



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

GRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN DE
ESPUMAS DE MAGNESIO CON APLICACIONES
BIOMÉDICAS

Autor: El Ouardi, Youssef

Director: Cases Iborra, Francisco Javier

Cotutores: Javier Fernández Sáez y Bonastre Cano, José Antonio

2017/2018

Índice

Agradecimientos	5
Resumen	6
Resum	6
Abstract	7
1. Introducción	8
2. Hipótesis de trabajo	9
3. Objetivos	9
4. Equipos instrumentales	10
4.1. Microscopía electroquímica de barrido (SECM)	10
4.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)	10
4.3. Potenciostato/Galvanostato	11
4.4. Microscopio estereoscópico	12
4.5. Plasma	12
5. Técnicas analíticas	14
5.1. Voltamperometría de barrido lineal (LSV)	15
5.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	15
5.3. Curva de polarización TAFEL	16
5.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)	17
5.5. Espectroscopia de rayos-x de energía dispersiva (EDX)	18

5.6. Microscopia electroquímica de barrido (SECM)	19
6. Metodología experimental	20
6.1. Tratamiento químico	20
6.1.1. Pretratamiento del electrodo de Mg	21
6.1.2. Recubrimiento superficial con oxido de grafeno	22
6.1.3. Reducción del GO a RGO	23
6.2. Tratamiento Electroquímico	23
7. Resultados	24
7.1. Resistencia a la polarización (Rp)	24
7.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	26
7.2.1. Tabla de datos	28
7.3. Curva de polarización TAFEL	30
7.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)	31
7.5. Espectroscopia de rayos-x de energía dispersiva (EDX)	33
7.5.1. Tabla de datos	38
7.6. Microscopia electroquímica de barrido (SECM)	38
7.7. Microscopio estereoscópico	40
8. Estudio económico	40
8.1. Coste de equipos	41
8.2. Costes de producción	42
9. Conclusiones	43
10. Líneas futuras de investigación	43

Agradecimientos

Dedico estas palabras a mis padres y a mis hermanos que me dirigieron desde que abrí los ojos en este mundo y me apoyaron en todas las decisiones que he ido tomando, gracias por hacerme la persona que soy.

A mis amigos por su ayuda tanto académica como emocional durante estos cuatro años, especialmente a Iván Domínguez Candela.

Por último, agradecer a todos los profesores por formarnos como ingenieros y como personas, en especial a Francisco Javier Cases Iborra, una maravillosa persona, un profesor entregado a sus alumnos. Gracias por todo el esfuerzo realizado en hacernos comprender y entender la materia, y por los consejos y directrices en la realización de esta investigación.

Resumen

Las espumas de magnesio presentan unas características que las hacen atractivas para su aplicación en la regeneración de tejido vivo. Sin embargo, se corroen fácilmente en el medio fisiológico, por ello, se busca la modificación superficial de estas espumas que les permita mantener su atractivo bioquímico o incluso mejorarlo y también obtener una mayor resistencia frente a la corrosión.

En este trabajo se ha optado por el óxido de grafeno reducido (rGO), ya que este presenta unas buenas propiedades físicas y químicas, entre ellas, una buena resistencia frente a la corrosión, electroactividad, biocompatibilidad y mejora del crecimiento de tejidos, lo que lo hace ideal para la aplicación en la implantología biomédica.

Hemos trabajado sobre discos de magnesio de 0.28 cm^2 , que hemos recubierto de rGO de forma electroquímica, química y física, los tratamientos fueron:

- Tratamiento electroquímico mediante GO 3g/l en una solución de LiClO_4 0.1 M potencioestáticamente.
- Tratamiento químico mediante ditionito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 50 mM.
- Tratamiento con plasma seguido de un tratamiento químico.

Palabras clave: Óxido de grafeno reducido, corrosión, espumas de magnesio, aplicaciones biomédicas

Resum

Les bromeres de magnesi presenten unes característiques que les fan atractives per a la sua aplicació en la regeneració de teixit viu. No obstant això, es corroïxen fàcilment en el mig fisiològic, per això, es busca la modificació superficial d'estes escumes que el permeti mantindre el seu atractiu bioquímic o inclús millorar-hoi també obtindre una mahor resistència enfront de la corrosió.

En aquest treball s'ha optat per l'oxid de grafeno reduït (rGO), ja que aquest presenta unes bones propietats físiques i químiques, entre elles, una bona resisència a la crrosió, electroactivitat, biocompatibilitat i millora del creixement de teixits, característiques ideals per a l'aplicació a la implantologia biomèdica.

Hem treballat amb discos de magnesi de 0.28 cm^2 , que hem recobert de rGO de manera electroquímica, química i física, el tractaments van ser:

- Tractament electroquímic per mitjà de GO 3g/l en una solució de LiClO_4 0.1 M potenciostàticament.
- Tractament químic per mitjà de ditionito sòdic ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 50 mM.
- Tractament amb plasma seguit d'un tractament químic.

Paraules clau: Oxid de grafeno reduït, corrosió, escumes de magnesi, aplicacions biomèdiques

Abstract

Magnesium foams have characteristics that make them attractive for their application in living tissue regeneration. However, they are easily corroded in the physiological environment, therefore, it is sought the superficial modification of these foams that allow them to maintain their attractive biochemical or even improve it and also to obtain a greater resistance against the corrosion.

This work has opted for reduced graphene oxide (rGO), because of his good physical and chemical properties, among them, a good resistance against corrosion, electroactivity, biocompatibility and improvement of tissue growth. Ideal characteristic for its application in biomedical implantology.

We have worked on disks of magnesium of 0.28cm^2 , that we have covered of rGO in electrochemical, chemical and physical form, the treatments were:

- Electrochemical treatment using GO 3 g/l in a solution of LiClO_4 0.1 M potentiostatically.
- Chemical treatment using sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 50 mM.
- Treatment with plasma followed by a chemical treatment.

Keywords: Reduced graphene oxide, corrosion, magnesium foams, biomedical applications

1. Introducción

Las espumas de magnesio presentan buenas propiedades mecánicas, además de su buena biocompatibilidad y la facilidad de degradación en medio biológico, debido a estas características está atrayendo un interés creciente.

La estructura porosa de las espumas permiten el crecimiento de tejido a través de estas y la regeneración de tejido óseo, actuando como soporte. Con el fin de que puedan ser aplicables en la ingeniería de tejido, las espumas de magnesio (Mg) deben de presentar; buenas propiedades mecánicas, una estructura porosa adecuada variable para cada caso y una velocidad de disolución moderada en el medio biológico.

Otros materiales se han utilizado debido a que el cuerpo tolera su presencia sin que el sistema inmunitario presente reacciones alérgicas, estos son como por ejemplo, el titanio y la cerámica. No han sido usadas solo por su biocompatibilidad sino también por las buenas cualidades mecánicas y una constante elástica baja parecida a la del hueso humano, que reduce el índice de desgaste de los huesos.

Este trabajo de investigación, se centra en la mejora de las propiedades superficiales y la protección de las espumas de magnesio frente a la corrosión recubriéndolas con óxido de grafeno reducido (RGO). Para ello, se han utilizado métodos de recubrimiento electroquímicos, químicos y mediante el uso de plasma.

El óxido de grafeno se ha utilizado en varias aplicaciones biotecnológicas, por su gran área superficial, biocompatibilidad, propiedades mecánicas buenas y un comportamiento en soluciones acuosas deseable, cosa que nos impulsa a desarrollar este material para su aplicación biomédica.

Este trabajo surge junto a la beca de colaboración del proyecto propuesto por el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, con el título de *MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES CON RECUBRIMIENTOS DE GRAFENO*.

Las muestras de espumas de magnesio recubiertas con rGO por nuestro grupo, serán sometidas a, experimentos de biocompatibilidad "in vitro", estudio de microscopía óptica y electrónica, estudio del poder bactericida activo y pasivo. Ya que se podrían utilizar bactericidas activos (fármacos introducidos en los poros del material) o pasivos (aprovechando el poder bactericida del grafeno y del óxido de grafeno) y finalmente estudios controlados de estabilidad del material en los medios de cultivo. Estos estudios se llevarán a cabo gracias a la colaboración con investigadores del Hospital "La Fe" de Valencia dentro de la convocatoria INBIO 2018 patrocinada por la UPV y el Hospital "La Fe".

Cabe mencionar que a raíz de esta investigación se prepara la publicación de un artículo científico en la revista especializada "Corrosion Science", recopilando los datos de mayor interés obtenidos en el presente trabajo.

2. Hipótesis de trabajo

En base a las ventajas que presentan las espumas de Mg con respecto a su aplicación en la implantología biomédica, se procede en la presente investigación partiendo de las siguientes hipótesis de trabajo:

- La posibilidad de modificación superficial de las espumas de Mg mediante recubrimiento de grafeno para mejorar su estabilidad en las condiciones de trabajo.
- La mejora de la viabilidad económica y estabilidad del recubrimiento obtenido de la reducción de óxido de grafeno
- Las espumas de Mg pueden ser aplicadas en la regeneración de tejidos en la biomedicina
- Las espumas de Mg obtenidas mediante el método de replicación [16] son más resistentes a la corrosión que las fabricadas por otros métodos.

3. Objetivos

Los objetivos generales del trabajo son el desarrollo de espumas de base magnesio mejoradas superficialmente y mejorar su comportamiento frente a la corrosión, con fin de ser aplicadas en el campo de la biomedicina (implantología biomédica).

El recubrimiento superficial consistirá en óxido de grafeno reducido, obtenido mediante la reducción de óxido de grafeno con técnicas químicas y electroquímicas. El material desarrollado se caracterizará mediante las siguientes técnicas:

- Caracterización electroquímica: Resistencia a la polarización, Tafel, Espectroscopia de impedancia electroquímica y Espectroscopia electroquímica de barrido.
- Caracterización morfológica: Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).
- Caracterización química: Espectroscopia de rayos-x de energía dispersiva (EDX).

4. Equipos instrumentales

Tanto para la síntesis como la caracterización del electrodo de magnesio, recubierto superficialmente de óxido de grafeno reducido, se han utilizado una serie de material instrumental y técnicas experimentales. En este apartado introduciremos los equipos utilizados en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

4.1. Microscopía electroquímica de barrido (SECM)

El sensor de SECM es un ultramicroelectrodo conectado a un motor o posicionador, con desplazamiento en los tres ejes, permitiendo el movimiento relativo a la interfase en estudio. El sistema instrumental está formado por cuatro partes [Figura 1](#): una celda de medida (formada por el ultramicroelectrodo, electrodo de referencia, contraelectrodo y muestra), un bipotenciostato, un dispositivo de movimiento del microelectrodo y un ordenador que controla todas las partes y registra los valores medidos.

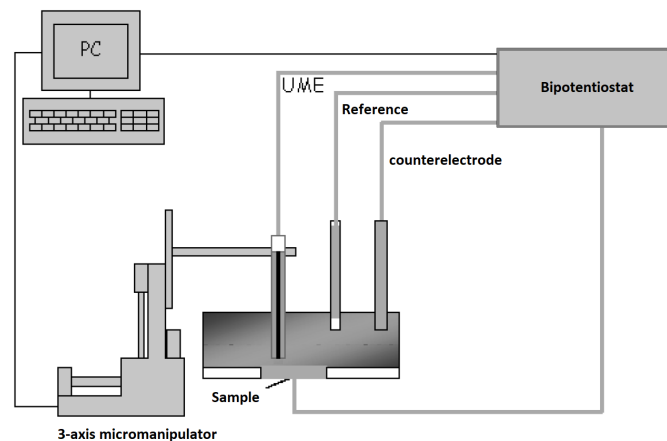


Figura 1: Esquema del dispositivo experimental SECM

4.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un instrumento capaz de ofrecer una gran cantidad de información de la superficie de las muestras. Este equipo al contrario del SEM, permite la obtención de una mayor resolución y trabajar en

un rango de potenciales muy bajo (0.02 - 5 KV), esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y evitar daños en muestras sensibles al haz de electrones.

El equipo cuenta con varios detectores, en el presente trabajo se ha utilizado el detector de electrones secundarios y el detector de electrones retrodispersados.

En la [Figura 2](#) se puede ver el equipo empleado en la observación de la topografía superficial de la muestra es un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo ZEISS ULTRA 55.

