

Recubrimientos dobles de cerio y epoxi modificados con polipirrol y nanopartículas de plata formados sobre la aleación de Mg AZ91D

Duplex coatings of cerium and epoxy modified with polypyrrole and silver nanoparticles formed onto AZ91D Mg alloy

Ana Paula Loperena¹, Ivana Leticia Lehr¹, María Belén González¹,
Lorena Inés Brugnoni², Silvana Beatriz Saidman¹

¹Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, Bahía Blanca (8000), Buenos Aires, Argentina.

²Instituto de Investigaciones Biológicas y Biomédicas del Sur (INBIOSUR), Departamento de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional del Sur (UNS), San Juan 670, Bahía Blanca (8000), Buenos Aires, Argentina.
e-mail: paula.loperena@uns.edu.ar, ilehr@uns.edu.ar, belen.gonzalez@uns.edu.ar, brugnoni@uns.edu.ar, ssaidman@criba.edu.ar

RESUMEN

Debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad y características mecánicas similares a las del hueso humano, las aleaciones de Mg constituyen una alternativa prometedora como materiales para la fabricación de implantes temporales. Sin embargo, su alta velocidad de degradación en ambiente fisiológico es un impedimento para estas aplicaciones. Con la finalidad de incrementar la resistencia a la corrosión de la aleación de Mg AZ91D en ambiente fisiológico simulado, se generaron recubrimientos dobles de cerio y epoxi modificados. Como primer paso se sintetizó químicamente polipirrol (PPy) modificado con nanopartículas de plata a partir de pirrol (Py), AgNO_3 y $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Se sintetizaron dos tamaños de nanopartículas variando la concentración de AgNO_3 empleada para la síntesis de los polvos. Se verificó que los compuestos tienen propiedades bactericidas contra la bacteria Gram negativa *Escherichia coli* (*E. coli*). A partir de estos resultados, se formó un recubrimiento doble sobre la aleación y éste fue modificado con los polvos sintetizados. El recubrimiento consistió en una primera película base cerio y una segunda película epoxi, a la cual se le adicionó un 1% p/p de los compuestos bactericidas. Análisis electroquímicos como polarizaciones anódicas, curvas de polarización de Tafel, variación del potencial de circuito abierto (PCA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) verificaron que los recubrimientos modificados fueron capaces de proteger al sustrato contra la corrosión en solución fisiológica simulada. A su vez, la adición del compuesto de PPy y plata confiere propiedades antibacteriales al recubrimiento, las cuales fueron evaluadas mediante la técnica de Kirby-Bauer contra la bacteria *E. coli*.

Palabras clave: aleación de Mg AZ91D, epoxi, polipirrol, nanopartículas de plata, propiedades anticorrosivas y antibacteriales.

ABSTRACT

Due to their biocompatibility, biodegradability and mechanical characteristics similar to those of human bone, Mg alloys are a promising alternative as materials for the fabrication of temporary implants. However, its high rate of degradation in a physiological environment prevents their use in these applications. In order to increase the corrosion resistance of the Mg AZ91D alloy in a simulated physiological environment, double cerium and modified epoxy coatings were generated. As a first step, polypyrrole (PPy) modified with silver nanoparticles was chemically synthesized from pyrrole (Py), AgNO_3 and $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Two sizes of nanoparticles were synthesized by varying the concentration of AgNO_3 used for the synthesis of the powders. It was verified that the compounds have bactericidal properties against the Gram negative *Escherichia coli* (*E. coli*). From these results, a duplex coating was formed onto the AZ91D Mg alloy and then it was modified with the synthesized powders. The coating consisted of an inner cerium-based film and an epoxy film on top, 1 wt.% of the bactericidal composites was added to the resin before its application. Electrochemical analysis as anodic polarization, Tafel polarization curves, variation of the open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) verified that the modified coatings were able to protect the alloy against corrosion in simulated physiological solution. The attained protection degree is attributed to the anticorrosive properties of both films and to the presence

of polypyrrole (PPy) in the composite, which contributes to maintain the alloy in the passive state. At the same time, the addition of the composite confers antibacterial properties to the coating, which were evaluated through the Kirby-Bauer technique against bacteria *E. coli*.

Keywords: AZ91D Mg alloy, epoxy, polypyrrole, silver nanoparticles, anticorrosive and antibacterial properties.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el magnesio y sus aleaciones han sido estudiados como alternativas prometedoras para su uso en implantes debido a que son materiales biocompatibles con buenas propiedades mecánicas y una densidad similar a la del hueso humano [1]. En virtud de que son materiales biodegradables, se corroen y disuelven completamente en condiciones fisiológicas, evitando la necesidad de una segunda cirugía para la remoción del implante. Sin embargo, la rápida velocidad de disolución del magnesio y sus aleaciones en condiciones fisiológicas, y el desprendimiento de gas hidrógeno que se produce simultáneamente, conduce a la falla prematura del implante, lo que constituye un impedimento para esta aplicación [2]. Además, luego de la colocación del implante, aparecen riesgos asociados a infección microbiana, la cual sólo puede tratarse mediante la extracción del implante y posterior administración de antibióticos [3]. Con el objetivo de resolver dichas dificultades, se han estudiado recubrimientos que cumplen con la función de mejorar la resistencia a la corrosión del material del implante y a su vez otorgar propiedades antibacteriales al mismo [4, 5].

Varios biomateriales epoxi han sido analizados para aplicaciones biomédicas [6], aunque su empleo como recubrimientos biocompatibles aún no ha sido ampliamente estudiada [7]. Se ha demostrado que la adherencia de películas epoxi a superficies metálicas puede mejorarse mediante un tratamiento previo del sustrato, como por ejemplo la generación de recubrimientos de diversa naturaleza [8]. Dentro de estos pretratamientos del sustrato, se encuentran las películas compuestas por óxidos e hidróxidos de cerio [9, 10]. Además, la modificación de los materiales epoxi mediante la adición de compuestos inhibidores de la corrosión puede mejorar la capacidad protectora del recubrimiento. Por ejemplo, Seniski y col. demostraron que la adición de un compuesto LDH-Zn-Al-NO₂ a una película epoxi incrementa sus propiedades anticorrosivas para AISI 1010 [11].

