

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Ingeniería Química y de Materiales



**TESIS DOCTORAL**

**Recubrimientos anticorrosivos inteligentes y  
medioambientales aceptables basados en nanopartículas de  
sílice**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Cristina Zea Tomero**

Director

**Daniel de la Fuente García**

Madrid  
Ed. electrónica 2019



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

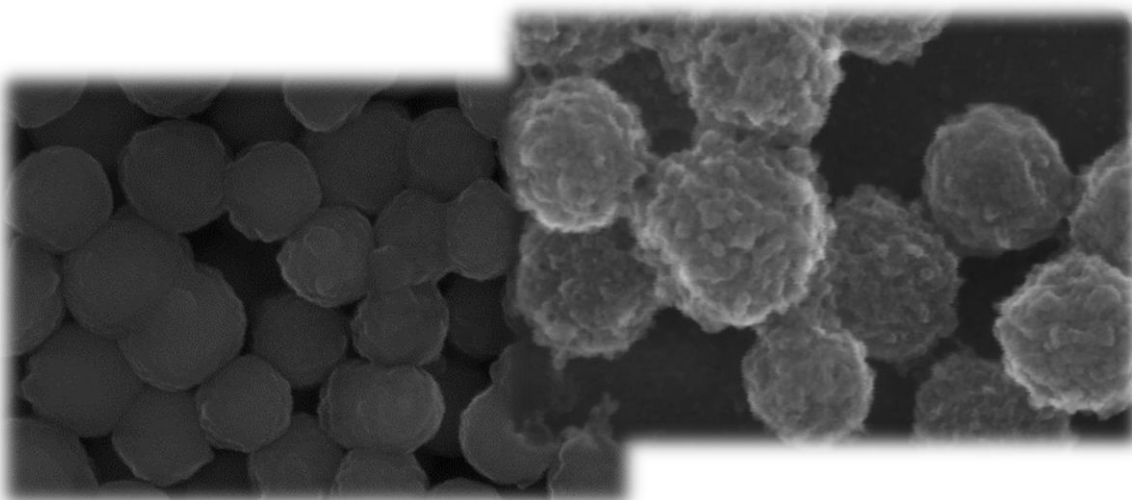
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ingeniería Química y de Materiales**

**TESIS DOCTORAL**

**RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS INTELIGENTES  
Y MEDIOAMBIENTALMENTE ACEPTABLES BASADOS  
EN NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE**

**Cristina Zea Tomero**



**Director: Dr. Daniel de la Fuente García**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)**

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS (CENIM)**

**Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad**



**Madrid, 2018**



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

Departamento de Ingeniería Química y de Materiales



**TESIS DOCTORAL**

**RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS  
INTELIGENTES Y MEDIOAMBIENTALMENTE  
ACEPTABLES BASADOS EN NANOPARTÍCULAS  
DE SÍLICE**

MEMORIA para optar al grado de Doctor presentada por:

**Cristina Zea Tomero**

Licenciada en Ingeniería de Materiales

Director **Dr. Daniel de la Fuente García**

Tutor **Dr. Raúl Arrabal Durán**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)**

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**

**(CENIM)**

Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad



**Madrid, 2018**



*“La alegría de ver y entender  
es el más perfecto don de la  
naturaleza.”*

*Albert Einstein*



## AGRADECIMIENTOS

No puede faltar en esta tesis un espacio para expresar mi agradecimiento, tanto en el área profesional como desde el punto de vista personal. Un espacio siempre escaso, ya que no se puede abarcar en él todo este período de trabajo y convivencia. La finalización de este trabajo y de una etapa de mi vida, no hubiera sido posible sin la colaboración desinteresada de muchas personas que a continuación se mencionan. A todos ellos mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar agradezco a mi director de tesis, el Dr. Daniel de la Fuente, por haberme acogido en el grupo de investigación sin condición alguna y por su constante ayuda desinteresada. Está claro que sin sus directrices nada de mi trabajo y su reflejo en esta memoria hubieran sido posibles. Debo agradecer también al Dr. Raúl Arrabal, tutor de esta tesis, por formar parte de este trabajo y su disponibilidad en todo momento.