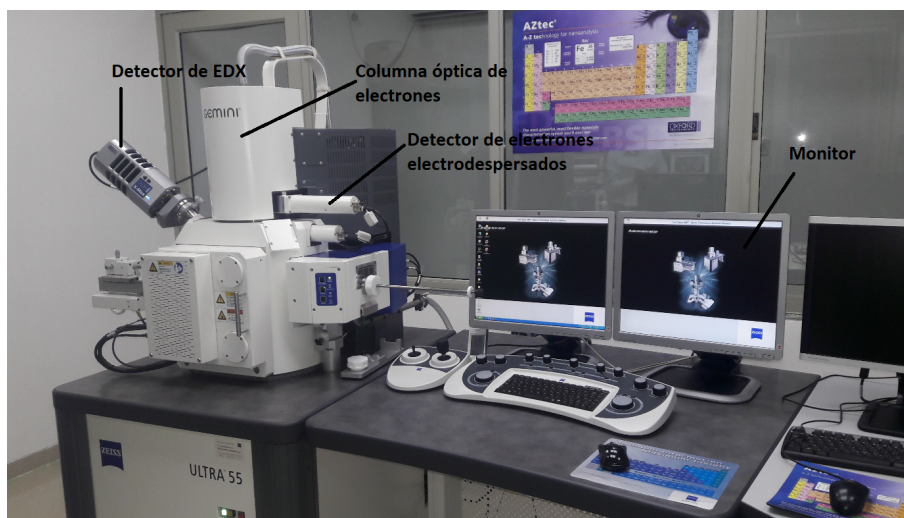


Figura 2: Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ZEISS ULTRA 55

4.3. Potenciostato/Galvanostato

El equipo se utiliza para la pasivación electroquímica del electrodo y para su caracterización frente a la corrosión mediante una serie de técnicas, como la espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando el programa informático *Frequency Response Analysis* (FRA) o el TAFEL con el programa informático *General Purpose Electrochemical System* (GPES).

El modelo del equipo es el PGSTAT30 que se puede ver la figura [Figura 3](#).



Figura 3: Potenciostato/galvanostato Autolab modelo PGSTAT30.

4.4. Microscopio estereoscópico

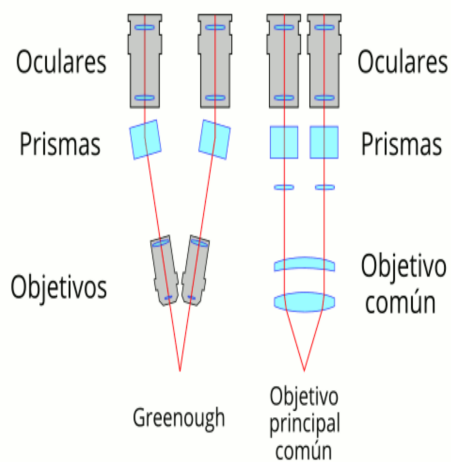
El microscopio estereoscópico es un instrumento óptico binocular que permite la captura de imágenes a distintos enfoques para su posterior composición en una imagen tridimensional. La iluminación es un factor clave para poder observar las muestras especialmente las opacas, con ese fin el estereomicroscopio cuenta con una iluminación LED con un regulador de intensidad para que las muestras queden perfectamente iluminadas. El esquema se muestra en la [Figura 4\(a\)](#).

El equipo con el que contamos para la observación de los especímenes es un Microscopio Estereoscópico ZEISS Discovery, V8 el cual se muestra en la [Figura 4\(b\)](#).

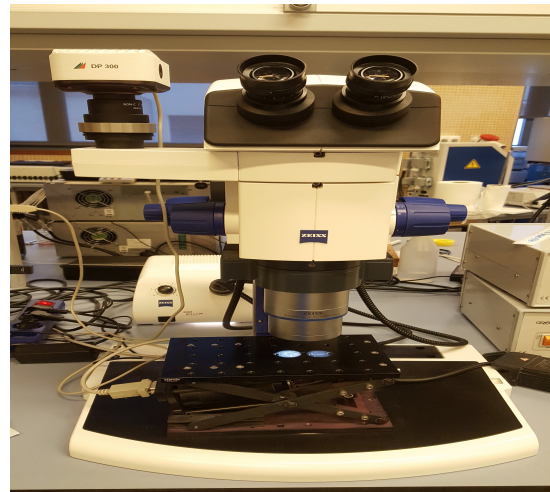
4.5. Plasma

El plasma es el cuarto estado de agregación de la materia, se consigue mediante la aportación de energía adicional para ionizar la materia en estado gaseoso, la ionización se consigue mediante una descarga eléctrica, calentar el gas o la aplicación de un fuerte campo electromagnético.

El tratamiento con plasma permite la modificación de las propiedades superficiales de la muestra, como puede ser la tensión superficial, en principio el plasma puede mejorar la adhesión entre la superficie tratada y el recubrimiento.



(a) Esquemas del Microscopio estereoscópico



(b) Estereoscopio ZEISS Discovery, V8

Figura 4: Microscopio estereoscópico

El plasma se caracteriza por una alta inestabilidad y energía, en el presente trabajo se utiliza un equipo de plasma atmosférico, *Plasmacreat Openair* de la [Figura 5](#), compuesto por las siguientes partes:

- Tobera rotatoria del tipo RD1004

Para que el plasma tenga un ángulo de salida más grande, las toberas se ponen en rotación a 2400 r.p.m. entre un rotor y un estator se genera el plasma debido a una alta tensión, el plasma es expulsado hacia fuera por el gas de trabajo.

Para evitar un tratamiento agresivo la tobera debe de estar siempre a una distancia superior a 5 mm de la muestra a tratar.

- Generador FG3001

El generador facilita la tensión necesaria para los transformadores, además de las funciones de mando, control de aire comprimido y presión, módulo de PARO y EMERGENCIA, etc. El generador de plasma opera con una potencia de 1KW.

- Mesa de movimiento

Es una plataforma móvil en donde se fija la muestra a tratar, este soporte tiene una velocidad de movimiento regulable que nos permite aumentar o disminuir la agresividad del tratamiento junto con la distancia de la muestra con respecto a la tobera giratoria.

- Regulador de presión

La presión de aire necesaria para el correcto funcionamiento del equipo ronda entre los 5 y 10 bar. Una presión insuficiente conduce a un sobrecalentamiento de los componentes internos de la tobera al no ser el plasma expulsado hacia fuera, así mismo, una presión excesiva sopla el plasma con gran fuerza generando un efecto nulo o reducido sobre el material tratado.

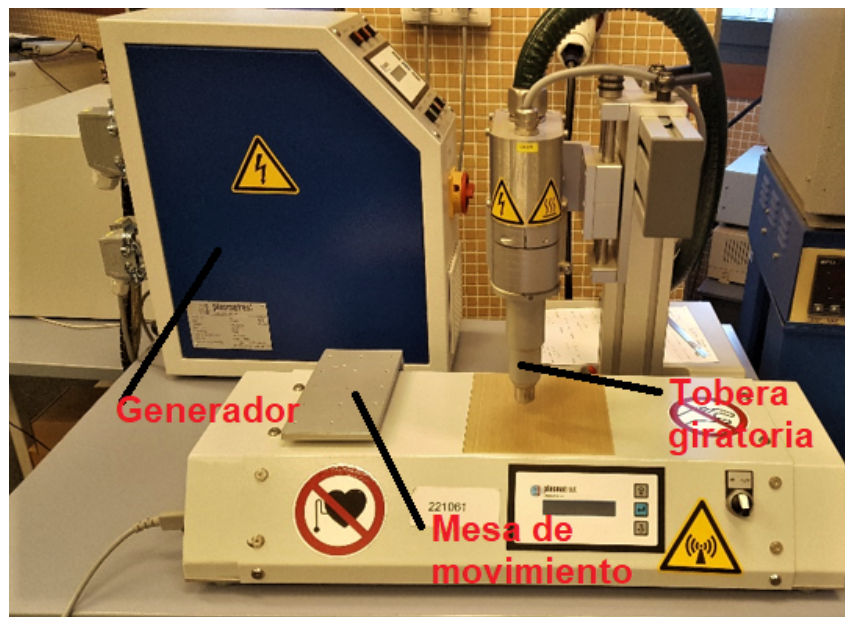


Figura 5: Equipo de Plasma *Plasmacreat Openair*

5. Técnicas analíticas

La caracterización del electrodo se ha echo mediante varias técnicas analíticas que nos permiten obtener información de la electroactividad superficial, la topografía y la corrosión del electrodo. seguidamente se explican los fundamentos de aquellas técnicas utilizadas.

Hay que destacar que la Voltamperometría de barrido lineal y Las Curvas de polarización Tafel se utilizan en este trabajo solo para la obtención de datos cualitativos y en su caso la obtención del potencial de corrosión del Tafel.

5.1. Voltamperometría de barrido lineal (LSV)

Con esta técnica se determina la resistencia a la polarización (R_p) que ofrece el electrodo de trabajo. Se induce la variación del potencial en ± 10 mV sobre el potencial de circuito abierto y se mide la corriente. El programa informático calcula la R_p como la inversa a la pendiente de la curva obtenida. El voltaje es escaneado del límite inferior hasta el límite superior como podemos apreciar en la [Figura 6](#).

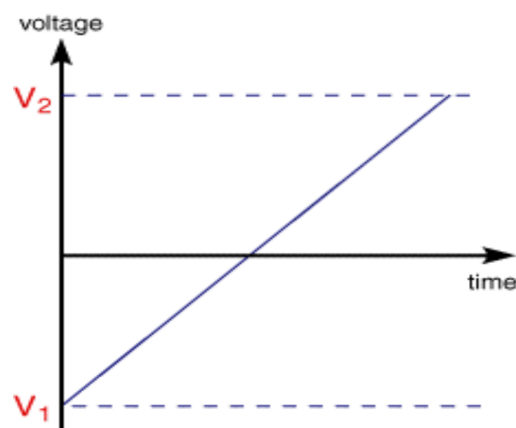


Figura 6: Evolución del voltaje en LSV

5.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de EIS, es un método electroquímico utilizado para el estudio de la corrosión aplicando una señal de corriente alterna al electrodo de trabajo y determinando la respuesta correspondiente.

En el presente trabajo se ha utilizado el procedimiento comúnmente usado, se aplica una señal de potencial al electrodo de trabajo y se mide la respuesta en corriente a diferentes frecuencias ($10^5 - 10^{-2}$ Hz). El equipo procesa las mediciones transformándolas en una serie de valores de impedancia para cada frecuencia estudiada, lo que se denomina un "espectro de impedancias". El programa informático *Frequency Response Analysis* nos muestra los resultados de forma directa.

Es común representar los espectros de la espectroscopia de impedancia electroquímica mediante circuitos eléctricos (circuitos eléctricos equivalentes), como podemos ver en la [Figura 7](#), compuestos por componentes como pueden ser resistencias, capacitancias, induc-

tancias, etcétera. Éstos se combinan entre sí de tal manera que reproducen los espectros de impedancia obtenidos.

Para la corrosión de magnesio esta técnica es más efectiva que las curvas de polarización potenciodinámica, ya que estas muestran una desviación del comportamiento lineal en las proximidades del potencial de corrosión, por lo que la estimación de la corriente de corrosión usando el coeficiente de Stern-Geary es inadecuado. Sin embargo existe una correlación lineal entre los valores de la resistencia ($R = R_{CP} + R_{CT}$) estimada por la espectroscopia de impedancia electroquímica y la corriente de corrosión.

Dicho lo anterior, para el calculo de la corriente de corrosión se hace el uso del coeficiente "aparente" de Stern-Geary determinado experimentalmente ($B = 253 \text{ mV}$)[1].

$$i_{corr} = \frac{B}{R \cdot A} \quad (1)$$

Dónde

- i_{corr} : Densidad de corriente, mA/cm^2
- R_{CP} : Resistencia al producto de corrosión, Ω
- R_{CT} : Resistencia a la transferencia de carga, Ω
- B : Coeficiente aparente de Stern-Gearty, mV
- A : Area del electrodo de trabajo, cm^2

5.3. Curva de polarización TAFEL

Esta técnica analítica esta basada en la Voltamperometría de barrido lineal (LSV), con las curvas de polarización Tafel (Figura 8) se consigue obtener la velocidad de corrosión, es una información importante y decisiva en el presente trabajo, al igual que la técnica de EIS, los resultados del análisis se obtienen directamente del programa informático *General Purpose Electrochemical System* (GPES).

En el presente trabajo se ha llevado el sistema a potenciales de reducción y oxidación, -1.75 y -1.2 V respectivamente. Al hacer lo anterior se consigue sacar el sistema de equilibrio para el estudio de la corrosión en él.

Hay varias formas de expresar la ecuación que define la curva de Tafel una de ellas es la Ecuación 2.