Por otra parte, el polipirrol (PPy) es un polímero biocompatible, ampliamente empleado en diversas aplicaciones debido a su alta conductividad, estabilidad en el ambiente y relativamente fácil preparación a partir de soluciones acuosas. El polímero ha sido empleado como material protector contra la corrosión de metales [12-14]. Por otra parte, se ha reportado que la adición de compuestos de PPy a recubrimientos epoxi mejora la capacidad protectora del mismo [14, 15].

Por otro lado, existe un gran interés en la síntesis de nanopartículas metálicas con funcionalidad bactericida. Debido a su gran superficie, alta conductividad eléctrica y capacidad electrocatalítica, las nanopartículas de plata (AgNPs) han sido estudiadas intensivamente [16, 17]. Nano-compuestos de plata han sido utilizados como relleno de materiales epoxi con el objetivo de crear materiales con propiedades antibacteriales [18, 19]. Según Mori *et al.* [19] el estudio de las propiedades antibacteriales de las nanopartículas de Ag se debe realizar preferentemente fijando las partículas en materiales adecuados como resinas; los estudios habituales de AgNPs se realizan mediante suspensión de partículas pero esta forma no tiene aplicaciones prácticas.

En el presente trabajo, se estudia la síntesis química de compuestos de PPy y nanopartículas de plata (PPy/AgNPs) y el efecto de su adición a un recubrimiento epoxi en las propiedades anticorrosivas y bactericidas del mismo. De esta forma, un recubrimiento doble compuesto por una primera película base cerio (cuya síntesis fue presentada [20]), y una segunda película epoxi, se formó sobre la aleación de magnesio AZ91D con el objetivo de protegerla contra la corrosión en solución fisiológica simulada (solución de Ringer). Este recubrimiento doble se modificó con dos compuestos PPy/AgNPs que difieren en el tamaño de las nanopartículas de plata.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Los electrodos de trabajo se prepararon a partir de cilindros de la aleación de Mg AZ91D (composición % (p/p)): Al 8,978, Zn 0,6172, Mn 0,2373, Si 0,2987, Cu 0,1189, Ni 0,00256, Fe 0,0176, Ca 0,00164, Zr 0,01154, el resto Mg) que fueron empotrados en soportes cilíndricos de Teflón, dejando un área expuesta de la aleación de 0,07 cm². Antes de cada experiencia, los electrodos fueron pulidos con papel de lija al agua granulada (200-1200) y enjuagados con agua y acetona. Un electrodo de platino se utilizó como contraelec-

trodo y todos los potenciales fueron medidos contra el electrodo de referencia Ag/AgCl_{sat}. El pirrol utilizado fue comprado a Sigma-Aldrich. Los recubrimientos se prepararon con una resina epoxi biocompatible comercial.

2.2 Métodos

Las medidas electroquímicas fueron realizadas utilizando potenciostatos/galvanostatos Autolab PGSTAT 128N y Autolab PGSTAT 204.

Para estudiar la morfología de los polvos, y de los recubrimientos y la composición de los mismos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo EVO 40 XVP (LEO) con un analizador cuantitativo de energía dispersiva de rayos X (EDS) modelo Oxford X-Max y un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca Jeol modelo 100 CX II. La difracción por rayos X (XRD) se llevó a cabo mediante un difractómetro Rigaku modelo D max III C, con una radiación de CuK y un monocromador de grafito.

2.2.1 Preparación de los compuestos

Se prepararon dos compuestos mediante el método de oxidación química a temperatura ambiente. Para el primer compuesto sintetizado (PPyAgNPs1), se prepararon dos soluciones. Por un lado, una solución 0,09 M de Ce(SO₄)₂ y por otra parte, una solución 0,1 M de H₂SO₄ y 0,04 M de AgNO₃. Se adicionó una concentración 0,28 M de pirrol (Py) a la solución ácida mientras se agitaba. Luego, la solución ácida con Py se agregó gota a gota a la solución de sulfato de cerio que se mezclaba mediante ultrasonido, condición que se mantuvo durante 1 h. Luego de transcurrido ese tiempo, se filtró la solución, obteniendo un compuesto sólido. El mismo se secó en estufa a 60 °C durante 6 h y luego fue mortereado, obteniéndose un polvo negro.

El segundo compuesto (PPyAgNPs2) se sintetizó de la misma forma que el primero, con la diferencia de que la concentración de AgNO₃ en la solución ácida fue de 0,12 M.

2.2.2 Formación de los recubrimientos

Como primer película, se electrogeneró sobre la aleación de Mg AZ91D un recubrimiento base cerio (RCe), siguiendo la metodología previamente publicada [20]. Como segunda película, se aplicó un recubrimiento epoxi (Ep) utilizando una plantilla de papel de cobre de 0,07 mm para controlar el espesor del mismo. Este recubrimiento doble se llamará RCe-Ep. Para la formación de los recubrimientos dobles modificados, se adicionó un 1% p/p de los polvos sintetizados al material epoxi antes de ser aplicado sobre la película RCe. La concentración de compuesto añadida se seleccionó en base a estudios previos donde esa cantidad de relleno fue la óptima en relación con las propiedades anticorrosivas de la película Ep. Se nombrará RCe-Ep/PPyAgNPs1 al recubrimiento modificado con el compuesto PPyAgNPs1 y RCe-Ep/PPyAgNPs2 al modificado con el compuesto PPyAgNPs2.