También agradezco la dedicación y el apoyo recibido de mis compañeros del departamento de Ingeniería de superficies, corrosión y durabilidad, y en especial al grupo de investigación CAPA: Prof. Manuel Morcillo, Dra. Belén Chico, Dr. Joaquín Simancas y Dr. Iván Díaz, porque todos ellos han colaborado y me han apoyado durante el desarrollo de este proyecto. En especial, quiero dar las gracias a un miembro de este grupo, Jenifer Alcántara, por su gran amistad, su gran ayuda durante todo este proceso y sus ánimos en los peores momentos. También quiero agradecer a Rosa Barranco, quien fue una compañera siempre generosa y dispuesta, que compartió conocimientos y experiencias de tipo profesional y personal que fueron de gran valor para la realización de este trabajo.

Agradecer hoy y siempre a mi familia, las personas más importantes de mi vida, mis padres Fernando y Toñi, mi hermana Beatriz, mi tía Pilar y al nuevo miembro de mi familia Martina, porque sin vosotros no hubiese sido posible llegar a este punto. A Rubén, por su amor y paciencia infinita, por compartir conmigo muchos momentos alegres y tristes y por tener siempre tendida su mano, por todo ello y más, gracias.

Finalmente, agradezco al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) por la cesión de sus instalaciones y equipos, gracias a los cuales ha sido posible llevar a cabo la parte experimental de la presente tesis y a las universidades Complutense (UCM) y Rey Juan Carlos (URJC) por su colaboración.

Cristina



# ÍNDICE

RESUMEN.....	I
SUMMARY .....	V
PREFACIO .....	IX
LISTADO DE PUBLICACIONES .....	XI
CONTRIBUCIÓN DEL AUTOR A LOS ARTÍCULOS PUBLICADOS .....	XIII
LISTADO DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS .....	XV
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1. RECUBRIMIENTOS FUNCIONALES INTELIGENTES .....	5
2. RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES BASADOS EN CONTENEDORES	
PORTADORES DE ESPECIES ACTIVAS .....	8
3. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICE.....	9
4. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICE DE NÚCLEO HUECO.....	13
5. FOSFOMOLIBDATOS COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN .....	14
6. ENCAPSULADO MEDIANTE DEPÓSITO DE POLIELECTROLITOS DE CARGA	
OPUESTA.....	16
<b>II. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>III. PLAN DE TRABAJO Y METODOLOGÍA .....</b>	<b>23</b>
1. SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN RECUBRIMIENTOS	
SOL-GEL .....	26
<i>1.1. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE.....</i>	<i>26</i>
1.1.1. Síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice .....	26
1.1.2. Síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco .....	27
1.1.2.1. Preparación de las plantillas de ácido metacrílico-poliestireno.....	28
1.1.2.2. Síntesis de la carcasa mesoporosa de sílice .....	28
1.1.3. Carga de inhibidor de corrosión en nanopartículas .....	29
1.1.4. Encapsulado de nanopartículas.....	32
1.1.5 Caracterización de nanopartículas .....	32
1.1.5.1. Microscopía electrónica de barrido .....	33
1.1.5.2. Microscopía electrónica de transmisión .....	33
1.1.5.3. Propiedades texturales .....	34
1.1.5.4. Potencial zeta.....	35
<i>1.2. RECUBRIMIENTOS SOL-GEL CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE .....</i>	<i>36</i>

1.2.1. Preparación del sustrato de acero .....	36
1.2.2. Preparación de los soles.....	37
1.2.3. Aplicación de los recubrimientos .....	38
1.2.4. Caracterización de recubrimientos .....	39
1.2.4.1. Perfilometría óptica en 3D.....	39
1.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido .....	40
2. COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SILICE Y RECUBRIMIENTOS SOL-GEL .....	41
2.1. CAPACIDAD DE LIBERACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL pH.....	41
2.2. CAPACIDAD INHIBIDORA DE LAS NANOPARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL pH ....	42
2.3. COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL CON NANOPARTÍCULAS.....	43
2.3.1. Sonda Kelvin de barrido .....	43
2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada .....	45
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>47</b>
1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y DE LOS RECUBRIMIENTOS TIPO SOL-GEL .....	49
1.1. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICE.....	49
1.2. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICE DE NÚCLEO HUECO .....	53
1.3. RECUBRIMIENTOS TIPO SOL-GEL .....	59
2. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO.....	62
2.1. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LIBERACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL pH.....	62
2.1.1. Capacidad de liberación de nanopartículas mesoporosas de sílice .....	62
2.1.2. Capacidad de liberación de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco .....	65
2.1.3. Comparativa de liberación entre nanopartículas mesoporosas de sílice y nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco .....	66
2.2. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD INHIBIDORA DE LAS NANOPARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL pH.....	67
2.3. COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL CON NANOPARTÍCULAS.....	69
2.3.1. Sonda Kelvin de barrido .....	69
2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada .....	71

