrimientos epoxi, los cuales serán descritos más adelante.

Por otra parte, existe la formación de recubrimientos compuestos, que son aquellos formados por más de una película de distinto tipo. Un ejemplo común, es la generación in situ de una película de conversión sobre la superficie del sustrato y una posterior formación ex situ de un nuevo recubrimiento. Esta conformación puede resolver problemáticas tales como baja resistencia a la corrosión, baja adherencia y falta de bioactividad de la primera película [56].

##### **1.6.4.2.1 Recubrimientos a base de resina epoxi**

Los materiales epoxi funcionan como buenos recubrimientos anticorrosivos debido a que poseen alta densidad de reticulación, lo que los convierte en buenas barreras físicas entre el sustrato a proteger y el ambiente que lo rodea [58]. En algunas ocasiones, su adherencia a los sustratos metálicos puede ser baja, por lo que se buscan alternativas para mejorarla. Una forma de incrementar la adherencia del material a la superficie del sustrato es mediante la aplicación o generación de una película previa a la aplicación del recubrimiento epoxi, un ejemplo de esto son las películas base cerio [58,59]. Por otro lado, algunas resinas epoxi pueden ser permeables a especies agresivas como oxígeno, agua o iones como  $\text{OH}^-$  y  $\text{Cl}^-$ , cuyo ingreso resulta en la degradación del material epoxi y por consiguiente la del material metálico que protegen. Con el fin de resolver esta problemática se utilizan

compuestos que actúan como rellenos de la matriz epoxi sellando poros y canales, entre ellos se destacan los polímeros [60,61].

Las aplicaciones de los materiales epoxi dentro del campo biomédico son variadas, incluyendo implantes artificiales, aplicaciones dentales y fijación de dispositivos como tornillos y placas. Existe una variedad de materiales epoxi empleados en este campo, la mayoría de ellos son a base de bisfenol-A y bisfenol-F [62,63], aunque la citotoxicidad del primero de ellos aún se encuentra en debate [64]. Otras resinas epoxi a base de compuestos de calcio (fosfatos, hidróxidos, silicatos) han demostrado cumplir con los requerimientos para dichas aplicaciones [65].

#### 1.6.4.3 Recubrimientos antibacteriales

El uso de implantes trae asociada la posibilidad de la aparición de infecciones. Se han realizado grandes avances en cuanto a las características mecánicas de los implantes biomédicos, sin embargo, el problema de las infecciones causadas por bacterias aún es preocupante. A pesar de las grandes ventajas que tienen el Mg y sus aleaciones en aplicaciones biomédicas por sobre los materiales convencionales, una de las desventajas es que los implantes de Mg son más propensos a provocar infecciones bacterianas [26]. La proliferación de bacterias en áreas del implante que se ven expuestas al ambiente fisiológico acuoso está favorecida debido a que estos microorganismos encuentran menor dificultad para adherirse a la superficie. En los dispositivos fabricados con Mg y sus aleaciones, la producción de H<sub>2</sub> durante la degradación del material evita la correcta adhesión del tejido al implante aumentando la capacidad de crecimiento de colonias y favoreciendo la permanencia de la biopelícula. Por este motivo, varios estudios se han enfocado en la generación de recubrimientos antibacteriales de diversa naturaleza, como lo son aquellos que contienen Ag y óxido de grafeno [66-68]. Entre las bacterias responsables de producir infección en implantes ortopédicos se encuentran las Gram negativas *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* [26,69].

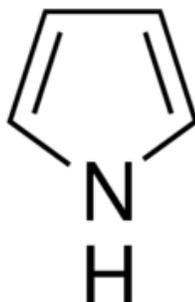
#### 1.6.4.4 Recubrimientos de polímeros conductores

Una importante alternativa para la generación de recubrimientos es el uso de polímeros conductores. Los mismos se sintetizan a partir del monómero del polímero que se quiera obtener; algunos ejemplos de polímeros utilizados en aplicaciones biomédicas son el polipirrol y la polianilina [70,71]. Se los denomina “recubrimientos inteligentes” debido a su propiedad de auto-reparación [72]. Además, poseen estabilidad química, electroquímica y térmica, biocompatibilidad, propiedades redox y su síntesis es relativamente fácil, entre otras características [73]. Las matrices poliméricas poseen la ventaja de permitir la incorporación de otros compuestos como inhibidores de la corrosión, fármacos, biocidas, que luego pueden ser liberados en forma controlada [74,75].

##### 1.6.4.4.1 Polipirrol

El polipirrol (PPy) es un polímero conductor que se puede sintetizar química o electroquímicamente a partir de la oxidación de su monómero, el pirrol (Py) (Figura 1.4). Además de ser biocompatibles y biodegradables, los recubrimientos de PPy poseen importantes ventajas, como su estabilidad química y térmica, la posibilidad de incluir un ion dopante y su relativamente fácil electrosíntesis a bajos potenciales. El PPy presenta enlaces C=C y C-C alternados que permiten el transporte de electrones a través de sus cadenas, por esto se lo denomina polímero conjugado. Un polímero conjugado (en estado neutro) no posee propiedades de conducción eléctrica, para que el polímero orgánico sea conductor se realiza un proceso de dopado que consiste en el uso de agentes oxidantes o reductores para dar lugar a un proceso redox. El dopado es un proceso reversible que involucra el transporte de masa y de carga, el mismo puede ser del tipo p si la conducción eléctrica se alcanza mediante la oxidación del polímero, o del tipo n si se obtiene a partir de la reducción del mismo [76]. En el primer caso, se remueven electrones de la cadena polimérica y se incorpora un anión para mantener la electroneutralidad, mientras que el dopaje tipo n consiste en ingresar electrones a la cadena polimérica para

luego incorporar un catión y conservar la electroneutralidad. Así, en su estado oxidado el PPy es conductor mientras que en su estado reducido es semiconductor.



**Figura 1.4.** Estructura del monómero pirrol.

El empleo de un oxidante adecuado en la polimerización química oxidativa es de gran importancia, ya que varias características del PPy obtenido dependen del mismo. La síntesis química de PPy ha sido efectiva utilizando oxidantes como sulfato de hierro ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) [77], cloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ) [78], persulfato amónico ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) [79] y sulfato de cerio ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) [80], sin embargo, el mecanismo de polimerización química aún no ha sido totalmente acordado [81]. Por su parte, la polimerización electroquímica consiste en sumergir un sustrato, que actúa como superficie soporte, en la solución de polimerización y aplicar una técnica potencioestática, galvanostática o potenciodinámica con el fin de oxidar el monómero [76]. Este segundo método de polimerización se prefiere para la formación de recubrimientos ya que permite controlar el espesor de la película depositada y su morfología. El mecanismo de electropolimerización ha sido estudiado por numerosos autores y varios caminos de polimerización han sido propuestos. Entre ellos, el reportado por Diaz y col. y más tarde confirmado por Waltman y Bargon es uno de los más referenciados en la literatura, y consiste en 8 pasos que se presentan brevemente (Figura 1.5) [76]. En el primero de ellos, el monómero Py se oxida en la superficie del electrodo formando un radical, el cual tiene varias formas resonantes. En el paso 2, el catión radical se dimeriza y se produce el acoplamiento entre dos radicales. El paso 3 es de estabilización, consiste en la pérdida de dos protones y la formación del dímero aromático. En el paso 4 continúa la reacción de

polimerización mediante la oxidación del dímero, predominando la forma resonante recuadrada. Esta forma resonante reacciona en el paso 5 con el catión radical para dar lugar a la formación de un trímero. En el paso 6, la oxidación electroquímica del trímero produce el catión radical remarcado. El paso 7 continúa con la misma secuencia: oxidación, acoplamiento y desprotonación hasta el producto polimérico final. Finalmente, la forma conductora dopada del PPy aparece en el paso 8, donde A es el anión del electrolito. La cadena polimérica final posee una carga positiva cada 3 o 4 unidades de pirrol.

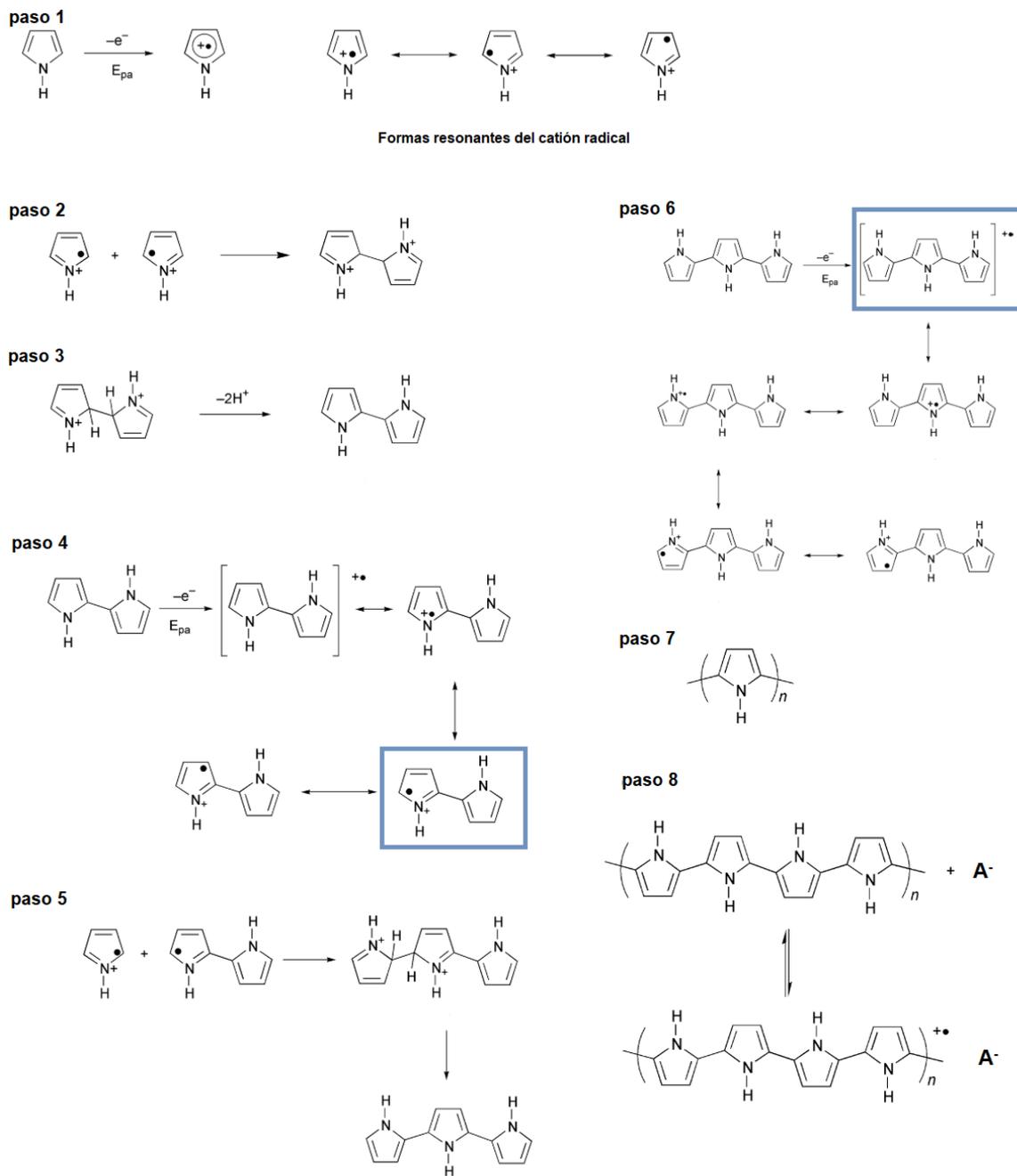
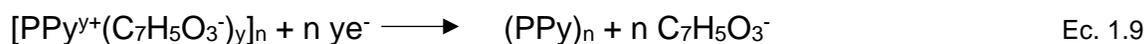


Figura 1.5. Mecanismo de electropimerización del pirrol [76].

La elección del medio electrolítico para la electrosíntesis sobre materiales metálicos activos, como lo son las aleaciones de Mg, es de gran importancia ya que la disolución del sustrato puede evitar la polimerización del Py sobre la superficie. El salicilato de sodio (NaSa) no solo puede actuar como dopante en la electropolimerización sino que también se ha demostrado que es un agente pasivante para las aleaciones de Mg, ya que el ion  $\text{Sa}^-$  actúa como inhibidor disminuyendo su disolución y permitiendo así la electrosíntesis de PPy [82,83]. El dopado del polímero se produce mediante la incorporación del ión salicilato ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$ ) en la cadena polimérica (Ec. 1.8) [84]. Por otra parte, el NaSa tiene propiedades analgésicas, antiinflamatorias y antipiréticas, por lo que actúa como un reemplazante de la aspirina. Por este motivo, la incorporación y posterior liberación del ion  $\text{Sa}^-$  desde la matriz polimérica es de interés desde el punto de vista biomédico [70,84,85]. La liberación del anión Sa ocurre cuando el PPy dopado se reduce (Ec. 1.9) [84] y es posible debido a que el ion posee un tamaño adecuado (entre mediano y grande) para que se produzca su liberación desde la matriz polimérica [85-87].



El uso de recubrimientos de PPy ha demostrado ser efectivo para la protección contra la corrosión de aleaciones de Mg [83,88]. Por último, las matrices de PPy son una buena alternativa para la carga y liberación controlada de fármacos [85].

### 1.7 Electrolitos y aditivos empleados en la formación de recubrimientos in situ

Las soluciones generadoras de recubrimientos pueden contener compuestos orgánicos o inorgánicos. Como se mencionó anteriormente, el recubrimiento generado debe ser biocompatible, y por ello las soluciones electrolíticas más

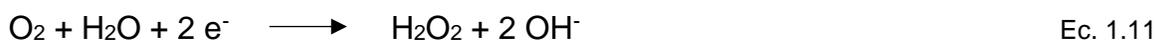
comunes a partir de las cuales se generan recubrimientos sobre aleaciones de magnesio contienen fosfatos, molibdatos, elementos de tierras raras y algunos ácidos (como ácido cítrico, ácido esteárico, etc). Las sales de tierras raras resultan una buena alternativa debido a su naturaleza ambientalmente amigable, bajo costo y compatibilidad con otros aditivos [5].

### 1.7.1 Películas formadas a partir de sales de cerio

Los elementos de tierras raras conforman un grupo de 17 elementos compuesto por 15 lantánidos y 2 metales de transición. El cerio es uno de los lantánidos considerado un biomaterial con propiedades oxidantes, mientras que el óxido de cerio es conocido por ser un agente terapéutico y neuroprotector [43]. Las sales de cerio como nitratos y cloruros son ambientalmente amigables y han sido estudiadas como inhibidores de la corrosión para materiales metálicos de base hierro, aluminio y magnesio [89-91]. Se ha demostrado que se pueden obtener recubrimientos con buena resistencia a la corrosión a partir de la inmersión de sustratos de magnesio en sales de cerio, donde la protección está asociada a la precipitación de óxidos de cerio sobre la superficie del material [92,93]. Además, las películas base cerio son consideradas atractivas por poseer la capacidad de auto-reparación como resultado de la presencia de iones  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$  [43]. Cuando la degradación de la película y del sustrato produce iones  $OH^-$ , éstos se combinan con los iones cerio formando óxidos e hidróxidos de cerio insolubles que bloquean el progreso de la disolución; así se produce la recuperación de los sitios afectados prolongando el tiempo de protección de la película [94].

El mecanismo de formación de las películas base cerio ha sido ampliamente estudiado [95-97]. Cuando un electrodo de Mg se sumerge en la solución de tratamiento inmediatamente ocurre su disolución (Ec. 1.1) que es acompañada por la reacción de reducción del protón en medio ácido (Ec. 1.3).

En un segundo paso y en ausencia de  $H_2O_2$ , el  $O_2$  disuelto en solución juega un papel fundamental en la formación de la película, ya que su reducción produce los  $OH^-$  necesarios para la posterior precipitación de compuestos de cerio [96,97]:

Paso 2

Los iones  $\text{OH}^-$  reaccionan con los cationes metálicos para formar hidróxido de Mg:

Paso 3

En presencia de  $\text{O}_2$  disuelto puede producirse un aumento de pH a un valor de 8, que conducirá a la formación de óxidos e hidróxidos de  $\text{Ce}^{3+}$  [96]:

Paso 4

Si la concentración de  $\text{O}_2$  disuelto es suficiente, el pH puede alcanzar valores mayores a 8,5 generándose las condiciones necesarias para que las especies  $\text{Ce}^{3+}$  se oxiden dando lugar a la formación de especies  $\text{Ce}^{4+}$  [96]:

Paso 5

El  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  es inestable, por lo que la formación del óxido estará promovida:

Paso 6

De esta manera, la película base cerio estará compuesta por  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_2$ .

### 1.7.1.1 Películas formadas a partir de sales de cerio y peróxido de hidrógeno

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  suele utilizarse como aditivo en las soluciones de formación de películas. En el caso de electrolitos de sales de cerio, este aditivo actúa como acelerador de la precipitación de compuestos de cerio [5]. El mecanismo de precipitación de estos compuestos a partir de baños conteniendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  ha sido evaluado por varios autores [98,99]. Cuando la solución de tratamiento contiene iones  $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la formación de compuestos de Ce se acelera debido a la reducción del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en los sitios catódicos que genera iones  $\text{OH}^-$ :



Las reacciones correspondientes a las Ecs. 1.14 y 1.15 también ocurren en este caso. A su vez, el peróxido actúa como oxidante, produciendo la formación de un complejo y luego la formación de una película de hidróxido que contiene principalmente  $\text{Ce}^{4+}$ :



Así, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  cumple una doble función: como acelerador actuando como fuente de  $\text{OH}^-$  y como oxidante promoviendo el pasaje de  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$ . De esta manera, cuando la solución de tratamiento contiene  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el recubrimiento resultante estará compuesto principalmente por  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

### 1.7.2 Películas formadas en presencia de ácido cítrico, tartrato de sodio, ácido ascórbico

Otros compuestos como el ácido cítrico ( $\text{H}_3\text{Cit}$ ), el tartrato de sodio ( $\text{NaTar}$ ) y el ácido ascórbico ( $\text{HAsc}$ ) han sido estudiados como inhibidores de la corrosión para diferentes materiales metálicos. Por ejemplo, el  $\text{H}_3\text{Cit}$  ha demostrado ser un agente quelante formando un complejo con el ion  $\text{Al}^{3+}$  proveniente de aleaciones de aluminio, lo que implica su adsorción en la superficie del metal inhibiendo el proceso

de corrosión [100,101]. Por su parte, el ion tartrato ha sido estudiado por Shao y col. como inhibidor de la corrosión para el aluminio puro [102]. Además, se ha reportado la formación de películas protectoras sobre Ti a partir de soluciones electrolíticas de NaTar [103] y la formación de quelatos sobre la superficie de acero EN 10020 [104]. Por otro lado, el HAsc como agente quelante actúa como inhibidor de la corrosión para el acero [105-107].



# **Capítulo II**

## **Procedimiento experimental**



## Capítulo II

# Procedimiento experimental

### 2.1 Introducción

Como se mencionó en la Introducción, el objetivo de la presente Tesis es el estudio de la generación de recubrimientos biocompatibles y biodegradables sobre la aleación de Mg AZ91D con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión en solución fisiológica simulada (solución de Ringer). Además, debido a la importancia de evitar las infecciones en aplicaciones de implantes biodegradables, se intentó la formación de películas con propiedades antibacteriales. En el presente capítulo se detallarán las técnicas y métodos empleados durante el desarrollo de esta Tesis. Se explicarán las técnicas utilizadas para el análisis del proceso corrosivo así como para la caracterización morfológica y composicional de recubrimientos. Se presentarán también los equipos disponibles en los laboratorios del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur (INIEC-DIQ-UNS) y se nombrarán aquellos empleados para la realización de análisis fuera del Instituto.

Para muchos de los análisis realizados se hizo uso de la electroquímica experimental, en donde la mayoría de las técnicas se aplican mediante un sistema de tres electrodos que se conectan a un potencióstato, y puede registrarse el tiempo, corriente (o densidad de corriente) y potencial respecto al electrodo de referencia utilizado. La variable a registrar dependerá de la perturbación realizada al sistema.

### 2.2 Materiales y procedimientos preliminares

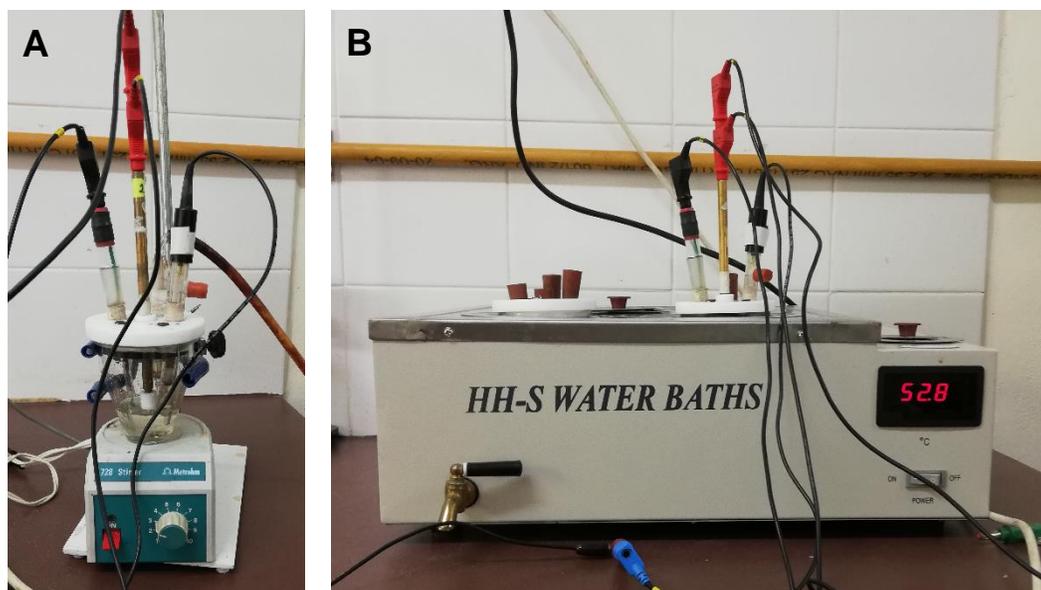
#### 2.2.1 Aspectos generales

Como se mencionó en el Capítulo I, el sustrato empleado fue la aleación de Mg AZ91D, la cual fue fabricada mediante fundido a presión y cuya composición se

encuentra en la Tabla 2.1. Los electrodos consistieron en cilindros de 0,3 cm de diámetro empotrados en cilindros de teflón, dejando así un área expuesta del sustrato de 0,07 cm<sup>2</sup>. El contacto eléctrico se aseguró mediante una barra de bronce. Para realizar ensayos de adherencia, XPS y XRD se prepararon chapas de la aleación de área 1x1 cm<sup>2</sup> y un espesor de entre 1 y 2 mm, mientras que la conductancia eléctrica se aseguró mediante un cocodrilo de metal que sujetaba a la chapa y que a su vez se conectaba a una barra de cobre. Para las experiencias electroquímicas se utilizó un sistema de tres electrodos: electrodo de referencia Ag/AgCl saturado (0,207 V vs ENH a 25 °C), una lámina de platino como contraelectrodo y el electrodo de la aleación de Mg AZ91D como electrodo de trabajo. Se utilizó una celda de vidrio de 25 cm<sup>3</sup> de capacidad (Figura 2.1A). Antes de cada experiencia los electrodos de trabajo fueron pulidos con papel de lija al agua con tamaño de grano desde 400 a 1000, luego se desengrasaron con acetona y se enjuagaron varias veces con agua tridestilada. Para las experiencias realizadas a temperatura distinta a la ambiente se utilizó un baño de agua mediante el cual se reguló la temperatura del electrolito en el interior de la celda (Figura 2.1B).

**Tabla 2.1.** Composición de la aleación de Mg AZ91D empleada como sustrato en esta Tesis.

Elemento	Mg	Al	Zn	Si	Mn	Cu	Fe	Zr	Ni	Ca
<b>Composición % p/p</b>	89,716	8,978	0,617	0,299	0,237	0,119	0,018	0,011	0,003	0,002



**Figura 2.1.** (A) Fotografía del sistema de 3 electrodos empleado en la celda electroquímica y (B) fotografía de la celda sumergida en el baño de agua.

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico (Tabla 2.2) y agua tridestilada. La determinación del pH de las mismas se realizó con un Termo-pHmetro Altronix modelo TPX-II.

En los Capítulos VII, VIII y IX se presentan los resultados obtenidos en experiencias realizadas con recubrimientos epoxi. Para ello se utilizó una resina ADSEAL™ compuesta por una base y un catalizador. La composición de ambas partes del material se presenta en la Tabla 2.3. La base y el catalizador se mezclan en una proporción 2:1.

El estudio de la corrosión se realizó en solución de Ringer a 37 °C, su composición se muestra en la Tabla 2.4. Las experiencias electroquímicas fueron realizadas con el equipamiento que se detalla más adelante en este capítulo.

Tabla 2.2. Reactivos químicos empleados.

Nombre del reactivo	Fórmula química	Marca comercial	Grado de pureza %
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$	Sigma	99,0
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Anedra	99,8
Ácido sulfúrico	$H_2SO_4$	J. T. Baker	98,4
Agua Oxigenada	$H_2O_2$	Anedra	31,3
Citrato de sodio	$Na_3C_6H_5O_7$	Cicarelli	98,5
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	Cicarelli	96,0
Cloruro de potasio	KCl	Anedra	99,5
Cloruro de sodio	NaCl	Merck	99,5
Nitrato de cerio	$Ce(NO_3)_3$	Aldrich	99,0
Nitrato de plata	$AgNO_3$	Anhedra	99,5
Pirrol	$C_4H_5N$	Aldrich	98-99
Salicilato de sodio	$C_7H_5NaO_3$	Sigma	99,5
Sulfato de cerio	$Ce(SO_4)_2$	Merck	98,0
Sulfato de cobre	$CuSO_4$	Cicarelli	98,0
Tartrato de sodio	$C_4H_4Na_2O_6$	Baker Analyzed	99,3

**Tabla 2.3.** Composición de la base y el catalizador que constituyen la resina epoxi ADSEAL™.

Composición base	Composición catalizador
Epoxi	Poli-aminobenzoato butanodiol
Oligómero de resina	Fosfato de calcio
Salicilato de etileno glicol	Subcarbonato de bismuto
Carbonato de bismuto	

**Tabla 2.4.** Composición de la solución fisiológica simulada, solución de Ringer, pH= 6,20.

Compuesto	Composición en g/L
NaCl	8,60
KCl	0,30
CaCl <sub>2</sub>	0,32

### 2.2.2 Destilación de pirrol

El pirrol (Py, Sigma-Aldrich) es un compuesto orgánico, cuya fórmula química es C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N y que se oxida fácilmente en presencia de oxígeno. Con el fin de evitar que el monómero se encuentre oxidado al momento de ser utilizado, se realiza una destilación previa a su empleo. Debido a la alta temperatura de ebullición del monómero, la destilación se realizó bajo condiciones de vacío. Para esto, se utilizó un destilador simple (Figura 2.2) conectado a una bomba. El monómero se coloca en un balón donde se calienta hasta una temperatura entre 60 y 70 °C. Los vapores de Py comienzan a ascender gracias a la alta temperatura y al vacío generado con la bomba hasta llegar a pasar por el tubo condensador, el cual utiliza como refrigerante agua fría proveniente de la red. El Py vuelve a su estado líquido en el condensador y luego se recoge en balones conectados al tubo. El Py que no cae en

los balones sigue su camino hacia una trampa que lo recolecta para evitar dañar la bomba.



**Figura 2.2.** Sistema de destilación de Py. Consiste en un tren simple de destilación conectado a una trampa y una bomba de vacío (que no se llega a apreciar en la imagen).

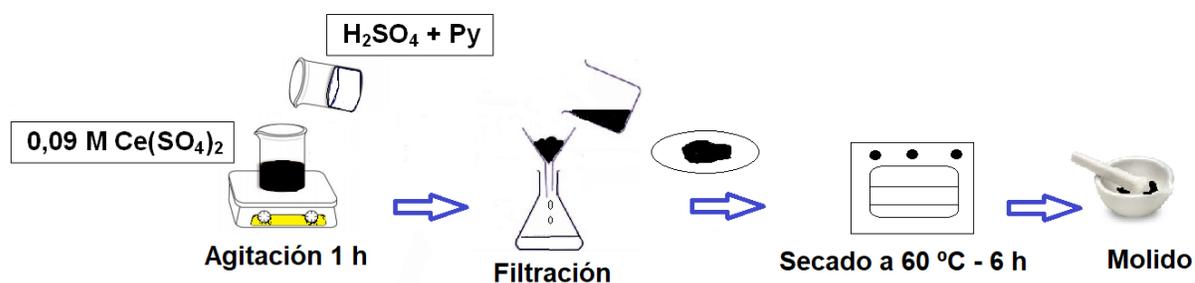
### 2.2.3 Electrosíntesis de polipirrol

El polipirrol (PPy) se sintetizó electroquímicamente sobre la superficie del electrodo de trabajo. Para ello, se trabajó con una solución de salicilato de sodio (NaSa) previamente desoxigenada mediante burbujeo con  $N_2$  durante 20 min. Se adicionó el monómero y se agitó procurando que se disuelva completamente. Durante la experiencia la solución electrolítica se mantuvo bajo una atmósfera de  $N_2$  sobre la solución para evitar el ingreso de  $O_2$ . Las concentraciones de reactivos empleadas y el tiempo de electrosíntesis de los recubrimientos serán detallados en los capítulos correspondientes.

### 2.2.4 Síntesis química de PPy

En el Capítulo VIII se presentan los resultados obtenidos empleando un recubrimiento modificado con un polvo de PPy obtenido mediante síntesis química (Figura 2.3). Este método de síntesis de PPy es sencillo, solo requiere de la

presencia de un oxidante. Con el objetivo de estudiar la incorporación de especies de Ce en el polímero, se eligió utilizar el  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  como agente oxidante, siguiendo el método de síntesis propuesto por Omatová y col. [80]. La relación molar entre oxidante y pirrol fue de 0,85:1,0. Inicialmente, se prepararon dos soluciones. Por un lado, 50 mL de una solución 0,09 M  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  y por otro, 25 mL de una solución 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Se añadieron 520  $\mu\text{L}$  Py (0,28 M) a la segunda solución con agitación. Esta solución de Py se añadió gota a gota a la solución de sulfato de cerio con agitación moderada. Se mantuvo la agitación durante 1 h y luego se filtró para obtener el precipitado de PPy. El polímero se enjuagó con abundante agua destilada y acetona, y se secó a 60 °C durante 6 h. Después del secado, el PPy se molió para obtener un polvo (Figura 2.3).



**Figura 2.3.** Esquema del paso a paso para la polimerización química del Py.



**Figura 2.4.** Fotografías de los diferentes pasos de la síntesis química del Py: (A) polimerización química de Py bajo agitación, (B) PPy filtrado luego de la síntesis previo al paso de secado y (C) polvo de PPy seco en el paso de mortereado.

En una segunda variante para la síntesis química se utilizó  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como oxidante. En este caso, la polimerización se realizó sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de una solución conteniendo 0,3 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 0,1 M Py aplicando  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 60 min. El PPy obtenido se retiró de la superficie mediante raspado, se lo llevó a estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h para realizar el secado y por último se realizó el mortereado del mismo para obtener un polvo de PPy.

### 2.2.5 Síntesis química del compuesto PPy/Ag

En el Capítulo IX se muestran los resultados obtenidos de un trabajo realizado con compuestos de PPy con propiedades antibacteriales. Para ello se prepararon dos compuestos siguiendo el mismo método de oxidación química con  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  detallado en la sección 2.2.4. La única variación respecto del método descrito fue la adición de 0,04 M  $\text{AgNO}_3$  a la solución 0,09 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para la preparación del compuesto PPyAgNPs1, y de 0,12 M  $\text{AgNO}_3$  para el compuesto PPyAgNPs2.

## 2.3 Métodos empleados para la formación de recubrimientos

### 2.3.1 Simple inmersión

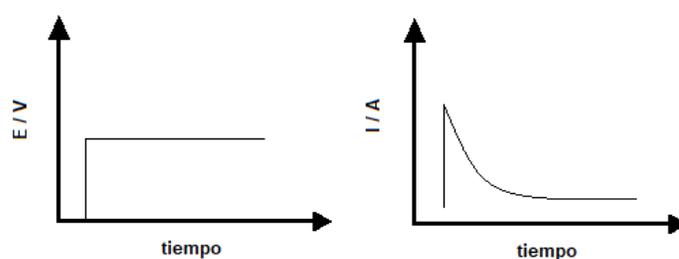
La generación de un recubrimiento por simple inmersión consiste en sumergir el electrodo a recubrir bajo condiciones de potencial de circuito abierto (PCA) en una solución electrolítica que contiene las especies de interés. Factores como tiempo de inmersión, temperatura y agitación de la solución o rotación del electrodo juegan un papel importante en las propiedades de la película generada [108]. Varios pasos tienen lugar durante la formación mediante este método, la disolución de la aleación, el transporte de masa en la interfase líquido-sustrato y la formación de la película a partir de reacciones químicas, electroquímicas o interacciones físicas que ocurran en la interfase electrodo-solución.

### 2.3.2 Cronoamperometría

Esta es una técnica potencioestática, lo que quiere decir que la perturbación realizada al sistema, específicamente al electrodo de trabajo, consiste en la aplicación de un pulso de potencial constante. A partir de esta perturbación, se registran datos de corriente (o densidad de corriente) en función del tiempo [109]. Los efectos de la imposición del potencial ocurren en la interfase electrodo-solución. La curva  $i - t$  registrada dependerá de la forma de la perturbación aplicada y de las especies electroactivas presentes en el electrolito, por ejemplo, para una perturbación básica como un único escalón de potencial en la región limitada por la transferencia de masa, en una solución que contiene una especie electroactiva, el transporte de masa estará gobernado por difusión, por lo que se registrará una curva  $i - t$  decreciente (Figura 2.5) [109,110].

Esta técnica es empleada en la electrosíntesis de recubrimientos a partir de una solución electrolítica y también para la polimerización de Py, ya que permite establecer el voltaje adecuado para la formación de las películas de óxido y para la oxidación del monómero. A su vez, se puede establecer el tiempo necesario para la obtención de películas del espesor esperado. En el presente trabajo de Tesis esta

técnica fue empleada para la generación de recubrimientos base cerio en presencia de diferentes aditivos (Capítulos IV y VI). El procedimiento consistió en la aplicación de un escalón de potencial desde  $-0,50\text{ V}$  a  $-0,75\text{ V}$  durante un tiempo de  $30\text{ s}$  en el primer potencial y de  $30\text{ min}$  en el segundo valor. Este procedimiento se adoptó luego de varios ensayos donde se comprobó que dicho escalón de potencial era el más adecuado para la formación de recubrimientos homogéneos que recubrían por completo la superficie del sustrato.



**Figura 2.5.** Variación del potencial aplicado y de la corriente registrada en función del tiempo en una cronoamperometría [110].

### 2.3.3 Formación de recubrimientos epoxi con espesor controlado

Durante el trabajo de investigación de esta Tesis se estudiaron recubrimientos que fueron aplicados directamente sobre el electrodo. Con el objetivo de asegurar reproducibilidad en la preparación de estas muestras, se requería aplicar películas de espesor constante. Para ello, se hizo uso de una plantilla fabricada con una lámina de cobre, la cual posee un espesor milimétrico determinado.

## 2.4 Técnicas para la caracterización de recubrimientos y superficies

La caracterización de materiales comprende la obtención de información acerca de la composición y estructura de un material a partir de la aplicación de diferentes técnicas. En el presente trabajo de Tesis, varias técnicas de

caracterización fueron aplicadas tanto al sustrato como a los recubrimientos formados con la finalidad de evaluar la naturaleza de los mismos.

### **2.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM)**

Ambas técnicas, SEM y TEM, consisten en irradiar a la muestra con un haz de electrones de alta energía [111,112]. Las interacciones que se producen entre los electrones y los átomos de la muestra generan señales de distinta naturaleza, entre ellas, la generación de electrones secundarios es captada por un detector para formar imágenes. Debido a que los electrones secundarios emitidos se encuentran en un intervalo de longitudes de onda muy pequeñas, se obtienen imágenes con altas magnificaciones.

Mediante SEM, se pueden caracterizar estructuras de materiales metálicos, revelando características superficiales como bordes de grano, interfaces, distribución de tamaños, entre otros. La técnica permite analizar superficies lisas y rugosas, aunque a mayor rugosidad es probable perder información de zonas que no se encuentren expuestas al haz de electrones. El microscopio electrónico de barrido tiene una alta resolución de aproximadamente 10 nm.

Por otro lado, a partir de la técnica TEM se puede obtener información de la estructura interna de un material, ya que en este caso el haz de electrones atraviesa la muestra [112]. La imagen TEM se produce por mecanismos de contraste, existe el contraste masa-espesor, contraste por difracción y el contraste de fase. De acuerdo a la información que se quiera obtener, se puede elegir entre dos técnicas de observación en TEM: campo claro (BF) y campo oscuro (DF).

#### **2.4.1.1 Espectroscopia de Dispersión de Rayos X (EDX)**

Los equipos de microscopía electrónica suelen combinarse con otra clase de detectores que amplían la información que se puede obtener de las muestras. Un ejemplo de ellos es el detector de rayos X por energía dispersiva (EDX), el cual puede realizar un análisis químico elemental cualitativo y semi-cuantitativo [112].

Cuando el haz de electrones irradia la muestra produce la excitación de los átomos en la superficie, los cuales emiten energía en forma de rayos X que es característica de cada elemento.

La técnica permite analizar zonas puntuales de la muestra como también realizar un mapeo general que proporciona información sobre la distribución de elementos en toda el área de análisis. Es decir, que al analizar la muestra para obtener una imagen de su morfología, también se pueden obtener datos de su composición elemental.

Para los análisis SEM/EDX, se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo ISI DS 130 con un analizador cuantitativo de energía dispersiva de rayos X modelo EDAX 9600. En otros ensayos el análisis se realizó en un equipo SEM modelo EVO 40 XVP (LEO) con un analizador cuantitativo de energía dispersiva de rayos X modelo Oxford X-Max. Para los análisis TEM se utilizó un microscopio TEM marca Jeol modelo 100 CX II. En cuanto a la preparación de las muestras, se realizaron en formato de electrodo cilíndrico evitando la contaminación de las mismas durante su preparación y posterior manipulación. Todos los recubrimientos analizados fueron metalizados con una delgada capa de oro con el objetivo de lograr que la muestra sea conductora. Además, no deben existir cargas eléctricas en la superficie de la muestra a analizar, ya que esto podría producir defectos en la imagen obtenida. Para el caso de la caracterización de la aleación de Mg AZ91D, se atacó la superficie del electrodo mediante la inmersión del sustrato en solución Nital (97 mL de etanol y 2 mL de ácido nítrico) durante 60 s, con el fin de revelar la microestructura de la misma.

#### **2.4.2 Espectroscopía Infraroja (IR)**

Esta es una técnica analítica que analiza la interacción entre el material y una perturbación en forma de radiación electromagnética en la región infrarroja [112]. Al irradiar una muestra con radiación infrarroja, se transfiere energía que logra que los átomos de una molécula vibren alrededor de los enlaces que los unen. Sin embargo, para que estas vibraciones ocurran, los átomos deben absorber una cantidad

específica de energía. La excitación de una molécula de un estado vibracional a otro ocurrirá sólo cuando ésta absorba radiación IR de una cierta longitud de onda, y por ello cada compuesto absorbe energía en regiones determinadas del espectro. Al aplicar la técnica IR, el resultado obtenido es un gráfico de datos de energía (E) vs longitud de onda ( $\lambda$ ) o frecuencia ( $\nu$ ), y de esta manera, se localizan compuestos de acuerdo a las bandas de absorción que presenta.

El análisis se realizó con un equipo espectrofotómetro Nicolet Nexus FTIR usando la técnica de pellets KBr. Las muestras se prepararon en el formato de chapas cuidando la manipulación y evitando la contaminación de las mismas.

### 2.4.3 Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Esta es una técnica de caracterización superficial que se utiliza para sólidos. Consiste en bombardear la muestra con un haz de fotones de energía entre 200 y 5000 eV [109,113]. La muestra se bombardea en condiciones de vacío, logrando una penetración mayor de la radiación incidente (1-10  $\mu\text{m}$ ). Los fotones de rayos X incidentes interactúan con los átomos de la muestra y provocan la emisión de los electrones correspondientes a las capas más superficiales del átomo. La energía cinética de los electrones emitidos, la cual está relacionada con la energía incidente y la energía de enlace asociada al orbital atómico, se mide en un detector, generándose un espectro con picos ubicados en las energías detectadas. Debido a que la energía de enlace es característica de cada elemento, es posible determinar la composición elemental de la muestra mediante el análisis del espectro obtenido, detectándose todos los elementos excepto H y He. Además, a diferencia de otras técnicas, debido a que la energía de ionización se incrementa con el estado de oxidación del elemento, la aplicación de XPS permite obtener información sobre el estado de oxidación de los elementos que se encuentran en la muestra, lo que constituye el principal atractivo de esta técnica. El espectro obtenido consiste en un gráfico del número de fotoelectrones detectados por intervalo de energía vs su energía de enlace. La energía en la que se ubica cada pico se asocia a un elemento en un estado de oxidación determinado, mientras que el área del pico en el espectro

está asociado a la cantidad de átomos por unidad de volumen, lo que permite realizar un análisis cuantitativo de la muestra.

El análisis de XPS se realizó en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente de rayos X dual Mg/Al, fuente de rayos X dual monocromática Al/Ag y un analizador hemiesférico PHOIBOS 150 en el modo transmisión analizador fijo (FAT). Los espectros se obtuvieron con una energía de paso de 30 eV y ánodo de Al y/o Mg operado a 150 W según requerimiento técnico. La presión durante la medida fue menor a  $2 \times 10^{-9}$  mbar. Las muestras se prepararon utilizando chapas de la aleación de Mg procurando evitar la contaminación de las mismas durante la síntesis de los recubrimientos y en la posterior manipulación. Las mismas fueron soportadas sobre cinta de doble faz de cobre en el portamuestra del instrumento y luego evacuadas hasta ultra alto vacío durante al menos doce horas antes de las lecturas. Los espectros se analizaron utilizando el software CasaXPS. Los datos se ajustaron mediante el empleo de las funciones Gaussian-Lorentzian.

#### **2.4.4 Difracción de Rayos X (XRD)**

La técnica de difracción de Rayos X se basa en la interacción entre un haz de rayos X de determinada longitud de onda con la sustancia cristalina [113]. Los rayos X son ondas electromagnéticas con una longitud de onda de magnitud comparable a la distancia interatómica en la materia cristalina. Si la muestra presenta una disposición ordenada de átomos y si se cumple la ley de Bragg, el fenómeno de difracción de rayos X tiene lugar, es decir, que se produce una dispersión coherente del haz de rayos X dependiendo de la sustancia con la que se encuentra el haz incidente. El resultado que se obtiene al aplicar esta técnica consiste en un difractograma en el que se registran picos de difracción a diferentes valores de  $2\theta$ ; cada elemento puede difractar rayos X en determinada posición, ya que ésta depende de su cantidad de electrones. Si la sustancia analizada es amorfa, no produce ninguna difracción en el espectro, aunque sí se puede presentar una banda ancha en el mismo.

En el presente trabajo de Tesis, los análisis de Difracción de Rayos X se realizaron mediante un difractómetro Rigaku modelo D max III C, con una radiación de CuK y un monocromador de grafito. Las muestras analizadas se prepararon en el formato de chapas evitando en todo momento la contaminación de las mismas.

#### 2.4.5 Medida del ángulo de contacto ( $\theta$ )

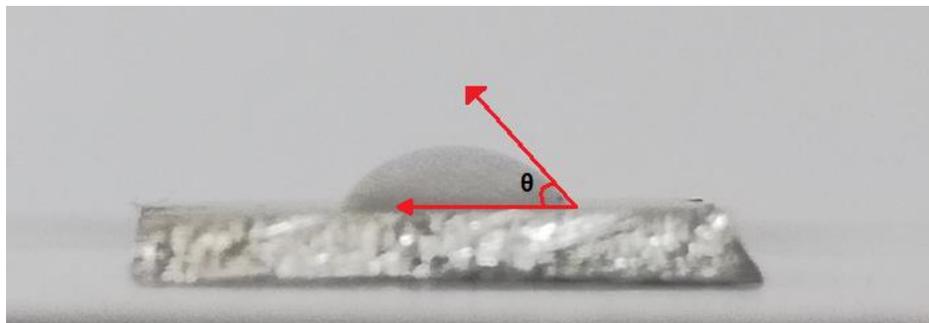
La medida del ángulo de contacto,  $\theta$ , es de utilidad para conocer la energía libre de la superficie ( $\gamma_{sv}$ ) y el trabajo de adhesión ( $W_A$ ), los cuales son parámetros que dan un indicio sobre la capacidad de la superficie analizada de adherir materiales de naturaleza polar. Young y Neumann propusieron la relación entre el ángulo de contacto ( $\theta$ ), el trabajo de adhesión ( $W_A$ ) y la energía libre de superficie ( $\gamma_{sv}$ ) (Ecs. 2.1 y 2.2) [58,59,114].

$$W_A = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$W_A = 2(\gamma_{lv} \gamma_{sv})^{0,5} \exp[-\beta(\gamma_{lv} - \gamma_{sv})^2] \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto del líquido de prueba, y donde  $\gamma_{sv}$  y  $\gamma_{lv}$  son la energía libre de superficie de la película y la tensión superficial del agua, respectivamente. Por su parte, la constante  $\beta$  ha generado controversia debido a que no se conoce con exactitud su significado, ha sido considerada tanto una constante material universal como sólo un parámetro de ajuste experimental [115]. Los valores para  $\gamma_{lv}$  y  $\beta$  son  $7,28 \mu\text{J cm}^{-2}$  y  $0,02247 \pm 0,0010 (\mu\text{J cm}^{-2})^{-2}$  respectivamente [58,96].

El ángulo de contacto entre el agua y diferentes superficies se midió sobre chapas de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  de área. Se colocó una gota de  $3 \mu\text{L}$  de agua destilada sobre la superficie y se tomaron fotografías con una cámara digital. El ángulo de contacto entre la gota y la superficie (Figura 2.6) se midió utilizando el programa ImageJ. En todos los casos el ángulo de contacto con la superficie analizada se midió tres veces para asegurar reproducibilidad y se reporta el valor promedio.



**Figura 2.6.** Fotografía donde se esquematiza la medición del ángulo de contacto entre el agua y la superficie.

## 2.5 Técnicas para el análisis del proceso de corrosión

La corrosión es un proceso de naturaleza electroquímica, y por este motivo, es posible relacionar variables eléctricas como corriente, potencial y resistencia con las reacciones químicas y el transporte de masa que ocurren durante la corrosión de un material en una solución acuosa. La corriente es una medida de la velocidad de corrosión, mientras que el potencial electroquímico está asociado con las variables termodinámicas relacionadas a la espontaneidad del proceso [116]. Durante el desarrollo de este trabajo de Tesis todos los ensayos para el análisis de la corrosión fueron realizados, como mínimo, por triplicado.

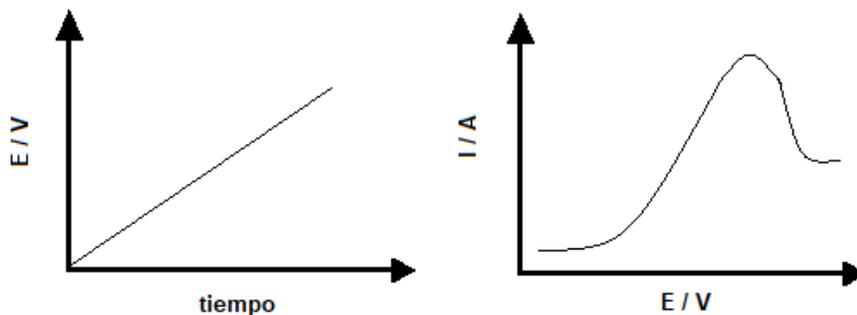
### 2.5.1 Seguimiento del Potencial de Circuito Abierto (PCA)

Durante la corrosión de un material metálico ocurren simultáneamente la reacción anódica de disolución del mismo y reacciones catódicas cuya naturaleza depende de las especies presentes en el electrolito [116]. Todas estas reacciones tienen lugar en diferentes zonas de la superficie del sustrato, y el potencial en el área anódica y catódica quedará definido por las reacciones que ocurran en cada una de ellas. Sin embargo, las superficies de los metales son equipotenciales, lo que significa que bajo condiciones naturales, es decir, sin estar expuestos a perturbaciones externas, las áreas anódicas y catódicas se polarizan para llegar a tener un mismo potencial, y así, toda la superficie expuesta a la solución corrosiva

tendrá un único potencial de circuito abierto o potencial de corrosión. Este potencial puede medirse respecto al potencial de un electrodo de referencia, pero la medida puede verse afectada por la caída óhmica en la celda, es decir, por la caída de potencial que ocurre entre el electrodo de trabajo y el de referencia debido a la resistencia de la solución al paso de corriente [117]. Varios factores influyen en esta caída, por ejemplo la conductividad del electrolito, la distancia entre los electrodos y la magnitud de la corriente. Para compensar y corregir el efecto de la caída óhmica es que se utiliza una celda de 3 electrodos. El análisis o seguimiento del PCA en función del tiempo, es de utilidad para estimar el grado de degradación de un material metálico en un ambiente corrosivo [116]. La medición del PCA en el tiempo, consiste en medir la evolución del potencial de un electrodo de trabajo respecto de un electrodo de referencia.

### 2.5.2 Polarización potenciodinámica

Las polarizaciones potenciodinámicas se utilizan para obtener información acerca del comportamiento corrosivo de un electrodo expuesto a una perturbación externa. En este caso, dicha perturbación consiste en la aplicación de un potencial que varía a velocidad constante (Figura 2.7). Ante este barrido de potencial, la respuesta registrada es la variación de la corriente (o densidad de corriente) en función del potencial aplicado [110]. Mediante la aplicación de esta técnica se puede obtener información acerca del estado en el que se encuentra el electrodo, por ejemplo si está sufriendo corrosión activa o si se encuentra en estado pasivo. Para el análisis de la corrosión en el presente trabajo de Tesis, las polarizaciones se realizaron a una velocidad de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  en sentido anódico, es decir que el barrido se realizó desde potenciales negativos hacia positivos, con el objetivo de analizar el comportamiento de las muestras en un intervalo de potencial que aporta información acerca de la disolución del Mg.



**Figura 2.7.** Variación del potencial aplicado con el tiempo y respuesta obtenida de la corriente registrada en función del potencial aplicado en una polarización potenciodinámica.

### 2.5.2.1 Polarización potenciodinámica – aplicación del método de extrapolación de Tafel

Hace más de un siglo, Tafel expuso su teoría acerca de la relación existente entre la corriente y el potencial del electrodo, la cual es actualmente una de las leyes más utilizadas en la electroquímica [118]. Para un sistema que se encuentra alejado del equilibrio y donde las cinéticas de las reacciones anódicas y catódicas se encuentran controladas por activación, se establecen las relaciones lineales de las Ec. 2.3 y 2.4 [117,118]:

$$\eta_a = a + b \log i \quad \text{Ec. 2.3}$$

$$\eta_c = a' + b' \log |i| \quad \text{Ec. 2.4}$$

$$E = a + b \log i \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde  $\eta_a$  y  $\eta_c$  son los sobrepotenciales anódico y catódico respectivamente,  $a$  y  $b$  pendientes de Tafel e  $i$  es la corriente. En su expresión general (Ec. 2.5), la Ley de Tafel establece una relación lineal entre el logaritmo de la corriente y el potencial en una reacción electroquímica. A partir de la extrapolación de las curvas de Tafel, se pueden obtener las pendientes y los valores de la corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) y el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ). El método de extrapolación de Tafel se aplica considerando que se cumplen las siguientes suposiciones [118]: (1) al menos una

de las ramas de la curva de polarización (la catódica o la anódica) debe estar bajo control por activación; (2) la región de Tafel debe estar bien definida; (3) las reacciones anódicas y catódicas que ocurren en el potencial de corrosión son las mismas que existen durante toda la polarización, es decir, el cambio en el potencial no induce nuevas reacciones electroquímicas; (4) el tipo de corrosión es generalizada y (5) la curva de polarización corresponde al estado estacionario. A pesar de que en la práctica es común que alguna de las condiciones no se cumpla, se ha demostrado que la aplicación del método para el análisis de la corrosión de materiales metálicos sigue siendo válida y sus resultados son confiables [119-121]. Además, cuando alguna de las ramas de la polarización no cumple con la relación lineal, se suele referir a un método de pseudo-Tafel, el cual arroja valores de velocidad de corrosión aceptables [118]. Por otro lado, la aplicación de la técnica en conjunto con otras que también estudien el proceso de corrosión, la convierten en una herramienta de gran utilidad. En el caso del estudio de la corrosión del Mg y sus aleaciones, algunos autores afirman que el método de polarización de Tafel no debiera aplicarse ya que la naturaleza de las reacciones electroquímicas no permite la obtención de un valor acertado de la velocidad de corrosión [28,122]. Sin embargo, el método continúa siendo ampliamente aplicado a sistemas con materiales metálicos de base Mg [123-125], recomendándose fuertemente el uso de técnicas complementarias como por ejemplo la determinación de la concentración de Mg liberada en solución [122].

En el presente trabajo de Tesis, este método se aplicó para evaluar la velocidad de corrosión en solución de Ringer tanto del sustrato desnudo como recubierto con las distintas películas estudiadas. Para ello, se realizó un barrido de potencial entre valores  $\pm 200$  mV respecto del  $E_{\text{corr}}$  tanto en sentido anódico como catódico, es decir, se realiza una polarización potenciodinámica desde  $E_{\text{corr}} - 200$  mV hasta  $E_{\text{corr}} + 200$  mV a una velocidad de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Se grafican los datos  $\log i$  vs  $E$  obteniéndose las ramas anódica y catódica (Figura 2.8). Se trazan las líneas rectas tangentes a cada una de las ramas y se obtienen los valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  en el punto en el que las tangentes se intersectan.

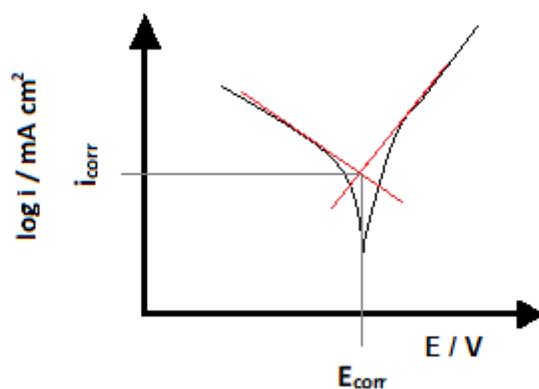


Figura 2.8. Curva potenciodinámica de Tafel.

### 2.5.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Esta es una técnica electroquímica que puede ser aplicada al análisis de la corrosión en un sistema metal-solución y del comportamiento de recubrimientos [126]. Es ampliamente utilizada ya que permite establecer mecanismos de corrosión. Consiste en la aplicación de una pequeña perturbación de corriente o potencial que usualmente tiene forma sinusoidal. El procedimiento más utilizado para el análisis de la corrosión consiste en aplicar una señal de potencial al electrodo de trabajo cuya forma es sinusoidal con una pequeña amplitud de algunos milivoltios (10 o 20 mV) y una frecuencia que, generalmente, se hace variar desde 10 mHz a 100 kHz. Luego, la respuesta obtenida es en términos de corriente en función de la frecuencia. El equipo de impedancia utilizado para la aplicación de la técnica registra todos los parámetros, corriente, potencial, tiempo, frecuencia y arroja como resultado una serie de valores de impedancia y frecuencia. Estos datos en forma de gráfico se conocen como espectro de impedancia.

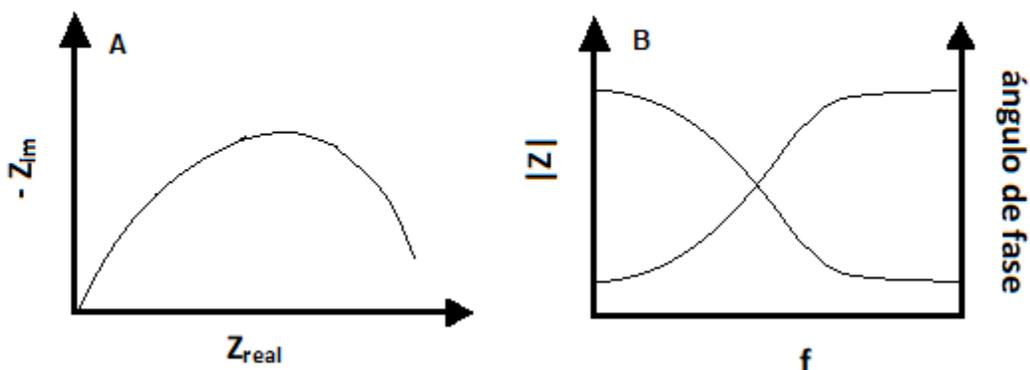
La impedancia total, identificada con el término  $Z$ , representa la resistencia eléctrica en un sistema por el que circula corriente alterna (CA) y se relaciona con la corriente ( $I$ ) y con el potencial ( $E$ ) mediante la siguiente relación:

$$E = IZ$$

Ec. 2.6

Donde  $E$  tiene unidades de voltios (V),  $I$  de ampere (A) y  $Z$  de ohmios ( $\Omega$ ). La señal de potencial aplicada es dependiente de la frecuencia  $f$ , la cual se mide en Hertz (Hz), por lo tanto, la impedancia total tendrá dependencia con la frecuencia.

Los espectros de impedancia pueden representarse de dos formas diferentes. El diagrama de Nyquist, representa el plano complejo de la impedancia, es decir, la relación entre la parte imaginaria y la parte real de  $Z$  (Figura 2.9A). Mientras que el diagrama de Bode muestra el módulo de la impedancia total,  $|Z|$ , en función de la frecuencia (Figura 2.9B). A pesar de que los resultados obtenidos a partir del análisis de impedancia al Mg y sus aleaciones pueden presentar complicaciones en la interpretación [127], esta técnica ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la corrosión de dichos materiales [24,128,129].

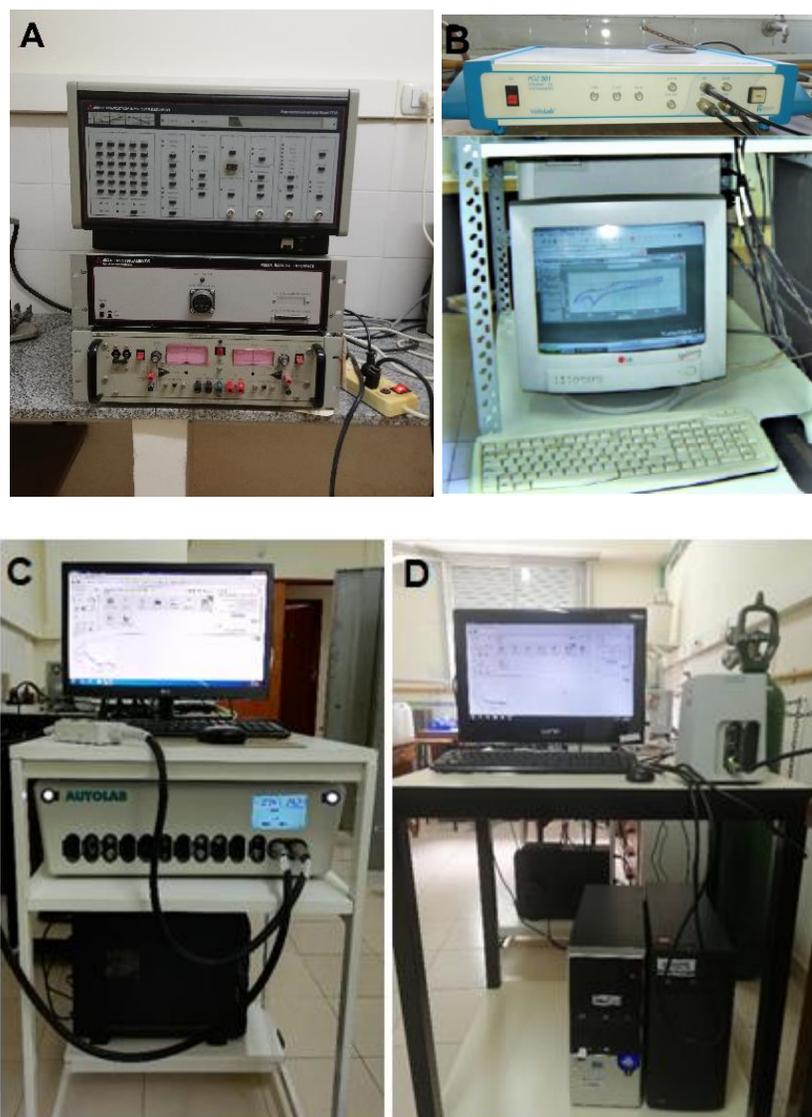


**Figura 2.9.** (A) Diagrama de Nyquist de impedancia electroquímica y (B) diagrama de Bode de impedancia electroquímica.

En la presente Tesis, las medidas de impedancia se llevaron a cabo mediante el uso de potenciostatos-galvanostatos conectados a los módulos de impedancia, bajo condiciones de PCA. Se aplicó un intervalo de frecuencias desde 10 mHz hasta 100 kHz, excepto para los casos de recubrimientos epoxi donde el intervalo de frecuencia se acota para evitar la aparición de ruido en las respuestas a frecuencias bajas. La amplitud de onda fue de 10 mV y un máximo de 10 ciclos por década. Los datos obtenidos se registraron con el módulo de impedancia FRA (Frequency Response Analysis), el cual construye los diagramas de Nyquist y Bode.

### 2.5.4 Equipamiento empleado para la aplicación de las técnicas electroquímicas

En los laboratorios del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (DIQ, UNS) se cuenta con 4 galvanostatos/potenciostatos: PAR (Princeton Applied Research) modelo 273, Autolab/PGSTAT204, Votalab 40 Potenciostat PGZ301 y Autolab/PGSTAT128N. Los últimos dos incluyen módulos de impedancia.



**Figura 2.10.** (A) PAR (Princeton Applied Research) modelo 273, (B) Votalab 40 Potenciostat PGZ301, (C) Autolab/PGSTAT128N y (D) Autolab/PGSTAT204.

## **2.5.5 Análisis de iones en solución**

En el presente trabajo de Tesis, el análisis de la concentración de Mg liberada en solución luego de un tiempo de exposición es de importancia para corroborar la velocidad de degradación del sustrato. Dos técnicas fueron empleadas para dicho fin: Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y Espectroscopía de absorción atómica (EAA). Cada elemento posee una configuración electrónica determinada, la cual es la de menor energía posible y por ello, la más estable. Cuando el átomo se irradia con energía de una magnitud adecuada, éste la absorberá, provocando que el electrón ubicado en la capa más externa del átomo se excite produciéndose una configuración electrónica menos estable [130]. Debido a la inestabilidad de esta configuración, el átomo espontáneamente volverá a su configuración estable, es decir, que el electrón volverá a su orbital más estable. En este retorno se emite una energía igual a la absorbida en el proceso excitación. La longitud de onda de la energía emitida está relacionada con la transición electrónica que ha ocurrido, y por ello es característica de cada átomo. Este principio es el que utilizan las técnicas de espectroscopía atómica.

### **2.5.5.1 Técnicas empleadas para el análisis de las soluciones electrolíticas**

#### **2.5.5.1.1 Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)**

Esta técnica analítica permite determinar en forma cuantitativa y cualitativa los elementos presentes en muestras de disolución acuosa [130]. Una de sus principales ventajas es la capacidad de detectar múltiples elementos con alta exactitud, además sus límites de detección son bajos, permitiendo la determinación a niveles de traza de la mayoría de los elementos de la tabla periódica. La técnica ICP-AES consiste en transformar la muestra acuosa en aerosol mediante su introducción en un nebulizador con acción de gas argón. Dicho aerosol se somete a una corriente de Ar en un campo de radiofrecuencia donde la energía cinética de

los iones  $Ar^+$  pueden generar temperaturas de aproximadamente 800 °C. Bajo estas condiciones los átomos son ionizados. La excitación y posterior emisión de radiación de los elementos (átomos e iones) presentes en la muestra permite la detección de los mismos, ya que la señal que se obtiene es característica de cada elemento y es proporcional a la concentración del mismo en la muestra.

El equipo utilizado para la aplicación de esta técnica fue un espectrofotómetro de emisión ICP-AES 9000 de Shimadzu. Las muestras consistieron en 50 mL de solución de Ringer en las cuales se había sumergido previamente el sustrato desnudo o recubierto con diferentes películas durante un tiempo determinado. Como en todos los casos, se debió cuidar que las muestras permanezcan libres de contaminación.

#### **2.5.5.1.2 Espectroscopía de absorción atómica (EAA)**

En la espectroscopía de absorción atómica la muestra líquida se expone a la energía térmica necesaria para dissociar los componentes químicos de la muestra en átomos [130]. Para ello, la muestra se somete a una llama adecuada que permite a los átomos mantenerse en su estado de menor energía y a su vez absorber energía de la fuente de luz irradiante. La aplicación de esta técnica es relativamente fácil y rápida, sumado a los bajos límites de detección son características que convierten a la EAA en uno de los métodos más utilizados.

Para la aplicación de esta técnica se utilizó un espectrofotómetro AA Perkin Elmer modelo Analyst 700 que aplica la técnica de llama. Se utilizó una lámpara de Mg de cátodo hueco a 285,2 nm de longitud de onda. Las muestras se prepararon de la misma manera que para la aplicación de la técnica ICP-AES.

## **2.6 Medidas de adherencia**

La adherencia de los recubrimientos al sustrato de Mg se evaluó de forma cualitativa y cuantitativa. En el primer caso, se hizo uso de los electrodos cilíndricos recubiertos y una cinta Scotch®Magic Tape 810 (3M). La cinta se coloca por encima

del electrodo recubriendo completamente su superficie y asegurando que esté bien adherida a la película. Luego la misma se despega rápidamente y se evalúa cualitativamente la cantidad de recubrimiento que queda adherido a la cinta.

Para el análisis cuantitativo, los ensayos se realizaron utilizando muestras en forma de chapas y un medidor de fuerza, un dinamómetro serie Basic (BFG 500N) de Mecmesin (Figura 2.11). El ensayo consiste en colocar la muestra en la parte inferior, colocar encima la barra metálica con una cinta doble faz Rapifix de alta adherencia, y al retirar la cinta rápidamente, el medidor arroja como resultado la fuerza (N) necesaria para despegar dicha cinta de la muestra en un ángulo de 90 °.



Figura 2.11. Medidor de la fuerza de adherencia Mecmesin (BFG 200N).

## 2.7 Análisis de absorción de agua

La evaluación de la absorción de agua en los recubrimientos epoxi es de utilidad para tener una estimación de la permeabilidad de la película. Para este ensayo los recubrimientos se prepararon sobre chapas de la aleación de Mg AZ91D y se pesaron una vez secos. Estas muestras se sumergieron en 250 mL de agua destilada. Cada cierto tiempo las chapas se retiraron de la solución, se secaron con

papel absorbente y se volvieron a pesar. Esto se repitió periódicamente hasta alcanzar el máximo porcentaje de absorción de agua.

## 2.8 Análisis de las propiedades antibacteriales

Algunos de los recubrimientos estudiados en la presente Tesis presentan actividad antibacterial. Para analizar esta propiedad, se aplicó la técnica de Kirby-Bauer modificada (1966) [131]. En todos los casos, la actividad antibacteriana fue evaluada contra la bacteria Gram negativa *Escherichia coli*, la cual es responsable de un 6-23 % de las infecciones en implantes ortopédicos [69]. Para los ensayos la bacteria *E. coli* ATCC 25922 fue cultivada en Caldo Trypticase Soja (TSB, Biokar Diagnostics) suplementado con glicerol al 20% v/v (Biopack Argentina). Se preparó una suspensión de  $10^7$  células/mL en buffer de fosfato salino (SBF). Un mL de esta suspensión se adicionó a 25 mL de Agar Trypticase Soja (BK, Biokar Diagnostic, Beauvais, France) fundido y enfriado a 43 °C y posteriormente colocados en cajas de Petri. Los electrodos y/o chapas fueron incubados a 35 °C durante 24 h, obteniéndose el diámetro de la zona de inhibición (sin crecimiento de la cepa bacteriana) en mm. La Figura 2.12 muestra un ensayo antibacterial donde dos de los sustratos no presentaron actividad antibacterial mientras que otros dos sí produjeron halo de inhibición. Para evaluar la actividad antimicrobiana de los polvos PPyAgNPs1 y PPyAgNPs2, 0,01 g de los mismos fueron colocados en suspensión en 10 mL de Ringer. Luego de solidificado el medio de cultivo, se realizaron en el agar pocillos de 5 mm de diámetro con pipetas de vidrio estériles tipo Pasteur y se llenaron con 45 µL de cada solución. Las placas fueron colocadas a 4 °C durante 2 h para permitir la difusión de las soluciones en el agar y posteriormente se incubaron a 35 °C durante 24 h. Todos los ensayos se realizaron por triplicado y los controles se efectuaron tanto para las muestras recubiertas como para el sustrato desnudo.

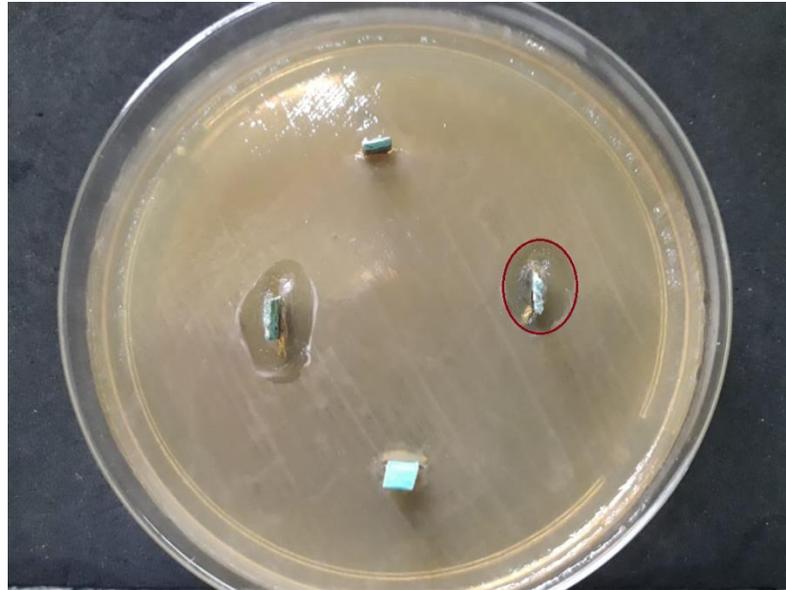


Figura 2.12. Fotografía de un ensayo antibacterial.



# **Capítulo III**

**Inhibidores de la  
corrosión para la  
aleación de Mg AZ91D en  
solución de Ringer**



---

## Capítulo III

# Inhibidores de la corrosión para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer

---

### 3.1 Introducción

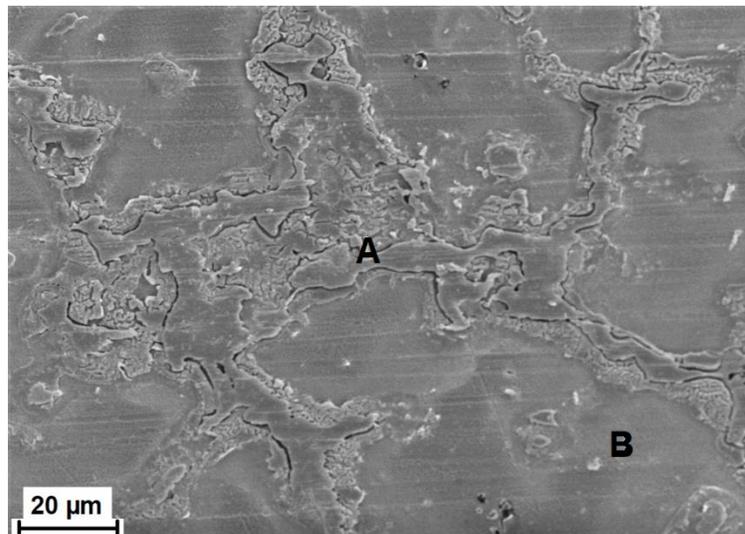
Como fue mencionado en el capítulo introductorio, entre los diferentes métodos utilizados para disminuir la velocidad de corrosión de materiales metálicos en ambientes corrosivos, el uso de inhibidores es una alternativa práctica y económica [49]. Existen tres tipos de inhibidores clasificados de acuerdo al mecanismo a través del cual actúan: pasivación, adsorción y precipitación. Los inhibidores por pasivación y adsorción suelen tener baja eficiencia anticorrosiva para el Mg y sus aleaciones por ser materiales con alta tendencia hacia la oxidación [49]. Por otra parte, es importante el empleo de sustancias no tóxicas y ambientalmente amigables como inhibidoras de la corrosión. En particular, para las aleaciones de Mg se han estudiado varios inhibidores ecoamigables como estearatos, salicilato de sodio y fosfato de cerio [53,132-134]. El efecto inhibitorio de algunos compuestos, como el del ácido poliaspártico, se atribuye a la formación de quelatos entre el anión inhibidor y el  $Mg^{2+}$  que proviene de la disolución del metal [53]. Estos quelatos se adsorben en la superficie del material formando una capa que lo protege de la corrosión [132,135]. Por otro lado, se ha reportado una base de Schiff como compuesto inhibidor de la corrosión para la aleación de Mg AZ31, cuyo mecanismo de protección se basa en la adsorción física del mismo en la superficie del metal [136]. Algunos otros inhibidores, como el salicilato de sodio y las sales de cerio, actúan mediante la formación de una película sobre la superficie del metal [134,137]. También se ha reportado que las características inhibidoras de algunos compuestos dependen de la concentración de los mismos [53,134], incluso, el empleo de una concentración no adecuada podría producir el efecto contrario y favorecer la corrosión del material metálico [138].

Como se mencionó en el Capítulo I, el objetivo de este trabajo es la generación de recubrimientos protectores sobre una aleación de Mg. Con la finalidad de obtener conocimiento general sobre inhibidores de la corrosión para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a 37 °C y, a su vez, seleccionar electrolitos y aditivos adecuados para la formación de películas, se decidió evaluar el comportamiento anticorrosivo de varios compuestos biocompatibles. Se estudió el efecto inhibidor de la corrosión de los siguientes compuestos: nitrato de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ), ácido cítrico ( $\text{H}_3\text{Cit}$ ), ácido ascórbico (HAsc), citrato de sodio (NaCit) y tartrato de sodio (NaTar). Para ello se emplearon técnicas electroquímicas como polarizaciones anódicas, polarización potenciodinámica de Tafel y seguimiento de PCA. Además, para algunos casos se realizaron análisis SEM/EDX de las superficies expuestas al ambiente corrosivo y análisis de concentración de Mg en solución de Ringer.

## **3.2 Resultados**

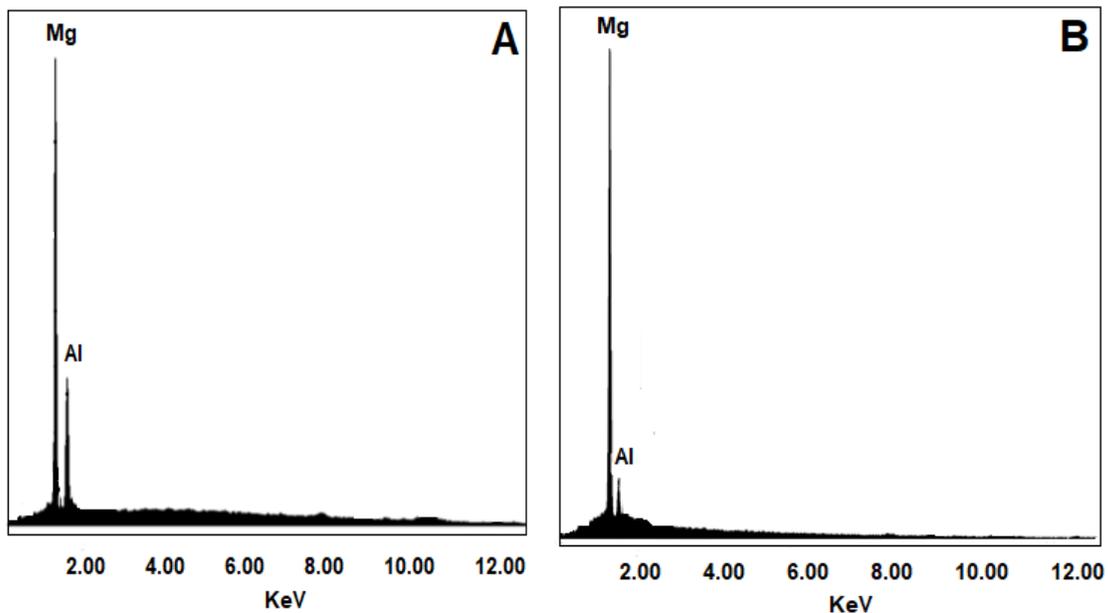
### **3.2.1 Análisis de la microestructura de la aleación de Mg AZ91D**

El proceso corrosivo de una aleación está condicionado por su morfología. La Figura 3.1 muestra una imagen SEM de la aleación de Mg AZ91D luego de haber sido sometida a un tratamiento para revelar su microestructura (Sección 2.4.1.1 del Capítulo II). Se pueden distinguir dos zonas diferentes, una de ellas más oscura y predominante, y la otra clara y brillante. La zona oscura corresponde a la llamada fase  $\alpha$  que es la matriz de la aleación, una solución sólida de Mg con Al disuelto. La zona más clara corresponde a la fase  $\beta$  constituida por el compuesto intermetálico  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  [20]. Debido a su mayor concentración de Al, la fase  $\beta$  es más noble que la fase  $\alpha$ . Esta diferencia de potencial es la responsable de la formación de microceldas galvánicas que producen la corrosión del material.



**Figura 3.1.** Micrografía SEM de la superficie de la aleación de Mg AZ91D luego de 60 s de inmersión en Nital.

Los espectros EDX obtenidos en las zonas A y B de la superficie de la aleación se muestran en la Figura 3.2. Los mismos verifican que ambas fases difieren en su composición de manera cuantitativa. Ambas contienen Mg y Al, pero la cantidad de Al es mayor en la zona A, que corresponde a la fase  $\beta$  de la aleación.