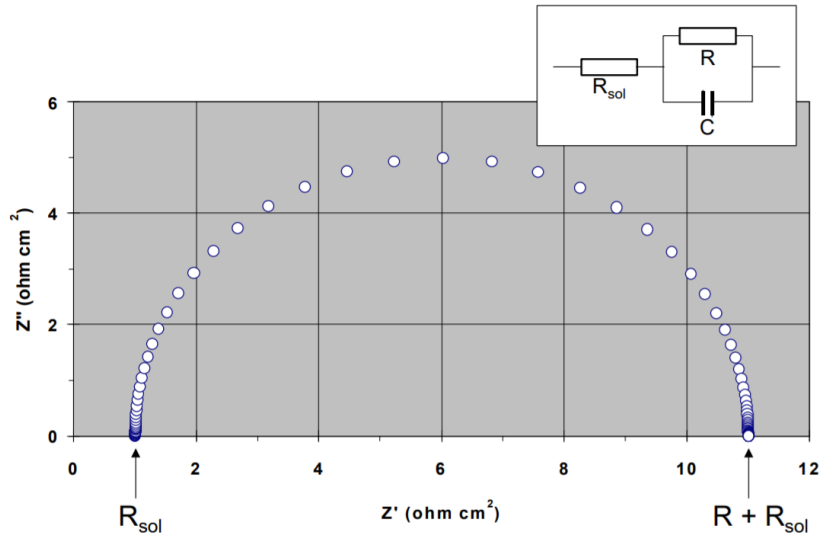


Figura 7: Espectro de impedancias y su circuito equivalente

$$\eta = A \times \log \frac{i}{i_0} \quad (2)$$

Dónde

- η : Sobrepotencial
- A : Pendiente Tafel, V
- i : Densidad de corriente, A/m^2
- i_0 : Densidad de corriente de intercambio, A/m^2

5.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)

Esta técnica es muy potente a la hora del análisis topográfico. Existen varios modos de visualización, los empleados en este trabajo fueron, imagen por modo de electrones secundarios (SE2) y imagen por modo de electrones retrodispersados (BSE). SE2 ofrecen una imagen con una gran profundidad de campo, es interesante a la hora de estudiar superficies con mucha información topográfica. El modo BSE proporciona un gran contraste y

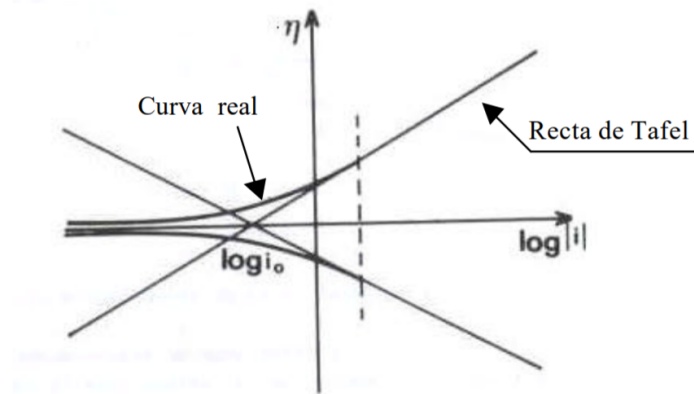


Figura 8: Rectas de Tafel

permite la diferenciación de elementos que se distinguen por su número atómico por muy pequeña que se la diferencia. Los elementos con mayor número atómico se muestran con colores claros y lo de menor con colores oscuros.

En la [Figura 9](#) se puede observar los distintos tipos de de electrones que se detectan por la microscopia electrónica de barrido por emisión de campo. Los electrones secundarios (SE) son aquellos cuya energía es menor que 50 eV, mientras que los electrones retrodispersados (BSE) tienen una energía superior a 50 eV.

5.5. Espectroscopia de rayos-x de energía dispersiva (EDX)

La microscopia electrónica de barrido por emisión de campo tiene acoplada la técnica de EDX, el detector recibe los rayos X procedentes de los puntos de la zona seleccionada obteniendo un análisis químico localizado tanto cualitativo como cuantitativo.

Los electrones emitidos que impactan contra el espécimen son capaces de arrancar electrones de las capas más internas de los átomos por lo que el átomo queda en estado ionizado, pasando los electrones de las capas más externas a ocupar el hueco generado. entonces el átomo emite energía de rayos-x para volver a su estado fundamental [Figura 10](#).

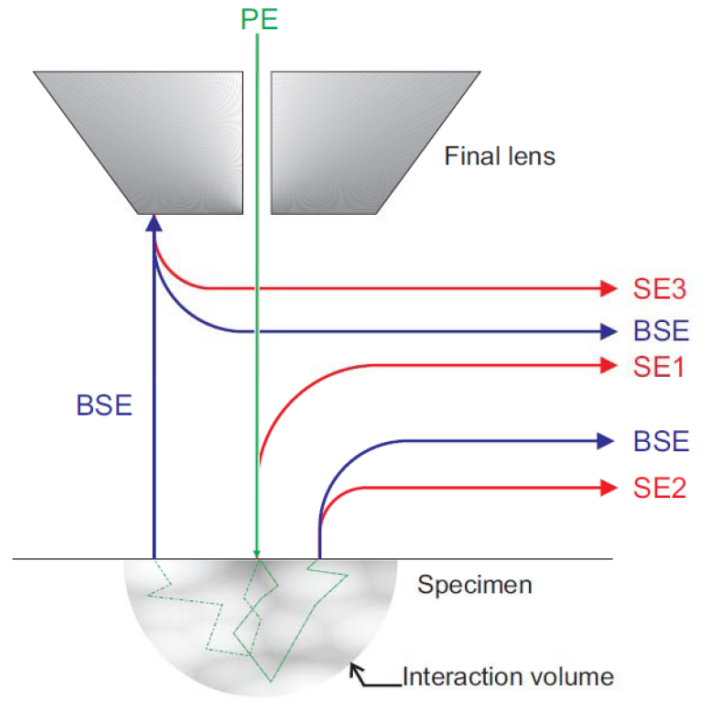


Figura 9: Interacción entre el haz de electrones y la muestra

5.6. Microscopia electroquímica de barrido (SECM)

La técnica de la microscopia electroquímica de barrido permite el estudio local de los procesos de corrosión, ya que aporta información sobre la electroactividad de la superficie o película en cuestión. Además suministra información sobre la topografía de la muestra.

Esta técnica consiste en el desplazamiento de un microelectrodo sobre la muestra inmersa en una disolución, que puede ser corrosiva o no, obteniéndose así mapas de corriente o de potencial de superficies electroactivas.

El microelectrodo barre la superficie de la muestra según dos movimientos, esto son el *Comb* (Figura 11(b)) y el *Meander* (Figura 11(a)).

El modo *Comb* es comúnmente usado para obtener más detalles de escaneo, ya que recorre cada línea dos veces, lo que se llama escaneo reverso. Este tipo de escaneo también es útil para eliminar las irregularidades de escaneo. El barrido con el modo *Meander* permite obtener una vista rápida y general de la superficie, ya que recorre ésta solo una vez.

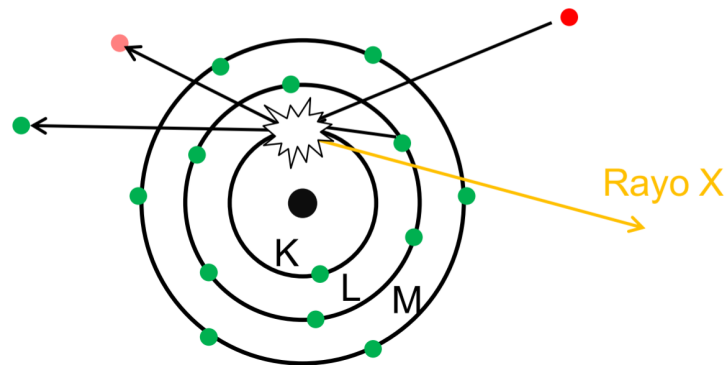


Figura 10: Esquema de interacción entre el electrón acelerado y átomo en EDX

6. Metodología experimental

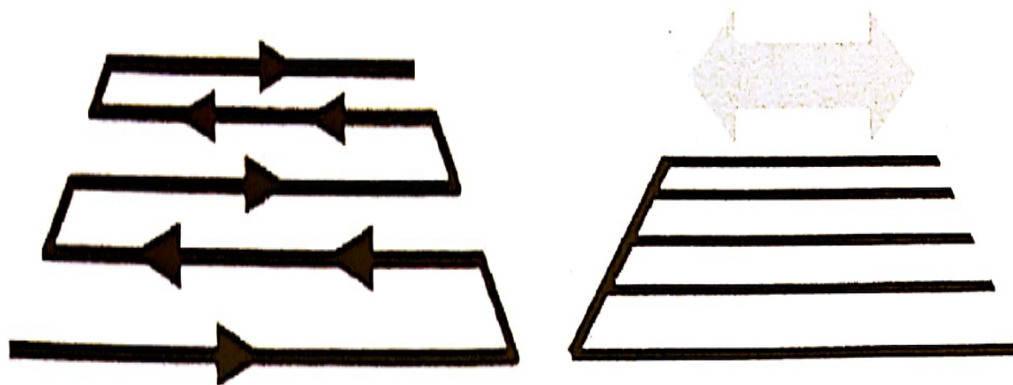
En la preparación de las muestras necesarias para la realización de este estudio se ha seguido una metodología general en la síntesis del electrodo de trabajo. A continuación se detalla el procedimiento seguido para todas las muestras.

Los discos de magnesio se han de preparar para que tengan un buen contacto eléctrico y que solo la superficie de estos esté expuesta, para ello, se ha pegado al disco un hilo de platino con una resina epoxi conductora con base de plata, esta resina consta de dos componentes, la resina y el endurecedor, que se mezclan antes de ser utilizada la mezcla, una vez pegado el hilo se deja secar en un horno a 80 °C durante 30 minutos. La [Figura 12](#) muestra el montaje para la preparación del electrodo de trabajo.

Una vez secado el conjunto es introducido en la punta de una pipeta para que solo esté expuesta una cara del disco de magnesio, Podemos ver como queda el electrodo en la imagen de la [Figura 13](#), el disco de Mg es pegado por los lados a la punta de pipeta mediante un adhesivo resistente al agua.

6.1. Tratamiento químico

En este tratamiento tanto la deposición de GO como su reducción se han llevado a cabo de forma química, utilizando para la reducción del oxido de grafeno un reductor fuerte, el ditionito de sodio [17]. El procedimiento seguido es el que se detalla a continuación.



(a) Técnica de escaneo Meander

(b) Técnica de escaneo Comb

Figura 11: Técnicas de barrido usadas por el programa informático

6.1.1. Pretratamiento del electrodo de Mg

El electrodo de Mg se limpia de forma mecánica antes de hacerle el tratamiento superficial. La limpieza consiste en un pulido mediante lijas con tamaños de grano distintos, 35, 15 y 8.4 micrómetros respectivamente. Después del pulido, la muestra se pone en ultrasonidos con etanol para quitar los restos del pulido que puedan quedarse.

Primero el electrodo de trabajo se somete a una pasivación electroquímica potencioestática (-1.0 V) en una disolución de KOH 6 M durante 30 minutos, seguidamente se introduce 15 minutos en una disolución de albúmina de suero bovino (BSA) 0.5 % en peso, una vez pasados los 15 minutos, el electrodo de magnesio es introducido media hora en una disolución de GO luego se seca y se pone a reducir, la adsorción de GO y su respectiva reducción se repiten tantas veces como recubrimientos se desea.

De los pasos vistos anteriormente se han variado para ver el efecto que tiene cada tratamiento, los tratamientos hechos son los siguientes:

- Mg/ Pasivado + n rGO
- Mg/ BSA + n rGO
- Mg/ Pasivado/ BSA + n rGO
- Mg/ Plasma/ BSA + n rGO

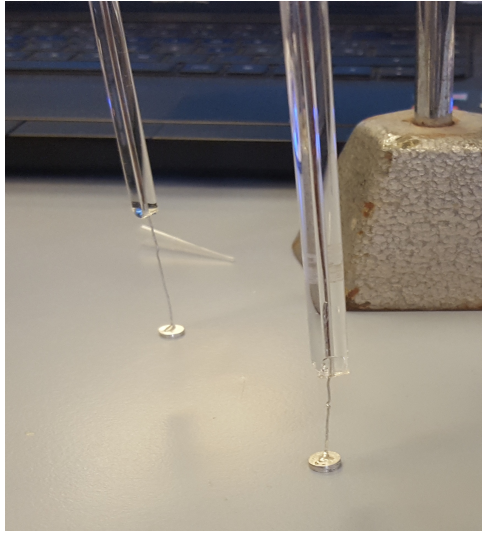


Figura 12: Montaje del electrodo de trabajo

- Mg/ n rGO

También se ha hecho un tratamiento con plasma para mejorar el recubrimiento del Mg. El tratamiento se ha hecho con las siguientes especificaciones:

- Velocidad 8 m/min
- Distancia 6 mm
- Presión 5 bar

Vista la metodología principal de tratamiento superficial del magnesio, a modo comparativo, se ha llevado a cabo otra estrategia, en la cual la reducción del GO se realizó una vez obtenidos los ciclos de recubrimiento de GO deseados.