<b>V. CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
<b>VI. SUGERENCIAS PARA INVESTIGACIONES FUTURAS.....</b>	<b>81</b>
<b>VII. REFERENCIAS .....</b>	<b>85</b>
<b>VIII. PUBLICACIONES .....</b>	<b>97</b>
ARTÍCULO I.....	99
ARTÍCULO II.....	109
ARTÍCULO III.....	121
ARTÍCULO IV .....	133
ARTÍCULO V.....	143



## RESUMEN

Los recubrimientos anticorrosivos de pintura, normalmente, contienen pigmentos que liberan constantemente sustancias que inhiben el proceso de corrosión. Durante las últimas décadas, los compuestos hexavalentes de cromo han sido los pigmentos anticorrosivos más utilizados en los sistemas de protección contra la corrosión para superficies metálicas, debido a su excelente relación eficacia/coste y a su excelente compatibilidad con la mayoría de las matrices orgánicas. Sin embargo, estos compuestos de cromo son altamente tóxicos, por lo que su uso implica un alto riesgo para la salud de los trabajadores y el medioambiente, lo que ha dado lugar a severas restricciones en su uso. Por otra parte, la lixiviación constante del inhibidor de corrosión, directamente incorporado a la matriz orgánica, reduce el tiempo de vida de protección del revestimiento. Por estas razones, hoy en día existe un interés especial para el desarrollo de nuevos sistemas anticorrosivos inteligentes que, además de mejorar la eficacia y eficiencia del mecanismo de protección, aumenten la vida útil de los recubrimientos, y al mismo tiempo, supongan alternativas medioambientalmente aceptables a los convencionales compuestos hexavalentes de cromo.

En este sentido, el gran desarrollo de las nanotecnologías ha abierto un abanico de posibilidades en el campo de las pinturas anticorrosivas, ofreciendo la posibilidad de integración en los revestimientos de nanocontenedores cargados con componentes activos y encapsulados. Por medio de un diseño adecuado de la cápsula, la liberación del inhibidor de corrosión puede ser provocada por diferentes factores externos o internos (cambios de pH, daño mecánico, etc.), evitando la fuga espontánea del componente activo y logrando así una mayor eficiencia y economía en el uso del inhibidor, que sólo se libera bajo demanda en la zona afectada.

En este marco, el principal objetivo de esta tesis doctoral ha sido sintetizar y caracterizar una nueva generación de diferentes nanocontenedores de sílice mesoporosa, cargarlos con un inhibidor de corrosión medioambientalmente aceptable y encapsularlos mediante la aplicación de un recubrimiento polimérico inteligente. Posteriormente, evaluar su capacidad inhibidora y de liberación controlada del compuesto activo, bajo demanda en función del pH del medio agresivo, siendo a continuación integrados en diferentes recubrimientos tipo sol-gel para evaluar así, su capacidad de protección.

En una primera etapa del presente trabajo, se han **sintetizado nanopartículas esféricas mesoporosas de sílice**. Posteriormente, con el objetivo de aumentar su capacidad de carga y así mejorar la eficiencia de este tipo de nanocontenedores, se han sintetizado nanopartículas **mesoporosas de sílice de núcleo hueco** de nueva generación. Previamente a la carga de las

nanopartículas, se realizó una **selección del inhibidor de corrosión óptimo**, medioambientalmente aceptable, mediante ensayos de polarización lineal. Los resultados mostraron que el fosfomolibdato de sodio es el mejor candidato para la protección del acero al carbono. Por tanto, los dos tipos de nanopartículas de sílice sintetizadas  **fueron cargadas**  con este inhibidor. Posteriormente,  **se encapsularon**  con un polielectrolito de carga positiva (policloruro de dialildimetilamonio) para evitar la liberación indeseada de inhibidor y permitir su liberación, únicamente, bajo determinadas condiciones externas de pH.