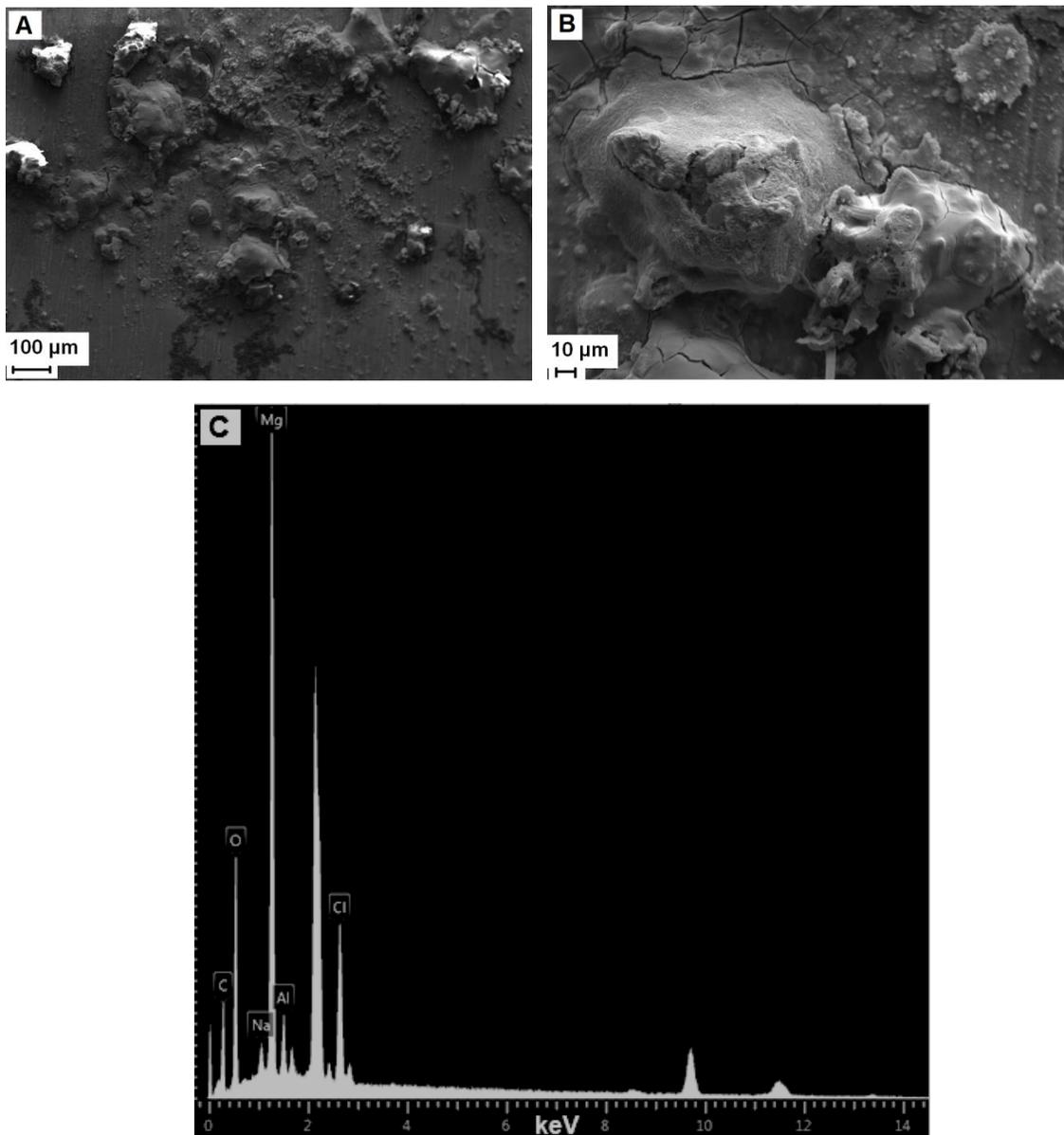


**Figura 3.2.** Espectros EDX de las zonas A y B indicadas en la Figura 3.1 [139].

### 3.2.2 Análisis de la superficie de la aleación de Mg AZ91D luego de su inmersión en solución de Ringer

Como fue mencionado, el presente trabajo de Tesis fue realizado utilizando solución de Ringer como ambiente corrosivo. Con la finalidad de analizar la superficie de la aleación de Mg AZ91D luego de ser expuesta a la solución de Ringer se emplearon las técnicas SEM y EDX. La Figura 3.3 muestra la micrografía de la superficie de la aleación luego de su inmersión a 37 °C durante 5 h y el respectivo análisis EDX. Se observa la formación de una película agrietada de productos de corrosión y algunas estructuras sobre la misma. El análisis composicional verifica la presencia de Mg y Al, pertenecientes a la aleación. También se observa la señal de Cl, el cual podría estar presente debido a la formación de  $MgCl_2$  como producto de corrosión, según se detalló en la sección 1.4 del primer capítulo.

Luego de 5 h de inmersión del sustrato en solución de Ringer a 37 °C se analizó la concentración de Mg liberada en la misma, arrojando un valor de  $3,90 \pm 0,10$  mg/L.



**Figura 3.3** Micrografías SEM y análisis EDX de la superficie de la aleación de Mg AZ91D luego de su inmersión en solución de Ringer a 37 °C durante 5 h: (A) 200 X, (B) 1000 X y (C) análisis EDX.

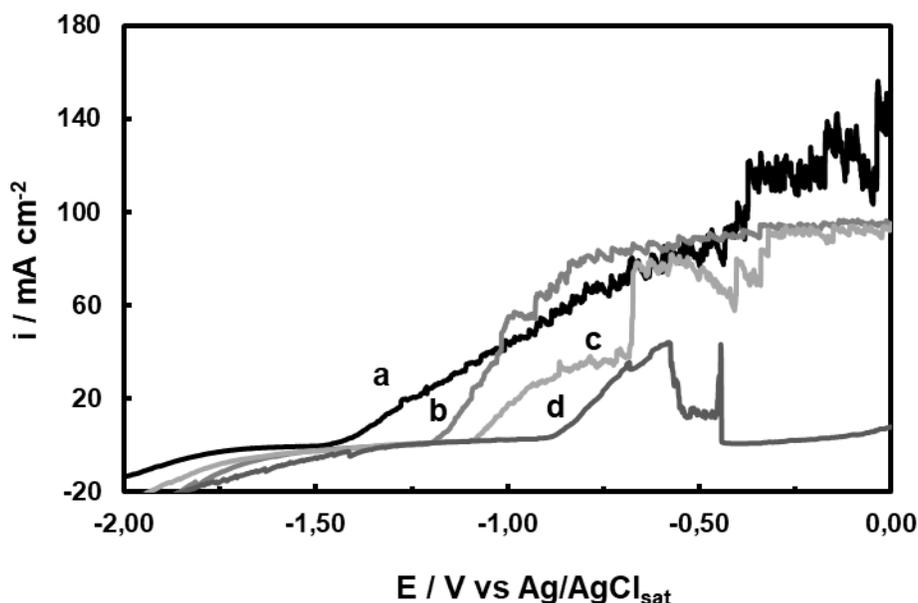
### 3.2.3 Estudios de la inhibición de la corrosión

Los ensayos electroquímicos para la evaluación del efecto inhibitorio de los compuestos estudiados se realizaron en solución de Ringer a 37 °C en ausencia (blanco) y presencia de los inhibidores. En todos los casos se utilizó como electrodo de trabajo a la aleación de Mg AZ91D sin recubrir. Como se mencionó más arriba,

la elección de los compuestos a ser evaluados fue realizada considerando que todos ellos son biocompatibles y que pueden ser utilizados ya sea como electrolito base o como aditivos para la generación de películas protectoras.

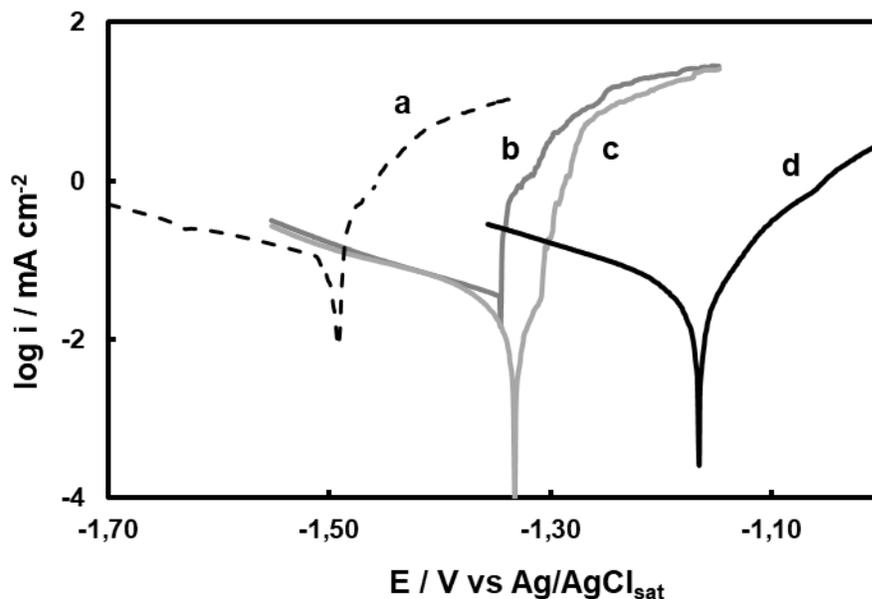
### 3.2.3.1 Nitrato de Cerio

Las sales de cerio como inhibidores inorgánicos de la corrosión para aleaciones de Mg han sido ampliamente estudiadas. Se conoce que el mecanismo de inhibición consiste en la precipitación de óxidos e hidróxidos de cerio sobre los sitios catódicos de la superficie del material bloqueando o reduciendo la velocidad de las reacciones catódicas [91,137]. Con el objetivo de comprobar si el  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  posee efecto inhibitorio de la corrosión para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer, se realizaron polarizaciones anódicas en presencia de diferentes concentraciones del compuesto: 5, 10 y 50 mM (Figura 3.4). Como se puede observar, todas las curvas obtenidas en presencia de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  muestran un corrimiento del potencial al cual se produce un aumento de la densidad de corriente hacia valores más nobles con respecto al blanco, indicando un retraso en la disolución del sustrato. Además, a mayor concentración de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  mayor es el corrimiento de dicho potencial. Una concentración de 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (curva d) produce el mayor corrimiento respecto a la polarización realizada para el blanco (curva a), siendo de alrededor de 0,60 V.



**Figura 3.4.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ : (a)  $0 \text{ mM}$  (blanco),  $\text{pH} = 6,20$  (b)  $5 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 5,92$  (c)  $10 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 5,49$  y (d)  $50 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 4,52$ .

La Figura 3.5 muestra las curvas de polarización de Tafel para la aleación en solución de Ringer con las diferentes concentraciones de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . La Tabla 3.1 presenta los valores de los parámetros de Tafel obtenidos a partir de las curvas. Se puede observar que en presencia de  $50 \text{ mM}$   $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  la velocidad de corrosión del sustrato disminuye a la mitad respecto del blanco, mientras que el  $E_{\text{corr}}$  se desplaza aproximadamente  $0,300 \text{ V}$ , indicando un proceso inhibitorio de la corrosión. Estos resultados coinciden con los obtenidos anteriormente y sugieren que a mayor disponibilidad del inhibidor, mayor cantidad de compuestos precipitará sobre los sitios catódicos y en consecuencia existirá un mayor bloqueo de los mismos.



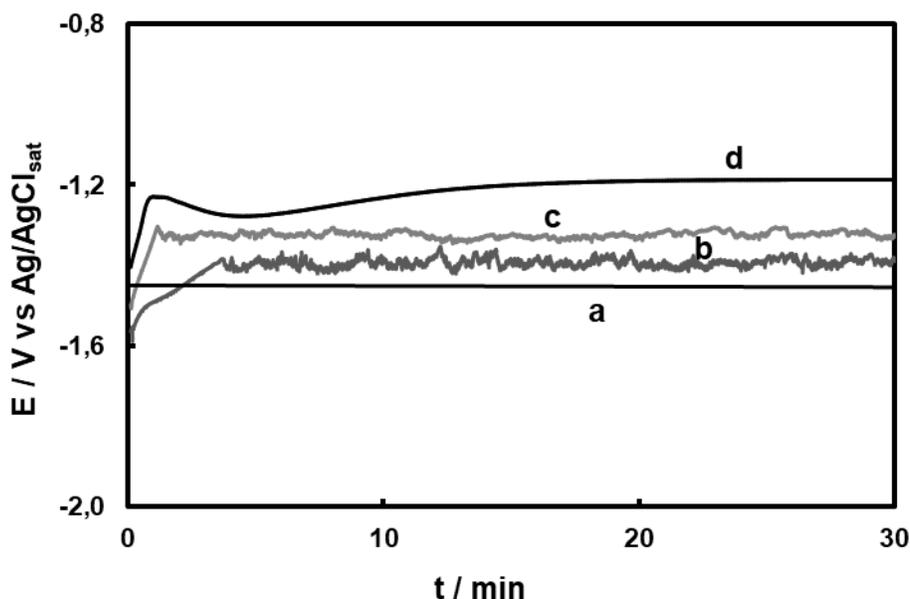
**Figura 3.5.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ : (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 5 mM, pH= 5,92 (c) 10 mM, pH= 5,49 y (d) 50 mM, pH= 4,52.

**Tabla 3.1.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir en solución de Ringer con diferentes concentraciones de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Solución de Ringer con	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{mA cm}^{-2}$	$B_a / \text{V dec}^{-1}$	$B_c / \text{V dec}^{-1}$
Blanco	$-1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0050$	0,045	- 0,293
5 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$-1,448 \pm 0,036$	$0,0926 \pm 0,0061$	0,092	- 0,250
10 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$-1,380 \pm 0,029$	$0,0467 \pm 0,0013$	0,056	- 0,232
50 mM $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	$-1,176 \pm 0,068$	$0,0476 \pm 0,0029$	0,092	- 0,231

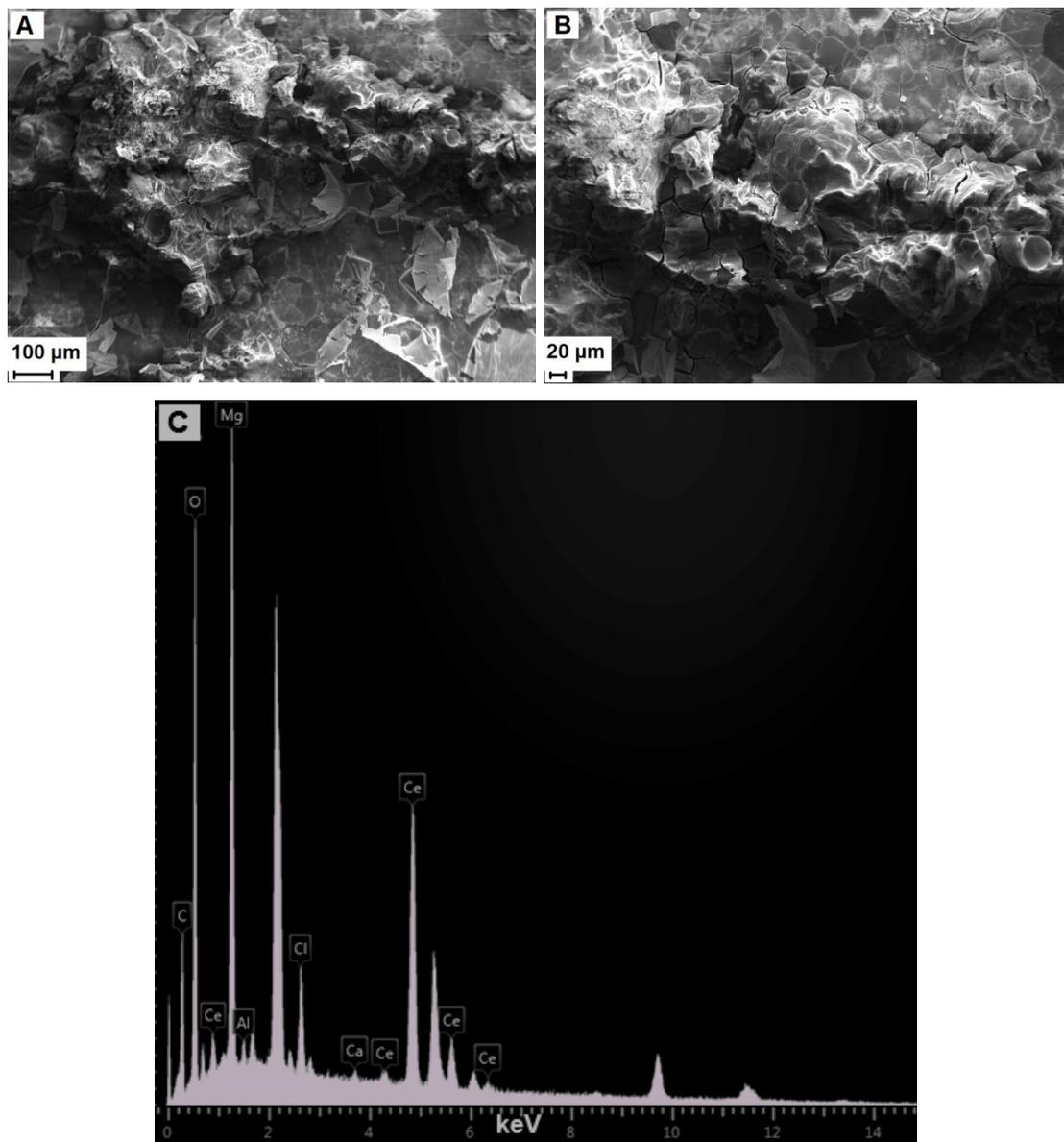
El seguimiento del PCA para el sustrato en solución de Ringer en presencia y ausencia del inhibidor se presenta en la Figura 3.6. El mismo se realizó durante 30 min para evitar un deterioro importante de los electrodos. Se observan potenciales ligeramente más positivos cuando el  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  se encuentra en

solución. Entre las concentraciones analizadas, la de 50 mM (curva d) muestra la mayor diferencia respecto del blanco, lo que sugiere una inhibición mayor en comparación con las demás concentraciones.



**Figura 3.6.** Evolución del PCA para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a 37 °C con diferentes concentraciones de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 5 mM, pH= 5,92 (c) 10 mM, pH= 5,49 y (d) 50 mM, pH= 4,52.

Considerando que una concentración de 50 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en solución de Ringer mostró un significativo efecto inhibitorio de la corrosión para la aleación de Mg, se decidió analizar la superficie del sustrato luego de su inmersión. La Figura 3.7 presenta la imagen SEM del electrodo luego de ser expuesto durante 5 h a la solución de Ringer conteniendo 50 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Se pueden distinguir depósitos sobre la superficie del sustrato, donde el EDX confirma la presencia de Ce. De esta manera se verifica que el Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> actúa como inhibidor de la corrosión para la aleación de Mg AZ91D en solución fisiológica simulada mediante la precipitación de compuestos de cerio sobre la superficie del sustrato.

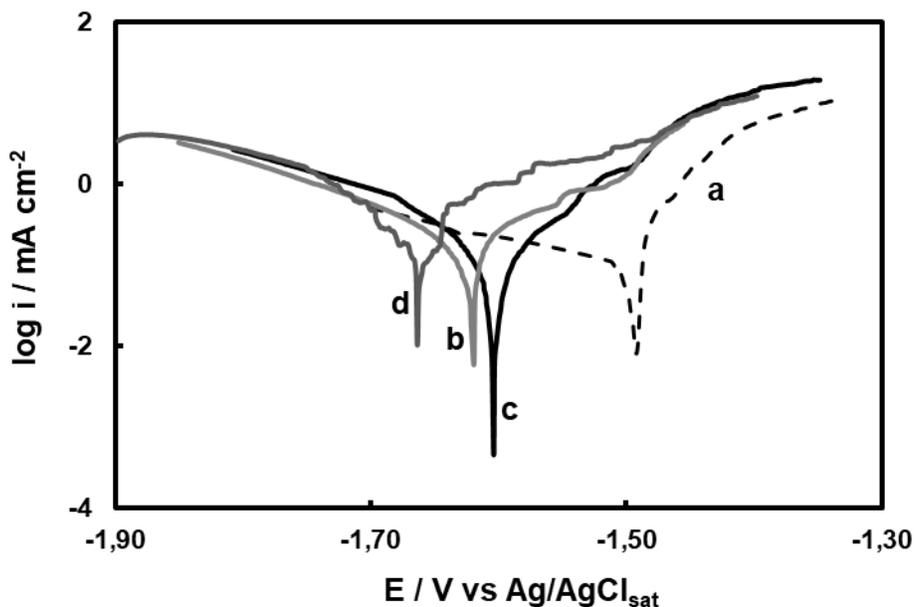


**Figura 3.7.** Micrografías SEM y análisis EDX de la superficie de la aleación de Mg AZ91D luego de su inmersión en solución de Ringer con 50 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 37 °C durante 5 h: (A) 200 X, (B) 400 X y (C) análisis EDX.

Se determinó la concentración de Mg liberada en solución de Ringer para un electrodo de Mg AZ91D sumergido durante 5 h en solución de Ringer con 50 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Se obtuvo un valor de  $0,81 \pm 0,01$  mg/L el cual se encuentra por debajo de los 3,90 mg/L obtenidos para la aleación sumergida sin inhibidor. Este resultado verifica el retraso en la disolución del sustrato.

### 3.2.3.2 Ácido cítrico (H<sub>3</sub>Cit)

El ácido cítrico ha sido reportado como inhibidor de la corrosión para el aluminio y el acero [141,142]. La Figura 3.8 muestra las curvas de polarización de Tafel obtenidas en Ringer y la Tabla 3.2 presenta los valores obtenidos para los diferentes parámetros. Se observa que para ninguna de las concentraciones de H<sub>3</sub>Cit en solución de Ringer la velocidad de corrosión de la aleación disminuye, incluso se puede observar un aumento de la misma. Según Kardas y col. el ácido cítrico es un compuesto inhibidor de la corrosión del aluminio en solución de NaCl cuyo mecanismo de protección se basa en la adsorción del compuesto en la superficie del metal [100]. Como se mencionó anteriormente, los inhibidores por adsorción tienen baja eficiencia para las aleaciones de Mg. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante el método de Tafel, podría suponerse que el inhibidor se ha adsorbido en la superficie del sustrato pero no lo ha cubierto por completo [143]. De esta manera, se produce la formación de celdas galvánicas que pueden inducir la degradación del sustrato.

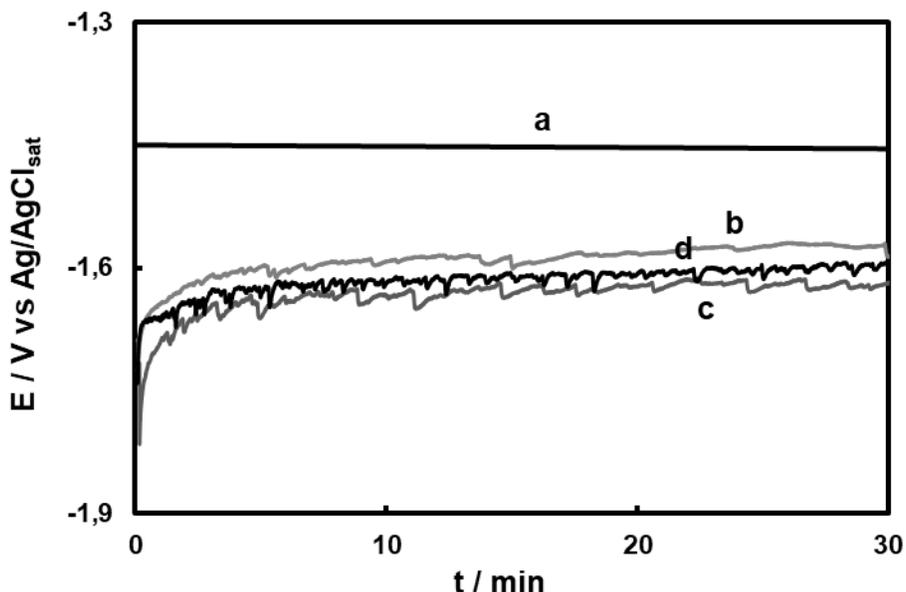


**Figura 3.8.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a 0,001 V s<sup>-1</sup> para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a 37 °C con diferentes concentraciones de H<sub>3</sub>Cit: (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 5 mM, pH= 2,84, (c) 10 mM, pH= 2,10 y (d) 15 mM, pH= 1,97.

**Tabla 3.2.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir en solución de Ringer con diferentes concentraciones de H<sub>3</sub>Cit. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Solución de Ringer con	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/mA\ cm^{-2}$	$B_a/V\ dec^{-1}$	$B_c/V\ dec^{-1}$
blanco	$-1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0050$	0,045	- 0,293
5 mM H <sub>3</sub> Cit	$-1,627 \pm 0,035$	$0,1935 \pm 0,0280$	0,146	- 0,158
10 mM H <sub>3</sub> Cit	$-1,601 \pm 0,026$	$0,1276 \pm 0,0117$	0,087	- 0,114
15 mM H <sub>3</sub> Cit	$-1,675 \pm 0,029$	$0,2826 \pm 0,0733$	0,139	- 0,102

Las curvas de seguimiento del PCA se muestran en la Figura 3.9. Se observa que la presencia de H<sub>3</sub>Cit provoca un corrimiento hacia valores más negativos de potencial respecto del blanco, coincidiendo con los resultados obtenidos mediante el método de Tafel. Las medidas electroquímicas sugieren que no existe inhibición de la corrosión para las concentraciones estudiadas. Entre ellas, podría considerarse que la de 10 mM es la menos agresiva para la aleación en solución de Ringer.



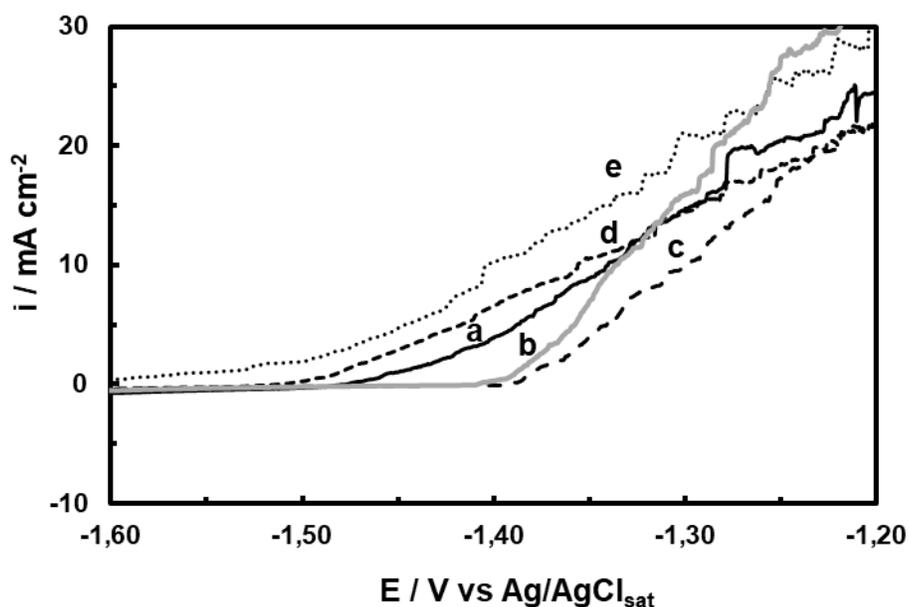
**Figura 3.9.** Evolución del PCA para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a 37 °C con diferentes concentraciones de H<sub>3</sub>Cit: (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 5 mM, pH= 2,84, (c) 10 mM, pH= 2,10 y (d) 15 mM, pH= 1,97.

### 3.2.3.3 Ácido ascórbico (HAsc)

El ácido ascórbico ha sido estudiado como inhibidor de la corrosión para aceros en ambientes tanto alcalinos como ácidos [105,106,138,144]. El mecanismo de inhibición considera la adsorción del HAsc y/o productos de oxidación del mismo sobre la superficie del material [105,144]. También se ha reportado para este inhibidor una fuerte dependencia entre su concentración y su capacidad inhibitoria [106,138,144]. Por ejemplo, Valek y col., sugieren que, dependiendo de la relación metal/ligando, el HAsc puede formar complejos solubles o insolubles con los iones Fe<sup>2+</sup> [106]. A mayor concentración, el compuesto comienza a formar quelatos solubles con los iones Fe<sup>2+</sup>, rompiendo la capa pasiva del material metálico y promoviendo la disolución del mismo [106,144].

La Figura 3.10 muestra los ensayos realizados para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer con diferentes cantidades del aditivo (1, 5, 10 y 15 mM) donde puede observarse un efecto similar al reportado en bibliografía [138]. En el intervalo

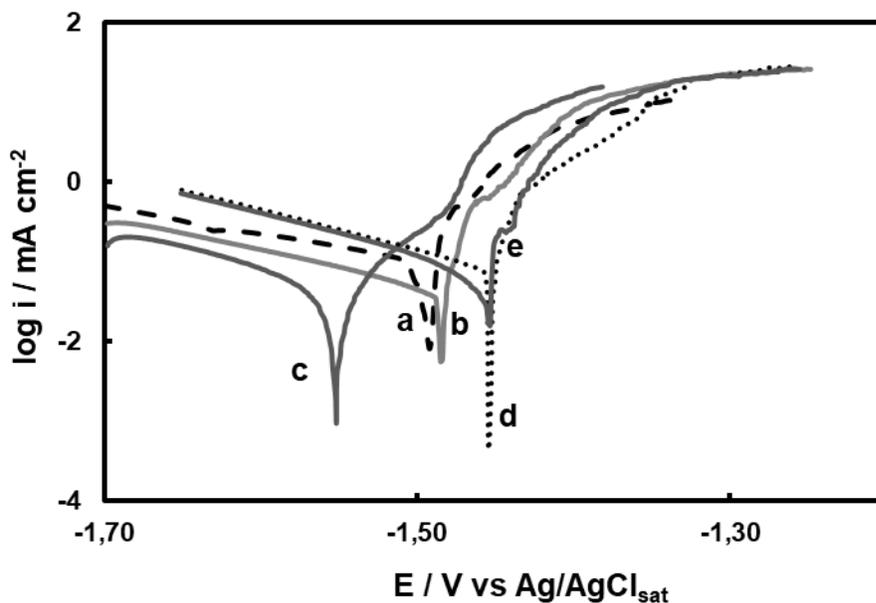
de concentraciones 1 - 5 mM el efecto inhibitorio aumenta, mientras que al adicionar 10 mM HAsc no se aprecia una reducción de la velocidad de corrosión de la aleación. Para una concentración de 15 mM HAsc, la disolución del sustrato es aún más rápida que el blanco. Así, el comportamiento inhibitorio de la corrosión del HAsc se define por el empleo de una concentración óptima por encima de la cual el efecto disminuye. En este caso, el mayor retraso de la disolución de la aleación en solución de Ringer corresponde a 5 mM HAsc (curva c), mostrando un corrimiento de potencial de aproximadamente 0,10 V.



**Figura 3.10.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de HAsc: (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 1 mM, pH= 3,47 (c) 5 mM, pH= 3,26 (d) 10 mM, pH= 3,07 y (e) 15 mM, pH= 2,92.

Las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel se presentan en la Figura 3.11 y la Tabla 3.3 presenta los parámetros calculados a partir de las mismas. Como se puede observar, no se produce un corrimiento significativo del valor de  $E_{\text{corr}}$  para ninguna de las concentraciones del inhibidor, sin embargo, en presencia de 5 mM HAsc se produce una disminución de la velocidad de corrosión de la aleación a casi la mitad de su valor en solución de Ringer. Esto indicaría que dentro

del intervalo de concentraciones estudiado, la de 5 mM sería la óptima condición bajo la cual el compuesto se adsorbe sobre la superficie bloqueando los sitios de reacción. Además se observa que concentraciones por encima de ésta producen un aumento de la velocidad de corrosión respecto del blanco, lo que podría estar asociado a la formación de quelatos solubles con los iones  $Mg^{2+}$ .

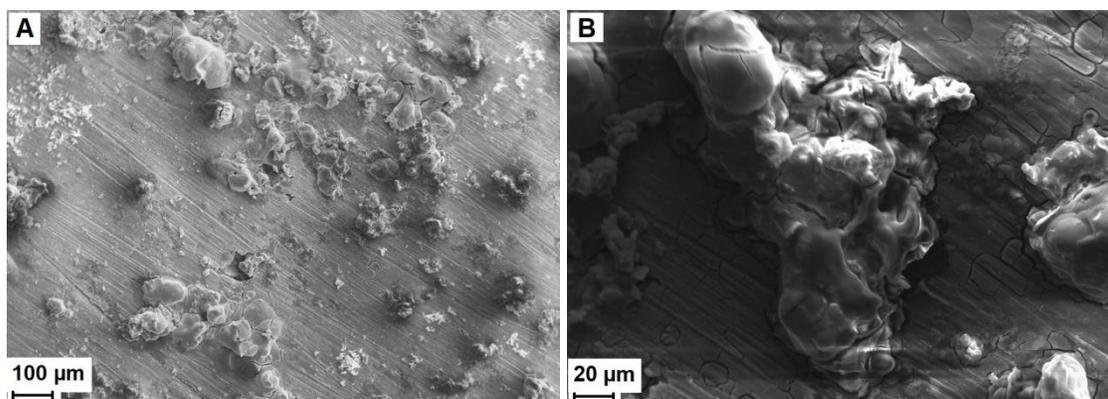


**Figura 3.11.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de HAsc: (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 1 mM, pH= 3,47 (c) 5 mM, pH= 3,26 (d) 10 mM, pH= 3,07 y (e) 15 mM, pH= 2,92.

**Tabla 3.3.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir en solución de Ringer con diferentes concentraciones de HAsc. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Solución de Ringer con	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/mA\ cm^{-2}$	$B_a/V\ dec^{-1}$	$B_c/V\ dec^{-1}$
blanco	$-1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0050$	0,045	- 0,293
1 mM HAsc	$-1,486 \pm 0,002$	$0,0923 \pm 0,0068$	0,087	- 0,234
5 mM HAsc	$-1,539 \pm 0,033$	$0,0502 \pm 0,0470$	0,052	- 0,236
10 mM HAsc	$-1,504 \pm 0,036$	$0,1458 \pm 0,0181$	0,086	- 0,198
15 mM HAsc	$-1,583 \pm 0,019$	$0,3347 \pm 0,0118$	0,146	- 0,188

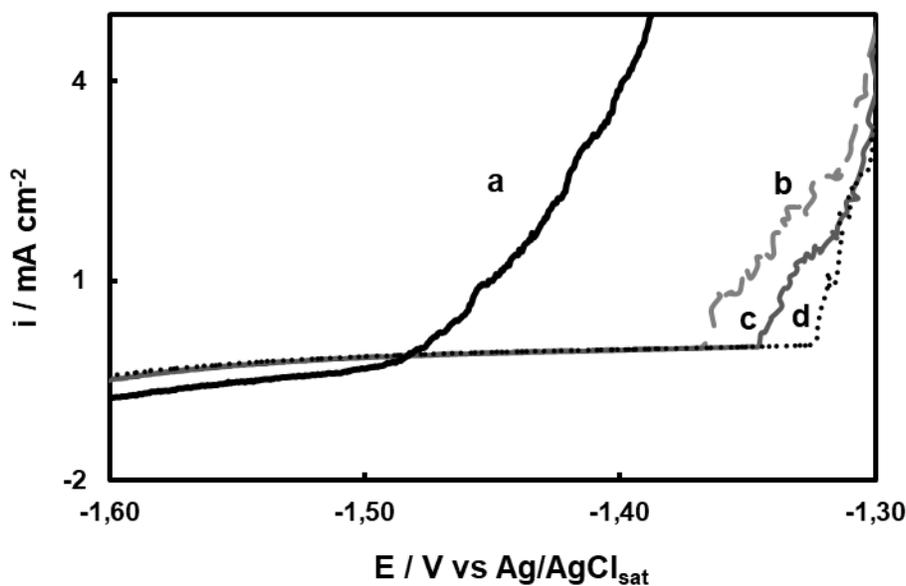
En la Figura 3.12 se presenta el análisis SEM de la muestra sumergida en presencia del inhibidor durante 5 h. Se observan estructuras sobre la superficie del electrodo que corresponderían a productos de corrosión. Además, con el fin de verificar si una concentración de 5 mM HAsc en solución de Ringer tiene un efecto inhibitorio de la corrosión para la aleación en estudio se midió la concentración de Mg liberada luego de 5 h de inmersión, arrojando un valor de  $0,46 \pm 0,01$  mg/L, muy por debajo de aquella obtenida para la aleación sumergida en solución de Ringer en ausencia del inhibidor.



**Figura 3.12.** Micrografías SEM y análisis EDX de la superficie de la aleación de Mg AZ91D luego de su inmersión en solución de Ringer con 5 mM HAsc a 37 °C durante 5 h: (A) 200 X, (B) 1000 X.

### 3.2.3.4 Citrato de sodio (NaCit)

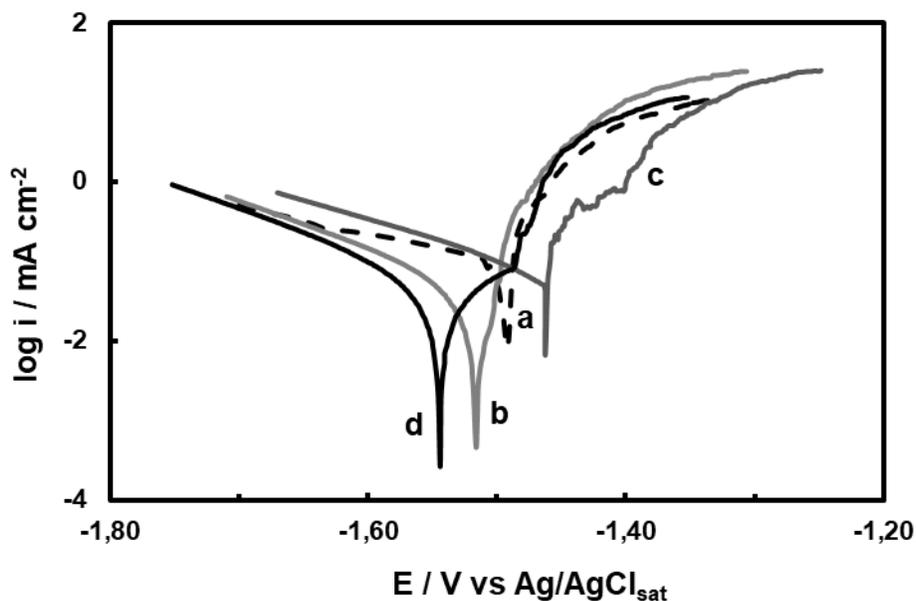
El citrato de sodio ha sido estudiado como inhibidor de la corrosión para el acero al carbono en diferentes medios [145-147]. Nuevamente, el efecto inhibidor de este compuesto se relaciona con la adsorción del mismo sobre la superficie del sustrato formando una película protectora. Se ha reportado que su acción depende de las condiciones en las que se encuentre la capa pasiva de la aleación, pudiendo actuar también como activador de la corrosión [148]. El mismo procedimiento empleado con los compuestos anteriores se aplicó para este caso. Como se puede observar en la Figura 3.13, para las concentraciones analizadas, 5, 10 y 15 mM, el aumento de la concentración de NaCit en la solución de Ringer se corresponde con un aumento en el efecto inhibidor, siendo 15 mM la concentración más efectiva. Esta última muestra un corrimiento del potencial de inicio de la disolución de aproximadamente 0,15 V respecto del blanco (curva d).



**Figura 3.13.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a  $37^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de NaCit: (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 5 mM, pH= 8,94, (c) 10 mM, pH= 9,34 y (d) 15 mM, pH= 9,60.

La Figura 3.14 muestra las curvas de polarización de Tafel. De los datos de la Tabla 3.4 se puede deducir que a mayor concentración del compuesto NaCit,

mayor efecto inhibitorio se obtiene, siendo 15 mM la concentración más efectiva en el intervalo analizado. Podría inferirse que, dentro del intervalo de concentraciones estudiado, a mayor disponibilidad del compuesto, mayor probabilidad de que la superficie del sustrato se cubra con una película protectora.



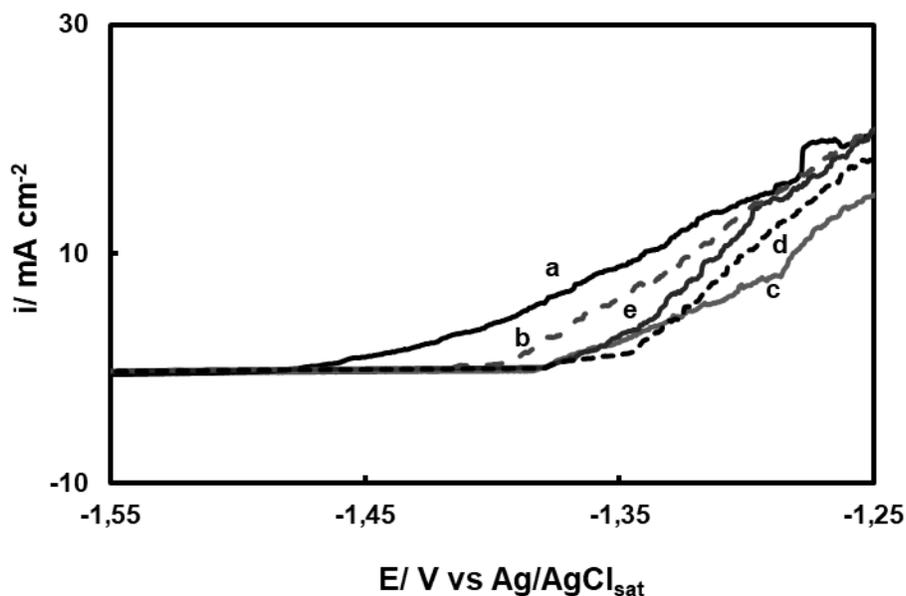
**Figura 3.14.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de NaCit: (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 5 mM, pH= 8,94, (c) 10 mM, pH= 9,34 y (d) 15 mM, pH= 9,60.

**Tabla 3.4.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir en solución de Ringer con diferentes concentraciones de NaCit. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Solución de Ringer con	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{mA cm}^{-2}$	$B_a / \text{V dec}^{-1}$	$B_c / \text{V dec}^{-1}$
blanco	$-1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0050$	0,045	- 0,293
5 mM NaCit	$-1,561 \pm 0,022$	$0,0725 \pm 0,0028$	0,072	- 0,130
10 mM NaCit	$-1,463 \pm 0,022$	$0,0628 \pm 0,0045$	0,049	- 0,176
15 mM NaCit	$-1,528 \pm 0,014$	$0,0335 \pm 0,0042$	0,049	- 0,149

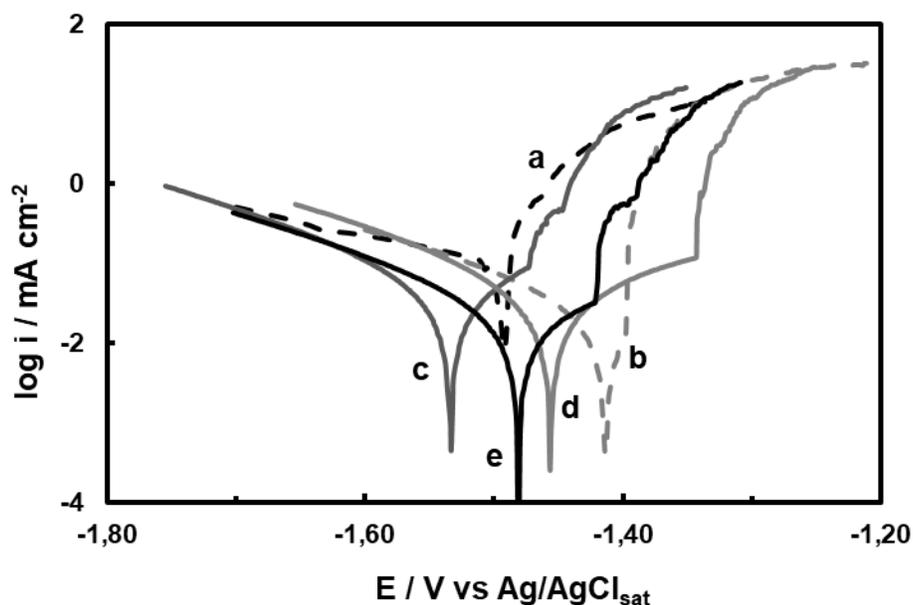
### 3.2.3.5 Tartrato de sodio (NaTar)

El último de los aditivos estudiados fue el tartrato de sodio. Este compuesto ha sido evaluado por otros autores como inhibidor de la corrosión para el acero al carbono en soluciones que contienen  $\text{Cl}^-$  [104]. Se concluye que el NaTar presenta un efecto inhibitor debido a la adsorción competitiva entre el ion tartrato y el ión  $\text{Cl}^-$  sobre la superficie del metal. Los resultados obtenidos al analizar el efecto inhibitor de 10, 20, 30 y 40 mM NaTar en solución de Ringer para la aleación de Mg AZ91D se presentan en la Figura 3.15. Se observa que una concentración de 10 mM NaTar produce un ligero corrimiento del potencial de inicio de la disolución con respecto al blanco. Al aumentar la concentración del inhibidor se logra un efecto algo mayor, aunque no se ven diferencias apreciables para las concentraciones 20, 30 y 40 mM NaTar. Por lo que en este caso, por cuestiones de costo, se considera que la concentración más efectiva para inhibir la corrosión de la aleación de Mg AZ91D en Ringer es 20 mM NaTar, cuya curva muestra un corrimiento aproximado de 0,10 V respecto del blanco.



**Figura 3.15.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de NaTar: (a) 0 mM (blanco),  $\text{pH}= 6,20$  (b) 10 mM,  $\text{pH}= 7,17$  (c) 20 mM,  $\text{pH}= 7,82$ , (d) 30 mM,  $\text{pH}= 8,15$  y (e) 40 mM,  $\text{pH}= 8,36$ .

La Figura 3.16 y la Tabla 3.5 muestran las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel y los parámetros calculados a partir de las mismas. Se observa que una concentración de 10 mM NaTar no logra disminuir la velocidad de corrosión del sustrato respecto del blanco, mientras que, en concordancia con lo obtenido mediante polarizaciones anódicas, las concentraciones de 20, 30 y 40 mM NaTar disminuyen el valor de  $i_{corr}$  en proporciones similares. Shahrabi y col. estudiaron el efecto inhibitor de la corrosión del KNaTar para una aleación de aluminio [140]. Los autores proponen que la adsorción del compuesto sobre la superficie es de naturaleza física, formando una película que retarda tanto la disolución del sustrato como la velocidad de las reacciones catódicas. En este caso, podría considerarse que la concentración más baja no aporta la cantidad de compuesto suficiente para que su adsorción sobre la superficie sea capaz de inhibir el proceso de corrosión. Luego, quizás en presencia de 20 mM NaTar, la adsorción en la superficie del sustrato se satura, y el aumento en la concentración no produce un efecto inhibitor mayor.



**Figura 3.16.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  con diferentes concentraciones de NaTar: (a) 0 mM (blanco), pH= 6,20 (b) 10 mM, pH= 7,17 (c) 20 mM, pH= 7,82, (d) 30 mM, pH= 8,15 y (e) 40 mM, pH= 8,36.

**Tabla 3.5.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir en solución de Ringer con diferentes concentraciones de NaTar. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Solución de Ringer con	$E_{\text{corr}}/ \text{V}$	$i_{\text{corr}}/ \text{mA cm}^{-2}$	$B_a/ \text{V dec}^{-1}$	$B_c/ \text{V dec}^{-1}$
Blanco	$- 1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0050$	0,045	- 0,293
10 mM NaTar	$- 1,515 \pm 0,092$	$0,4152 \pm 0,0025$	0,192	- 0,152
20 mM NaTar	$- 1,505 \pm 0,041$	$0,0256 \pm 0,0041$	0,042	- 0,150
30 mM NaTar	$- 1,461 \pm 0,004$	$0,0254 \pm 0,0015$	0,168	- 0,119
40 mM NaTar	$- 1,472 \pm 0,032$	$0,0205 \pm 0,0096$	0,046	- 0,150

### 3.3 Conclusión

Se evaluó el efecto de varios compuestos como inhibidores de la corrosión para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer. Se encontró que varios de los compuestos estudiados retardaron en mayor o menor medida la disolución de la aleación en el ambiente corrosivo. Para cada uno de ellos existe una concentración óptima para la inhibición: 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 5 mM HAsc, 15 mM NaCit y 20 mM NaTar. El  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  actuaría como inhibidor de la corrosión mediante la precipitación de compuestos de cerio sobre los sitios catódicos de la superficie del sustrato. Por su parte, el HAsc formaría complejos con iones  $\text{Mg}^{2+}$  que, dependiendo de las condiciones dadas, serían solubles o insolubles. El NaCit y NaTar serían capaces de adsorberse sobre la superficie bloqueando sitios anódicos y/o catódicos.



# **Capítulo IV**

**Recubrimientos base cerio generados sobre la aleación de Mg AZ91D en presencia de diferentes aditivos**



## Capítulo IV

# Recubrimientos base cerio generados sobre la aleación de Mg AZ91D en presencia de diferentes aditivos

### 4.1 Introducción

Como se mencionó en el Capítulo I, con el objetivo de reducir la velocidad de degradación de las aleaciones de Mg y obtener materiales con buenas características para su uso como implantes de reparación ósea, se han desarrollado varios métodos de protección contra la corrosión. Entre ellos se destacan el empleo de materiales compuestos, los tratamientos térmicos, el uso de tierras raras como aleantes y la aplicación o generación de recubrimientos sobre la superficie del material metálico [149]. Entre los métodos para la generación de recubrimientos, los tratamientos de conversión son altamente efectivos debido a su bajo costo y fácil implementación en comparación con otros métodos [5,99]. Los elementos del grupo de tierras raras, y en particular el cerio, son ambientalmente amigables y biocompatibles, y sus compuestos como cloruros y nitratos son bien conocidos como inhibidores acuosos de la corrosión para aleaciones de Mg y Al [93,150,151]. Este efecto inhibitor es consecuencia de la generación de óxidos e hidróxidos de cerio insolubles sobre las superficies metálicas, ya que estos compuestos se depositan en los sitios catódicos bloqueando las reacciones de reducción o disminuyendo la velocidad de las mismas [91,95,137,152]. Por otro lado, se ha demostrado que el óxido de cerio no afecta la salud humana e incluso es utilizado en varias aplicaciones biomédicas [153]. La literatura reporta la generación de recubrimientos protectores a base de cerio sobre aleaciones de magnesio ya sea mediante simple inmersión o mediante la aplicación de técnicas electroquímicas [5,93,99,154].

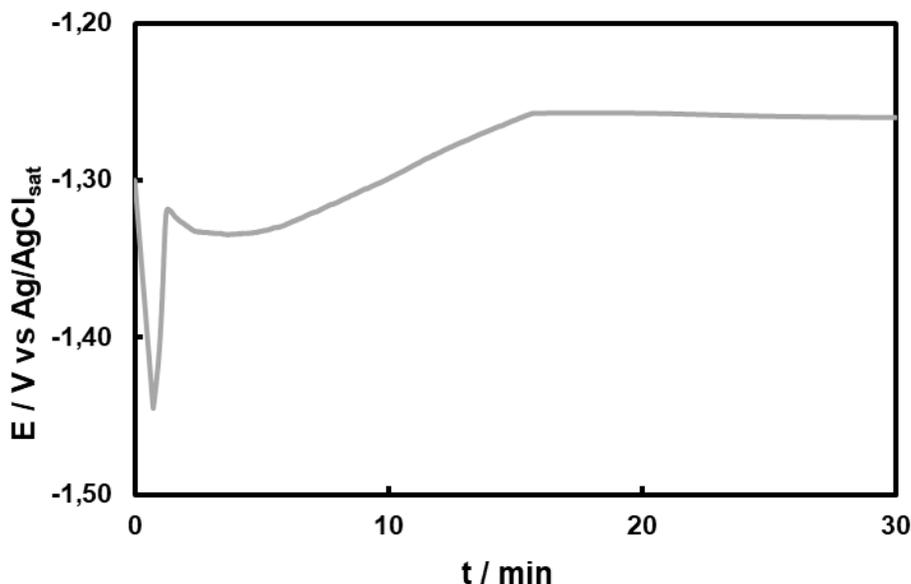
En el presente capítulo se exponen los resultados obtenidos acerca de la generación de recubrimientos de conversión a partir de soluciones de nitrato de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ) sobre la aleación de Mg AZ91D con el objetivo de incrementar su resistencia a la corrosión en solución de Ringer. Se evaluó el efecto de la temperatura de formación, del potencial aplicado y de la adición de aditivos a la solución de tratamiento (peróxido de hidrógeno, ácido cítrico, ácido ascórbico y citrato de sodio). Las propiedades anticorrosivas se evaluaron en solución de Ringer a 37 °C mediante técnicas de polarización potenciodinámica, medidas de potencial de circuito abierto (PCA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante técnicas SEM, EDX, XPS y XRD.

## **4.2 Resultados**

### **4.2.1 Formación de recubrimientos**

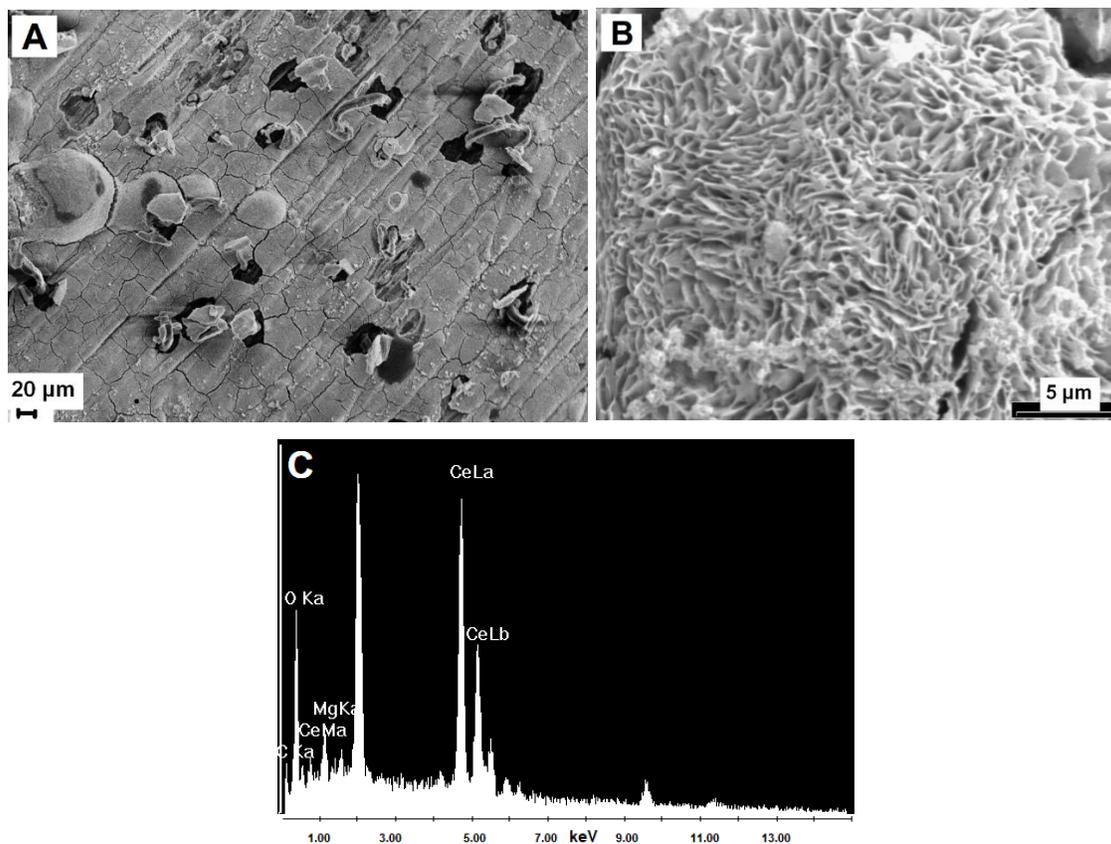
Con la finalidad de evaluar el efecto de la concentración de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  en la formación del recubrimiento sobre la aleación de Mg AZ91D, se comenzó sumergiendo el sustrato en soluciones 5, 10 y 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 20 °C. Luego de 30 min de tratamiento a PCA para todas las concentraciones evaluadas se obtienen recubrimientos no homogéneos que solo cubren parcialmente la superficie del sustrato. Se ha reportado que el aumento de la temperatura de la solución de tratamiento promueve la formación de películas más uniformes [155]. Por este motivo, se incrementó la temperatura de las soluciones a 50 °C. Luego de 30 min de inmersión del sustrato en las soluciones 5 y 10 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  no se obtuvieron películas uniformes. Sin embargo, mediante la inmersión durante 30 min en la solución 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 50 °C (pH= 4,7) se obtuvo una película blanca, que cubría completamente el electrodo aunque de baja adherencia a la superficie. La Figura 4.1 presenta la evolución del potencial con el tiempo para la aleación sumergida en la solución 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 50 °C. Durante los primeros segundos, se registra una caída del potencial, seguida de un incremento hacia valores más

positivos y una posterior estabilización. La caída inicial del potencial está asociada a la formación de óxidos e hidróxidos de magnesio y el posterior aumento corresponde a la generación del recubrimiento [91].



**Figura 4.1.** Evolución del PCA para la aleación de Mg AZ91D sumergida en solución 50 mM de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 50 °C, pH= 4,7.

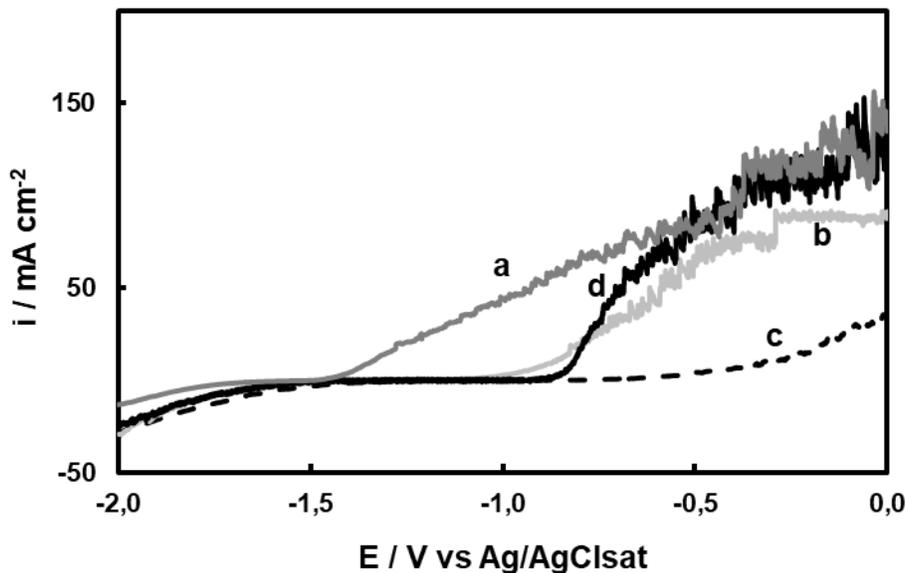
La Figura 4.2 muestra imágenes SEM de la superficie del recubrimiento formado mediante simple inmersión, mientras que el análisis EDX (Figura 4.2C) verifica la presencia de Ce y de Mg. Como se mencionó en el Capítulo I, el Mg forma parte de la película debido a la naturaleza del recubrimiento de conversión [56]. La película presenta una morfología agrietada (Figura 4.2A) la cual es típica de los recubrimientos de conversión base cerio. La formación de estas grietas se atribuye a diferentes fenómenos: a la deshidratación de la película luego de su generación, a la formación de burbujas de gas durante el tratamiento o a las tensiones que aparecen entre la película y la superficie del sustrato durante el secado [98,99,156,157]. A mayor magnificación (Figura 4.2B) se puede observar la rugosidad de la película. Esta morfología de fibras entrelazadas ha sido reportada por otros autores [154].



**Figura 4.2.** Micrografías SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con la película obtenida luego de 30 min de inmersión bajo condiciones de PCA en 50 mM de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 50 °C de magnificación: (A) 400 X, (B) 1000 X. (C) Espectro EDX obtenido de la superficie de la micrografía SEM.

Se ha reportado que la formación electroquímica de recubrimientos de conversión base cerio promueve el crecimiento de películas más protectoras que aquellas formadas por simple inmersión del sustrato [99]. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, la aplicación de un potencial induce una mayor velocidad para la formación de la película a partir de la producción de iones  $\text{OH}^-$ , los cuales como se presentó en el Capítulo I, son necesarios para la formación de la película base cerio [158]. Las características morfológicas y la capacidad protectora de las películas dependen del potencial aplicado para su formación [158]. Por este motivo y considerando los resultados obtenidos, se evaluó la formación de películas a partir de una solución 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 50 °C bajo condiciones potencioestáticas. Para ello, se aplicaron diferentes escalones de potencial desde - 0,50 V a - 0,60, - 0,75 y

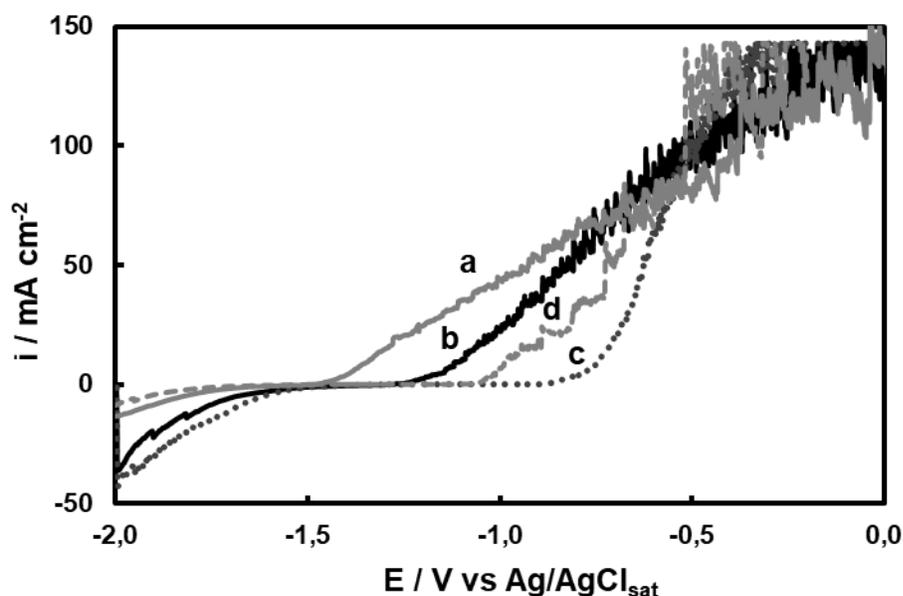
- 0,90 V. En todos ellos, la aplicación del potencia inicial tuvo una duración de 30 s mientras que el potencial final fue aplicado por 30 min. Este tipo de procedimiento se eligió en base a experiencias anteriores realizadas por el grupo con recubrimientos base cerio. Los sustratos tratados presentaron películas uniformes de color blanco con un mejor cubrimiento de la superficie en comparación con la película obtenida bajo condiciones de PCA en 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 50 °C durante 30 min. Con el objetivo de verificar el grado de protección otorgado al sustrato por estos recubrimientos, se realizaron las polarizaciones anódicas en solución de Ringer (Figura 4.3). La curva para la aleación desnuda muestra un proceso de disolución activa que comienza a - 1,48 V (Figura 4.3, curva a). Para el sustrato recubierto, se observa un corrimiento de este potencial hacia valores más positivos con respecto al del sustrato desnudo, lo que indica que la presencia de las películas retarda el proceso de disolución de la aleación. La mejora más significativa se observa para la película formada a partir del escalón a - 0,75 V (Figura 4.3, curva c), la cual exhibe el mayor corrimiento de potencial y a su vez las densidades de corriente más bajas en el intervalo de potencial aplicado. Por lo tanto, se optó por la electrosíntesis de recubrimientos a partir de soluciones 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a 50 °C aplicando el procedimiento potencioestático que involucra el escalón de - 0,50 V a - 0,75 V. Este recubrimiento base será llamado RCe.



**Figura 4.3.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con las películas obtenidas en  $50 \text{ mM}$  de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  aplicando un escalón desde  $-0,50 \text{ V}$  a: (b)  $-0,60 \text{ V}$ , (c)  $-0,75 \text{ V}$  y (d)  $-0,90 \text{ V}$ .

Se sabe que la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la solución de tratamiento contribuye a la generación de recubrimientos con mayor capacidad protectora debido a que el oxidante actúa como catalizador para la formación de la película [159,160]. Sin embargo, la cantidad de peróxido adicionada juega un papel importante en las características del recubrimiento generado, por lo que es fundamental hallar la concentración apropiada para la formación de una película protectora [159,160]. Se ha reportado que a medida que aumenta la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la solución de tratamiento, mejoran las propiedades anticorrosivas del recubrimiento base cerio formado. Sin embargo, existe una concentración límite de peróxido a partir de la cual las características protectoras de los recubrimientos empeoran [155,159,160]. Para evaluar este efecto, se adicionaron diferentes concentraciones de  $30\% \text{ v/v}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3, 6$  y  $12 \text{ mM}$ ) a la solución de tratamiento. Se formaron recubrimientos sobre la aleación de Mg AZ91D mediante la aplicación del escalón de  $-0,50$  a  $-0,75 \text{ V}$  durante  $30 \text{ min}$  en soluciones  $50 \text{ mM}$   $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . La Figura 4.4

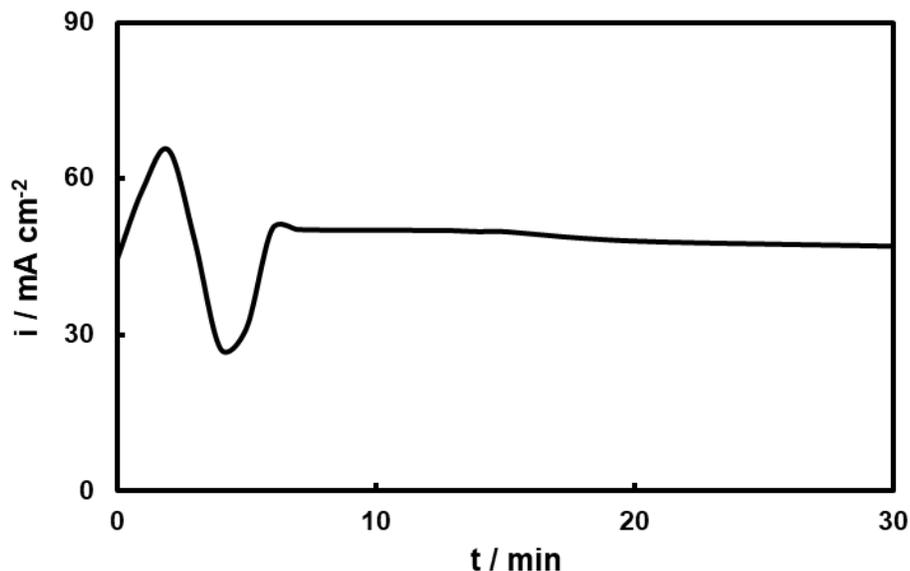
muestra las polarizaciones anódicas en Ringer para las películas formadas en presencia de diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se puede observar que la adición de 6 mM del oxidante a la solución base cerio conlleva a la formación de una película que retarda en mayor medida la disolución del sustrato. Además, luego de la formación de las películas se pudo observar que el recubrimiento más uniforme y que mejor cubría la superficie del electrodo era el obtenido a partir de la solución que contenía 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 50 °C (pH= 3,6).



**Figura 4.4.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ °C}$  para la aleación de Mg AZ91D sin recubrir (a) y recubierta con las películas formadas aplicando un escalón desde  $-0,50 \text{ V}$  a  $-0,75 \text{ V}$  durante 30 min en soluciones que contenían 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$ : (b) 3 mM pH=3,7, (c) 6 mM pH= 3,6 y (d) 12 mM pH= 3,3.

La Figura 4.5 muestra la curva cronoamperométrica obtenida durante la formación de esta película. Al finalizar el tratamiento, el electrodo presentó un recubrimiento color amarillo-anaranjado, el cual será llamado  $\text{RCe-H}_2\text{O}_2$ . La presencia del aditivo en la solución de tratamiento produce la oxidación de las especies  $\text{Ce}^{3+}$  provenientes de la sal a especies  $\text{Ce}^{4+}$ , favoreciendo la incorporación

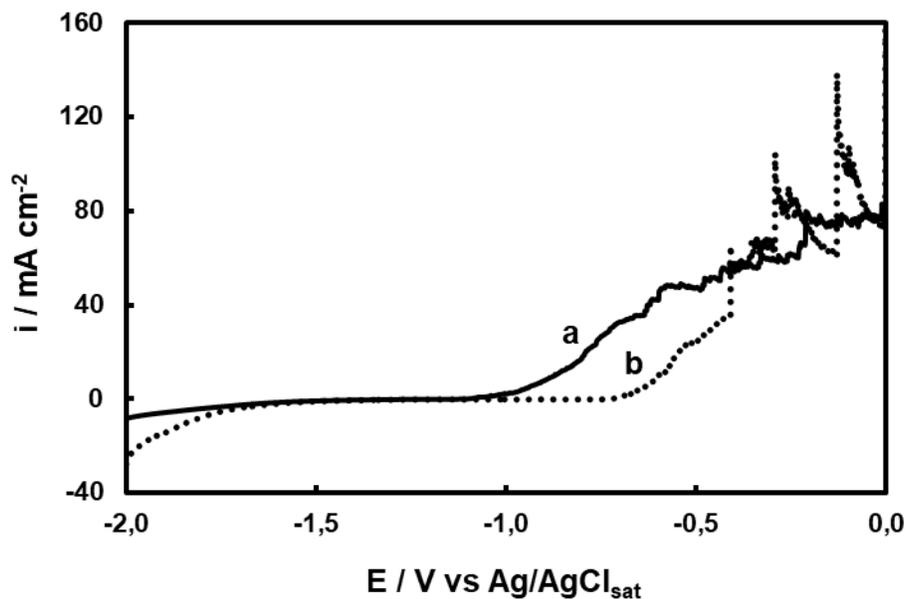
de éstas últimas en la película generada [160]. La coloración amarilla del recubrimiento está directamente relacionada con la presencia de especies  $Ce^{4+}$  [92].



**Figura 4.5.** Curva cronoamperométrica obtenida a -0,75 V para la aleación de Mg AZ91D sumergida en 50 mM  $Ce(NO_3)_3$  y 6 mM  $H_2O_2$  a 50 °C, pH= 3,6.

La Figura 4.6 compara las curvas de polarización anódica para las películas RCe y RCe- $H_2O_2$ . Se observa que la película formada en presencia del oxidante desplaza el inicio de la disolución del sustrato hacia valores más positivos en comparación con la película RCe.

Es importante destacar que la solución 50 mM  $Ce(NO_3)_3$  tiene un pH de 4,7 que disminuye a un valor de 3,6 cuando la solución contiene 6 mM  $H_2O_2$ . Como se presentó en el Capítulo 1, este cambio en el pH produce una modificación en el mecanismo de formación de los óxidos de cerio, donde el  $H_2O_2$  tiene una participación activa [97,161].



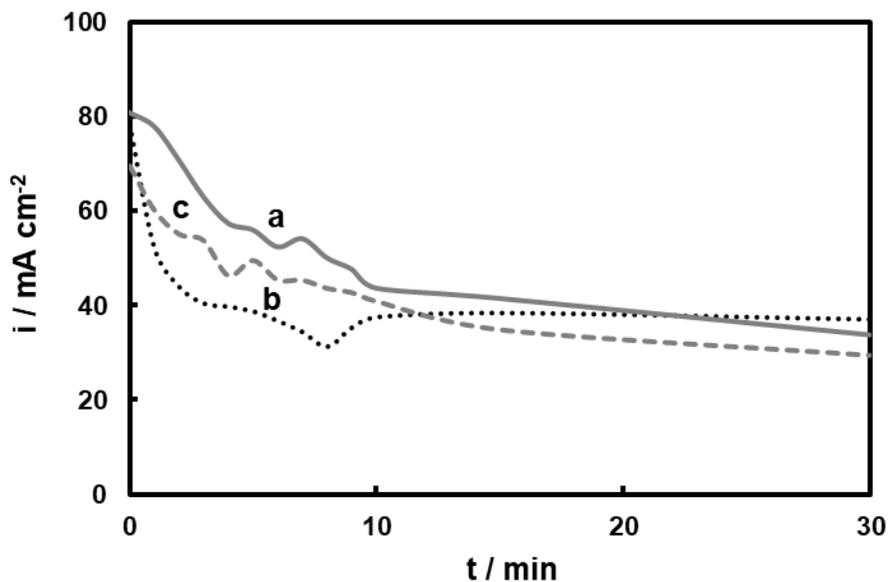
**Figura 4.6.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ °C}$  para la aleación de Mg AZ91D recubierta con las películas (a) RCe y (b) RCe- $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Hasta aquí se ha encontrado que la presencia del oxidante en el electrolito, la temperatura de formación y el potencial aplicado son parámetros que afectan a las propiedades de las películas formadas. Se observó que un aumento de la temperatura a  $50 \text{ °C}$ , la aplicación de un escalón desde  $-0,50 \text{ V}$  a  $-0,75 \text{ V}$  y la adición de  $6 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  conllevan a la formación de la película RCe- $\text{H}_2\text{O}_2$  que es adherente, de color anaranjado, que logra retardar la disolución del sustrato en solución de Ringer. Con el objetivo de incrementar la resistencia a la corrosión de la película RCe- $\text{H}_2\text{O}_2$  se estudió el efecto de la incorporación a la solución de tratamiento de distintos aditivos: ácido cítrico ( $\text{H}_3\text{Cit}$ ), ácido ascórbico (HAsc) y citrato de sodio ( $\text{NaCit}$ ). En el Capítulo III se analizó el efecto inhibitor de la corrosión de estos compuestos en solución de Ringer para la aleación de Mg AZ91D. Teniendo en cuenta el comportamiento inhibitor, se seleccionó la concentración óptima de cada uno de ellos para ser utilizado como aditivo en las soluciones de formación. Las concentraciones óptimas en cuanto a la inhibición del proceso de corrosión de la aleación en el medio corrosivo son las siguientes:  $10 \text{ mM}$

en el caso de H<sub>3</sub>Cit, 5 mM para HAsc y 15 mM para NaCit. Las películas entonces fueron generadas aplicando un escalón de potencial desde - 0,50 V a - 0,75 V durante 30 min a 50 °C. Las soluciones de tratamiento empleadas contenían 50 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y:

- 10 mM de H<sub>3</sub>Cit, pH 1,45. Este recubrimiento será nombrado RCe-H<sub>3</sub>Cit.
- 5 mM de HAsc, pH 2,80. Este recubrimiento será nombrado RCe-HAsc.
- 15 mM de NaCit, pH 3,26. Este recubrimiento será nombrado RCe-NaCit.

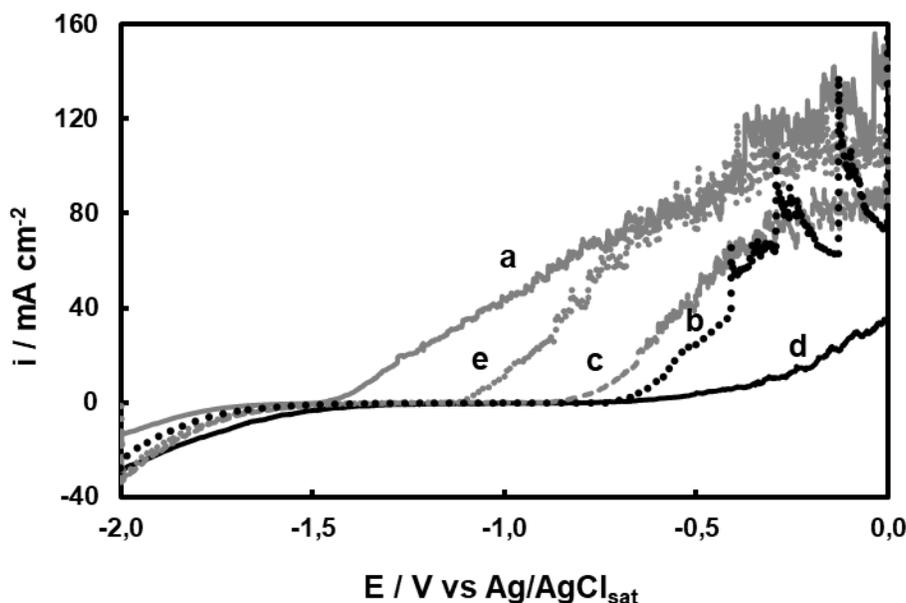
La Figura 4.7 presenta las curvas cronoamperométricas obtenidas durante la formación de cada uno de los recubrimientos base cerio modificados. Todos los recubrimientos sintetizados fueron de color amarillo-anaranjado y recubrían completamente la superficie del sustrato. Como se puede observar, la curva para la formación del recubrimiento RCe-HAsc presenta menores densidades de corriente, lo que podría indicar una menor disolución del sustrato durante la electrosíntesis.



**Figura 4.7.** Curvas cronoamperométricas obtenidas para la aleación de Mg AZ91D durante la formación de los recubrimientos: (a) RCe-H<sub>3</sub>Cit, (b) RCe-HAsc y (c) RCe-NaCit.

#### 4.2.2 Efecto de los aditivos en las propiedades anticorrosivas de las películas

Para evaluar cuál de los recubrimientos modificados otorgaba una mayor protección contra la corrosión se realizaron las curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer. La Figura 4.8 muestra las curvas obtenidas y también, con fines comparativos la correspondiente a la aleación desnuda y al recubrimiento sin modificar (RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Las curvas para todos los electrodos recubiertos presentan un corrimiento hacia valores más positivos del potencial de disolución, y además muestran valores más bajos de densidad de corriente con respecto a la aleación desnuda, indicando que la presencia de un recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión de la aleación en solución de Ringer. Entre los recubrimientos modificados, puede observarse que las películas RCe-H<sub>3</sub>Cit y RCe-NaCit no mejoran el comportamiento anticorrosivo respecto del RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mientras que la curva correspondiente al sustrato recubierto con RCe-HAsc (curva d) sí muestra una mejora significativa.



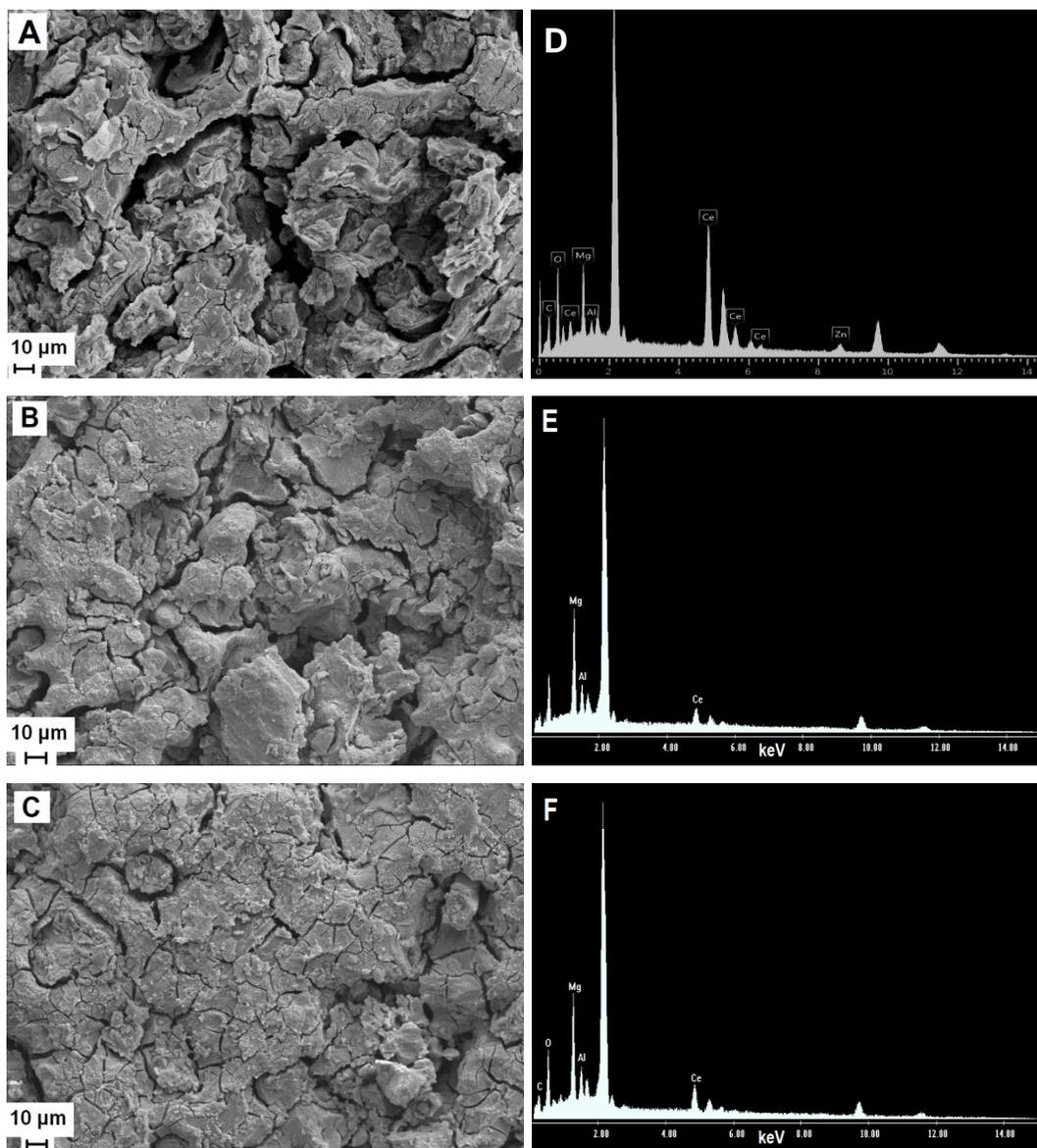
**Figura 4.8.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y cubierta con las películas (b) RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (c) RCe-H<sub>3</sub>Cit, (d) RCe-HAsc y (e) RCe-NaCit.

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta sección, se decidió enfocar el estudio en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento RCe-HAsc y en el efecto de la adición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y del HAsc a la solución de tratamiento.