2.2.3 Caracterización y propiedades anticorrosivas

Para la caracterización del polímero modificado se utilizaron técnicas de XRD, TEM y EDS. Los recubrimientos modificados fueron caracterizados mediante SEM y EDS. El comportamiento anticorrosivo fue analizado en solución de Ringer (cuya composición por L es: 8,60 g NaCl, 0,30 g KCl and 0,32 g CaCl₂•2H₂O) a 37 °C mediante técnicas de polarización electroquímica, seguimiento del potencial de circuito abierto (PCA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Las medidas de impedancia se realizaron en un rango de frecuencias de 100 mHz a 100 kHz y una amplitud de señal de 10 mV. El método de Tafel se llevó a cabo polarizando desde potenciales catódicos hacia potenciales anódicos con respecto al PCA a una velocidad de 0,001 V s⁻¹. Los parámetros de corrosión, E_{corr}, i_{corr}, b_a y b_c fueron estimados mediante el método de extrapolación de Tafel. Todos los experimentos se llevaron a cabo luego de alcanzar el estado estacionario. Las mediciones se repitieron cuatro veces para cada recubrimiento estudiado con el fin de garantizar la reproducibilidad de los resultados.

2.2.4 Propiedades antibacteriales

Para la detección de la actividad antimicrobiana se utilizó el método de difusión en agar estandarizado por Kirby-Bauer, 1966 [22].

La cepa empleada en los ensayos fue *Escherichia coli* ATCC 25922 cultivada en Caldo Trypticase Soja (TSB, Biokar Diagnostics) a 35 °C durante 18 h, a una concentración de 10⁷ células/mL, correspondiente a la turbidez del tubo 0,5 de la escala de McFarland.

La técnica de difusión en agar empleada para la evaluación de los recubrimientos modificados con PPyAgNPs se realizó colocando 20 mL de agar Mueller-Hinton (Biokar Diagnostics) en placas de Petri para formar una capa de 4 mm de grosor. En cada placa se diseminó un alícuota de 100 μ L de la cepa; las placas se dejaron en reposo a temperatura ambiente durante 15 min, para permitir la absorción de la suspensión en el agar. Posteriormente, sobre la superficie del agar, se colocaron los electrodos modificados RCE-Ep/PPyAgNPs y se utilizó como muestra control un electrodo con el recubrimiento doble (RCE-Ep). Las placas se incubaron a 35 °C durante 24 h.

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 solución de Ringer. Una vez solidificado el medio de cultivo, se realizaron en el agar pocillos de 5 mm de diámetro con pipetas de vidrio estériles tipo Pasteur. Los pocillos se llenaron con 45 μ L 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.

En ambos casos, el diámetro de la zona de inhibición (zona clara alrededor de cada pocillo) se registró en milímetros con una regla calibrada.

3. RESULTADOS

3.1 Caracterización y propiedades bactericidas de PPyAgNPs

El polvo obtenido mediante la síntesis química fue analizado mediante XRD. En el espectro de la Figura 1 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 [22]. También se puede observar una banda ancha de baja intensidad a $2\theta = 25^\circ$ indicando que el polímero tiene una estructura amorfa, tal como se ha publicado previamente [23].

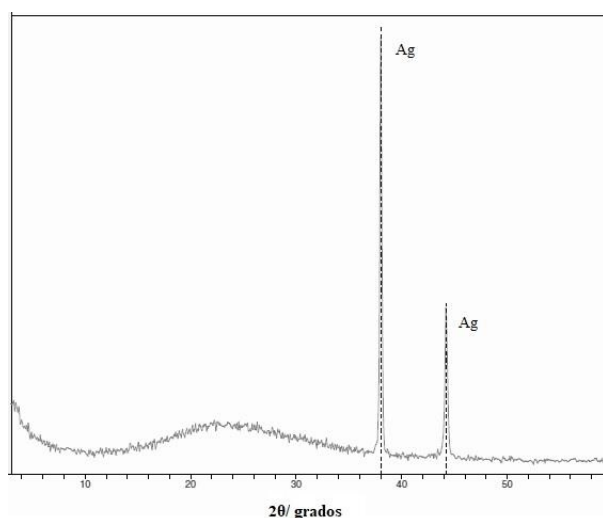


Figura 1. Espectro de rayos X obtenido para el polvo PPyAgNPs1.

Otra técnica que se utilizó para caracterizar los compuestos fue TEM (Figura 2). Las micrografías de ambos polvos muestran al polímero con una morfología globular, típica del PPy, en coexistencia con puntos negros correspondientes a las nanopartículas de Ag. El tamaño medido de nanopartícula se encontró entre 16 y 35 nm para PPyAgNPs1 (2A), mientras que el compuesto PPyAgNPs2 presentó un tamaño entre 98 y 107 nm (2B). De esta manera, es posible obtener un tamaño mayor de AgNPs cuando en la síntesis química se emplea una mayor concentración de AgNO_3 [24].

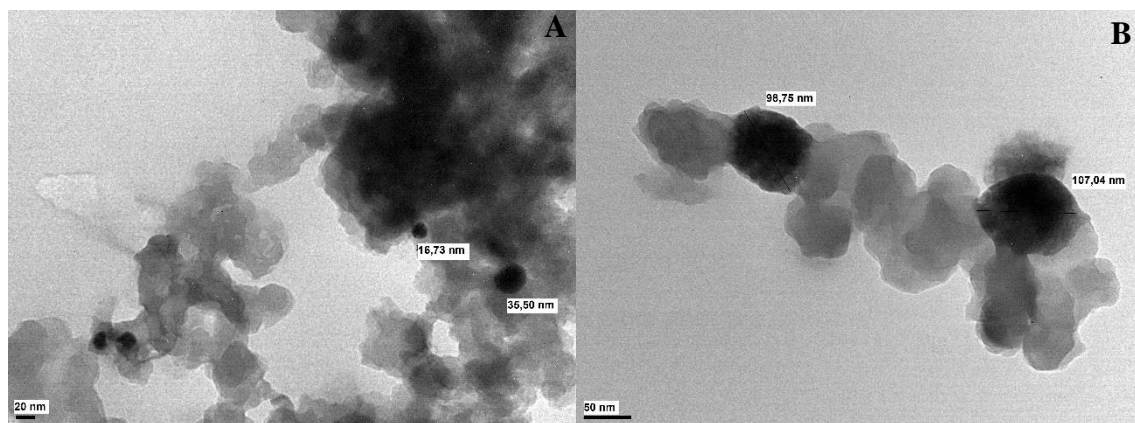


Figura 2. Imagen TEM de los compuestos de PPy sintetizados químicamente: (A) PPyAgNPs1 y (B) PPyAgNPs2.