6.1.2. Recubrimiento superficial con oxido de grafeno

Para recubrir el magnesio de GO se introduce éste en una disolución de GO 3g/l en perclorato de litio $LiClO_4$ 0.1M a pH 11, una vez adsorbido el GO sobre la superficie del electrodo este se seca en una incubadora a 35 °C durante 40 minutos.



Figura 13: Electrodo de Trabajo

En esta etapa es difícil llevar un control de la cantidad de GO adsorbido sobre la superficie de magnesio. Por ello este proceso se repite las veces necesarias hasta conseguir un buen recubrimiento del electrodo y por consiguiente una buena protección frente a la corrosión.

Secado el electrodo con el depósito se procede a la reducción del oxido de grafeno.

6.1.3. Reducción del GO a RGO

Para la reducción del oxido de grafeno se utiliza un reductor fuerte, el ditionito de sodio a 50 mM, el electrodo se mantiene en contacto con este reductor durante 30 minutos a una temperatura de 90°C controlada por termostato como se puede observar en la imagen de la [Figura 15](#).

La estructura del oxido de grafeno cambia de estar cargada de grupos oxidados como puede ser grupo carboxilo, aldehído o alcohol a tener una estructura con pocos grupos oxidados, esto lo podemos ver en la [Figura 14](#).

6.2. Tratamiento Electroquímico

El recubrimiento superficial del electrodo de magnesio se consigue en una sola etapa, una ventaja frente al tratamiento químico. En una célula electroquímica ([Figura 16](#)) se encuentra los tres electrodos (elec. trabajo, elec. referencia (Ag/AgCl) y contra-elec. pt.) sumergidos en la disolución de GO (3g/l en $LiClO_4$ 0.1M a pH 11). El tratamiento se lleva

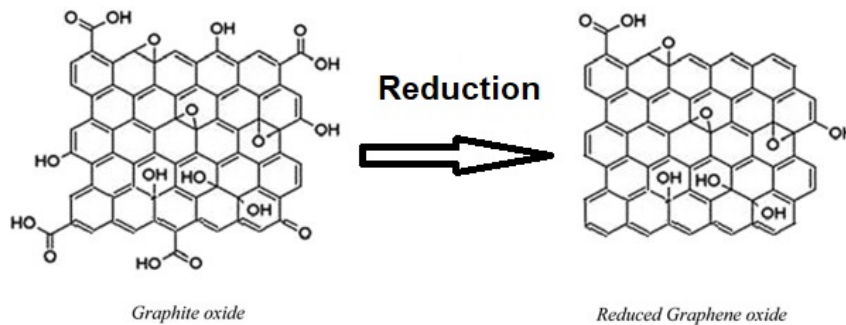


Figura 14: Cambio de la estructura del oxido de grafeno

mediante una cronoamperometría. En esta técnica se fija un potencial constante de -1.6 V durante un tiempo de 30 minutos. Además de conseguir un recubrimiento homogéneo en toda la superficie del electrodo también se consigue solo una monocapa de recubrimiento, cosa que no podemos lograr mediante el tratamiento químico. El equipo utilizado es el Potenciostato/Galvanostato ([Subsección 4.3](#)).

Hay que mencionar que el contraelectrodo de platino se pone bajo llama para evitar cualquier contaminación.

7. Resultados

Tras la preparación de las muestras, éstas fueron analizadas por medio de varias técnicas electroquímicas y microscópicas, permitiéndonos estudiar el comportamiento corrosivo del recubrimiento sintetizado sobre el electrodo de trabajo y la topografía y composición química de dicho recubrimiento.

A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas empleadas.

7.1. Resistencia a la polarización (R_p)

La metodología seguida en la síntesis de las muestras es la descrita en la [Subsección 6.1](#). Las muestras se han caracterizado en un medio parecido al medio fisiológico, para conseguir esto se ha empleado suero fisiológico (NaCl) a pH 6.3, el montaje de la célula electroquímica es el de la [Figura 16](#).

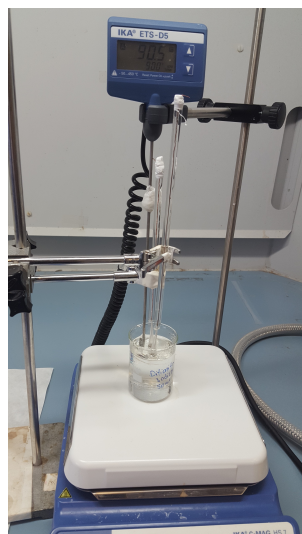


Figura 15: Electrodo de Trabajo en ditionito de sodio 50 mM

Es importante controlar el potencial de circuito abierto (OCP), es decir, el potencial al que se encuentra el electrodo de trabajo sumergido en el medio sin ser polarizado, antes de empezar el análisis con la voltametría de barrido lineal. Se hará un barrido con una oscilación de ± 10 mV sobre el OCP, por ello es importante dejar que el electrodo llegue al equilibrio y que no haya variaciones significativas en el OCP. La resistencia a la polarización obtenida mediante LSV se emplea para obtener un análisis cualitativo.

En la [Figura 17\(b\)](#), donde se redujo el GO una sola vez para los varios ciclos de recubrimiento de GO que se hicieron, en líneas generales podemos ver que las pendientes de las curvas son muy grandes, lo que nos indica una variación de corriente alta como respuesta a la perturbación del potencial, aunque no son tan pronunciadas como la pendiente del Mg virgen, también observamos una variación significativa de la pendiente de la muestra Q2 lo mismo ocurre con la Q4BSA de la [Figura 17\(a\)](#), esto es debido a que no se alcanzó el equilibrio a la hora de hacer el análisis, además la curva se encuentra muy alejada del OCP.

Por otra parte tenemos en la [Figura 17\(a\)](#) las muestras que se sometieron a reducción química del GO después de cada recubrimiento. De esta gráfica destacan las muestras Q2, Q4, Q6 y QM4 las pendientes menos pronunciadas pertinentes a estas muestra indican que hay una protección del electrodo de trabajo frente a agentes externos como es la corrosión.

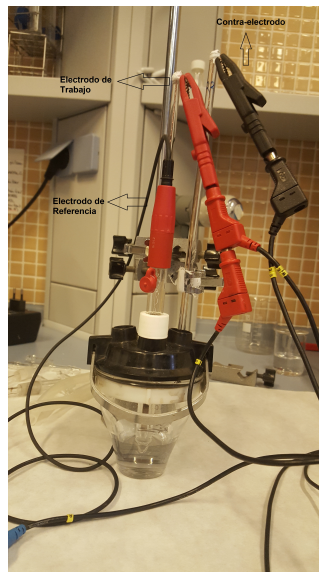


Figura 16: Montaje experimental de la célula electroquímica

7.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Como se mencionó en la [Subsección 5.2](#), la espectroscopia de impedancia electroquímica es de las técnicas más fiables a la hora del estudio de la corrosión, debido a la correlación lineal de los valores de impedancia y la corriente de corrosión obtenida por medidas de hidrógeno a tiempo real [1].

Las demás técnicas utilizadas en el análisis de las muestras presentan ambigüedades en sus datos, cosa que no pasa con el espectroscopia de impedancia electroquímica. La [Figura 18](#) contiene las gráficas de los espectros de impedancia obtenidos de las diferentes muestras analizadas, se puede ver que existe una clara diferenciación entre los espectros de cada muestra. Las muestras con tratamiento químico completo, es decir, muestras que fueron pasivadas, recubiertas de albumina de suero bovino y recubiertas con rGO presentan una mayor resistencia a la transferencia (R_{CT}) y por consiguiente una mayor resistencia a la polarización calculada como la diferencia entre R_{CT} y la resistencia de la solución, punto de partida del espectro de impedancias.

La muestra Q6 no se muestra en las gráficas debido a que los valores del espectro de impedancia respectivos se salen del rango. La [Tabla 1](#) recoge los valores de los datos más significativos para el estudio que se realiza en esta investigación.

A partir de la R obtenida por medio de la espectroscopia de impedancia electroquímica, se procede a hacer los cálculos de I_{corr} y v_{corr} , siendo estas la densidad de corriente

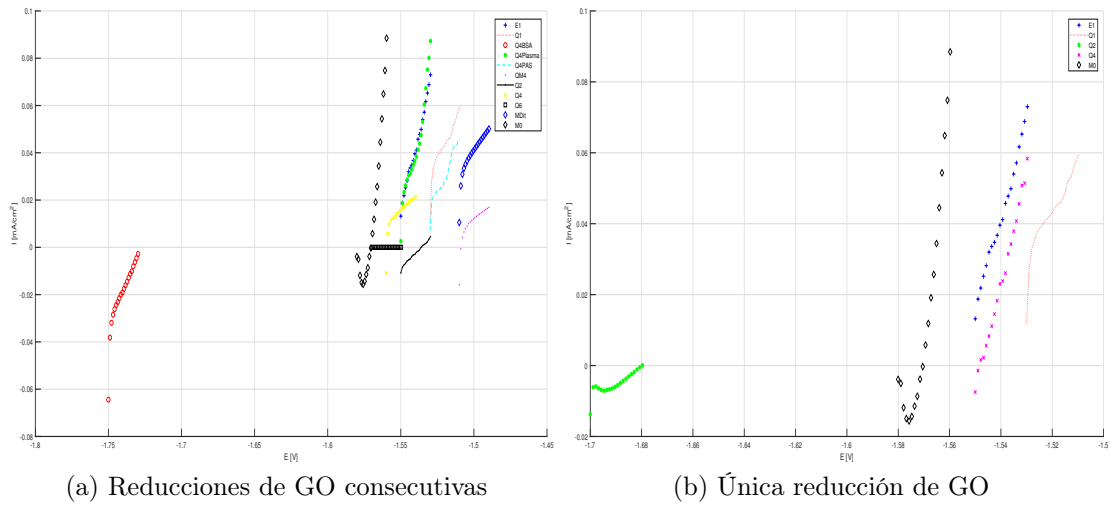


Figura 17: Curvas de polarización (LSV) para la obtención de la Rp. E1 (Tratamiento electroquímico muestra E2), Q (Tratamiento químico completo), Numero (numero de recubrimientos), Q4BSA (Trat. q. sin pasivar), Q4Plasma (Trat. q. con Plasma), Q4PAS (Trat. q. sin BSA), QM4 (Trat. q. sin PAS ni BSA), M0 (Magnesio virgen), MDit (Mg pasivado y tratado con Ditionito sódico)

de corrosión y velocidad de corrosión respectivamente. La I_{corr} se calcula tal y como se indica en la [Subsección 5.2](#), haciendo uso del coeficiente aparente de Stern-Geary ($B = 253 \text{ mV}$). Mientras que v_{corr} se calcula con la [Ecuación 3](#).

$$v_{corr} = \frac{I_{corr} \cdot PM_{Mg}}{n \cdot F \cdot \rho} \cdot 3,1536 \times 10^8 \quad (3)$$

Donde:

- I_{corr} : Densidad de corriente de corrosión, A/cm^2 , $C s^{-1} cm^{-2}$
- PM_{Mg} : Peso atómico del magnesio, g/mol
- n : Numero de electrones
- ρ : Densidad del magnesio, g/cm^3
- F : Constante de Faraday, C/mol
- v_{corr} : Velocidad de corrosión, mm/año

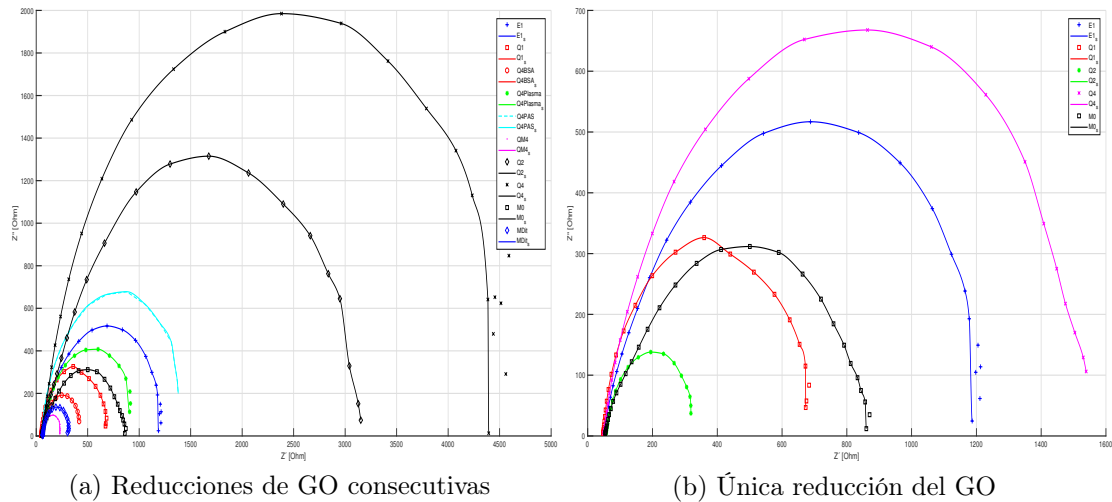


Figura 18: Resultados de la espectroscopia de impedancia electroquímica. E1 (Tratamiento electroquímico muestra E2), Q (Tratamiento químico completo), Numero (numero de recubrimientos), Q4BSA (Trat. q. sin pasivar), Q4Plasma (Trat. q. con Plasma), Q4PAS (Trat. q. sin BSA), QM4 (Trat. q. sin PAS ni BSA), M0 (Magnesio virgen), MDit (Mg pasivado y tratado con Ditionito sódico), el subíndice (s) indica la simulación

7.2.1. Tabla de datos

En la [Tabla 1](#) se resume los resultados obtenidos del análisis de las muestras más interesantes y se subraya aquellas muestras con los valores más significativos para el proyecto. Los valores correspondientes a las muestras electroquímicas han sido proporcionadas por Javier Fernández Sáez.