### **4.2.3 Caracterización de los recubrimientos**

#### **4.2.3.1 Análisis SEM/EDX**

Los recubrimientos RCe, RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y RCe-HAsc fueron analizados mediante SEM para conocer su morfología superficial y mediante EDX para conocer su composición elemental. Como se puede observar en las Figuras 4.9A y B, las películas RCe y RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presentan una morfología agrietada, la cual, como se mencionó anteriormente, es típica de los recubrimientos de conversión base cerio [156,157]. La adición de HAsc a la solución de tratamiento da como resultado un recubrimiento más compacto y uniforme, con grietas de menor tamaño (Figura 4.9C). Los inhibidores orgánicos de la corrosión, como el HAsc, se adsorben en la superficie del metal formando complejos insolubles con los iones metálicos [100,105]. Por lo tanto, la mayor compactibilidad de la película podría estar relacionada con la formación de estos quelatos insolubles sobre la superficie de la aleación. En las Figuras 4.9D, E y F se presentan los espectros EDX obtenidos al analizar las superficies de los recubrimientos RCe, RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y RCe-HAsc respectivamente. Cabe destacar que los espectros EDX se realizaron únicamente como análisis cuantitativo de las muestras y por lo tanto la intensidad de las señales entre espectros no es comparativa. En todos los casos se verifica la presencia de Ce en las películas.



**Figura 4.9.** Micrográficas SEM de magnificación 1000 X de la aleación de Mg AZ91D recubierta con las películas: (A) RCe, (B) RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (C) RCe-HAsc. Espectros EDX de las muestras recubiertas con (D) RCe, (E) RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (F) RCe-HAsc.

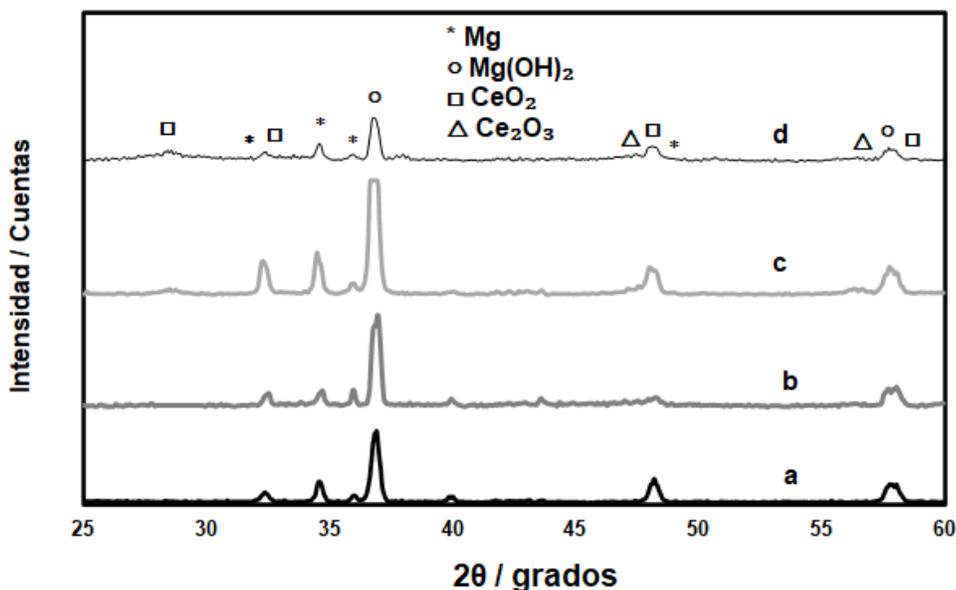
El espesor del recubrimiento RCe-HAsc fue medido a partir de una imagen SEM de la sección transversal de la muestra, la cual se presenta en la Figura 4.10. La película tiene un espesor aproximado de 5 μm.



**Figura 4.10.** Micrografía SEM de la sección transversal de una muestra de la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-HAsc.

#### 4.2.3.2 Difracción de Rayos X (XRD)

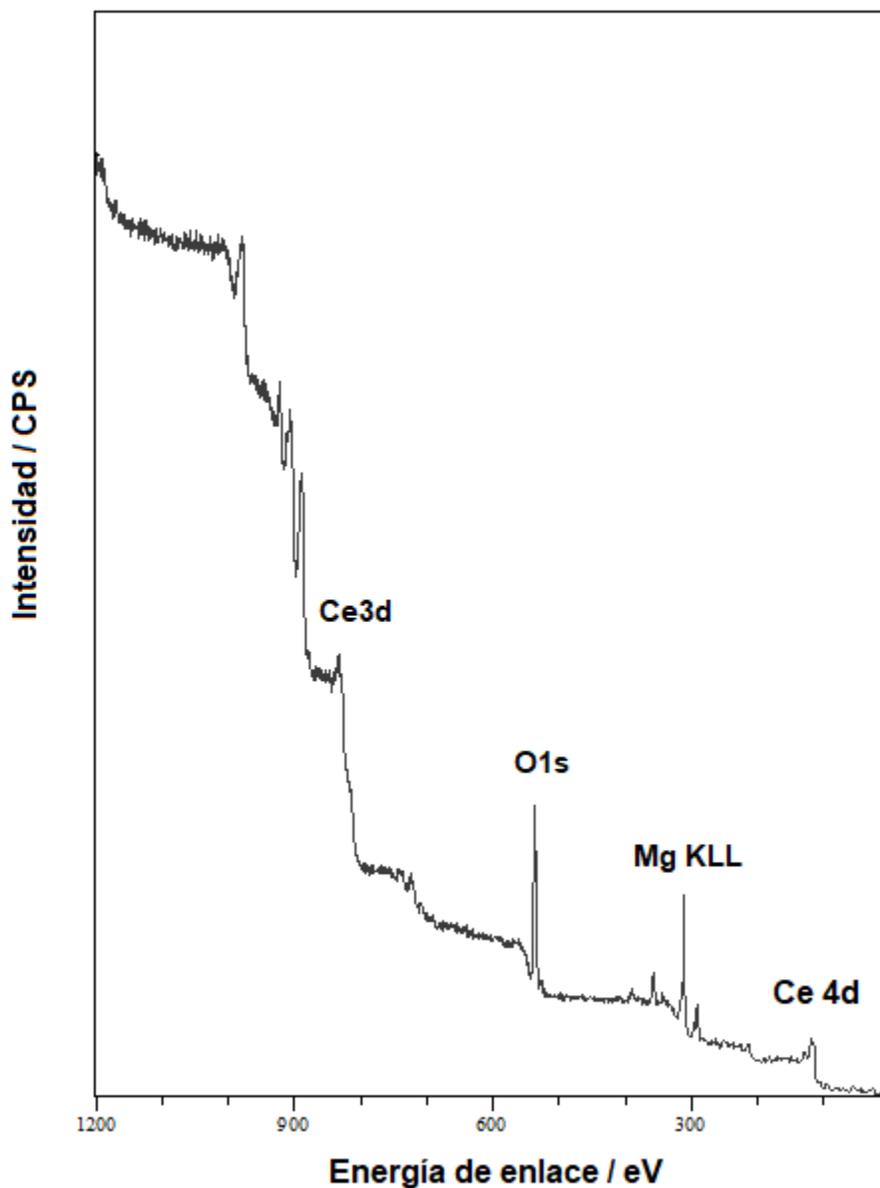
El análisis de difracción de rayos X se realizó para la aleación desnuda y para las muestras recubiertas con RCe, RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y RCe-HAsc. La Figura 4.11 muestra los espectros XRD obtenidos. Como se puede observar, el espectro de la aleación sin recubrir muestra picos de difracción correspondientes al Mg y al Mg(OH)<sub>2</sub> (Figura 4.11, curva a) [98,155]. Cuando la muestra está recubierta con las películas (Figura 4.11, curvas b, c y d) se presentan los mismos picos correspondientes al Mg y se distinguen los picos característicos de los óxidos Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CeO<sub>2</sub> [98,155,162].



**Figura 4.11.** Espectros XRD para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir y recubierta con (b) RCe, (c) RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (d) RCe-HAsc.

#### 4.2.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

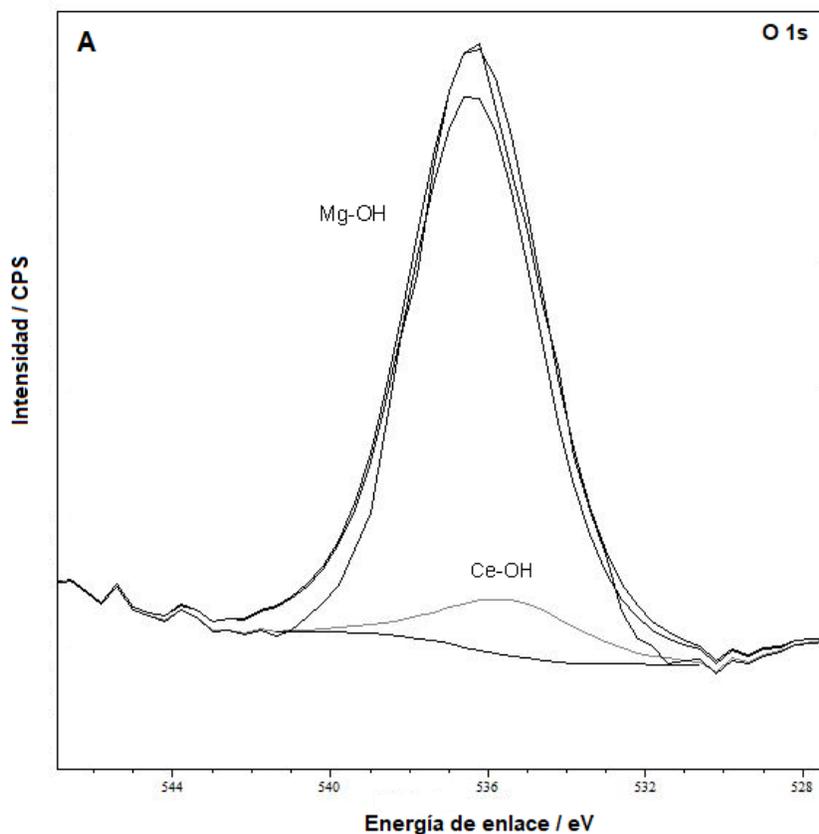
La composición química de los recubrimientos RCe y RCe-HAsc fue analizada mediante la técnica de XPS con la finalidad de verificar cambios en la composición de las películas formadas en ausencia y presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La Figura 4.12 presenta el espectro correspondiente a la película RCe. Los principales componentes de la misma son Ce, Mg y O [163].

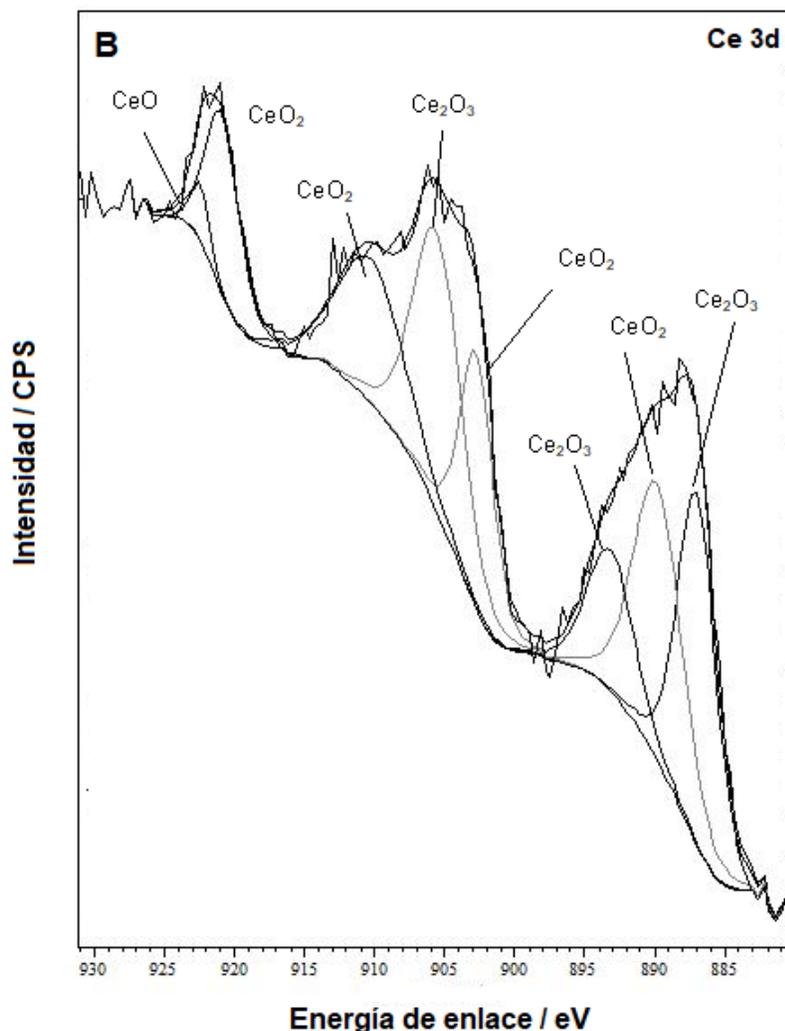


**Figura 4.12.** Espectro general de XPS de la película RCe formada sobre la aleación de Mg AZ91D.

La Figura 4.13A muestra el espectro de alta resolución del O 1s. Los picos se atribuyen a enlaces Mg-OH y Ce-OH [164]. La Figura 4.13B muestra el espectro de alta resolución para el Ce 3d. En principio la existencia de 3 picos indica la presencia de  $Ce^{4+}$  en el recubrimiento, ya que el pico observado en el intervalo de energías de enlace entre 915 y 925 eV no se encuentra en espectros de compuestos puros de  $Ce^{3+}$  [163]. Los picos muestran un desplazamiento hacia valores mayores

de energías de enlace respecto a lo reportado por otros autores [93,165,166], el mismo se puede atribuir a efectos interatómicos que ocurren antes, durante o después de la irradiación de la muestra [167]. Se verifica que la película está compuesta por óxidos de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ . El pico satélite correspondiente al  $Ce^{4+}$  que indica la presencia del compuesto y que suele encontrarse entre 916,0 y 917,0 eV, está desplazado a 920,7 eV [91,93,166,168]. La relación entre la cantidad de  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  es de 1,470 [166].

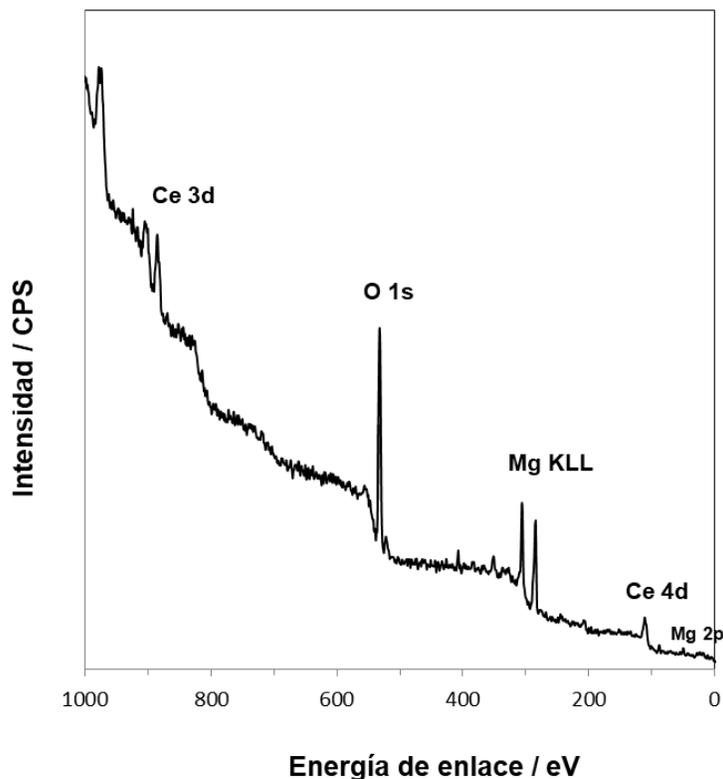




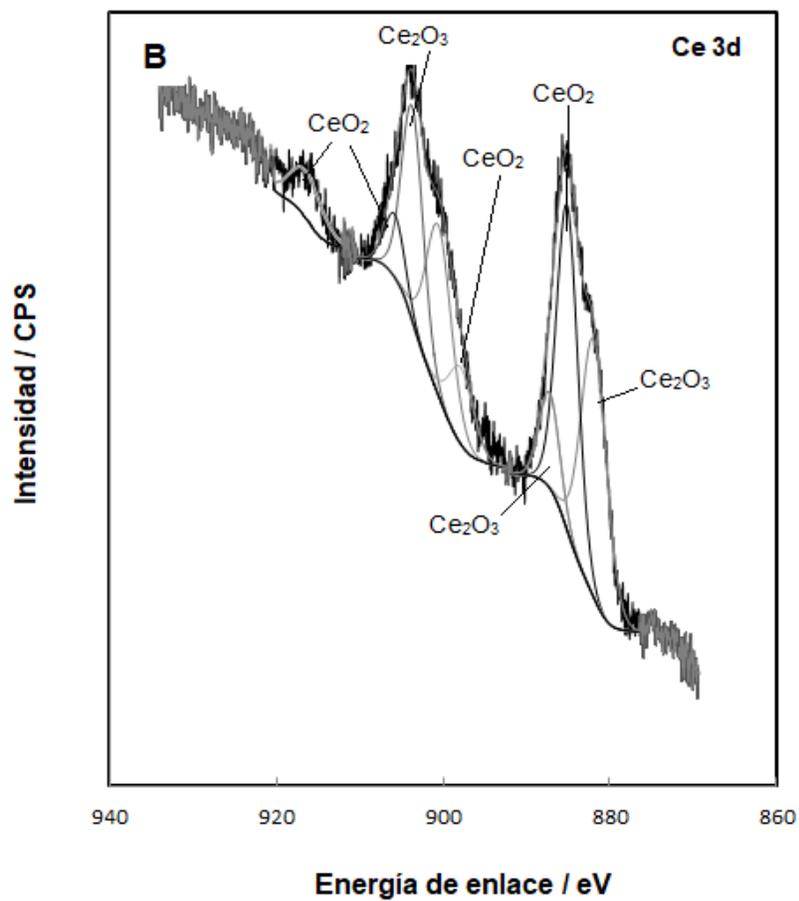
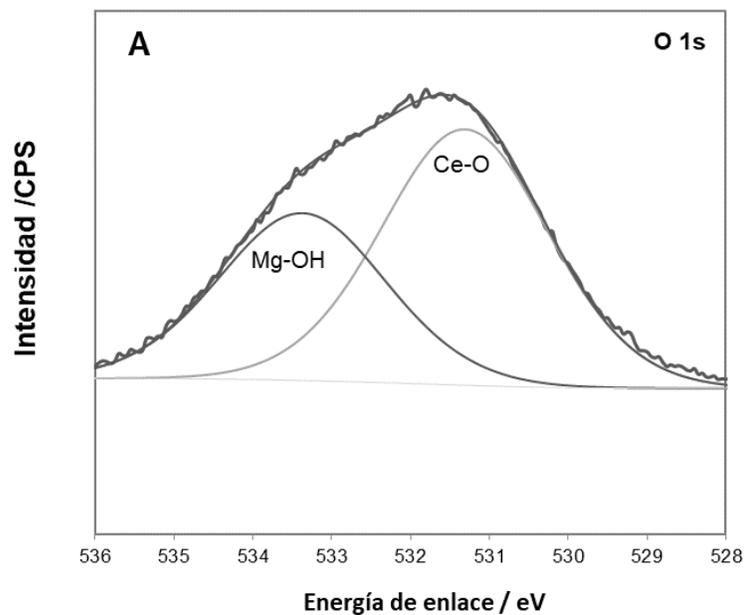
**Figura 4.13.** Espectros XPS de alta resolución de la película RCe formada sobre la aleación de Mg AZ91D: (A) Ce 3d y (B) O 1s.

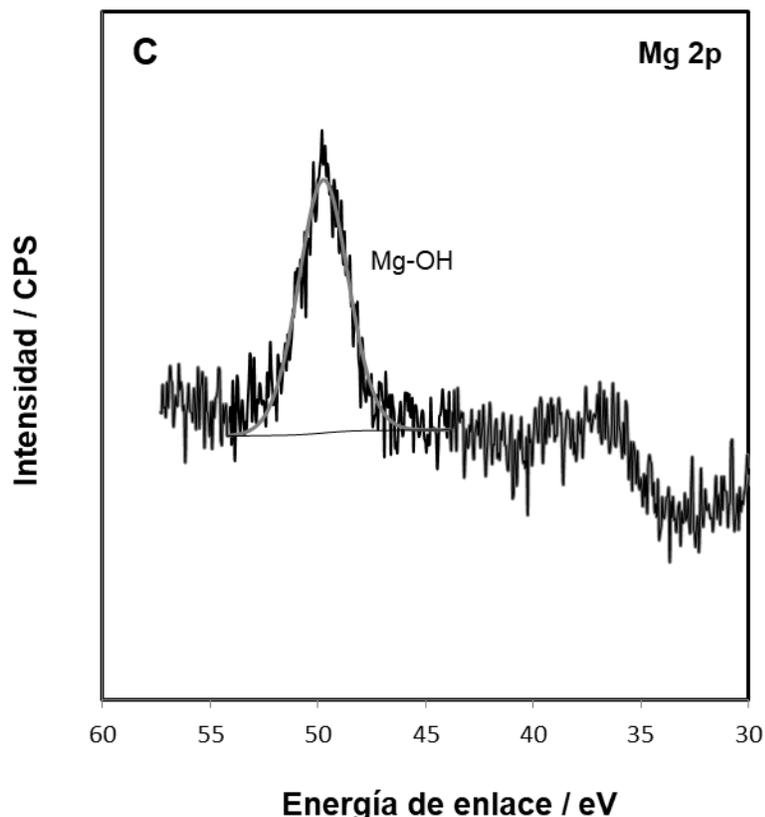
Para la película RCe-HAsc, los componentes principales son Mg, O y Ce (Fig. 4.14). La Figura 4.15 presenta los espectros de alta resolución para los elementos. La Figura 4.15A indica que el oxígeno está presente en forma de óxidos metálicos [164]. El espectro de alta resolución del Ce 3d se muestra en la Figura 4.15B, donde como se mencionó anteriormente, el pico satélite alrededor de 916,0 eV confirma la presencia de compuestos  $Ce^{4+}$  en el recubrimiento [91]. La deconvolución demuestra que la película presenta óxidos de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$  [93]. La relación entre  $Ce^{4+}$  y  $Ce^{3+}$  fue de 1,503. Al compararlo con el valor obtenido para la película RCe

se verifica que la presencia de  $H_2O_2$  en la solución de tratamiento contribuye a la incorporación de especies  $Ce^{4+}$  en el recubrimiento. Por último, el espectro correspondiente al Mg 2p (Figura 4.15C) evidencia la presencia de  $Mg(OH)_2$  en la película.



**Figura 4.14.** Espectro general de XPS de la película RCe-HAsc formada sobre la aleación de Mg AZ91D.





**Figura 4.15.** Espectros XPS de alta resolución de la película RCe-HAsc formada sobre la aleación de Mg AZ91D: (A) O 1s, (B) Ce 3d y (C) Mg 2p.

El mecanismo de formación de las películas base cerio en presencia [95-97] y ausencia de  $H_2O_2$  [98,99] ha sido ampliamente estudiado por varios autores. El mismo fue presentado en el Capítulo I. En términos generales, la película base cerio se forma a partir de la precipitación de óxidos e hidróxidos de cerio sobre la superficie de la aleación promovida por el aumento local del pH. El  $H_2O_2$  cumple una función doble, como acelerador en la formación de la película y como oxidante promoviendo el pasaje de  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$ . De esta manera, cuando la solución de tratamiento contiene  $H_2O_2$ , el recubrimiento resultante estará compuesto principalmente por  $CeO_2$  y  $Mg(OH)_2$ .

Varios autores proponen que la película se forma a partir de la precipitación local de los óxidos e hidróxidos de cerio en los sitios catódicos del sustrato y que

luego dichos compuestos comienzan a esparcirse lateralmente cubriendo toda la superficie [137,152].

#### 4.2.3.4 Fuerza de adherencia de las películas

La adherencia de las películas al sustrato a proteger constituye una propiedad importante en el desarrollo de recubrimientos anticorrosivos. Los recubrimientos evaluados en este capítulo son adherentes y sólo pueden ser removidos mediante pulido mecánico. La Tabla 4.1 muestra los valores de fuerza de adherencia registrados. En concordancia con lo presentado por otros autores, la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la solución de tratamiento mejora la adherencia de la película base cerio [95]. Además, el agregado del aditivo HAsc conduce a la formación de un recubrimiento aún más adherente.

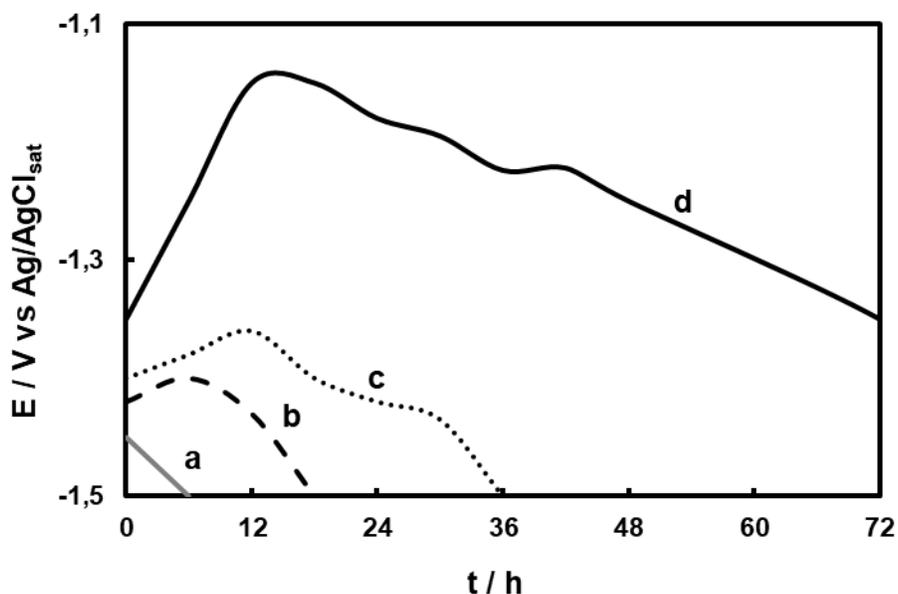
**Tabla 4.1.** Fuerzas de adherencia obtenidas para los recubrimientos RCe, RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y RCe-HAsc electroformadas sobre la aleación de Mg AZ91D. Los resultados se presentan como valores medios y su desvío estándar.

Muestra	Fuerza de adherencia / N
RCe	25,60 ± 1,80
RCe-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,32 ± 1,70
RCe-HAsc	43,45 ± 1,40

#### 4.2.4 Propiedades anticorrosivas de las películas

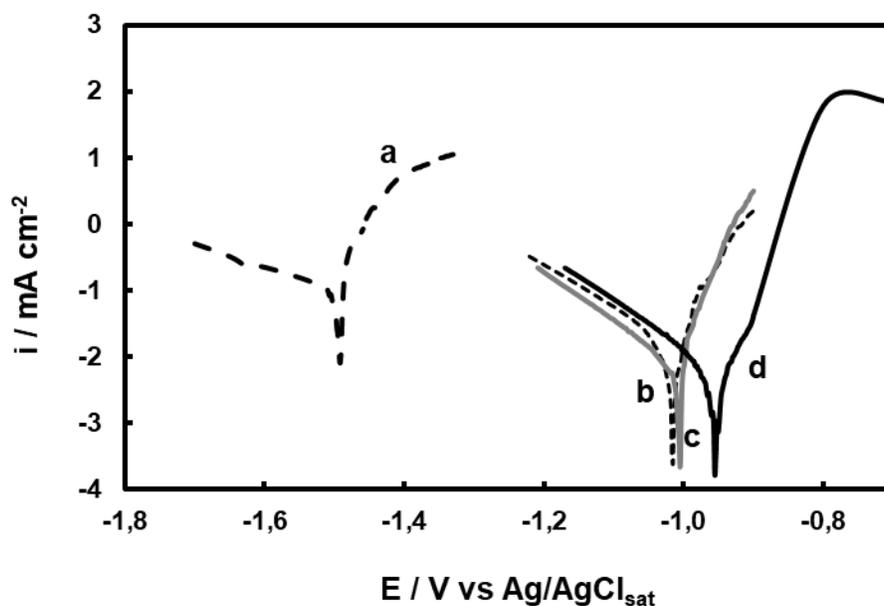
La Figura 4.16 muestra la variación del PCA en función del tiempo en solución de Ringer a 37 °C. Como ya se mencionó, cuando el electrodo de Mg es expuesto a la solución corrosiva, inmediatamente ocurre la degradación del mismo, observándose una caída del potencial. En estas condiciones, las reacciones anódicas son las oxidaciones del Mg y del Al, y la reacción catódica puede ser la reducción de protones, del oxígeno o del agua [2,169]. Luego, las reacciones entre

los cationes metálicos y los iones hidroxilos llevan a la formación de  $Mg(OH)_2$  y  $Al(OH)_3$ , este último no es estable y se convierte en  $Al_2O_3$  [20,170]. Cuando el recubrimiento no es lo suficientemente protector, el potencial de degradación del sustrato (- 1,50 V) se alcanza inevitablemente (Figura 4.16, curva a). Todas las muestras recubiertas presentan un incremento en el valor del potencial durante los primeros tiempos de inmersión, el cual está relacionado con la activación del sustrato metálico al ponerse en contacto con la solución agresiva [91]. El valor inicial para RCe-HAsc fue de - 1,32 V (Figura 4.16, curva d), luego se incrementa a un valor de aproximadamente - 1,15 V, donde permanece durante 4 h aproximadamente. A partir de ahí, el potencial decae lentamente. A las 72 h de inmersión el valor del PCA es de aproximadamente - 1,35 V, el cual sigue siendo más noble que para la aleación sin recubrir, sugiriendo que la película es resistente a la corrosión. Para los recubrimientos RCe y RCe- $H_2O_2$  (Figura 4.16 curvas b y c), el valor de PCA del sustrato desnudo se alcanza en 18 y 36 h respectivamente.



**Figura 4.16.** PCA en función del tiempo en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir y cubierta con (b) RCe, (c) RCe- $H_2O_2$  y (d) RCe-HAsc.

Para verificar el grado de protección alcanzado con los recubrimientos generados se realizaron las curvas de polarización potenciodinámicas de Tafel en solución de Ringer. La Figura 4.17 muestra las curvas obtenidas para la aleación sin recubrir y cubierta con las películas. La curva correspondiente a la aleación sin recubrir no es simétrica, presenta una rama anódica bastante más inclinada que la rama catódica, comportamiento que concuerda con lo reportado por otros autores para la aleación [170]. La estimación de los parámetros de corrosión ( $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $b_a$  y  $b_c$ ) a partir de las curvas se presenta en la Tabla 4.2. Los valores de  $i_{corr}$  son más bajos cuando la aleación se encuentra recubierta, siendo las películas RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y RCe-HAsc las que logran disminuir ese valor en más de un orden de magnitud con respecto al de la aleación sin recubrir. Entre estas dos, la película RCe-HAsc demuestra una mejora ligeramente superior con un corrimiento del  $E_{corr}$  hacia valores más positivos.

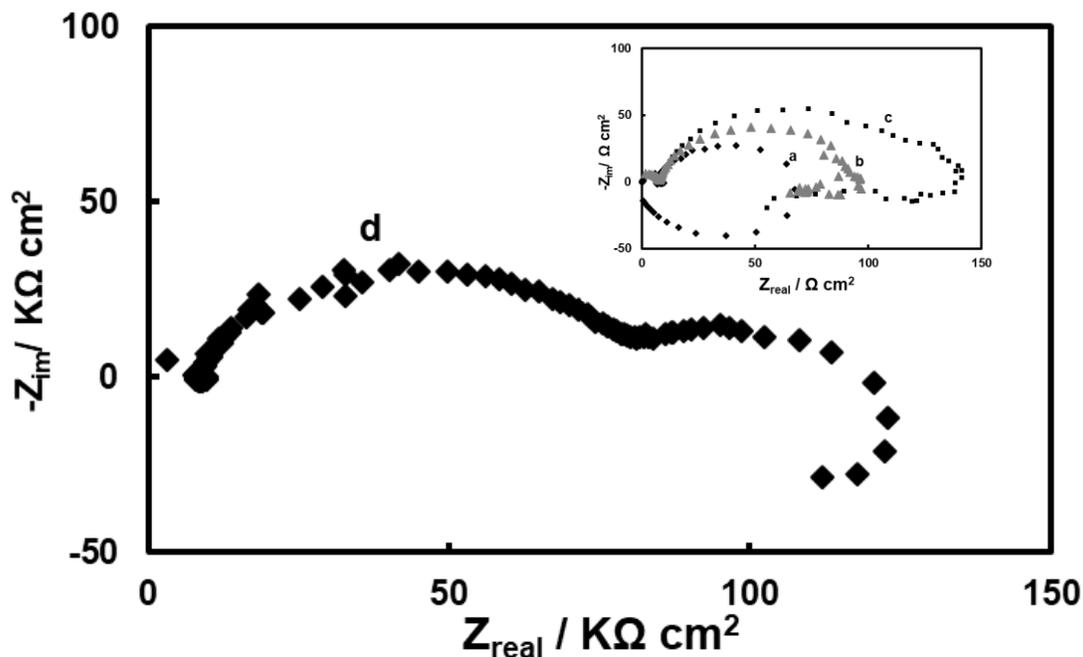


**Figura 4.17.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir y cubierta con (b) RCe, (c) RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (d) RCe-HAsc.

**Tabla 4.2.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir y recubierta con las películas RCe, RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y RCe-HAsc. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

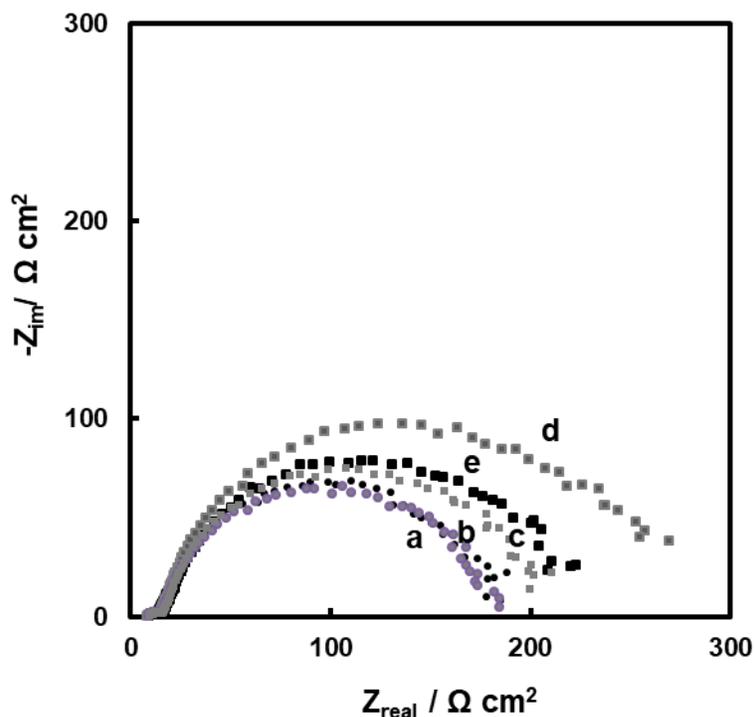
Muestra	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/mA\ cm^{-2}$	$B_a/V\ dec^{-1}$	$B_c/V\ dec^{-1}$
AZ91D	- 1,501 ± 0,050	0,1050 ± 0,0050	0,045	- 0,293
RCe	- 1,021 ± 0,020	0,0198 ± 0,0005	0,052	- 0,141
RCe-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	- 1,002 ± 0,020	0,0057 ± 0,0002	0,034	- 0,122
RCe-HAsc	- 0,952 ± 0,015	0,0054 ± 0,0002	0,032	- 0,126

Con el objetivo de obtener más información acerca del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos electrosintetizados se realizó el análisis de EIS de las muestras en solución de Ringer. La Figura 4.18 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para la aleación desnuda y cubierta con las películas luego de 5 min de inmersión. La curva para la aleación sin recubrir (Figura 4.18, curva a) muestra dos semicírculos capacitivos y uno inductivo, respuesta que ya ha sido reportada para aleaciones de magnesio [171-173]. El diámetro de los semicírculos capacitivos está relacionado a la resistencia a la polarización del sustrato, un mayor diámetro de semicírculo indica mayor resistencia a la corrosión [93]. Por otro lado, el semicírculo inductivo está asociado a la adsorción-desorción de especies sobre la superficie del electrodo, como Mg(OH)<sup>+</sup> o Mg(OH)<sub>2</sub> [155]. Después de 5 min de inmersión, la respuesta de impedancia para los electrodos recubiertos exhibe dos bucles capacitivos en las regiones de alta y baja frecuencia. Todas las muestras recubiertas presentan diámetros del semicírculo capacitivo mayores a los de la aleación sin recubrir. Sin embargo, la respuesta para la película RCe-HAsc muestra una diferencia mayor en tamaño, indicando que el recubrimiento otorga una mejor protección al sustrato.



**Figura 4.18.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 5 min para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir y cubierta con (b) RCe, (c) RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y (d) RCe-HAsc.

La Figura 4.19 presenta los diagramas de Nyquist obtenidos para el sustrato recubierto con RCe-HAsc para diferentes tiempos de inmersión en Ringer. Luego de 6 h de inmersión, todas las respuestas presentan un semicírculo capacitivo en la región de altas y medias frecuencias. El diámetro de este semicírculo aumenta en los diagramas obtenidos hasta las 36 h de inmersión, indicando un incremento de la capacidad protectora del recubrimiento con el tiempo. Este resultado podría atribuirse a la capacidad de regeneración de los recubrimientos base cerio [43,94]. Los iones Ce que se liberan desde la película cuando ocurre la degradación local de la misma, se combinan con los OH<sup>-</sup> generados por las reacciones catódicas durante la degradación del Mg formando óxidos e hidróxidos de cerio que vuelven a depositarse en la superficie del electrodo y evitan que la corrosión avance.



**Figura 4.19.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-HAsc para diferentes tiempos de inmersión: (a) 6 h ●, (b) 12 h ●, (c) 24 h ■, (d) 36 h ■ y (e) 48 h ■.

Como se mencionó anteriormente, el mecanismo de formación de la película base cerio consiste en la deposición de óxidos e hidróxidos de cerio debido al aumento local del pH en las zonas catódicas del electrodo. Los óxidos de cerio son estables en ambientes alcalinos y son capaces de aislar las zonas catódicas reduciendo la transferencia de electrones entre los sitios anódicos y catódicos del sustrato [59,96]. Esto implica una disminución de la corrosión microgalvánica [92]. De esta manera, se reduce notablemente la velocidad de formación de OH<sup>-</sup> y la disolución del magnesio.

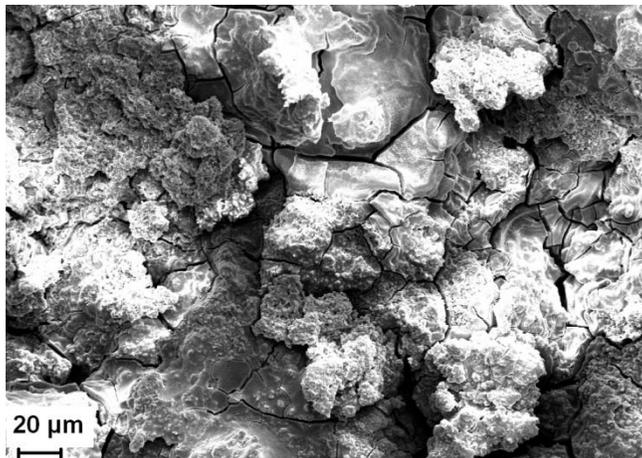
De acuerdo con los resultados obtenidos se puede afirmar que la adición de HAsc a la solución de formación mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento generado respecto del formado en su ausencia. Esto se puede atribuir a que, por un lado, se observó que la formación de la película en presencia de HAsc representaba menores densidades de corriente que en ausencia del aditivo, lo que

indicaría una menor disolución del electrodo durante el proceso de formación con HAsc. Por otra parte, como se vio en las imágenes SEM de la Figura 4.9, la presencia del aditivo produce la formación de un recubrimiento más compacto que dificulta el contacto entre el sustrato metálico y la solución de Ringer. Se ha reportado que el efecto inhibitor del HAsc para el acero se asocia a la capacidad del aditivo de adsorberse sobre la superficie del sustrato bloqueando los sitios de reacción [105,144]. También se ha propuesto que el HAsc es capaz de formar quelatos tanto solubles como insolubles con los iones metálicos dependiendo de la relación metal/ligando [106,174]. En el Capítulo III se mostró que la concentración de HAsc presente en solución tiene efecto sobre las propiedades inhibitorias. Se pudo ver que al aumentar la concentración de HAsc por encima de 5 mM disminuía el efecto inhibitor. Esto se asocia a la formación de quelatos solubles sobre la superficie del material, los cuales no son capaces de protegerlo contra la corrosión [106,144]. Por el contrario, cuando la concentración añadida es de 5 mM o menor, los quelatos formados tendrían naturaleza insoluble y se depositarían sobre la superficie del sustrato. Cuando el aditivo se incorpora en la solución de tratamiento, estos quelatos contribuyen a mejorar las propiedades anticorrosivas de la película mediante la generación de una película más compacta.

Para verificar los resultados obtenidos mediante las medidas electroquímicas, se analizó la cantidad de Mg liberado en solución de Ringer luego de la inmersión de la aleación sin tratar y recubierta con RCe-HAsc bajo condiciones de PCA. Para la aleación sin recubrir, luego de 5 h de inmersión, se obtuvo una concentración de  $3,90 \pm 0,10$  mg/L de Mg, mientras que luego de exponer al sustrato recubierto con RCe-HAsc a las mismas condiciones, se midió un valor de  $1,02 \pm 0,10$  mg/L. Esto indica que la presencia de la película sobre la superficie del sustrato retarda la degradación del mismo.

Con el fin de analizar la apariencia del recubrimiento RCe-HAsc luego de ser expuesto a la solución corrosiva, se visualizó la superficie del mismo mediante análisis SEM. La Figura 4.20 muestra la superficie del recubrimiento luego de ser sumergido en Ringer durante 5 h. La morfología no presenta cambios significativos

respecto a la del recubrimiento antes de ser expuesto a las condiciones agresivas (Figura 4.9, C).



**Figura 4.20.** Micrografía SEM de magnificación 1000 X del recubrimiento RCe-HAsc luego de 5 h de inmersión de solución de Ringer.

### 4.3 Conclusión

Se obtuvieron recubrimientos de conversión base Ce adherentes y uniformes sobre la aleación de magnesio AZ91D a partir de soluciones que contenían  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y tres aditivos diferentes:  $\text{H}_3\text{Cit}$ ,  $\text{HAsc}$  y  $\text{NaCit}$ . Las películas con mayor capacidad protectora se obtuvieron por polarización potencioestática desde -0,50 V a -0,75 V. Se verificó que la adición de peróxido a la solución de formación contribuye a obtener un recubrimiento más protector y de mayor adherencia a la superficie del sustrato. La aleación AZ91D recubierta con RCe-HAsc presentó la mejor resistencia a la corrosión en solución Ringer en comparación con las demás películas sintetizadas. Los óxidos e hidróxidos de magnesio y los óxidos de cerio son los componentes principales de la película. La mejora en la resistencia a la corrosión está asociada con la presencia de precipitados insolubles de cerio y al efecto del aditivo, el cual podría participar en la formación de quelatos insolubles.



# **Capítulo V**

## **Síntesis de recubrimientos antibacteriales sobre la aleación de Mg AZ91D**



## Capítulo V

# Síntesis de recubrimientos antibacteriales sobre la aleación de Mg AZ91D

---

### 5.1 Introducción

Como ya se mencionó, la ventaja de las aleaciones de Mg como materiales para implantes óseos radica en la eliminación de la necesidad de exponer al paciente a una segunda cirugía para la remoción del dispositivo. Por otro lado, la infección causada por agentes bacterianos es un problema asociado al uso de implantes. Las bacterias tienen la capacidad de adherirse fácilmente a diferentes superficies formando colonias (biopelículas). Estas colonias son menos propensas a ser afectadas por agentes antimicrobianos y pueden perjudicar gravemente al paciente [8]. Por este motivo, la generación de superficies que restrinjan la adhesión de bacterias es de gran interés. En este contexto, las propiedades antibacteriales de la plata han sido ampliamente investigadas. Este elemento se utiliza como agente biocida en aplicaciones biomédicas como catéteres, cementos y apósitos para heridas [8,175]. Además, las superficies tratadas con cobre también aparecen como alternativa debido a sus propiedades biocidas [8]. Se ha demostrado que el cobre metálico tiene la capacidad de eliminar bacterias por contacto [176,177]. De acuerdo a varios estudios, la capacidad antibacterial de ambos metales está relacionada a su tendencia termodinámica a reducirse [178,179].

En el Capítulo I se destacaron las propiedades de los recubrimientos de polímeros conductores como el polipirrol (PPy) [180,181]. El PPy es un material biocompatible que permite la formación de diversas estructuras 3D que pueden ser utilizadas en aplicaciones biomédicas como la fabricación de sensores [182] o la liberación de fármacos [75,183]. Sin embargo, la síntesis de polímeros conductores sobre materiales metálicos activos, como lo son las aleaciones de Mg, ha sido un gran desafío debido al potencial electroquímico muy negativo de estas aleaciones,

cuya disolución dificulta la polimerización oxidativa del pirrol (Py) [184,185]. Por este motivo, la elección del medio a partir del cual se electrodepositará el PPy es de gran importancia. Asimismo, ya se mencionó que el salicilato de sodio (NaSa) ha demostrado ser un electrolito efectivo en la formación de PPy sobre metales activos debido a su capacidad de pasivar al sustrato permitiendo la síntesis del polímero [186,187]. Se ha reportado que la aleación de Mg AZ91D se pasiva en una solución 0,5 M NaSa pH 7 [188]. Otra alternativa para lograr la electrodeposición de PPy sobre aleaciones de Mg es realizar un pretratamiento de la superficie, de esta manera se logra disminuir su actividad permitiendo la formación del PPy [185,189].

Con el objetivo de otorgar propiedades antibacteriales al recubrimiento RCe-HAsc presentado en el Capítulo IV, se realizó la cementación de especies de plata sobre el mismo. Además, se estudió la electropolimerización de Py sobre la superficie de la aleación de Mg AZ91D previamente recubierta con una película RCe-HAsc formada durante 60 s con el fin de obtener un recubrimiento doble con estructuras que permitieran la posterior cementación de especies de cobre. Las propiedades anticorrosivas se evaluaron en solución de Ringer a 37 °C mediante técnicas de polarización potenciodinámica, medidas de potencial de circuito abierto (PCA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante técnicas SEM, EDX y XRD. La actividad antimicrobiana de las muestras se analizó frente a la bacteria Gram negativa *Escherichia coli*.

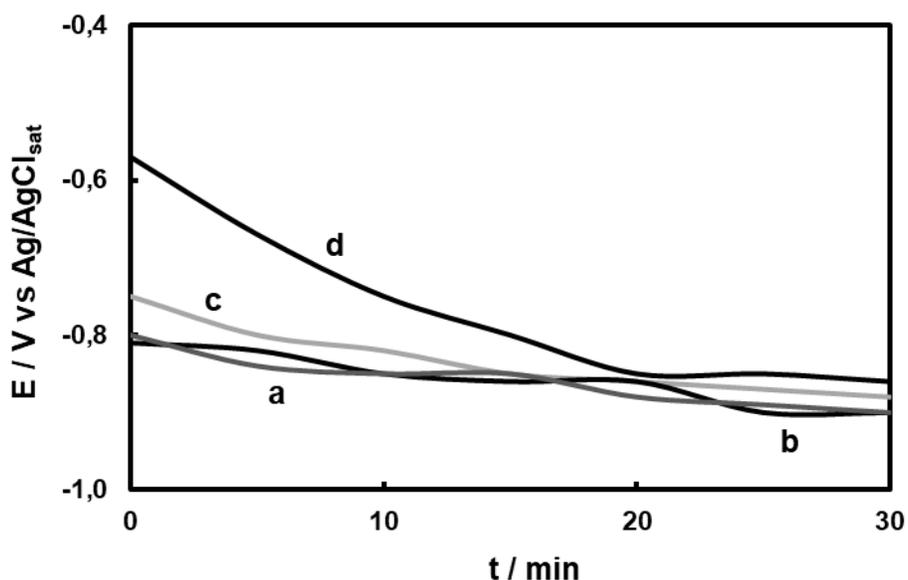
## 5.2 Resultados

### 5.2.1 Modificación de la película RCe-HAsc con especies de Ag

#### 5.2.1.1 Cementación de Ag

El recubrimiento RCe-HAsc fue sintetizado sobre los electrodos de Mg de acuerdo a lo presentado en el Capítulo IV. Luego, las muestras fueron sumergidas durante 30 min en soluciones de AgNO<sub>3</sub> de distinta concentración (0,010 M, 0,025 M, 0,050 M y 0,075 M) bajo condiciones de PCA a 20 °C. La Figura 5.1 muestra la

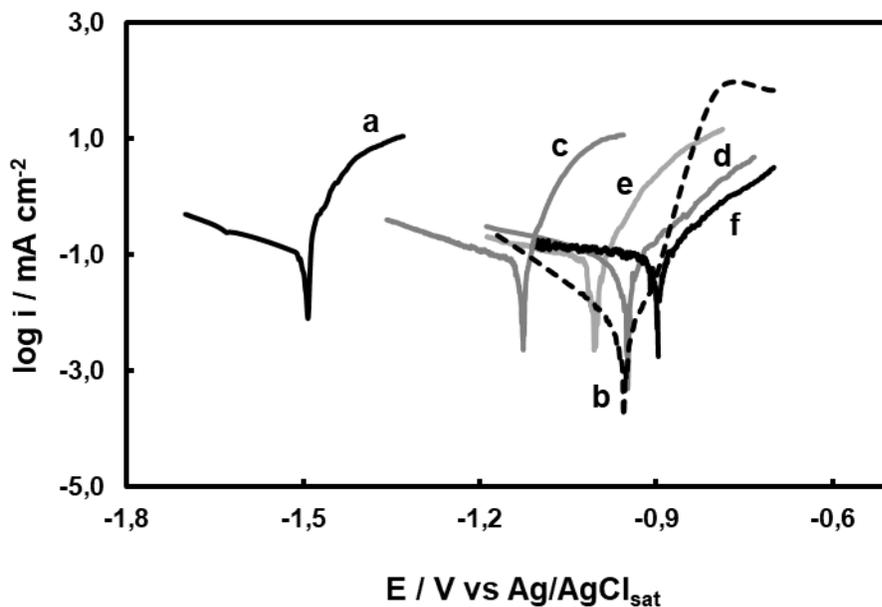
evolución del PCA en el tiempo al sumergir las muestras recubiertas con RCe-HAsc en las soluciones de  $\text{AgNO}_3$ . Para las concentraciones 0,010, 0,025 y 0,050 M se obtuvieron respuestas similares, con un valor de potencial que se mantuvo alrededor de -0,80 V. La curva para el electrodo tratado en 0,075 M  $\text{AgNO}_3$  muestra potenciales más positivos en los minutos iniciales de inmersión y luego decae hacia -0,80 V. En todos los casos a los pocos segundos de inmersión se observó una coloración negra sobre la superficie. Luego de 30 min de inmersión en soluciones 0,050 y 0,075 M  $\text{AgNO}_3$  los recubrimientos RCe-HAsc mostraron evidencias de un daño leve.



**Figura 5.1.** Evolución del PCA para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-HAsc sumergida en soluciones  $\text{AgNO}_3$  de diferentes concentraciones: (a) 0,010 M, (b) 0,025 M, (c) 0,050 M y (d) 0,075 M.

Con el objetivo de determinar la capacidad protectora de los recubrimientos modificados con Ag, se realizaron las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel en solución de Ringer. La Figura 5.2 muestra las gráficas obtenidas para cada recubrimiento y además se presenta la curva correspondiente al RCe-HAsc a modo de comparación. La Tabla 5.1 presenta los parámetros de Tafel calculados a partir

de las curvas. Como se puede observar, para todos los casos la modificación del recubrimiento base cerio implica una disminución de las propiedades anticorrosivas del mismo (Tabla 4.2). Entre ellos, la película modificada en solución 0,025 M  $\text{AgNO}_3$  presenta una corriente de corrosión ligeramente más baja.



**Figura 5.2.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, (b) recubierta con RCe-HAsc sin modificar, y recubierta con RCe-HAsc posteriormente sumergida en soluciones  $\text{AgNO}_3$  de concentración: (c) 0,010 M, (d) 0,025 M, (e) 0,050 M y (f) 0,075 M.

**Tabla 5.1.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir y recubierta con las películas RCe-HAsc modificadas.

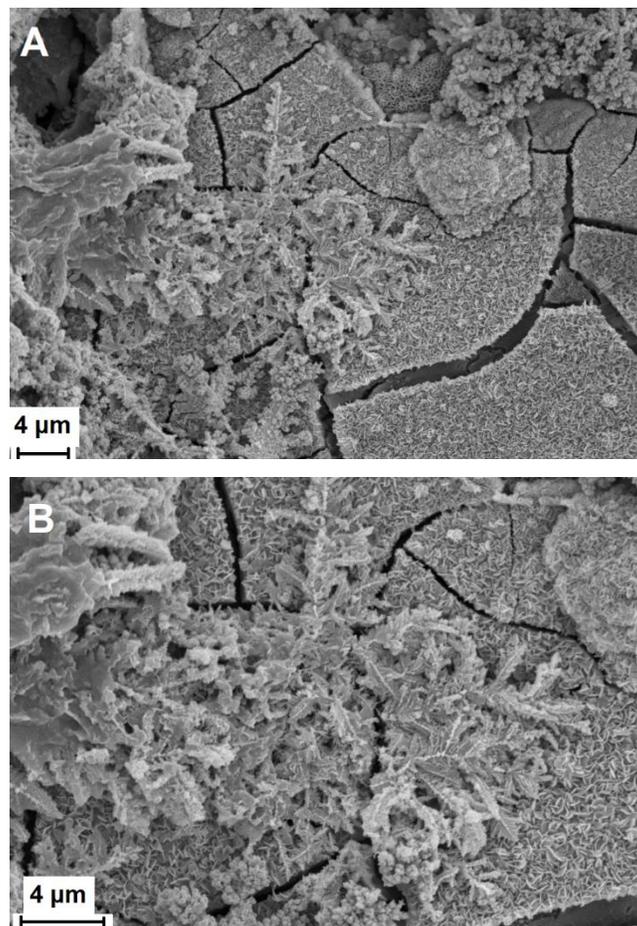
Muestra/ tratada en	$E_{corr}/ V$	$i_{corr}/ mA\ cm^{-2}$	$B_a/ V\ dec^{-1}$	$B_c/ V\ dec^{-1}$
<b>AZ91D</b>	- 1,501 ± 0,050	0,1050 ± 0,0050	0,045	- 0,293
<b>RCe-HAsc</b>	- 0,952 ± 0,015	0,0054 ± 0,0002	0,032	- 0,126
<b>RCe-HAsc/ 0,010 M</b>	- 1,156 ± 0,025	0,0891 ± 0,0040	0,069	- 0,333
<b>RCe-HAsc/ 0,025 M</b>	- 0,950 ± 0,040	0,0632 ± 0,0070	0,106	- 0,286
<b>RCe-HAsc/ 0,050 M</b>	- 1,005 ± 0,032	0,0794 ± 0,0022	0,079	- 0,500
<b>RCe-HAsc/ 0,075 M</b>	- 0,909 ± 0,041	0,0895 ± 0,0036	0,133	- 0,769

Se decidió entonces caracterizar y continuar evaluando el comportamiento anticorrosivo del recubrimiento RCe-HAsc sumergido bajo condiciones de PCA durante 30 min en 0,025 M de AgNO<sub>3</sub>, el cual por fines prácticos, será nombrado RCe-HAsc/Ag.

### 5.2.1.2 Caracterización del recubrimiento RCe-HAsc/Ag

#### 5.2.1.2.1 Análisis SEM

Cuando las especies  $\text{Ag}^+$  se reducen a Ag metálica, las estructuras se depositan sobre la superficie del electrodo [190], y, como se mencionó anteriormente, la misma se cubre de una coloración negra. La Figura 5.3 presenta la imagen SEM de la película RCe-HAsc/Ag. Se puede observar la morfología agrietada correspondiente a la película RCe-HAsc y depósitos dendríticos de Ag que cubren parcialmente la superficie [190,191]. Este tipo de depósitos presenta la ventaja de poseer una gran área superficial, lo que puede resultar beneficioso en cuanto a las propiedades antimicrobianas [191,192]. De acuerdo a lo reportado en bibliografía, la morfología obtenida se relaciona con las condiciones de formación (concentración de  $\text{AgNO}_3$ , tiempo) y con la interfase en la cual se produce la reacción de reducción [15,16]. La formación de dendritas se produce cuando la reducción galvánica tiene lugar en la interfase sólido/líquido a una alta velocidad [190]. Esta rápida reducción de los iones lleva a una nucleación rápida y al rápido crecimiento de las partículas mientras que la velocidad de consumo de  $\text{Ag}^+$  en la interfase se acelera. Luego, los extremos de las partículas tomarán contacto con nuevos iones  $\text{Ag}^+$  y continuarán creciendo, formando así la estructura dendrítica. Por otra parte, se ha reportado que la temperatura de formación también tiene efecto en la estructura obtenida. A temperatura ambiente, como se trabajó en este caso, se obtienen estructuras dendríticas, mientras que temperaturas mayores dan lugar a la formación de nanoplatos [190].



**Figura 5.3.** Micrografías SEM del recubrimiento RCe-HAsc/Ag de magnificaciones: (A) 6000 X y (B) 10000 X.

#### 5.2.1.2.2 Difracción de Rayos X

Para verificar la presencia de Ag en el recubrimiento modificado, se realizó un análisis XRD. La Figura 5.4 muestra el espectro obtenido. La asignación de los picos correspondientes a Mg, Mg(OH)<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> y Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue presentada en el Capítulo IV. Los picos intensos a 38,2° y 44,4° corresponden a las difracciones de Bragg para los planos (111) y (200) de la Ag metálica de estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (JCPDS, No. 04-0783) [191].

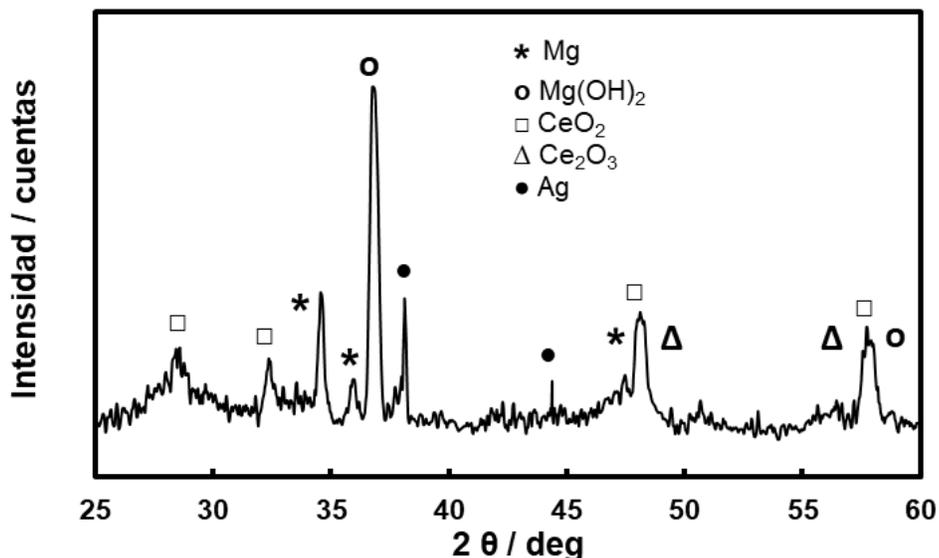


Figura 5.4. Espectro XRD para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-HAsc/Ag.

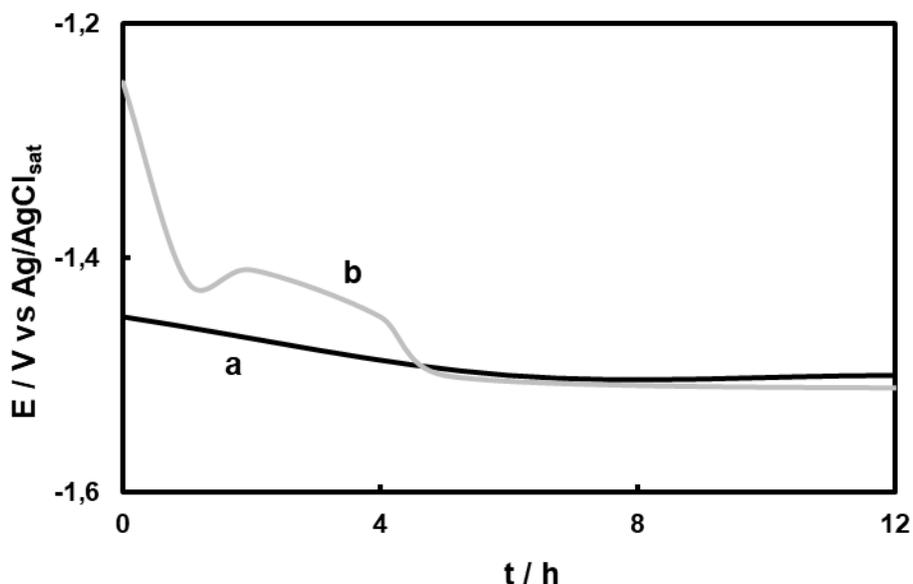
### 5.2.1.2.3 Adherencia de la película

La película RCe-HAsc/Ag sólo puede retirarse de la superficie del electrodo mediante pulido mecánico. El test arrojó un valor de fuerza de adherencia de  $9,42 \pm 1,12$  N. En el Capítulo IV se mostró que el valor obtenido para el recubrimiento RCe-HAsc fue de  $43,45 \pm 1,40$  N. Estos resultados indican que la cementación de especies de Ag sobre la película base cerio disminuyen las propiedades de adherencia de la misma, lo que podría deberse a que la cementación conlleva una disolución de la aleación y en consecuencia un deterioro de la película RCe-HAsc.

### 5.2.1.3 Propiedades anticorrosivas del recubrimiento RCe-HAsc/Ag

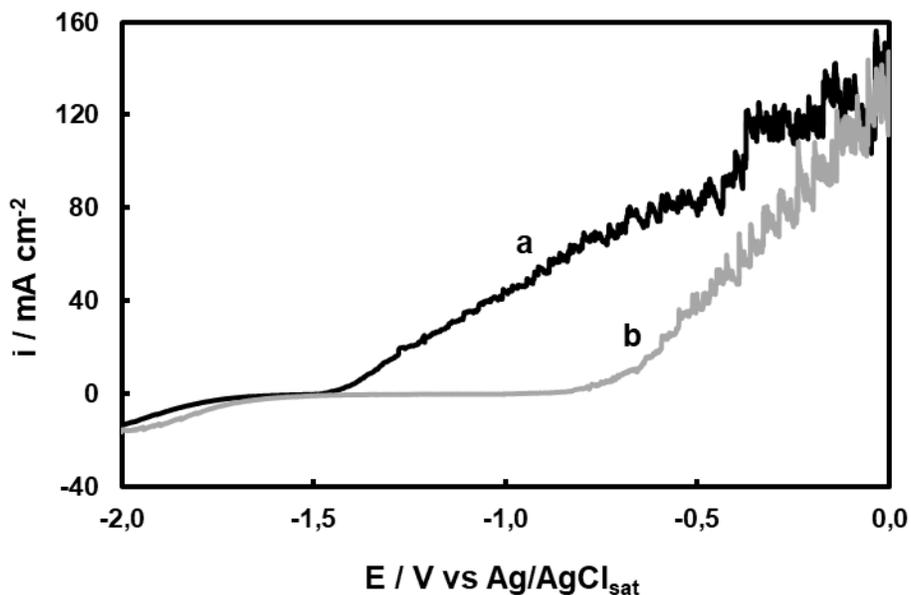
Las propiedades anticorrosivas de la película base cerio modificada fueron analizadas en solución de Ringer a 37 °C. A modo de comparación, para todos los ensayos realizados se presentará también la respuesta obtenida para la aleación sin recubrir.

La Figura 5.5 presenta la variación del PCA para las muestras. Como se puede observar, en sólo 4 h de inmersión, el recubrimiento modificado alcanza el potencial de disolución de la aleación, lo que sugiere una limitada capacidad de protección.



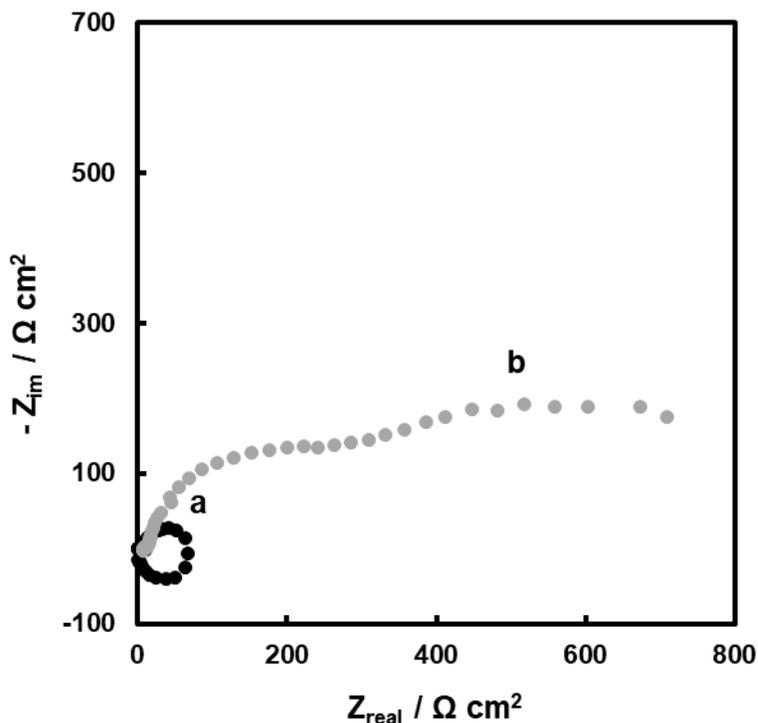
**Figura 5.5.** PCA en función del tiempo en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con (b) RCe-HAsc/Ag.

Las curvas de polarización anódica para la aleación desnuda y recubierta con RCe-HAsc/Ag se muestran en la Figura 5.6. La presencia del recubrimiento origina un desplazamiento del potencial al cual la corriente comienza a aumentar hacia valores más positivos con respecto al de la aleación desnuda, indicando un retraso en el comienzo de la disolución del sustrato. Al comparar la curva obtenida para RCe-HAsc/Ag con aquella obtenida para la película RCe-HAsc (Figura 4.7, curva d) se verifica nuevamente que la cementación de Ag conlleva a una disminución en la capacidad protectora de RCe-HAsc.



**Figura 5.6.** Polarizaciones potenciodinámicas obtenidas a  $0,001 \text{ Vs}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con la película (b) RCe-HAsc/Ag.

Para ampliar el estudio del comportamiento corrosivo de la película modificada se empleó la técnica de impedancia. El diagrama de Nyquist se muestra en la Figura 5.7. Como se puede observar, la curva para el electrodo recubierto presenta un diámetro del semicírculo capacitivo de mayor tamaño, lo que está asociado a un incremento en la resistencia a la corrosión del sustrato [93]. Al comparar esta respuesta con la obtenida para la película RCe-HAsc sin modificar (Figura 4.18, curva d), se observa que existe una disminución importante en la capacidad de protección.



**Figura 5.7.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 5 min para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con (b) RCe-HAsc/Ag.

Para confirmar los resultados obtenidos mediante los ensayos electroquímicos, se realizó el análisis de la solución de Ringer luego de la inmersión de la muestra recubierta con RCe-HAsc/Ag durante 5 h bajo condiciones de PCA. El análisis de la solución arrojó un valor de  $2,73 \pm 0,10$  mg/L de Mg liberado en solución, concentración que se encuentra ligeramente por debajo de la obtenida para la aleación desnuda ( $3,90 \pm 0,10$  mg/L) indicando una leve protección del sustrato. Con respecto al recubrimiento RCe-HAsc sin modificar que arrojó un valor de  $1,02 \pm 0,10$  mg/L se puede verificar una disminución en las propiedades anticorrosivas.

De acuerdo con los análisis realizados, el post-tratamiento del recubrimiento RCe-HAsc mediante cementación de Ag reduce las propiedades anticorrosivas y la adherencia del mismo. Esto podría deberse a que el recubrimiento base cerio sufre una disolución parcial cuando es expuesto a la solución 0,025 M de  $\text{AgNO}_3$  [59].

#### 5.2.1.4 Propiedades antibacteriales del recubrimiento RCe-HAsc/Ag

La actividad antibacterial de las muestras fue evaluada contra la bacteria *Escherichia coli* utilizando el método Kirby-Bauer modificado [131]. Los resultados se expresan en tamaño promedio del halo de inhibición obtenido para la muestra. El recubrimiento RCe-HAsc no presentó halo de inhibición, mientras que la película modificada con especies de Ag dio como resultado un halo promedio de  $8,0 \pm 1,0$  mm. Este resultado indica que el recubrimiento RCe-HAsc/Ag otorga propiedades antibacteriales al sustrato. El mecanismo antibacterial de las especies de Ag aún no ha sido bien definido. Se sabe que depende de la cantidad de Ag y de la velocidad con que ésta se libera. En su forma metálica, es inactiva y no posee propiedades antibacteriales, sin embargo, se oxida en contacto con la piel y fluidos corporales, convirtiéndose en  $Ag^+$  el cual sí presenta características bactericidas [193,194]. Además, se ha reportado que el mecanismo de inhibición puede variar de acuerdo al tipo de patógeno (bacterias Gram positivas o negativas, fungi) [195]. Para el caso de las bacterias Gram negativas, cuyas estructuras son menos rígidas que las de las Gram positivas, los iones  $Ag^+$  son capaces de adherirse a la pared celular e incluso penetrarla. Se ha propuesto que las especies  $Ag^+$  reaccionan con el ADN de la célula, fragmentándolo y llevando a la muerte de la bacteria [196]. Otros autores sugieren que las especies de Ag interactúan con enzimas y con transportadores de proteínas, inhibiéndolos y afectando procesos de la célula como el respiratorio o produciendo liberación de proteínas a través de la membrana [192,193,195,197].

En resumen, la modificación del recubrimiento RCe-HAsc con especies de Ag reduce las propiedades anticorrosivas de la película base cerio. Sin embargo, la película modificada posee propiedades antibacteriales y es capaz de proteger al sustrato durante tiempos cortos de inmersión en solución de Ringer.

## 5.2.2 Electrosíntesis de un recubrimiento doble RCe-HAsc/PPy y su posterior modificación con Cu

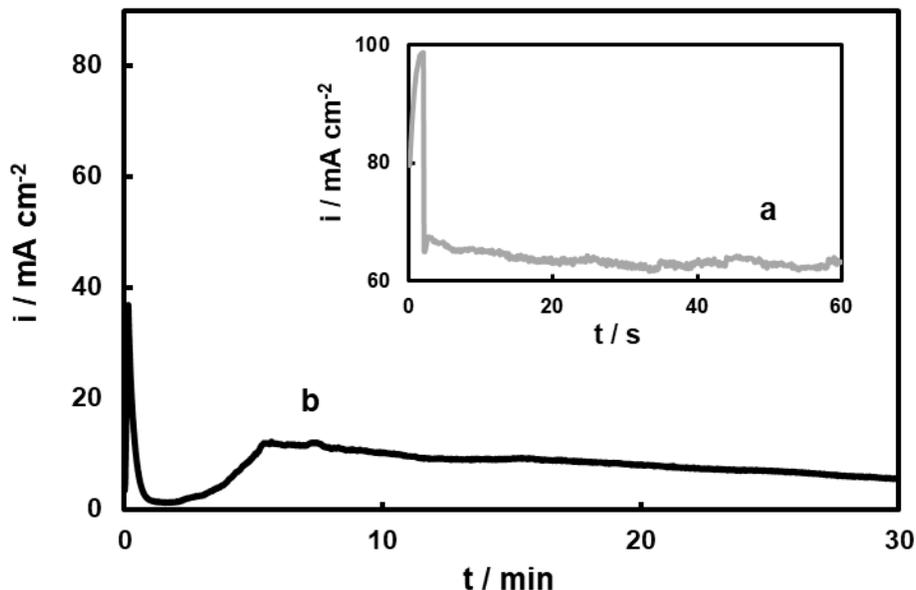
### 5.2.2.1 Formación y caracterización de las películas

#### 5.2.2.1.1 Formación y caracterización del recubrimiento doble

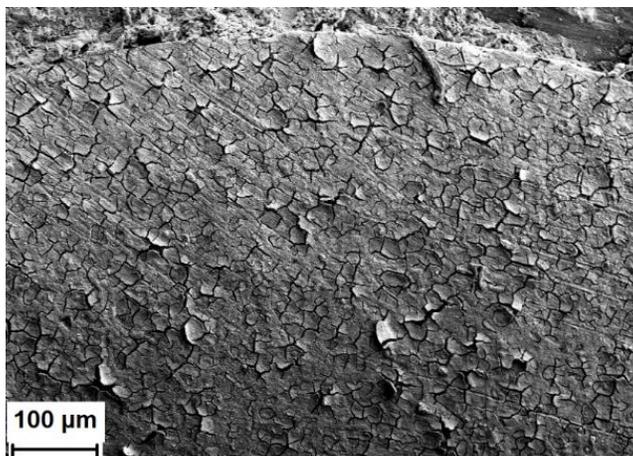
Como ya se mencionó, la polimerización de Py sobre metales activos conlleva algunas dificultades debido a la rápida disolución del sustrato en medios acuosos, la cual ocurre antes que la oxidación del monómero [184,185]. Además, la disolución del Mg se ve incrementada con la aplicación del potencial necesario para la polimerización de Py [187]. Los recubrimientos de PPy sintetizados sobre aleaciones de Mg sin tratamiento previo pueden tener baja adherencia a la superficie debido a la presencia de la película de  $Mg(OH)_2$  o MgO [185]. Por este motivo, es necesario disminuir la velocidad de degradación de estos materiales mediante la formación de películas sobre el sustrato activo previamente a la electrodeposición [13,14]. Además, es sabido que el salicilato de sodio promueve la polimerización de Py sobre aleaciones de Mg debido a su naturaleza pasivante [82,83]. Con el propósito de obtener un recubrimiento adherente y anticorrosivo de PPy sobre la aleación de Mg, como primer paso se generó la película RCe-HAsc sobre la superficie de la aleación y posteriormente se realizó la electrosíntesis de PPy en presencia de NaSa. Luego de intentar la electrosíntesis de PPy a partir de soluciones de diferente concentración y aplicando diferentes potenciales, se concluyó que no era posible sintetizar el polímero sobre el RCe-HAsc formado durante 30 min, ya que el espesor de esta película disminuye la conductividad de la superficie evitando la polimerización [187]. Por tal razón, se disminuyó el espesor del RCe-HAsc mediante la reducción del tiempo de formación del mismo. No fue posible la electroformación del PPy sobre las películas de RCe-HAsc formadas durante 5, 10 y 15 min. Se pudo establecer que el tiempo óptimo de formación de la capa RCe-HAsc que permitió la posterior generación del polímero fue de 60 s (RCe-HAsc<sub>60s</sub>). Luego, la condición que permitió sintetizar una película polimérica que cubría completamente al sustrato fue una polarización a 1,0 V durante 30 min en

una solución 0,5 M NaSa y 0,5 M Py pH 7,30. Así, se obtuvo un recubrimiento doble que por razones prácticas será llamado RCe-HAsc/PPy. Además, para verificar que el pretratamiento de la superficie de la aleación de Mg AZ91D resulta en un recubrimiento polimérico de mayor adherencia y mejores propiedades anticorrosivas, una película simple de PPy fue sintetizada sobre la aleación desnuda. Considerando que la solución de NaSa es uno de los medios elegidos para la polimerización sobre sustratos activos, se generó una película a partir de una solución 0,5 M NaSa y 0,5 M Py aplicando 1,0 V durante 30 min, la cual será nombrada como PPy y será incluida en la evaluación anticorrosiva.

La Figura 5.8 muestra las curvas obtenidas durante la formación potencioestática de las películas. Luego de la formación del RCe-HAsc<sub>60s</sub>, una leve coloración anaranjada se observó sobre el sustrato AZ91D. La Figura 5.9 presenta una micrografía SEM del recubrimiento RCe-HAsc<sub>60s</sub> en la cual se puede apreciar la misma morfología agrietada que se obtuvo para el recubrimiento formado durante 30 min (Figura 4.8B). Después de realizar la electrosíntesis de PPy sobre RCe-HAsc<sub>60s</sub> se obtuvo un recubrimiento polimérico color negro que cubría completamente la superficie del electrodo. La curva de polimerización (Figura 5.8, curva b) muestra al inicio un aumento de la densidad de corriente, que en pocos segundos cae abruptamente y luego llega a un valor en el cual se mantiene constante.



**Figura 5.8.** Curvas cronoamperométricas obtenidas durante la formación de los recubrimientos (a) RCe-HAsc<sub>60s</sub> y (b) RCe-HAsc/PPy.