Por otro lado, los resultados obtenidos al analizar ambos compuestos mediante EDS, confirman la presencia de Ag, Ce y S en ambos polvos (Figura 3). Las señales correspondientes al C y O pertenecen al PPy.

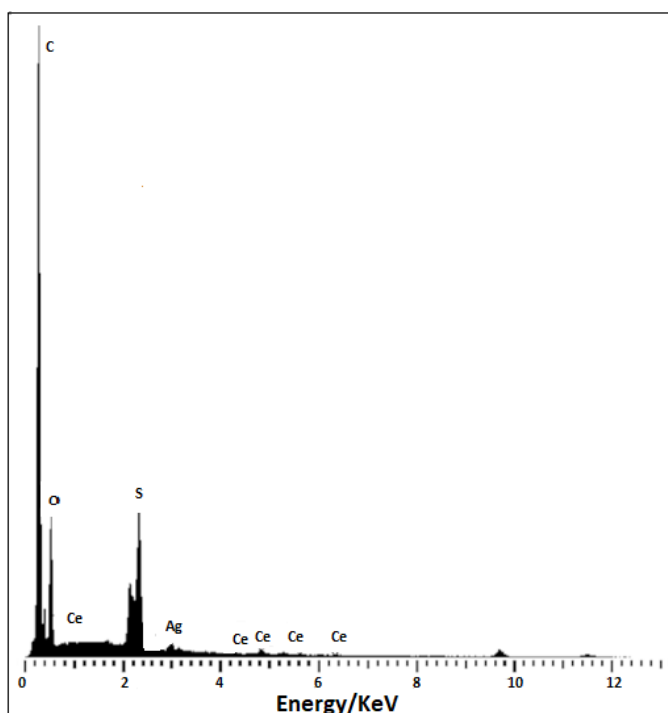


Figura 3. Espectro EDS correspondientes a los polvos de PPy conteniendo las AgNPs.

Los análisis antibacteriales de los polvos demostraron inhibición del crecimiento de la bacteria *E. coli*. Ambos compuestos mostraron un halo de inhibición de 10 mm, lo que indicaría que un aumento del tamaño de las nanopartículas de plata en el compuesto no produce un incremento en la capacidad antibacterial del mismo.

Los compuestos PPyAgNPs fueron sintetizados en presencia de dos oxidantes, $Ce(SO_4)_2$ y $AgNO_3$, por lo que podría considerarse que tanto el ion Ag^+ como el Ce^{4+} se reducen produciéndose las reacciones de oxidación que conducen a la formación del PPy. Sin embargo, existen algunas cuestiones a considerar. Primero, la síntesis de PPy en presencia de nitrato de plata requiere de tiempos largos [25], y en este trabajo la preparación del PPy se realiza en sólo 1 h. Con el objetivo de verificar si la polimerización tiene lugar en presencia de $AgNO_3$, se intentó sintetizar en ausencia de $Ce(SO_4)_2$, luego de 24 h no se obtuvo PPy. Por otro lado, existe una gran diferencia entre los potenciales estándar de reducción de los pares $Ag^+/Ag(0,80 V)$ y $Ce^{4+}/Ce^{3+}(1,64 V)$, indicando la mayor tendencia del cerio a actuar como oxidante. Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, se propone que el principal compuesto oxidante para la polimerización química

del PPy es el sulfato de cerio, síntesis que fue explicada por Omastová *et al.* [26]. Aunque el $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ es necesario para la síntesis del polímero bajo las presentes condiciones experimentales de este trabajo, también tendría lugar la reducción del ion Ag^+ ya que se verificó la presencia de plata metálica.

3.2 Caracterización de los recubrimientos epoxi modificados con PPyAgNPs (RCe-Ep/PPyAgNPs)

3.2.1 Morfología

La Figura 4 muestra micrografías SEM de los recubrimientos formados. Como se puede ver en ambas micrografías, la superficie de la película epoxi es lisa con algunas aglomeraciones de los compuestos PPyAgNPs.

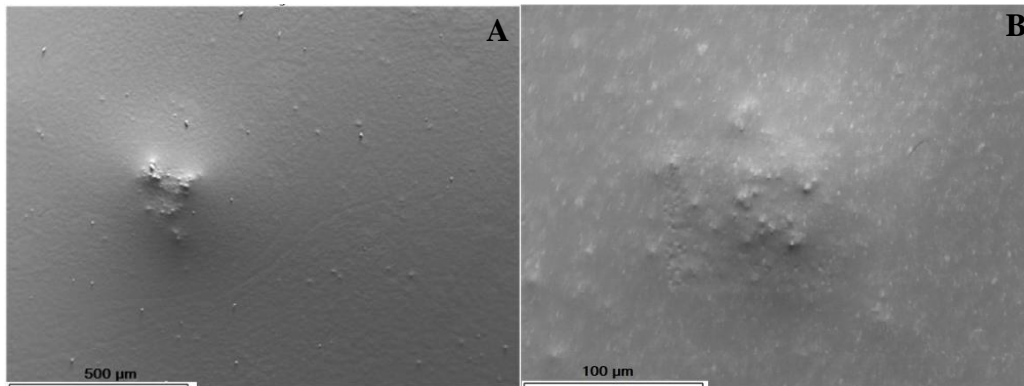


Figura 4. Imagen SEM de los recubrimientos modificados con los compuestos de PPy sintetizados químicamente: (A) RCe-Ep/PPyAgNPs1 y (B) RCe-Ep/PPyAgNPs2.