Los resultados de la tabla son muy variados, destacan aquellas muestra que tienen un valor de v_{corr} por debajo de 25.8 mm/año valor correspondiente a la velocidad de corrosión de las espumas de magnesio, estas muestras son, las muestras con tratamiento electroquímico E2 y E4 que mejoran ligeramente la v_{corr} y los especímenes con tratamiento químico Q2, Q4 y Q4Plasma que llevan la v_{corr} a valores más pequeños especialmente la muestra Q4.

Las muestras mencionadas anteriormente nos ofrecen un abanico amplio en cuanto a velocidades de corrosión, según esto, se puede elegir entre las muestras especificadas dependiendo del requerimiento de la implantología traumática realizada, es decir, podemos elegir el tratamiento ideal para que la muestra dure el tiempo suficiente para el crecimiento del tejido y que se disuelva de forma no excesivamente rápida en el medio biológico, evitando posible toxicidad.

Tabla 1: Tabla de datos obtenidos mediante EIS

Electrq.	Ecorr (V)	Icorr ($\frac{mA}{cm^2}$)	v_{corr} ($\frac{mm}{year}$)	R (Ω)	h / o / g
M0	-1.52	1.13	25.8	797	Ø
E1	-1.53	1.14	26.1	784	1/2 h
E1b	-1.49	1.13	25.8	797	1h
E2	-1.45	1.05	24.0	852	1/2 h
E2b	-1.45	0.93	21.3	969	1 h
E3	-1.43	0.81	18.5	1105	1/2 h
E4	-1.48	1.01	23.1	887	1/2 h + 1/2 h
E4bis	-1.47	1.00	22.9	895	1/2 h + 1/2 h
E5	-1.51	0.94	21.5	954	1/2 h + 1/2 h
Quim.	Ecorr (V)	Icorr ($\frac{mA}{cm^2}$)	v_{corr} ($\frac{mm}{year}$)	R (Ω)	o / BSA / g_n
M0	-1.52	1.13	25.8	797	Ø
Q2	-1.42	0.29	6.6	3094	1/2 h + 15min + 2
Q4	-1.44	0.21	4.7	4333	1/2 h + 15min + 4
QM4	-1.40	5.07	115.7	177	4
Q4PAS	-1.45	0.67	15.4	1330	1/2 h + 4
Q4BSA	-1.41	2.51	57.3	357	15min + 4
Q6	-1.58	Ø	Ø	Ø	1/2 h + 15min + 6
Q4Plasma	-1.45	1.07	24.3	841	Plasma + 15min + 2
MDit	-1.43	3.74	85.3	240	1/2 h + Dit

Códigos:

- E: Tratamiento electroquímico
- Q: Tratamiento químico
- **h** / **o** / **g**: a -1.6 V en LiClO₄ 0.1 M, pH 11/ a -1.0 V en KOH 6.0 M/ a -1.6 en LiClO₄ 0.1 M, pH 11, GO 3g/l
- **o** / **BSA** / *g_n*: a -1.0 V en KOH 6.0 M/ en BSA 0.5 %/ en LiClO₄ 0.1 M, pH 11, GO 3g/l y 50 mM Na₂S₂O₄ a 90 °C n veces

7.3. Curva de polarización TAFEL

Para el análisis del electrodo de trabajo mediante esta técnica, como las anteriores técnicas, se ha utilizado un suero fisiológico de NaCl 0.9 % a pH 6.3. Las gráficas de la [Figura 19](#) muestran información de gran interés cualitativo, como el tipo de reacción limitante. La rama izquierda de la curva representa las reacciones catódicas y la derecha las reacciones anódicas, la corriente que presenta cada rama indica que proceso es el dominante.

En la [Figura 19\(b\)](#) se puede ver que las distintas ramas presentan una cierta simetría, en cuanto a valores de corriente se refiere, lo que no deja claro que proceso es el que domina el de la oxidación o reducción. Aunque, la pendiente del proceso anódico es más pronunciada lo que sugiere una protección insuficiente frente a la corrosión, este efecto se ve de manera clara en el caso de la muestra M0. En las muestras Q4, Q2 y Q6 de la [Figura 19\(a\)](#) se observa claramente la diferencia con respecto a las demás muestras, teniendo estas muestras una corriente anódica inferior a las demás. El análisis por Tafel de éstas indica el predominio del proceso anódico, es decir, las reacciones de corrosión son relativamente lentas comparadas con las de reducción.

Es obvio que la muestra Q6 se va mucho de los valores esperados, no solo la corriente sino también el potencial de corrosión (-1.58 V) ya que éste se acerca al potencial fijado para la reducción del GO en el tratamiento electroquímico (-1.6 V). Este resultado no es coherente con lo observado con las demás muestras Q2 y Q4, esto sugiere que aumentar el número de ciclos puede desestabilizar el recubrimiento. Hay que mencionar que para la aplicación biomédica es interesante que el material pudiera corroerse a una velocidad moderada permitiendo así la eliminación gradual del material del cuerpo humano.

Como se indica en la [Subsección 5.2](#) las curvas de polarización presentan una desviación del comportamiento lineal en las proximidades del potencial de corrosión, por lo que la técnica de Tafel no es la indicada para el análisis cuantitativo, sin embargo, ofrece

información de interés cualitativo como puede ser la corriente de las ramas anódicas y la posición de la corriente de corrosión (E_{corr}).

La variación del E_{corr} entre la muestra M0 y las muestras Q2, Q4 y E2 indica que el recubrimiento consigue, aunque mínimamente, el desplazamiento hacia potenciales más anódicos lo que dificulta el mecanismo de corrosión de material.

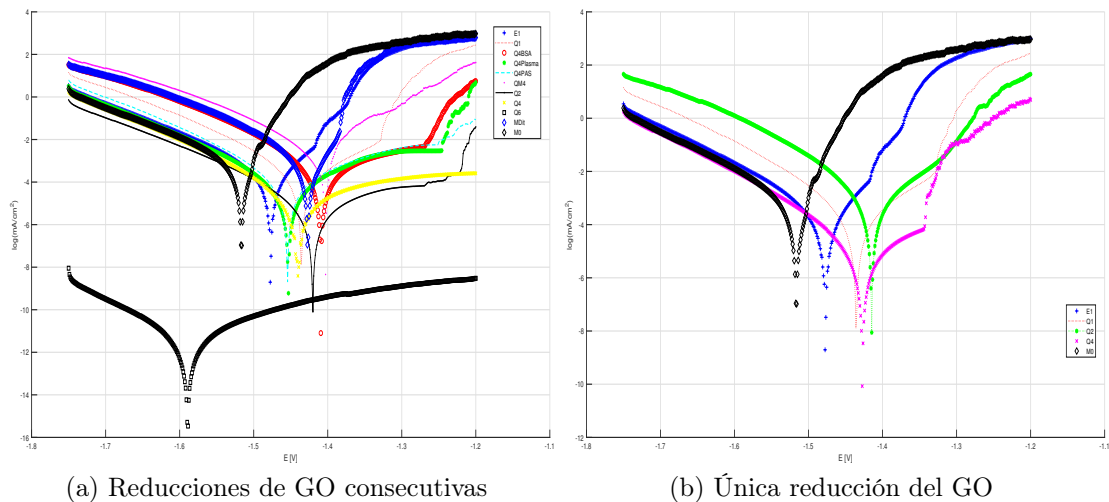


Figura 19: Resultados de la curva de polarización (LSV) para Tafel.E1 (Tratamiento electroquímico muestra E2), Q (Tratamiento químico completo), Numero (numero de recubrimientos), Q4BSA (Trat. q. sin pasivar), Q4Plasma (Trat. q. con Plasma), Q4PAS (Trat. q. sin BSA), QM4 (Trat. q. sin PAS ni BSA), M0 (Magnesio virgen), MDit (Mg pasivado y tratado con Ditionito sódico).

7.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)

El FESEM nos permite tener una visión topográfica de como está distribuido el recubrimiento en la superficie del electrodo cuando se visualiza en el modo de electrones secundarios mientras que con el modo de electrones retrodispersados, que muestra diferente contraste de color según el peso atómico de los compuestos, podemos saber si el recubrimiento es uniforme o hubo alguna contaminación o la no reducción del oxido de grafeno. se ha trabajado con un potencial de 1KV, una distancia de trabajo (WD de las siglas en ingles Working Distance) de 3.9 mm y una red de filtrado para electrones retrodispersados de (600 - 800 V).

En la [Figura 20](#) se puede observar claramente que las muestras que fueron pasivadas ([Figura 20\(b\)](#) y [Figura 20\(d\)](#)) presentan una estructura parecido al panal de abejas, esto pasa por la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ el grupo OH^- forma esa estructura porosa característica, muy parecida a la estructura que forma el MgO [6]. Gracias a la formación de estos óxidos de magnesio, éste se encuentra más protegido por el efecto pasivante.

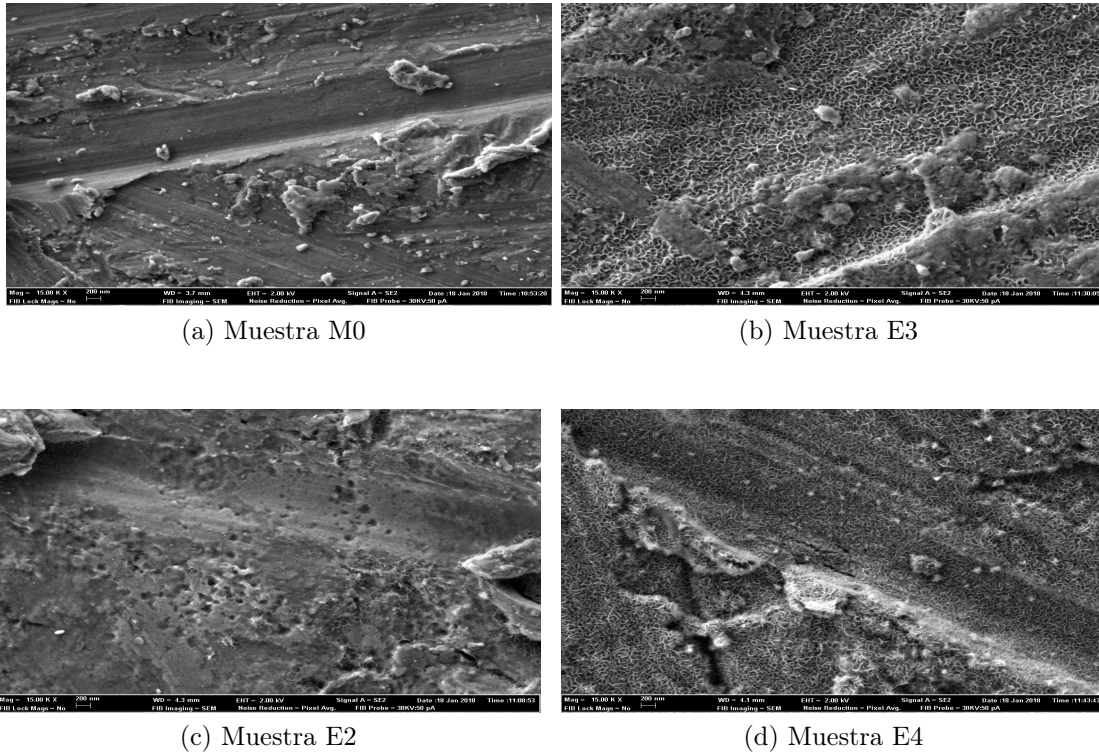


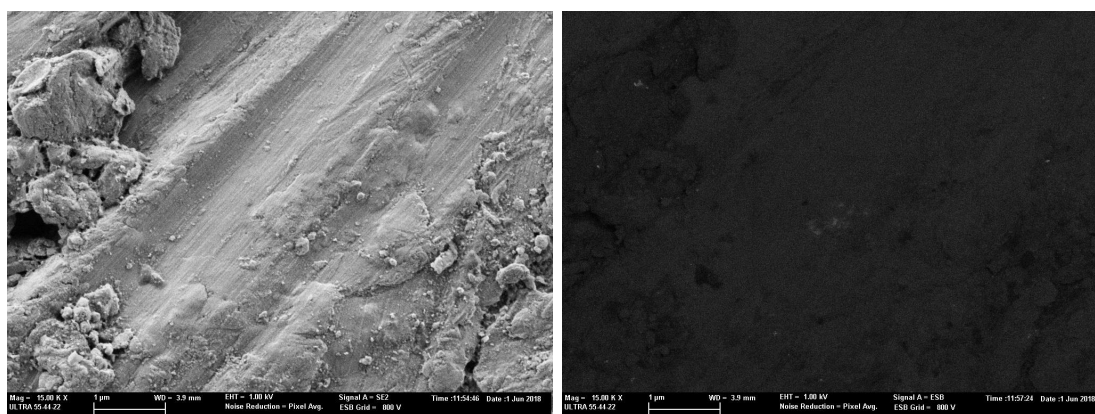
Figura 20: Imágenes por FESEM para magnesio con tratamiento electroquímico.