En todas las etapas de síntesis descritas anteriormente, se ha llevado a cabo una caracterización minuciosa de ambos tipos de nanopartículas por las siguientes técnicas: microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), determinación de propiedades texturales (superficie específica, diámetro y volumen de poro) y potencial zeta. A partir de este estudio se puede concluir, en ambos casos, que los métodos de síntesis propuestos son satisfactorios, ya que se obtienen nanopartículas de forma esférica y con un diámetro y una red de poros hexagonales de tamaño homogéneo. Además, la etapa de carga y encapsulado desarrollada en ambos casos ha sido también satisfactoria, como se demuestra mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX). Una vez cargadas y encapsuladas correctamente,  **las nanopartículas se han incorporado con éxito en recubrimientos tipo sol-gel de carácter híbrido orgánico-inorgánico.**

Para evaluar el comportamiento anticorrosivo se llevaron a cabo tres estrategias. La primera de ellas ha sido evaluar  **la capacidad de liberación de ambos tipos de nanopartículas de sílice en función del pH**, con y sin cápsula externa. Estos ensayos demuestran que los procesos de polimerización que experimentan las especies de molibdeno y los iones fosfato presentes en el interior de las nanopartículas en función del pH externo, evitan su liberación incluso en ausencia de cápsula externa dentro del rango de pH 3-7. A partir de pH 9, se produce una liberación progresiva, llegándose a la liberación completa a pH 13, de modo similar a lo que ocurre en presencia de cápsula externa. Además, se observa que la cantidad de inhibidor cargado en el caso de las nanopartículas de núcleo hueco, es alrededor de un 24% superior. Por tanto, estas nanopartículas representan una alternativa mejorada a las nanopartículas mesoporosas de sílice convencionales.

En segundo lugar, mediante ensayos de resistencia a la polarización lineal, se  **evaluó la capacidad inhibidora de las nanopartículas en función del pH** sobre sustratos de acero al carbono. A partir de estos ensayos, se puede concluir que la intensidad del proceso corrosivo disminuye en las muestras que contienen nanopartículas mesoporosas, y en mayor medida aún, en aquellas muestras que contienen nanopartículas mesoporosas de núcleo hueco.

Finalmente, mediante técnicas electroquímicas localizadas, como la sonda Kelvin de barrido (SKP) y la espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS), se evaluó **el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos sol-gel con nanopartículas de sílice incorporadas**, aplicados sobre superficies de acero al carbono. donde se habían generado diferentes defectos superficiales. y se comparó con el comportamiento de recubrimientos de referencia sin nanopartículas. En los mapas de potencial obtenidos mediante SKP, la presencia de nanopartículas cargadas con fosfomolibdato de sodio produce una disminución significativa en la diferencia de potencial entre los defectos y las áreas intactas, indicando una cierta protección del área no recubierta, debido al efecto de las nanopartículas y a la liberación del inhibidor. Este efecto protector también se observa en muestras, incluso después de 18 horas de exposición en ambiente con elevada humedad relativa. Además, los resultados obtenidos mediante LEIS también muestran claramente, la capacidad de protección de las nanopartículas a lo largo del tiempo, evitando la propagación del defecto, al contrario de lo que ocurre en el sistema de referencia sin nanopartículas.

Estos resultados satisfactorios confirman que las nanopartículas de núcleo hueco, con una gran cavidad en el centro y una carcasa mesoporosa de sílice, cargadas con fosfomolibdato de sodio como inhibidor de corrosión medioambientalmente aceptable, presentan una liberación inteligente en ausencia de cápsula externa. Esto supone una importante ventaja para su escalado y explotación industrial y podría ser considerada una alternativa interesante a los pigmentos anticorrosivos convencionales, a base de cromatos, para su incorporación en recubrimientos protectores para sustratos de acero al carbono.



## SUMMARY

The coatings used for corrosion protection typically contain pigments which constantly release substances that inhibit the corrosion process. In recent decades, the hexavalent chromium compounds have been the main anticorrosive pigments used in protective corrosion systems for metal surfaces, due to their excellent effectiveness/cost and excellent compatibility with most organic matrices. However, it is well known that these chromium compounds are highly toxic and carcinogenic, so their use implies a high risk to both, the health of workers and the environment, which has led to severe restrictions in their use. Further, the constant leaching process of the corrosion inhibitor, directly incorporated into the organic matrix, reduces the coating service life. Therefore, there is a special interest for the development of new smart anticorrosive systems that are not only as effective and efficient as chromate-based systems but also environmentally friendly.