3.2.2 Evaluación de las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos (RCe-Ep/PPyAgNPs)

La Figura 5 presenta la dependencia del PCA con el tiempo en solución de Ringer para los recubrimientos compuestos RCe-Ep/PPyAgNPs1 y RCe-Ep/PPyAgNPs2. De manera comparativa se muestra la curva para el sustrato sin recubrir (Figura 5, curva a). Las medidas del PCA se emplean para evaluar el grado de protección de la corrosión alcanzado después de cubrir al sustrato. Cuando el recubrimiento no es lo suficientemente protector inevitablemente se alcanza el potencial de corrosión del electrodo metálico (- 1.530 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) en contacto con la solución agresiva. Los valores iniciales del PCA para los recubrimientos epoxi modificados con diferentes PPyAgNPs son similares. Sin embargo el potencial del RCe-Ep/PPyAgNPs2 decrece más rápidamente permaneciendo constante luego de 9 días en - 1,405 V (Figura 5, curva c). Luego de 12 días ambos recubrimientos presentan aún un valor de potencial más noble que el correspondiente al electrodo sin recubrimiento (aproximadamente - 1,415 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$). Estos resultados sugieren que los recubrimientos compuestos obtenidos otorgan una eficiente protección anticorrosiva al sustrato en un medio fisiológico simulado.

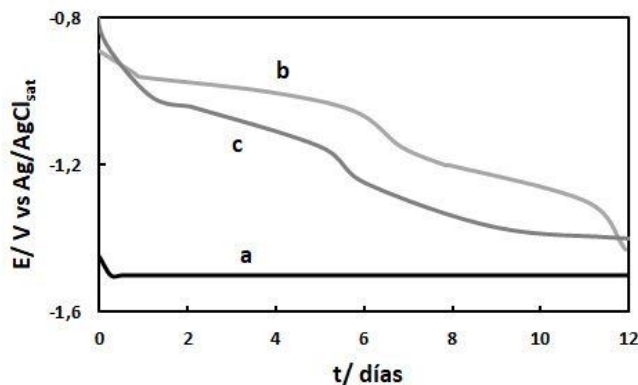


Figura 5. Dependencia del PCA con el tiempo en solución de Ringer para: (a) aleación de Mg AZ91D, (b) aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs1 y (c) aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs2.

Las respuestas a la polarización anódica de los electrodos recubiertos se muestran en la Figura 6A. Mediante la comparación de las curvas de polarización con la correspondiente al sustrato sin recubrir (Figura 6B) es evidente que los RCe-Ep/PPyAgNPs proporcionan una mejora significativa en la resistencia a la corrosión de la aleación de Mg AZ91D. Las curvas correspondientes a los recubrimientos exhiben densidades de corriente de aproximadamente 7 órdenes de magnitud menores comparadas con las obtenidas para el sustrato desnudo (Figura 6A, curvas a y b), lo que indica que la reacción de corrosión de la aleación AZ91D es retardada por la presencia del recubrimiento compuesto. Las muestras se polarizaron hasta 6,0 V sin mostrar signos de degradación.

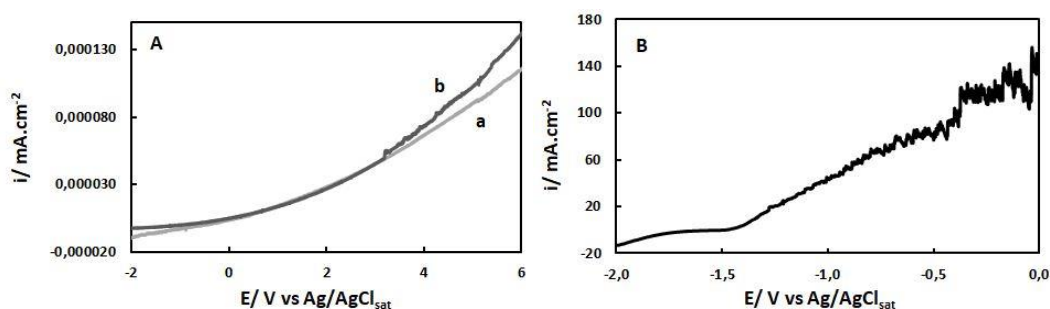


Figura 6. Comportamiento de polarización en solución de Ringer a $0,001\text{Vs}^{-1}$ para: (A) aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs1 (curva a) y aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs2 (curva b) y (B) aleación de Mg AZ91D.

En la Figura 7 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs1 y RCe-Ep/PPyAgNPs2 y para el sustrato sin recubrir en solución de Ringer. La estimación de los parámetros de corrosión (E_{corr}), pendientes de Tafel catódica (β_c) y anódica (β_a), y corriente de corrosión (i_{corr}) se presentan en la Tabla 1. Como se puede apreciar, la presencia de los recubrimientos provoca un desplazamiento anódico del E_{corr} y una disminución de 6 órdenes de magnitud en la densidad de corriente de corrosión.

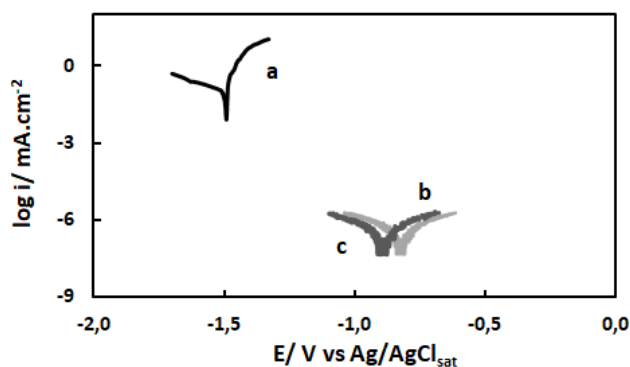


Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas en solución de Ringer para: (a) electrodo sin recubrir, (b) aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs1 y (c) aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs2.