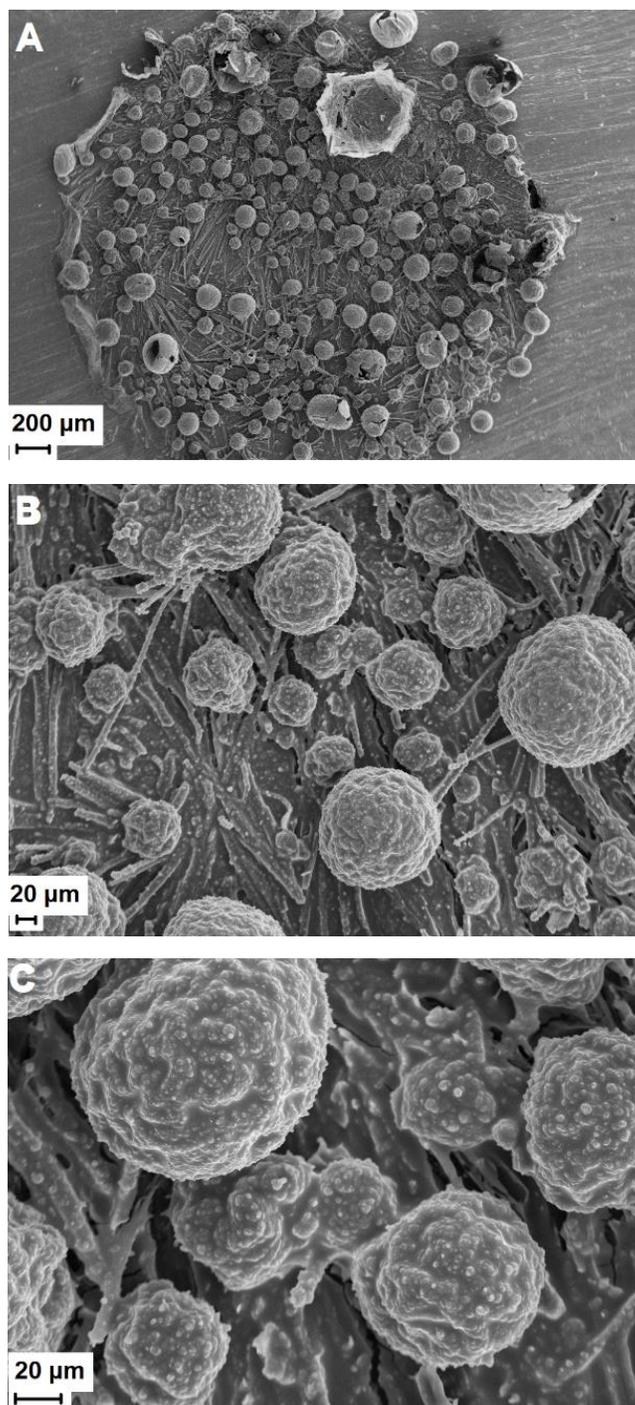


**Figura 5.9.** Micrografía SEM del recubrimiento RCe-HAsc<sub>60s</sub> formado sobre la aleación de Mg AZ91D.

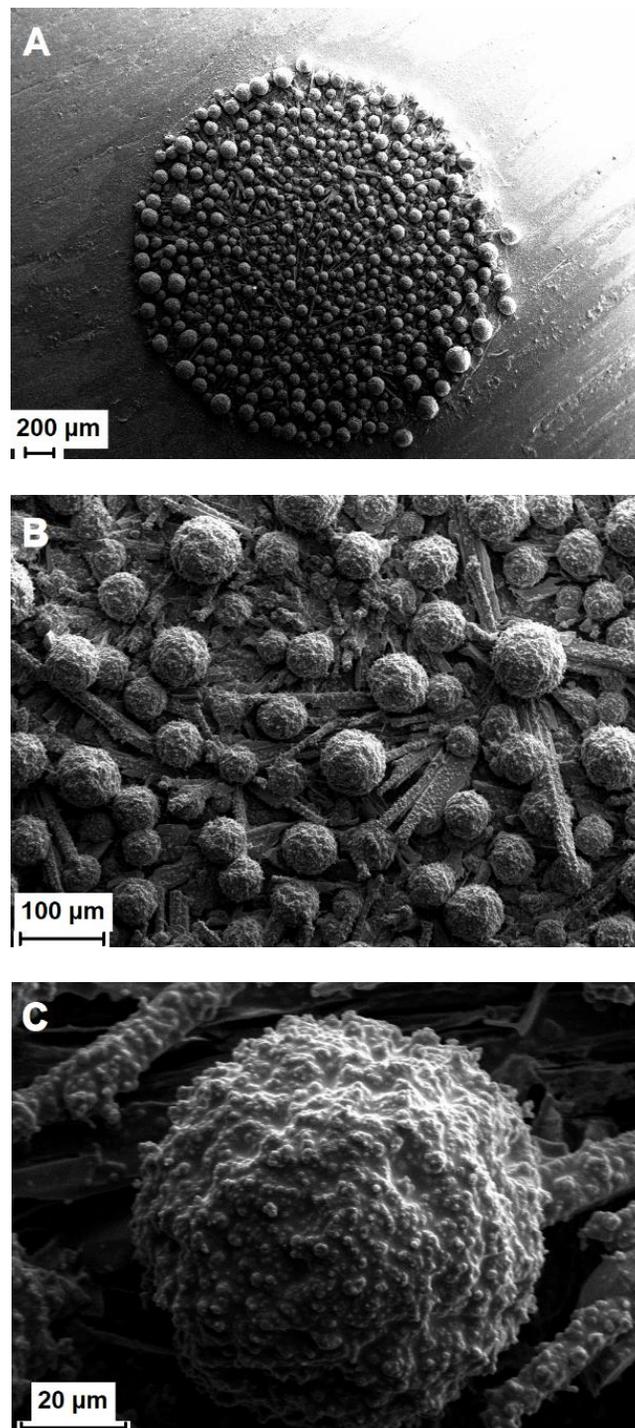
Las Figuras 5.10 y 5.11 muestran imágenes SEM de la superficie de las películas PPy y RCe-HAsc/PPy. En ambos casos el PPy cubre completamente la superficie del electrodo con una morfología homogénea que se caracteriza por la presencia de estructuras esféricas y microtubos. Las estructuras esféricas tienen un

tamaño que varía entre aproximadamente 30 y 50  $\mu\text{m}$  en ambas películas, y se formarían como resultado de la deposición del polímero sobre burbujas de gas que se encuentran en la superficie del electrodo de trabajo. Es decir, que las burbujas actúan como plantilla en la deposición del PPy. Durante la polimerización, se observan burbujas de gas que se forman sobre el contraelectrodo (Figura 5.12). De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, estas burbujas provienen de la liberación de  $\text{H}_2$  que se produce como reacción catódica, mientras el monómero Py se oxida [199]. Al aplicar un potencial positivo, las burbujas migran desde el contraelectrodo hacia el electrodo de trabajo debido al campo eléctrico generado (Figura 5.13). Además, la aplicación de potencial puede producir la descomposición del agua, dando lugar a la formación de burbujas de  $\text{O}_2$  en la superficie del electrodo de trabajo [187]. Así, el crecimiento de estructuras esféricas podría atribuirse a la presencia de una combinación de burbujas de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  sobre la superficie del electrodo que actúan como plantillas en la polimerización [199].

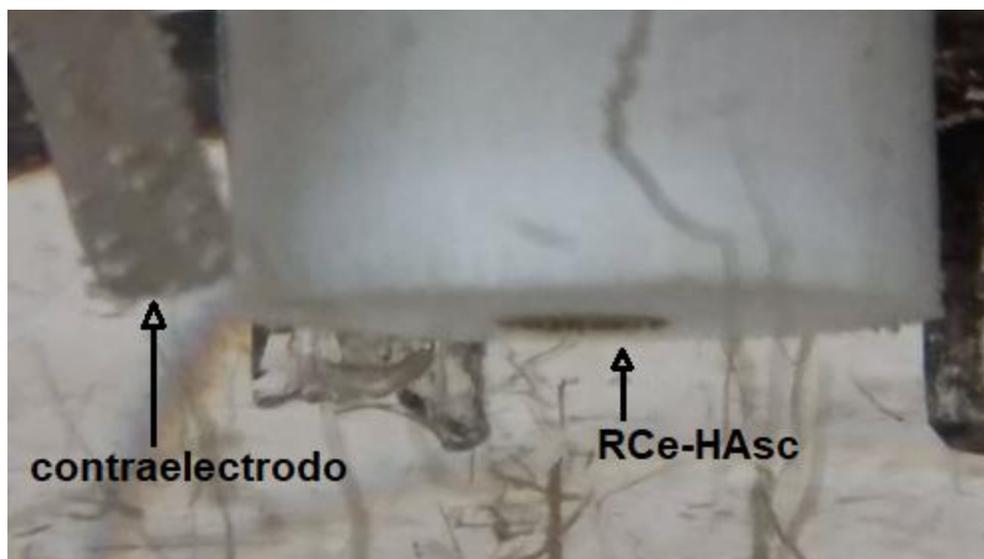
Por otra parte, durante el proceso de polimerización se liberan protones que son tomados por el anión salicilato para transformarse en ácido salicílico [200]. El ácido tiene muy baja solubilidad, por lo que precipita en forma de cristales sobre la superficie del electrodo. Estos cristales también funcionan como plantilla en la deposición del PPy, y de esta manera se obtiene una morfología microtubular [200,201]. Se ha reportado que la formación de microtubos tiene lugar cuando el electrolito contiene concentraciones de Sa por encima de 0,10 M [188,200]. Esta morfología de gran área superficial resulta de especial interés para ser empleada en aplicaciones como la inmovilización de iones. Además, las estructuras huecas pueden funcionar como micro-contenedores para la liberación de fármacos [202].



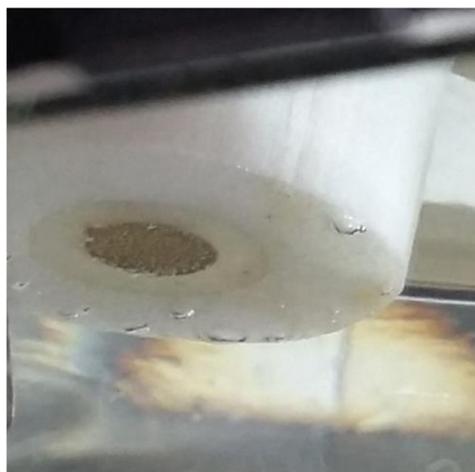
**Figura 5.10.** Micrografías SEM de la película simple PPy de magnificaciones (A) 70 X, (B) 400 X, y (C) 1000 X.



**Figura 5.11.** Micrografías SEM del recubrimiento RCe-HAsc/PPy de magnificaciones (A) 70 X, (B) 400 X, y (C) 2500 X.



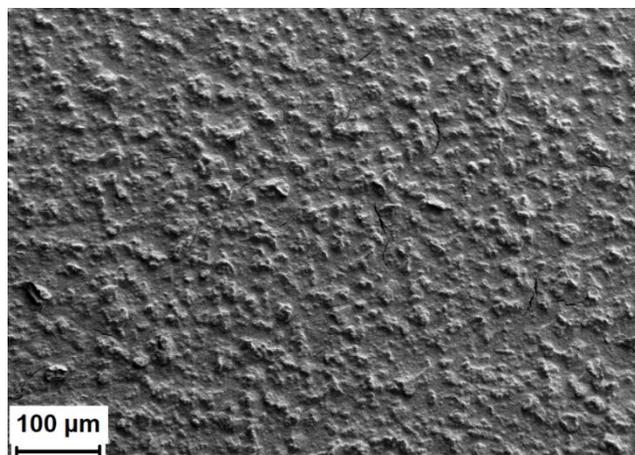
**Figura 5.12.** Fotografía tomada al interior de la celda electroquímica durante la polimerización de Py sobre el electrodo de Mg AZ91D recubierto con RCE-HAsc<sub>60s</sub>.



**Figura 5.13.** Fotografía de la superficie del electrodo de Mg AZ91D recubierto con RCE-HAsc<sub>60s</sub> a los pocos segundos de inmersión en la solución de polimerización.

Se propuso que la morfología del PPy observada en el recubrimiento RCE-HAsc/PPy fue resultado de la deposición del polímero sobre burbujas de gas que se formaron en la superficie del electrodo durante la síntesis del PPy. Con el fin de verificar esto, la formación de la película polimérica se realizó bajo condiciones de

rotación del electrodo de trabajo con la intención de eliminar las burbujas de la superficie del mismo. Así, se electrosintetizó PPy desde una solución 0,5 M NaSa y 0,5 M Py aplicando 1,0 V rotando el electrodo a una velocidad de 1000 rpm. La Figura 5.14 muestra la imagen SEM de la superficie de la película doble obtenida. Se observa una morfología de gránulos pequeños y no se observan esferas. De esta manera, se verificaría que la presencia de esferas en la morfología del PPy fue el resultado de la deposición del mismo sobre burbujas de gas que actuaron como plantilla, ya que la rotación del electrodo eliminó dichas burbujas y condujo a la formación de una estructura sin esferas. Este tipo de morfología es menos atractiva desde el punto de vista biomédico considerando aplicaciones como la liberación de fármacos.



**Figura 5.14.** Micrografía SEM del recubrimiento RCe-HAsc/PPy obtenido mediante una polimerización realizada con rotación del electrodo a 1000 rpm.

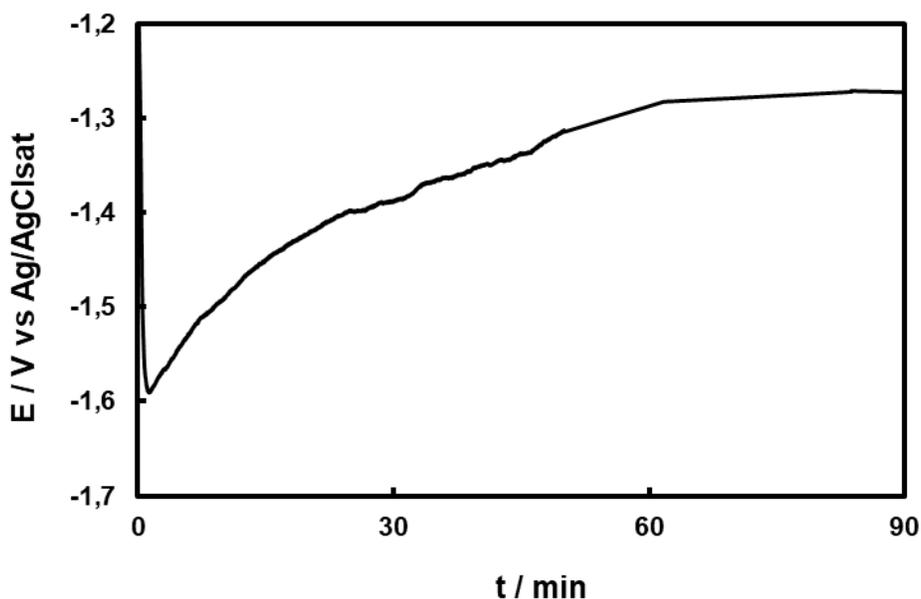
#### 5.2.2.1.2 Formación y caracterización del recubrimiento doble modificado con Cu

La inmovilización de especies de cobre en matrices poliméricas es de gran interés debido a su potencial aplicación como materiales antimicrobianos [203]. Con el fin de otorgar propiedades antibacteriales al recubrimiento doble, se realizó la deposición de Cu mediante cementación. Se sumergió la muestra recubierta con

RCE-HAsc/PPy durante 5, 15, 30, 60 y 90 min en soluciones de  $\text{CuSO}_4$  de distinta concentración: 0,0001 M, 0,001 M, 0,01M y 0,1 M. Se encontró que al sumergir el electrodo recubierto con RCE-HAsc/PPy en las soluciones de concentraciones 0,001, 0,01 y 0,1 M  $\text{CuSO}_4$  el recubrimiento se dañaba luego de unos pocos minutos de inmersión (Figura 5.15). Por lo tanto, se decidió trabajar con 0,0001 M  $\text{CuSO}_4$ , notándose que en un tiempo de inmersión de 90 min se lograba una deposición de Cu sobre toda la superficie. La Figura 5.16 muestra la evolución del PCA para la muestra RCE-HAsc/PPy en solución 0,0001 M  $\text{CuSO}_4$ . Luego de 90 min de inmersión, se observa una coloración cobriza en la superficie del electrodo que confirma la presencia de cobre. Este recubrimiento será llamado RCE-HAsc/PPy-Cu.



**Figura 5.15.** Fotografías de electrodos de Mg AZ91D recubiertos con RCE-HAsc/PPy luego de ser sumergido durante pocos minutos en soluciones 0,001, 0,010 y 0,100 M  $\text{CuSO}_4$ .



**Figura 5.16.** Evolución del PCA para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-HAsc/PPy sumergida en solución 0,0001 M de  $\text{CuSO}_4$ .

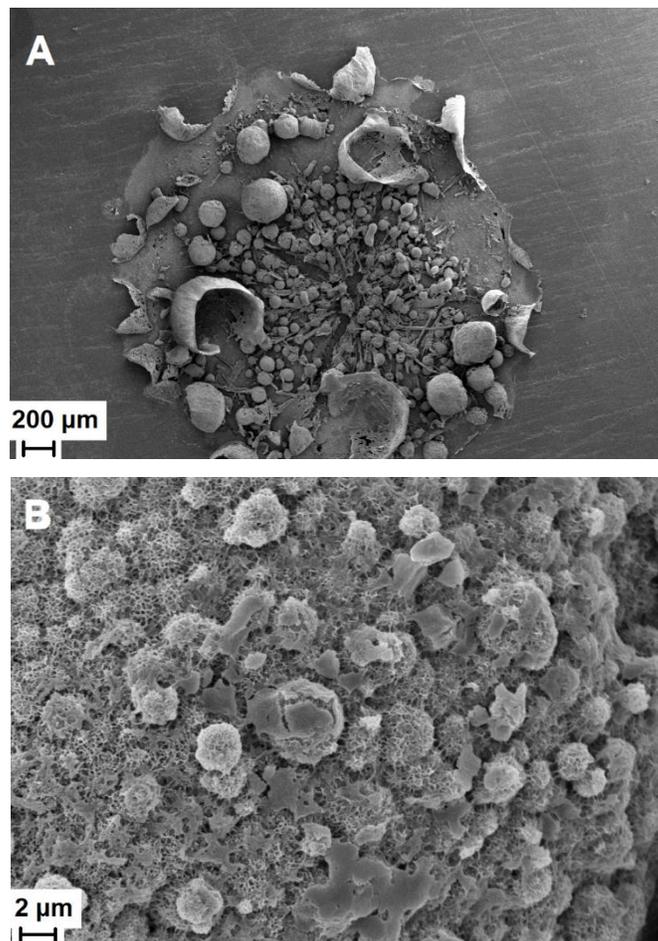
Anteriormente, se ha estudiado la inmovilización de especies de cobre en matrices de PPy electrosintetizadas sobre aleaciones de acero [204]. De acuerdo a lo reportado por González y col., cuando el electrodo cubierto con la película polimérica se sumerge en la solución que contiene sulfato de cobre en condiciones de PCA, los iones  $\text{Cu}^{2+}$  son capaces de penetrar la película de PPy y formar un complejo estable con el anión salicilato [204]. A diferencia de lo que ocurre en la cementación de Ag, en este caso la tendencia termodinámica del  $\text{Cu}^{2+}$  a reducirse a Cu es más baja, por lo que no se depositaría Cu metálico sobre la película. Otro mecanismo propuesto para la cementación de especies de cobre sobre PPy indica que el polímero en forma oxidada ( $\text{PPy}^+$ ) se reduce tomando electrones del sustrato [205]. La reducción resulta en la inserción de cationes en la matriz polimérica para compensar la carga que contiene el PPy por la presencia del dopante  $\text{Sa}^-$ , sin embargo, no son iones  $\text{Cu}^{2+}$  los que ingresan al polímero, sino especies  $\text{Cu}^+$ . Así, se forma un complejo  $\text{PPy}^0\text{Sa}^-\text{Cu}^+$  en la película. De acuerdo al análisis de los autores, este complejo seguirá existiendo en la parte más interna del polímero, pero

en las capas externas, el  $\text{Cu}^+$  se reducirá a Cu. En consecuencia, la cementación sobre PPy implicaría la presencia de iones  $\text{Cu}^+$  y Cu metálico sobre la película.

Por otro lado, también se ha estudiado la cementación de Cu sobre aleaciones de Fe, reportándose que la deposición de Cu metálico sobre el material se puede lograr debido a que la oxidación de la aleación promueve la reducción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu [205,206]. Luego de sumergir a la muestra en las soluciones de  $\text{CuSO}_4$  se evidenciaron signos de daño de la película, lo que indicaría que el sustrato de Mg quedó en contacto con la solución. En este caso, se podría inferir que la cementación de Cu metálico ocurrió debido a la oxidación del Mg, la cual posibilitó la reducción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Además, la degradación del Mg está acompañada por la formación de burbujas de gas, las cuales fueron visibles durante la inmersión de la muestra recubierta con RCe-HAsc/PPy en la solución de cementación.

Considerando las cuestiones anteriores, podría concluirse que la deposición de especies de Cu sobre la aleación de Mg AZ91D recubierta con la película RCe-HAsc/PPy puede ocurrir debido a la reducción del  $\text{PPy}^+$  que permite el ingreso de iones  $\text{Cu}^+$  a la película y también debido a la oxidación del Mg que permitiría el paso de iones  $\text{Cu}^{2+}$  a Cu.

La Figura 5.17 presenta imágenes SEM del recubrimiento RCe-HAsc/PPy-Cu. Luego de la inmersión en la solución de cobre, aún pueden apreciarse algunas estructuras esféricas y microtubos del PPy. Además, se observan estructuras que parecen ser depósitos formados sobre grandes burbujas reventadas, cuya formación, como ya se mencionó, se puede ver durante la inmersión de la muestra en la solución de la sal de cobre. La Figura 5.17B muestra la morfología del Cu depositado sobre el PPy con mayor magnificación, mientras que la Figura 5.18 presenta un mapeo EDX realizado al recubrimiento modificado que confirma la presencia de cobre sobre la superficie del PPy.



**Figura 5.17.** Micrografías SEM del recubrimiento RCe-HAsc/PPy-Cu de magnificaciones (A) 70 X y (B) 400 X.

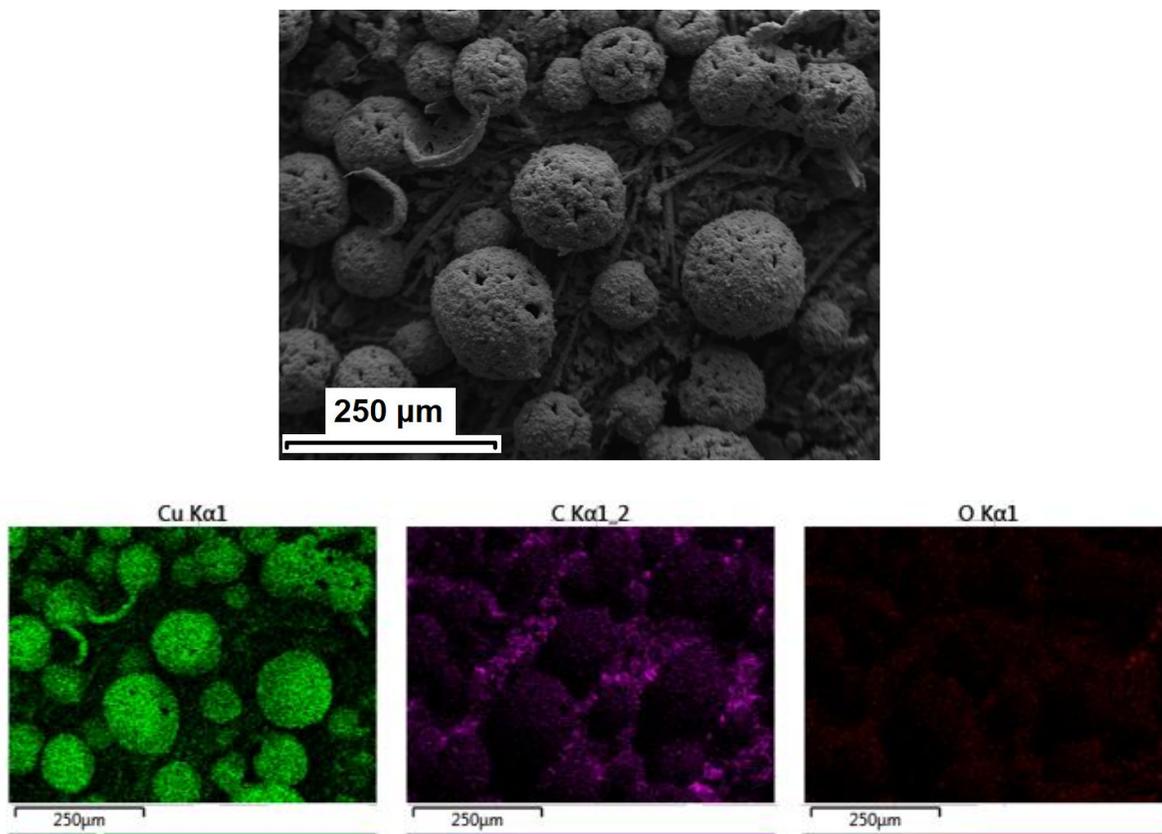


Figura 5.18. Micrografía SEM y mapeo EDX del recubrimiento RCe-HAsc/PPy-Cu.

### 5.2.2.1.3 Adherencia de las películas

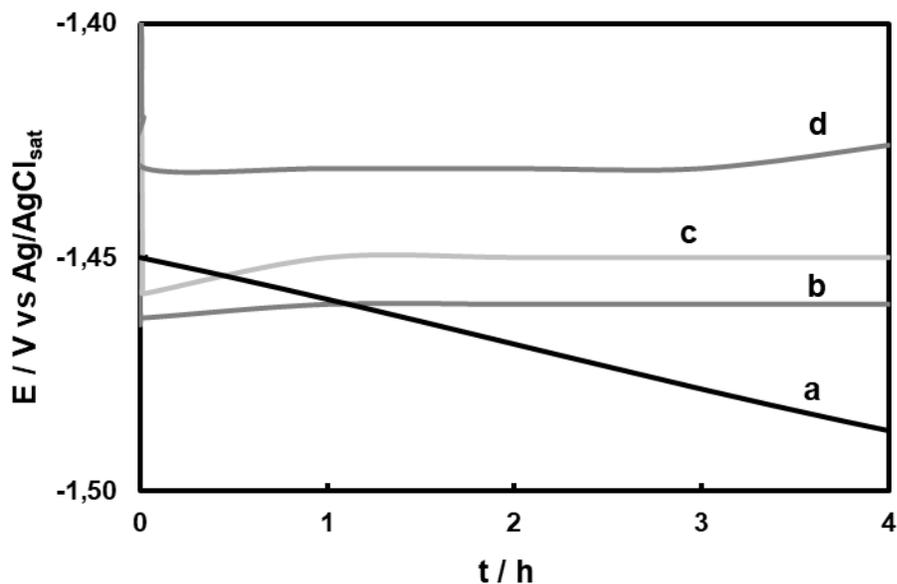
Los valores de fuerza de adherencia obtenidos para todas las películas se presentan en la Tabla 5.2. Todos los recubrimientos analizados son adherentes y sólo pueden ser retirados de la superficie del sustrato mediante pulido mecánico. Como se puede observar, el recubrimiento doble presentó un valor de fuerza de adherencia más alto que el correspondiente a la película simple PPy, indicando que la presencia de RCe-HAsc<sub>60s</sub> incrementa la adherencia del polímero a la superficie. El recubrimiento doble RCe-HAsc/PPy presenta una buena adherencia a la superficie, pero la modificación mediante la cementación de especies de Cu reduce dicha propiedad. Este resultado puede atribuirse a la necesidad de que ocurra la disolución parcial del Mg para que posteriormente se deposite el cobre, dañando tanto la película RCe-HAsc<sub>60s</sub> como la capa polimérica.

**Tabla 5.2.** Fuerzas de adherencia obtenidas para los recubrimientos dobles electroformados sobre la aleación de Mg AZ91D. Los resultados se presentan como valores medios y su desvío estándar.

Muestra	Fuerza de adherencia/ N
PPy	9,55 ± 1,50
RCe-HAsc/PPy	29,47 ± 1,10
RCe-HAsc/PPy-Cu	13,22 ± 1,90

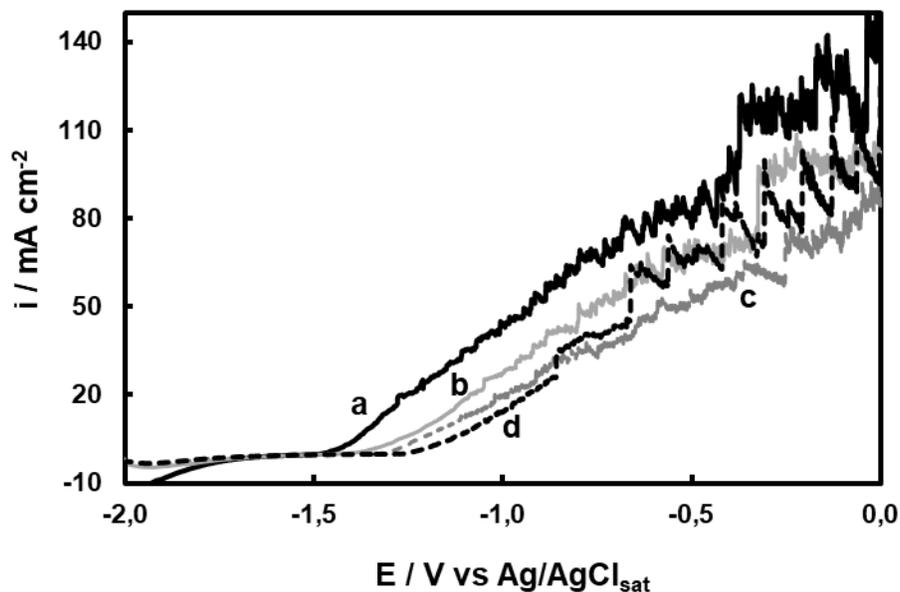
### 5.2.2.2 Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos RCe-HAsc/PPy y RCe-HAsc/PPy-Cu

Las propiedades anticorrosivas de las bicapas fueron analizadas en solución de Ringer a 37 °C. Nuevamente con el objetivo de realizar una comparación y verificar que el pretratamiento de la superficie contribuye a una mejora en las propiedades anticorrosivas, también se incluyen las curvas obtenidas para la película simple PPy y las correspondientes a la aleación desnuda en todos los ensayos. La Figura 5.19 presenta el seguimiento del PCA en solución de Ringer para todas las muestras. Luego de 4 h de inmersión las películas evaluadas no alcanzan el valor de PCA del sustrato sin recubrir. Entre los recubrimientos obtenidos, el valor de PCA para la película simple de PPy (Figura 5.19, curva b) es el más negativo y el RCe-HAsc/PPy-Cu (Figura 5.19, curva d) se mantiene alrededor de un valor 20 mV más positivo con respecto al de la película RCe-HAsc/PPy durante toda la experiencia, indicando una leve mejora del comportamiento anticorrosivo cuando la película se encuentra modificada con especies de Cu.



**Figura 5.19.** PCA en función del tiempo en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir y recubierta con (b) PPy, (c) RCe-HAsc/PPy y (d) RCe-HAsc/PPy-Cu.

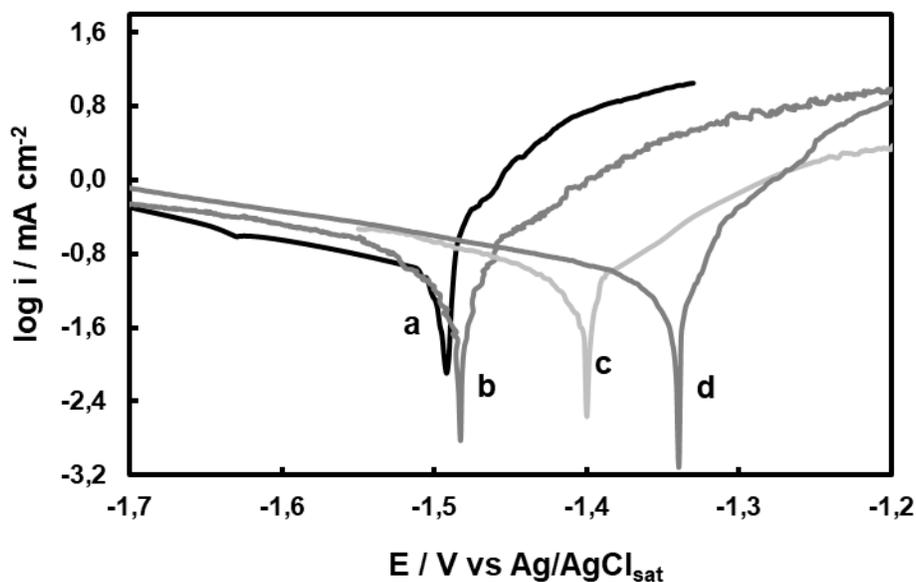
Las polarizaciones anódicas en solución de Ringer (Figura 5.20) se realizaron para verificar la capacidad protectora de los recubrimientos. La comparación de las curvas de polarización muestra que la presencia de las películas disminuye los valores de corriente con respecto a la aleación desnuda, mientras que los potenciales de inicio de la disolución del sustrato se mueven hacia valores más positivos cuando la muestra está recubierta. La película PPy presenta los valores de densidad de corriente más altos y el potencial de disolución más negativo, indicando una disminución en la protección con respecto a las bicapas. Las curvas de polarización anódica para las muestras recubiertas con RCe-HAsc/PPy y RCe-HAsc-PPy-Cu no muestran diferencias apreciables entre ellas, lo que sugiere que el grado de protección otorgado por ambas películas es similar, en concordancia con los resultados obtenidos mediante el seguimiento del PCA.



**Figura 5.20.** Polarizaciones potenciodinámicas obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con las películas (b) PPy, (c) RCe-HAsc/PPy y (d) RCe-HAsc/PPy-Cu.

Las curvas de Tafel obtenidas en solución de Ringer para las muestras se presentan en la Figura 5.21. Los valores de los parámetros de Tafel calculados a partir de las curvas se presentan en la Tabla 5.3. Como se puede observar, la película simple PPy no otorga protección al sustrato, presentando valores de  $i_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{corr}}$  muy similares a los de la aleación desnuda. El recubrimiento RCe-HAsc/PPy produce un corrimiento de  $100 \text{ mV}$  hacia valores más positivos del  $E_{\text{corr}}$  respecto de la aleación desnuda. El agregado de Cu al recubrimiento doble aumenta ligeramente este corrimiento. Las velocidades de corrosión para ambas muestras recubiertas son más bajas que la correspondiente a la aleación sin recubrir. Estos resultados indican una leve mejora en la resistencia a la corrosión de la aleación. Según lo reportado en la bibliografía, el valor de corriente de corrosión obtenido mediante ensayos electroquímicos para recubrimientos de PPy no sólo tiene relación con la velocidad de degradación del sustrato sino que además puede existir un aporte de corriente por parte de las reacciones de oxidación/reducción del polímero [207]. Esto sugiere que para recubrimientos poliméricos el valor de  $i_{\text{corr}}$  obtenido mediante el

método de Tafel puede no simbolizar la resistencia a la corrosión de la muestra ya que dicha densidad de corriente puede corresponder a las reacciones que ocurren en la superficie del polímero y no a aquellas que tienen lugar en la superficie del sustrato.

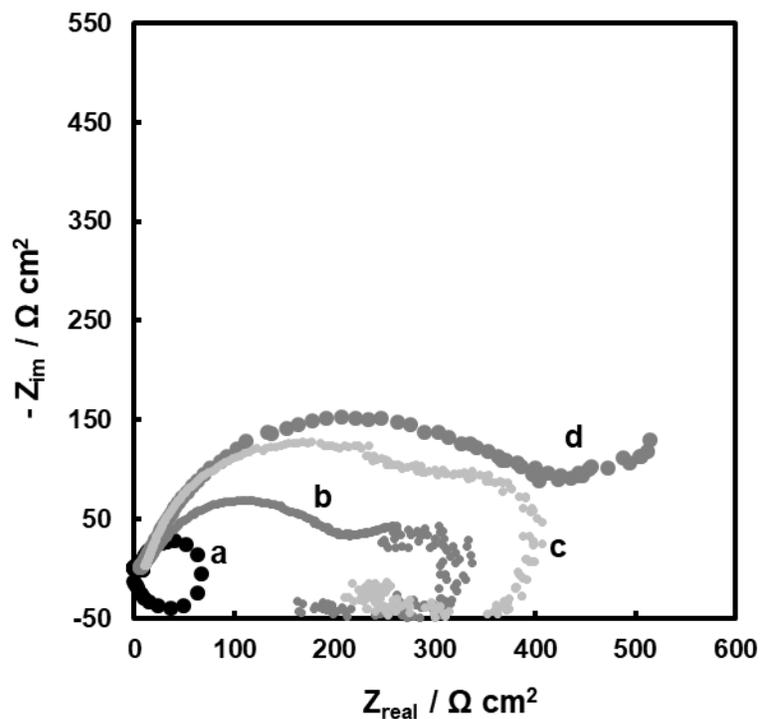


**Figura 5.21.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con (b) PPy, (c) RCe-HAsc/PPy y (d) RCe-HAsc/PPy-Cu.

**Tabla 5.3.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir y recubierta con las películas dobles. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Muestra	$E_{\text{corr}}/ \text{V}$	$i_{\text{corr}}/ \text{mA cm}^{-2}$	$B_a/ \text{V dec}^{-1}$	$B_c/ \text{V dec}^{-1}$
AZ91D	$- 1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0050$	0,045	- 0,293
PPy	$- 1,485 \pm 0,026$	$0,111 \pm 0,008$	0,105	- 0,286
RCe-HAsc/PPy	$- 1,405 \pm 0,010$	$0,089 \pm 0,004$	0,077	- 0,286
RCe-HAsc/PPy-Cu	$- 1,350 \pm 0,007$	$0,083 \pm 0,002$	0,062	- 0,278

La Figura 5.22 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos. Las curvas correspondientes a los electrodos recubiertos con las películas dobles (Figura 5.22, curvas c y d) presentan un aumento en el diámetro del semicírculo capacitivo respecto de la aleación sin recubrir y cubierta con la película simple PPy (Figura 5.22, curvas a y b). Como ya se mencionó, el semicírculo capacitivo se relaciona con la resistencia a la transferencia de carga, y su mayor diámetro indica que ambas películas dobles mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato. No obstante, la curva correspondiente a la película RCe-HAsc/PPy presenta un semicírculo inductivo que denota la disolución activa del sustrato y generalmente se lo asocia a la adsorción-desorción de especies en la superficie del mismo [155]. Este comportamiento no se observa para el recubrimiento RCe-HAsc/PPy-Cu (Figura 5.22, curva d), lo que sugiere una mejora en la protección otorgada al sustrato. Nuevamente, se observa que la película PPy es la que otorga el menor grado de protección al sustrato en solución de Ringer, presentando el semicírculo capacitivo de menor diámetro entre los recubrimientos y un lazo inductivo.

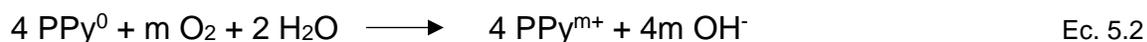
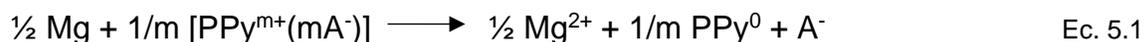


**Figura 5.22.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 5 min para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con (b) PPy, (c) RGe-HAsc/PPy y (d) RGe-HAsc/PPy-Cu.

El análisis de la concentración de Mg liberada en solución de Ringer luego de 5 h de inmersión de los electrodos recubiertos con RGe-HAsc/PPy y RGe-HAsc/PPy-Cu arrojó valores de 1,54 y 1,89 mg/L respectivamente, con desvíos estándar de 0,10 mg/L. Estos valores verifican que durante las primeras horas de inmersión en la solución corrosiva las películas protegen al sustrato, logrando niveles de protección similares.

La protección anticorrosiva alcanzada con los recubrimientos dobles puede atribuirse a varias causas. En primer lugar, la presencia de la película RGe-HAsc<sub>60s</sub> produce un aumento de la adherencia de la película de PPy a la superficie (Tabla 5.2), propiedad íntimamente relacionada con la capacidad protectora de un recubrimiento. Luego, la protección de una aleación de magnesio otorgada por una película de polipirrol se puede explicar a través de varios mecanismos que han sido

reportados. Uno de ellos, es la propiedad de barrera física de la película de PPy, la cual no es totalmente efectiva ya que el material es poroso [73,208]. Otro mecanismo aceptado propone que el polipirrol oxidado en la superficie de la aleación es capaz de reducirse en el medio corrosivo y así llevar al metal a un estado pasivo (Ec. 5.1), es decir, se produce la formación de  $Mg(OH)_2$  según el diagrama de Pourbaix (Figura 1.1) [83,207], luego el PPy reducido actuaría como ánodo y se volvería a oxidar en presencia de oxígeno (Ec. 5.2) [128]. Y por último, se propone que el monómero que no ha sido oxidado y ha quedado atrapado en la matriz polimérica, actúa como un inhibidor catódico de la corrosión cuando se produce su oxidación dentro del recubrimiento [73]. Además de estos mecanismos de protección del PPy, se debe considerar que el  $Sa^-$  es un anión inhibidor de la corrosión, por lo que la obtención de una película de PPy dopada con  $Sa$  permite que cuando el polímero se oxida, se libere el anión inhibidor [70]. Por último, la cementación de especies de Cu en la matriz polimérica podría sellar los poros de la misma, logrando un recubrimiento con mejores propiedades barrera.



### 5.2.2.3 Propiedades antibacteriales del recubrimiento RCe-HAsc/PPy-Cu

La actividad antibacterial del recubrimiento modificado fue medida contra la bacteria Gram Negativa *Escherichia coli* utilizando el método Kirby-Bauer [131]. Se realizaron tres réplicas del ensayo. Los resultados obtenidos se muestran como valores promedio en la Tabla 5.4. Como se puede observar, la cementación de especies de Cu sobre el recubrimiento doble mejora levemente las propiedades bactericidas del mismo. A pesar de que no existe acuerdo acerca del mecanismo por el cual el cobre elimina bacterias, se conoce que su efecto bactericida está relacionado con la capacidad del Cu de oxidarse a  $Cu^{2+}$ , ya que son estas últimas especies las que logran penetrar las células bacterianas dañando su membrana

[179]. Debido a que los resultados indican que existe inhibición del crecimiento de *Escherichia coli* y considerando los mecanismos de cementación propuestos, se podría considerar que el recubrimiento modificado contiene tanto especies Cu como Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. Esto sugiere que la cementación realizada bajo condiciones de PCA da como resultado la incorporación de especies Cu<sup>2+</sup> de acuerdo con lo reportado por González y col. [204].

**Tabla 5.4:** Valores promedio de halo de inhibición obtenidos contra *E. coli*.

Muestra	Halo de inhibición (mm)
RCE-HAsc/PPy	7,0 ± 1,0
RCE-HAsc/PPy-Cu	9,0 ± 1,0

En resumen, se obtuvo un recubrimiento doble RCE-HAsc/PPy sobre la aleación de Mg AZ91D que luego fue modificado mediante cementación de Cu a partir de una solución 0,0001 M CuSO<sub>4</sub>. Ambos recubrimientos son capaces de proteger al sustrato durante tiempos cortos de exposición en solución de Ringer. El recubrimiento modificado otorga una protección muy levemente superior con respecto al recubrimiento sin modificar. Además, la incorporación de especies de Cu incrementa la actividad antibacterial de la película.

### 5.3 Conclusión

En el presente capítulo se presentaron dos recubrimientos antibacteriales obtenidos a partir de la modificación de la película RCE-HAsc descrita en el Capítulo IV. Por un lado, se sintetizó una película modificada con especies de plata (RCE-HAsc/Ag) y por otro, se electrosintetizó un recubrimiento doble con PPy, el cual fue posteriormente modificado con especies de cobre (RCE-HAsc/PPy-Cu). Los recubrimientos son capaces de proteger al sustrato durante tiempos cortos de exposición en solución de Ringer, sus propiedades anticorrosivas son inferiores respecto a la película RCE-HAsc. A pesar de esta disminución en la capacidad

protectora, la ventaja adquirida fue que los recubrimientos modificados otorgaron propiedades antibacteriales al sustrato, lo que representa un gran atractivo para aplicaciones biomédicas. Siguiendo esta línea de estudio, se definirá como objetivo la obtención de una película que presente propiedades antibacteriales sin disminuir la capacidad protectora del recubrimiento RCe-HAsc.



# **Capítulo VI**

**Generación de una  
película base cerio en  
presencia de NaTar  
sobre la aleación de Mg  
AZ91D. Síntesis de un  
recubrimiento doble  
con polipirrol**



## Capítulo VI

# Generación de una película base cerio en presencia de NaTar sobre la aleación de Mg AZ91D. Síntesis de un recubrimiento doble con polipirrol.

---

### 6.1 Introducción

Los recubrimientos de conversión base cerio fueron abordados en el Capítulo IV. Su gran atractivo se debe a su bajo costo, fácil preparación y a su naturaleza ambientalmente amigable [93,99]. Los compuestos de cerio son inhibidores de la corrosión de aleaciones de magnesio y, por lo tanto, los recubrimientos base cerio han demostrado ser efectivos en la protección de estos materiales [91,98,209]. Por otra parte, el tartrato de sodio (NaTar) es un compuesto ambientalmente amigable y biocompatible [103,210] y el ion tartrato es un inhibidor de la corrosión para diferentes materiales metálicos, actuando solo o en conjunto con otros inhibidores [101,104,211,212]. Por ejemplo, se ha reportado que el tartrato presenta un efecto inhibidor de la corrosión para el aluminio en solución altamente alcalina, dicho efecto se potencia si se lo combina con iones calcio [102]. Además se ha publicado su uso en el anodizado de titanio puro, generando una película de óxido protectora sobre la superficie del mismo [103]. Por otro lado, hay evidencia de que el tartrato de cerio (CeTar) actúa como inhibidor de la corrosión para una aleación de aluminio [213].

En el Capítulo IV se estudió la generación de recubrimientos protectores sobre la aleación de Mg AZ91D a partir de soluciones de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ . Se verificó que la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a la solución de tratamiento mejora las propiedades anticorrosivas del RCe. Se encontró que el escalón de potencial aplicado de - 0,50 V a - 0,75 V era el más conveniente para la formación de recubrimientos homogéneos. Asimismo, en el Capítulo III se estudió el efecto inhibidor del NaTar para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer. En este capítulo se parte de

dichos resultados y se presenta la síntesis de un nuevo recubrimiento a partir de un electrolito que contiene  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y NaTar. Con el objetivo de obtener una película con buenas propiedades anticorrosivas, se analizaron variables tales como temperatura y concentración del aditivo en la solución de tratamiento. Posteriormente, se estudió la formación de un recubrimiento doble que consistió en una película interna base cerio sintetizada en presencia de NaTar y una película externa de polipirrol (PPy). Las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos generados se evaluaron en solución de Ringer a 37 °C mediante técnicas de polarización potenciodinámica, medidas de potencial de circuito abierto y espectroscopia de impedancia electroquímica. La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante técnicas SEM, EDX y XPS.

## **6.2 Resultados**

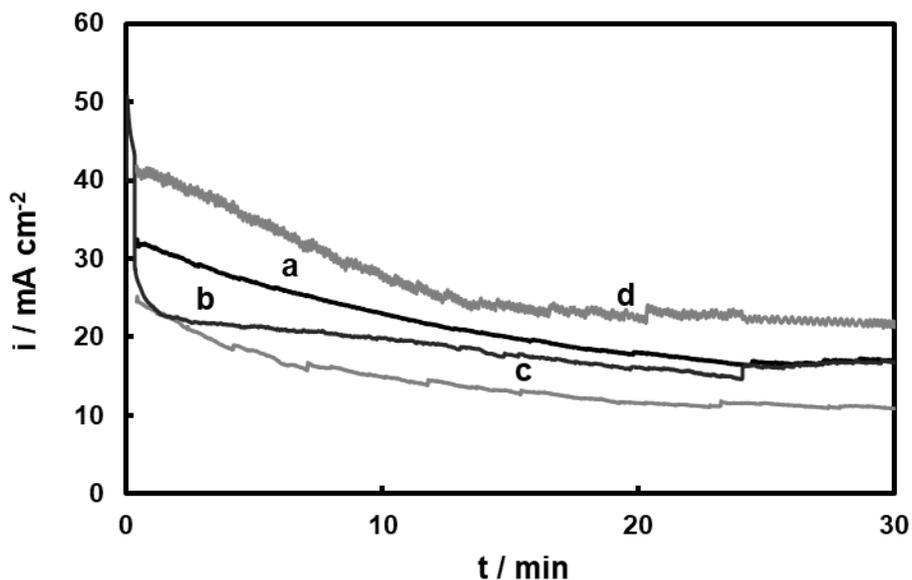
### **6.2.1 Formación y análisis electroquímico de recubrimientos base cerio en presencia de NaTar**

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los Capítulos III y IV, se generaron recubrimientos sobre la aleación de Mg AZ91D en una solución que contenía 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y 20 mM NaTar y en otra solución de la misma composición a la que se agregó 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Para evitar la formación de un precipitado, las soluciones se agitaron continuamente durante la síntesis de las películas. Se generaron recubrimientos a 20 °C aplicando - 0,50 V durante 30 s y luego - 0,75 V durante 30 min tal como se describió en la sección 2.3.2 del Capítulo II. Las películas cubrieron completamente la superficie del electrodo y fueron homogéneas; de color blanco y de color anaranjado cuando fueron formadas en ausencia y presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente. La Figura 6.1 muestra los transientes obtenidos durante la formación de los recubrimientos. Como se puede observar, la curva registrada en presencia de oxidante (curva b) muestra menores densidades de corriente respecto de la formación en su ausencia (curva a), lo que podría estar indicando una menor disolución del sustrato. La Figura 6.2 presenta las

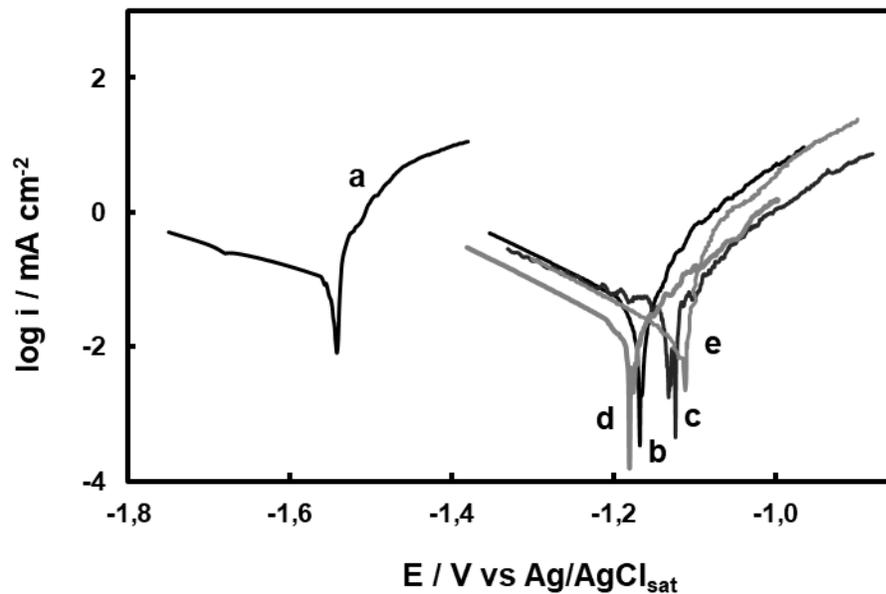
curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para ambas películas y los datos obtenidos de la extrapolación de las mismas se exponen en la Tabla 6.1. Se puede observar que no existen diferencias apreciables entre las velocidades de corrosión del sustrato cubierto con las películas formadas en ausencia y presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sin embargo, se puede afirmar que la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la solución de formación lleva a un corrimiento del  $E_{\text{corr}}$  hacia valores más positivos.

Con el fin de evaluar si un cambio en la concentración de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  produce modificaciones en las propiedades de la película, se disminuyó la concentración de nitrato en el electrolito. Así, se formó una película aplicando la variación de potencial mencionada en una solución que contenía 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La película obtenida recubrió completamente el sustrato, fue homogénea y presentó coloración anaranjada. La Figura 6.1 curva c muestra el transiente de formación. Se puede observar que las densidades de corriente son menores que aquellas correspondientes a la formación de la película en una solución conteniendo 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (curva b), lo que sugiere que una disminución en la concentración de nitrato conlleva a una menor disolución de la aleación durante la formación de la película. La Figura 6.2 curva c presenta la curva de Tafel obtenida para este recubrimiento. De los valores de la Tabla 6.1 se desprende que una disminución en la concentración de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  resulta en la formación de una película con mayor capacidad protectora, lo cual podría estar asociado a una menor disolución del sustrato durante la generación de la misma. Por último, se decidió evaluar el efecto de la temperatura de formación en las propiedades de la película obtenida. Se generó una película aplicando el escalón de potencial mencionado durante 30 min en una solución que contenía 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 50 °C. La variación de la densidad de corriente en el tiempo de formación se muestra en la Figura 6.1 curva d. Se puede observar que el aumento de la temperatura de la solución resulta en una formación que involucra mayores densidades de corriente, sugiriendo una mayor disolución del sustrato. La Figura 6.2 curva e muestra la curva de Tafel obtenida en solución de Ringer para el electrodo recubierto con dicha película. Los datos presentados en la Tabla 6.1 confirman que el aumento de la

temperatura de la solución de formación genera una película de menores propiedades protectoras.



**Figura 6.1.** Curvas cronoamperométricas obtenidas para la aleación de Mg AZ91D aplicando un escalón desde - 0,50 V a - 0,75 V en soluciones que contenían: (a) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y 20 mM NaTar pH= 4,21 a 20 °C, (b) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,80 a 20 °C, (c) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,90 a 20 °C y (d) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,45 a 50 °C.

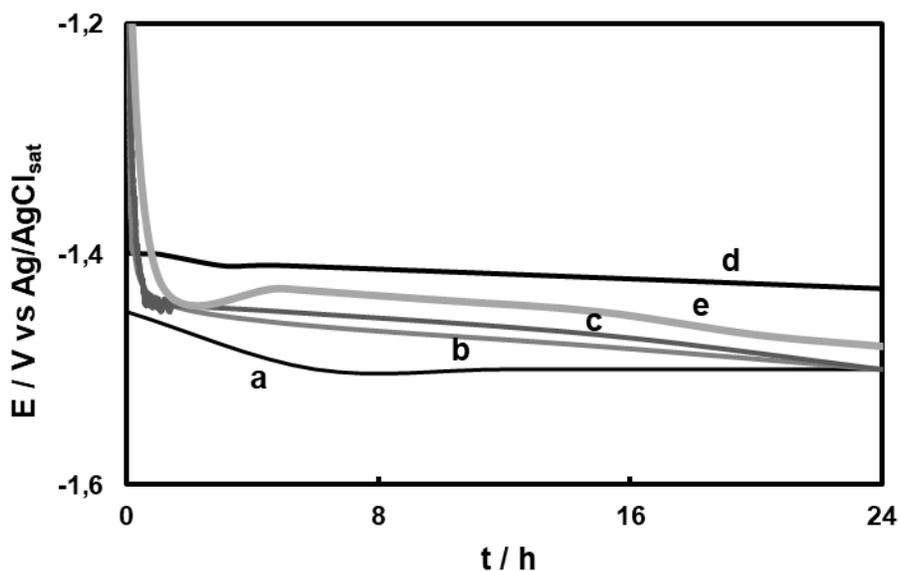


**Figura 6.2.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con las películas formadas aplicando un escalón desde  $-0,50 \text{ V}$  a  $-0,75 \text{ V}$  durante 30 min en soluciones que contenían: (b) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y 20 mM NaTar pH= 4,21 a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,80 a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,90 a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y (e) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,45 a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Tabla 6.1.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir y recubierta con las películas formadas aplicando un escalón desde - 0,50 V a - 0,75 V durante 30 min. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

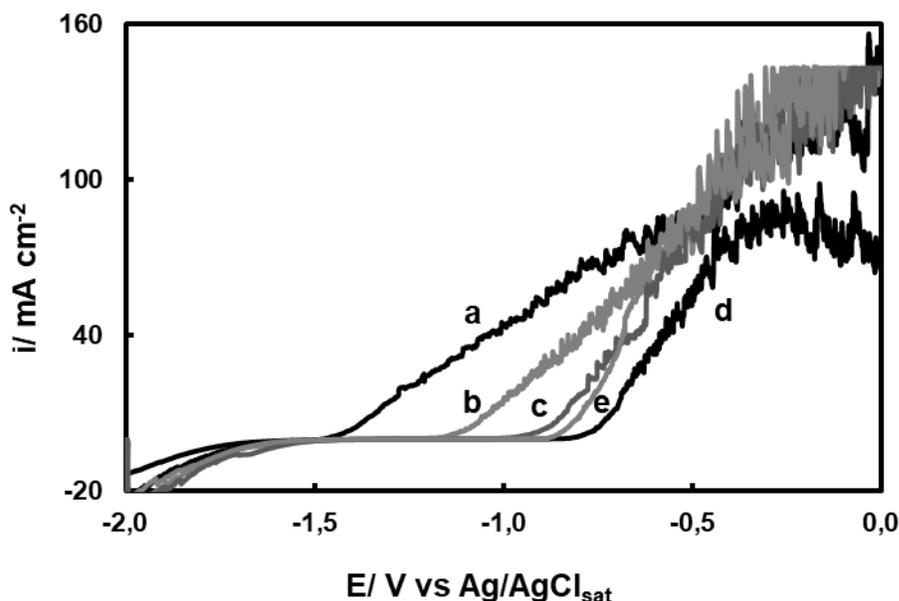
<b>Sustrato sin recubrir/ recubierto con película formada en</b>	<b><math>E_{corr}/ V</math></b>	<b><math>i_{corr}/ mA\ cm^{-2}</math></b>	<b><math>B_a/ V\ dec^{-1}</math></b>	<b><math>B_c/ V\ dec^{-1}</math></b>
<b>AZ91D</b>	- 1,501 ± 0,050	0,1050 ± 0,0050	0,045	- 0,293
<b>50 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 20 mM NaTar – 20 °C</b>	- 1,177 ± 0,015	0,043 ± 0,007	0,075	- 0,167
<b>50 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 20 mM NaTar + 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 20 °C</b>	- 1,087 ± 0,045	0,038 ± 0,007	0,091	- 0,278
<b>30 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 20 mM NaTar + 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 20 °C</b>	- 1,132 ± 0,050	0,018 ± 0,007	0,068	- 0,150
<b>30 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 20 mM NaTar + 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 50 °C</b>	- 1,137 ± 0,031	0,040 ± 0,006	0,096	- 0,178

Para continuar evaluando las propiedades anticorrosivas de las películas formadas, se realizaron más ensayos electroquímicos. La Figura 6.3 muestra la variación del PCA en solución de Ringer para el electrodo desnudo y recubierto con las películas. En todos los casos, las curvas para el sustrato recubierto muestran potenciales más positivos respecto de la aleación desnuda. Entre ellas, la curva para la muestra recubierta con la película formada en 30 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 20 mM NaTar y 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 20 °C (curva d) no presenta variaciones de potencial durante el ensayo y sus valores son ligeramente más positivos en comparación con la aleación desnuda y el resto de las películas. Luego de 24 h de inmersión, el potencial sigue siendo más noble para la muestra recubierta.



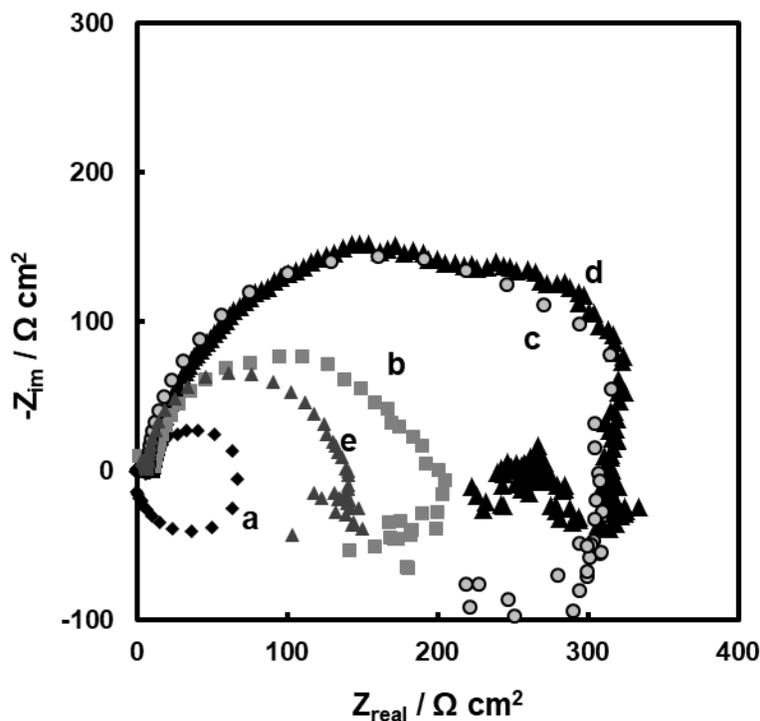
**Figura 6.3.** PCA en función del tiempo en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, recubierta con las películas formadas aplicando un escalón desde - 0,50 V a - 0,75 V durante 30 min en soluciones que contenían: (b) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y 20 mM NaTar pH= 4,21 a 20 °C, (c) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,80 a 20 °C, (d) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,90 a 20 °C y (e) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,45 a 50 °C.

La Figura 6.4 presenta las curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para el electrodo desnudo y recubierto. Todas las muestras recubiertas presentan un corrimiento del potencial de disolución del sustrato hacia valores más positivos respecto de la aleación desnuda, indicando que todas retardan el proceso de corrosión del sustrato, cuya disolución comienza a - 1,48 V (Figura 6.4, curva a). Entre ellas, la curva correspondiente al sustrato recubierto con la película sintetizada en 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 20 °C (curva d) presenta el corrimiento más significativo, siendo de aproximadamente 0,70 V respecto de la aleación sin recubrir.



**Figura 6.4.** Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con las películas formadas aplicando un escalón desde  $-0,50 \text{ V}$  a  $-0,75 \text{ V}$  durante 30 min en soluciones que contenían: (b) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y 20 mM NaTar pH= 4,21 a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,80 a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , (d) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,90 a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y (e) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,45 a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Con el propósito de adquirir más información acerca del desempeño anticorrosivo de las películas, se realizaron medidas de impedancia bajo condiciones de PCA en solución de Ringer. Los gráficos de Nyquist para la aleación cubierta y sin recubrir se presentan en la Figura 6.5. Como ya se explicó en otros capítulos, el espectro para la aleación desnuda presenta dos semicírculos capacitivos en los intervalos de frecuencia alta y media, y uno inductivo a bajas frecuencias asociado a la adsorción-desorción de especies. Se puede observar que cuando el sustrato se encuentra recubierto se obtienen curvas con semicírculos capacitivos de mayor diámetro respecto del sustrato sin recubrir, lo que indica un incremento en la resistencia a la corrosión del sustrato. Sin embargo, el bucle inductivo también aparece en las curvas de las muestras recubiertas, lo que sugiere que el proceso de corrosión no está completamente inhibido.

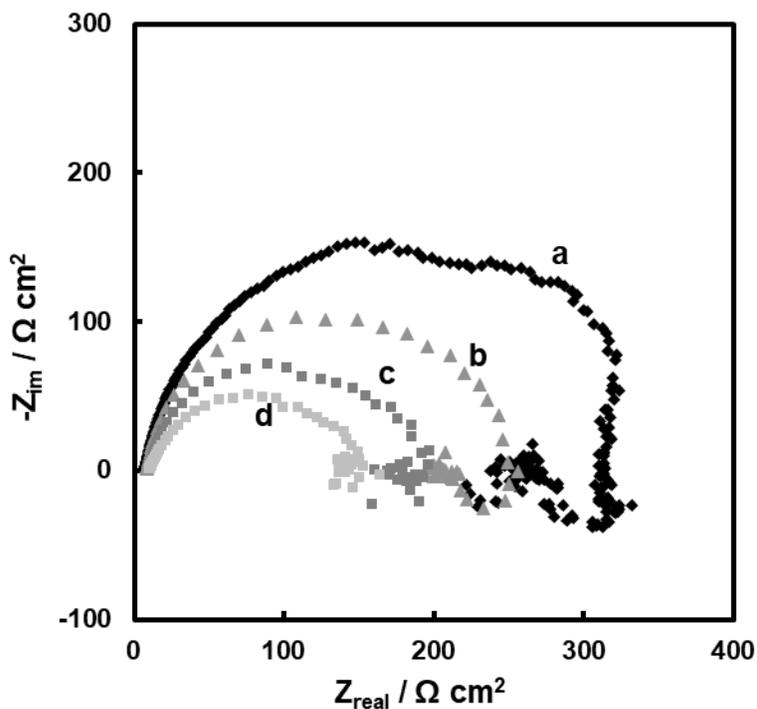


**Figura 6.5.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 5 min para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con las películas formadas aplicando un escalón desde - 0,50 V a - 0,75 V durante 30 min en soluciones que contenían: (b) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y 20 mM NaTar pH= 4,21 a 20 °C, (c) 50 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,80 a 20 °C, (d) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,90 a 20 °C y (e) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,45 a 50 °C.

Luego del análisis electroquímico de las películas en solución de Ringer, se puede afirmar que la película que disminuye en mayor medida la velocidad de corrosión de la aleación de Mg AZ91D es aquella sintetizada a 20 °C durante 30 min aplicando un escalón desde - 0,50 V a - 0,75 V en una solución que contiene 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 20 mM NaTar y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 3,90. Con fines prácticos, esta película será denominada RCe-Tar.

El comportamiento en el tiempo de la muestra recubierta con RCe-Tar fue estudiado mediante EIS en solución de Ringer (Figura 6.6). A medida que transcurre el tiempo de inmersión, el diámetro del semicírculo capacitivo disminuye, indicando

una disminución en la resistencia a la corrosión. Luego de 24 h de inmersión el recubrimiento ya no es capaz de proteger al sustrato.

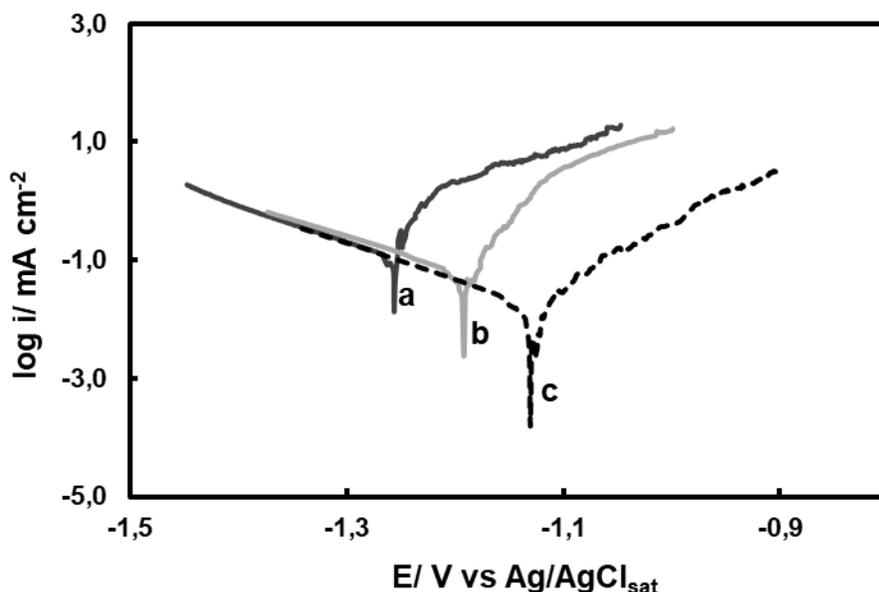


**Figura 6.6.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-Tar para diferentes tiempos de inmersión: (a) 5 min, (b) 4 h, (c) 12 h y (d) 24 h.

Para verificar los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímicas se realizó el análisis de liberación de Mg en solución de Ringer luego de 5 h de inmersión de la muestra recubierta con RCe-Tar. El resultado arrojó un valor de  $1,62 \pm 0,10$  mg/L mucho menor al obtenido para la aleación desnuda ( $3,90 \pm 0,10$  mg/L). Este resultado se corresponde con un destacado desempeño anticorrosivo del sustrato recubierto durante las primeras horas de inmersión en la solución corrosiva.

### **6.2.2 Efecto de la incorporación de NaTar en la solución de formación en las propiedades anticorrosivas de la película**

Para corroborar si la incorporación de NaTar en la solución de tratamiento es responsable de la mejora en las propiedades anticorrosivas de la película RCe-Tar, se decidió evaluar la resistencia a la corrosión y la adherencia de recubrimientos formados en ausencia de NaTar. Se formaron películas aplicando un escalón desde - 0,50 V a - 0,75 V durante 30 min en soluciones a 20 °C que contenían la menor concentración de nitrato de cerio: (1) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  pH= 5,00 y (2) 30 mM  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y 6 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  pH= 4,85, condiciones que no fueron evaluadas anteriormente. La Figura 6.7 muestra las curvas de polarización de Tafel obtenidas para la aleación recubierta con las películas, la curva para la película RCe-Tar se vuelve a mostrar con fines comparativos. La Tabla 6.2 presenta los parámetros de Tafel calculados a partir de las mismas. Se concluye que la presencia de NaTar en la solución de tratamiento contribuye a disminuir la velocidad de corrosión de la muestra tratada.



**Figura 6.7.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D recubierta con las películas formadas aplicando un escalón desde  $-0,50 \text{ V}$  a  $-0,75 \text{ V}$  durante 30 min en soluciones a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  que contenían: (a)  $30 \text{ mM Ce(NO}_3)_3$  pH= 5,00, (b)  $30 \text{ mM Ce(NO}_3)_3$  y  $6 \text{ mM H}_2\text{O}_2$  pH= 4,85, y (c)  $30 \text{ mM Ce(NO}_3)_3$ ,  $6 \text{ mM H}_2\text{O}_2$  y  $20 \text{ mM NaTar}$  pH= 3,90 (película RCe-Tar).

**Tabla 6.2.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación recubierta con las películas formadas aplicando un escalón desde  $-0,50 \text{ V}$  a  $-0,75 \text{ V}$  durante 30 min en las soluciones que se indican. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Sustrato sin recubrir/ recubierto con película formada en	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{mA cm}^{-2}$	$B_a / \text{V dec}^{-1}$	$B_c / \text{V dec}^{-1}$
<b>30 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	$-1,323 \pm 0,017$	$0,282 \pm 0,026$	0,147	-0,167
<b>30 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 20 °C</b>	$-1,207 \pm 0,060$	$0,071 \pm 0,029$	0,067	-0,200

En cuanto a la adherencia de las películas al sustrato, todas pueden ser removidas de la superficie de la aleación únicamente mediante pulido mecánico. La Tabla 6.3 muestra los valores obtenidos para los recubrimientos sintetizados desde los diferentes electrolitos. Se verifica que el agregado de NaTar conlleva a la generación de una película más adherente, propiedad que está directamente relacionada con la resistencia a la corrosión.

**Tabla 6.3.** Fuerzas de adherencia obtenidas para los recubrimientos electroformados sobre la aleación de Mg AZ91D a partir de las diferentes soluciones. Los resultados se presentan como valores medios y su desvío estándar.

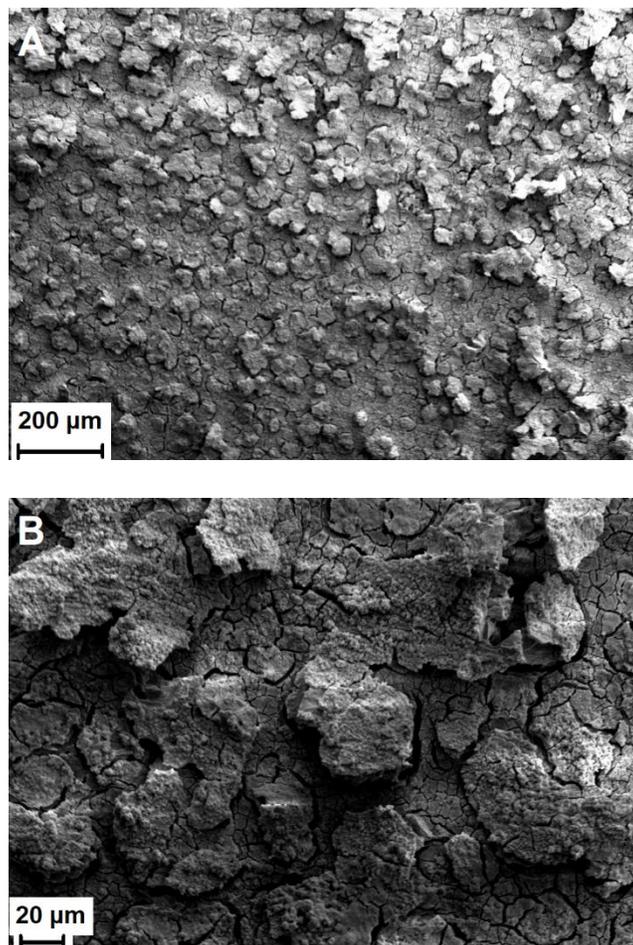
<b>Sustrato recubierto con la película formada en</b>	<b>Fuerza de adherencia / N</b>
<b>30 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	8,35 ± 0,95
<b>30 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 20 °C</b>	13,10 ± 1,47
<b>30 mM Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 6 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 20 mM NaTar – 20 °C (película RCe-Tar)</b>	21,05 ± 1,00

La combinación de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NaTar en la solución electrolítica podría llevar a la formación de tartrato de cerio (CeTar). De acuerdo a lo expuesto por Shi y col., el CeTar es un eficiente inhibidor de la corrosión para aleaciones de aluminio en soluciones que contienen cloruro [213]. Los autores demuestran que el compuesto CeTar sintetizado a partir de Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> es un inhibidor de la corrosión más eficiente que los compuestos que lo generan. Además, explican que a diferencia de los compuestos de cerio que actúan como inhibidores catódicos, el CeTar cumple la función de inhibidor mixto de la corrosión. Así, este compuesto no solo disminuye la velocidad de las reacciones catódicas sino que también reduce la disolución de la aleación. De esta manera, podría inferirse que el recubrimiento formado en presencia de NaTar proporciona mayor protección a la aleación en comparación con la película formada en ausencia del mismo debido a la formación del compuesto CeTar.

### 6.2.3 Caracterización de la película RCe-Tar

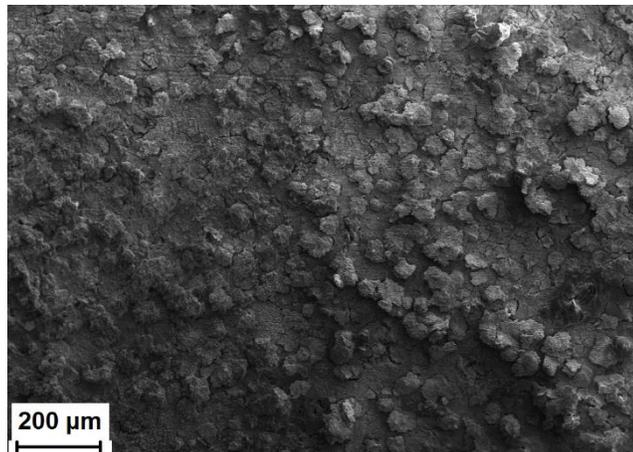
#### 6.2.3.1 Análisis SEM

La Figura 6.8 presenta las micrográficas SEM obtenidas para la película RCe-Tar sintetizada sobre la aleación de Mg AZ91D. La superficie presenta una morfología agrietada, que, como ya se mencionó en el Capítulo IV, es típica de las películas base cerio y puede ser atribuida tanto a la deshidratación del recubrimiento luego de su formación como a las tensiones existentes entre la película y el sustrato [99][157]. A pesar de tener grietas, la película es homogénea y compacta.



**Figura 6.8.** Micrográficas SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-Tar de magnificaciones: (A) 200 X y (B) 1000 X.

La Figura 6.9 muestra la observación micrográfica mediante SEM del estado del sustrato recubierto con RCe-Tar luego de 5 h de inmersión en solución de Ringer. Como se puede observar, no se evidencia ataque o daño de la superficie, y la misma no presenta cambios significativos respecto de la película antes de la inmersión.



**Figura 6.9.** Micrografía SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-Tar luego de 5 h de inmersión en solución de Ringer a 37 °C.

### 6.2.3.2 Análisis IR

Con el fin de verificar la presencia de tartrato de cerio en el recubrimiento RCe-Tar, se realizó un análisis IR (Figura 6.10). Se señalan las bandas que se encuentran alrededor de 1600, 1420 y 1380  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a las vibraciones del grupo carboxilato y sugieren la formación de CeTar [104,213].

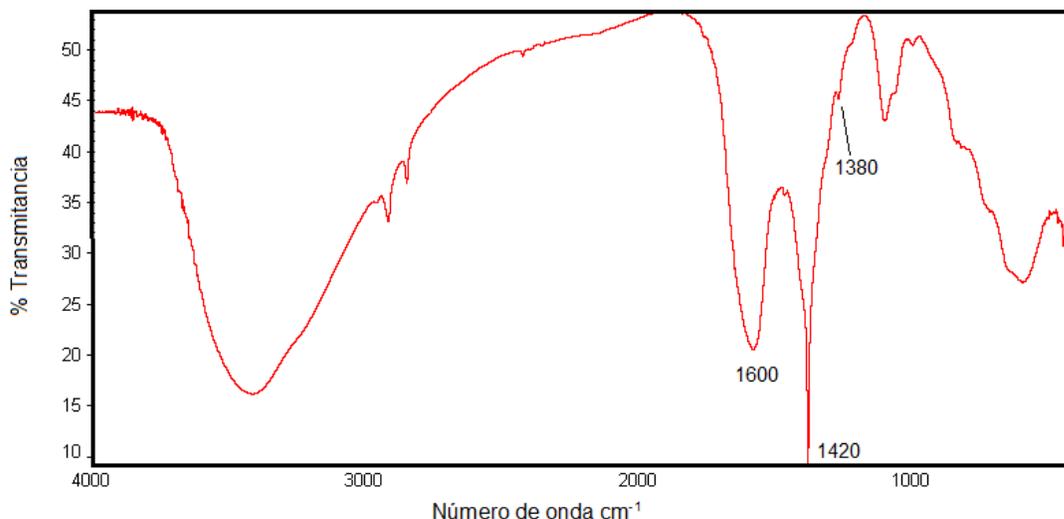


Figura 6.10. Espectro IR del recubrimiento RCe-Tar.

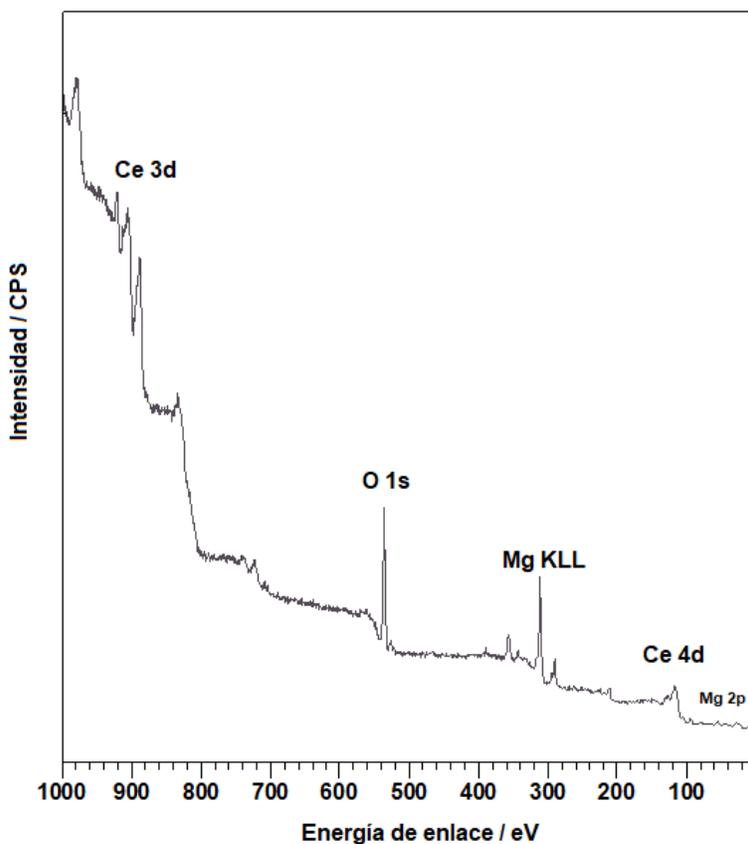
### 6.2.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La muestra recubierta con RCe-Tar fue analizada mediante la técnica XPS. El espectro general se presenta en la Figura 6.11, donde se distingue la presencia de Ce, Mg y O. La Figura 6.12 presenta la deconvolución de los picos principales. Se puede observar que el recubrimiento contiene óxidos e hidróxidos de Mg en su composición [214], los cuales provienen de la disolución de la aleación (Figura 6.12A). El espectro de alta resolución del O 1s presenta un pico en 530,8 eV atribuido a MgO y otro en 531,9 eV correspondiente a la presencia del grupo Ce-OH [163,214]. El espectro de alta resolución del Ce 3d presenta una forma similar a la correspondiente a un espectro de CeO<sub>2</sub> indicando que el recubrimiento contiene especies Ce<sup>4+</sup>. Además, el pico satélite alrededor de 915,0 eV confirma la presencia de especies Ce<sup>4+</sup> en la película [163]. Específicamente, los picos de Ce 3d ajustados a aproximadamente 882,1 eV, 887,2 eV, 889,5 eV, 905,7 y 915,1 eV corresponden a Ce<sup>4+</sup>, mientras que los picos en 880,6 eV, 884,6 eV, 896,5 eV y 902,9 eV se atribuyen a Ce<sup>3+</sup> [215]. A partir de la relación postulada por Shyu y col. [216], y posteriormente empleada por Yu y Li [163] (Ec. 6.1), se puede obtener el porcentaje de Ce<sup>4+</sup> a partir del área del pico satélite característico con respecto al área total del pico Ce3d. Para el recubrimiento RCe-Tar, el %Ce<sup>4+</sup> es de aproximadamente 67,18

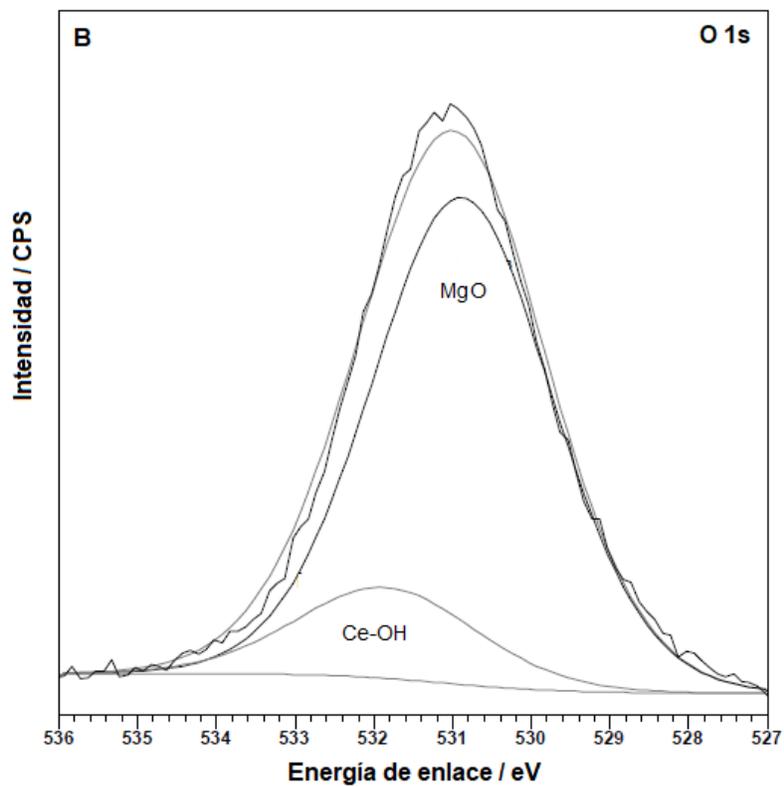
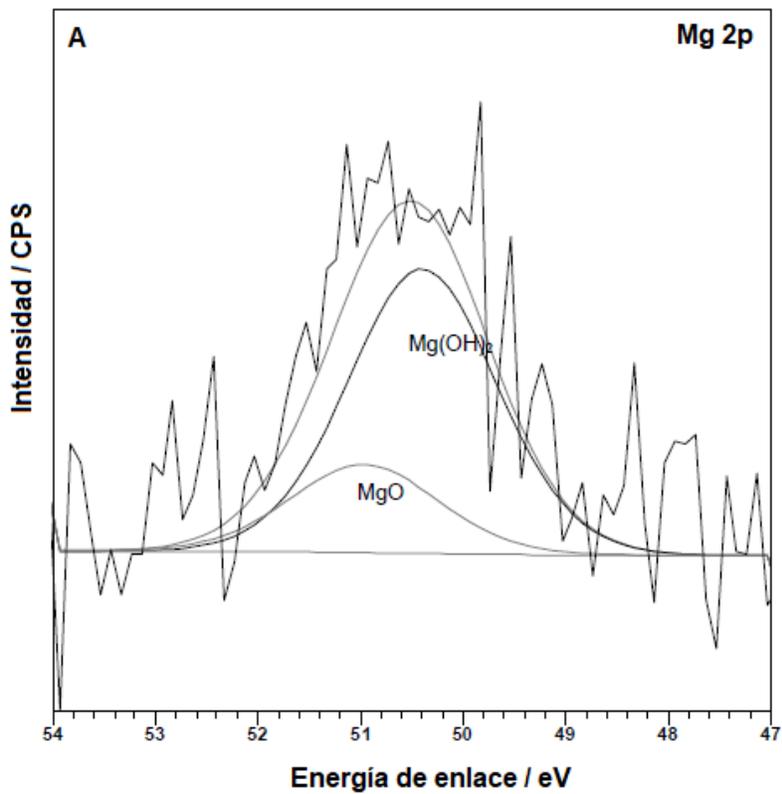
%, lo que indica una mayor cantidad de compuestos  $Ce^{4+}$  en comparación con compuestos  $Ce^{3+}$ . Este resultado era de esperarse, ya que como se explicó en el Capítulo IV, la adición del oxidante  $H_2O_2$  a la solución de formación promueve la formación de compuestos de  $Ce^{4+}$ . En resumen, el recubrimiento RCe-Tar se compone principalmente de una mezcla de  $CeO_2$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $MgO$  y  $Mg(OH)_2$ .