En la ([Figura 20\(a\)](#) y [Figura 20\(c\)](#)) se aprecia una ligera diferencia superficial debido a la creación de las capas de rGO, además se observa en zonas puntuales de la [Figura 20\(c\)](#) la el crecimiento de las estructura de panal de abejas, esto es debido al efecto pasivante del LiClO_4 0.1 M, pH 11.

7.5. Espectroscopia de rayos-x de energía dispersiva (EDX)

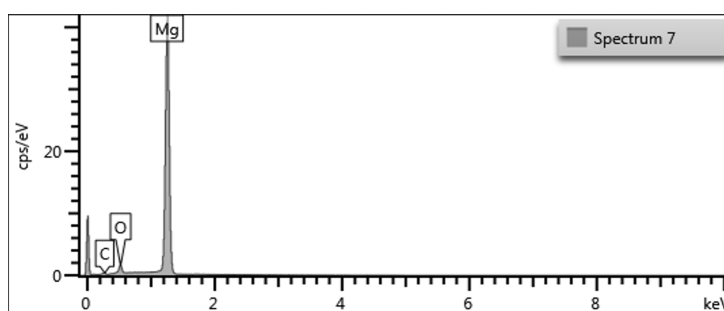
El EDX nos posibilita tener la composición química superficial del espécimen. Con este análisis se pretende comprobar la relación entre el oxígeno-carbono, magnesio-carbono y magnesio-oxígeno de las muestras, indicador de si la reducción del GO se ha hecho de forma satisfactoria.

En la [Figura 21](#) se muestran tanto las imágenes por FESEM como el espectro obtenido por EDX del magnesio sin tratamiento. Se puede ver claramente la dominación del Mg, sin embargo, aparece cierta cantidad de oxígeno y carbono, el oxígeno se debe a que el magnesio en contacto con aire se pasiva formando MgO_x , mientras que el carbono es el residuo del proceso de fabricación de las espumas de magnesio por el método de replicación [16].



(a) Imagen en modo SE2

(b) Imagen en modo ESB



(c) Composición química superficial del Mg

Figura 21: Análisis superficial por SE2 y ESB de la muestra M0 y análisis correspondiente a EDX (c)

En la [Figura 21\(a\)](#) se muestra la imagen por electrones secundarios del magnesio sin tratamiento, que nos servirá como referencia para comprobar si hubo modificaciones en la superficie con el tratamiento. Mientras que la imagen por electrones retrodispersados ([Figura 21\(b\)](#)) nos permite identificar la presencia de algún elemento extraño. Como podemos comprobar, aparecen puntos claros localizados, de mayor número atómico que el Mg, éstos pertenecen a restos de Si presente en las lijas utilizadas en el pretratamiento.

El análisis de la muestra con tratamiento electroquímico E2 ([Figura 22](#)) se observa cierta uniformidad de la superficie, lo que sugiere la presencia de un recubrimiento, esto se observa tanto en la [Figura 22\(a\)](#) como la [Figura 22\(b\)](#), lo que indican las imágenes se confirma luego con los datos obtenidos por EDX en la [Tabla 2](#) se muestra la cantidad de cada elemento, que se obtiene directamente del equipo. Los valores de C, O y Mg son indicadores de la presencia de rGO. La cantidad de carbono aumenta con respecto a la muestra M0 lo que indica la presencia de rGO. También aumenta la cantidad el oxígeno esto es debido tanto al recubrimiento de rGO como la posible formación de MgO_x .

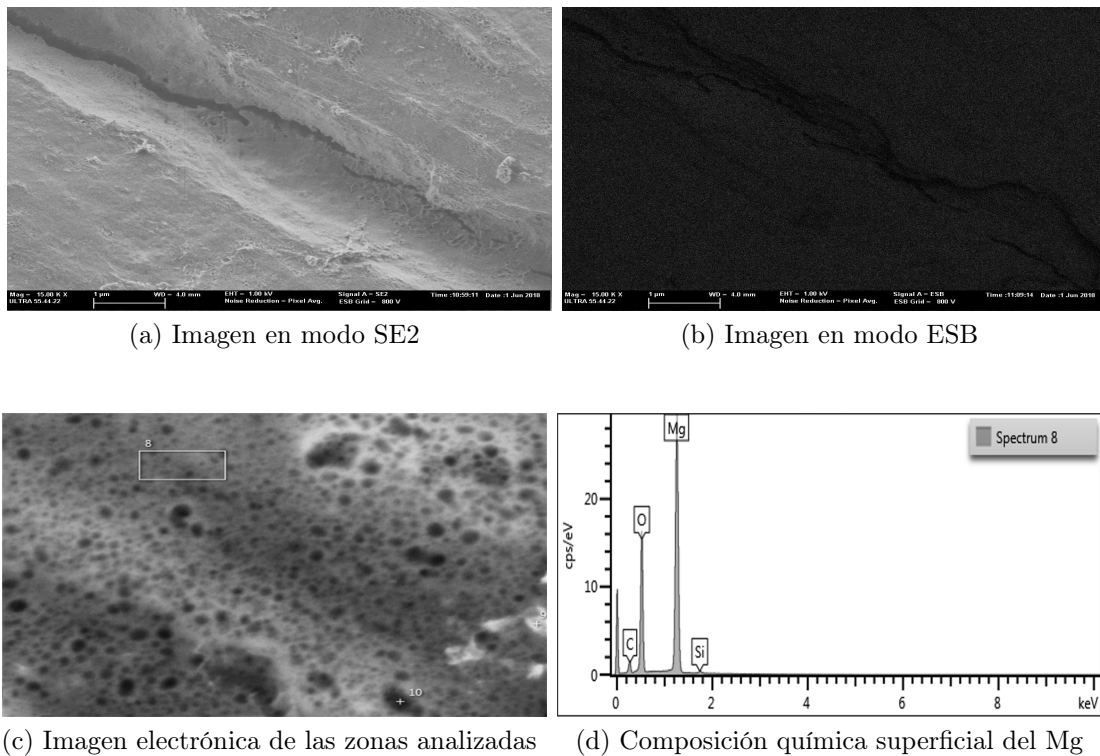


Figura 22: Análisis superficial por SE2 y ESB de la muestra E2 y análisis correspondiente a EDX (d)

Como se ha indicado antes el tratamiento químico consigue un mayor recubrimiento de rGO, esto se confirma tanto por las técnicas analíticas electroquímicas (Tafel y EIS) como por FESEM y EDX. En la [Figura 23\(a\)](#) se ve claramente como cambia la morfología con respecto a la muestra M0. La superficie parecida a sábanas extendidas una encima de otra es característica del rGO, también se observa como la superficie presenta más rGO en zonas localizadas, esto se debe a que con el tratamiento químico es difícil conseguir un depósito controlado de rGO sobre el metal. Sin embargo la [Figura 23\(b\)](#) muestra la uniformidad composicional de recubrimiento, es decir, toda la superficie esta recubierta y no aparecen zonas en donde no esté depositado el rGO.

De la [Tabla 2](#) se obtiene que la relación C/O de 1.5 para la muestra Q4, la mayor presencia de C indica que del GO depositado sobre la superficie tuvo una mayor reducción debido al aumento de ciclos de reducción con ditionito sódico.

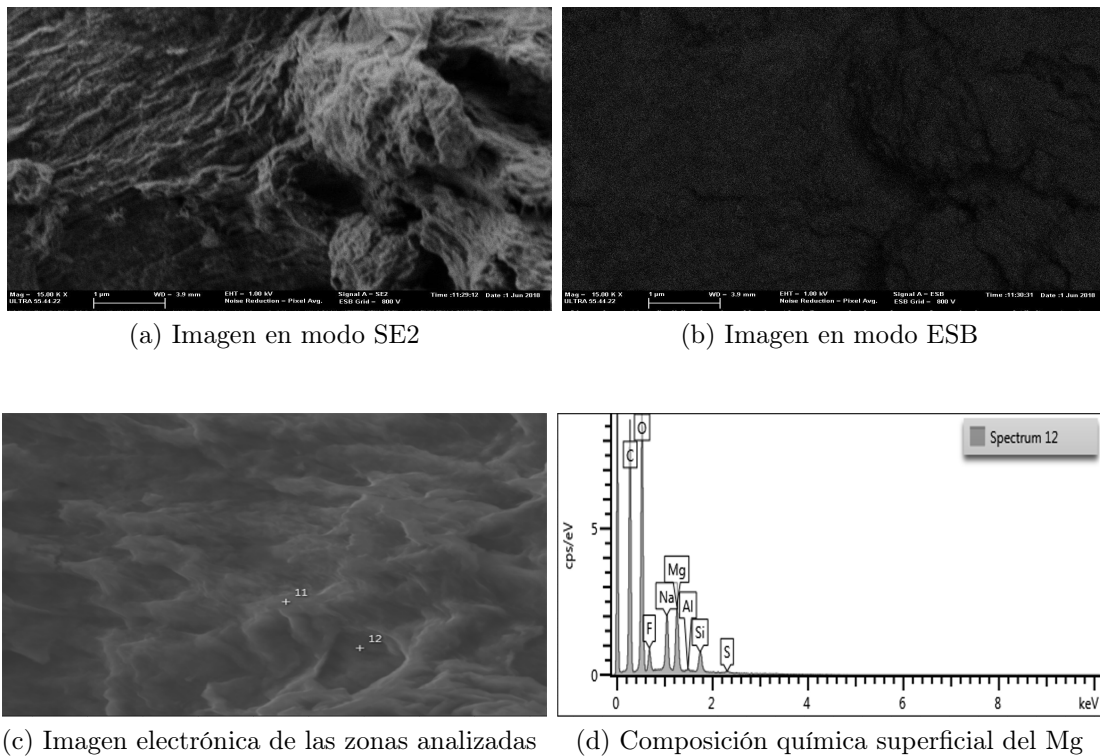


Figura 23: Análisis superficial por SE2 y ESB de la muestra Q4 y análisis correspondiente a EDX (d)

La muestra con tratamiento químico QM4 la cual no se pasivado ni se ha tratado con BSA, presenta más recubrimiento de rGO que las muestra electroquímica E2, pero no más que la Q4 como se puede comprobar en la [Tabla 2](#). También observamos, la morfología

superficial (Figura 24(a)) es parecida a la muestra Q4, por tanto, existe el recubrimiento de rGO, no obstante, con menos cantidad. Esto se debe a que hay un mal acoplamiento entre el GO y el Mg. De igual forma que la Q4 y E2, en la Figura 24(b) se confirma una uniformidad en la composición química superficial de la muestra.