Tabla 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	$E_{corr} / V \text{ vs } Ag/AgCl_{sat}$	$i_{corr} / mA.cm^{-2}$	$\beta_a / V \text{ dec}^{-1}$	$\beta_c / V \text{ dec}^{-1}$
AZ91D	$-1,501 \pm 0,050$	$0,105 \pm 0,005$	0,045	-0,293
RCe-Ep/PPyAgNPs1	$-0,797 \pm 0,008$	$2,832 \times 10^{-7} \pm 1,027 \times 10^{-7}$	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

Para obtener más información sobre la protección anticorrosiva de las muestras tratadas se realizaron estudios mediante EIS del sustrato recubierto con RCe-Ep/PPyAgNPs1 y RCe-Ep/PPyAgNPs2 luego de 3 días (Figuras 8A y B) y 12 días (Figura 8C) de inmersión en solución de Ringer. De manera comparativa se presenta la respuesta de EIS obtenida para el sustrato sin recubrir (Figura 9). El diagrama de Nyquist para el sustrato desnudo muestra dos semicírculos capacitivos y un semicírculo inductivo. Esta respuesta electroquímica es similar a la reportada para la mayoría de las aleaciones de magnesio [27–29]. En el caso de las muestras recubiertas, la ausencia de este semicírculo inductivo en la región de bajas frecuencias es indicativa de una mejor resistencia a la corrosión [30]. En general, se asume que la resistencia a la polarización (R_p) corresponde al diámetro de los semicírculos capacitivos. En el caso de las muestras recubiertas la respuesta presenta un diámetro mayor que el de la muestra sin recubrimiento, lo que indica que los recubrimientos retardan el proceso de disolución del sustrato. Luego de 3 días de inmersión los diagramas obtenidos para los recubrimientos se caracterizan por semicírculos incompletos donde se diferencian entre sí por presentar una impedancia total superior para el recubrimiento epoxi modificado con las partículas de menor tamaño (RCe-Ep/PPyAgNPs1) indicando una eficiencia anticorrosiva superior. Los diagramas de Nyquist obtenidos luego de 12 días de inmersión en solución de Ringer se muestran en la Figura 8C. Si bien el diámetro del semicírculo capacitivo disminuye, para ninguno de los casos aparece el semicírculo inductivo, lo que indica que no ha ocurrido la degradación del sustrato.

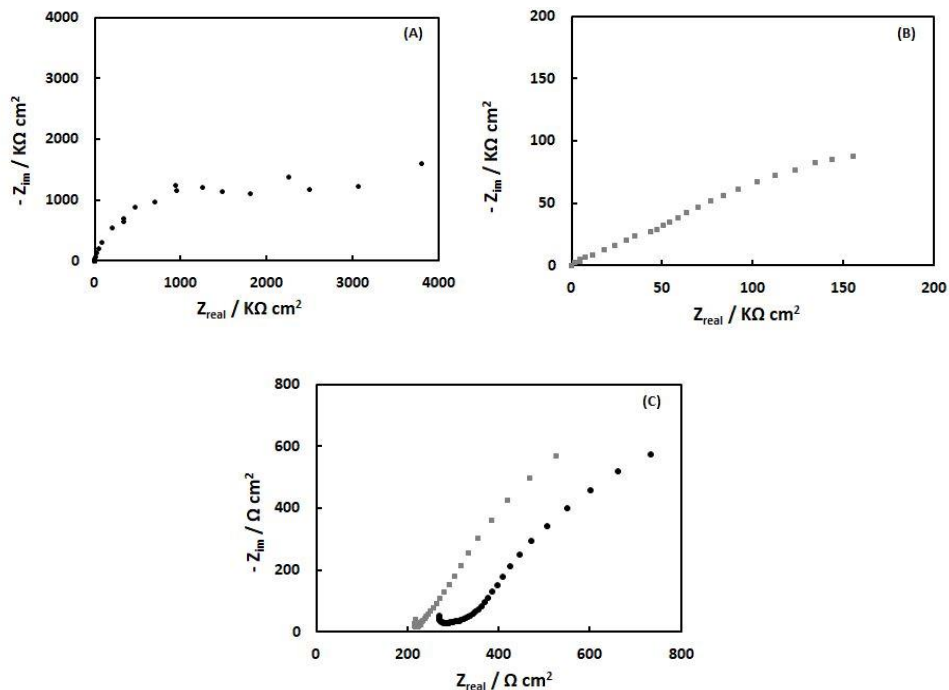


Figura 8. Diagrama de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer luego de: (A) 3 días de inmersión en solución de Ringer para la aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs1, (B) 3 días de inmersión en solución de Ringer para la aleación recubierta con RCe-Ep/PPyAgNPs2 y (C) 12 días de inmersión en Ringer para: (a) RCe-Ep/PPyAgNPs1 y (b) RCe-Ep/PPyAgNPs2.

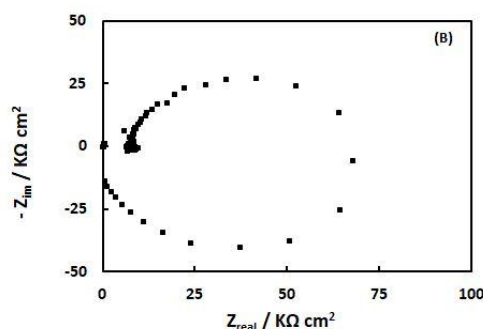


Figura 9. Diagrama de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer luego de 5 min de inmersión para la aleación de Mg AZ91D sin recubrir.

3.2.3 Evaluación de las propiedades antibacteriales de los recubrimientos (RCE-Ep/PPyAgNPs)

El electrodo recubierto con RCE-Ep/PPyAgNPs1 presentó un halo de inhibición de sólo 5 mm, mientras que no se obtuvo respuesta inhibitoria para el recubrimiento RCE-Ep/PPyAgNPs2. Así, el análisis bactericida contra *E. coli* para los recubrimientos modificados no arrojó los resultados esperados ya que como se mencionó anteriormente, los polvos de PPy presentaron un halo de inhibición de 10 mm, independientemente del tamaño de la NP.