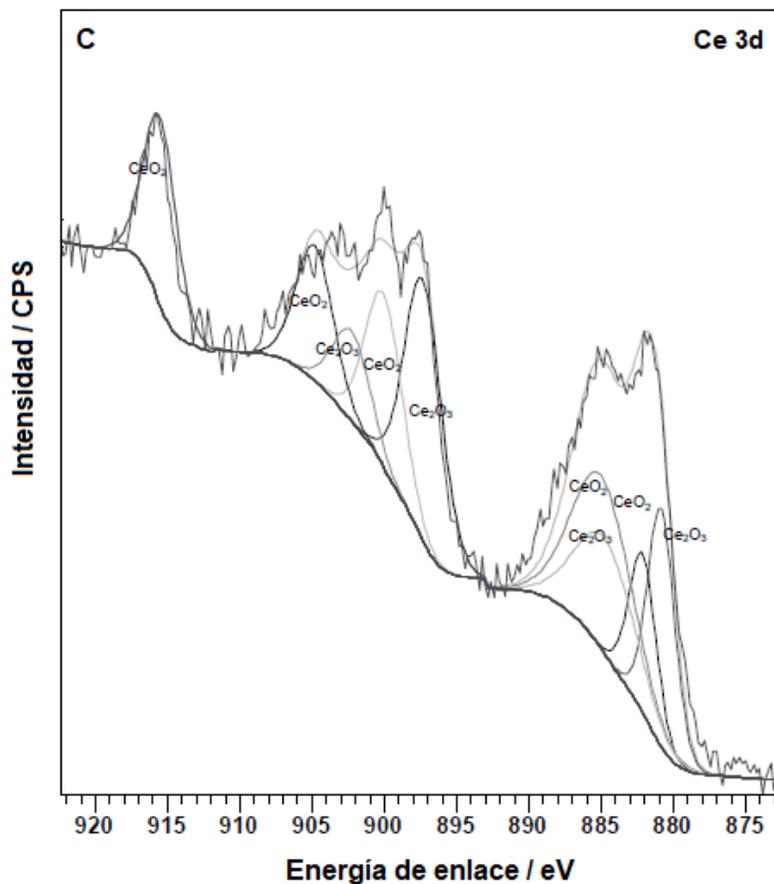
$$\%Ce^{4+} = [(pico\ satélite\%) / 14] * 100\% \quad Ec. 6.1$$

Donde pico satélite% es el porcentaje de área del pico satélite respecto del área total del pico  $Ce3d$ .



**Figura 6.11.** Espectro general de XPS de la película RCe-Tar formada sobre la aleación de Mg AZ91D.





**Figura 6.12.** Espectros XPS de alta resolución de la película RCe-Tar formada sobre la aleación de Mg AZ91D: (A) Mg 2p, (B) O 1s y (C) Ce 3d.

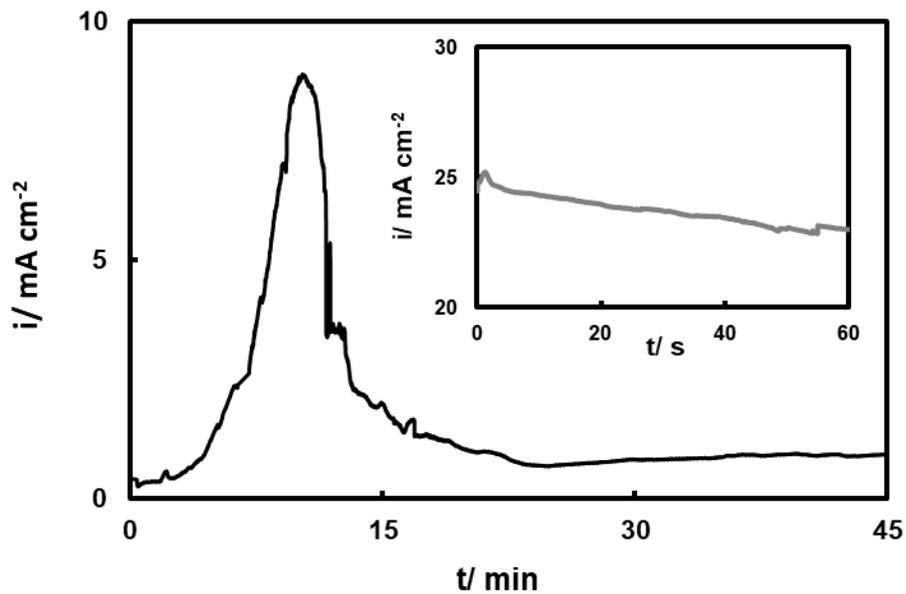
Como ya fue mencionado en el Capítulo IV, el mecanismo de formación de las películas base cerio ha sido ampliamente estudiado. El mismo se basa en la precipitación de óxidos e hidróxidos de cerio en los sitios catódicos del sustrato debido a un incremento local del pH en esas zonas producido tanto por la reducción del agua como del peróxido. Por otro lado, los compuestos orgánicos como el tartrato pueden formar parte de la película y pueden actuar como inhibidores de la corrosión mediante su adsorción en la superficie del metal [100,104].

## **6.2.4 Electrosíntesis de un recubrimiento doble**

### **6.2.4.1 Formación y caracterización del recubrimiento**

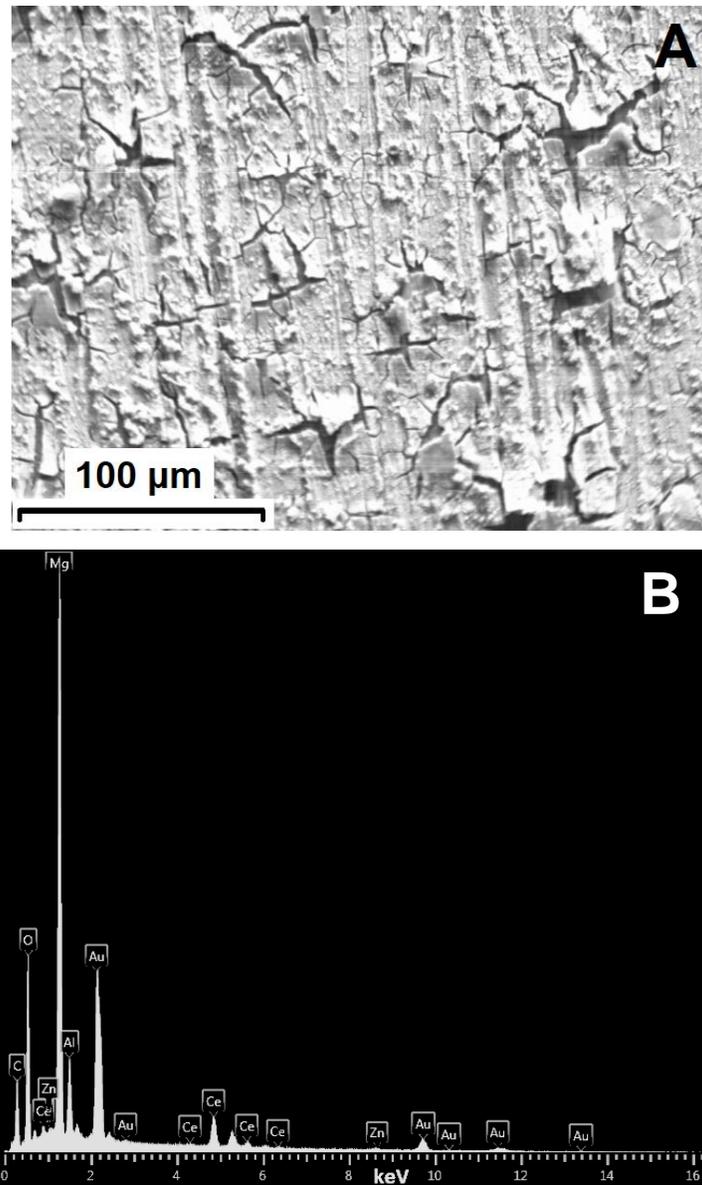
Como se mencionó en el capítulo anterior, las microestructuras de PPy como nanotubos y estructuras 3D son de interés para su uso en aplicaciones biomédicas [217-219]. Con el objetivo de sintetizar un recubrimiento protector sobre la aleación de Mg y a su vez obtener una morfología potencialmente atractiva desde el punto de vista biomédico, se estudió la generación de un recubrimiento doble. En este sentido, se realizó la electrosíntesis de una película de polipirrol (PPy) a partir de una solución de salicilato de sodio (NaSa) sobre la superficie de la aleación previamente recubierta con la película RCe-Tar.

La concentración de NaSa y Py utilizadas, el potencial aplicado, el tiempo de formación de la película RCe-Tar y el tiempo de polimerización se variaron con el fin de encontrar un recubrimiento doble con las mejores características anticorrosivas posibles. Las condiciones que resultaron en la formación de una película polimérica que recubrió completamente la superficie del sustrato fueron las siguientes: (1) la película RCe-Tar se formó sobre la aleación de Mg AZ91D durante 60 s (RCe-Tar<sub>60s</sub>); (2) sobre esta película se electrosintetizó un recubrimiento de PPy a partir de una solución que contenía 0,5 M NaSa y 0,5 M Py a 0,9 V durante 45 min. Este recubrimiento doble se llamará RCe-Tar/PPy. La Figura 6.13 muestra las curvas de formación de cada una de las capas. Alrededor de los 4 min de iniciada la electrosíntesis de PPy se observa un aumento de la densidad de corriente asociada al inicio de la polimerización del Py sobre la película base cerio. Por otra parte, una película simple de PPy se electrosintetizó a 0,9 V durante 45 min sobre la aleación de Mg AZ91D con el fin de evaluar y comparar sus propiedades con aquellas del recubrimiento doble. La película polimérica simple será denominada PPy-1.



**Figura 6.13.** Curva de formación del recubrimiento de PPy sobre la película RCe-Tar<sub>60seg</sub>. Figura inserta: curva de formación de la película RCe-Tar<sub>60s</sub>.

La superficie de la muestra recubierta con RCe-Tar<sub>60s</sub> se analizó mediante SEM y EDX (Figura 6.14). Mediante EDX se corrobora que luego de los 60 s de formación se obtiene una película que contiene cerio.

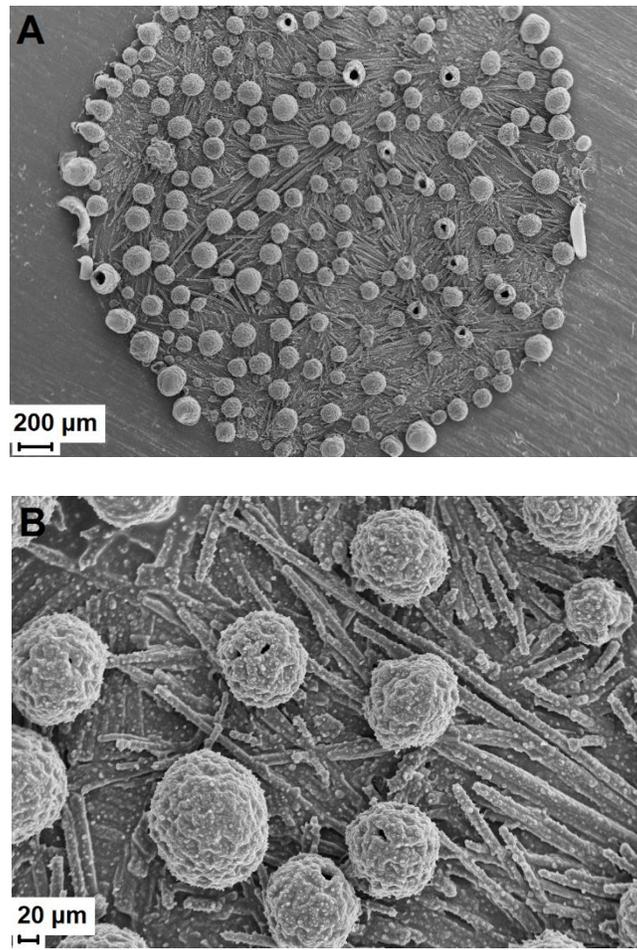


**Figura 6.14.** Micrografía SEM (A) y espectro EDX (B) de la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-Tar<sub>60s</sub>.

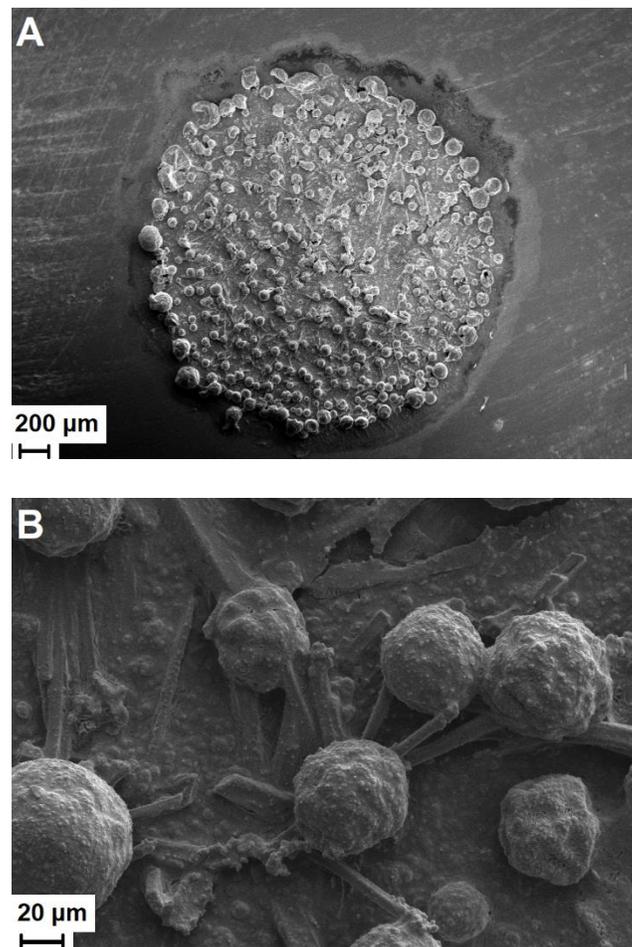
Para conocer la morfología del recubrimiento simple PPy-1 y del doble RCe-Tar/PPy se analizaron las superficies de las muestras mediante SEM. La Figura 6.15 muestra que la película polimérica simple se caracteriza por la presencia de microtubos y estructuras esféricas, morfología similar a la observada para las películas de PPy descritas en el Capítulo V. El diámetro de las esferas de esta película simple de PPy varía entre 40-70 μm. La morfología de la película polimérica

del recubrimiento doble presenta las mismas estructuras que la película simple, donde las esferas tienen un diámetro similar a aquellas de la película simple (Figura 6.16). De acuerdo a lo reportado en la bibliografía y a lo observado durante la electropolimerización, las estructuras esféricas son el resultado de la deposición de PPy sobre las burbujas de gas que se forman sobre la superficie del electrodo recubierto con RCe-Tar<sub>60s</sub> cuando está inmerso en la solución de NaSa [218,219]. Este tipo de morfología ya fue descrita en el Capítulo V.

Las microestructuras huecas de PPy con gran área superficial como lo son los microtubos, tienen una variedad de potenciales aplicaciones como la administración controlada de medicamentos, la inmovilización de cationes metálicos antibacterianos, inmovilización de enzimas, entre otras [218,220,221]. Las esferas por su parte, pueden encapsular muchos tipos de medicamentos, desde moléculas pequeñas hasta proteínas [218,222,223].



**Figura 6.15.** Micrografías SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con la película PPy-1 de magnificaciones: (A) 70 X y (B) 400 X.

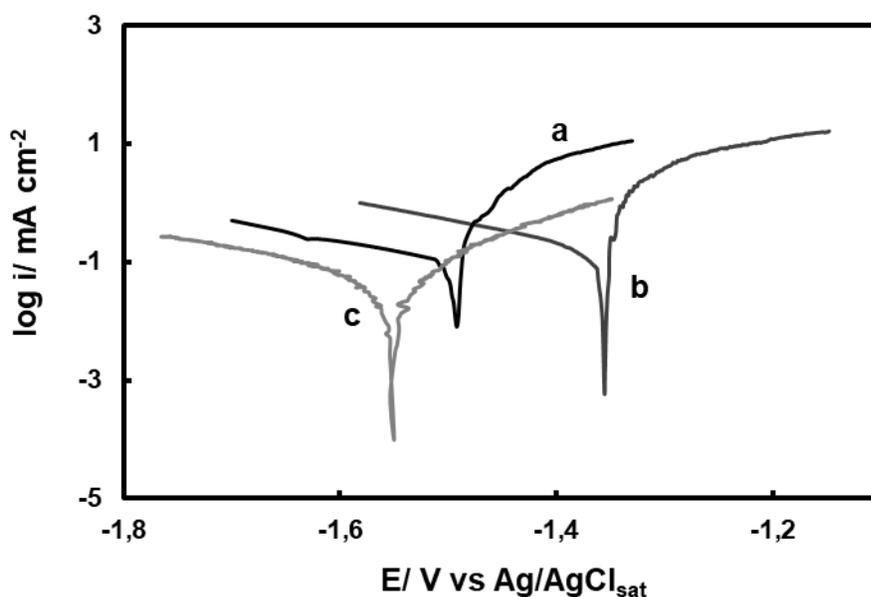


**Figura 6.16.** Micrografías SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-Tar/PPy de magnificaciones: (A) 70 X y (B) 1000 X.

Con el fin de verificar que la película inferior, RCe-Tar<sub>60s</sub>, otorga una mayor adherencia a la película polimérica se evaluó dicha propiedad tanto para el recubrimiento doble como para la película simple. Tanto la película simple PPy-1 como el recubrimiento doble RCe-Tar/PPy pueden ser removidos únicamente mediante pulido mecánico. La fuerza de adherencia medida para la película simple fue de  $12,18 \pm 0,77$  y para el recubrimiento doble fue de  $16,55 \pm 1,13$  N. Aunque la adherencia de la película doble fue inferior en comparación, por ejemplo, a aquella obtenida para el recubrimiento doble presentado en el Capítulo V, se demuestra que la presencia de la película base cerio mejora las propiedades de adherencia del recubrimiento doble.

#### 6.2.4.2 Propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble

La Figura 6.17 muestra las curvas de polarización de Tafel obtenidas para el electrodo recubierto y sin recubrir. Este ensayo fue realizado también para la película simple de PPy (PPy-1) electrosintetizada sobre la aleación de Mg sin previo tratamiento (Figura 6.17, curva b) con el objetivo de realizar una comparación y verificar que la película doble posee mayor resistencia a la corrosión. La Tabla 6.4 muestra los valores de  $i_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{corr}}$  obtenidos a partir las curvas. La película doble presenta un valor de  $i_{\text{corr}}$  menor a los correspondientes a la aleación desnuda y a la película simple PPy-1, verificándose que el recubrimiento doble presenta mejores propiedades anticorrosivas que la película simple. Por este motivo se continuará evaluando sólo al recubrimiento doble.

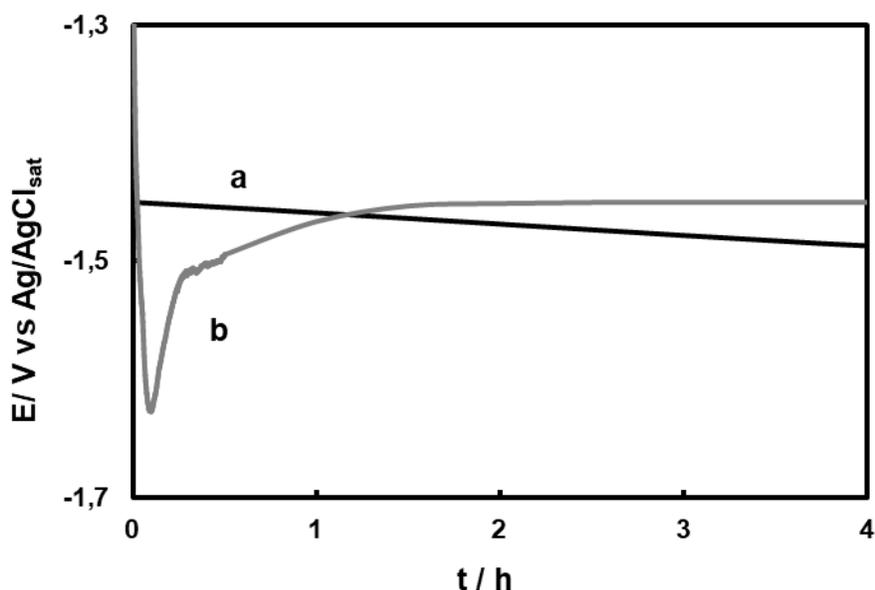


**Figura 6.17.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con las películas (b) PPy-1 y (c) RCe-Tar/PPy.

**Tabla 6.4.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir y recubierta con las películas simple PPy-1 y doble RCe-Tar/PPy. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

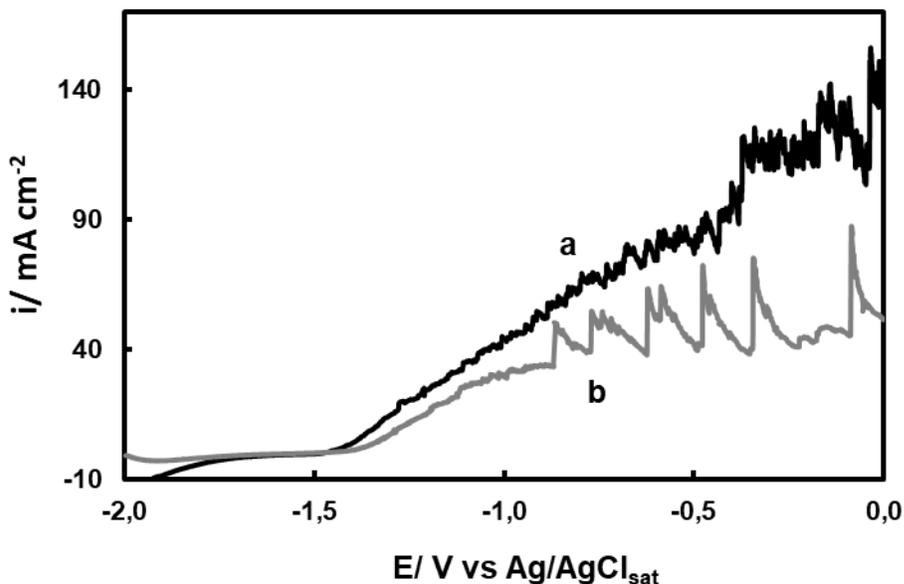
Muestra	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/mA\ cm^{-2}$	$B_a/V\ dec^{-1}$	$B_c/V\ dec^{-1}$
AZ91D	$-1,501 \pm 0,050$	$0,105 \pm 0,005$	0,045	- 0,293
PPy-1	$-1,340 \pm 0,080$	$0,121 \pm 0,020$	0,111	- 0,161
RCe-Tar/PPy	$-1,555 \pm 0,050$	$0,035 \pm 0,020$	0,110	- 0,179

La Figura 6.18 presenta las curvas de variación del PCA para el electrodo sin recubrir y recubierto con RCe-Tar/PPy. La curva para la aleación recubierta muestra potenciales más negativos que - 1,50 V durante la primera hora de inmersión. Sin embargo, tras 1,5 h de inmersión, valores más positivos que los correspondientes a la aleación sin recubrir fueron registrados, indicando una mejora en el comportamiento corrosivo.



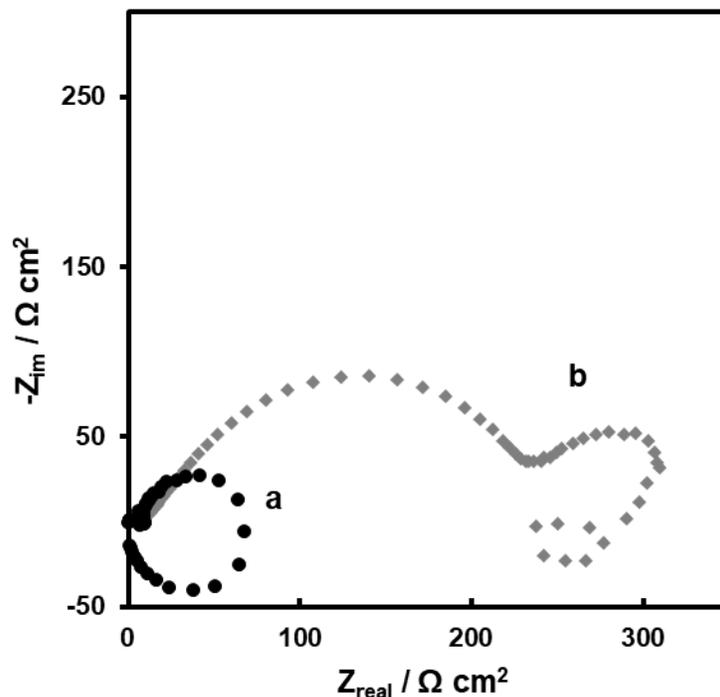
**Figura 6.18.** PCA en función del tiempo en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir y (b) recubierta con la película RCe-Tar/PPy.

La Figura 6.19 muestra las curvas de polarización potenciodinámica. Se observa que la presencia del recubrimiento doble genera un leve desplazamiento del potencial de inicio de la disolución del sustrato hacia valores más positivos respecto de la aleación desnuda.



**Figura 6.19.** Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y (b) recubierta con la película RCe-Tar/PPy.

Con el fin de estudiar en mayor profundidad el comportamiento anticorrosivo del recubrimiento, se realizaron las medidas de impedancia. La Figura 6.20 curva b demuestra que el recubrimiento doble es capaz de aumentar levemente la resistencia a la corrosión del sustrato, ya que el diámetro del semicírculo capacitivo es algo mayor que el correspondiente a la aleación sin recubrir. Al igual que para el recubrimiento RCe-Tar, la curva para la muestra cubierta con RCe-Tar/PPy presenta un semicírculo inductivo a bajas frecuencias que indica que el proceso corrosivo no está completamente inhibido y que existe absorción-desorción de especies en la superficie del electrodo.



**Figura 6.20.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 5 min para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y (b) recubierta con la película RCe-Tar/PPy.

### 6.3 Conclusión

Se electrosintetizó un recubrimiento base cerio en presencia de NaTar que otorgó protección a la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer debido a la presencia de óxidos de cerio y probablemente a la formación de CeTar. Posteriormente, se estudió la electrosíntesis de un recubrimiento doble que consistió en una primera capa RCe-Tar<sub>60s</sub> y una segunda de PPy, aunque éste último presentó propiedades anticorrosivas de menor efectividad en comparación con la película RCe-Tar. La morfología de la película doble se caracterizó por la presencia de estructuras esféricas y microtubos, siendo de gran interés desde el punto de vista biomédico. La bicapa es capaz de proteger al sustrato durante cortos tiempos de exposición en solución de Ringer.



# **Capítulo VII**

**Formación de  
recubrimientos dobles  
sobre la aleación de Mg  
AZ91D: película epoxi  
sobre una película base  
cerio**



---

## Capítulo VII

# Formación de recubrimientos dobles sobre la aleación de Mg AZ91D: película epoxi sobre una película base cerio

---

### 7.1 Introducción

Las resinas epoxi son materiales ampliamente utilizados en aplicaciones biomédicas tales como cementos dentales, colocación de placas óseas y regeneración de tejidos [62]. Además, se ha reportado el uso de materiales tipo epoxi como recubrimientos anticorrosivos para aleaciones de aluminio [224,225] y de magnesio [226,227], demostrándose que poseen buenas propiedades protectoras. El incremento en la resistencia a la corrosión se atribuye a la alta densidad de reticulación de este tipo de materiales, lo cual los convierte en candidatos ideales para actuar como barrera física entre el sustrato y el ambiente corrosivo [58]. Sin embargo, tienen la desventaja de ser poco adherentes a las superficies de metales, lo que implica un deterioro de las propiedades anticorrosivas del recubrimiento con el tiempo [59]. Una alternativa para solucionar este inconveniente es la realización de un tratamiento de la superficie metálica antes de la colocación de la película epoxi. En tal sentido, algunos autores han demostrado que la formación de una película sobre aleaciones de magnesio antes de la aplicación del recubrimiento epoxi, contribuye a mejorar la adherencia del material, y por consiguiente, incrementa la capacidad protectora [228,229]. Entre los pretratamientos utilizados, las películas base cerio aparecen como una alternativa para la mejora de la adhesión de resinas a la superficie de aleaciones de aluminio y aceros [59,96,230-232]. Además de la buena propiedad de barrera que poseen las películas epoxi, también constituyen un material con potencial para ser modificados con compuestos en forma de rellenos, los cuales habitualmente se

utilizan para incrementar las propiedades anticorrosivas de estos recubrimientos [60,233].

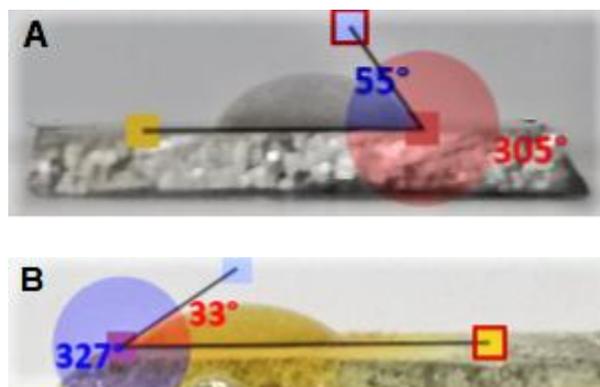
En los Capítulos IV y VI se presentaron los resultados correspondientes a la formación de diferentes películas base cerio, siendo el recubrimiento RCe-HAsc el de mayor capacidad protectora para la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer. En la presente sección se estudia el efecto que produce la presencia de dicha película, RCe-HAsc, sobre la adherencia del epoxi. También se analiza la influencia del recubrimiento doble en la corrosión del sustrato. Para ello, la resina epoxi ADSEAL™ se aplicó sobre la superficie de la aleación desnuda y recubierta con RCe-HAsc para luego evaluar y comparar las propiedades anticorrosivas y de adherencia de ambos recubrimientos. Las propiedades anticorrosivas se evaluaron en solución de Ringer a 37 °C mediante técnicas de polarización potenciodinámica, medidas de potencial de circuito abierto y espectroscopia de impedancia electroquímica. La adherencia de la película epoxi fue evaluada mediante la medición del ángulo de contacto. La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante técnicas SEM, EDX y XPS.

## **7.2 Resultados**

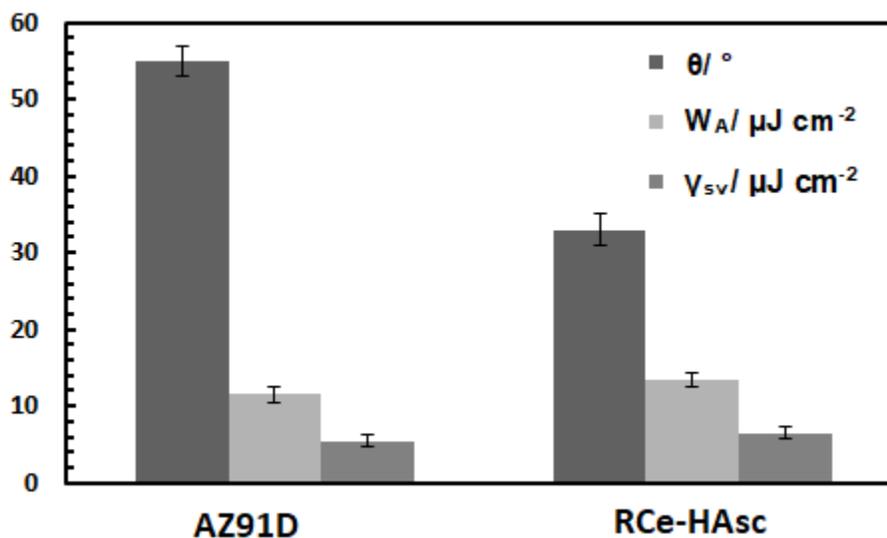
### **7.2.1 Energía libre de la superficie**

La adherencia entre la película epoxi y la superficie sobre la cual se aplica es un parámetro clave en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento [59,232]. Dicha adherencia se encuentra afectada tanto por la morfología como por la química de la superficie [96]. Por esta razón, se evalúa el efecto que tiene la presencia de la película RCe-HAsc sobre las propiedades de adherencia de la resina. En principio, se evaluó la energía libre de las dos superficies sobre las cuales se iba a aplicar el epoxi. Para ello se realizó la medida del ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre el agua y las superficies de la aleación desnuda y de la aleación recubierta con RCe-HAsc (Figura 7.1). A partir de los valores de  $\theta$  se calcularon el trabajo de adhesión ( $W_A$ ) y la energía libre de superficie ( $\gamma_{sv}$ ) para ambas muestras utilizando las ecuaciones

presentadas en el Capítulo II. Los valores obtenidos se presentan en la Figura 7.2. Se observa que el ángulo de contacto del agua disminuye en aproximadamente un 40% cuando la superficie de la aleación está recubierta con la película RCe-HAsc. A su vez, los valores de  $W_A$  y  $\gamma_{sv}$  aumentan en presencia del recubrimiento base cerio. Un ángulo de contacto más bajo y una mayor energía libre de superficie indican una mejora en la hidrofiliidad y la humectabilidad de la superficie [234,235]. Se ha reportado que los óxidos e hidróxidos de cerio presentes en la película crean enlaces de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua [236], estos enlaces son responsables de la disminución del ángulo de contacto [234,237]. El aumento de la rugosidad del sustrato cuando se recubre con una película base cerio también contribuye a la disminución del valor del ángulo de contacto, ya que mejora la mojabilidad de la superficie [59]. De acuerdo a los análisis reportados en bibliografía, estos resultados indican que el recubrimiento epoxi se adherirá mejor a la superficie de la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-HAsc que a la superficie de la aleación desnuda. Por ejemplo, se ha reportado que la presencia de un recubrimiento de titanio/circonio/vanadio sobre una aleación de aluminio mejora la adhesión de un epoxi a la superficie a través del incremento de la naturaleza hidrofílica del sustrato como resultado del cambio en la energía libre de la superficie [234]. Lo mismo ocurre con películas base cerio formadas sobre distintas aleaciones que incrementan la energía libre de la superficie de los sustratos y así mejoran la adherencia de películas epoxi [59,96,230].



**Figura 7.1:** Medición del ángulo de contacto del agua con las superficies de la aleación de Mg AZ91D (A) sin recubrir y (B) recubierta con RCe-HAsc.



**Figura 7.2:** Ángulo de contacto, trabajo de adhesión y valores de energía libre de superficie para la superficie de aleación de Mg AZ91D y la superficie de aleación cubierta con RCe-HAsc. Los valores son la media de tres réplicas. La desviación estándar se representa como barras de error.

### 7.2.2 Formación de los recubrimientos

Como se presentó en el Capítulo II, el material epoxi utilizado es una resina comercial ADSEAL™ y se obtiene al mezclar en proporciones 2 a 1 la resina base y el catalizador. La aplicación de la película epoxi sobre la superficie del electrodo se realizó utilizando un papel de cobre de 70  $\mu\text{m}$  de espesor a modo de plantilla con

el objetivo de obtener recubrimientos del mismo grosor. El recubrimiento epoxi aplicado sobre la aleación sin tratar se llamará EP, mientras que el recubrimiento doble formado a partir de la generación de la película RCe-HAsc y la posterior aplicación del epoxi, será nombrado como RCe-EP.

### **7.2.3 Adherencia de los recubrimientos**

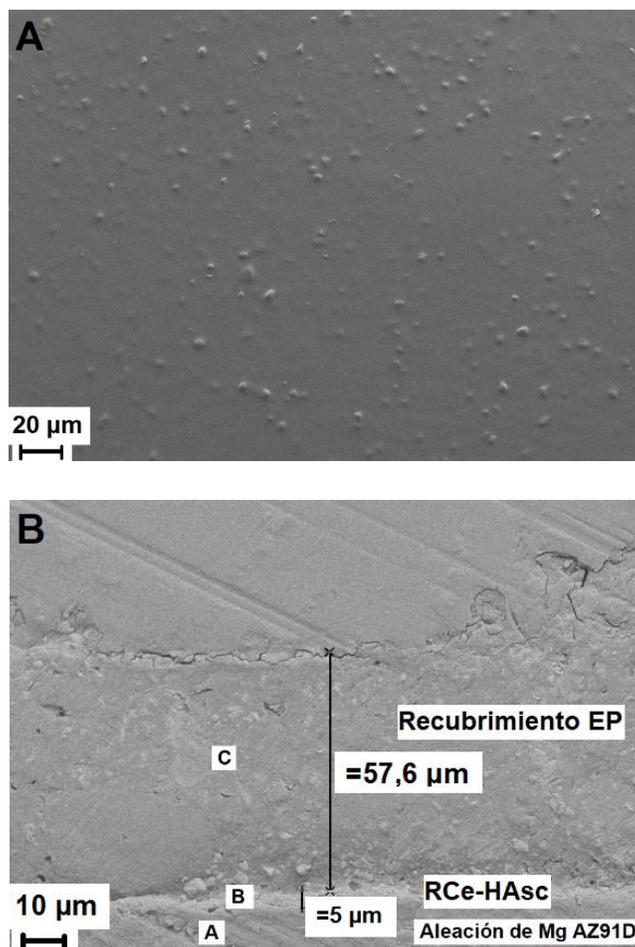
El test de adherencia se realizó para ambos recubrimientos (EP y RCe-EP) bajo distintas condiciones: recubrimientos secos luego de su formación; recubrimientos húmedos luego de 72 h de inmersión en solución de Ringer y en “recovery condition” [238,239], que consiste en 24 h de exposición de las muestras en la solución de Ringer y luego dejadas secar al aire.

Para todas las condiciones analizadas, ambas muestras pasaron el test de adherencia mediante el medidor de fuerza Mecmesin sin producirse ningún tipo de desprendimiento de los recubrimientos de la superficie de la aleación.

### **7.2.4 Caracterización del recubrimiento doble**

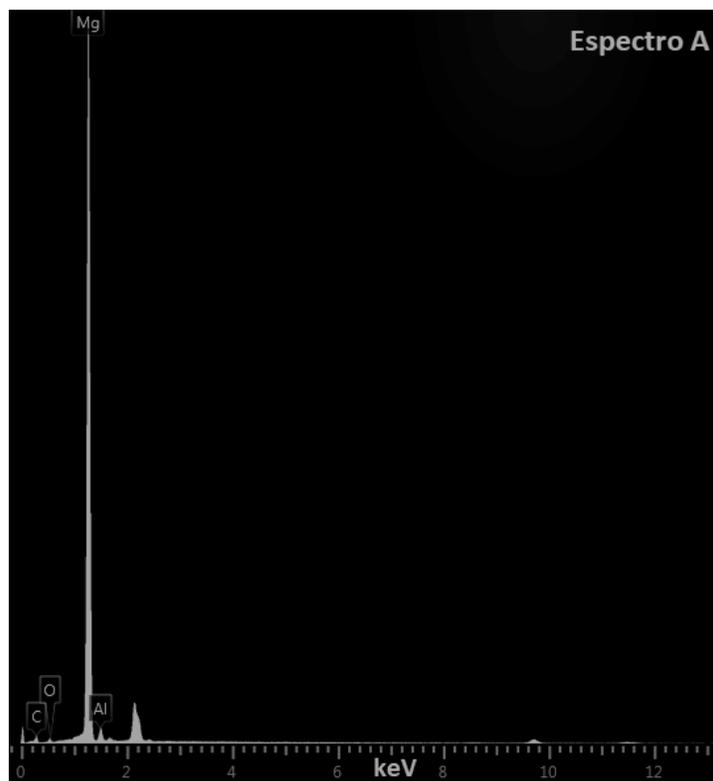
#### **7.2.4.1 Análisis SEM/EDX**

Para determinar el espesor y la morfología superficial de la película RCe-EP se realizó un análisis SEM (Figura 7.3). La superficie del recubrimiento presenta una morfología plana con algunos pequeños granos dispersos (Figura 7.3A). Este tipo de morfología, uniforme y plana con algunos defectos es típica de las películas epoxi [61,233]. El espesor de la película epoxi se determinó a partir de la micrografía SEM de la vista transversal (Figura 7.3B). Se observa un espesor promedio de 58  $\mu\text{m}$ , la disminución respecto al espesor de 70  $\mu\text{m}$  correspondiente a la plantilla podría estar asociada a alguna contracción del material durante el secado. La película RCe-HAsc tiene un grosor aproximado de 5  $\mu\text{m}$  que, como era de esperarse, concuerda con el presentado en el Capítulo IV. Por lo tanto, el espesor total del recubrimiento doble es de alrededor de 63  $\mu\text{m}$ .



**Figura 7.3.** Micrográficas SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con la película RCe-EP: (A) vista superior y (B) vista lateral.

La Figura 7.4 presenta los espectros EDX correspondientes a las zonas definidas en la Figura 7.3B. El espectro A resultó de analizar la muestra en la zona del sustrato, por lo tanto, el EDX muestra una fuerte señal de Mg. El espectro B corresponde a una zona en la película RCe-HAsc, donde la presencia de Ce y Mg es evidente. El espectro C corresponde a la película EP, en este caso, Ca, Zr y P son los principales elementos constituyentes del recubrimiento epoxi, asociados al fosfato de calcio y óxido de circonio que son componentes de la resina comercial (Tabla 2.3).



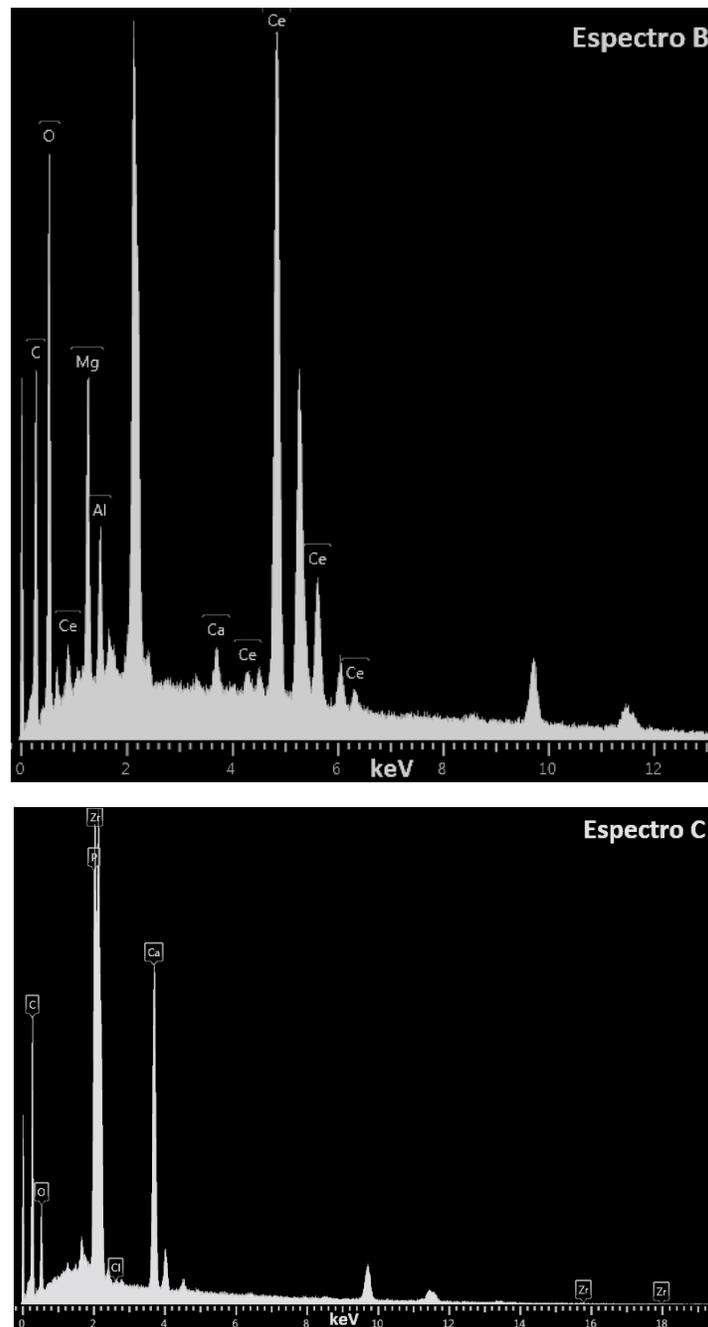


Figura 7.4. Espectros EDX de la aleación de Mg AZ91D recubierta con la película RCe-EP obtenidos en las zonas especificadas en la Figura 7.3B.

### 7.2.4.2 XPS

El espectro XPS de la muestra recubierta con RCe-EP se presenta en la Figura 7.5. Se detectaron señales de O, C y N, mientras que no existen señales de Ce. Esto indica que el recubrimiento epoxi cubre completamente a la película RCe-HAsc, y que debido a su espesor, la técnica no logra detectar la presencia de Ce en el recubrimiento doble. La deconvolución de los picos obtenidos en el espectro no se realizó debido a que la composición de la resina epoxi es compleja y a que los datos obtenidos no aportarían resultados relevantes para el presente trabajo de Tesis.

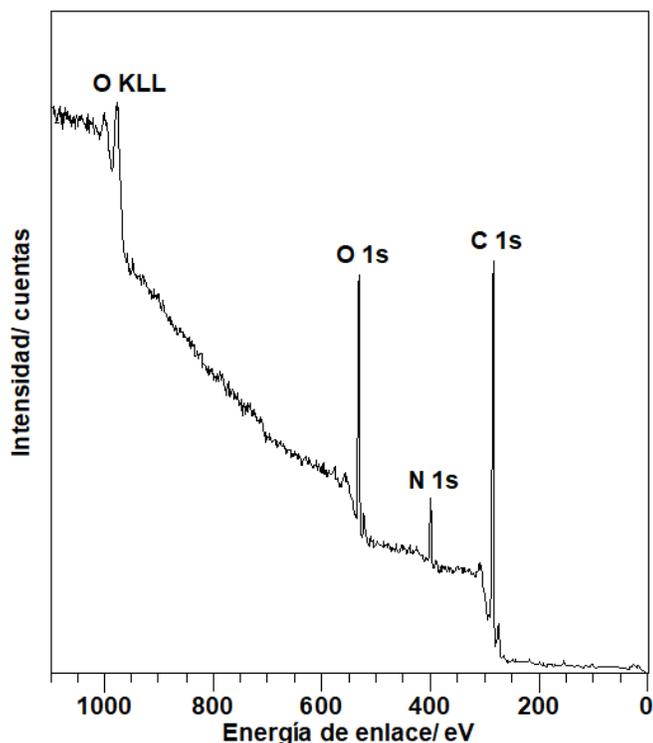
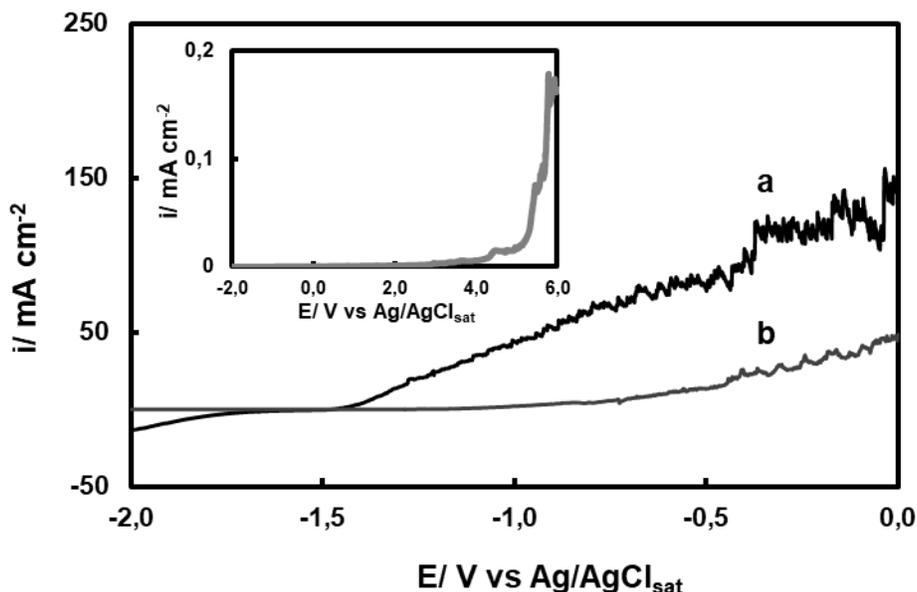


Figura 7.5. Espectro general de XPS de la película RCe-EP formada sobre la aleación de Mg AZ91D.

### 7.2.4.3 Propiedades anticorrosivas de las películas

Las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos EP y RCe-EP fueron evaluadas en solución de Ringer a 37 °C. Las curvas para la aleación sin recubrir se presentan en todos los casos a modo de comparación. Las mediciones de

polarización potenciodinámica se muestran en la Figura 7.6. Como ya se mencionó en otros capítulos, la curva de polarización para la aleación desnuda muestra un proceso de disolución activa que comienza a - 1,48 V. La curva correspondiente al recubrimiento EP (Figura 7.6, curva b) muestra densidades de corriente más bajas respecto de las obtenidas para la aleación desnuda. Además se observa un desplazamiento del potencial al cual se produce el aumento de la corriente hacia valores más positivos, lo que indica una mejora de la resistencia a la corrosión de la aleación cuando se encuentra recubierta con EP. En la polarización para la muestra recubierta con RCe-EP, el barrido de potencial se extendió hacia valores más positivos (Figura 7.6, inserta), registrándose densidades de corriente significativamente más bajas que las del sustrato recubierto con la película EP, incluso hacia el final del amplio intervalo de potencial barrido. El comienzo del crecimiento de la curva se da alrededor de 3,00 V. Estos resultados indican que ambos recubrimientos mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación en solución de Ringer, aunque la película doble muestra un mejor comportamiento anticorrosivo que la película epoxi simple.



**Figura 7.6.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ °C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con: (b) EP y figura inserta: RCe-EP.

La Figura 7.7 presenta las curvas de Tafel obtenidas en Ringer para las distintas muestras. Los valores de  $i_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$  y de las pendientes de Tafel extrapolados de dichas curvas se presentan en la Tabla 7.1. Los datos muestran que la película EP no modifica el valor de  $E_{\text{corr}}$  con respecto a la aleación sin recubrir. Sin embargo, el valor de  $i_{\text{corr}}$  disminuye en casi cuatro órdenes de magnitud. La curva correspondiente a la muestra recubierta con RCe-EP, presenta un valor de  $E_{\text{corr}}$  mucho más positivo que el del sustrato recubierto con EP, mostrando un corrimiento de unos  $0,800 \text{ V}$ . Además, el recubrimiento doble disminuye el valor de  $i_{\text{corr}}$  en cinco órdenes de magnitud con respecto a la aleación desnuda, lo que corrobora la mejora significativa en la resistencia a la corrosión. Este grado de disminución en la velocidad de corrosión es atractivo ya que para que las aleaciones de Mg sean consideradas potenciales materiales para implantes biodegradables, es necesaria una disminución en varios órdenes de magnitud. Hasta el momento, la mayoría de las investigaciones reportan disminuciones de entre 2 y 4 órdenes de magnitud en la velocidad de degradación del material, lo que no es suficiente para

las aplicaciones como implantes de reparación ósea [240]. Sin embargo, Wu y col. han reportado la generación de un recubrimiento compuesto sobre una aleación de Mg con el cual logran una disminución de casi 5 órdenes de magnitud en la velocidad de corrosión respecto del sustrato sin recubrir en solución fisiológica simulada [241]. Los autores determinaron un valor de  $i_{\text{corr}}$  de  $5,601 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$  similar al valor reportado en de este capítulo para el recubrimiento RCe-EP. En otro caso, Chen y col. han descrito la generación de un recubrimiento compuesto por hidroxiapatita, fosfato de zinc y fosfato de magnesio que logra reducir la velocidad de corrosión de la aleación de Mg AZ31 en solución de Hank en 6 órdenes de magnitud, dando como resultado una  $i_{\text{corr}}$  de  $4,539 \times 10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$  [242]. Recientemente se ha reportado la formación de recubrimientos cerámicos sobre la aleación ZM21 para aplicaciones biomédicas que logra reducir la velocidad de corrosión en solución fisiológica simulada a  $1,73 \times 10^{-8} \text{ mA cm}^{-2}$  [243]. La disminución en el valor de  $i_{\text{corr}}$  para el recubrimiento EP era esperable ya que este tipo de películas actúa como una barrera física para el contacto de los iones corrosivos con la superficie de la aleación. En el recubrimiento doble, además de las propiedades barrera otorgadas por el epoxi, la protección anticorrosiva mejora debido a la presencia de óxidos e hidróxidos de cerio en la película RCe-HAsc. Como se mencionó en el Capítulo IV, estos compuestos actúan como inhibidores de corrosión debido a que se depositan en los sitios catódicos de la aleación [244,245].

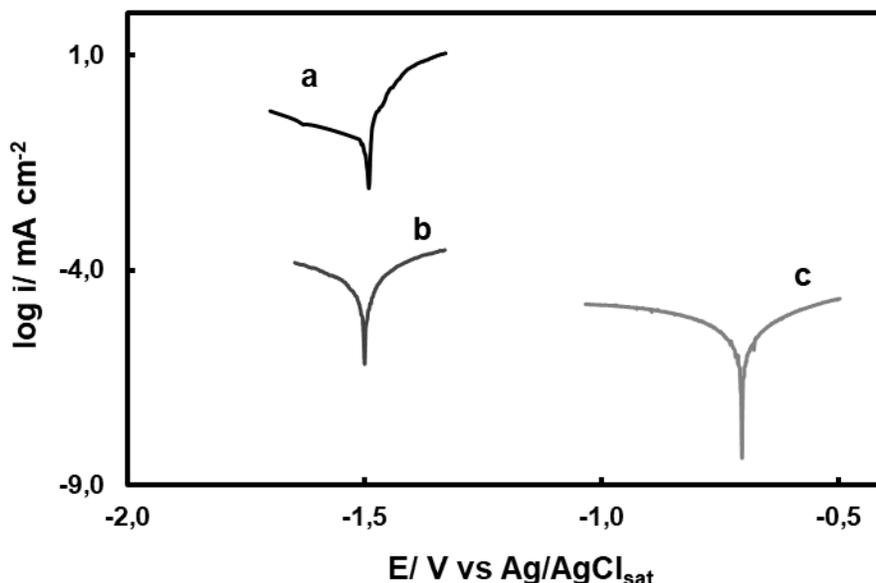


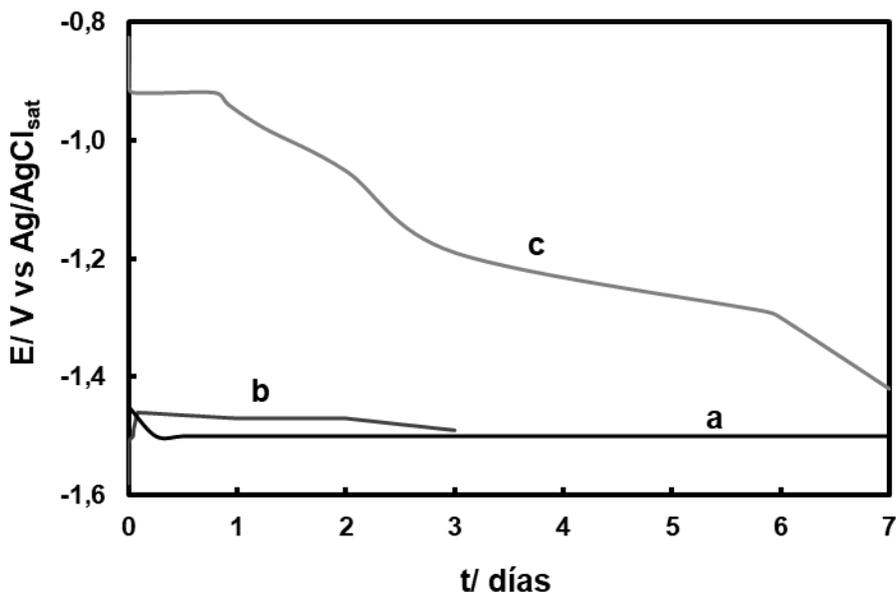
Figura 7.7. Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con (b) EP y (c) RCe-EP.

Tabla 7.1. Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir y recubierta con las películas EP y RCe-EP. Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Muestra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{mA cm}^{-2}$	$B_a / \text{V dec}^{-1}$	$B_c / \text{V dec}^{-1}$
AZ91D	$-1,501 \pm 0,050$	$0,105 \pm 0,005$	0,045	- 0,293
EP	$-1,502 \pm 0,133$	$3,931 \times 10^{-5} \pm 2,724 \times 10^{-6}$	0,164	- 0,215
RCe-EP	$-0,706 \pm 0,027$	$2,763 \times 10^{-6} \pm 1,376 \times 10^{-7}$	0,199	- 0,246

Las curvas de variación del PCA en función del tiempo para la aleación desnuda y recubierta con EP y RCe-EP se muestran en la Figura 7.8. Como se vio anteriormente, el potencial de la aleación desnuda alcanza un valor de  $-1,50 \text{ V}$  a las 5 h de inmersión y luego permanece constante. La curva de la aleación recubierta con EP presenta valores de potencial muy cercanos a los de la aleación desnuda. La misma muestra un potencial que inicia en un valor de  $-1,58 \text{ V}$  e inmediatamente aumenta a  $-1,46 \text{ V}$  donde se mantiene constante por un tiempo y

luego de 3 días de inmersión alcanza el potencial de corrosión de la aleación de Mg. La curva para la aleación recubierta con RCe-EP presenta los valores más positivos con respecto a la muestra sin recubrir, iniciando en un valor aproximado de -0,93 V y alcanzando un potencial de -1,40 V después de 7 días de inmersión en solución Ringer. Es decir, que incluso luego de 7 días, el potencial se mantiene en un valor ligeramente más noble que el correspondiente a la aleación sin recubrir.



**Figura 7.8.** PCA en función del tiempo en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con (b) EP y (c) RCe-EP.

Luego de las mediciones de PCA, al retirar los electrodos de la solución de Ringer, se notó que el recubrimiento EP se había desprendido de los bordes del sustrato (Figura 7.9). Sin embargo, aún se encontraba fuertemente adherido en la zona central del electrodo, lo que es importante destacar ya que esa es la razón por la cual el recubrimiento no se despegaba en el ensayo de adherencia incluso después de haber permanecido 3 días en solución de Ringer. Entre el epoxi y el material metálico pueden existir tanto interacciones químicas como físicas, sin embargo, el contacto con la solución de Ringer rompe esos enlaces llevando a una pérdida en la adherencia de la resina [96]. Por el contrario, el recubrimiento RCe-EP no se

desprendió del electrodo incluso después de los 7 días de inmersión, lo que indica que la presencia de la película RCe-HAsc mejora la adhesión del epoxi a la superficie. Estas observaciones también permitieron verificar la estimación realizada con la determinación de la energía libre de las superficies. Algunos autores han demostrado que la adhesión entre una película epoxi y un sustrato metálico está dada principalmente por interacciones físicas, mientras que cuando una película base cerio cubre al metal, la adherencia entre el epoxi y dicha película es el resultado tanto de interacciones físicas como químicas [59,96]. Cuando la interacción es sólo física, los enlaces son más débiles mientras que la existencia de enlaces químicos favorece la adherencia.

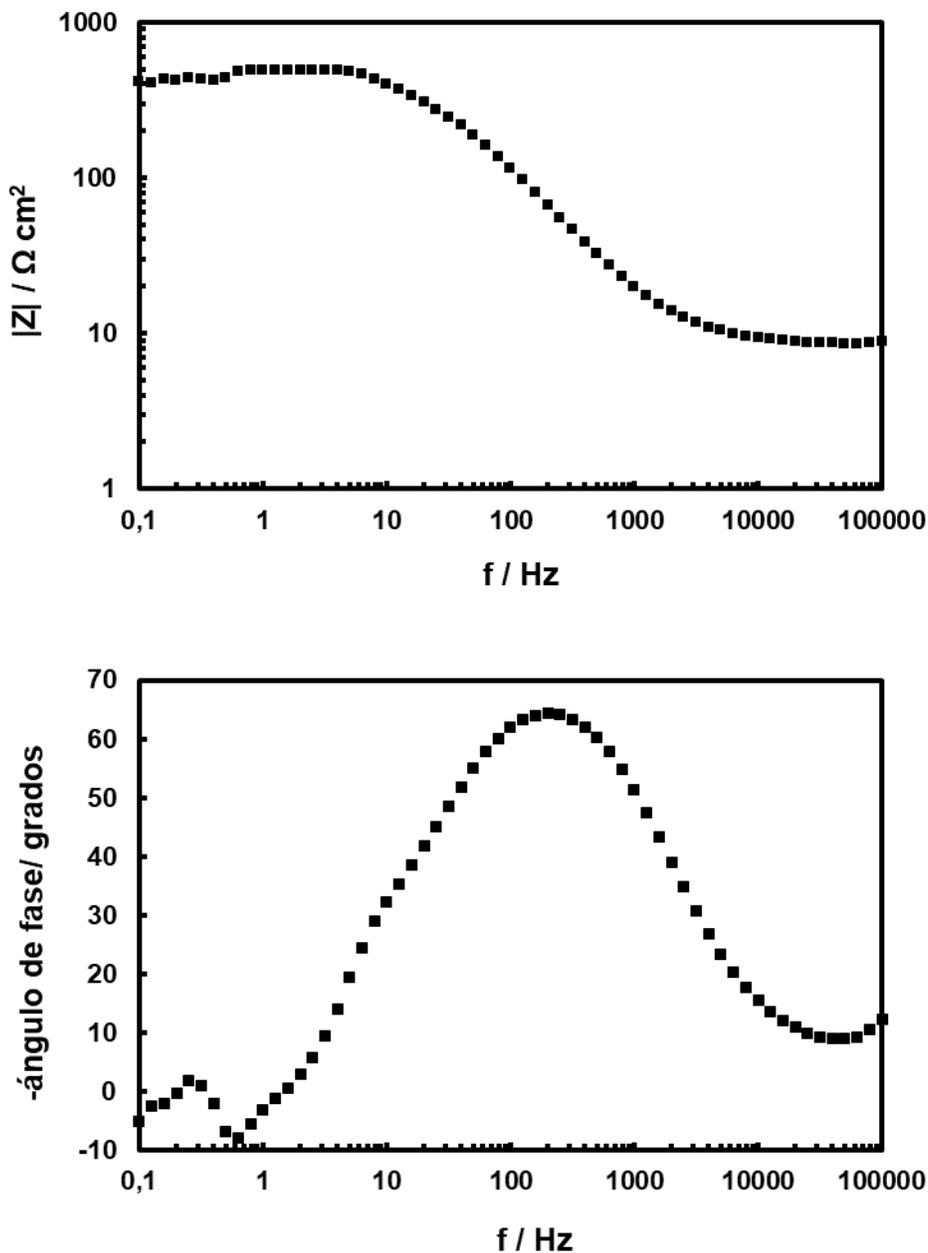


**Figura 7.9.** Fotografía del recubrimiento EP aplicado sobre electrodos de Mg AZ91D luego de 3 días de inmersión en solución de Ringer.

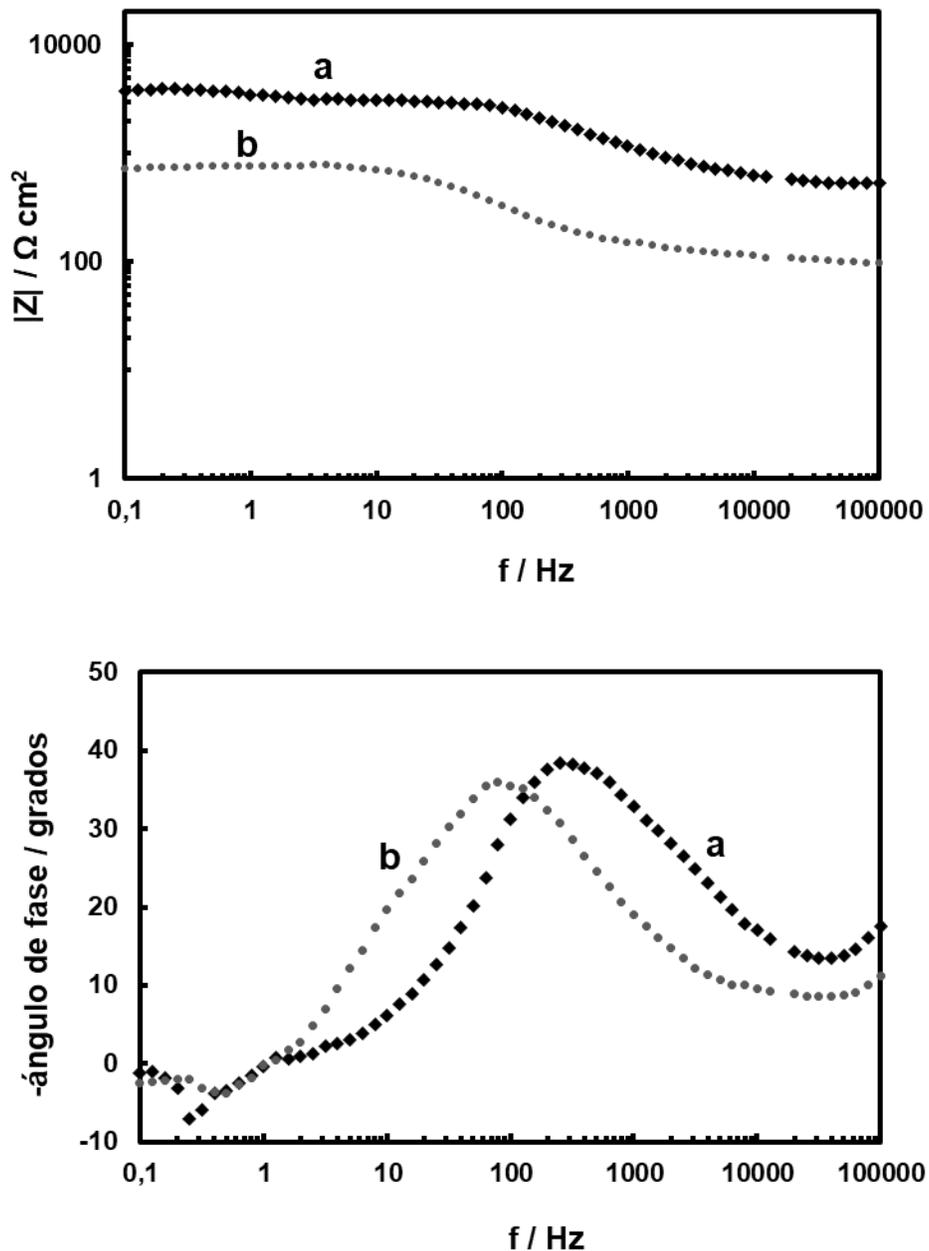
Los análisis de EIS se realizaron para todas las muestras y los resultados se presentan en gráficos de Bode. La Figura 7.10 presenta el diagrama de Bode para el sustrato desnudo, mientras que las curvas para las muestras recubiertas con EP y RCe-EP se presentan en las Figuras 7.11 y 7.12 respectivamente. Los diagramas de Bode brindan información sobre parámetros que son adecuados para el análisis del comportamiento anticorrosivo. Uno de estos parámetros es el valor de  $|Z|$  a la frecuencia más baja ( $|Z|_{0,1\text{Hz}}$ ), que representa la capacidad del recubrimiento para

proteger al sustrato y estima la resistencia total del sistema [61,227]. El otro parámetro es el ángulo de fase a la frecuencia de 10 kHz ( $|\theta|_{10\text{kHz}}$ ), cuyo valor también se relaciona a la resistencia a la corrosión de la muestra. El valor de  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  va a ser cercano a  $90^\circ$  si la resistencia a la transferencia de carga es alta, ya que esto implica un comportamiento capacitivo e indica que la corriente circulará a través de un capacitor. Por el contrario, si la resistencia a la transferencia de carga es baja, se tendrá un comportamiento resistivo llevando a un valor de  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  cercano a  $0^\circ$  [73,246]. Para una visión más clara, los valores de ambos parámetros fueron registrados en los gráficos que se presentan en la Figura 7.13. Como se puede observar, luego de 5 min de inmersión en solución de Ringer, el valor de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  para la aleación recubierta con EP es un orden de magnitud mayor que el correspondiente a la aleación desnuda, sugiriendo que la presencia del recubrimiento simple aumenta la resistencia a la corrosión del sustrato. Como fue mencionado previamente, el material epoxi tiene propiedades de barrera, lo que evita el contacto entre los iones agresivos y la superficie del sustrato, protegiéndolo contra la corrosión en el inicio de la inmersión. Luego de 3 días de inmersión, los valores de impedancia y del ángulo de fase  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  para la aleación cubierta con EP, disminuyen. Esto ocurre debido a la pérdida en el grado de protección que se origina por el desprendimiento de la película epoxi en los bordes del sustrato, lo que permite el contacto entre los iones agresivos y la superficie de la aleación [114,232,247]. La Figura 7.12 presenta los gráficos de Bode obtenidos en solución de Ringer para la aleación cubierta con RCe-EP para diferentes tiempos de inmersión. Luego de 5 min, el valor de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  es significativamente mayor que el del recubrimiento EP, lo que indica que la presencia de la película inferior RCe-HAsc mejora la resistencia a la corrosión del sustrato en comparación con la película EP. Además, el valor del ángulo de fase después de 5 min de inmersión es cercano a  $90^\circ$  lo que sugiere una protección efectiva contra la corrosión [96,248]. Después de 3 días de inmersión, el valor de la impedancia a 0,1 Hz es mayor para la aleación recubierta con RCe-EP que para el EP aplicado sobre el sustrato no tratado, lo que demuestra que la película doble protege en mayor medida a la aleación. Sin embargo, a medida que

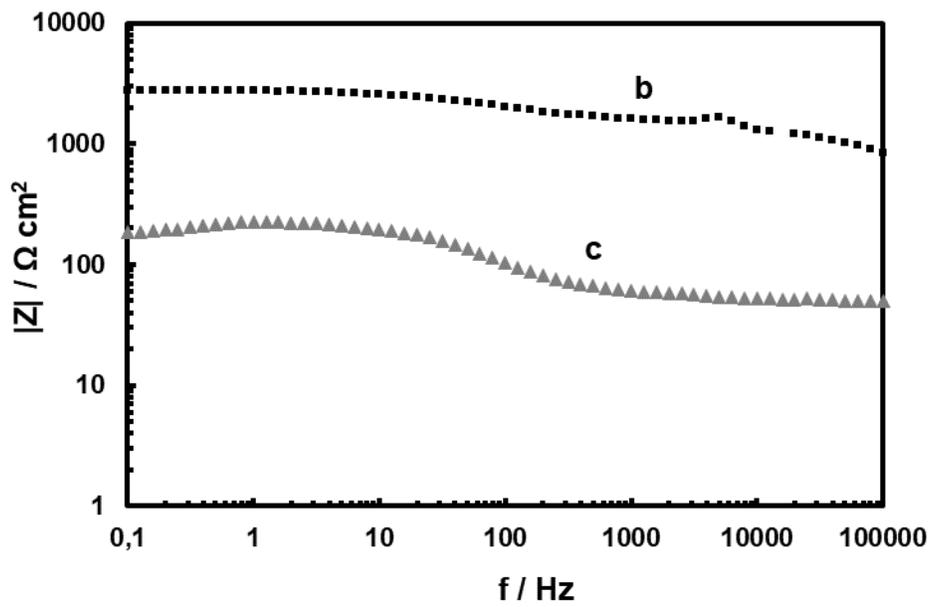
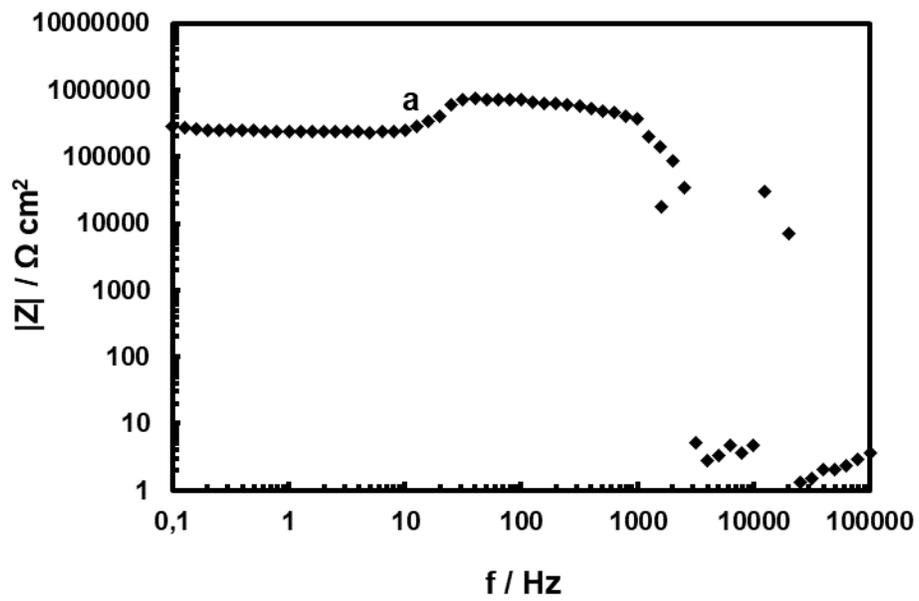
avanza el tiempo de inmersión, los valores de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  y  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  continúan decreciendo, demostrando que el recubrimiento podría estar perdiendo sus propiedades anticorrosivas.



**Figura 7.10.** Gráficos de Bode obtenidos a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D desnuda luego de 5 min de inmersión.



**Figura 7.11.** Gráficos de Bode obtenidos a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con EP luego de: (a) 5 min y (b) 3 días de inmersión.



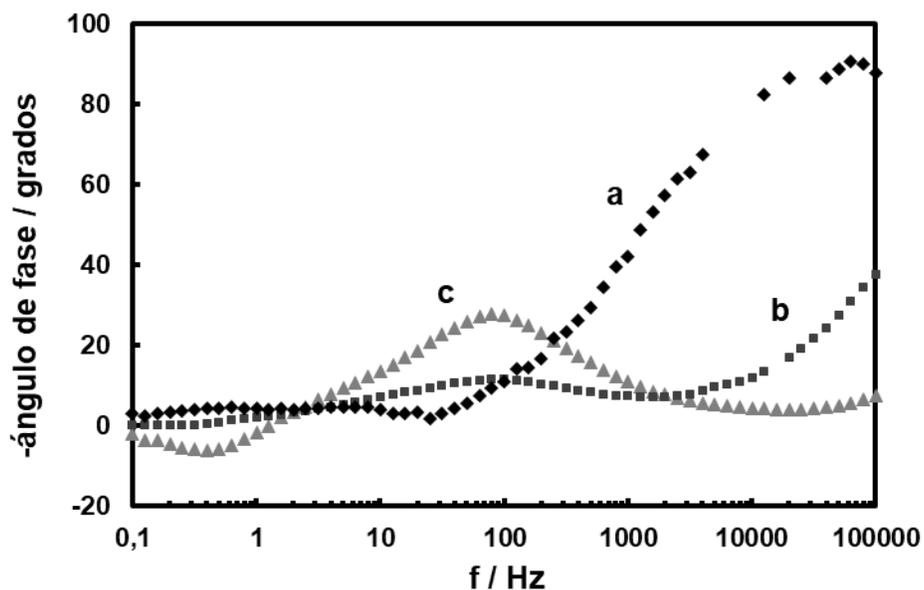
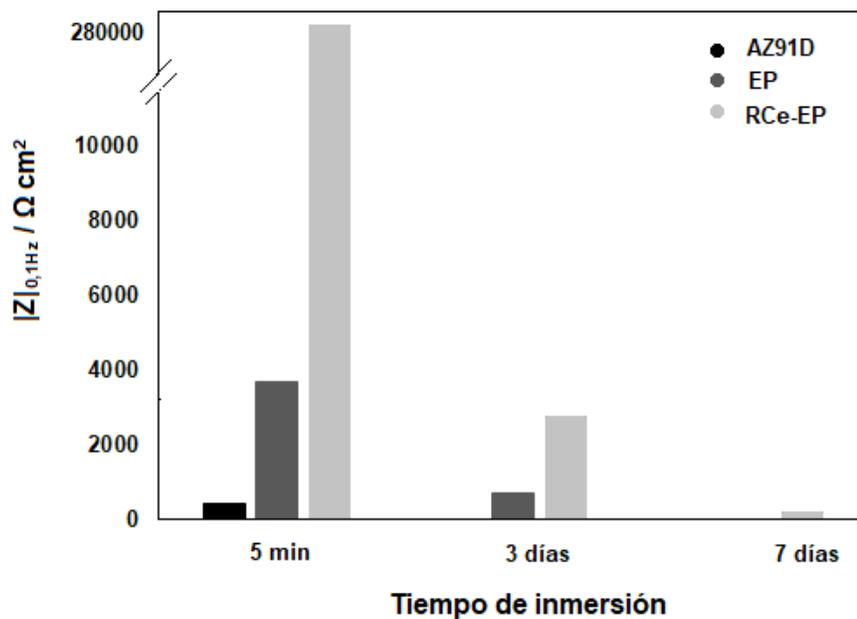
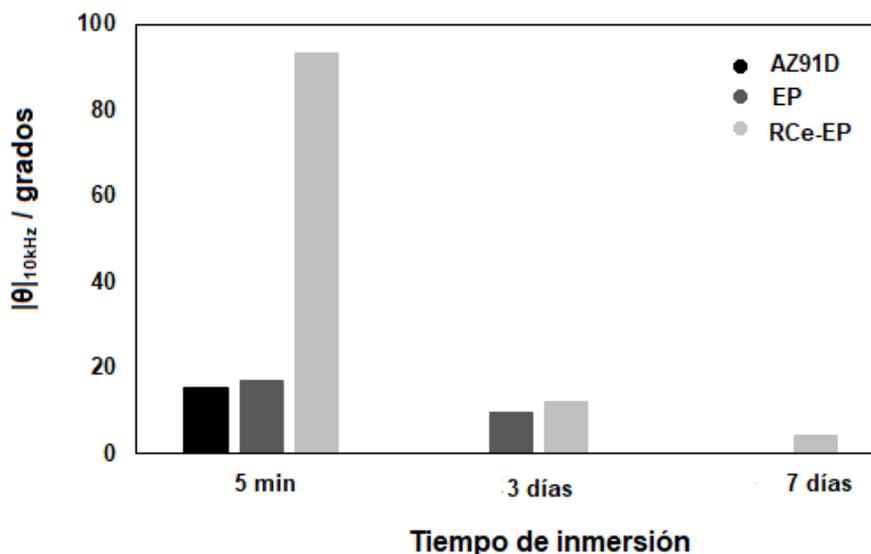


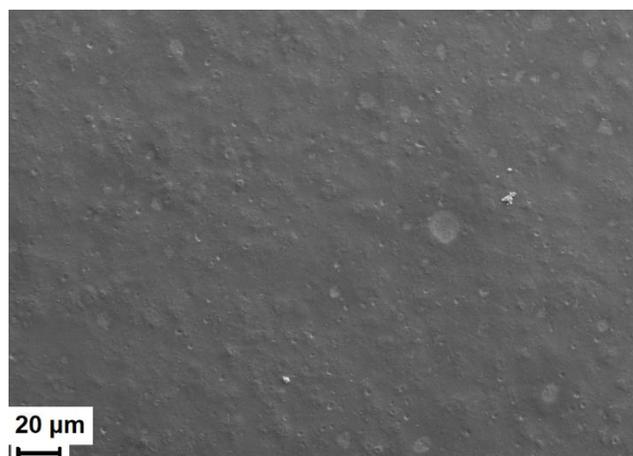
Figura 7.12. Gráficos de Bode obtenidos a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-EP luego de: (a) 5 min, (b) 3 días y (c) 7 días de inmersión.