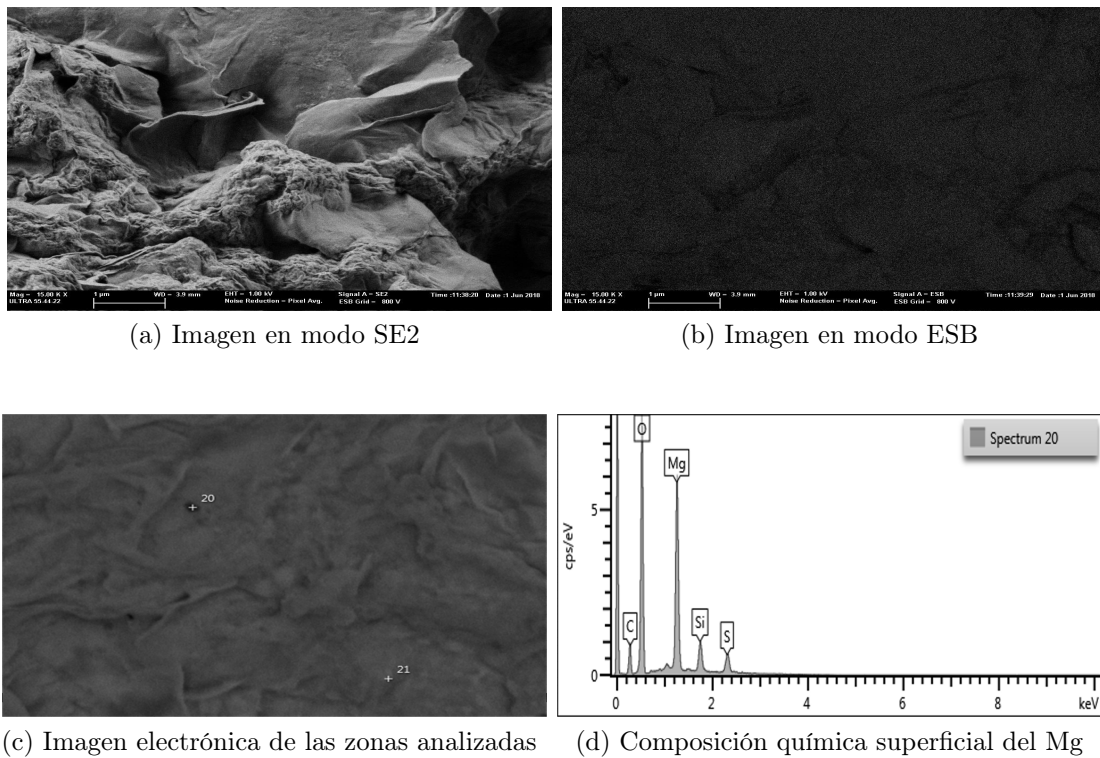
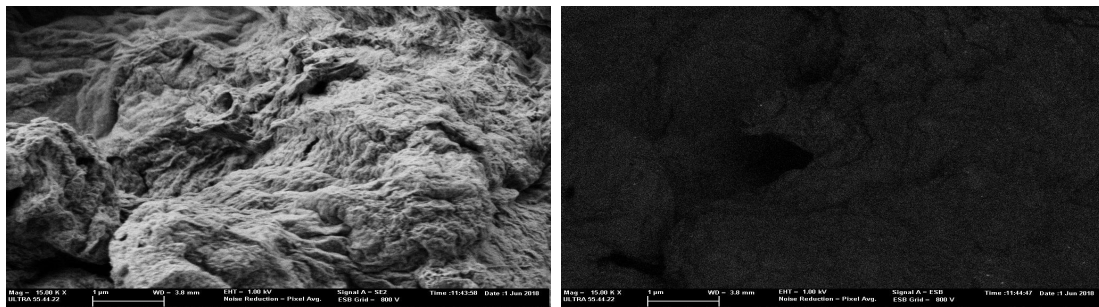


Figura 24: Análisis superficial por SE2 y ESB de la muestra QM4 y análisis correspondiente a EDX (d)

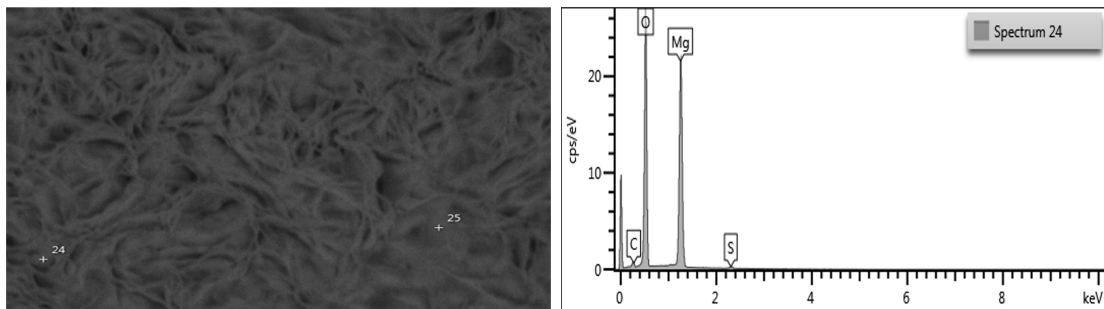
En cuanto la muestra pasivada es recubierta de rGO sin el BSA, se nota que no hay buena afinidad entre el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y el GO, esto se debe a que los dos presentan densidades de carga negativa por lo que se repelan entre ellos y por ello no existe un buen recubrimiento en la muestra Q4PAS, como confirma el análisis con EDX.

Se observa que la muestra que lleva BSA contiene más cantidad de rGO, esto se debe a que el BSA actúa como recubrimiento intermedia con carga positiva neutralizando cargas y permitiendo el ensamblaje entre GO y el magnesio pasivado [10]. Es importante controlar el pH de la disolución de BSA ya que cambia su carga dependiendo de él, para una carga positiva del BSA, ésta ha de estar en un pH próximo a la neutralidad y a temperatura ambiente [18].



(a) Imagen en modo SE2

(b) Imagen en modo ESB



(c) Imagen electrónica de las zonas analizadas

(d) Composición química superficial del Mg

Figura 25: Análisis superficial por SE2 y ESB de la muestra Q4PAS y análisis correspondiente a EDX (d)

7.5.1. Tabla de datos

Los resultados que se sacaron del análisis por EDX (Tabla 2) confirman y sostienen los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas. De los resultados obtenidos se resalta la muestra Q4 debido a la cantidad de rGO depositada. Los demás elementos que aparecen en la tabla se deben tanto a posibles contaminaciones del manejo de las muestra como puede ser el caso del fluor, mientras que otros como el Si, Na y S son restos de los tratamientos realizados a las muestras.

Tabla 2: Análisis químico por EDX

Elementos	Atomic (%)				
	M0	E2	Q4	QM4	Q4PAS
C	1.72	6.56	47.22	12.37	2.34
O	3.06	33.24	32.31	42.54	51.78
Mg	95.22	59.44	7.58	29.59	45.03
Si	-	0.76	3.55	7.1	-
Na	-	-	5.58	0.76	-
Al	-	-	0.21	-	-
S	-	-	0.46	8.39	0.85
F	-	-	3.08	-	-

7.6. Microscopia electroquímica de barrido (SECM)

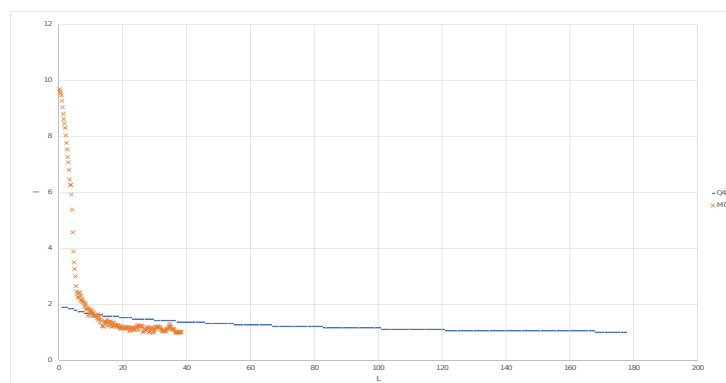
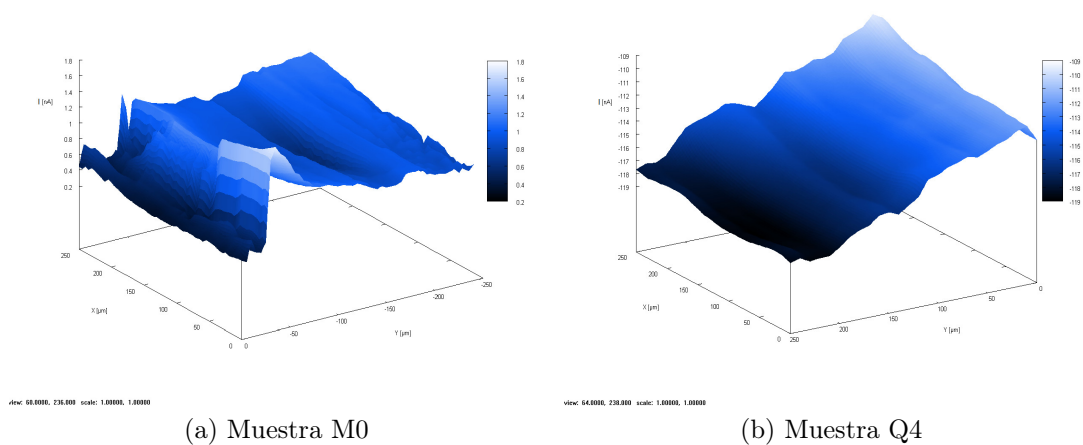
Las Figura 26(a) y (b) muestran el mapa de electroactividad de las muestras M0 y Q4 respectivamente. La matriz 3D de la Figura 26(a) muestra valores de corriente altos correspondientes a zonas anódicas con alta actividad y zonas con corrientes bajas. Las zonas con picos de corriente indican una corrosión por picadura. La imagen de la muestra Q4 muestra una actividad homogénea sin rasgos distintivos, confirmando que el tratamiento químico crea una superficie con resistencia a la corrosión.

La Figura 26(c) muestra la aproximación en el eje z hasta la superficie de la muestra sumergida en una solución a 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y suero fisiológico a 0.9% NaCl con el microelectrodo a +0.4 V. Si la superficie tiene una alta electroactividad al acercarse el microelectrodo aparece una retroalimentación positiva, es decir, aumenta la corriente como consecuencia de la actividad superficial, como ocurre con la muestra M0, indicando la corrosión de ésta. Mientras que con la muestra Q4 se observa una pérdida de la actividad superficial como consecuencia de la protección frente a la corrosión del recubrimiento, pero no hay un completo aislamiento electroquímico ya que no se observa una retroalimentación negativa.

Los parámetros L e I son la distancia entre el microelectrodo y la muestra y la corriente de punta normalizada respectivamente. estos valores se dan por las ecuaciones siguientes:

$I = i_T/i_{T,inf}$ donde $i_{T,inf} = 4 n a F D_A C_A$, n es el numero de electrones intercambiados en la reacción redox, a es el radio del microelectrodo, F es la constante de Faraday, D_A es el coeficiente de difusión de A y C_A es la concentración de A.

$L = d/a$ donde d es la separación entre la muestra y el microelectrodo y a es el radio del microelectrodo.



(c) Muestra Q4 y M0 en 5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y suero fisiológico al 0.9% NaCl

Figura 26: Gráficas obtenidas mediante SECM

7.7. Microscopio estereoscópico

A continuación en la [Figura 27\(a\)](#) y [\(b\)](#) se muestran dos fotografías realizadas con el microscopio estereoscópico de dos casos alejados la muestra M0 y Q4, donde claramente se observa la diferencia. El recubrimiento de rGO en la muestra Q4 crece en forma de grano, esto sugiere que el recubrimiento se da sobre zonas en donde puede haber algún tipo de soporte, como puede ser la estructura de panal de abejas de magnesio pasivado.

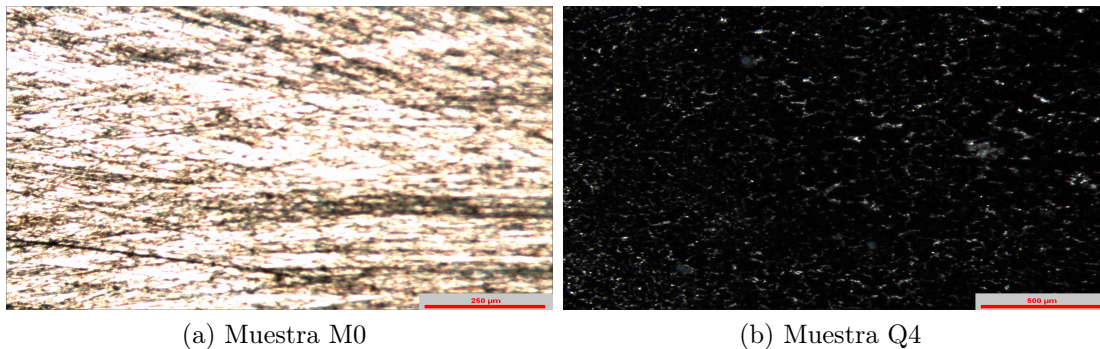


Figura 27: Imagen por Microscopio estereoscópico

8. Estudio económico

La estimación económica se realiza por unidad de superficie de recubrimiento, ya que la producción de este material se realizará con formas y tamaños diferentes, para su aplicación en la implantología biomédica. La estimación de costes se dividirá en dos grupos los costes de equipos y costes de materiales, utilizados en la producción de espumas de magnesio con el tratamiento que ofrece mayor protección frente a la corrosión y mayor recubrimiento de rGO (Q4).