4. DISCUSIÓN

Aunque ambos recubrimientos dobles modificados protegen al sustrato contra la corrosión en solución de Ringer, el RCE-Ep/PPyAgNPs1 presenta las mejores propiedades anticorrosivas. La eficiencia anticorrosiva de los recubrimientos se atribuye a varias razones. En principio, la película inferior, RCE, contribuye a proteger la aleación contra la corrosión a través de la formación de quelatos insolubles [20]. Además, esta película base cerio cumple la función de mejorar la adherencia entre el recubrimiento epoxi y el sustrato [10, 31], lo que es esencial en la protección anticorrosiva de este tipo de recubrimientos [31]. Por otro lado, es sabido que las películas epoxi actúan como barrera, evitando el contacto entre los iones agresivos y la superficie del sustrato [32]. Por último, la adición de los compuestos sintetizados juega también un papel importante en las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos. El PPy como material anticorrosivo ha sido ampliamente estudiado, se conoce que actúa como pasivante de las superficies metálicas debido a su naturaleza oxidante [15].

Agregar el compuesto PPyAgNPs1 al recubrimiento doble otorga propiedades antibacteriales al mismo. Sin embargo, el grado de inhibición obtenido no es lo suficientemente alto. Cuando el recubrimiento doble se modifica con el compuesto PPyAgNPs2 no se obtienen propiedades bactericidas. Estos resultados podrían deberse a que la mayoría de las nanopartículas se encuentran cubiertas por la resina epoxi, lo que impide la posibilidad de tomar contacto con las bacterias en el test de Kirby-Bauer [21]. Mori *et al.* [19] 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, cuando las AgNPs se utilizan como relleno de matrices poliméricas tienden a aglomerarse debido a su gran área superficial, lo que causa una disminución importante en su capacidad antibacterial [19].

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede afirmar que un estudio más amplio enfocado en lograr que las nanopartículas de plata se dispersen mejor en la matriz epoxi evitando su aglomeración y procurando que tomen mayor contacto con el medio sería prometedor en la obtención de recubrimientos dobles con excelentes propiedades anticorrosivas y bactericidas para la aleación de magnesio AZ91D.

5. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se obtuvieron resultados preliminares acerca de la formación de recubrimientos epoxi modificados sobre la aleación de magnesio AZ91D. Estos recubrimientos le confieren al material propiedades anticorrosivas en solución de Ringer, como así también propiedades antibacteriales. Esto se consiguió formando una primera película base cerio, RCE, sobre la cual se aplicó un recubrimiento epoxi modificado con compuestos PPyAgNPs. La síntesis de compuestos PPyAgNPs con diferentes tamaños de nanopartículas de Ag se logró empleando $Ce(SO_4)_2$ como oxidante y diferentes cantidades de $AgNO_3$ durante la polimeriza-

ción. Se verificó que los polvos poseen propiedades antibacteriales, aunque el efecto bactericida se ve disminuido en los recubrimientos formados. 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.

6. AGRADECIMIENTOS

Al aporte financiero realizado por la Secretaría de Ciencia y Técnica - UNS (PGI 24/M159), por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica -ANPCYT (PICT-2015-0726) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET (PIP-112-201101-00055).

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BAIRAGI, D., MANDAL, S. “A comprehensive review on biocompatible Mg-based alloys as temporary orthopaedic implants: Current status, challenges, and future prospects,” *Journal of Magnesium and Alloys*, Oct. 2021.
- [2] UPPAL, G., THAKUR, A., CHAUHAN, A., *et al.*, “Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration – A review,” *Journal of Magnesium and Alloys*, In Press, 2021.
- [3] RAHIM, M.I., BABBAR, A., LIENENKLAUS, S., *et al.*, “Degradable magnesium implant-associated infections by bacterial biofilms induce robust localized and systemic inflammatory reactions in a mouse model,” *Biomedical Materials (Bristol)*, v.12, no. 5, 2017.
- [4] SARIAN, M.N., *et al.*, “Potential bioactive coating system for high-performance absorbable magnesium bone implants,” *Bioactive Materials*, v.12, no. October 2021, pp. 42–63, 2021.
- [5] ZOU, Y.H. *et al.*, “Corrosion resistance and antibacterial activity of zinc-loaded montmorillonite coatings on biodegradable magnesium alloy AZ31,” *Acta Biomaterialia*, v.98, pp. 196–214, 2019.
- [6] DUTTA, S., KARAK, N., SAIKIA, J.P., *et al.*, “Biocompatible epoxy modified bio-based polyurethane nanocomposites: Mechanical property, cytotoxicity and biodegradation,” *Bioresource Technology*, v.100, no. 24, pp. 6391–6397, 2009.
- [7] BOBBY, S., SAMAD, M.A. *Chapter 5. Epoxy composites in biomedical engineering*. Elsevier Inc., 2019.
- [8] ZHU, W., LI, W., MU, S., *et al.*, “The adhesion performance of epoxy coating on AA6063 treated in Ti/Zr/V based solution,” *Applied Surface Science*, v.384, pp. 333–340, 2016.
- [9] VAKILI, H., RAMEZANZADEH, B., AMINI, R. “The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings,” *Corrosion Science*, v.94, pp. 466–475, 2015.
- [10] PARHIZKAR, N., RAMEZANZADEH, B., SHAHRABI, T. “The epoxy coating interfacial adhesion and corrosion protection properties enhancement through deposition of cerium oxide nanofilm modified by graphene oxide,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.64, pp. 402–419, 2018.
- [11] SENISKI, A., DE OLIVEIRA, T.A., PORTELLA, K.F., *et al.*, “Estudo do desempenho do aço carbono AISI 1010 sob o efeito de barreira de revestimento epóxi/HDL-Zn-Al-NO₂- como inibidor de corrosão, via espectroscopia de impedância eletroquímica,” *Matéria (Rio de Janeiro)*, v.25, no. 2, 2020.
- [12] EFIMOV, O.N., CHEM, R. “Related content Polypyrrole : a conducting polymer ; its synthesis , properties and applications Polypyrrole : a conducting polymer ; its synthesis , properties and applications,” 1997.
- [13] SAUGO, M., FLAMINI, D.O., SAIDMAN, S.B. “Formación electroquímica de películas de polipirrol sobre Nitinol a partir de soluciones de ácido sulfosuccínico,” *Matéria (Rio de Janeiro)*, v.23, no. 2, pp. 1–9, 2018.
- [14] ABHIJIT, S., MAHANWAR, P.A., BAMBOLE, V.A. “Effect of polypyrrole on the properties of conventional epoxy coatings,” *Pigment and Resin Technology*, v.42, no. 5, pp. 317–325, 2013.
- [15] RUHI, G., BHANDARI, H., DHAWAN, S.K. “Corrosion Resistant Polypyrrole / Flyash Composite Coatings Designed for Mild Steel Substrate,” *American journal of polymer science*, v.5, no. 1A, pp. 18–27, 2015.
- [16] MAJUMDER, M., CHAKRABORTY, A.K., BISWAS, B., *et al.*, “Indication of formation of charge density waves in silver nanoparticles dispersed poly(methyl methacrylate) thin films,” *Synthetic Metals*, v.161, no. 13–14, pp. 1390–1399, 2011.
- [17] LOK, C.N. *et al.*, “Silver nanoparticles: Partial oxidation and antibacterial activities,” *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v.12, no. 4, pp. 527–534, 2007.
- [18] ROY, B., P. BHARALI, B. K. KONWAR, N. KARAK, “Silver-embedded modified hyperbranched epoxy/clay nanocomposites as antibacterial materials,” *Bioresource Technology*, v.127, pp. 175–180, 2013.
- [19] MORI, Y., SHIROKAWA, M., SASAKI, S. “Antibacterial activity of epoxy resins mixed with polyelectrolyte/silver nanoparticle composite filler,” *Biocontrol Science*, v.23, no. 3, pp. 129–132, 2018.
- [20] LOPERENA, A.P., LEHR, I.L., SAIDMAN, S.B. “Formation of a cerium conversion coating on magnesium alloy