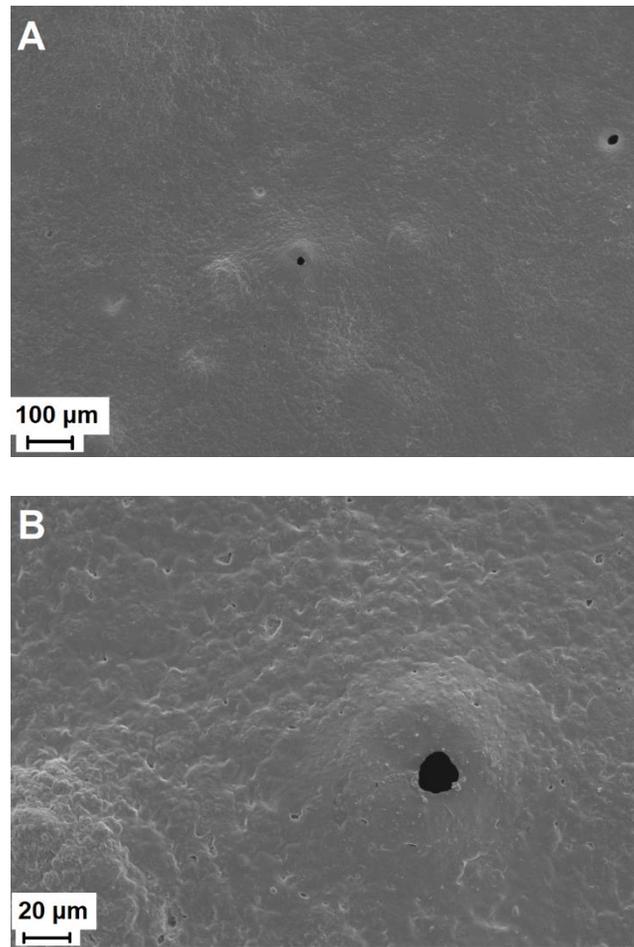
**Figura 7.13.** Valores de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  y  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  obtenidos de las medidas de impedancia realizadas a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D desnuda y recubierta con EP y RCe-EP para distintos tiempos de inmersión.

Con el fin de analizar la superficie de la muestra recubierta con RCe-EP luego de ser expuesta al ambiente corrosivo, se obtuvo la imagen de la misma luego de 3 días de inmersión en solución de Ringer (Figura 7.14). Se puede observar que la superficie del epoxi ha sufrido un cambio poco significativo respecto de su morfología original (Figura 7.3). Los pequeños granos desaparecieron y se puede apreciar cierta porosidad. Sin embargo, no se evidencian signos de un daño grave como lo serían productos de corrosión o picaduras. En concordancia con los resultados electroquímicos, este análisis SEM confirma que luego de 3 días en un entorno fisiológico simulado, el recubrimiento doble no sufre alteración y continúa protegiendo al sustrato.

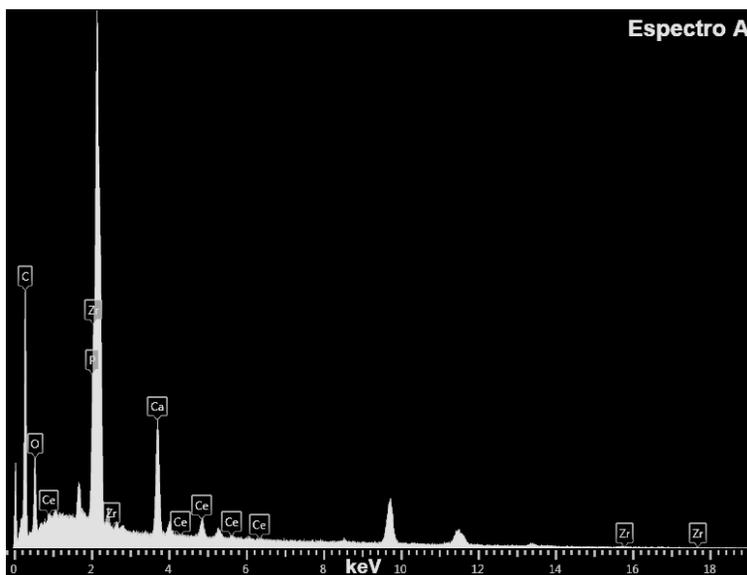
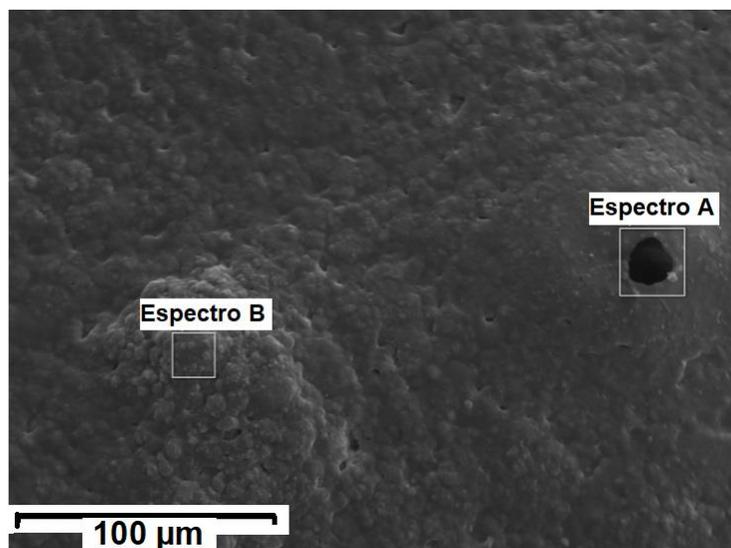


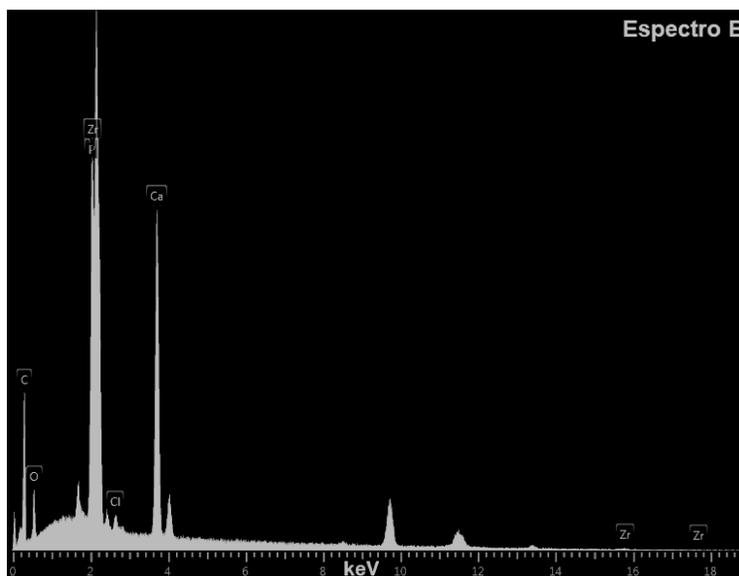
**Figura 7.14.** Micrografía SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con la película RCe-EP luego de 3 días de inmersión en solución de Ringer a 37 °C.

Como se mencionó previamente, luego de 7 días de inmersión en la solución corrosiva, no se observó desprendimiento del recubrimiento RCe-EP. Sin embargo, al retirar el electrodo se podían ver a simple vista algunas picaduras en la superficie de la resina. La superficie de la muestra expuesta durante 7 días en solución de Ringer se analizó mediante SEM (Figura 7.15) y los signos de corrosión fueron evidentes. La morfología del epoxi se volvió más rugosa y aparecieron algunas picaduras de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de diámetro en la superficie. Con el objetivo de analizar los productos de corrosión del sustrato dañado, se realizó el análisis EDX (Figura 7.16). El espectro de la Figura 7.16A analiza la composición en la zona de la picadura, donde no se distingue la señal de Mg. Sin embargo, sí se detecta la señal de Ce, indicando que el recubrimiento epoxi estaba dañado y que la película interna RCe-HAsc quedó expuesta. El espectro B, obtenido en la superficie del epoxi, muestra la presencia de Ca, Zr y P correspondientes a dicho material.



**Figura 7.15.** Micrográficas SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con la película RCe-EP luego de 7 días de inmersión en solución de Ringer a 37 °C: (A) 200 X y (B) 1000 X.





**Figura 7.16.** Micrografía SEM de la muestra RCe-EP luego de 7 días de inmersión en Ringer a 37 °C y espectros EDX obtenidos en las zonas especificadas.

Hasta el momento se pudo verificar que la presencia de la película RCe-HAsc contribuye a la mejora de la adherencia del material epoxi a la superficie del sustrato, logrando que se incremente el tiempo de protección. Como se mencionó en el Capítulo I, para aplicaciones de implantes biodegradables es condición necesaria que tanto la aleación como el recubrimiento se degraden en el ambiente fisiológico. En este caso, se pudo verificar que la resina epoxi empleada en los ensayos se daña luego de 7 días de inmersión dejando al sustrato expuesto al ambiente agresivo. En tal sentido, es de importancia continuar con el estudio de la biodegradabilidad en ambiente fisiológico del sistema en su conjunto.

El análisis de la concentración de Mg en la solución de Ringer luego de la inmersión de las muestras recubiertas se realizó para verificar los resultados obtenidos mediante las pruebas electroquímicas. Los valores de la concentración de Mg liberado para cada caso se presentan en la Tabla 7.2. Después de 5 h de inmersión, los valores obtenidos para las muestras recubiertas son más bajos en comparación con el correspondiente al sustrato no recubierto, siendo el RCe-EP el que mostró la disminución más significativa en la cantidad de Mg liberado. La misma determinación se realizó luego de 3 días de inmersión de las muestras recubiertas

con el objetivo de verificar la protección anticorrosiva luego de un tiempo de exposición más prolongado. El valor obtenido para la película EP fue apenas más bajo que el obtenido para el sustrato no tratado después de 5 h de inmersión, lo que era esperable ya que, para ese momento, la película simple se desprendió de la superficie del sustrato permitiendo el contacto directo entre la aleación y la solución de Ringer. Por otro lado, el valor obtenido para el recubrimiento RCe-EP continuó siendo bajo luego de los 3 días de inmersión. Esto corrobora que la presencia de la película inferior RCe-HAsc contribuye a mejorar el comportamiento anticorrosivo de la película epoxi a través de la mejora en la adherencia de la misma, logrando que el recubrimiento doble continúe protegiendo a la aleación luego de 3 días de exposición.

**Tabla 7.2.** Concentración de Mg liberada en solución de Ringer a 37 °C luego de la inmersión de las muestras. Se reportan valores medios con sus respectivas desviaciones estándar.

<b>Muestra/ tiempo de inmersión en solución de Ringer</b>	<b>Mg liberado/ mg/L</b>
<b>AZ91D Mg/ 5 h</b>	3,90 ± 0,10
<b>EP/ 5 h</b>	2,40 ± 0,10
<b>RCe-HAsc-EP/ 5 h</b>	0,23 ± 0,01
<b>EP/ 3 días</b>	3,45 ± 0,10
<b>RCe-HAsc-EP / 3 días</b>	0,33 ± 0,01

Como se mencionó anteriormente, luego de 3 días de inmersión, el recubrimiento EP se despega del sustrato en sus bordes. Es sabido que el desprendimiento del epoxi y la degradación del sustrato están íntimamente relacionados. En un principio, la película comienza a desprenderse y la solución entra en contacto con la aleación que comienza a degradarse. La disolución de la aleación genera productos de corrosión y un aumento local del pH en la interfase metal/epoxi debido a la producción de OH<sup>-</sup> por la reacción de reducción del H<sub>2</sub>O

[59]. Este aumento de pH acompañado por la formación de productos de corrosión, contribuyen al deterioro del epoxi y su desprendimiento [59]. Así, comienza un ciclo en el cual el desprendimiento de la película y la disolución de la aleación son dependientes uno del otro y entonces el proceso continúa avanzando. Por lo tanto, la disminución de la resistencia a la corrosión no se atribuye al daño del recubrimiento en sí, sino al ingreso de la solución corrosiva a través de los bordes del sustrato donde el EP no está bien adherido. En el desarrollo de este capítulo se pudo confirmar que cuando el epoxi fue aplicado sobre la superficie del sustrato previamente recubierta con RCe-HAsc, se obtuvo un comportamiento anticorrosivo superior que cuando se aplica sobre la superficie de la aleación desnuda. Esta mejora en la resistencia a la corrosión está fuertemente asociada al incremento de la adherencia de la película epoxi a la superficie de la aleación cuando ésta se encuentra cubierta con RCe-HAsc. El aumento en la adherencia se atribuye a diferentes razones. Por un lado, al incremento en la energía libre de la superficie que ocurre cuando la película base cerio está presente, lo que indica que la superficie presenta una mayor mojabilidad y de esa manera la adherencia de la película epoxi mejora. Por otra parte, la mayor rugosidad de la superficie del RCe-HAsc provee mayor área de contacto entre el epoxi y la película, llevando a la formación de más enlaces entre la resina y la película base cerio. Así mismo, la resina epoxi puede difundir en las grietas y poros del RCe-HAsc, produciendo interacciones físicas más fuertes [96]. Y por último, la película de conversión base cerio tiene una naturaleza dieléctrica que limita la transferencia de electrones entre la fase anódica y catódica del metal debido al aislamiento de las mismas [59,96]. Al disminuir la velocidad de corrosión del sustrato la variación de pH local es menor, previniéndose el desprendimiento del epoxi [59,96]. Por todas estas razones, el recubrimiento base cerio evita que la resina se despegue del sustrato incluso luego de 7 días de exposición al ambiente corrosivo. De esta forma, el RCe-EP logra superar los 3 días de inmersión sin evidenciar signos de daño. A mayores tiempos de inmersión, el epoxi continúa adherido a la superficie de la aleación recubierta con RCe-HAsc, pero su estructura presenta picaduras dejando expuesta la superficie de

la película interior a la solución corrosiva. Esta película base cerio, también es capaz de proteger la superficie de la aleación contra la corrosión. De esta manera, aún cuando el recubrimiento epoxi se deteriora, la película base cerio continúa preservando de la corrosión a la superficie de la aleación prolongando el tiempo de protección hasta los 7 días de inmersión. Teniendo en cuenta que los implantes biodegradables deben degradarse por completo en el cuerpo humano, se debe continuar trabajando con el material epoxi para evaluar su comportamiento durante períodos de inmersión más largos en ambientes fisiológicos simulados en donde proteínas y enzimas juegan un rol importante en la degradación de compuestos.

#### **7.2.4.4 Efecto del espesor de la película epoxi sobre las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble**

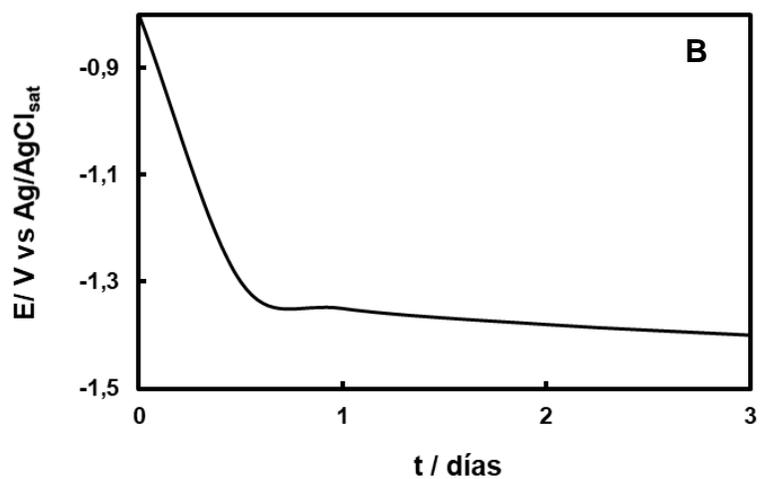
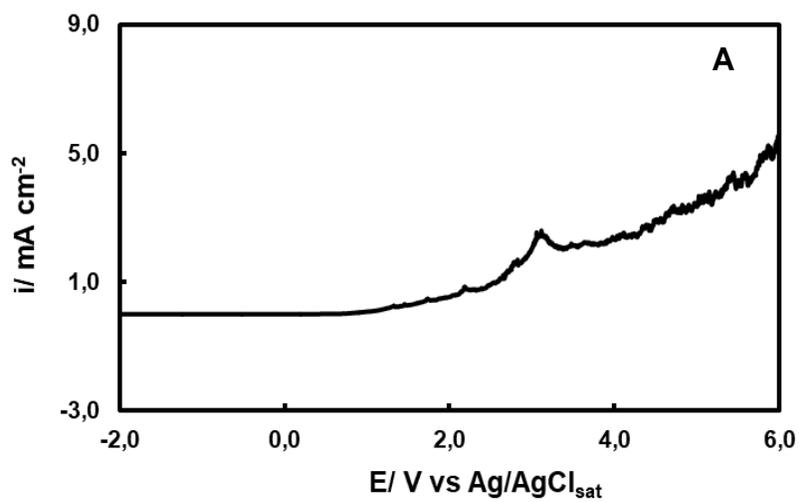
Un aumento en el espesor de un recubrimiento generalmente conlleva a una mejora en la capacidad protectora del mismo. Sin embargo, para aplicaciones de recubrimientos biodegradables no es deseable que la película confiera un alto nivel de aislación entre el sustrato y el medio corrosivo. Con la finalidad de evaluar el efecto del espesor de la película epoxi en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble y hallar un valor óptimo, se formaron recubrimientos utilizando plantillas de aplicación del epoxi de 50 y 200  $\mu\text{m}$ . No fue posible realizar ensayos electroquímicos como polarizaciones, seguimiento del PCA y mediciones de impedancia para el recubrimiento doble formado con el mayor espesor de la película epoxi. La alta capacidad de aislamiento de la resina no permitió la circulación de corriente. Por este motivo, ese grosor fue descartado y se realizaron las medidas con el recubrimiento formado con la plantilla de 50  $\mu\text{m}$ , el cual será llamado RCe-EP\*. La Figura 7.17 muestra las curvas de polarización anódica, seguimiento de PCA y polarización potenciodinámica de Tafel para el recubrimiento RCe-EP\*.

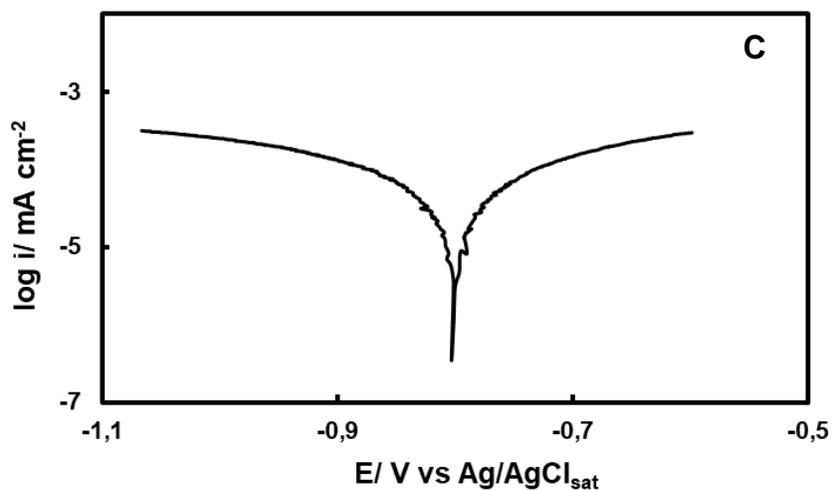
En la curva de polarización anódica (Figura 7.17A) se puede observar que los valores de densidad de corriente son mucho menores en comparación con aquellos correspondientes a la aleación desnuda y también a la misma recubierta con EP (Figura 7.6, curvas a y b). Este resultado indica que el recubrimiento RCe-

EP\* otorga una mayor protección con respecto a la película simple. Al comparar los valores de densidad de corriente con los correspondientes a la muestra recubierta con RCe-EP (Figura 7.6 inserta), se puede concluir que el espesor de 50  $\mu\text{m}$  presenta menor capacidad de protección anticorrosiva.

El seguimiento de PCA muestra un potencial de inicio de - 0,85 V, aunque el mismo decae rápidamente en las primeras horas de inmersión. Luego de 3 días de inmersión, el potencial alcanza un valor de - 1,40 V. Estos resultados sugieren un mejor comportamiento anticorrosivo del recubrimiento RCe-EP\* en comparación con el EP durante los primeros tiempos de inmersión. Sin embargo, comparando ambas películas dobles, una disminución en el espesor del epoxi provoca una pérdida de la capacidad protectora.

Por último, los valores extrapolados de la curva de Tafel correspondiente a la muestra recubierta con RCe-EP\* muestran que la película doble presenta una resistencia a la corrosión menor que la película RCe-EP.





**Valores de los parámetros de Tafel para RCe-EP\***

$$E_{\text{corr}} = -0,800 \pm 0,051 \text{ V}$$

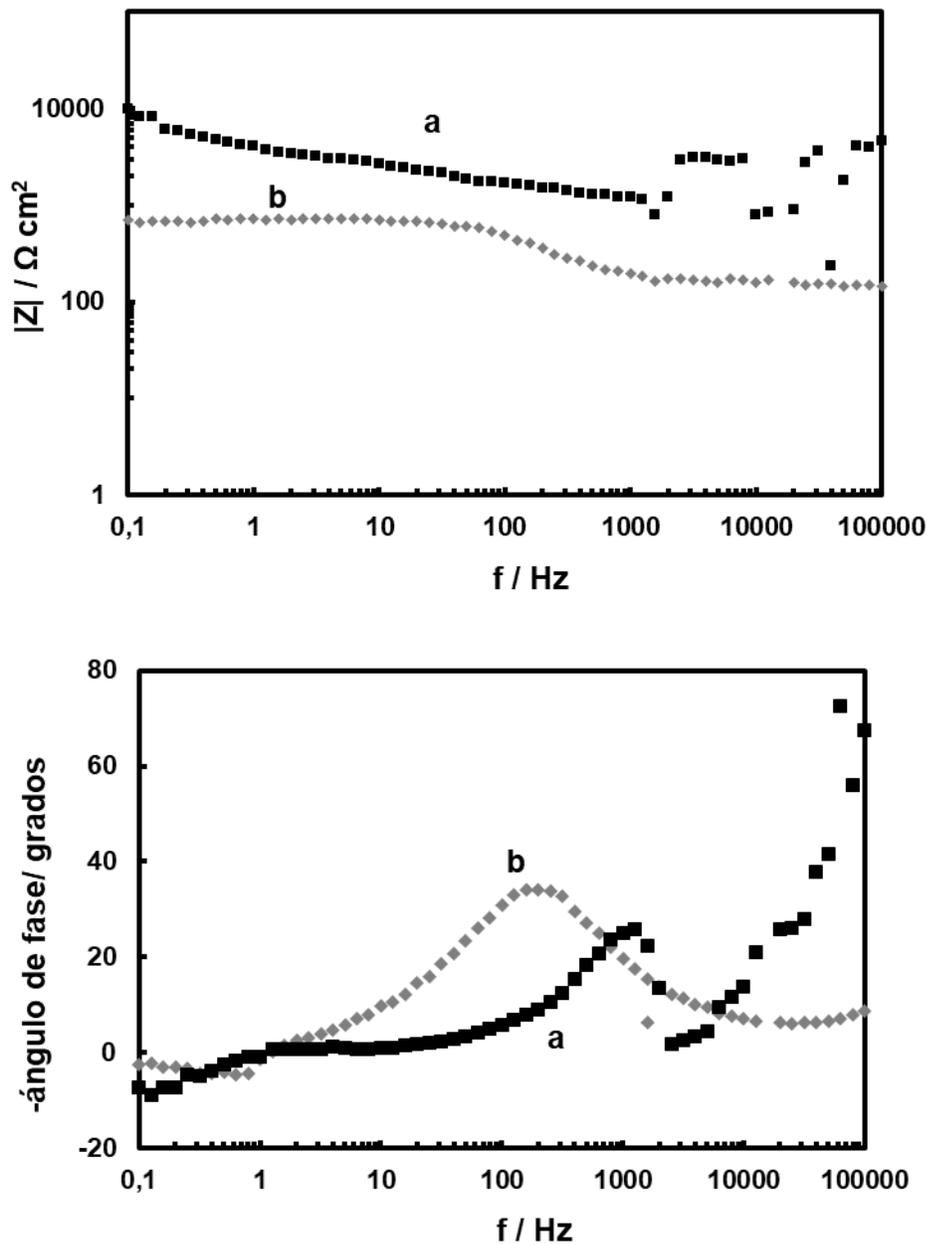
$$i_{\text{corr}} = 4,266 \times 10^{-5} \pm 1,251 \times 10^{-6} \text{ mA cm}^{-2}$$

$$\beta_a = 0,190 \text{ V dec}^{-1}$$

$$\beta_c = 0,222 \text{ V dec}^{-1}$$

**Figura 7.17.** Análisis electroquímicos realizados en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con el recubrimiento doble RCe-EP\*: (A) polarización potenciodinámica, (B) seguimiento PCA y (C) polarización potenciodinámica de Tafel.

La Figura 7.18 presenta los gráficos de Bode obtenidos. Se puede observar que luego de 5 min de inmersión, el valor de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  es de aproximadamente 13000  $\Omega \text{ cm}^2$ , un valor mayor al obtenido para la película EP pero bastante menor que el correspondiente al recubrimiento RCe-EP. Luego de 3 días de inmersión, la resistencia a la corrosión cae abruptamente. Estos resultados siguen indicando que la película doble formada con un espesor menor de epoxi protege al sustrato en mayor medida en comparación con la película simple, pero lo hace en menor grado con respecto a la película RCe-EP.



**Figura 7.18.** Gráficos de Bode obtenidos a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con el recubrimiento doble RCE-EP\*. Los tiempos de inmersión fueron de: a) 5 min y b) 3 días.

Las medidas electroquímicas en solución de Ringer permitieron evaluar el efecto del espesor de la película epoxi aplicada en el recubrimiento doble. Se encontró que una película aplicada con una plantilla de 200  $\mu\text{m}$  no es útil como recubrimiento biodegradable debido al alto grado de aislación. Para la película epoxi aplicada con la plantilla de 50  $\mu\text{m}$  fue posible realizar el análisis corrosivo. Cuando se comparan ambos recubrimientos dobles es notorio que el RCe-EP\* no alcanza resultados tan buenos con respecto a aquellos obtenidos para la película RCe-EP (formada con la plantilla de 70  $\mu\text{m}$  de espesor). Esto sugiere que el espesor de la resina tiene incidencia en las propiedades anticorrosivas obtenidas. Entre los dos casos estudiados, el aumento del espesor se corresponde con una resistencia a la corrosión más alta.

### **7.3 Conclusión**

El objetivo principal de la investigación presentada en este capítulo fue evaluar el efecto de la película RCe-HAsc como pretratamiento para la aplicación de un recubrimiento epoxi. En este sentido, la aleación de Mg AZ91D se recubrió con una película EP y un recubrimiento doble compuesto por una película interna RCe-HAsc y una película epoxi externa (RCe-EP). Ambos recubrimientos actuaron como barrera física entre el medio corrosivo y la aleación, otorgando protección anticorrosiva en diferentes grados. El recubrimiento doble presentó el mejor comportamiento anticorrosivo, el cual se asocia a la presencia de la película RCe-HAsc que mejora la adherencia del epoxi a la superficie y además prolonga la protección del sustrato hasta los 7 días de inmersión. El aumento de la adherencia es el resultado de la reducción del ángulo de contacto con el agua y su consecuente aumento de la energía libre de la superficie, y del incremento en la rugosidad de la superficie del sustrato. Además, se concluyó que el espesor de la película epoxi influye en el comportamiento anticorrosivo del recubrimiento doble. De acuerdo a los resultados obtenidos, dentro de los alcances de este estudio, se puede concluir que el espesor es una variable que puede permitir controlar la velocidad de corrosión. La aplicación de un espesor óptimo resulta en una mejora en las

propiedades anticorrosivas, sin embargo, si se coloca una película de mayor grosor se produce un aislamiento importante entre el sustrato y el medio que lo rodea. En adición a esto, se encontró que dentro de los 7 días de inmersión el material epoxi no se degradó en solución de Ringer, por lo que el recubrimiento doble constituye una buena alternativa para la disminución de la velocidad de corrosión de la aleación, aunque se requieren estudios más exhaustivos para verificar el posible uso de este sistema en aplicaciones de implantes biodegradables. Por último, las películas a base de resina epoxi constituyen buenas alternativas para su modificación con compuestos que incrementen sus propiedades anticorrosivas e inclusive agreguen características antibacteriales al sustrato.



# **Capítulo VIII**

**Formación de  
recubrimientos epoxi  
modificados con  
polipirrol sobre la  
aleación de Mg AZ91D**



---

## Capítulo VIII

# Formación de recubrimientos epoxi modificados con polipirrol sobre la aleación de Mg AZ91D

---

### 8.1 Introducción

Como se detalló anteriormente, la gran densidad de reticulación de los materiales epoxi los convierten en alternativas ideales para la formación de recubrimientos anticorrosivos, los cuales han sido estudiados para la protección de materiales metálicos como el acero, el aluminio y el magnesio [232,235,249,250]. Además, se ha reportado que la adición de diferentes compuestos a la matriz epoxi permite mejorar sus propiedades anticorrosivas [248,249,251]. Entre estos aditivos, los polímeros conductores han demostrado ser una buena opción para incrementar la capacidad de protección de los recubrimientos epoxi formados sobre sustratos metálicos [61,227,252]. Específicamente, se ha informado que la modificación de recubrimientos epoxi mediante la adición de compuestos de PPy mejora las propiedades anticorrosivas de la película [60,253,254]. Las características del PPy ya han sido mencionadas en esta Tesis. Además, el mecanismo a través del cual este polímero imparte protección ha sido ampliamente estudiado. La propuesta más aceptada indica que el PPy es capaz de reducirse en la superficie del metal y así llevarlo al estado pasivo [73]. Como se mencionó en el Capítulo I, el PPy puede sintetizarse tanto por un método electroquímico como por la ruta química oxidativa, en esta última, el empleo del oxidante adecuado puede mejorar la polimerización. Omatová y col. han informado una síntesis efectiva de polipirrol por un método químico empleando sulfato de cerio ( $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ) como agente oxidante [80].

En el Capítulo VII se verificó que la presencia de la película RCe-HAsc mejora la adherencia del recubrimiento epoxi al sustrato. Sin embargo, luego de 7 días de inmersión en solución de Ringer, el material epoxi se vio dañado. Con el objetivo de

---

extender el tiempo de permanencia del recubrimiento doble en solución sin que el mismo sufra degradación, en este Capítulo se presenta la modificación del RCe-EP mediante la adición de compuestos poliméricos. Para dicho fin, se sintetizó químicamente un polvo de PPy a partir de la oxidación de Py con  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ . El mismo fue caracterizado mediante IR y SEM/EDX. Las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos se evaluaron mediante técnicas electroquímicas como PCA, polarizaciones potenciodinámicas y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en solución de Ringer a 37 °C.

## **8.2 Resultados**

### **8.2.1 Formación de los recubrimientos modificados con PPy**

En el Capítulo II se detalló el procedimiento experimental para la síntesis química del polvo de PPy. Luego, en el Capítulo VII se presentó la formación del recubrimiento RCe-EP (mediante el empleo de una plantilla de 70  $\mu\text{m}$  de espesor). En este caso, se empleó la misma metodología de formación del recubrimiento excepto que a la resina se le incorporaron diferentes cantidades de PPy (0,2; 0,5; 1 y 5% p/p) antes de su aplicación sobre la película RCe-HAsc. Luego del agregado del polvo de PPy a la resina epoxi, el material se coloca en ultrasonido durante 15 min antes de su aplicación con el propósito de lograr una buena distribución del aditivo. Los recubrimientos modificados serán nombrados de acuerdo a la cantidad de PPy adicionada a la resina epoxi en %p/p: RCe-EP(0,2), RCe-EP(0,5), RCe-EP(1) y RCe-EP(5).

### **8.2.2 Caracterización del PPy**

#### **8.2.2.1 IR**

El espectro IR del polvo de PPy sintetizado utilizando  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  como agente oxidante se muestra en la Figura 8.1. El resultado obtenido es similar al espectro reportado por Omastová y col. para un PPy sintetizado químicamente con el mismo

---

oxidante [80]. Las bandas de absorción a 3424 y 1630  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de las moléculas de agua. El proceso de dopaje se observa en la amplia banda de absorción por encima de 2000  $\text{cm}^{-1}$ , que se asigna a las excitaciones intracadena [77]. El pico a 1685  $\text{cm}^{-1}$  se corresponde a los enlaces C=N [255]. La banda a 1552  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de estiramiento del C-C en el anillo del pirrol, mientras que la banda a 1468  $\text{cm}^{-1}$  podría asignarse a las vibraciones de estiramiento del C-N en el anillo. La banda ancha que va desde 1400 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de deformación en el plano del C-N o del C-H y tiene un máximo en 1290  $\text{cm}^{-1}$ . La vibración de estiramiento del anillo del Py se registra en la región de 1250 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  con un máximo en 1175  $\text{cm}^{-1}$ . La vibración de estiramiento del S=O debería aparecer a 1183  $\text{cm}^{-1}$ , sin embargo, podría estar enmascarada por la banda mencionada anteriormente. La región de vibración de deformación en el plano que va desde 1130 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces C-H y N-H podría estar influenciada por la vibración del enlace C-O perteneciente a unidades de hidroxipirrol formadas por un ataque nucleofílico del agua durante la síntesis del PPy. El pequeño pico en 1685  $\text{cm}^{-1}$  podría atribuirse a la presencia del grupo carbonilo el cual se genera por tautomería ceto-enol con los grupos hidroxilo introducidos en el anillo de PPy durante este ataque. El pico en 1044  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de deformación en el plano de C-H y N-H, y la banda a 964  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de deformación del C-C. La banda de vibraciones de deformación fuera del plano para el C-H del anillo tiene un máximo en 921  $\text{cm}^{-1}$ . La deformación fuera del plano del C-H se encuentra a 786  $\text{cm}^{-1}$  y el pico a 668  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la deformación fuera del plano del C-C o a la vibración asimétrica del C-H. El pico a 616  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración fuera del plano del enlace N-H [77].

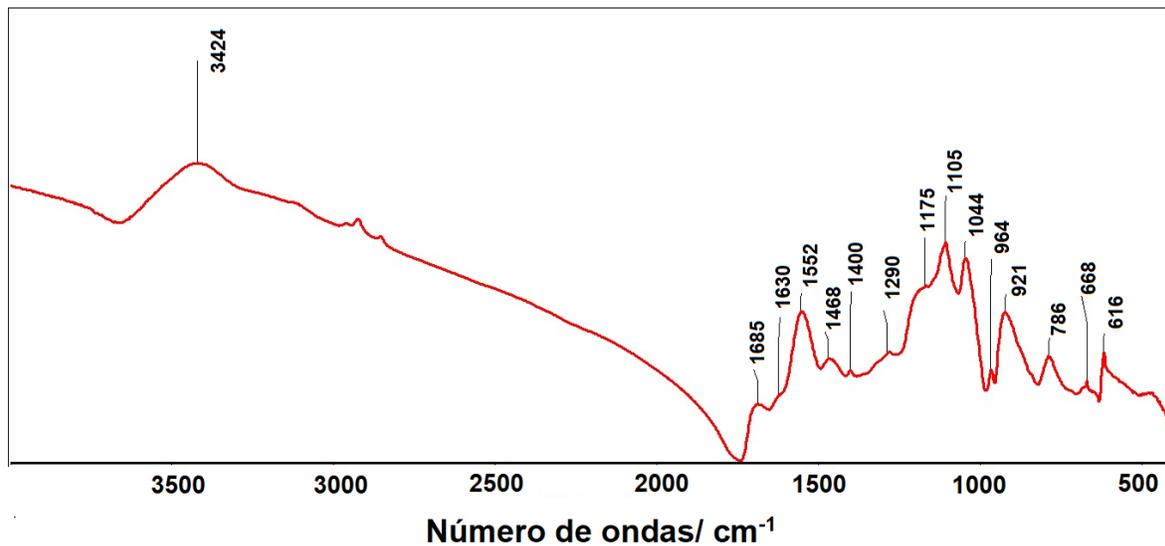
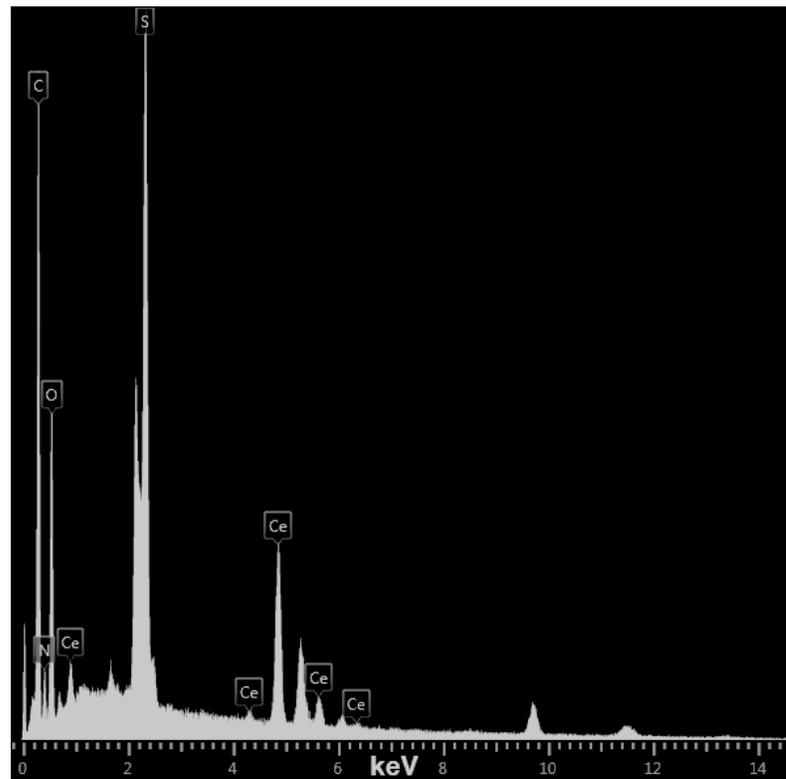
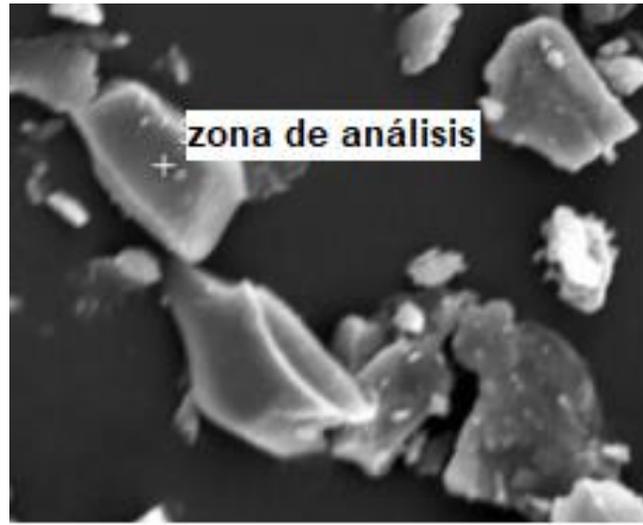


Figura 8.1. Espectro IR del polvo de PPy sintetizado mediante el empleo de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  como oxidante.

### 8.2.2.2 EDX

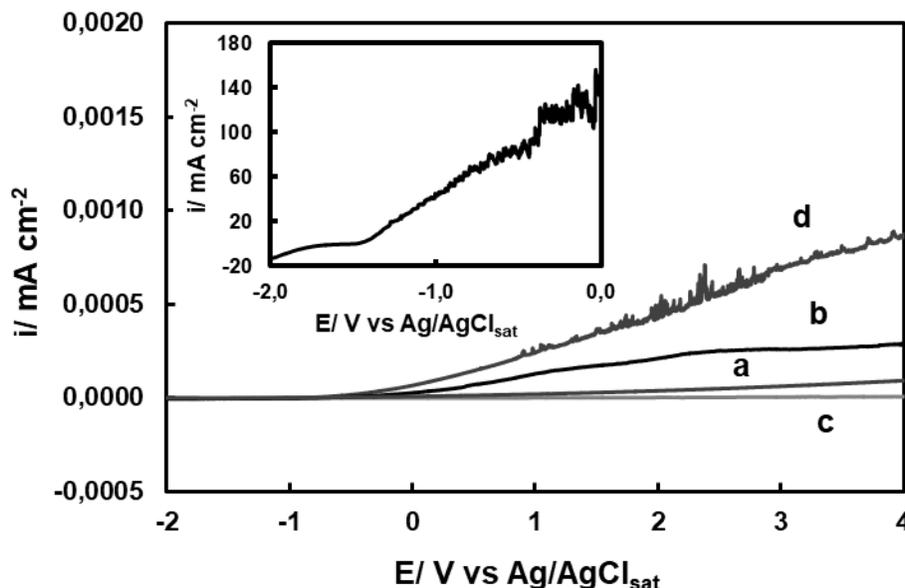
Con la finalidad de verificar la presencia de Ce en el PPy sintetizado se realizó un análisis EDX. La Figura 8.2 muestra el espectro obtenido, se observan los picos característicos del PPy como C, N y O y también la presencia de S y Ce debido al oxidante utilizado en la polimerización.



**Figura 8.2.** Micrografía SEM y espectro EDX del polvo de PPy sintetizado mediante el empleo de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  como oxidante.

### 8.2.3 Propiedades anticorrosivas de los recubrimientos modificados

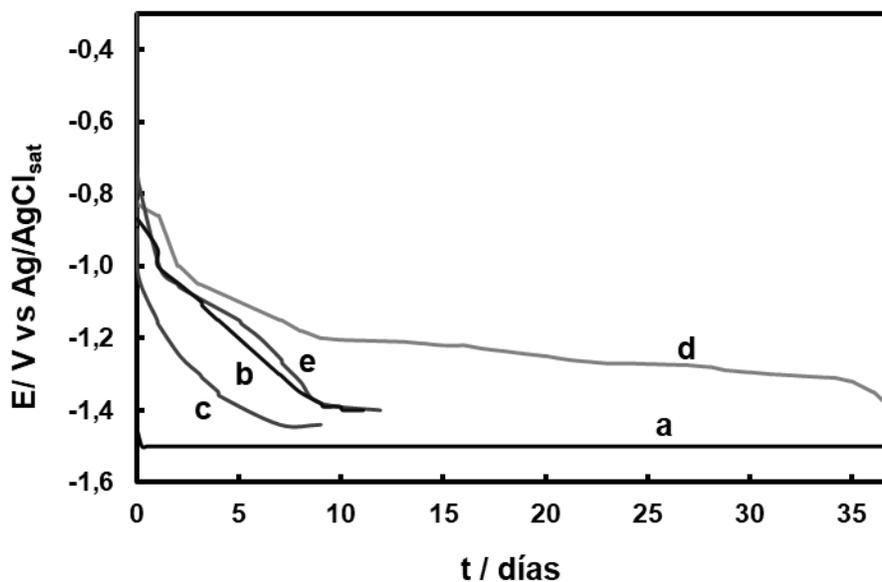
Las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos se evaluaron en solución de Ringer a 37 °C, las curvas para la aleación sin recubrir se presentan en todos los casos a modo de comparación. Para iniciar con el estudio electroquímico se realizaron las curvas de polarización anódica, las cuales se presentan en la Figura 8.3. Las muestras recubiertas muestran valores de densidades de corrientes notablemente más bajas que aquellas registradas para la aleación desnuda. Cabe destacar que las polarizaciones para las muestras recubiertas se realizaron hasta 4,0 V para evaluar si tenía lugar un incremento en la densidad de corriente a potenciales más positivos. De todas maneras, sólo se registraron densidades de corriente del orden de  $1 \times 10^{-4}$  mA cm<sup>-2</sup>, es decir, alrededor de 5 órdenes de magnitud menores que las correspondientes a las de la aleación desnuda. Esta disminución indica una mejora en la resistencia a la corrosión del sustrato cuando las películas están presentes. Entre los recubrimientos analizados, el RCe-EP(1) presenta un mejor desempeño en el retraso del inicio de la disolución de la aleación.



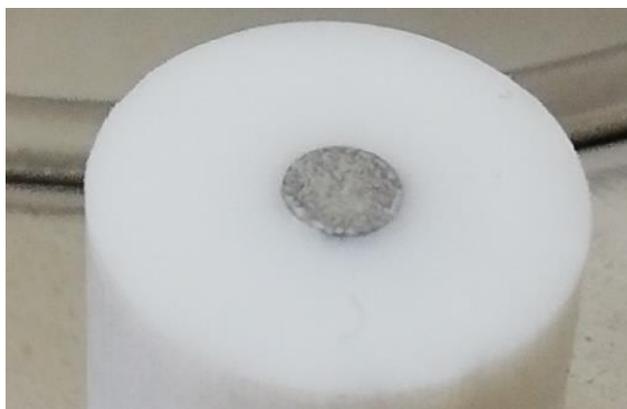
**Figura 8.3.** Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D sin recubrir (figura inserta), y recubierta con las películas (a) RCe-EP(0,2), (b) RCe-EP(0,5), (c) RCe-EP(1) y (d) RCe-EP(5).

La Figura 8.4 muestra la variación de PCA en función del tiempo para todas las muestras en solución de Ringer. Ya se ha visto en otros capítulos que la aleación de Mg AZ91D registra un potencial de  $-1,50 \text{ V vs Ag/AgCl}_{\text{sat}}$  luego de unas pocas horas de inmersión. Las curvas para todas las muestras recubiertas comienzan en un potencial de aproximadamente  $-0,60 \text{ V vs Ag/AgCl}_{\text{sat}}$  y muestran una notable disminución en los primeros 2 días. El recubrimiento RCe-EP(0,5) alcanza un valor de  $-1,40 \text{ V}$  después de 7 días de inmersión en la solución de Ringer. Las curvas para las películas RCe-EP(0,2) y RCe-EP(5) alcanzan un valor de PCA de  $-1,40 \text{ V}$  luego de 11 y 12 días de inmersión respectivamente. Sin embargo, el recubrimiento RCe-EP(1) muestra un comportamiento anticorrosivo superior respecto de las demás películas, ya que alcanza el mismo valor de potencial luego de 37 días de inmersión. Después del ensayo no se observaron picaduras del material epoxi para ninguno de los casos, lo que sugiere que la adición de PPy refuerza la matriz epoxi. Además los recubrimientos fueron retirados de las superficies de los electrodos

mediante pulido mecánico. En todos los casos se evidenció corrosión generalizada y no se encontraron signos de picaduras (Figura 8.5).



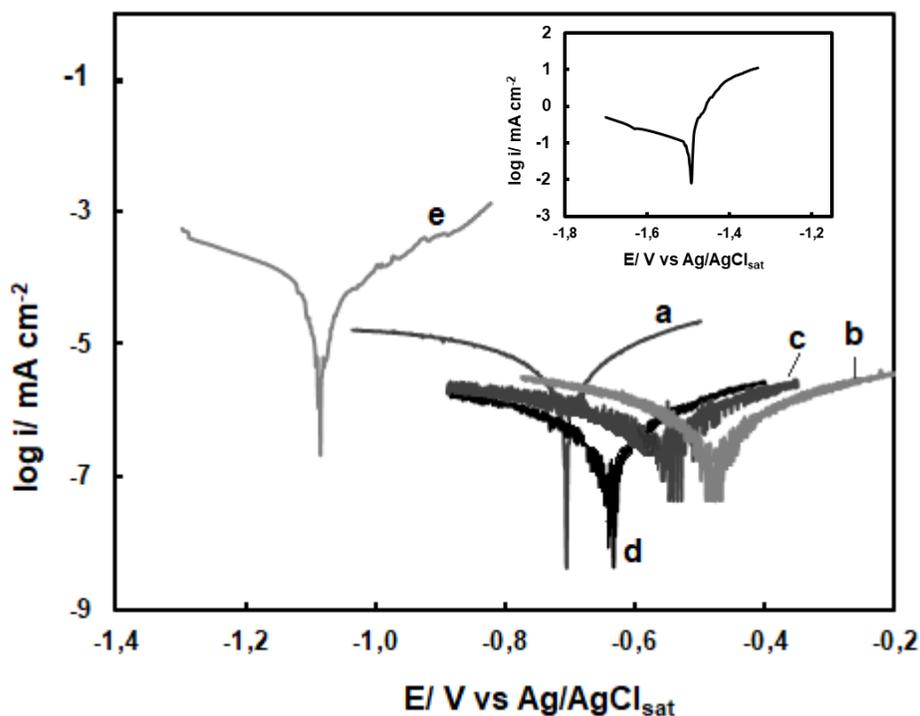
**Figura 8.4.** PCA en función del tiempo en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D (a) sin recubrir, y recubierta con (b) RCe-EP(0,2), (c) RCe-EP(0,5), (d) RCe-EP(1), y e) RCe-EP(5).



**Figura 8.5.** Fotografía de la superficie de un electrodo de Mg AZ91D luego de retirar un recubrimiento RCe-EP(PPy) que fue sometido a la prueba de PCA.

La Figura 8.6 muestra las curvas de polarización de Tafel para la aleación AZ91D Mg sin recubrir y recubierta con las distintas películas modificadas en solución de Ringer. En este caso, se muestra también la curva correspondiente al recubrimiento no modificado, RCe-EP (Figura 8.6, curva a), que ya fue presentada en el Capítulo VII, con el fin de verificar que la adición de PPy mejora el rendimiento anticorrosivo de la película doble. Los parámetros de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ , pendientes catódica ( $B_c$ ) y anódica ( $B_a$ ) de Tafel y corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) obtenidos a partir de las curvas se presentan en la Tabla 8.1. Analizando los datos se puede observar que para todos los recubrimientos modificados con PPy, el valor de  $E_{\text{corr}}$  presenta un corrimiento hacia valores más positivos respecto de la aleación desnuda. El recubrimiento RCe-EP(0,2) presenta un valor de - 0,461 V vs Ag/AgCl<sub>sat</sub>, siendo el más positivo con un corrimiento de más de 1,000 V respecto de la aleación sin recubrir. Luego, el RCe-EP(5) muestra el valor de  $E_{\text{corr}}$  más negativo entre los recubrimientos, con un corrimiento aproximado de 0,500 V respecto de la muestra sin recubrir. En cuanto a los valores de las densidades de corriente, se puede observar una reducción a medida que la cantidad de PPy adicionada aumenta: RCe-EP(0,2) > RCe-EP(0,5) > RCe-EP(1). Esta tendencia se verifica hasta el recubrimiento con 1% p/p de PPy, ya que el RCe-EP(5) presenta el valor de  $i_{\text{corr}}$  más alto. Se puede notar que el corrimiento hacia valores más positivos del  $E_{\text{corr}}$  es menor para el recubrimiento RCe-EP(1) que para los recubrimientos con 0,2 y 0,5% p/p de PPy. Sin embargo, la densidad de corriente correspondiente al RCe-EP(1) es aproximadamente la mitad de aquellas correspondientes a los RCe-EP(0,2) y RCe-EP(0,5). Así, la velocidad de corrosión de la muestra recubierta con RCe-EP(1) es la más baja con casi seis órdenes de magnitud menor que la correspondiente a la aleación sin recubrimiento, esto denota una muy buena protección contra la corrosión proporcionada por este recubrimiento. Como se mencionó en el capítulo anterior, esta marcada reducción de la velocidad de degradación es importante para el uso de las aleaciones de Mg en aplicaciones de implantes biodegradables [240]. En los ejemplos citados en el capítulo anterior se observa que algunos autores han reportado recubrimientos sobre aleaciones de Mg para aplicaciones biodegradables

que disminuyen la velocidad de corrosión de la misma en hasta 7 órdenes de magnitud [242,243]. La velocidad de corrosión de la aleación cuando se encuentra recubierta con el RCe-EP(1) disminuye a un valor de  $2,770 \times 10^{-7} \text{ mA cm}^{-2}$ , el cual es similar al reportado por Chen y col. [242]. Por último, cabe señalar que todos los recubrimientos, excepto el RCe-EP(5), presentaron un mejor comportamiento anticorrosivo que el recubrimiento sin modificar RCe-EP, indicando que la adición de PPy mejora las propiedades anticorrosivas.



**Figura 8.6.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D sin recubrir (figura inserta), y recubierta con (a) RCe-EP, (b) RCe-EP(0,2), (c) RCe-EP(0,5), (d) RCe-EP(1) y (e) RCe-EP(5).

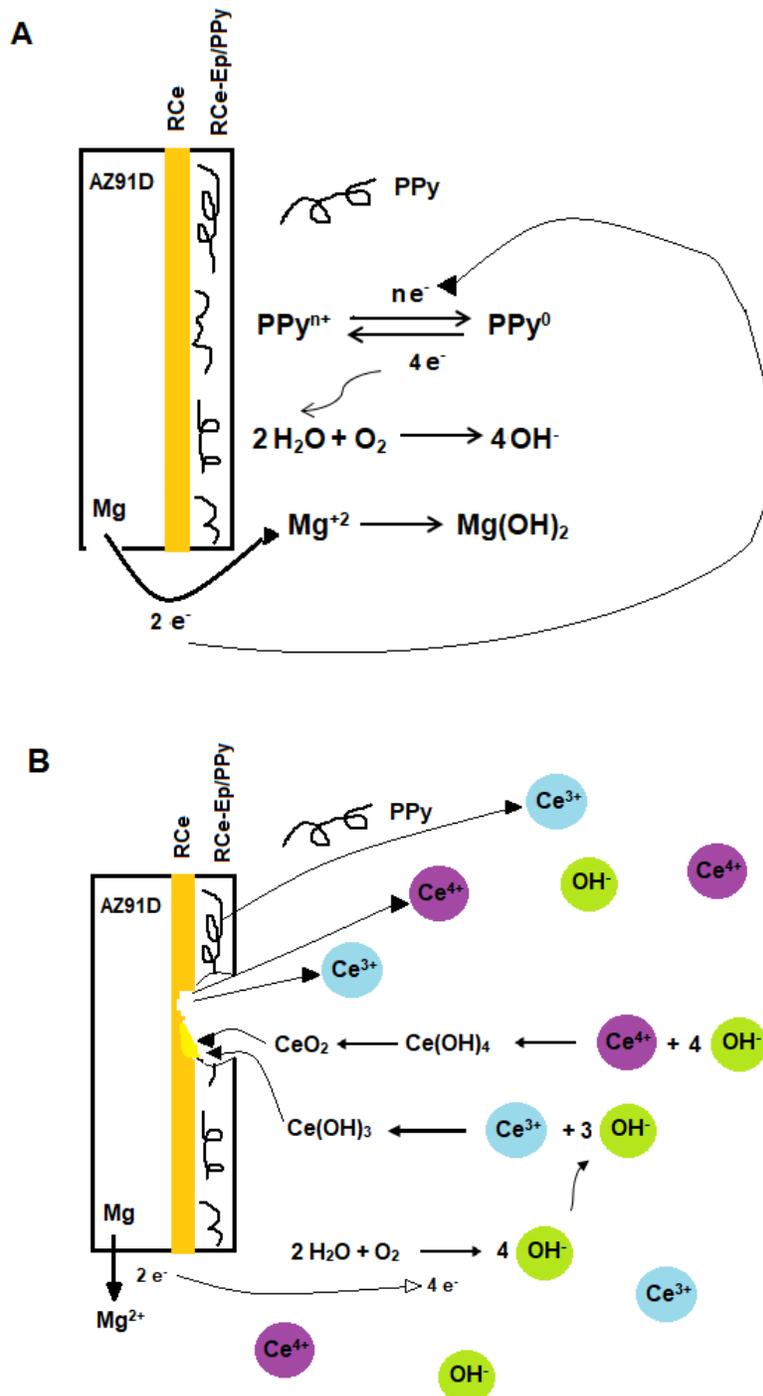
**Tabla 8.1.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación sin recubrir y recubierta con las películas RCe-EP, RCe-EP(0,2), RCe-EP(0,5), RCe-EP(1) y RCe-EP(5). Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Muestra	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/mA\ cm^{-2}$	$B_a/V\ dec^{-1}$	$B_c/V\ dec^{-1}$
<b>AZ91D</b>	- 1,501 ± 0,050	0,105 ± 0,005	0,045	- 0,293
<b>RCe-EP</b>	- 0,706 ± 0,027	$2,763 \times 10^{-6} \pm 1,376 \times 10^{-7}$	0,199	- 0,246
<b>RCe-EP(0,2)</b>	- 0,461 ± 0,089	$5,847 \times 10^{-7} \pm 3,964 \times 10^{-8}$	0,274	- 0,384
<b>RCe-EP(0,5)</b>	- 0,544 ± 0,086	$5,185 \times 10^{-7} \pm 4,931 \times 10^{-8}$	0,239	- 0,460
<b>RCe-EP(1)</b>	- 0,642 ± 0,019	$2,770 \times 10^{-7} \pm 2,081 \times 10^{-8}$	0,201	- 0,224
<b>RCe-EP(5)</b>	- 1,056 ± 0,017	$5,593 \times 10^{-5} \pm 3,163 \times 10^{-6}$	0,152	- 0,269

Los resultados obtenidos con el seguimiento del PCA y polarizaciones en Ringer demuestran que la adición del polvo de PPy a la resina epoxi, en cantidades de hasta un 1% p/p, mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble RCe-EP. Esta mejora se atribuye a un mecanismo de protección contra la corrosión mixto. En principio, se tienen las mismas propiedades de la película RCe-EP discutidas en el capítulo anterior, es decir, una buena barrera física por parte del material epoxi y una buena adherencia a la superficie del sustrato lograda con la presencia de la película inferior RCe-HAsc, la cual a su vez también otorga protección al sustrato. A estos recubrimientos modificados, se le suma la protección contra la corrosión otorgada por el PPy. Se conoce que el mecanismo inhibitorio del polímero consiste en que su reducción en la superficie logra mantener al sustrato en su estado pasivo a partir de la formación de  $Mg(OH)_2$  (Figura 8.7) [73,207]. Además, el PPy también puede actuar sellando los poros de la matriz epoxi, incrementando entonces la capacidad barrera del recubrimiento. Por último, el polvo de PPy contiene especies de Ce, cuya capacidad como inhibidor catódico de la corrosión es conocida [248,256]. Se ha demostrado que iones cerio pueden ser

liberados desde un recubrimiento epoxi para actuar como inhibidores de la corrosión de materiales de base aluminio [257,258]. Por ejemplo, Shi y col. estudiaron el efecto del uso de tartrato de cerio como pigmento para una película epoxi [248]. De acuerdo a su análisis, los iones  $Ce^{3+}$  pueden actuar como inhibidores catódicos de la corrosión para una aleación de aluminio al ser liberados desde la matriz epoxi. A medida que la solución agresiva ingresa en la película epoxi, los iones cerio se van liberando y reaccionando con iones  $OH^-$  para formar hidróxidos y óxidos de cerio, los cuales se depositan sobre la superficie de la aleación y la protegen contra la corrosión. Esto se relaciona también con la capacidad de autoreparación que tienen los recubrimientos base cerio [43,258] y que fue mencionada en el Capítulo IV. En conclusión, la adición de PPy al material epoxi mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble debido a la presencia del PPy como inhibidor anódico y de las especies de Ce como inhibidores catódicos de la corrosión. Como resultado, el recubrimiento modificado otorga una protección prolongada contra la corrosión a la aleación AZ91D Mg en solución de Ringer.

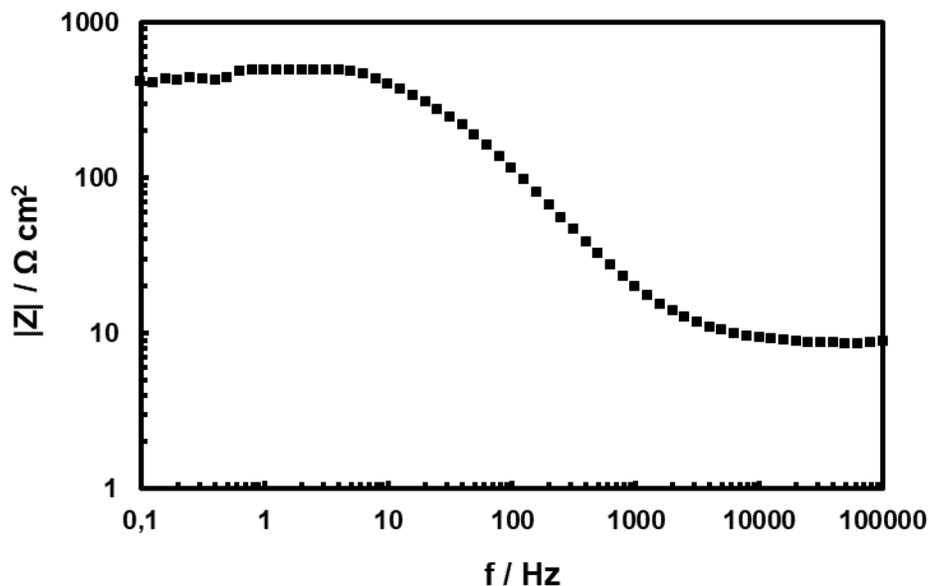
Se ha observado que a medida que aumenta la cantidad de PPy adicionada, mayor es la resistencia a la corrosión del recubrimiento formado. Sin embargo, este comportamiento se revierte cuando se adiciona un 5% p/p de PPy. Anteriormente se sugirió que la adición de PPy ayudaría a sellar los poros de la película epoxi, pero a partir de la adición de una cantidad mayor se produciría la aglomeración de partículas de mayor tamaño, las cuales podrían generar defectos en la matriz epoxi, facilitando el ingreso de iones agresivos a través del recubrimiento. De acuerdo a lo publicado por Hughes y col., una gran cantidad de pigmento adicionado a un recubrimiento epoxi resulta en una mayor porosidad de la película debido a que el pigmento genera canales dentro de la matriz de la resina [259].



**Figura 8.7.** Diagrama representativo de los mecanismos de protección de las diferentes partes del recubrimiento doble modificado, RCE-EP/PPy: (A) mecanismo inhibitorio de la corrosión para el PPy [60] y (B) mecanismo inhibitorio de las especies de Ce que se liberan tanto del compuesto PPy como del recubrimiento inferior.

Los ensayos de medición de impedancia se realizaron en solución de Ringer con el fin de obtener más información sobre el comportamiento de las muestras. Dado que el recubrimiento con 5% p/p de PPy presentó una menor protección contra la corrosión que la película RCe-EP sin modificar, las mediciones se realizaron para los recubrimientos RCe-EP(0,2), RCe-EP(0,5) y RCe-EP(1). La Figura 8.8 muestra los gráficos de Bode obtenidos para la aleación desnuda en solución de Ringer luego de sólo 5 min de inmersión para evitar la disolución total de los electrodos. Para el caso de las muestras recubiertas, los ensayos comenzaron luego de 1 día de inmersión (Figura 8.9). Como se vio en el Capítulo VII, el diagrama de Bode en el intervalo de bajas frecuencias es de gran interés, ya que el valor de la impedancia total a la frecuencia mínima ( $|Z|_{0,1\text{Hz}}$ ) representa la resistencia a la corrosión de la muestra en el medio corrosivo [58,61,227]. Además, otro parámetro importante es  $|\theta|_{10\text{kHz}}$ , el cual refleja la capacidad barrera del recubrimiento. Ambas variables para las muestras recubiertas se presentan en la Figura 8.11 en forma de gráfico de barras para obtener una visión más simplificada de las mismas. Para la aleación desnuda, el valor de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  fue de aproximadamente  $400 \Omega \text{ cm}^2$  luego de 5 min de inmersión. Los valores de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  para las muestras recubiertas luego de 1 día de inmersión son significativamente mayores, siendo de  $200000 \Omega \text{ cm}^2$  el correspondiente a la película RCe-EP(1). Este aumento del  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  indica una mayor resistencia a la corrosión de la aleación cuando se encuentra recubierta por las películas modificadas con PPy. Entre los tres recubrimientos, el RCe-EP(1) presentó un valor de un orden de magnitud mayor que los correspondientes a las películas RCe-EP(0,2) y RCe-EP(0,5). Luego de 7 días de inmersión (Figura 8.10), el  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  disminuye para todos los recubrimientos, observándose que el correspondiente al RCe-EP(1) baja drásticamente. Esto podría asociarse a que la solución agresiva comienza a ingresar a través del recubrimiento. El gráfico de ángulo de fase en la región de alta frecuencia luego de 1 día de inmersión muestra valores de alrededor de 89, 70 y 87 grados para las muestras RCe-EP(0,2), RCe-EP(0,5) y RCe-EP(1) respectivamente. Un ángulo cercano a los  $90^\circ$  sugiere que la película proporciona un buen aislamiento del sustrato [60]. Por otro lado, el valor del ángulo de fase a

bajas frecuencias representa la compacticidad del recubrimiento. Todos los recubrimientos modificados presentan ángulos de fases bajos en el intervalo de bajas frecuencias, lo que indica que las películas son compactas (Figuras 8.9 y 8.10) [60]. Como se ha reportado para otros aditivos utilizados en películas epoxi, la adición del polvo de PPy podría rellenar los poros de la resina y así mejorar la compacticidad [60,248]. En resumen, los resultados de la impedancia demuestran que las muestras recubiertas presentan buenas propiedades aislantes y compacticidad. Entre los recubrimientos, la muestra cubierta con la película modificada con 1% p/p de PPy presenta mejores propiedades anticorrosivas.



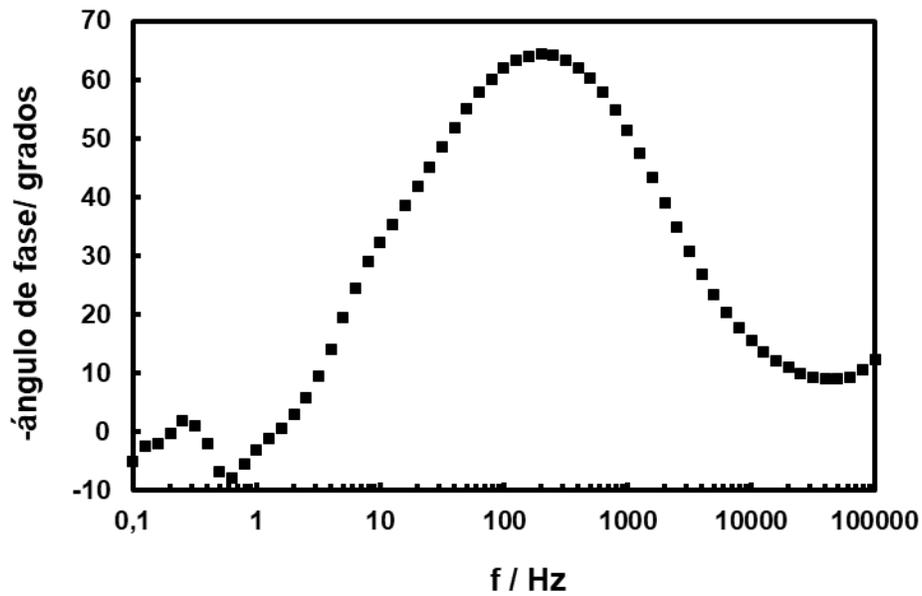
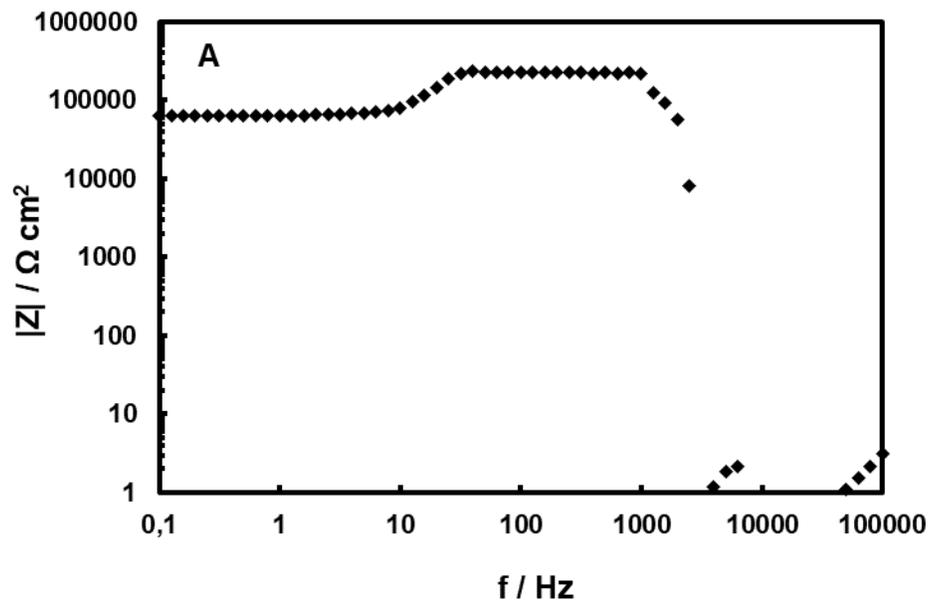
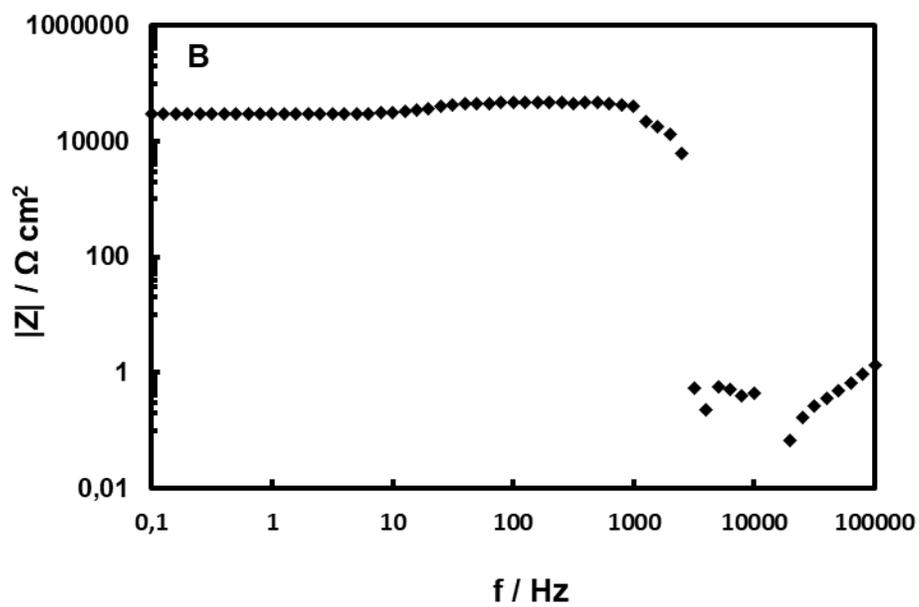
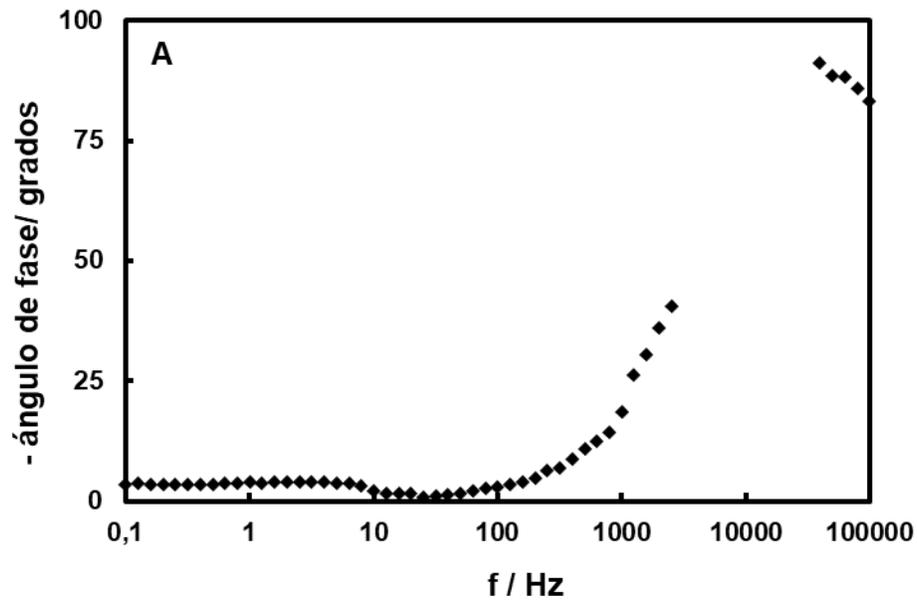
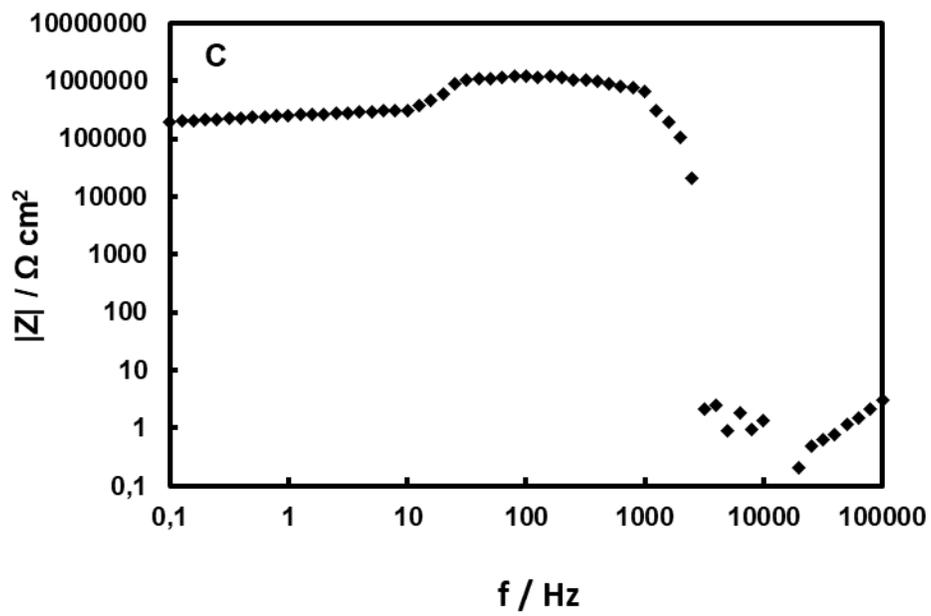
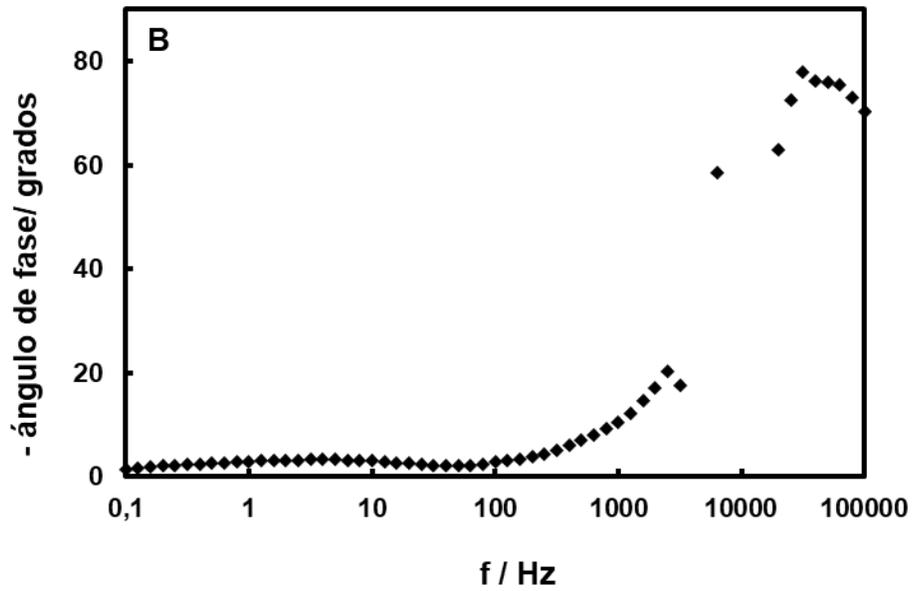


Figura 8.8. Gráficos de Bode obtenidos a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D sin recubrir luego de 5 min de inmersión.