Las espumas de Mg las proporciona el grupo de la Universidad de Alicante, nosotros realizamos el tratamiento superficial recubriendo las espumas de Mg con rGO, para protegerlas de la corrosión evitando una disolución rápida en el medio biológico y aumentar el crecimiento de tejido vivo sobre las espumas de magnesio y las medidas de caracterización.

No se conoce el tipo de producción que van a tener estas espumas de magnesio recubiertas de rGO, ni la cantidad debido a la aplicación en la implantología biomédica. Por ello el estudio es solo de carácter orientativo sobre el coste del tratamiento químico de las espumas de magnesio.

Para la realización de los cálculos se ha estimado una superficie recubierta mensualmente de 600 cm². Se estima que la vida media de los equipos es de 10 años, periodo utilizado para el cálculo de la amortización de equipo y la producción total.

8.1. Coste de equipos

Los costos de los equipos empleados en la síntesis del producto son los que se denominan costos fijos, que corresponden a la inversión inicial necesaria para empezar la producción de las espumas de magnesio tratadas, suponiendo que ya se dispone de la infraestructura necesaria para la instalación de los equipos. También se da por supuesto la disposición de laboratorios para el control de calidad del producto y los equipos necesarios para ello.

La [Tabla 3](#) muestra todos los equipos necesarios para el tratamiento químico, incluyendo algunos accesorios adicionales como pueden ser las pinzas y soportes.

Tabla 3: Conste de inversión de los equipos

Equipos	Unidades	Precio €/ud	Cantidad	Precio €
Potenciostato/Galvanostato	ud	40620	1	40620
Hilo de platino	mm	2.26	200	452
Electrodo de referencia Ag/AgCl	ud	111	1	111
Bala de nitrógeno	año	250	1	250
Termostato	ud	51.6	1	51.6
Célula electroquímica	ud	86.26	1	86.26
Soportes	ud	5.18	4	20.72
Pinzas	ud	1.32	4	5.28
Mechero bunsen	ud	17.70	1	17.70
TOTAL				41614.56

La superficie total producida en los 10 años de duración de la producción sería de 72000 cm², esto junto con el costo de los equipas podemos obtener el valor de amortización:

$$\frac{41614,56}{72000} = 0,58 \text{ €/cm}^2$$

8.2. Costes de producción

Los costes de producción son costes variables que dependen de la cantidad de producto fabricado, estos son los costes de reactivos, personal y energía. para hacer los cálculos pertinente se considerará los datos de producción indicados anteriormente.

Los reactivos utilizados en el tratamiento químico son los que se muestran en la [Tabla 4](#), la cantidad de reactivos estimada es para una producción mensual, con una superficie total de 600 cm² de producto. Se debe resaltar que por cuestiones de seguridad, frente a la contaminación, los reactivos se deben de preparar nuevamente cada semana, esto aumenta la cantidad de reactivo a utilizar.

El coste de reactivos por unidad de superficie atendiendo a la producción mensual sería:

$$\frac{629,67}{600} = 1,05 \text{ €/cm}^2$$

Tabla 4: Conste de reactivos

Reactivos	Unidades	Precio €/ud	Cantidad	Precio €
Ditionito sódico	g	0.1	250	25
Agua ultrapura	Litro	0.51	2	1.02
Resina epoxi	ud	96.97	1	96.97
Hidróxido de potasio	Kg	5.85	0.5	2.93
Perclorato de litio	Kg	30.43	0.5	15.22
BSA	mg	3.13	100	312.83
Oxido de grafeno	g	87.85	2	175.7
TOTAL				629.67

A los costes fijos hay que añadirles los costes variables, reactivos, energía y personal que se recogen en [Tabla 3](#), [Tabla 4](#), [Tabla 5](#) respectivamente.

Tabla 5: Costes de personal y de energía

Reactivos	Unidades	Precio €/ud	Cantidad	Precio €
Personal	año	20000	10	200000
Costes de luz	KWh	0.122	36000	4392
Costes de gas	KWh	0.08	16447	1315.76
TOTAL				205707.76

Los costes por unidad derivados del personal y energía estimada serían:

$$\frac{205707,76}{72000} = 2,86 \text{ €/cm}^2$$

El coste de producción por unidad de superficie estaría la suma de los anteriores costos unitarios:

$$\text{Coste Unitario} = 0.58 + 1.05 + 2.86 = 4.49 \text{ €/cm}^2$$

A estos costes habrá que sumarle los costes de la espuma de magnesio, que se incluirían en los costes variables.

9. Conclusiones

Los tratamientos tanto electroquímicos como químicos son efectivos, para la disminución de la velocidad de corrosión mejorando esta en hasta un 80 % con el tratamiento químico, como indican las medidas realizadas mediante curvas de polarización Tafel y el espectro de impedancias. Las imágenes FESEM y el análisis por EDX confirman que se ha modificado de forma satisfactoria la superficie del electrodo de trabajo y la presencia de rGO. Las muestras tratadas con rGO no solo presentan una reducción en la velocidad de corrosión sino también incrementa la resistencia a los procesos anódicos como nos confirma el análisis por SECM.

El acoplamiento del GO a la superficie del magnesio pasivado se ha visto mejorado con la adición de BSA, ya que neutraliza las cargas negativas de ambos.

Con el tratamiento de plasma el resultado ha sido parecido al tratamiento electroquímico, notándose una ligera mejora en cuanto a la velocidad de corrosión como confirman tanto las curvas de polarización Tafel como las gráficas de Nyquist.

10. Líneas futuras de investigación

Los recubrimientos con óxido de grafeno reducido tienen infinitas aplicaciones tanto en el sector biomédico como en el tecnológico. Las espumas de metales pueden ser aplicadas también en la disipación de calor en componentes electrónicos.

Como investigaciones futuras de los recubrimientos de rGO está la investigación sobre la mejora de las propiedades mecánicas a la tracción que podrían aportar los recubrimientos de rGO. Se ha realizado 5 ciclos de recubrimiento químico ([Subsección 6.1](#)) de rGO sin BSA a unas fibras de Yute. El resultado se observó en un microscopio estereoscópico. La [Figura 28\(a\)](#) y [\(b\)](#) muestran el Yute sin recubrimiento y con 5 recubrimientos de rGO

respectivamente. Se observa que el Yute recubierto muestra una uniformidad en todas las fibras sin apariciones de aglomeraciones localizadas de rGO, lo que sugiere que el tratamiento se ha realizado de forma satisfactoria.

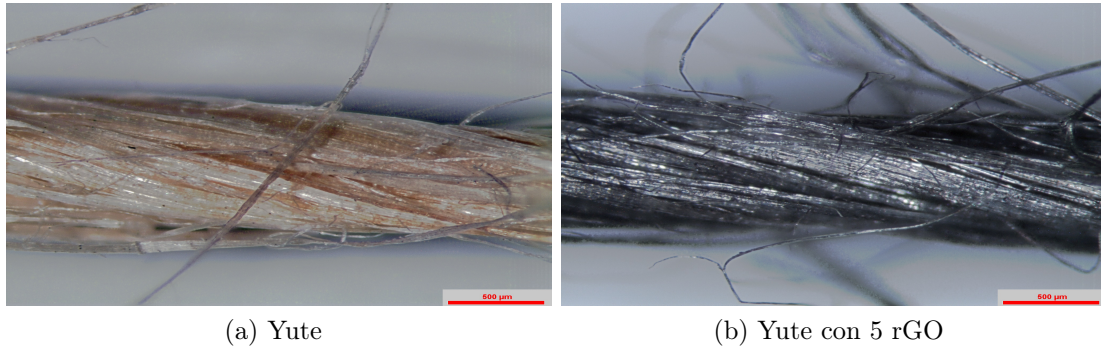


Figura 28: Imagen por Microscopio estereoscópico

Referencias

- [1] M.CURIONI, F. SCENINI, T. MONETTA Y F. BELLUCCI (2015). Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging. *Electrochimica Acta*, 166, 372-384.
- [2] JUAN J. SANTANA, SERGIO GONZÁLEZ, JAVIER IZQUIERDO Y RICARDO M. SOUTO (2011). Usos de la microscopía electroquímica de barrido (SECM) para la investigación de procesos localizados de corrosión. *Afinidad LXVIII*, 551, 44-48.
- [3] ZONGPING CAI, DONGSHENG LU, WEISHAN LI, YING LIANG Y HEBING ZHOU (2009). Study on anodic oxidation of magnesium in 6 M KOH solution by alternative current impedance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 467-472.
- [4] G. SONG, A. ATRENS, D. STJOHN, J. NAIRN Y Y. LI (1997). The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl. *Corrosion Science*, 39(5), 855-875.
- [5] BAOJUN LI, HUAQUIANG CAO Y GUI YIN (2011). Mg(OH)₂ reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water. *J. Mater. Chem.*, 21, 13765-13768
- [6] TING LEI, CHUN OUYANG, WEI TANG, LIAN-GENG LI Y LE-SHAN ZHOU (2010). Preparation of MgO coatings on magnesium alloys for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, 204, 3798-3803.
- [7] LESTER L. PESTERFIELD, JEREMY B. MADDOX, MICHAEL S. CROHER Y GEORGE K. SCHWEITZER (2012). Pourbaix (E-pH-M) Diagrams in three Dimensions. *J. Chem. Educ.*, 89, 891-899.
- [8] N.T. KIRKLAND, N. BIRBILIS Y M.P. STAIGER (2012). Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*, 8, 925-936.
- [9] XIAOLAN LIU, TAO ZHANG, YAWEI SHAO, GUOZHE MENG Y FUHUI WANG (2009). Effect of alternating voltage treatment on the corrosion resistance of pure magnesium. *Corrosion Science*, 51, 1772-1779.
- [10] JAGANNATH KUCHLYAN, NILOY KUNDU, DEBASIS BANIK, ARPITA ROY Y NILMONI SARKAR (2015). Spectroscopy and fluorescence lifetime imaging microscopy to probe the interaction of bovine serum albumin with graphene oxide. *Langmuir*, 31, 13793-13801.
- [11] A.D. KING, N. BIRBILIS Y J.R. SCULLY (2014). Accurate electrochemical measurement of magnesium corrosion rates; a combined impedance, mass-loss and hydrogen collection study. *Electrochimica Acta*, 121, 394-406.

- [12] ANDREJ ATRENS, MING LIU Y NOR ISHIDA ZAINAL ABIDIN (2011). Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants. *Materials Science and Engineering B*, 176, 1609-1636.
- [13] MEIYUN CHEN, YINGQI CHEN, WENTAI ZHANG, SHENG ZHAO, JUAN WANG, JINTONG MAO, WEI LI, YUANCONG ZHAO, NAN HUANG Y GUOJIANG WAN (2016). Controlling the corrosion rate and behavior of biodegradable magnesium by surgace-immobilized ultrathin 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) film. *RSC adv.*, 6, 15247-15259.
- [14] X.Z. DENG, Y.W. WANG, J.P. PENG, K.J. LIU, N.X. FENG Y Y.Z. DI (2016). Surface area control of nanocomposites Mg(OH)₂/graphene using a cathodic electro-deposition process: high adsorption capability of methyl orange. *RSC adv.*, 6, 88315-88320.
- [15] RICHA BHARGAVA Y SHAKEEL KHAN (2017). Effect of reduced graphene oxide (rGO) on structural, optical, and dielectric properties of Mg(OH)₂/rGO nanocomposites. *Advanced Powder Technology*, 28, 2812-2819.
- [16] FERRI JM, MOLINA JM Y LOUIS E (2015). *Biomed. Phys. Eng. Express*, 1, 1-7.
- [17] J. MOLINA, J. FERNÁNDEZ, M. FERNANDES, A.P. SOUTO, M.F. ESTEVES, J. BONASTRE Y F. CASES (2015). Plasma treatment of polyester fabrics to increase the adhesion of reduced graphene oxide. *Synthetic Metals*, 202, 110 - 122.
- [18] M. ŠIMŠÍKOVÁ (2016). Interaction of graphene oxide with albumins: Effect of size, pH, and temperature. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 593, 69 - 79.