using ascorbic acid as additive. Characterisation and anticorrosive properties of the formed films,” *Journal of Magnesium and Alloys*, v.4, no. 4, pp. 278–285, 2016.

[21] BAUER, A.W., KIRBY, M.M., SHERRIS, J.C. *et al.* “Technical section,” 1996.

[22] POLETTI PAPI, M.A., CAETANO, F.R., BERGAMINI, M.F., *et al.*, “Facile synthesis of a silver nanoparticles/polypyrrole nanocomposite for non-enzymatic glucose determination,” *Materials Science and Engineering C*, v.75, pp. 88–94, 2017.

[23] LUO, Y.L., FAN, L.H., XU, F. *et al.*, “Synthesis and characterization of Fe₃O₄/PPy/P(MAA-co-AAm) trilayered composite microspheres with electric, magnetic and pH response characteristics,” *Materials Chemistry and Physics*, v.120, no. 2–3, pp. 590–597, 2010.

[24] BOBER, P., *et al.*, “Biocomposites of Nanofibrillated cellulose, polypyrrole, and silver nanoparticles with electroconductive and antimicrobial properties,” *Biomacromolecules*, v.15, no. 10, pp. 3655–3663, 2014.

[25] YANG, X., LU, Y. “Preparation of polypyrrole-coated silver nanoparticles by one-step UV-induced polymerization,” *Materials Letters*, v.59, no. 19–20, pp. 2484–2487, 2005.

[26] OMASTOVÁ, M., *et al.*, “Polypyrrole and polyaniline prepared with cerium(IV) sulfate oxidant,” *Synthetic Metals*, v.160, no. 7–8, pp. 701–707, 2010.

[27] ISHIZAKI, T., MASUDA, Y., TESHIMA, K. “Composite film formed on magnesium alloy AZ31 by chemical conversion from molybdate/phosphate/fluorinate aqueous solution toward corrosion protection,” *Surface and Coatings Technology*, v.217, pp. 76–83, 2013.

[28] SRINIVASAN, A., BLAWERT, C., HUANG, Y., *et al.*, “Corrosion behavior of Mg-Gd-Zn based alloys in aqueous NaCl solution,” *Journal of Magnesium and Alloys*, v.2, no. 3, pp. 245–256, 2014.

[29] KING, A.D., BIRBILIS, N., SCULLY, J.R. “Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; A combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study,” *Electrochimica Acta*, v.121, pp. 394–406, 2014.

[30] SONG, G., ATRENS, A., WU, X., *et al.* “Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride,” *Corrosion Science*, v.40, no. 10, pp. 1769–1791, 1998.

[31] MAHIDASHTI, Z., SHAHRABI, T., RAMEZANZADEH, B. “The role of post-treatment of an ecofriendly cerium nanostructure Conversion coating by green corrosion inhibitor on the adhesion and corrosion protection properties of the epoxy coating,” *Progress in Organic Coatings*, v.114, no. July 2017, pp. 19–32, 2018.

[32] ZHOU, H., *et al.*, “Fabrication of ZnO/epoxy resin superhydrophobic coating on AZ31 magnesium alloy,” *Chemical Engineering Journal*, v.368, no. January, pp. 261–272, 2019.

ORCID

Ana Paula Loperena

<https://orcid.org/0000-0003-1310-184X>

Ivana Leticia Lehr

<https://orcid.org/0000-0002-4390-9009>

María Belén González

<https://orcid.org/0000-0001-6187-7912>

Lorena Inés Brugnani

<https://orcid.org/0000-0002-3008-1388>

Silvana Beatriz Saidman

<https://orcid.org/0000-0002-4692-3631>