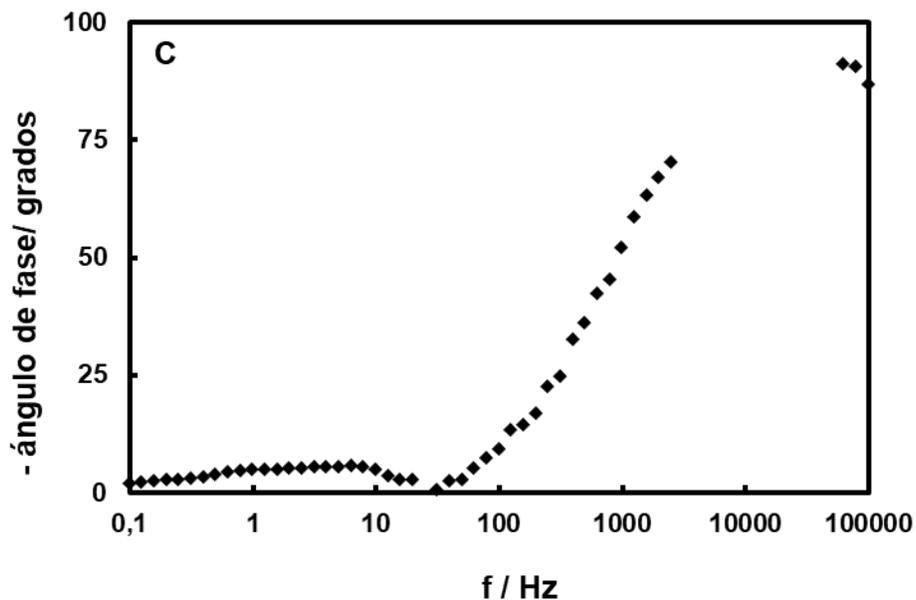
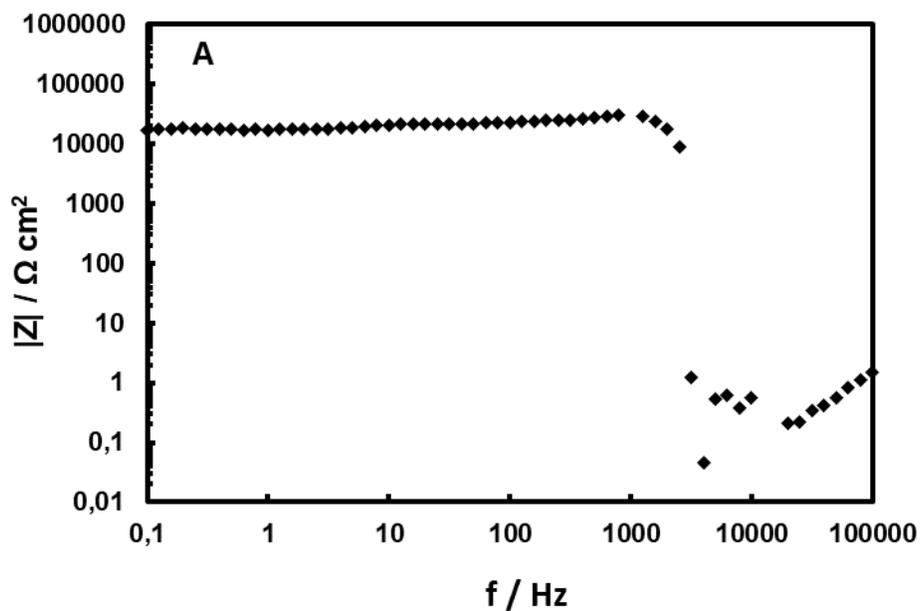
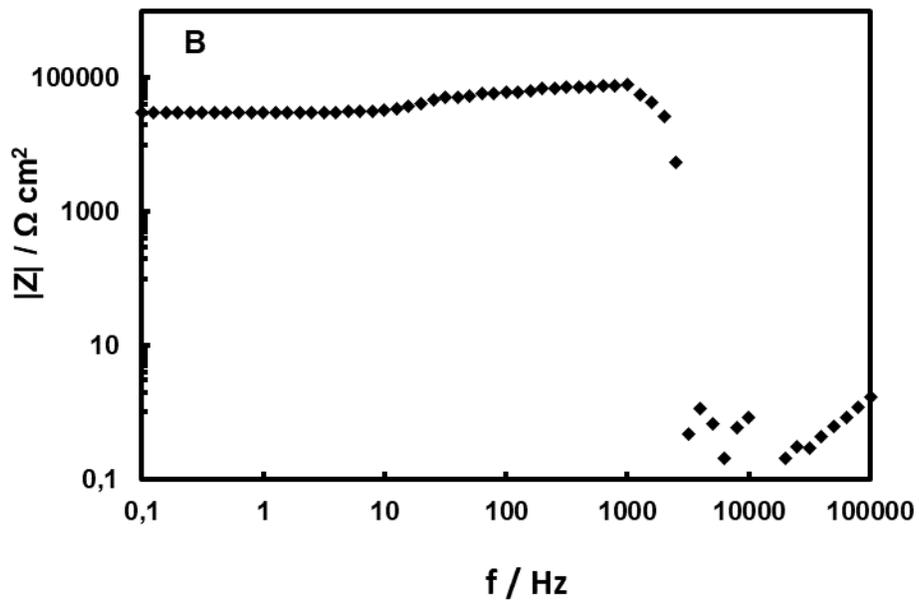
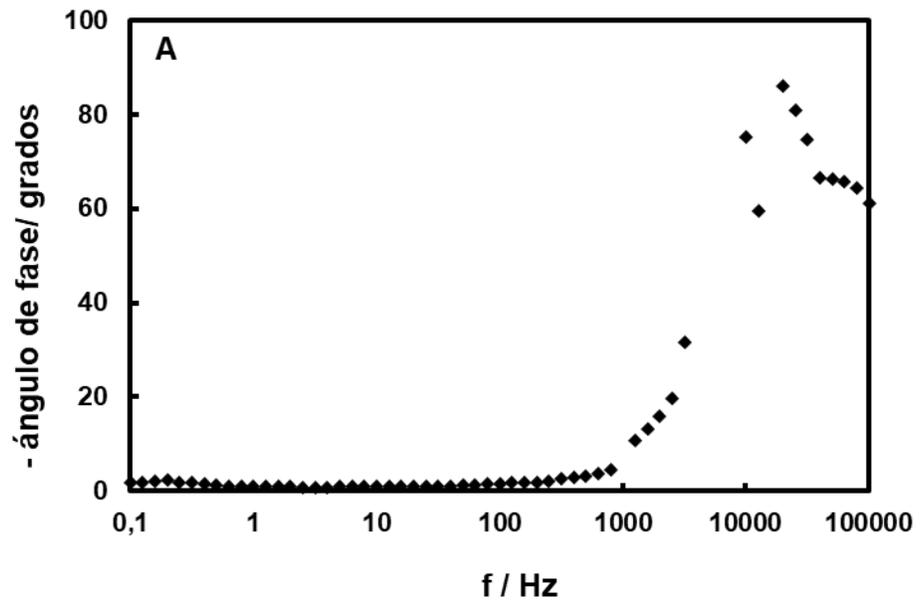
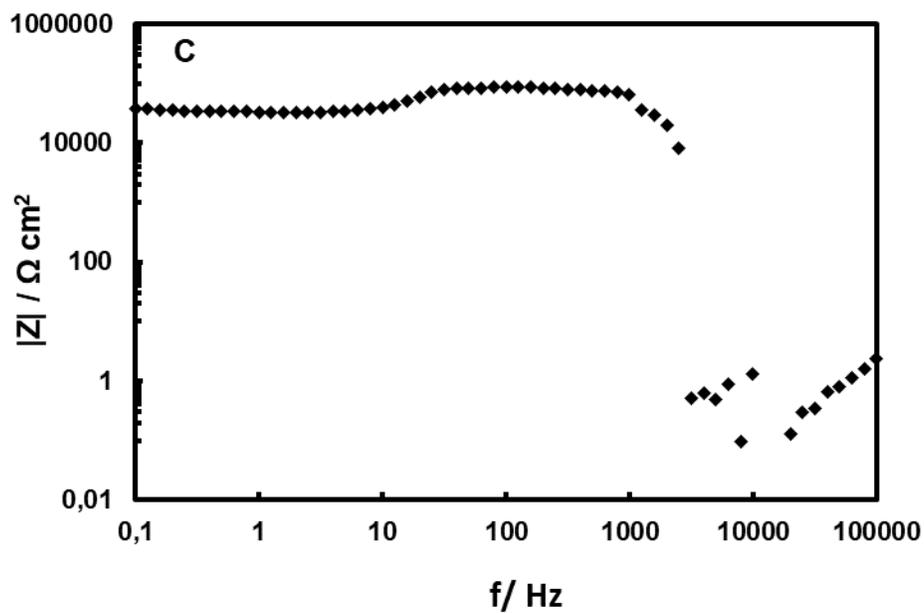
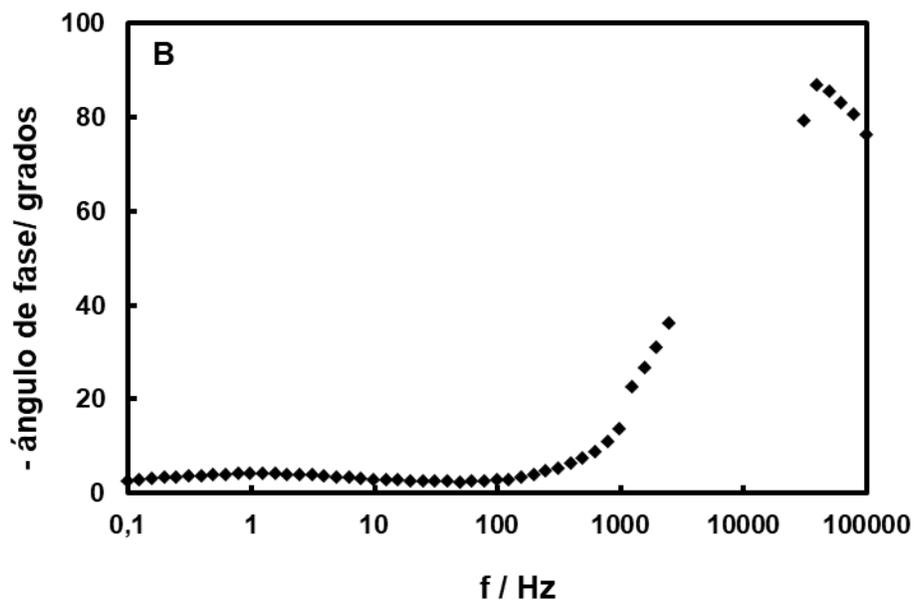
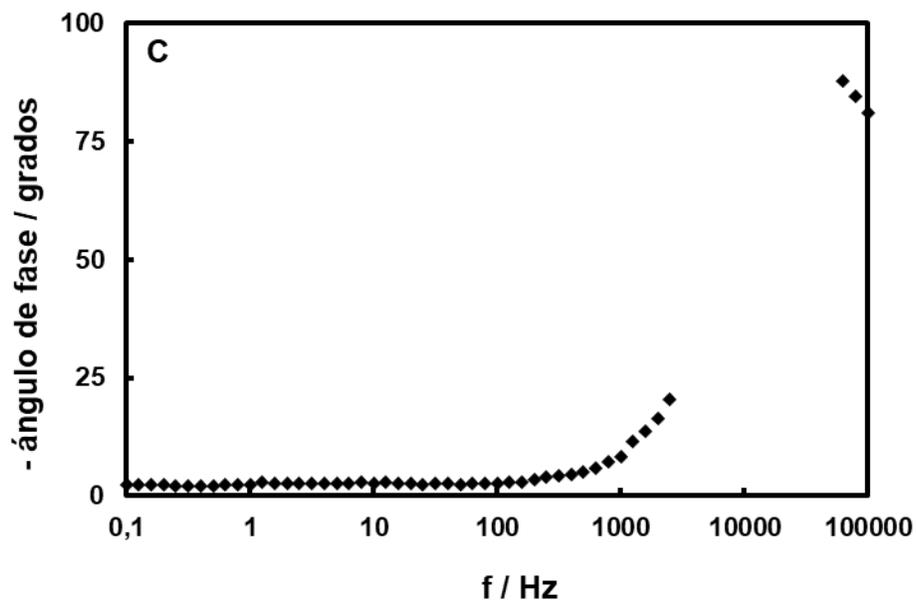


Figura 8.9. Gráficos de Bode obtenidos a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D luego de 1 día de inmersión recubierta con: (A) RCe-EP(0,2) (B) RCe-EP(0,5) y (C) RCe-EP(1).

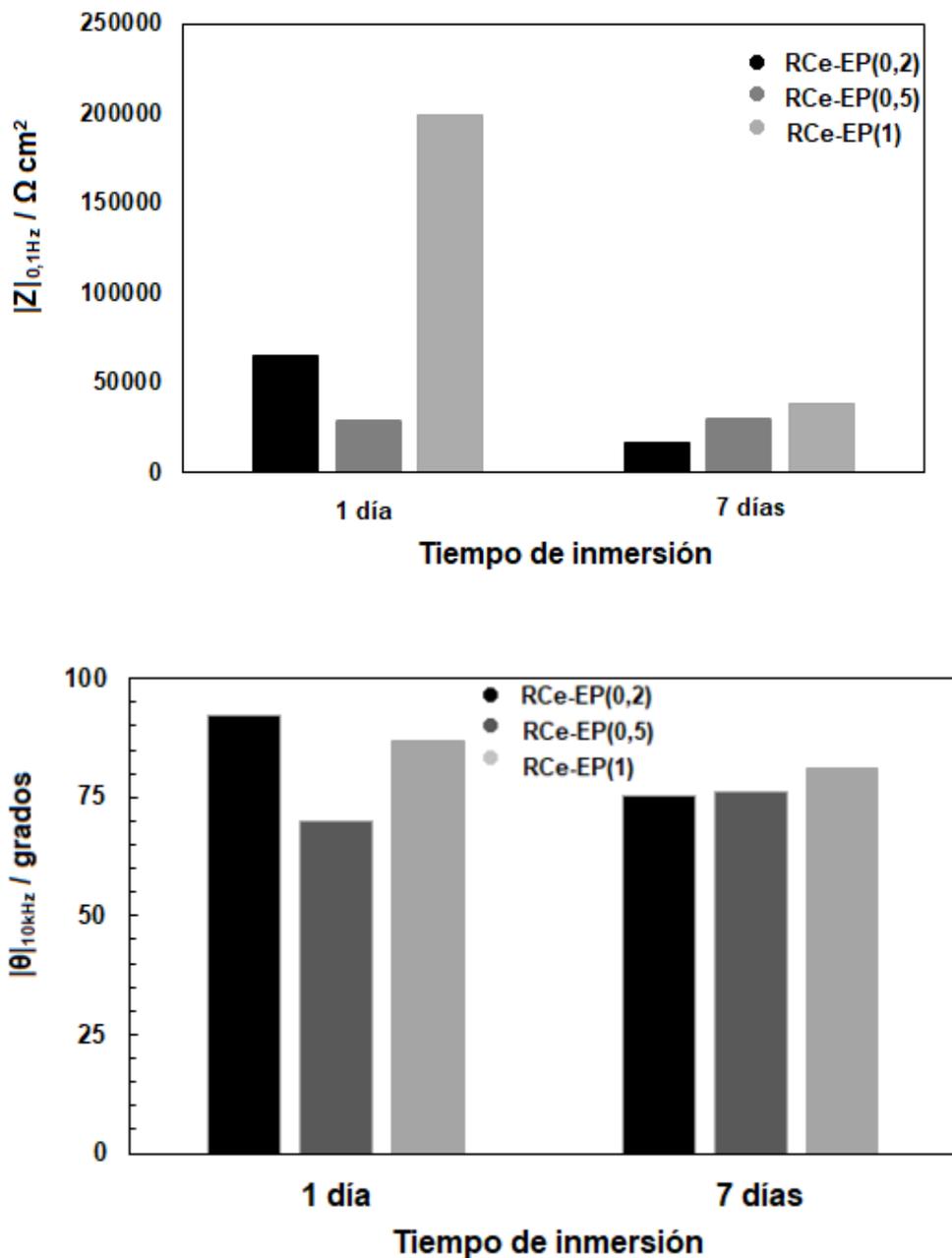








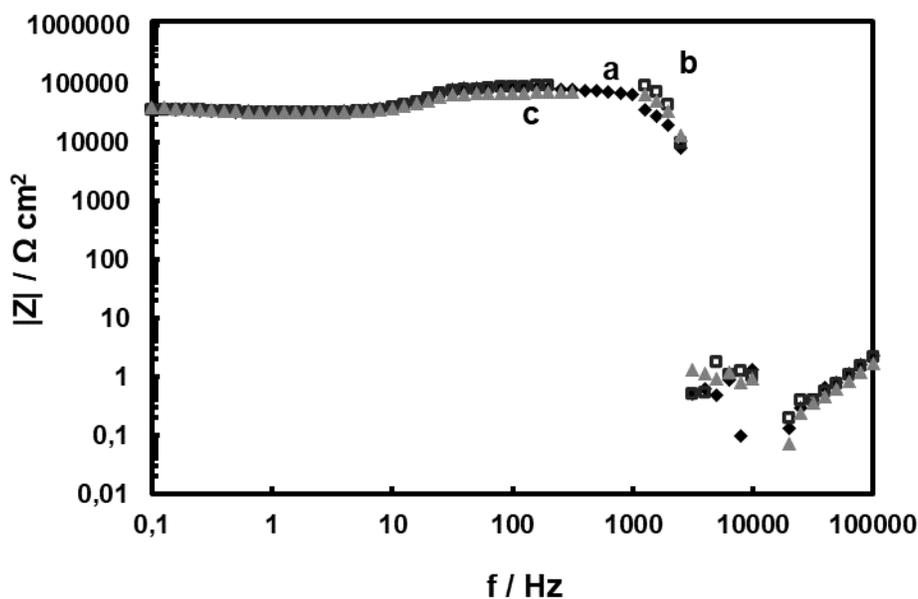
**Figura 8.10.** Gráficos de Bode obtenidos a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D luego de 7 días de inmersión recubierta con: (A) RCE-EP(0,2) (B) RCE-EP(0,5) y (C) RCE-EP(1).

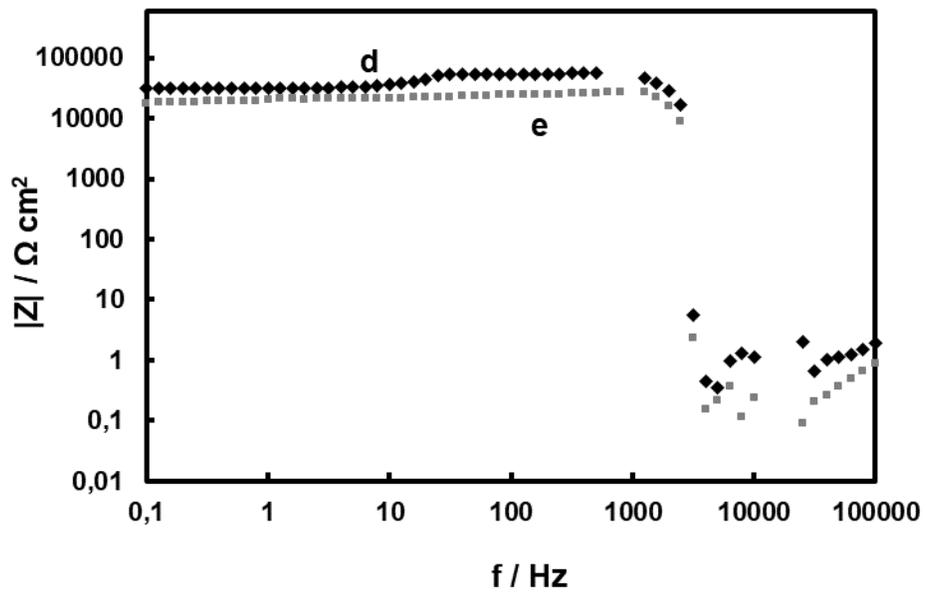
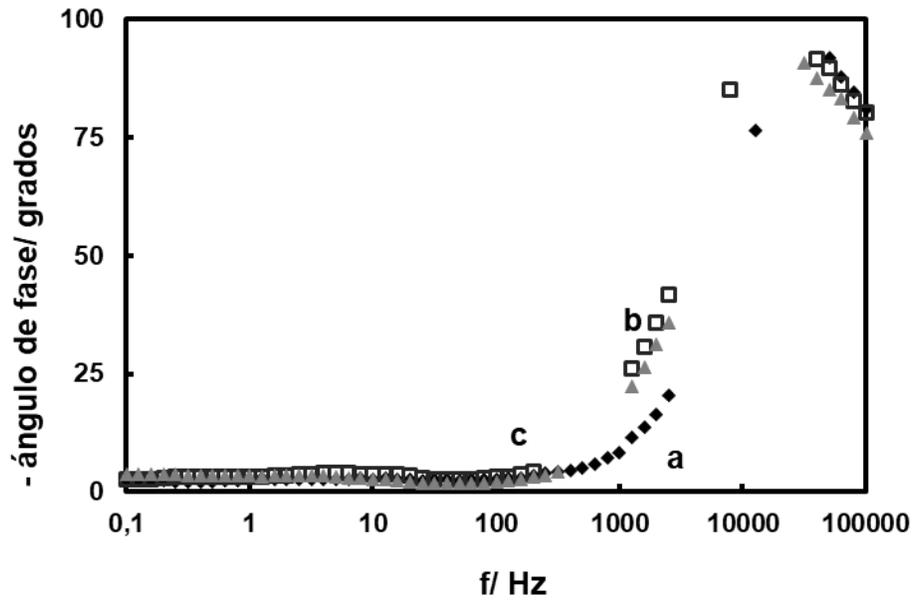


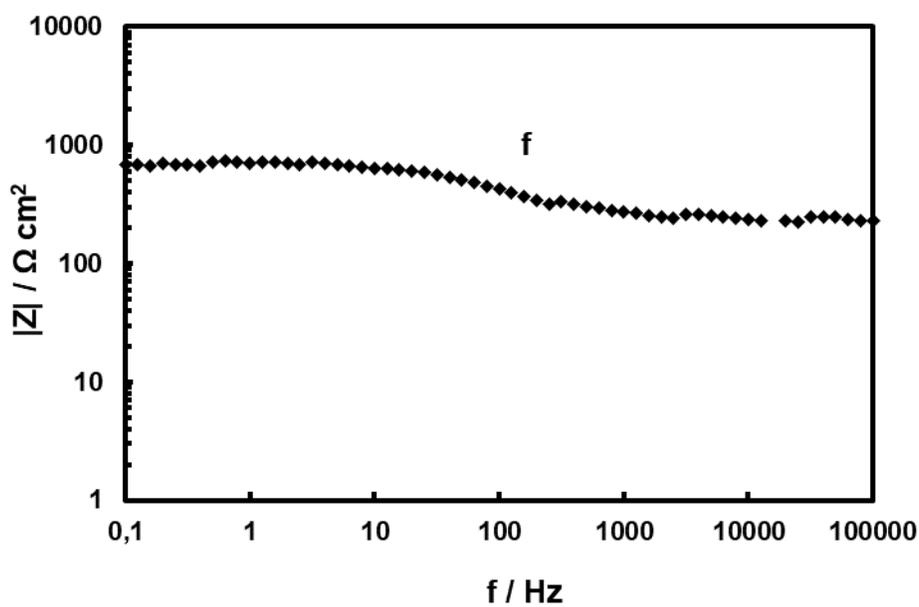
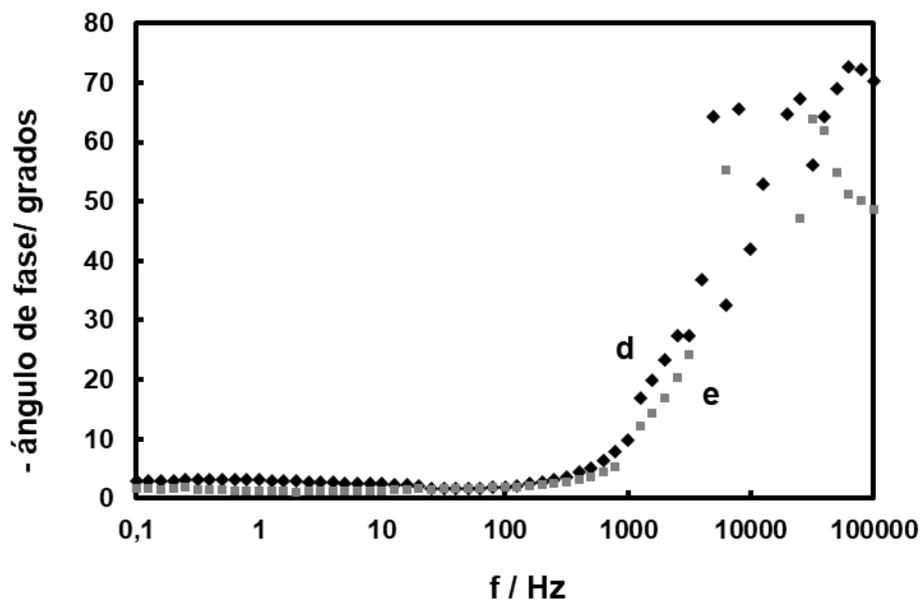
**Figura 8.11.** Valores de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  y  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  obtenidos de las medidas de impedancia realizadas a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-EP(0,2), RCe-EP(0,5) y RCe-EP(1) luego de 1 y 7 días de inmersión.

Los resultados de la impedancia para mayores tiempos de inmersión se presentan en la Figura 8.12 para el RCe-EP(1) dado que fue el recubrimiento que

mostró un mejor comportamiento anticorrosivo. Nuevamente, los valores de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  y  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  se presentan en gráfico de barras para un mejor entendimiento (Figura 8.13). Se observa que entre los 7 y 21 días, el valor de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  no varía, lo que indica que el grado de protección se mantiene en el tiempo y coincide con los resultados obtenidos mediante PCA, donde la respuesta presenta un potencial constante en ese intervalo de tiempo. Además, el ángulo de fase permanece cerca de  $90^\circ$  hasta los 21 días, indicando que el recubrimiento aún posee buenas propiedades de barrera. A los 28 días de inmersión, la resistencia a la corrosión comienza a disminuir hasta llegar al valor de  $700 \Omega \text{ cm}^2$  a los 37 días de inmersión. Estos resultados indican que el recubrimiento RCe-EP(1) es capaz de conferir un alto grado de protección al sustrato durante los primeros tiempos de inmersión. Luego, la resistencia a la corrosión decae, pero se mantiene constante durante dos semanas consecutivas y otorga protección contra la corrosión al sustrato durante más de 30 días.







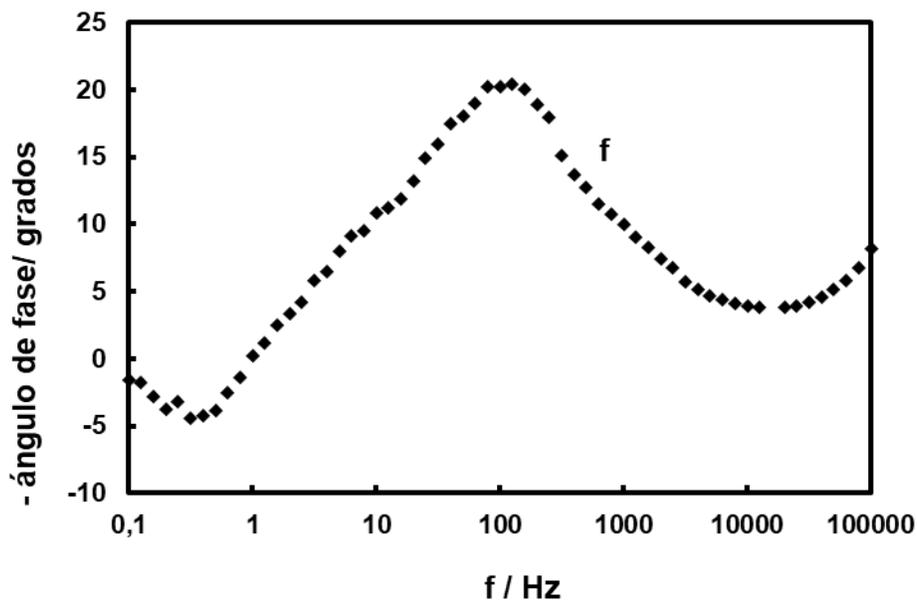
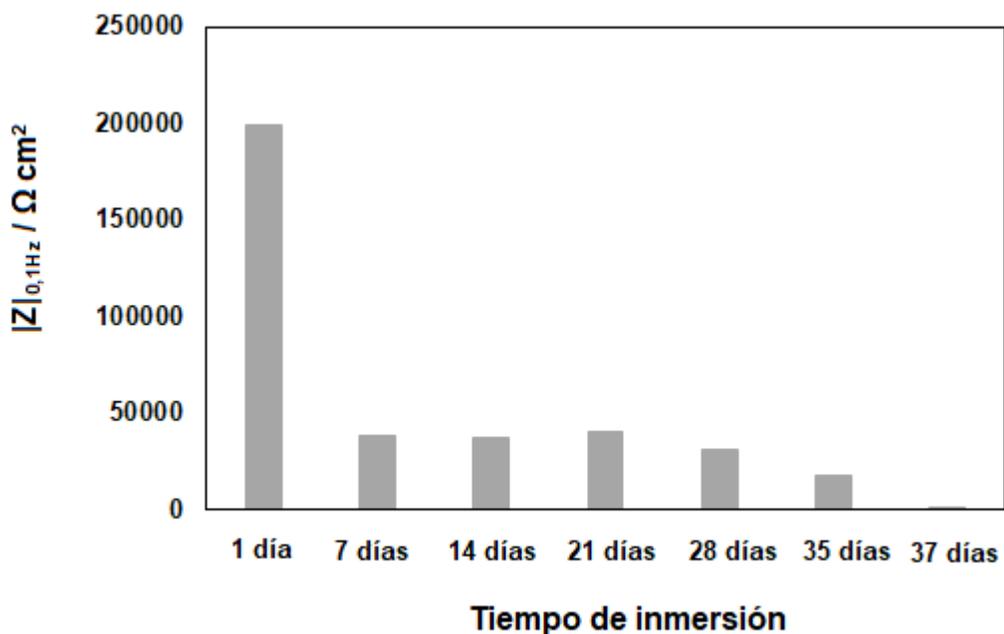
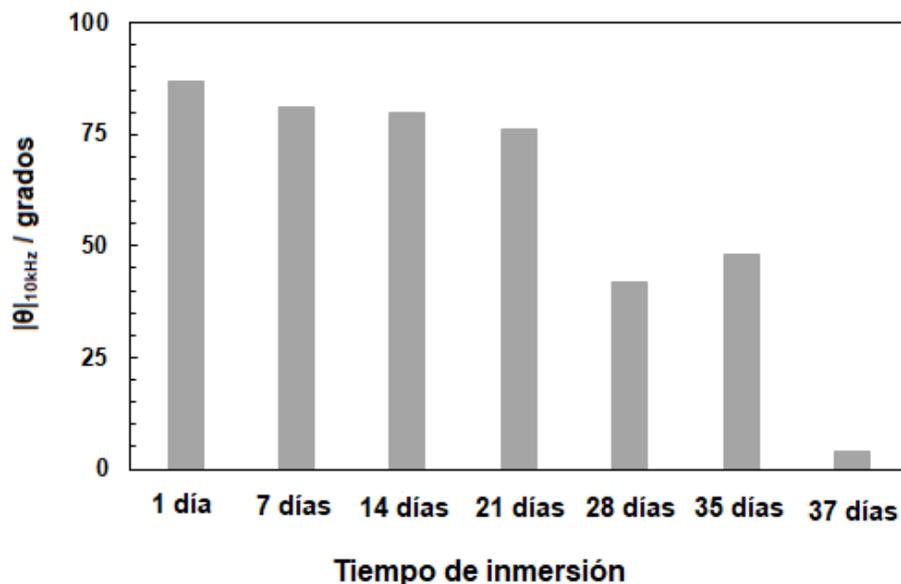


Figura 8.12. Gráficos de Bode obtenidos a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-EP(1) luego de: (a) 7 días, (b) 14 días, (c) 21 días, (d) 28 días, (e) 35 días y (f) 37 días de inmersión.





**Figura 8.13.** Valores de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  y  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  obtenidos de las medidas de impedancia realizadas a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-EP(1) luego de distintos tiempos de inmersión.

Como se mencionó en el Capítulo I, el tiempo necesario para la reparación de un tejido óseo ronda las 12 semanas. Se reporta que los recubrimientos para estas aplicaciones deberían ser capaces de proteger al sustrato entre 4 y 16 semanas [260]. Hasta la fecha, varios autores han reportado la formación de recubrimientos sobre aleaciones de Mg para aplicaciones biomédicas cuya resistencia a la corrosión perdura por más de 30 días [38,43]. Por su parte, la resina epoxi utilizada en estos ensayos es un material comercial de uso biomédico, por lo que su biocompatibilidad ya ha sido comprobada. Sin embargo, la biodegradabilidad de este material en condiciones fisiológicas donde muchas variables intervienen aún no ha sido estudiada. En el Capítulo VII se señaló que el material epoxi sufre daños por picadura luego de 7 días de inmersión en la solución de Ringer, aunque esto no sucede cuando la resina se rellena con el compuesto polimérico.

El análisis de la solución de Ringer luego de diferentes tiempos de inmersión de la muestra recubierta con RCe-EP(1) se realizó para corroborar los resultados obtenidos con las experiencias electroquímicas. La Tabla 8.2 muestra los valores

de concentración de Mg liberada en solución obtenidos para la aleación AZ91D Mg después de 5 h de inmersión y los obtenidos para la aleación recubierta con RCe-EP(1) después de 5 h, 3 y 7 días de inmersión. Las concentraciones de Mg liberadas para la muestra recubierta con RCe-EP fueron presentadas en el Capítulo VII pero se muestran nuevamente aquí para poder realizar la comparación entre el recubrimiento modificado y sin modificar. A partir de los datos se observa que luego de 5 h de inmersión, la cantidad de Mg liberado para la muestra RCe-EP(1) es notablemente inferior a la de la aleación desnuda, verificando el buen desempeño anticorrosivo de la película modificada con PPy en los primeros tiempos de inmersión. Además, en comparación con el valor obtenido para RCe-EP es un orden de magnitud menor, lo que verifica que la adición de PPy mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble. Luego de 3 días de inmersión, el valor para el RCe-EP(1) es la mitad del valor correspondiente al RCe-EP, evidenciando que el recubrimiento modificado continúa otorgando mayor protección al sustrato respecto de la película doble. Y finalmente, después de 7 días de inmersión, la muestra recubierta con el RCe-EP(1) solo liberó 0,65 mg/L de Mg, valor que se encuentra alejado del obtenido para la aleación desnuda y que coincide con los resultados obtenidos con las mediciones de impedancia en el tiempo, las cuales demuestran que luego de una semana, el recubrimiento RCe-EP(1) sigue otorgando protección al sustrato.

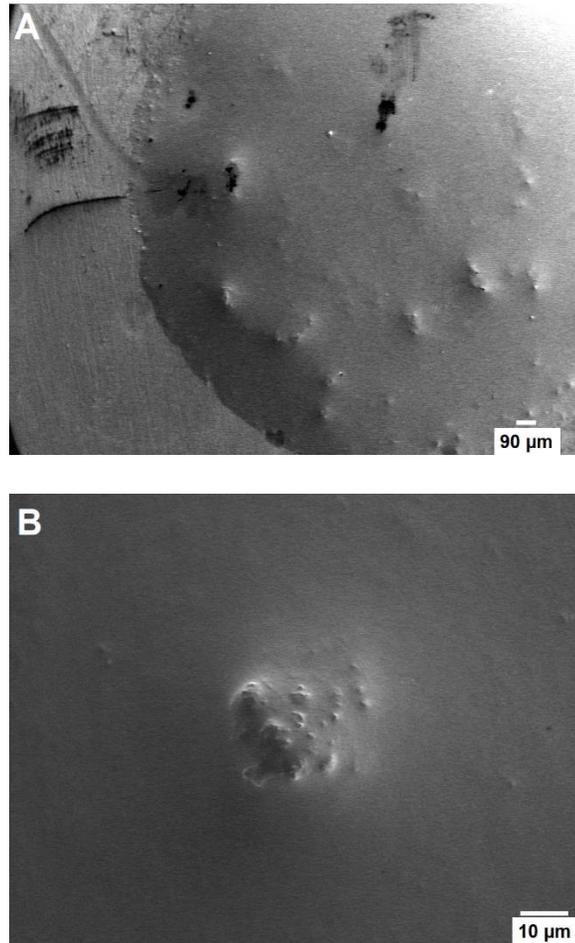
**Tabla 8.2.** Concentración de especies de Mg liberada en solución de Ringer a 37 °C luego de la inmersión de las muestras. Se reportan valores medios con sus respectivas desviaciones estándar.

Muestra/ tiempo de inmersión en solución de Ringer	Mg liberado/ mg/L
AZ91D Mg/ 5 h	3,90 ± 0,10
RCe-EP/ 5 h	0,23 ± 0,01
RCe-EP(1)/ 5 h	<0,10 ± 0,004
RCe-EP/ 3 días	0,33 ± 0,01
RCe-EP(1)/ 3 días	0,16 ± 0,01
RCe-EP(1)/ 7 días	0,65 ± 0,01

## 8.2.4 Caracterización del recubrimiento RCe-EP(1)

### 8.2.4.1 SEM

Teniendo en cuenta que entre los recubrimientos modificados con PPy el RCe-EP(1) fue el que presentó un mejor comportamiento anticorrosivo en solución de Ringer, se realizó la caracterización del mismo. La Figura 8.14 presenta micrografías SEM de este recubrimiento con diferentes magnificaciones. La morfología del RCe-EP se mostró en el Capítulo 7 (Figura 7.3) y se caracteriza por una superficie plana con pequeños defectos que son visibles únicamente a altas magnificaciones. Cuando se adiciona el compuesto PPy a la fórmula EP (Figura 8.14A) se observa que la película presenta algunos aglomerados de partículas de PPy, los cuales son visibles a simple vista. Estos aglomerados tienen un tamaño aproximado de 30  $\mu\text{m}$  (Fig. 8.14B).



**Figura 8.14.** Micrografías SEM de la aleación de Mg AZ91D recubierta con la película RCe-EP(1): (A) 20 X y (B) 1000 X.

Más allá de que la biodegradabilidad de la resina en ambiente fisiológico simulado aún no ha sido verificada, la finalidad del trabajo presentado en este Capítulo fue la de ofrecer un recubrimiento que perdure durante más tiempo en el ambiente corrosivo. Por otra parte, por ser materiales ambientalmente amigables, el Mg y sus aleaciones atraen el interés de los investigadores para aplicaciones en otras áreas como lo son la automotriz y la aeroespacial, para las cuales una reducción de la velocidad de corrosión también es necesaria [261]. La fotografía de la Figura 8.15 muestra las condiciones en las que se encontró el recubrimiento RCe-EP(1) luego de 35 días de inmersión en solución de Ringer. Como se puede

apreciar, no existen picaduras en la superficie de la resina, indicando que el agregado del compuesto polimérico contribuye a reducir el daño producido al material.

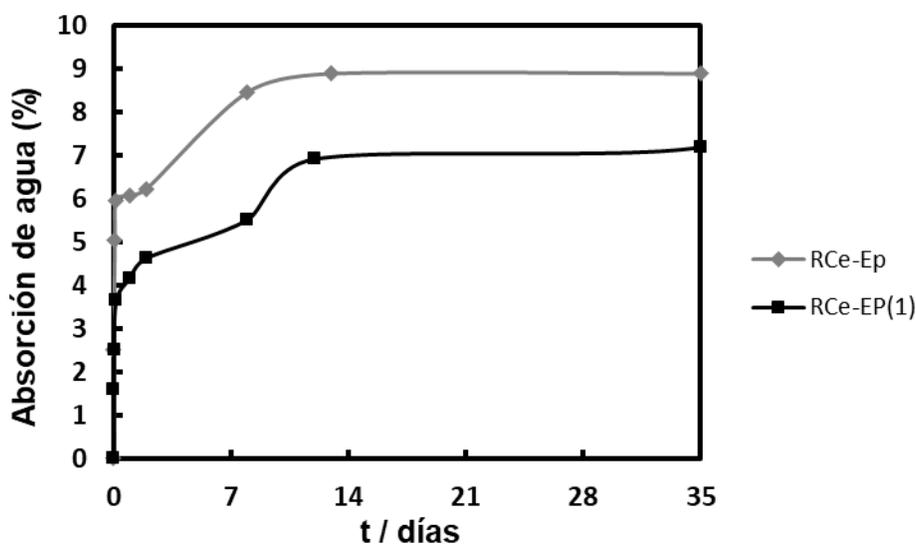


**Figura 8.15:** Fotografía del sustrato recubierto con RCE-EP(1) luego de 35 días de inmersión en solución de Ringer a 37 °C.

### 8.2.5 Estudio de absorción de agua

La cantidad de agua absorbida por el recubrimiento epoxi sirve como estimación del grado de permeación y difusión de especies en el mismo [61]. Por este motivo, se midió la variación de la cantidad de agua absorbida en función del tiempo para las muestras recubiertas con RCE-EP y RCE-EP(1) (Figura 8.16). Comparando los resultados se puede observar que la adición de 1% p/p de PPy a la matriz epoxi reduce la difusión de agua en el recubrimiento. Después de 14 días de inmersión, el recubrimiento RCE-EP alcanzó su máximo porcentaje de absorción, del 9%. Por otro lado, aunque el RCE-EP(1) alcanza su máximo luego de los 13 días, la absorción de agua para esta muestra fue menor, arrojando un valor de 7%. Es sabido que el PPy puede presentar características hidrofílicas o hidrofóbicas dependiendo de factores como el estado de oxidación y el dopante utilizado en la polimerización [262,263]. Sería complejo estimar la capacidad del compuesto de PPy de atraer o repeler a las moléculas de agua debido

a que la matriz epoxi en la que se encuentra también podría interactuar con el polímero. Sin embargo, los resultados indican que la presencia del polímero disminuyó la penetración de agua al material epoxi y de esta manera podría limitar el contacto de la solución con la superficie del sustrato. Pese a que no se conoce la naturaleza hidrofílica o hidrofóbica del PPy y sus interacciones con el material epoxi, podría considerarse que la disminución se debe a que, como se mencionó anteriormente, el polvo de PPy logra el sellamiento de poros de la película epoxi aumentando la compacticidad del recubrimiento. En conclusión, estos resultados sugieren que la adición de PPy a la matriz epoxi incrementa la propiedad barrera de la película [264].



**Figura 8.16.** Variación de la absorción de agua en función del tiempo para las muestras RCe-EP y RCe-EP(1).

### 8.3 Estudio de la adición de PPy sintetizado en ausencia de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$

Con el fin de evaluar si las especies de Ce presentes en el PPy tienen efecto en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento híbrido, se decidió evaluar el

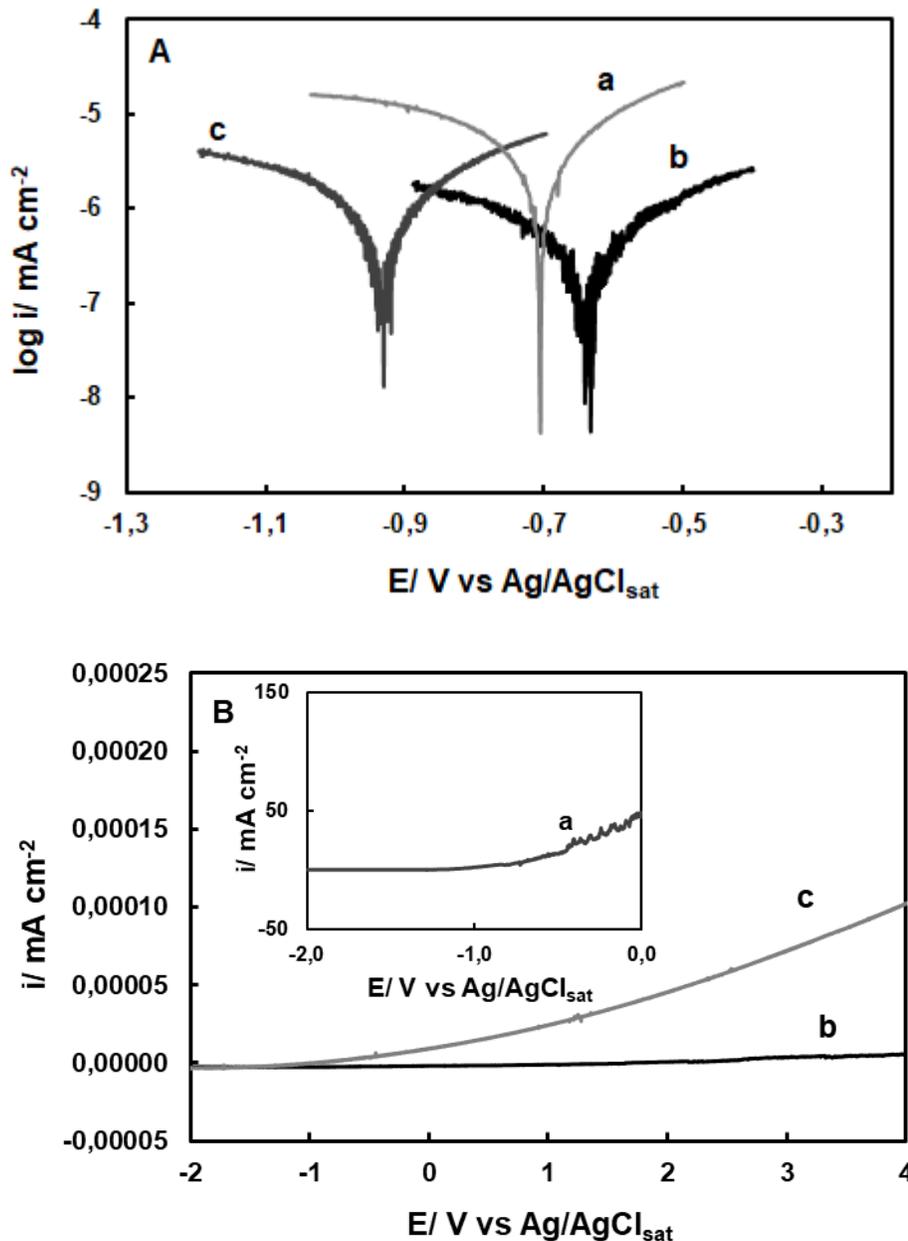
---

recubrimiento RCe-EP(1) formado con un polvo de PPy sintetizado en presencia de otro oxidante: sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), cuya síntesis se presentó en el Capítulo II.

El recubrimiento se formó de la misma manera, primero se electrosintetizó la película RCe-HAsc sobre la superficie de la aleación y luego, mediante el uso de la plantilla 70  $\mu\text{m}$ , se aplicó una película de epoxi que fue previamente mezclada con un 1 % p/p del PPy sintetizado en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Este recubrimiento será llamado RCe-EP(1\*) para diferenciarlo del anterior.

La Figura 8.17 muestra las curvas de polarización obtenidas en solución de Ringer para el recubrimiento RCe-EP(1\*) y se las compara con las correspondientes a los recubrimientos RCe-EP y RCe-EP(1). Se puede observar una ligera disminución en la resistencia a la corrosión del recubrimiento RCe-EP(1\*) (Figura 8.17A, curva c) respecto del RCe-EP(1) (Figura 8.17A, curva b), aunque la mejora respecto de la película RCe-EP (Figura 8.17A, curva a) sigue siendo notable. Los valores de los parámetros de Tafel se presentan en la Tabla 8.3, donde se puede observar que la velocidad de corrosión es un orden de magnitud menor a la correspondiente al RCe-EP (Tabla 7.1), mientras que es algo superior a aquella obtenida para el RCe-EP(1) (Tabla 8.1). Las curvas de polarización anódica muestran que el recubrimiento analizado (Figura 8.17B, curva c) presenta densidades de corriente ligeramente mayores en comparación a la curva obtenida para el RCe-EP(1) (Figura 8.17B, curva b), aunque estos valores siguen siendo varios órdenes de magnitud menores que los correspondientes a la aleación recubierta con RCe-EP (Figura 8.17B, curva a). En conclusión, ambos recubrimientos RCe-EP(1) y RCe-EP(1\*) otorgan protección al sustrato en mayor medida respecto del RCe-EP, lo que sugiere que el principal efecto de la adición de PPy es el sellamiento de poros de la matriz epoxi, por lo que las propiedades anticorrosivas de la película se incrementarían debido a una mejora en la capacidad de barrera. De todas maneras, también se podría inferir que el oxidante a partir del cual se sintetiza el PPy tiene un efecto en las propiedades del polímero, ya que la adición de PPy sintetizado a partir de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  resultó en un recubrimiento que presentó propiedades anticorrosivas ligeramente superiores. Por lo tanto, podría

sugerirse que el PPy sintetizado en presencia de  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  desempeña un rol como inhibidor de la corrosión a partir de la liberación de iones cerio.



**Figura 8.17.** (A) Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer para la aleación de Mg AZ91D recubierta con (a) RCE-EP, (b) RCE-EP(1) y (c) RCE-EP(1\*). (B) Polarizaciones potenciodinámicas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ °C}$  para la aleación de Mg AZ91D recubierta con (a) RCE-EP, (b) RCE-EP(1) y (c) RCE-EP(1\*).

**Tabla 8.3.** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación recubierta con RCe-EP(1\*). Se presentan los valores medios y las desviaciones estándar.

Muestra	$E_{corr}/V$	$i_{corr}/mA\ cm^{-2}$	$B_a/V\ dec^{-1}$	$B_c/V\ dec^{-1}$
<b>RCe-EP(1*)</b>	$-0,930 \pm 0,075$	$5,888 \times 10^{-7} \pm 2,900 \times 10^{-8}$	0,200	- 0,222

#### 8.4 Conclusión

En el presente capítulo se demostró que la adición de un compuesto de PPy sintetizado a partir de  $CeSO_4$  como oxidante, mejora las propiedades anticorrosivas de la película doble RCe-EP presentada en el Capítulo VII y prolonga su tiempo de exposición en la solución de Ringer sin ser dañado. Se encontró que la cantidad adicionada tiene efecto sobre el comportamiento anticorrosivo del recubrimiento; la adición de un porcentaje adecuado del polvo de PPy incrementa la capacidad de barrera del recubrimiento, mientras que si se agregan cantidades mayores de polímero, las propiedades anticorrosivas empeoran debido a que la aglomeración de partículas podría crear canales en la película epoxi facilitando el ingreso de la solución corrosiva. Entre los recubrimientos modificados, el RCe-EP(1) presentó el mejor comportamiento anticorrosivo, otorgando protección al sustrato de Mg AZ91D por más de 30 días en solución de Ringer. Comparando los resultados obtenidos al analizar un recubrimiento formado con PPy sintetizado en presencia de  $Na_2SO_4$  con los obtenidos para la película modificada con el PPy sintetizado en presencia de  $Ce(SO_4)_2$ , se podría sugerir que iones cerio se liberan desde la matriz epoxi actuando como inhibidores de la corrosión y mejorando levemente la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Por último, las bajas velocidades de corrosión alcanzadas con este tipo de recubrimientos son atractivas desde el punto de vista biomédico, dónde un implante de reparación ósea debe mantener sus propiedades mecánicas por al menos 4 semanas. Aunque la biodegradabilidad del sistema aún no ha sido estudiada, hasta aquí podría decirse que estos recubrimientos híbridos

constituyen una alternativa prometedora para lograr una disminución significativa de la degradabilidad del sustrato en condiciones fisiológicas.



# **Capitulo IX**

**Incorporación de  
polipirrol y  
nanopartículas de Ag a  
recubrimientos dobles de  
cerio y epoxi formados  
sobre la aleación de Mg  
AZ91D**



## Capítulo IX

# Incorporación de polipirrol y nanopartículas de Ag a recubrimientos dobles de cerio y epoxi formados sobre la aleación de Mg AZ91D

---

### 9.1 Introducción

Como se mencionó previamente, los biomateriales epoxi han sido evaluados para diferentes aplicaciones biomédicas [265], aunque su empleo como recubrimientos biocompatibles aún no ha sido ampliamente estudiado [62]. Se ha demostrado que el pretratamiento de la superficie metálica mediante la formación de recubrimientos de diversa naturaleza incrementa la adherencia de películas epoxi [235]. Entre estos pretratamientos se encuentran las películas compuestas por óxidos e hidróxidos de cerio [58,232]. Como se describió en el Capítulo VII, la formación del RCe-HAsc sobre la superficie del electrodo de Mg AZ91D como paso previo a la aplicación del epoxi, incrementa la adherencia de la película.

Por otra parte, el polipirrol (PPy), como ya se ha mencionado en esta Tesis, es un polímero biocompatible de alta estabilidad ambiente y de relativamente fácil preparación a partir de soluciones acuosas. Se ha demostrado que el PPy otorga protección anticorrosiva a materiales metálicos [266], además, se ha reportado que la adición del polímero a recubrimientos epoxi mejora la capacidad protectora del material [253,254]. Así fue como en el Capítulo VIII se demostró que la adición de un polvo de PPy obtenido mediante síntesis química mejora las propiedades anticorrosivas de la película doble RCe-EP.

Por otro lado, las nanopartículas metálicas atrajeron la atención de los investigadores debido a su funcionalidad bactericida, propiedades ópticas y magnéticas, gran relación superficie/volumen, entre otras [267]. Estas características han permitido su uso en aplicaciones como la biomedicina, además de su uso en la formación de recubrimientos híbridos para la protección contra la

corrosión [268]. Entre ellas, las nanopartículas de plata (AgNPs) poseen propiedades atractivas como gran superficie, alta conductividad eléctrica y capacidad electrocatalítica [269,270]. Según Mori y col. [271] el estudio de las propiedades antibacteriales de las AgNPs se debe realizar preferentemente fijando las partículas en materiales adecuados como resinas, ya que la suspensión de las mismas no tiene aplicaciones prácticas. Existen diversos trabajos que estudian el uso de nanocompuestos de plata como relleno de resinas epoxi para el desarrollo de materiales con propiedades antibacteriales [271,272].

En este capítulo se estudia la modificación del recubrimiento doble RCe-EP, presentado en el Capítulo VII, mediante la adición de compuestos de PPy y nanopartículas de plata (PPy/AgNPs). Se evalúan tanto las propiedades anticorrosivas como las antibacteriales de los recubrimientos. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante XRD, TEM y EDX. Las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos fueron estudiadas mediante técnicas electroquímicas como polarizaciones anódicas, método de extrapolación de Tafel, seguimiento del potencial de circuito abierto y espectroscopia de impedancia electroquímica en solución de Ringer. Los recubrimientos fueron caracterizados mediante SEM y EDX. Las propiedades antibacteriales de las muestras se analizaron contra la bacteria Gram negativa *Escherichia coli*.

## **9.2 Resultados**

### **9.2.1 Formación de los recubrimientos con PPyAgNPs**

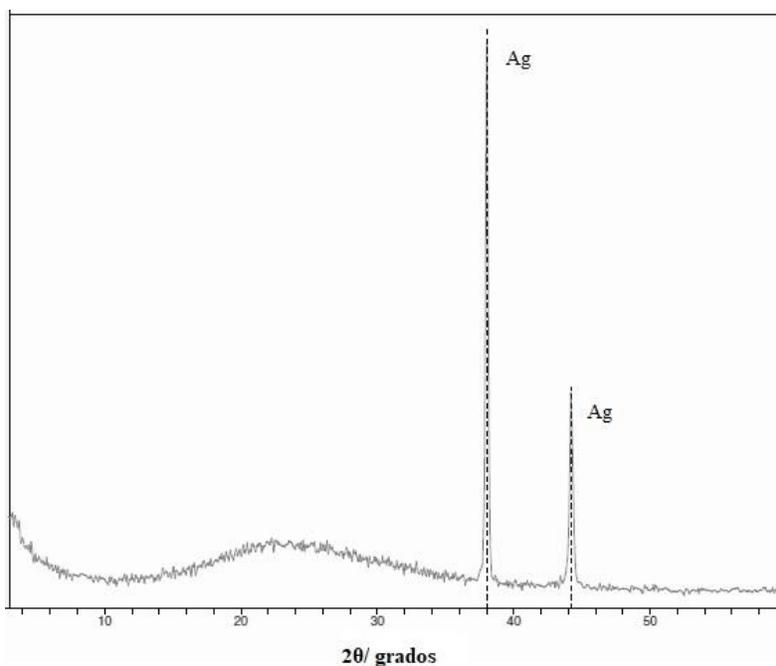
Los pasos para la síntesis de dos compuestos PPyAgNPs1 y PPyAgNPs2 se detallaron en el Capítulo II, donde el PPyAgNPs1 se sintetizó en presencia de 0,04 M AgNO<sub>3</sub> y el PPyAgNPs2 en presencia de 0,12 M AgNO<sub>3</sub>. Como primera película se electrogeneró sobre la aleación de Mg AZ91D el recubrimiento RCe-HAsc siguiendo la metodología descrita en el Capítulo IV. Como segunda película se aplicó el recubrimiento epoxi (EP) conteniendo los compuestos PPyAgNPs mediante el uso de una plantilla según lo explicado en el Capítulo VII. Para ello se

adicionó al material epoxi un 1 % p/p de PPyAgNPs y se lo sometió a ultrasonido durante 15 min antes de su aplicación con el fin de intentar una buena distribución del aditivo. Esta cantidad de compuesto se eligió en base a los resultados obtenidos en el capítulo anterior, donde el recubrimiento RCe-EP/PPy(1) presentó el mejor comportamiento anticorrosivo. En este caso, se nombrará RCe-EP/PPyAgNPs1 al recubrimiento conteniendo el compuesto PPyAgNPs1 y RCe-EP/PPyAgNPs2 al que posee el compuesto PPyAgNPs2.

## **9.2.2 Caracterización y propiedades antibacteriales de los compuestos PPyAgNPs**

### **9.2.2.1 Difracción de Rayos X**

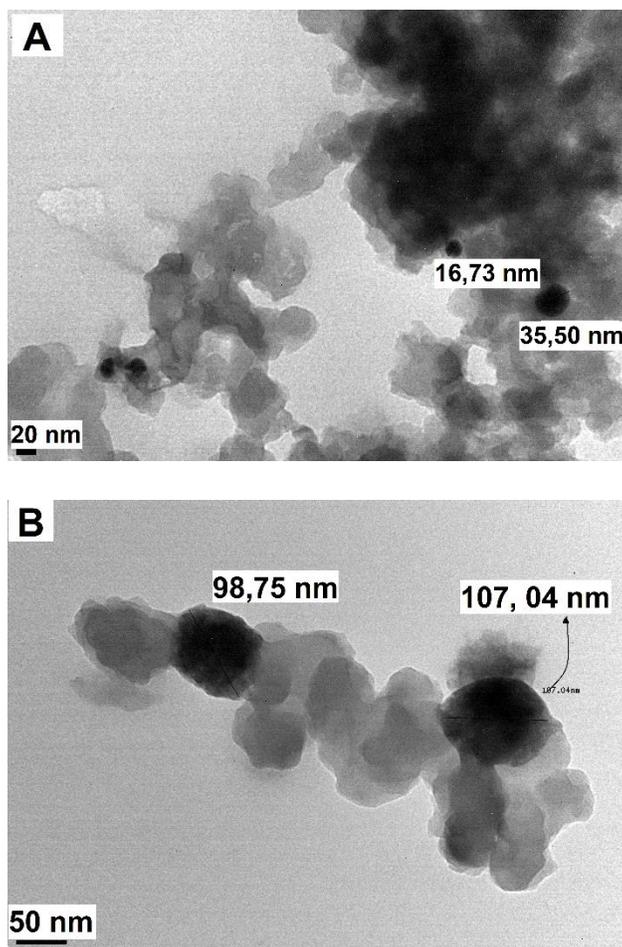
La técnica XRD fue utilizada para verificar la presencia de Ag en el primer compuesto sintetizado, PPyAgNPs1. La Figura 9.1 presenta el espectro obtenido, en el cual se observan dos picos intensos en  $2\theta = 38^\circ$  y  $44,4^\circ$  correspondientes a las reflexiones de Bragg para los planos (111) y (200) de la plata metálica [273]. También se puede observar una banda ancha de baja intensidad a  $2\theta = 25^\circ$  la cual refleja que el polímero tiene una estructura amorfa [274].



**Figura 9.1.** Espectro XRD obtenido para el polvo PPyAgNPs1.

#### 9.2.2.2 TEM

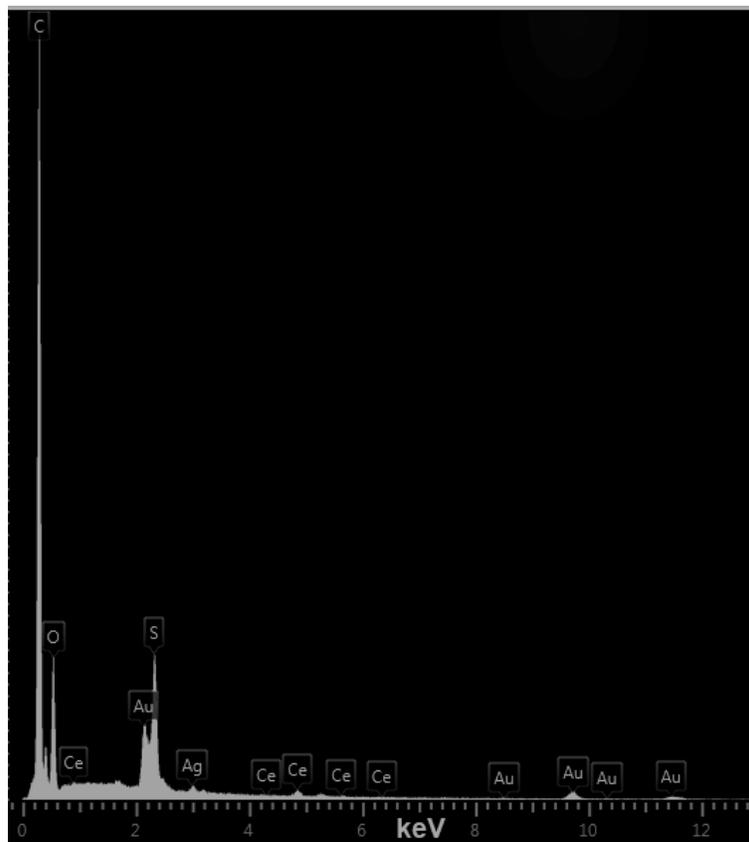
Para caracterizar ambos compuestos sintetizados y poder compararlos entre sí, se empleó la técnica TEM (Figura 9.2), la cual es de utilidad ya que muestra un contraste entre el polímero y las nanopartículas [78]. Las micrografías de ambos polvos muestran al polímero con una morfología globular, típica del PPy [77,275]. Además, entre el PPy se pueden observar nanopartículas globulares (secciones más oscuras) que corresponden a la Ag [78]. El tamaño medido de nanopartícula se encontró entre 16 y 35 nm para PPyAgNPs1 (Figura 9.2, A), mientras que el compuesto PPyAgNPs2 presentó un tamaño entre 98 y 107 nm (Figura 9.2, B). Estos resultados confirman que es posible variar el tamaño de las AgNPs incorporadas en el polímero empleando diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  en la síntesis química, obteniendo mayor tamaño de NPs cuando se emplea la concentración mayor, de 0,12 M  $\text{AgNO}_3$  [276].



**Figura 9.2.** Imágenes TEM de los compuestos de PPy sintetizados químicamente: (A) PPy AgNPs1 y (B) PPyAgNPs2.

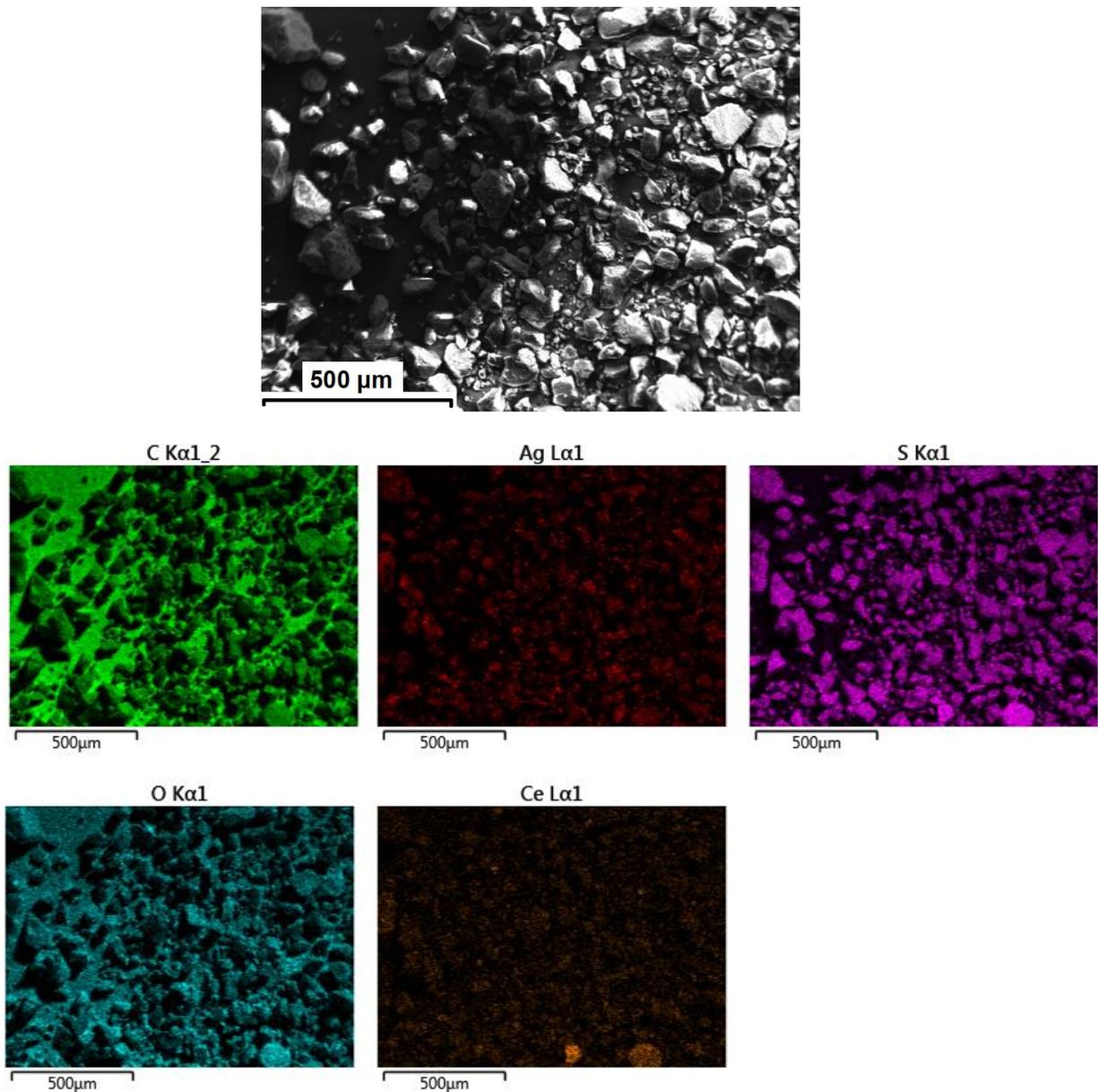
### 9.2.2.3 SEM/EDX

Ambos compuestos fueron caracterizados mediante SEM y EDX. Debido a que la cantidad de los elementos registrados en el espectro EDX varía en función de la posición que se analice en la muestra, la técnica no puede utilizarse para cuantificar Ag. Por este motivo, la Figura 9.3 presenta un único espectro EDX que muestra los elementos presentes en ambos polvos PPyAgNPs. Se puede confirmar la presencia de Ag, Ce y S, las señales correspondientes al C y O pertenecen al PPy. La presencia de S indica que el sulfato actúa como dopante en la polimerización [80].



**Figura 9.3.** Espectro EDX correspondientes a los polvos de PPy conteniendo las AgNPs.

Con el objetivo de visualizar la distribución de los elementos en el compuesto, se realizó un mapeo EDX de las muestras. Nuevamente se presenta un resultado que representa a ambos PPyAgNPs (Figura 9.4). Se observa que todos los elementos presentes, incluida la Ag, están uniformemente distribuidos.



**Figura 9.4.** Mapeo EDX correspondiente a los polvos de PPy conteniendo las AgNPs.

#### 9.2.2.4 Propiedades antibacteriales

Los compuestos PPy/AgNPs en forma de polvo producen inhibición del crecimiento de bacterias *Escherichia coli*, ambos presentando un halo de inhibición de  $10 \pm 1$  mm. Estos resultados indicarían que un tamaño mayor de nanopartículas

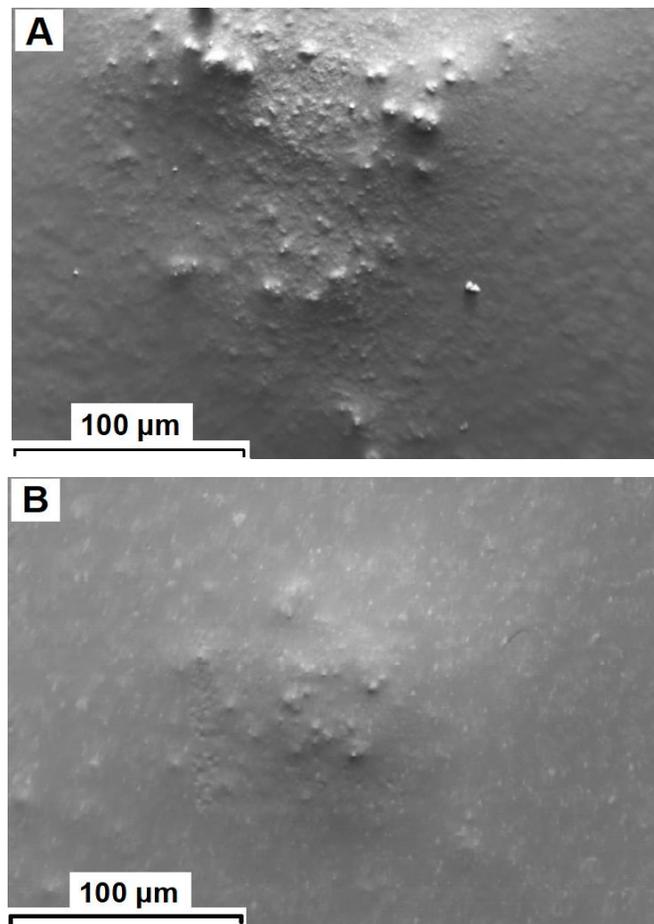
de Ag no se traduce en una mayor respuesta antibacterial del compuesto PPy/AgNPs.

Como se explicó en el método de síntesis, los compuestos PPyAgNPs fueron formados en presencia de dos oxidantes,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  y  $\text{AgNO}_3$ . Podría considerarse entonces que ambos, el ion  $\text{Ce}^{4+}$  como el  $\text{Ag}^+$ , se reducen para dar paso a las reacciones de oxidación que conducen a la formación del PPy. Sin embargo, se deben tener en cuenta algunas consideraciones. En primer lugar, existe una gran diferencia entre los potenciales estándar de reducción de los pares  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (0,80 V vs ENH) y  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  (1,64 V vs ENH), indicando una mayor tendencia del cerio a actuar como oxidante. Por otro lado, la síntesis química de PPy utilizando solo  $\text{AgNO}_3$  como oxidante requiere de un tiempo aproximado de 24 h [277], mientras que en este caso, la polimerización se completó al cabo de solo 1 h, tiempo insuficiente para que la plata actúe como oxidante. De hecho, con el fin de verificar esta suposición, se intentó la polimerización química bajo las mismas condiciones establecidas en este capítulo utilizando solo  $\text{AgNO}_3$ : tal como se esperaba, luego de 24 h no se obtuvo PPy. Considerando estas cuestiones, se puede inferir que el principal compuesto oxidante en la polimerización química de PPy es el  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ , cuyo mecanismo fue explicado por Omastová y col. [80]. Aunque el  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  es el oxidante más fuerte, es evidente que la reducción del ion  $\text{Ag}^+$  también tiene lugar en la síntesis del compuesto, ya que mediante XRD se verificó la presencia de Ag metálica.

### 9.2.3 Caracterización de los recubrimientos epoxi con PPyAgNPs

#### 9.2.3.1 SEM

La Figura 9.5 muestra micrografías SEM de los recubrimientos formados. Como se puede ver, en ambos casos la superficie de la película epoxi es lisa con algunas aglomeraciones de los compuestos PPyAgNPs, tal como se mostró para el recubrimiento modificado en el Capítulo VIII.

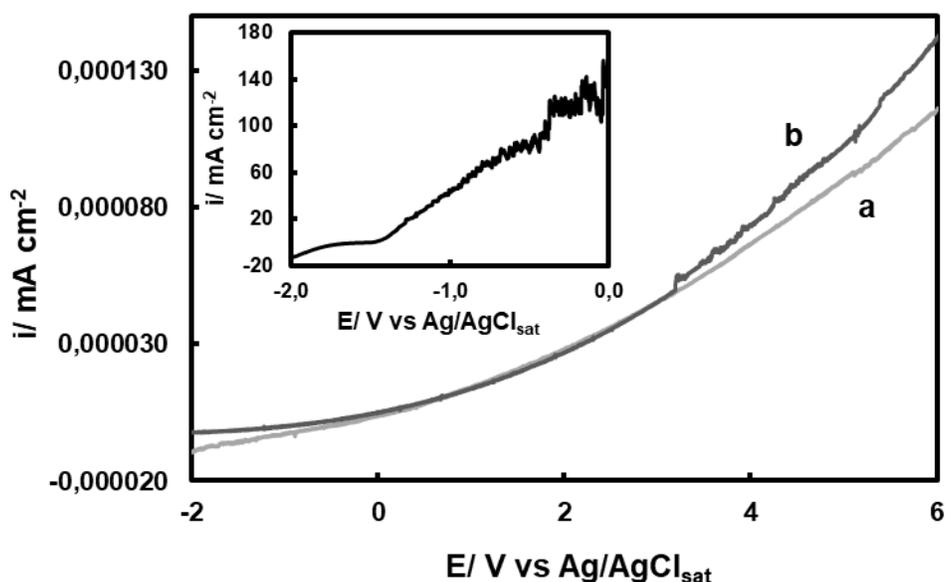


**Figura 9.5.** Imágenes SEM de los recubrimientos con los compuestos de PPy sintetizados químicamente: (A) RCe-EP/PPyAgNPs1 y (B) RCe-EP/PPyAgNPs2.

#### 9.2.4 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos con PPyAgNPs

Como se presentó en capítulos anteriores, las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos fueron evaluadas en solución de Ringer a 37 °C, y las curvas para la aleación sin recubrir se muestran también a modo de comparación. La Figura 9.6 presenta las curvas de polarización anódica obtenidas para todas las muestras. Se observa que los valores de densidad de corriente obtenidos para las muestras recubiertas son notablemente menores a los correspondientes a la aleación sin recubrir. Esto indica que los RCe-EP/PPyAgNPs proporcionan una mejora en la resistencia a la corrosión de la aleación de Mg AZ91D. Las curvas correspondientes

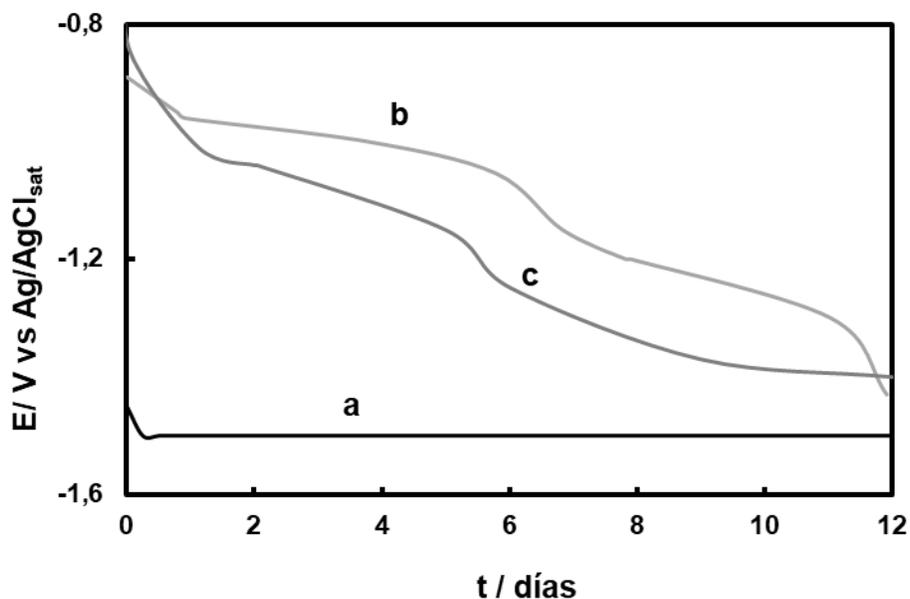
a los recubrimientos no presentan diferencias significativas entre ellas, ambas exhiben una reducción de aproximadamente siete órdenes de magnitud en los valores de densidades de corriente (Figura 9.6, curvas a y b) si se las compara con los valores registrados para el sustrato desnudo. Las muestras recubiertas pudieron ser polarizadas hasta 6,0 V sin mostrar signos de degradación.



**Figura 9.6.** Comportamiento de polarización a  $0,001V s^{-1}$  en solución de Ringer a  $37\text{ }^{\circ}C$  para la aleación de Mg AZ91D sin recubrir (figura inserta), y recubierta con: (a) RCe-EP/PPyAgNPs1 y (b) RCe-EP/PPyAgNPs2.

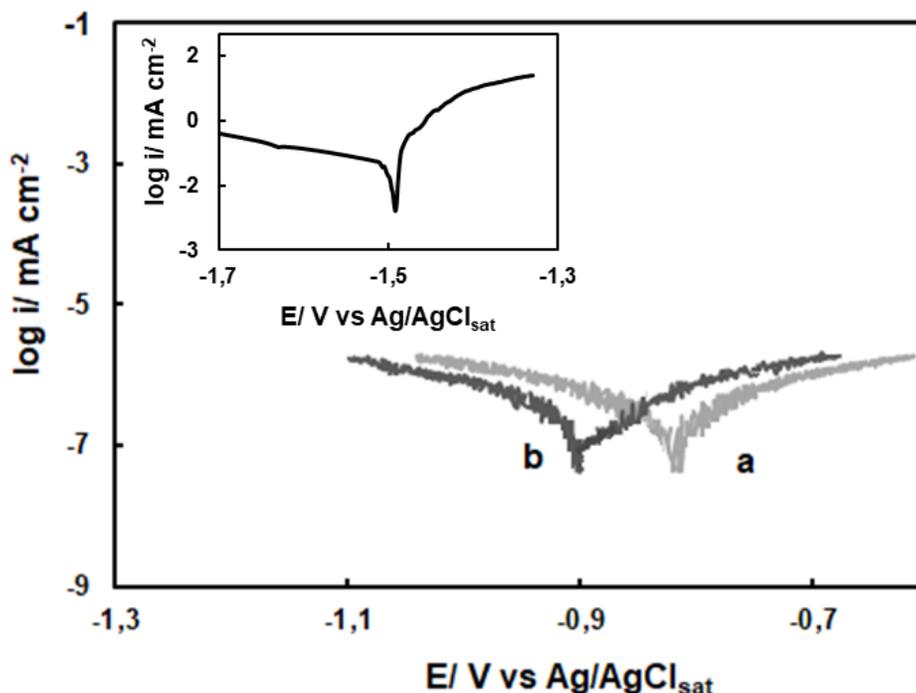
Las curvas de seguimiento del PCA para las muestras recubiertas con RCe-EP/PPyAgNPs1 y RCe-EP/PPyAgNPs2 y para el sustrato desnudo se muestran en la Figura 9.7. Los valores iniciales de PCA para los recubrimientos son similares, ubicándose entre  $-0,80$  y  $-0,90$  V vs.  $Ag/AgCl_{sat}$ , siendo bastante más positivos que los correspondientes a la aleación sin recubrir. Sin embargo, el potencial del RCe-EP/PPyAgNPs2 decrece a mayor velocidad que el RCe-EP/PPyAgNPs1, alcanzando luego de 9 días un valor de  $-1,40$  V (Figura 9.7, curva c). Luego de 12 días ambos recubrimientos presentan un valor de potencial aproximado de  $-1,41$  V vs.  $Ag/AgCl_{sat}$ , el cual es ligeramente más noble que el correspondiente al electrodo

sin recubrimiento (- 1,50 V vs. Ag/AgCl<sub>sat</sub>). De esta forma, las curvas de seguimiento de PCA permiten estimar que ambos recubrimientos dobles conteniendo PPyAgNPs otorgan protección al sustrato en solución de Ringer durante un periodo aproximado de 12 días.



**Figura 9.7.** PCA con el tiempo en solución de Ringer a 37 °C para: (a) aleación de Mg AZ91D, (b) aleación recubierta con RCe-EP/PPyAgNPs1 y (c) aleación recubierta con RCe-EP/PPyAgNPs2.

Las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para todas las muestras en solución de Ringer se presentan en la Figura 9.8. Los parámetros de corrosión ( $E_{corr}$ ), pendientes de Tafel catódica ( $B_c$ ) y anódica ( $B_a$ ), y corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) obtenidos de dichas curvas se presentan en la Tabla 9.1. La presencia de los recubrimientos provoca un desplazamiento anódico del  $E_{corr}$  de unos 0,700 V en el caso del RCe-EP/PPyAgNPs1 y 0,600 V para el RCe-EP/PPyAgNPs2. Además, se produce una disminución de 6 órdenes de magnitud en la densidad de corriente de corrosión en ambas muestras recubiertas con respecto a la aleación desprotegida. Se puede notar que, al igual que los resultados obtenidos mediante polarización anódica, no se observan grandes diferencias entre ambos recubrimientos.



**Figura 9.8.** Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas a  $0,001 \text{ V s}^{-1}$  en solución de Ringer a  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  para la aleación de Mg AZ91D sin recubrir (figura inserta), y recubierta con: (a) RCe-EP/PPyAgNPs1 y (b) RCe-EP/PPyAgNPs2.

**Tabla 9.1:** Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica para el electrodo sin recubrir y recubierto con RCe-EP/PPyAgNPs1 y con RCe-EP/PPyAgNPs2. Se presentan los valores medios y su respectiva desviación estándar.

Muestra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{mA cm}^{-2}$	$B_a / \text{V dec}^{-1}$	$B_c / \text{V dec}^{-1}$
AZ91D	$-1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0050$	0,045	- 0,293
RCe-EP/PPyAgNPs1	$-0,797 \pm 0,008$	$2,832 \times 10^{-7} \pm 1,027 \times 10^{-8}$	0,159	- 0,280
RCe-EP/PPyAgNPs2	$-0,890 \pm 0,018$	$2,691 \times 10^{-7} \pm 7,198 \times 10^{-8}$	0,222	- 0,244

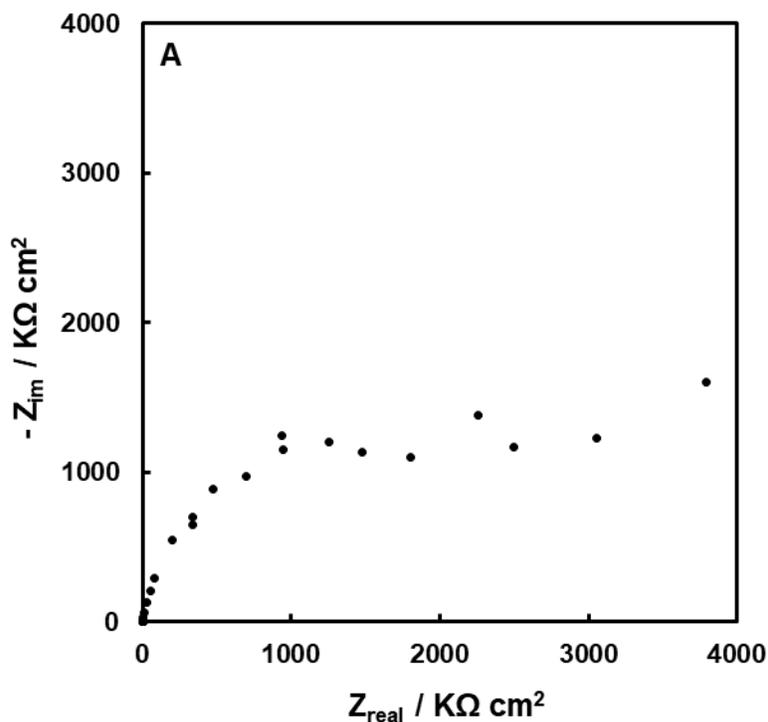
Al realizar el análisis del comportamiento anticorrosivo de las muestras recubiertas se verificó que ambos recubrimientos epoxi con NPs confieren protección al sustrato. Luego, surge la necesidad de verificar si la adición de los compuestos PPyAgNPs perjudica o beneficia a las propiedades anticorrosivas del

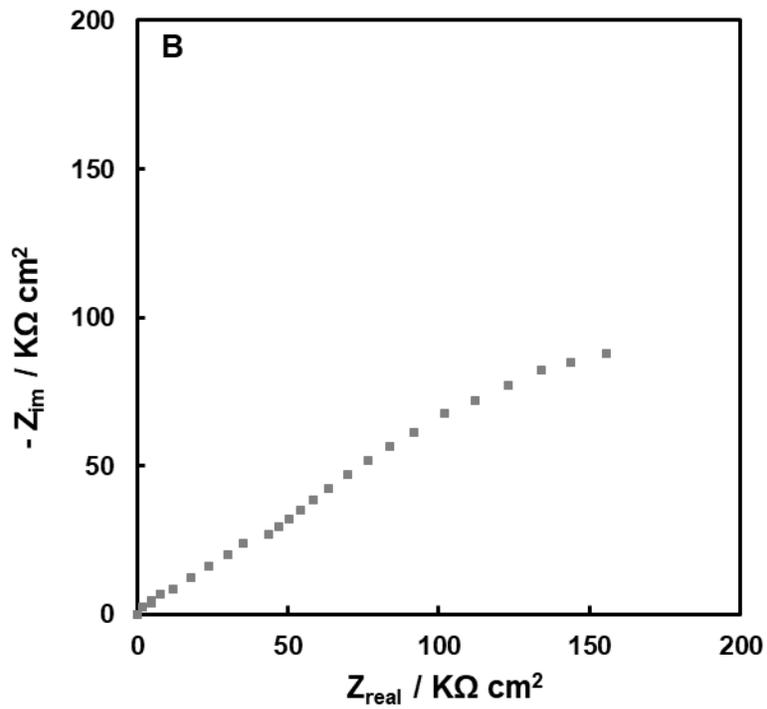
recubrimiento base RCe-EP. Si se comparan los resultados obtenidos con aquellos presentados en el Capítulo VII, se puede confirmar que la adición de los compuestos mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble. Por ejemplo, las densidades de corriente medidas para el RCe-EP (Figura 7.6, figura inserta) son alrededor de 4 órdenes de magnitud mayores que los valores obtenidos para los recubrimientos conteniendo PPy/AgNPs. Por otro lado, el seguimiento del PCA para el RCe-EP en solución de Ringer (Figura 7.8, curva c) demuestra que se alcanza un potencial de - 1,40 V vs. Ag/AgCl<sub>sat</sub> luego de 7 días de inmersión, es decir, 5 días antes que los recubrimientos presentados en este capítulo. Y en cuanto a los resultados obtenidos al aplicar el método de Tafel, la adición de los compuestos antibacteriales a la película doble resulta en una mejora en sus propiedades anticorrosivas disminuyendo el valor de  $i_{corr}$  en un orden de magnitud (Tabla 7.1).

Para verificar los resultados obtenidos hasta el momento, se decidió realizar el análisis de la cantidad de Mg liberada en solución de Ringer luego de la inmersión del sustrato recubierto con ambas películas durante 5 h. Se registraron valores promedio de 0,063 mg/L y 0,019 mg/L para los recubrimientos RCe-EP/PPyAgNPs1 y RCe-EP/PPyAgNPs2 respectivamente, ambos con desviaciones estándar de 0,001 mg/L. Al compararlos con aquellos obtenidos luego de 5 h de inmersión para la aleación desnuda (3,90 mg/L) y el recubrimiento doble RCe-EP (0,23 mg/L) se comprueba la mejora en la resistencia a la corrosión respecto del sustrato desnudo y la mejora de las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble cuando se le incorporan los compuestos de PPy y Ag.

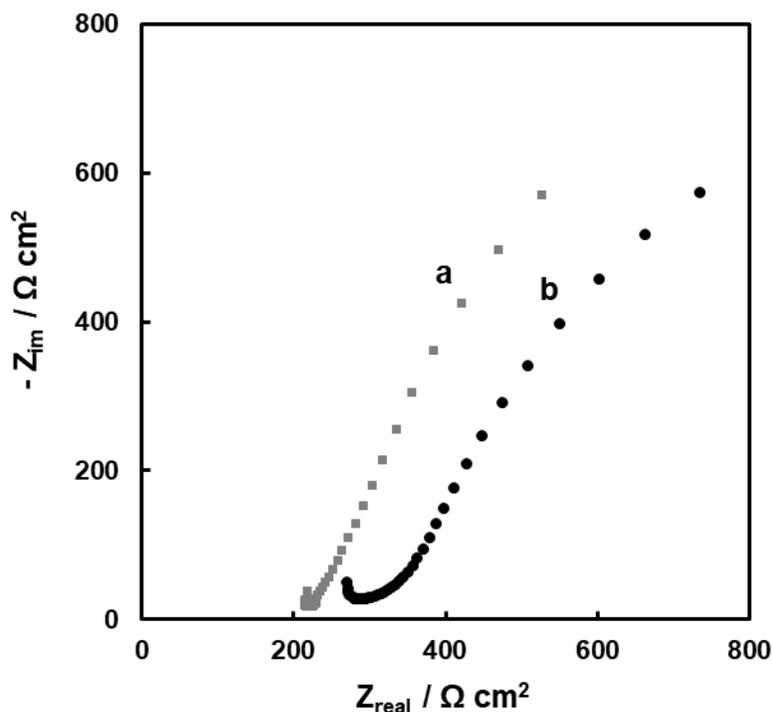
Con el objetivo de obtener más información sobre el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos, se realizaron análisis de impedancia en el tiempo para los RCe-EP/PPyAgNPs1 y RCe-EP/PPyAgNPs2 en solución de Ringer. Las Figuras 9.9 y 9.10 presentan los gráficos de Nyquist de los recubrimientos modificados luego de 3 días y 12 días de inmersión respectivamente. Como se presentó en otros capítulos, la curva correspondiente al sustrato desnudo muestra dos semicírculos capacitivos y un semicírculo inductivo (Figura 4.18 curva a). Esta respuesta electroquímica es similar a la reportada para la mayoría de las aleaciones

de magnesio [171-173]. Para las muestras recubiertas con RCe-EP/PPyAgNPs1 y RCe-EP/PPyAgNPs2, la ausencia del semicírculo inductivo en la región de bajas frecuencias luego de 3 días de inmersión sugiere una mayor resistencia a la corrosión en comparación con la muestra sin recubrir [170]. Además, se puede notar que las respuestas para las muestras recubiertas presentan semicírculos capacitivos incompletos, cuyo diámetro es mayor que aquel correspondiente a la aleación desnuda, indicando que la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) es superior y que la presencia de los recubrimientos retrasa el proceso de disolución de la aleación. Por último, los diagramas de Nyquist obtenidos luego de 12 días de inmersión en solución de Ringer (Figura 9.10) muestran que, si bien la impedancia total disminuye, en ninguno de los casos aparece el semicírculo inductivo, lo que indica que aún no ha ocurrido la degradación del sustrato.





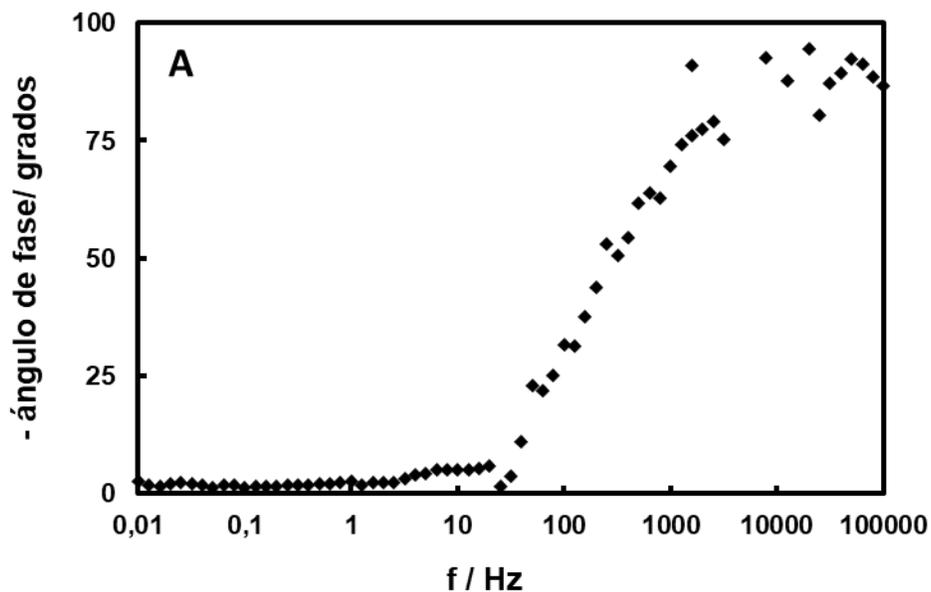
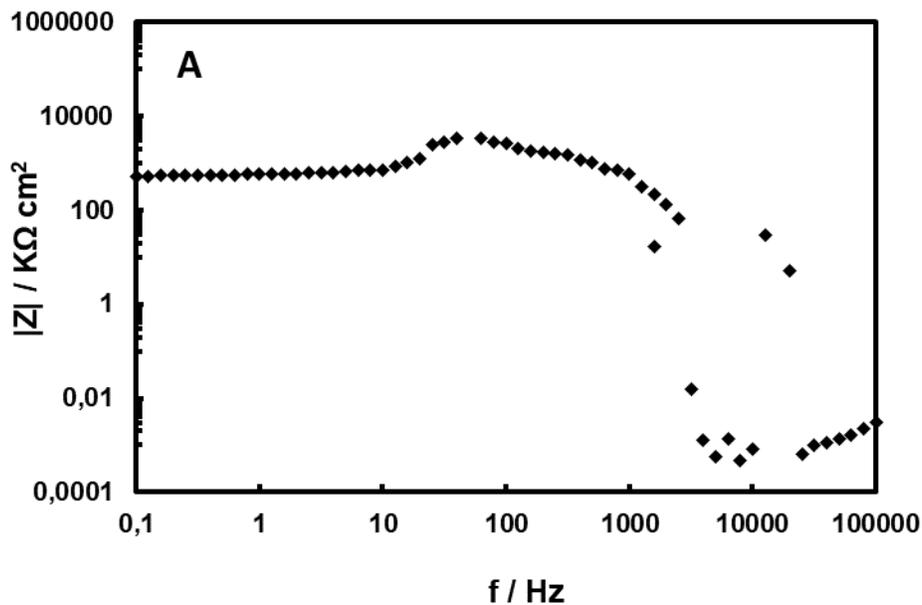
**Figura 9.9.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 3 días de inmersión en solución de Ringer para la aleación de Mg AZ91D recubierta con: (A) RCe-EP/PPyAgNPs1 y (B) RCe-EP/PPyAgNPs2.

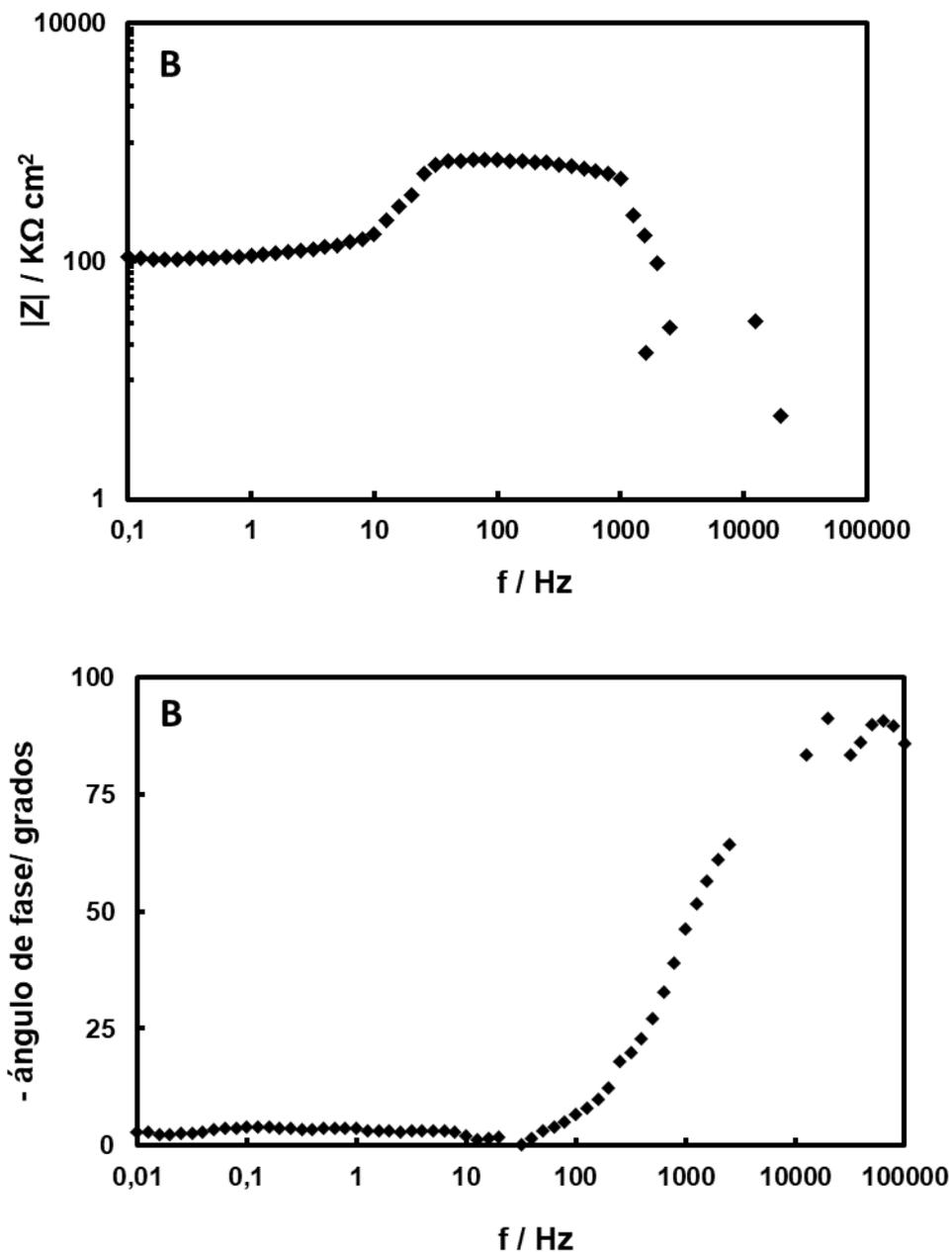


**Figura 9.10.** Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 12 días de inmersión en solución de Ringer para la aleación de Mg AZ91D recubierta con: (a) RCe-EP/PPyAgNPs1 y (b) RCe-EP/PPyAgNPs2.

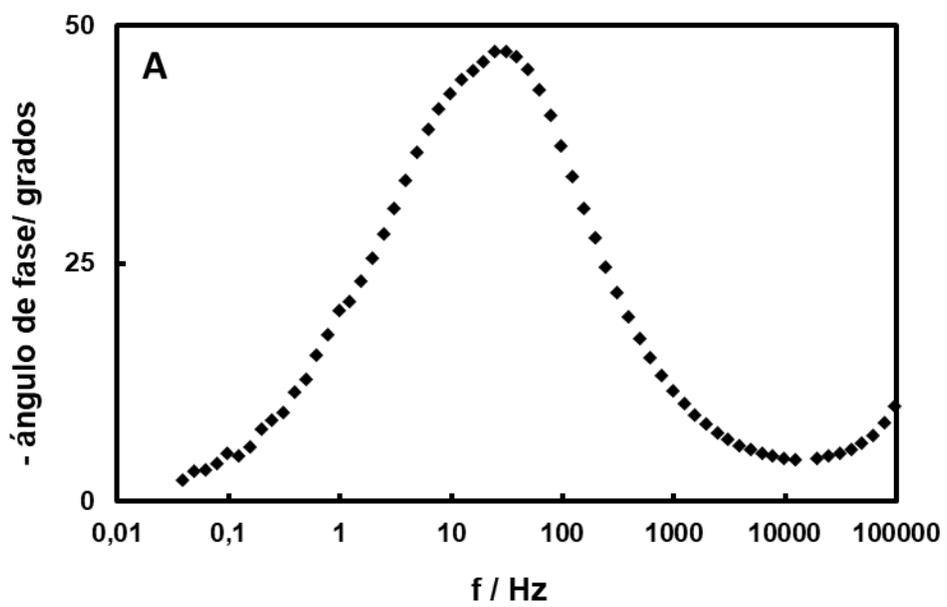
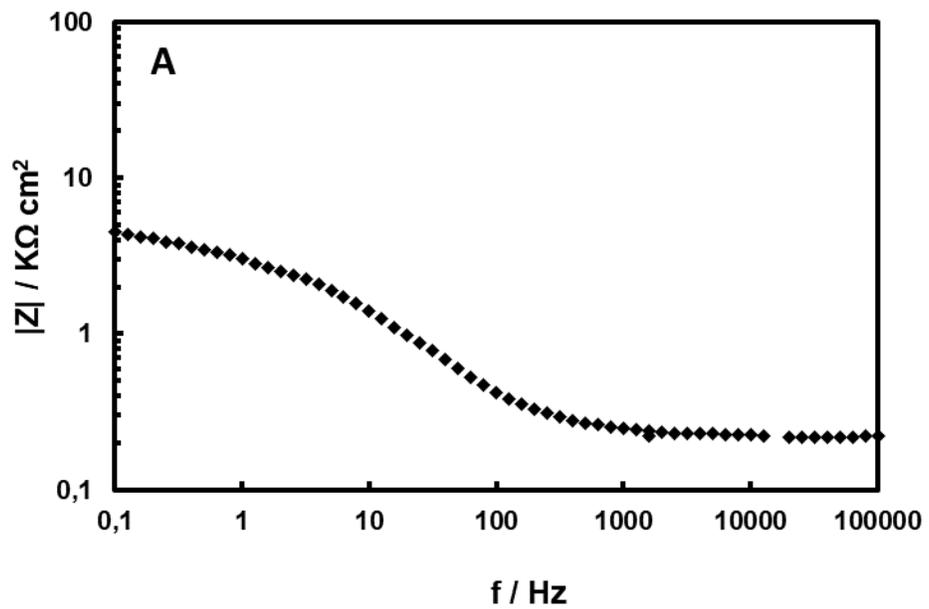
Como se mencionó en capítulos anteriores, los diagramas de Bode son de interés porque representan dos parámetros importantes a analizar. Por ello, los mismos se presentan en las Figuras 9.11 y 9.12 para los tiempos de inmersión de 3 y 12 días. La Figura 9.13 muestra los gráficos de barras que ayudan al mejor entendimiento. Los gráficos de Bode para la aleación sin recubrir fueron mostrados en la Figura 8.8 donde se vio que los valores de  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  y  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  luego de 5 min de inmersión fueron aproximadamente de  $15^\circ$  y  $400 \Omega \text{ cm}^2$  respectivamente. Se puede observar que luego de 3 días de inmersión, la impedancia total para el recubrimiento RCe-EP/PPyAgNPs1 es algo mayor que para el RCe-EP/PPyAgNPs2, indicando una eficiencia anticorrosiva superior del primero. Además, se puede ver que el  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  es algo mayor para la muestra recubierta con RCe-EP/PPyAgNPs1 que con RCe-EP/PPyAgNPs2, demostrando que la primera película presenta mejores propiedades de barrera a los 3 días de inmersión. A los 12 días de inmersión, las

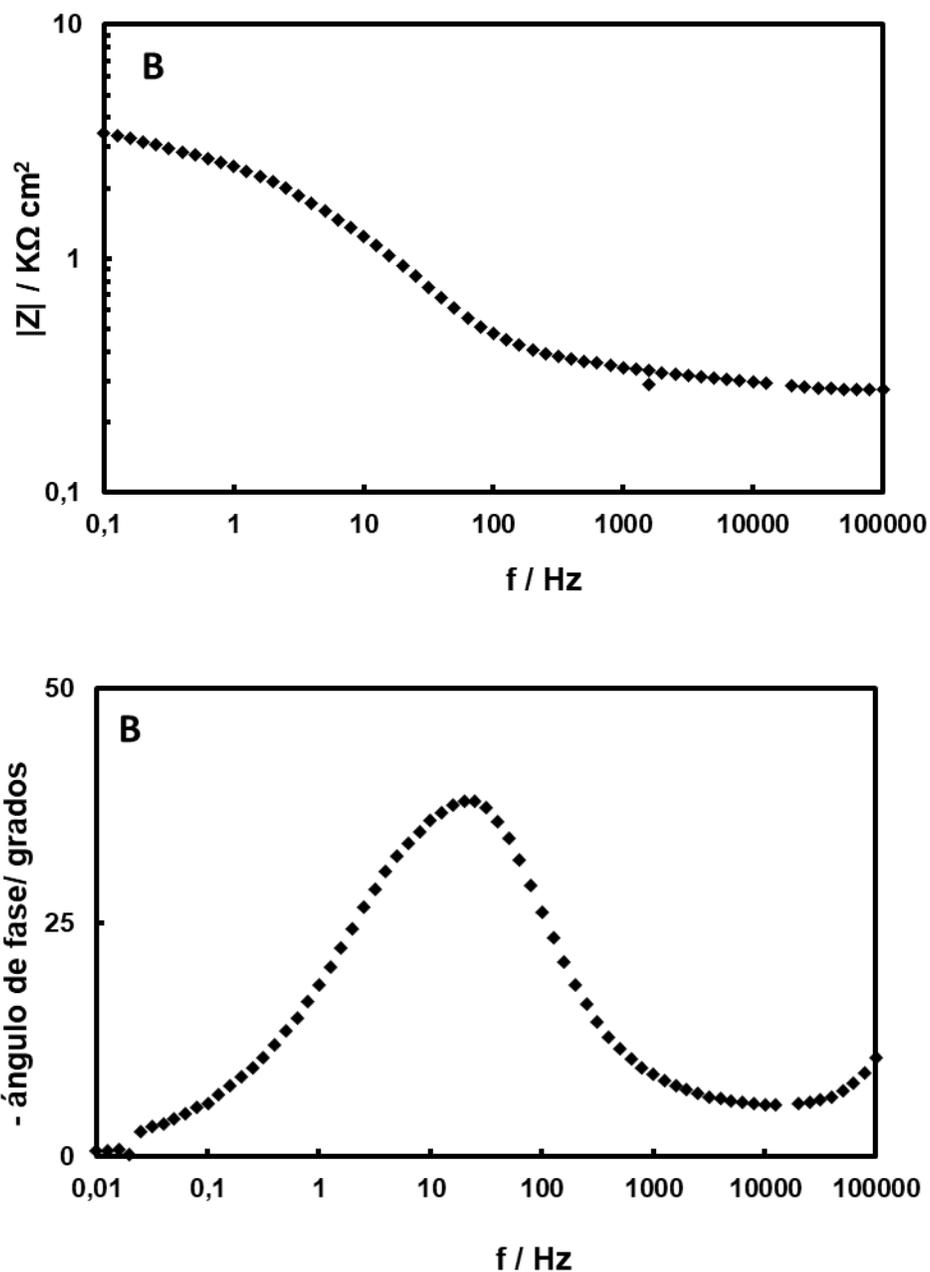
propiedades de ambos recubrimientos se equiparan, y a pesar de que los valores de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  disminuyen, siguen siendo superiores al de la aleación sin recubrir luego de 5 min de inmersión.



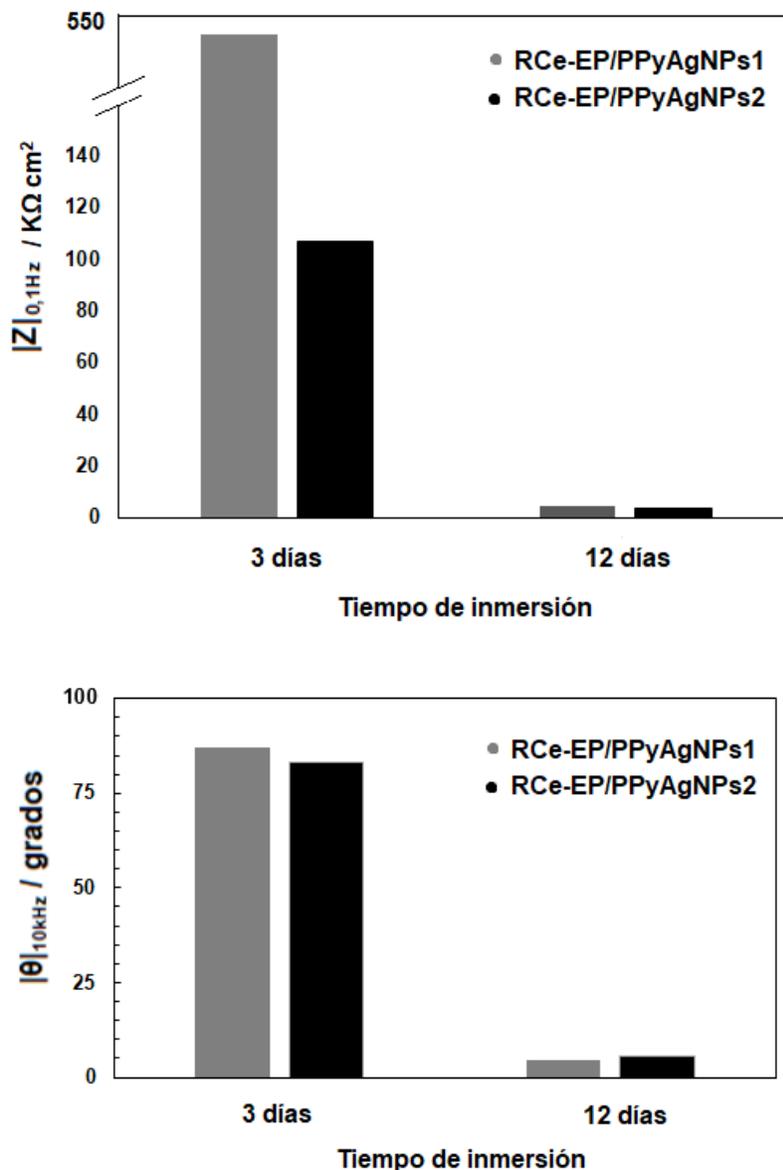


**Figura 9.11.** Diagramas de Bode registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 3 días de inmersión para la aleación de Mg AZ91D recubierta con: (A) RCE-EP/PPyAgNPs1 y (B) RCE-EP/PPyAgNPs2.





**Figura 9.12.** Diagramas de Bode registrados a PCA en solución de Ringer a 37 °C luego de 12 días de inmersión para la aleación de Mg AZ91D recubierta con: (A) RCe-EP/PPyAgNPs1 y (B) RCe-EP/PPyAgNPs2.



**Figura 9.13.** Valores de  $|Z|_{0,1\text{Hz}}$  y  $|\theta|_{10\text{kHz}}$  obtenidos de las medidas de impedancia realizadas a PCA en solución de Ringer a 37 °C para la aleación de Mg AZ91D recubierta con RCe-EP/PPyAgNPs1 y RCe-EP/PPyAgNPs2 luego de 3 y 12 días de inmersión.

Los resultados electroquímicos indican que ambos recubrimientos protegen al sustrato en un grado mayor que el RCe-EP, demostrando que la adición de los compuestos PPyAgNPs contribuyen a mejorar las propiedades anticorrosivas del recubrimiento base.

### 9.2.5 Evaluación de las propiedades antibacteriales de los recubrimientos (RCe-Ep/PPyAgNPs)

El análisis bactericida de los recubrimientos contra *Escherichia coli* arrojó valores por debajo de lo esperado. La muestra recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs1 presentó un halo de inhibición de  $5 \pm 1$  mm, mientras que no se obtuvo respuesta inhibitoria para el recubrimiento RCe-Ep/PPyAgNPs2. Como se mencionó anteriormente, ambos compuestos PPyAgNPs en polvo presentaron capacidad antibacterial, por lo que los resultados obtenidos para los recubrimientos epoxi modificados se podrían explicar considerando que la mayoría de las nanopartículas se encuentran cubiertas por la resina epoxi que impide que el compuesto tome contacto con las bacterias en el test de Kirby-Bauer [278]. Mori y col. [271] demostraron que las características de la resina en la cual se dispersa un compuesto con nanopartículas de plata, influyen en las propiedades antibacteriales del material. Además, como se vio en las imágenes SEM, cuando el polvo con las AgNPs es agregado al epoxi, las partículas tienden a aglomerarse debido a su gran área superficial, y esto causaría una disminución importante en la capacidad antibacterial [271].

Ambos recubrimientos dobles modificados protegen al sustrato contra la corrosión en solución de Ringer, aunque luego de los ensayos realizados, no se estaría en condiciones de afirmar que alguno de ellos posee mejores propiedades anticorrosivas. El desempeño anticorrosivo de los recubrimientos se atribuye a varias razones que han sido explicadas en capítulos anteriores donde el mismo tipo de recubrimiento fue analizado. En principio, la película inferior RCe-HAsc, juega un doble papel, protegiendo a la aleación contra la corrosión y mejorando la adherencia entre el epoxi y el sustrato [59,96,236]. Luego, es sabido que las películas epoxi actúan como una buena barrera física, evitando el contacto entre el medio agresivo y la superficie de la aleación [279]. Y por último, los compuestos sintetizados que se adicionan al recubrimiento, cumplen diferentes roles. Por un lado, la adición del compuesto podría colaborar en el relleno de poros presentes en el material epoxi, confiriéndole al recubrimiento mejores propiedades barrera. Además, el PPy como

compuesto con propiedades anticorrosivas ha sido ampliamente estudiado, actúa como pasivante de las superficies metálicas debido a su naturaleza oxidante [254]. Luego, la presencia de especies de Ce en el compuesto podría resultar en la liberación del mismo actuando como inhibidor de la corrosión para el Mg. De esta manera, los recubrimientos modificados son capaces de otorgar protección al sustrato durante 12 días en solución de Ringer. Como se mencionó en el capítulo anterior, este tipo de protección prolongada en el tiempo con bajas velocidades de corrosión son de interés para aplicaciones biomédicas como implantes de reparación ósea [38,242,243].

En conclusión, la adición del compuesto PPyAgNPs1 al recubrimiento doble mejora las propiedades anticorrosivas y otorga propiedades antibacteriales al mismo. Sin embargo, el grado de actividad antibacteriana obtenido no fue el esperado. Teniendo en cuenta estos resultados, se puede afirmar que es necesaria la realización de un estudio más amplio enfocado en conseguir una mejor distribución de las nanopartículas de plata en la matriz epoxi evitando su aglomeración y procurando que tomen mayor contacto con el medio. Esto sería prometedor en la obtención de recubrimientos dobles con excelentes propiedades anticorrosivas y bactericidas para la aleación de magnesio AZ91D.

### **9.3 Conclusión**

En el presente capítulo la síntesis de compuestos PPyAgNPs con diferentes tamaños de nanopartículas de Ag se logró empleando  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  como oxidante y diferentes concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  en la solución de polimerización. Se estudió la adición de estos polvos al recubrimiento doble RCe-EP. Se encontró que los compuestos contribuyen a mejorar las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble en solución de Ringer. Además del mecanismo anticorrosivo que presenta el RCe-EP por sí mismo, la adición de los compuestos aportó nuevas propiedades que ayudaron a mejorar la resistencia a la corrosión. Se verificó que los polvos poseen propiedades antibacteriales, aunque el efecto bactericida se vio disminuido en los recubrimientos formados, donde el recubrimiento RCe-EP/PPyAgNPs1 presentó

leves propiedades antibacteriales contra *Escherichia coli* y el RCe-EP/PPyAgNPs2 no logró inhibición de la bacteria. Estos resultados se atribuyen a la dificultad que encuentran las nanopartículas de plata para difundir a través de la película epoxi hacia el medio que las rodea y a su aglomeración.



# **Capítulo X**

## **Conclusiones y perspectivas futuras**



## Capítulo X

### Conclusiones y perspectivas futuras

---

Con el objetivo de disminuir la velocidad de corrosión de la aleación de Mg AZ91D en medio fisiológico simulado se generaron y evaluaron recubrimientos de distinta naturaleza.

Se comenzó estudiando el efecto inhibitor de la corrosión de diferentes compuestos, encontrándose que tanto el  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , el HAsc, el NaCit como el NaTar retardan la disolución de la aleación de Mg AZ91D en solución de Ringer.

Luego, se electrogeneraron recubrimientos base cerio en presencia de diferentes aditivos. La película RCe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> constituida por óxidos de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup> y Mg(OH)<sub>2</sub> demostró proteger al sustrato contra la corrosión en solución de Ringer. La adición de HAsc a la solución de formación resultó en la precipitación de quelatos insolubles sobre la superficie de la aleación, obteniéndose una película con propiedades anticorrosivas superiores respecto de aquella formada en ausencia del aditivo. Este último recubrimiento, llamado RCe-HAsc, fue homogéneo, compacto y otorgó protección contra la corrosión al sustrato durante 3 días de inmersión en solución de Ringer.

Las propiedades morfológicas y protectoras de la película RCe-HAsc abrieron la posibilidad de realizar nuevos estudios. Así, se evaluó la modificación de la película con especies de Ag, obteniéndose el recubrimiento RCe-HAsc/Ag. Éste último demostró poseer propiedades anticorrosivas inferiores a la película sin modificar, pero añadió la ventaja al recubrimiento de presentar propiedades antibacteriales contra la bacteria *Escherichia coli*. Luego, se sintetizó un recubrimiento doble, RCe-HAsc/PPy, el cual fue de interés desde el punto de vista morfológico, ya que su estructura presentó esferas huecas y microtubos. Además, esta película doble se modificó con especies de Cu, obteniéndose el recubrimiento RCe-HAsc/PPy-Cu, el cual presentó propiedades anticorrosivas similares a la película doble sin modificar incorporando además la capacidad de ser bactericida.

Por otro lado, se estudió la formación de un recubrimiento a partir de soluciones que contenían  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y NaTar. La película RCe-Tar demostró proteger al sustrato durante cortos periodos de inmersión en la solución fisiológica simulada. Una película de PPy pudo ser sintetizada sobre RCe-Tar<sub>60s</sub>, obteniéndose un recubrimiento doble de morfología interesante desde el punto de vista biomédico para la liberación de fármacos que otorgó protección al sustrato durante las primeras horas de inmersión en solución de Ringer.

Por otra parte, se analizaron recubrimientos epoxi que actúan como barrera física entre el sustrato y la solución corrosiva. Se encontró que la presencia de RCe-HAsc como película inferior mejoró la adherencia de la película EP a la superficie del sustrato. Este recubrimiento doble RCe-EP disminuyó notablemente la velocidad de corrosión de la aleación de Mg AZ91D, aunque luego de tiempos prolongados de su inmersión en solución de Ringer el material epoxi sufrió daños.

Los materiales epoxi poseen la ventaja de permitir la incorporación de especies inhibidoras de la corrosión para incrementar sus propiedades protectoras. La matriz epoxi del recubrimiento doble RCe-EP fue modificada con partículas de PPy. Esto llevó a la formación de un recubrimiento híbrido RCe-EP/PPy(1) que otorgó una protección prolongada en el tiempo. Por último, con el fin de mejorar el recubrimiento doble RCe-EP confiriéndole propiedades antibacteriales, se sintetizó un compuesto PPy/Ag que fue incorporado a la matriz epoxi. Se obtuvo así un segundo recubrimiento híbrido RCe-EP/PPyAgNPs el cual presentó buenas propiedades anticorrosivas y una leve inhibición en el crecimiento de la bacteria *Escherichia coli*. Todos los recubrimientos formados a partir de resina epoxi presentaron excelentes propiedades anticorrosivas, disminuyendo en un alto grado la velocidad de degradación del sustrato y permitiendo su permanencia en la solución corrosiva por largos períodos de tiempo. \*Los valores de  $i_{\text{corr}}$  para estos recubrimientos se encontraron entre  $3 \times 10^{-6}$  y  $3 \times 10^{-7}$  mA cm<sup>-2</sup>, hallándose dentro de un intervalo aceptable según lo reportado por varios autores para velocidades de corrosión de aleaciones de Mg para aplicaciones biomédicas [241-243]. Esta característica es valiosa para aplicaciones de implantes de reparación ósea, aunque

la biodegradabilidad de estos recubrimientos que contienen películas epoxi debe estudiarse con mayor profundidad.

Entre los resultados presentados en esta Tesis se pueden resaltar algunos que se consideran como mejores alternativas para cumplir con el objetivo planteado. La película RCe-HAsc se destacó entre las películas base cerio por sus buenas propiedades anticorrosivas, por cumplir con los requerimientos de biodegradabilidad y por ser una buena base para la generación de recubrimientos dobles de diferente tipo. Por otra parte, si el interés se centra en la reducción de la velocidad de corrosión de la aleación, los recubrimientos que contienen resina epoxi son los más apropiados.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta aquí, las perspectivas a futuro se relacionan tanto a la mejora en las propiedades antibacteriales de algunos de los recubrimientos estudiados como al avance en el estudio de los materiales en sus aplicaciones biomédicas. Así se pueden proponer las siguientes actividades a futuro:

- Ampliar el estudio de los recubrimientos modificados con especies antibacteriales tanto del reportado en el Capítulo V como en el Capítulo VI con la finalidad de encontrar condiciones que permitan la incorporación de propiedades biocidas manteniendo buenas propiedades anticorrosivas.
- Continuar con el estudio de la biodegradabilidad de la resina epoxi empleada en esta tesis o hallar un nuevo material biodegradable para la formación de recubrimientos con potencial para ser modificados con los compuestos PPy y PPyAgNPs y alcanzar bajas velocidades de corrosión.
- Evaluar la liberación de especies de cerio en solución desde los recubrimientos epoxi.
- Lograr una mejor difusión de las AgNPs del compuesto polimérico dentro de una matriz epoxi para obtener un recubrimiento híbrido con mejores propiedades antibacteriales.
- Comenzar con el análisis de la citotoxicidad de la aleación de Mg AZ91D y de los recubrimientos generados.

---

## Referencias

- [1] B. R. Sunil, R. Dumpala, *Magnesium-Based Composites for Degradable Implant Applications*, Elsevier Ltd., 2021, vol. 1.
- [2] N. Sezer, Z. Evis, S. M. Kayhan, A. Tahmasebifar, M. Koç, *J. Magnes. Alloy.*, 2018, **6**, 23–43.
- [3] M. Alvarez-Lopez, M. D. Pereda, J. A. Del Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M. C. Garcia-Alonso, O. A. Ruano, M. L. Escudero, *Acta Biomater.*, 2010, **6**, 1763–1771.
- [4] V. S. Saji, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, **75**, 20–37.
- [5] V. S. Saji, *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, **8**, 5012–5035.
- [6] J. M. Schierholz, L. J. Lucas, A. Rump, G. Pulverer, *J. Hosp. Infect.*, 1998, **40**, 257–262.
- [7] Y. H. Hsueh, C. Y. Cheng, H. W. Chien, X. H. Huang, C. W. Huang, C. H. Wu, S. T. Chen, S. F. Ou, *J. Alloys Compd.*, 2020, **830**, 154490.
- [8] N. Ciacotich, R. U. Din, J. J. Sloth, P. Møller, L. Gram, *Surf. Coatings Technol.*, 2018, **345**, 96–104.
- [9] M. F. F. A. Hamidi, W. S. W. Harun, M. Samykano, S. A. C. Ghani, Z. Ghazalli, F. Ahmad, A. B. Sulong, *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, **78**, 1263–1276.
- [10] V. K. Bommala, M. G. Krishna, C. T. Rao, *J. Magnes. Alloy.*, 2019, **7**, 72–79.
- [11] G. Manivasagam, S. Suwas, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, 2014, **30**, 515–520.
- [12] J. G. Acheson, S. McKillop, P. Lemoine, A. R. Boyd, B. J. Meenan, *Materialia*, 2019, **6**, 100291.
- [13] D. F. Williams, *Williams Dict. Biomater.*, 1999, 33–54.
- [14] M. Sankar, J. Vishnu, M. Gupta, G. Manivasagam, *Magnesium-based alloys and nanocomposites for biomedical application*, Elsevier Inc., 2018.
- [15] Y. Qin, P. Wen, H. Guo, D. Xia, Y. Zheng, L. Jauer, R. Poprawe, M. Voshage, J. H. Schleifenbaum, *Acta Biomater.*, 2019, **98**, 3–22.
- [16] F. Barrère, T. A. Mahmood, K. de Groot, C. A. van Blitterswijk, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 2008, **59**, 38–71.
- [17] P. Somasundaran, I. Johansson, *Handbook of Cleaning/Decontamination of Surfaces*, 2007.
- [18] M. Rampf, W. Höland, *Glass-ceramics for dental restoration*, Elsevier Ltd, Second Edi., 2019.
- [19] V. K. Bommala, M. G. Krishna, C. T. Rao, *J. Magnes. Alloy.*, 2019, **7**, 72-79.
- [20] Y. Xin, T. Hu, P. K. Chu, *Acta Biomater.*, 2011, **7**, 1452–1459.
- [21] X. Gu, Y. Zheng, Y. Cheng, S. Zhong, T. Xi, *Biomaterials*, 2009, **30**, 484–498.
- [22] A. Chaya, S. Yoshizawa, K. Verdellis, S. Noorani, B. J. Costello, C. Sfeir, *J. Oral Maxillofac. Surg.*, 2015, **73**, 295–305.
- [23] P. Lu, H. Fan, Y. Liu, L. Cao, X. Wu, X. Xu, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2011, **83**, 23–28.
- [24] E. Bütev Öcal, Z. Esen, K. Aydınol, A. F. Dericioğlu, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, **241**,

- 122350.
- [25] A. Chaya, S. Yoshizawa, K. Verdelis, N. Myers, B. J. Costello, D. T. Chou, S. Pal, S. Maiti, P. N. Kumta, C. Sfeir, *Acta Biomater.*, 2015, **18**, 262–269.
- [26] M. I. Rahim, S. P. Szafranski, A. Ingendoh-Tsakmakidis, M. Stiesch, P. P. Mueller, *Colloids Surf. B. Biointerfaces*, 2020, **186**, 110684.
- [27] V. S. Saji, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, **75**, 20–37.
- [28] G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.*, 2003, **5**, 837–858.
- [29] M. Pourbaix, H. Zhang, A. Pourbaix, *Mater. Sci. Forum*, 1997, **251–254**, 143–148.
- [30] M. Gobara, M. Shamekh, R. Akid, *J. Magnes. Alloy.*, 2015, **3**, 112–120.
- [31] Z. Cui, W. Li, L. Cheng, D. Gong, W. Cheng, W. Wang, *Mater. Charact.*, 2019, **151**, 620–631.
- [32] M. jie Liang, C. Wu, Y. Ma, J. Wang, M. Dong, B. Dong, H. hong Liao, J. Fan, Z. Guo, *Mater. Sci. Eng. C*, 2021, **119**, 111521.
- [33] M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Biribilis, G. S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L. G. Johansson, *Prog. Mater. Sci.*, 2017, **89**, 92–193.
- [34] A. Yamamoto, S. Hiromoto, *Mater. Sci. Eng. C*, 2009, **29**, 1559–1568.
- [35] C. Wu, Z. Wen, C. Dai, Y. Lu, F. Yang, *Surf. Coatings Technol.*, 2010, **204**, 3336–3347.
- [36] F. Witte, F. Feyerabend, P. Maier, J. Fischer, M. Störmer, C. Blawert, W. Dietzel, N. Hort, *Biomaterials*, 2007, **28**, 2163–2174.
- [37] Y. W. Song, D. Y. Shan, E. H. Han, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 2135–2143.
- [38] H. M. Wong, K. W. K. Yeung, K. O. Lam, V. Tam, P. K. Chu, K. D. K. Luk, K. M. C. Cheung, *Biomaterials*, 2010, **31**, 2084–2096.
- [39] M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi, D. Vashae, L. Tayebi, *Mater. Sci. Eng. C*, 2015, **48**, 21–27.
- [40] M. Li, M. J. Mondrinos, X. Chen, M. R. Gandhi, F. K. Ko, P. I. Lelkes, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2006, **79**, 963–73.
- [41] A. Tahmasebifar, S. M. Kayhan, Z. Evis, A. Tezcaner, H. Çinici, M. Koç, *J. Alloys Compd.*, 2016, **687**, 906–919.
- [42] H. Kalb, A. Rzany, B. Hensel, *Corros. Sci.*, 2012, **57**, 122–130.
- [43] Y. K. Kim, S. Y. Kim, Y. S. Jang, I. S. Park, M. H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **515**, 146070.
- [44] Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, *Biomaterials*, 2008, **29**, 1329–1344.
- [45] D. Liu, D. Yang, X. Li, S. Hu, *J. Mater. Res. Technol.*, 2019, **8**, 1538–1549.
- [46] H. Azzeddine, A. Hanna, A. Dakhouche, B. Luthringer-Feyerabend, *J. Magnes. Alloy.*, 2021, **9**, 581–591.
- [47] N. N. Aung, W. Zhou, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 589–594.
- [48] G. Jiang, Q. Li, C. Wang, J. Dong, G. He, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 2016, **64**, 139–150.
- [49] X. P. Guo, G. L. Song, J. Y. Hu, D. B. Huang, *Corros. Prev. Magnes. Alloy. A Vol. Woodhead Publ. Ser. Met. Surf. Eng.*, 2013, 61–84.

- [50] J. Arockia Winston, N. Rajesh Jesudoss Hynes, R. Sankaranarayanan, *AIP Conf. Proc.*, 2020, **2220**, 140034.
- [51] J. Hu, D. Zeng, Z. Zhang, T. Shi, G. L. Song, X. Guo, *Corros. Sci.*, 2013, **74**, 35–43.
- [52] I. A. Kartsonakis, S. G. Stanciu, A. A. Matei, E. K. Karaxi, R. Hristu, A. Karantonis, C. A. Charitidis, *Corros. Sci.*, 2015, **100**, 194–208.
- [53] L. Yang, Y. Li, B. Qian, B. Hou, *J. Magnes. Alloy.*, 2015, **3**, 47–51.
- [54] S. H. Adsul, U. D. Bagale, S. H. Sonawane, R. Subasri, *J. Magnes. Alloy.*, 2021, **9**, 202–215.
- [55] D. Zhang, F. Peng, X. Liu, *J. Alloys Compd.*, 2021, **853**, 157010.
- [56] Z. Z. Yin, W. C. Qi, R. C. Zeng, X. B. Chen, C. D. Gu, S. K. Guan, Y. F. Zheng, *J. Magnes. Alloy.*, 2020, **8**, 42–65.
- [57] Z.-Q. Zhang, Y.-X. Yang, J.-A. Li, R.-C. Zeng, S.-K. Guan, *Bioact. Mater.*, 2021, **6**, 4729–4757.
- [58] H. Vakili, B. Ramezanzadeh, R. Amini, *Corros. Sci.*, 2015, **94**, 466–475.
- [59] Z. Mahidashti, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, *Prog. Org. Coatings*, 2018, **114**, 19–32.
- [60] G. Ruhi, H. Bhandari, S. K. Dhawan, *Prog. Org. Coatings*, 2014, **77**, 1484–1498.
- [61] A. Mostafaei, F. Nasirpouri, *Prog. Org. Coatings*, 2014, **77**, 146–159.
- [62] S. Bobby, M. A. Samad, *Chapter 5. Epoxy composites in biomedical engineering*, Elsevier Inc., 2019.
- [63] T. H. Huang, J. J. Yang, H. Li, C. T. Kao, *Biomaterials*, 2002, **23**, 77–83.
- [64] S. Hikage, K. Nakayama, T. Saito, Y. Takahashi, T. Kamataki, S. Suzuki, T. Hongo, A. Sato, *J. Oral Rehabil.*, 2003, **30**, 544–549.
- [65] L. T. A. Cintra, F. Benetti, Í. O. de Azevedo Queiroz, L. L. Ferreira, L. Massunari, C. R. E. Bueno, S. H. P. de Oliveira, J. E. Gomes-Filho, *J. Endod.*, 2017, **43**, 2088–2092.
- [66] H. R. Bakhsheshi-Rad, A. F. Ismail, M. Aziz, M. Akbari, Z. Hadisi, S. M. Khoshnava, E. Pagan, X. Chen, *Mater. Sci. Eng. C*, 2020, **111**, 110812.
- [67] Y. Zhao, Y. Chen, W. Wang, Z. Zhou, S. Shi, W. Li, M. Chen, Z. Li, *Mater. Lett.*, 2020, **265**, 2–5.
- [68] H. R. Bakhsheshi-Rad, E. Hamzah, M. Kasiri-Asgarani, S. N. Saud, F. Yaghoubidoust, E. Akbari, *Vacuum*, 2016, **131**, 106–110.
- [69] L. Crémet, A. Broquet, B. Brulin, C. Jacqueline, S. Dauvergne, R. Brion, K. Asehounne, S. Corvec, D. Heymann, N. Caroff, *Pathog. Dis.*, 2015, **73**, ftv065.
- [70] M. C. Turhan, D. Rückle, M. S. Killian, H. Jha, S. Virtanen, *Corrosion*, 2012, **68**, 536–547.
- [71] J. Stejskal, M. Hajná, V. Kašpárková, P. Humpolíček, A. Zhigunov, M. Trchová, *Synth. Met.*, 2014, **195**, 286–293.
- [72] Z. Chen, W. Yang, X. Yin, Y. Chen, Y. Liu, B. Xu, *Prog. Org. Coatings*, 2020, **146**, 105750.
- [73] S. H. H. Mortazavi, M. Yeganeh, A. Etemad, M. Saremi, *Prog. Org. Coatings*, 2019, **134**, 22–32.
- [74] Y. Guo, S. Jia, L. Qiao, Y. Su, R. Gu, G. Li, J. Lian, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, 2020,

- 111186.
- [75] S. Geetha, C. R. K. Rao, M. Vijayan, D. C. Trivedi, *Anal. Chim. Acta*, 2006, **568**, 119–125.
- [76] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 283–293.
- [77] M. Omastová, M. Trchová, J. Kovářová, J. Stejskal, *Synth. Met.*, 2003, **138**, 447–455.
- [78] J. Škodová, D. Kopecký, M. Vršata, M. Varga, J. Prokeš, M. Cieslar, P. Bober, J. Stejskal, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 3610–3616.
- [79] Y. H. Lee, J. Y. Lee, D. S. Lee, *Synth. Met.*, 2000, **114**, 347–353.
- [80] M. Omastová, K. Mosnáčková, M. Trchová, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Fedorko, J. Prokeš, *Synth. Met.*, 2010, **160**, 701–707.
- [81] C. Z. Brusamarello, L. M. Santos, A. P. Romio, M. Di Domenico, A. F. Santos, P. H. H. de Araújo, C. Sayer, *Mater. Today Commun.*, 2020, 101740.
- [82] M. C. Turhan, M. Weiser, M. S. Killian, B. Leitner, S. Virtanen, *Synth. Met.*, 2011, **161**, 360–364.
- [83] M. Ascencio, M. Pekguleryuz, S. Omanovic, *Corros. Sci.*, 2018, **133**, 261–275.
- [84] K. Cysewska, J. Karczewski, P. Jasiński, *Electrochim. Acta*, 2019, **320**, 134612.
- [85] K. Kontturi, P. Pentti, G. Sundholm, *J. Electroanal. Chem.*, 1998, **453**, 231–238.
- [86] A. C. Cascalheira, S. Aeiyaach, P. C. Lacaze, L. M. Abrantes, *Electrochim. Acta*, 2003, **48**, 2523–2529.
- [87] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Nevi, L. Rambelli, *Electrochim. Acta*, 2007, **52**, 3274–3279.
- [88] M. Hatami, M. Saremi, R. Naderi, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2015, **25**, 478–485.
- [89] H. Boudellioua, Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **473**, 449–460.
- [90] M. A. Osipenko, V. I. Yanushevskii, D. S. Kharitonov, I. V. Makarova, I. I. Kurilo, *Mater. Today Proc.*, 2019, **6**, 164–170.
- [91] M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, M. J. Carmezim, *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **254**, 1806–1814.
- [92] C. Wang, S. Zhu, F. Jiang, F. Wang, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 2916–2923.
- [93] X. Cui, Y. Yang, E. Liu, G. Jin, J. Zhong, Q. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 9703–9709.
- [94] S. V. Harb, A. Trentin, T. A. C. de Souza, M. Magnani, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, P. Hammer, *Chem. Eng. J.*, 2020, **383**, 123219.
- [95] B. Valdez, S. Kiyota, M. Stoytcheva, R. Zlatev, J. M. Bastidas, *Corros. Sci.*, 2014, **87**, 141–149.
- [96] B. Ramezanzadeh, M. Rostami, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **392**, 1004–1016.
- [97] F. H. Scholes, C. Soste, A. E. Hughes, S. G. Hardin, P. R. Curtis, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, 1770–1780.
- [98] W. F. Ng, M. H. Wong, F. T. Cheng, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **119**, 384–388.
- [99] J. Sun, G. Wang, *Surf. Coatings Technol.*, 2014, **254**, 42–48.
- [100] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazici, M. Erbil, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 2008, **43**, 186–191.

- [101] K. Khanari, M. Finšgar, *Arab. J. Chem.*, 2019, **12**, 4646–4663.
- [102] H. B. Shao, J. M. Wang, Z. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **77**, 305–309.
- [103] X. Wang, J. Rong, Y. Yao, J. Feng, Y. Zhang, X. Yu, Z. Zhan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2018, **13**, 9731–9741.
- [104] L. Valek Žulj, M. Serdar, S. Martinez, *Mater. Corros.*, 2015, **66**, 1344–1353.
- [105] E. S. Ferreira, C. Giacomelli, F. C. Giacomelli, A. Spinelli, *Mater. Chem. Phys.*, 2004, **83**, 129–134.
- [106] L. Valek, S. Martinez, D. Mikulić, I. Brnardić, *Corros. Sci.*, 2008, **50**, 2705–2709.
- [107] R. Fuchs-Godec, M. G. Pavlovic, M. V. Tomic, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, 10502–10512.
- [108] L. LI, J. LEI, S. YU, Y. TIAN, Q. JIANG, F. PAN, *J. Rare Earths*, 2008, **26**, 383–387.
- [109] C. Del Gratta, G. L. Romani, *Biomed. Tech.*, 1999, **44**, 11–23.
- [110] A. G. Reyes, Alejandro Baeza, *Principios Electroquim. Anal.*, 2011, 1–77.
- [111] J. Beauvais, D. Drouin, R. Gauvin, *Mater. Charact. Opt. Probe Tech. A Crit. Rev.*, 1997, **10291**, 102910B.
- [112] S. Ebnesajjad, *Surface and material characterization techniques*, Elsevier Inc., 2011.
- [113] S. Drache, Deposition of nanostructured Cu-Ti based films by advanced magnetron sputtering methods, Dissertation, 2015, 167.
- [114] A. Ghanbari, M. M. Attar, *Surf. Coatings Technol.*, 2014, **246**, 26–33.
- [115] G. S. BALDERAS, “ESTUDIO DEL FENÓMENO DE MOJADO DE UNA GOTTA DELÍQUIDO EN SUPERFICIES POLIMÉRICAS ESTRUCTURADAS”, 2009, 1–111.
- [116] O. E. Barcia, *Rev. Fac. Ing.*, 2006, 20–30.
- [117] Y. Meas, *Cideteq*, 2003, 16.
- [118] E. McCafferty, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 3202–3215.
- [119] M. A. Amin, K. F. Khaled, S. A. Fadel-Allah, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 140–151.
- [120] J. R. Galvele, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 3053–3067.
- [121] K. F. Khaled, M. A. Amin, *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 1964–1975.
- [122] Z. Shi, M. Liu, A. Atrens, *Corros. Sci.*, 2010, **52**, 579–588.
- [123] S. F. Wen, X. L. Liu, J. H. Ding, Y. L. Liu, Z. T. Lan, Z. M. Zhang, G. M. Chen, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2021, **31**, 324–333.
- [124] Y. Chen, L. Wu, W. Yao, Z. Zhong, Y. Chen, J. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, 2021, **413**, 127083.
- [125] W. Xie, Y. Zhao, B. Liao, P. Pang, D. Wu, S. Zhang, *Vacuum*, 2021, **188**, 110146.
- [126] U. P. Morales, Á. M. Camargo, J. J. O. Flórez, *DYNA*, 2010, **77**, 69–75.
- [127] V. Shkirskiy, A. D. King, O. Gharbi, P. Volovitch, J. R. Scully, K. Ogle, N. Birbilis, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 536–539.

- [128] V. Jothi, A. Y. Adesina, A. M. Kumar, M. M. Rahman, J. S. N. Ram, *Surf. Coatings Technol.*, 2020, **381**, 125139.
- [129] S. Liu, B. Wang, *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, **9**, 6612–6619.
- [130] C. B. Boss, K. J. Fredeen, *North*, 1997, 2–12.
- [131] M. T. A. W. Bauer, M. M. Kirby, J. C. Sherris, 1996.
- [132] N. Dindodi, A. N. Shetty, *Arab. J. Chem.*, 2019, **12**, 1277–1289.
- [133] L. M. Calado, M. G. Taryba, Y. Morozov, M. J. Carmezim, M. F. Montemor, *Corros. Sci.*, 2020, **170**, 108648.
- [134] H. Gao, Q. Li, F. N. Chen, Y. Dai, F. Luo, L. Q. Li, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 1401–1407.
- [135] A. Mesbah, C. Juers, F. Lacouture, S. Mathieu, E. Rocca, M. François, J. Steinmetz, *Solid State Sci.*, 2007, **9**, 322–328.
- [136] S. Thirugnanaselvi, S. Kuttirani, A. R. Emelda, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, 2014, **24**, 1969–1977.
- [137] A. L. Rudd, C. B. Breslin, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, 2000, **42**, 275–288.
- [138] R. Fuchs-Godec, M. G. Pavlovic, M. V. Tomic, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2013, **8**, 1511–1519.
- [139] Forero López A. D., Síntesis y Caracterización de Recubrimientos Anticorrosivos sobre Materiales Anticorrosivos, Universidad Nacional del Sur, 2019.
- [140] A. R. Yazdzad, T. Shahrabi, M. G. Hosseini, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **109**, 199–205.
- [141] B. Müller, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 159–167.
- [142] D. Yang, Y. Ye, Y. Su, S. Liu, D. Gong, H. Zhao, *J. Clean. Prod.*, 2019, **229**, 180–192.
- [143] J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl, *Electrochim. Acta*, 2017, **258**, 1463–1475.
- [144] I. Sekine, Y. Nakahata, H. Tanabe, *Corros. Sci.*, 1988, **28**, 987–1001.
- [145] G. Serdaroğlu, S. Kaya, R. Tourir, *J. Mol. Liq.*, 2020, **319**, 114108.
- [146] M. Pandiarajan, *Nature and Science*, 2004, **12**(5), 15-21.
- [147] J. Arockia, P. Kamaraj, M. Arthanaseswari, V. Saranya, 2014, 54–58.
- [148] S. Toujas, M. Vázquez, M. B. Valcarce, *Corros. Sci.*, 2017, **128**, 94–99.
- [149] W. F. Ng, M. H. Wong, F. T. Cheng, *Surf. Coatings Technol.*, 2010, **204**, 1823–1830.
- [150] S. Arthanari, K. S. Shin, *Surf. Coatings Technol.*, 2018, **349**, 757–772.
- [151] A. J. Aldykewicz, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 3342.
- [152] M. Dabalà, K. Brunelli, E. Napolitani, M. Magrini, *Surf. Coatings Technol.*, 2003, **172**, 227–232.
- [153] S. Rajeshkumar, P. Naik, *Biotechnol. Reports*, 2018, **17**, 1–5.
- [154] C. S. Lin, S. K. Fang, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, B54.
- [155] L. Li, Q. Qu, Z. Fang, L. Wang, Y. He, R. Yuan, Z. Ding, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, **7**, 12690–12705.
- [156] K. Brunelli, M. Dabalà, I. Calliari, M. Magrini, *Corros. Sci.*, 2005, **47**, 989–1000.

- [157] Y. Hamlaoui, F. Pedraza, C. Remazeilles, S. Cohendoz, C. Rébéré, L. Tifouti, J. Creus, *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **113**, 650–657.
- [158] L. S. Živković, J. P. Popić, B. V. Jegdić, Z. Dohčević-Mitrović, J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, *Surf. Coatings Technol.*, 2014, **240**, 327–335.
- [159] S. Maddela, M. J. O’Keefe, Y.-M. Wang, 2012, **41**, 13–26.
- [160] S. Chen, S. Zhang, X. Ren, S. Xu, L. Yin, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, **10**, 9073–9088.
- [161] B. Bouchaud, J. Balmain, G. Bonnet, F. Pedraza, *J. Rare Earths*, 2012, **30**, 559–562.
- [162] S. Hariprasad, S. Gowtham, S. Arun, M. Ashok, N. Rameshbabu, *J. Alloys Compd.*, 2017, **722**, 698–715.
- [163] X. Yu, G. Li, *J. Alloys Compd.*, 2004, **364**, 193–198.
- [164] L. Lei, J. Shi, X. Wang, D. Liu, H. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **376**, 161–171.
- [165] C. Wang, F. Jiang, F. Wang, *Corros. Sci.*, 2004, **46**, 75–89.
- [166] J. M. Sánchez-Amaya, G. Blanco, F. J. Garcia-Garcia, M. Bethencourt, F. J. Botana, *Surf. Coatings Technol.*, 2012, **213**, 105–116.
- [167] L. J. Cristina, Reacciones Químicas Inducidas por Bombardeo Iónico:  $N_2^+$  en Cu(001), Universidad Nacional del Litoral, 2010.
- [168] H. Hassannejad, C. Mele, T. Shahrabi, B. Bozzini, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, **16**, 3429–3441.
- [169] M. Sankar, J. Vishnu, M. Gupta, G. Manivasagam, *Magnesium-based alloys and nanocomposites for biomedical application*, Elsevier Inc., 2019.
- [170] G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang, *Corros. Sci.*, 1998, **40**, 1769–1791.
- [171] T. Ishizaki, Y. Masuda, K. Teshima, *Surf. Coatings Technol.*, 2013, **217**, 76–83.
- [172] A. Srinivasan, C. Blawert, Y. Huang, C. L. Mendis, K. U. Kainer, N. Hort, *J. Magnes. Alloy.*, 2014, **2**, 245–256.
- [173] A. D. King, N. Birbilis, J. R. Scully, *Electrochim. Acta*, 2014, **121**, 394–406.
- [174] H. Akrouf, L. Bousselmi, E. Triki, S. Maximovitch, F. Dalard, *J. Mater. Sci.*, 2004, **39**, 7341–7350.
- [175] A. B. Lansdown, A. Williams, S. Chandler, S. Benfield, *J. Wound Care*, 2005, **14**, 155–160.
- [176] G. Grass, C. Rensing, M. Solioz, *Appl. Environ. Microbiol.*, 2011, **77**, 1541–1547.
- [177] M. Zeiger, M. Solioz, H. Edongué, E. Arzt, A. S. Schneider, *Microbiologyopen*, 2014, **3**, 327–332.
- [178] J. A. Lemire, J. J. Harrison, R. J. Turner, *Nat. Rev. Microbiol.*, 2013, **11**, 371–384.
- [179] M. Vincent, R. E. Duval, P. Hartemann, M. Engels-Deutsch, *J. Appl. Microbiol.*, 2018, **124**, 1032–1046.
- [180] I. L. Lehr, S. B. Saidman, *Prog. Org. Coatings*, 2013, **76**, 1586–1593.
- [181] K. Cysewska, L. F. Macía, P. Jasiński, A. Hubin, *Electrochim. Acta*, 2017, **245**, 327–336.
- [182] R. Khoder, H. Korri-Youssoufi, *Mater. Sci. Eng. C*, 2020, **108**, 110371.
- [183] M. Sharma, G. I. N. Waterhouse, S. W. C. Loader, S. Garg, D. Svirskis, *Int. J. Pharm.*, 2013,

- 443, 163–168.
- [184] X. Cui, X. Huang, Y. He, L. Dai, S. Wang, Y. Sun, W. Shi, D. Ge, *Synth. Met.*, 2014, **195**, 97–101.
- [185] N. Sheng, T. Ohtsuka, *Prog. Org. Coatings*, 2012, **75**, 59–64.
- [186] A. Srinivasan, P. Ranjani, N. Rajendran, *Electrochim. Acta*, 2013, **88**, 310–321.
- [187] M. Hatami, M. Saremi, R. Naderi, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2015, **25**, 478–485.
- [188] A. D. Forero López, I. L. Lehr, L. I. Brugnoli, S. B. Saidman, *J. Magnes. Alloy.*, 2018, **6**, 15–22.
- [189] N. Ostrowski, B. Lee, N. Enick, B. Carlson, S. Kunjukunju, A. Roy, P. N. Kumta, *Acta Biomater.*, 2013, **9**, 8704–8713.
- [190] H. P. Ding, G. Q. Xin, K. C. Chen, M. Zhang, Q. Liu, J. Hao, H. G. Liu, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2010, **353**, 166–171.
- [191] Z. Q. Cheng, Z. W. Li, J. H. Xu, R. Yao, Z. L. Li, S. Liang, G. L. Cheng, Y. H. Zhou, X. Luo, J. Zhong, *Nanoscale Res. Lett.*, 2019, **14**, 0–6.
- [192] E. Z. Gomaa, *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 2017, **63**, 36–43.
- [193] M. Behravan, A. Hossein Panahi, A. Naghizadeh, M. Ziaee, R. Mahdavi, A. Mirzapour, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **124**, 148–154.
- [194] J. J. Castellano, S. M. Shafii, F. Ko, G. Donate, T. E. Wright, R. J. Mannari, W. G. Payne, D. J. Smith, M. C. Robson, *Int. Wound J.*, 2007, **4**, 114–122.
- [195] J. C. Ontong, S. Paosen, S. Shankar, S. P. Voravuthikunchai, *J. Microbiol. Methods*, 2019, **165**, 105692.
- [196] J. Jiravova, K. B. Tomankova, M. Harvanova, L. Malina, J. Malohlava, L. Luhova, A. Panacek, B. Manisova, H. Kolarova, *Food Chem. Toxicol.*, 2016, **96**, 50–61.
- [197] M. T. Yilmaz, O. Taylan, E. Dertli, , DOI:10.1016/j.lwt.2020.109497.
- [198] M. A. Arenas, J. J. De Damborenea, 2008, **62**, 79–86.
- [199] L. Qu, G. Shi, J. Yuan, G. Han, F. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **561**, 149–156.
- [200] M. B. González, O. V. Quinzani, M. E. Vela, A. A. Rubert, G. Benítez, S. B. Saidman, *Synth. Met.*, 2012, **162**, 1133–1139.
- [201] M. B. González, S. B. Saidman, *Electrochem. commun.*, 2011, **13**, 513–516.
- [202] X. Luo, X. T. Cui, *Electrochem. commun.*, 2009, **11**, 1956–1959.
- [203] M. Maruthapandi, A. Saravanan, J. H. T. Luong, A. Gedanken, *Polymers (Basel)*, , DOI:10.3390/POLYM12061286.
- [204] M. B. González, L. I. Brugnoli, D. O. Flamini, L. M. Quinzani, S. B. Saidman, *Environ. Monit. Assess.*, , DOI:10.1007/s10661-016-5764-7.
- [205] Y. Tian, Z. Li, H. Xu, F. Yang, *Sep. Purif. Technol.*, 2008, **63**, 334–340.
- [206] L. Makhlofi, H. Hammache, B. Saidani, N. Akilal, Y. Maloum, *J. Appl. Electrochem.*, 2000, **30**, 1143–1150.
- [207] V. T. Truong, P. K. Lai, B. T. Moore, R. F. Muscat, M. S. Russo, *Synth. Met.*, 2000, **110**, 7–15.

- [208] N. V. Krstajić, B. N. Grgur, S. M. Jovanović, M. V. Vojnović, *Electrochim. Acta*, 1997, **42**, 1685–1691.
- [209] L. Lei, J. Shi, X. Wang, D. Liu, H. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **376**, 161–171.
- [210] T. Radu, A. Petran, D. Olteanu, I. Baldea, M. Potara, R. Turcu, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **501**, 144267.
- [211] M. Cabrini, S. Lorenzi, D. Coffetti, L. Coppola, T. Pastore, *Buildings*, 2020, **10**, 105.
- [212] G. Gunasekaran, R. Natarajan, N. Palaniswamy, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, 1615–1626.
- [213] T. Hu, H. Shi, T. Wei, F. Liu, S. Fan, E. H. Han, *Corros. Sci.*, 2015, **95**, 152–161.
- [214] H. Tang, Y. Han, T. Wu, W. Tao, X. Jian, Y. Wu, F. Xu, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **400**, 391–404.
- [215] M. Eslami, M. Fedel, G. Speranza, F. Deflorian, N. E. Andersson, C. Zanella, *Electrochim. Acta*, 2017, **255**, 449–462.
- [216] J. Z. Shyu, K. Otto, W. L. H. Watkins, G. W. Graham, R. K. Belitz, H. S. Gandhi, *J. Catal.*, 1988, **114**, 23–33.
- [217] J. Stejskal, M. Trchová, *Conducting polypyrrole nanotubes: a review*, Springer International Publishing, 2018, vol. 72.
- [218] D. Uppalapati, B. J. Boyd, S. Garg, J. Travas-Sejdic, D. Svirskis, *Biomaterials*, 2016, **111**, 149–162.
- [219] B. Parakhonskiy, D. Shchukin, *Langmuir*, 2015, **31**, 9214–9218.
- [220] J. C. Chen, L. M. Li, J. Q. Gao, *Int. J. Pharm.*, 2019, **560**, 92–100.
- [221] N. Antony, P. V. Mohanan, *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, 2019, **19**, 101164.
- [222] N. K. Varde, D. W. Pack, *Expert Opin. Biol. Ther.*, 2004, **4**, 35–51.
- [223] L. Pan, A. Chortos, G. Yu, Y. Wang, S. Isaacson, R. Allen, Y. Shi, R. Dauskardt, Z. Bao, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 1–8.
- [224] S. Sharifi Golru, M. M. Attar, B. Ramezanzadeh, *Prog. Org. Coatings*, 2014, **77**, 1391–1399.
- [225] T. Matsuda, K. B. Kashi, K. Fushimi, V. J. Gelling, *Corros. Sci.*, 2019, **148**, 188–197.
- [226] T. Jin, Y. Wang, H. Yin, X. Hao, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2017, **18**, 4992–5000.
- [227] Y. Zhang, Y. Shao, T. Zhang, G. Meng, F. Wang, *Corros. Sci.*, 2011, **53**, 3747–3755.
- [228] L. Guo, C. Gu, J. Feng, Y. Guo, Y. Jin, J. Tu, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2020, **37**, 9–18.
- [229] H. W. Shi, F. C. Liu, E. H. Han, *Can. Metall. Q.*, 2012, **51**, 485–490.
- [230] L. S. Živković, J. B. Bajat, J. P. Popić, B. V. Jegdić, S. Stevanović, V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coatings*, 2015, **79**, 43–52.
- [231] Z. Mahidashti, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, *Prog. Org. Coatings*, 2018, **114**, 188–200.
- [232] N. Parhizkar, B. Ramezanzadeh, T. Shahrabi, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2018, **64**, 402–419.
- [233] L. Zhu, C. Feng, Y. Cao, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **493**, 889–896.
- [234] W. Zhu, W. Li, S. Mu, N. Fu, Z. Liao, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **405**, 157–168.
- [235] W. Zhu, W. Li, S. Mu, Y. Yang, X. Zuo, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **384**, 333–340.
- [236] A. P. Loperena, I. L. Lehr, S. B. Saidman, *J. Magnes. Alloy.*, 2016, **4**, 278–285.

- [237] Z. Mahidashti, T. Shahrabi, B. Ramezanzadeh, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **390**, 623–632.
- [238] M. Mohseni, M. Mirabedini, M. Hashemi, G. E. Thompson, *Prog. Org. Coatings*, 2006, **57**, 307–313.
- [239] W. Zhu, W. Li, K. Wang, S. Mu, N. Fu, Z. Liao, J. Tian, *J. Adhes.*, 2020, **96**, 565–579.
- [240] R. B. Heimann, *Surf. Coat. Technol.*, 2020, 126521.
- [241] X. Liu, Q. Yang, Z. Li, W. Yuan, Y. Zheng, Z. Cui, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **434**, 1101–1111.
- [242] W. Huang, B. Xu, W. Yang, K. Zhang, Y. Chen, X. Yin, Y. Liu, Z. Ni, F. Pei, *Surf. Coatings Technol.*, 2017, **326**, 270–280.
- [243] H. Sampatirao, S. Amruthaluru, P. Chennampalli, *J. Magnes. Alloy.*, 2021, **9**, 910–926.
- [244] A. Uhart, J. B. Ledeuil, D. Gonbeau, J. C. Dupin, J. P. Bonino, F. Ansart, J. Esteban, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, **390**, 751–759.
- [245] A.J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Keding, *Corr. Sci.* 1991, **32**, 653–663.
- [246] M. Yeganeh, M. Omid, T. Rabizadeh, *Prog. Org. Coatings*, 2019, **126**, 18–27.
- [247] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, *Prog. Org. Coatings*, 2009, **64**, 497–503.
- [248] T. Hu, H. Shi, S. Fan, F. Liu, E. H. Han, *Prog. Org. Coatings*, 2017, **105**, 123–131.
- [249] P. Khodaei, M. Shabani-Nooshabadi, M. Behpour, *Prog. Org. Coatings*, 2019, **136**, 105254.
- [250] L. Guo, C. Gu, J. Feng, Y. Guo, Y. Jin, J. Tu, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2020, **37**, 9–18.
- [251] L. S. Živković, B. V. Jegdić, V. Andrić, K. Y. Rhee, J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coatings*, 2019, **136**, 105219.
- [252] S. Qiu, C. Chen, W. Zheng, W. Li, H. Zhao, L. Wang, *Synth. Met.*, 2017, **229**, 39–46.
- [253] S. Abhijit, P. A. Mahanwar, V. A. Bambole, *Pigment Resin Technol.*, 2013, **42**, 317–325.
- [254] G. Ruhi, H. Bhandari, S. K. Dhawan, *Am. J. Polym. Sci.*, 2015, **5**, 18–27.
- [255] M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. N. Mulik, S. Sen, V. B. Patil, *Soft Nanosci. Lett.*, 2011, **01**, 6–10.
- [256] H. Shi, F. Liu, E. Han, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **124**, 291–297.
- [257] D. Snihrova, S. V. Lamaka, M. F. Montemor, *Electrochim. Acta*, 2012, **83**, 439–447.
- [258] N. Pirhady Tavandashti, S. Molana Almas, E. Esmaeilzadeh, *Prog. Org. Coatings*, 2021, **152**, 106133.
- [259] J. Mardel, S. J. Garcia, P. A. Corrigan, T. Markley, A. E. Hughes, T. H. Muster, D. Lau, T. G. Harvey, A. M. Glenn, P. A. White, S. G. Hardin, C. Luo, X. Zhou, G. E. Thompson, J. M. C. Mol, *Prog. Org. Coatings*, 2011, **70**, 91–101.
- [260] X. Lin, X. Yang, L. Tan, M. Li, X. Wang, Y. Zhang, K. Yang, Z. Hu, J. Qiu, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **288**, 718–726.
- [261] D. Kumar, R. K. Phanden, L. Thakur, *Mater. Today Proc.*, , DOI:10.1016/j.matpr.2020.07.424.
- [262] J. H. Chang, I. W. Hunter, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2010, **1228**, 7–12.
- [263] M. Šišáková, Y. Asaumi, M. Uda, M. Seike, K. Oyama, S. Higashimoto, T. Hirai, Y. Nakamura, S. Fujii, *Polym. J.*, 2020, **52**, 589–599.

- [264] M. Y. Jiang, L. K. Wu, J. M. Hu, J. Q. Zhang, *Corros. Sci.*, 2015, **92**, 118–126.
- [265] S. Dutta, N. Karak, J. P. Saikia, B. K. Konwar, *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 6391–6397.
- [266] O. N. Efimov, *Russ. Chem. Rev.*, 1997, **66**, 443.
- [267] S. Das, K. Bandyopadhyay, M. M. Ghosh, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, 108319.
- [268] C. Garcia-Cabezón, C. Salvo-Comino, C. Garcia-Hernandez, M. L. Rodríguez-Mendez, F. Martín-Pedrosa, *Surf. Coatings Technol.*, 2020, **403**, 126395.
- [269] M. Majumder, A. K. Chakraborty, B. Biswas, A. Chowdhury, B. Mallik, *Synth. Met.*, 2011, **161**, 1390–1399.
- [270] C. N. Lok, C. M. Ho, R. Chen, Q. Y. He, W. Y. Yu, H. Sun, P. K. H. Tam, J. F. Chiu, C. M. Che, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2007, **12**, 527–534.
- [271] Y. Mori, M. Shirokawa, S. Sasaki, *Biocontrol Sci.*, 2018, **23**, 129–132.
- [272] B. Roy, P. Bharali, B. K. Konwar, N. Karak, *Bioresour. Technol.*, 2013, **127**, 175–180.
- [273] M. A. Poletti Papi, F. R. Caetano, M. F. Bergamini, L. H. Marcolino-Junior, *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, **75**, 88–94.
- [274] Y. L. Luo, L. H. Fan, F. Xu, Y. S. Chen, C. H. Zhang, Q. B. Wei, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **120**, 590–597.
- [275] J. Kopecká, M. Mrlík, R. Olejník, D. Kopecký, M. Vršata, J. Prokeš, P. Bober, Z. Morávková, M. Trchová, J. Stejskal, *Sensors (Switzerland)*, DOI:10.3390/s16111917.
- [276] P. Bober, J. Liu, K. S. Mikkonen, P. Ihalainen, M. Pesonen, C. Plumed-Ferrer, A. Von Wright, T. Lindfors, C. Xu, R. M. Latonen, *Biomacromolecules*, 2014, **15**, 3655–3663.
- [277] X. Yang, Y. Lu, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 2484–2487.
- [278] X. Quan, J. Wang, T. Souleyman, W. Cai, S. Zhao, Z. Wang, *Prog. Org. Coatings*, 2018, **124**, 61–70.
- [279] H. Zhou, R. Chen, Q. Liu, J. Liu, J. Yu, C. Wang, M. Zhang, P. Liu, J. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2019, **368**, 261–272.