In this sense, the rapid growth of nanotechnology has opened up a range of possibilities in the field of protective coatings, through the integration of nanoscale containers, loaded with active and encapsulated components into coatings. Through proper design of the capsule, the release of the encapsulated corrosion inhibitor may be caused by various external or internal factors (pH changes, mechanical damage, etc.), therefore avoiding spontaneous leakage of the active component and thus achieving greater efficiency and economy in the use of the inhibitor, which is only released on demand in the affected area.

In this context, the main objective of this thesis is to synthesize and characterize a new generation of different nanocontainers, based on mesoporous silica, loaded with an environmentally friendly corrosion inhibitor and encapsulated by the application of a polymeric smart coating. Then, to evaluate their inhibitory capacity and controlled release of the active compound on demand depending of the pH of the medium, subsequently being integrated in different sol-gel coatings in order to evaluate their ability to protect against corrosion.

At a first stage of the present work, **spherical mesoporous silica nanoparticles have been synthesized**. Then, in order to improve the efficiency by means of the increase of the loading capacity of these nanocontainers, a new generation of hollow **mesoporous silica nanoparticles has been also synthesized**. Before the loading, a previous study for the **selection of the optimum environmentally friendly corrosion inhibitor** has been carried out by linear polarization tests. The obtained results have shown than sodium phosphomolybdate is the best candidate for the protection of carbon steel. Therefore, both types of **nanoparticles were loaded** with this inhibitor. Finally, the **nanoparticles were encapsulated** by the application of a

positively charge polyelectrolyte (poly-diallyldimethylammonium chloride) in order to avoid the undesirable release of the inhibitor and to allow it only under certain external pH conditions.

During all previously commented synthesis stages, an in depth characterization study of both types of nanoparticles has been carried out by means of the following techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), textural properties determination (specific surface area, pore diameter and pore volume) and Z-potential. From the obtained results, it could be concluded that in both cases the proposed synthesis methods have been successfully designed. The obtained nanoparticles show a spherical shape with a network of hexagonal pores and a homogeneous diameter. In addition, the suggested loading and encapsulation stages have been also successful, as the Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses have shown. Once loaded and encapsulated, **the nanoparticles were also successfully incorporated to different hybrid organic-inorganic sol-gel coatings.**

In order to evaluate the anticorrosive behavior three different strategies have been considered. On one hand, **the release capacity of both types of nanoparticles has been studied as a function of the external pH**, in the presence or absence of the external capsule. These tests have shown that the polymerization processes, characteristic of molybdenum and phosphate compounds as a function of the external pH, avoid the inhibitor release even in the absence of the external capsule in the pH 3-7 range. Above pH 9, a progressive increase in the released amount takes place, reaching the complete release at pH 13, similarly to the behavior observed when the external capsule is present. In addition, it has been also observed that the amount of inhibitor loaded in the case of the hollow mesoporous silica nanoparticles is around 24% higher. Therefore, it can be concluded that they can be considered an improved alternative to the conventional mesoporous silica nanoparticles.

A second set of tests was performed by means of linear polarization resistance in order to **evaluate the inhibition capacity of the nanoparticles as a function of pH**, when they are in contact with carbon steel substrates. It can be concluded from these tests, that the corrosion process intensity decreases when loaded mesoporous silica nanoparticles are present, and to a larger extent, in the case of the loaded hollow mesoporous silica nanoparticles.

Finally, by means of localized electrochemical techniques, as Scanning Kelvin Probe (SKP) and Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS), **the anticorrosive behavior of sol-gel coatings loaded with silica nanoparticles and applied on carbon steel substrates**, where artificial defects were prepared, has been studied and compared to reference coatings without nanoparticles. In the obtained potential maps obtained by SKP, the presence of nanoparticles loaded with sodium phosphomolybdate, yields to a significant decrease of the

potential difference between the defects and the intact areas, indicating a certain protection of the uncoated area, due to the beneficial effect of the nanoparticles and the inhibitor release. This protective effect has been also verified even after 18 hours of exposure to a high relative humidity environment. In addition, the results obtained by LEIS have been also clearly shown the protection capacity of the nanoparticles with the exposure time, avoiding the spreading of the defect, in contrast to what occurs with the reference coating without nanoparticles.

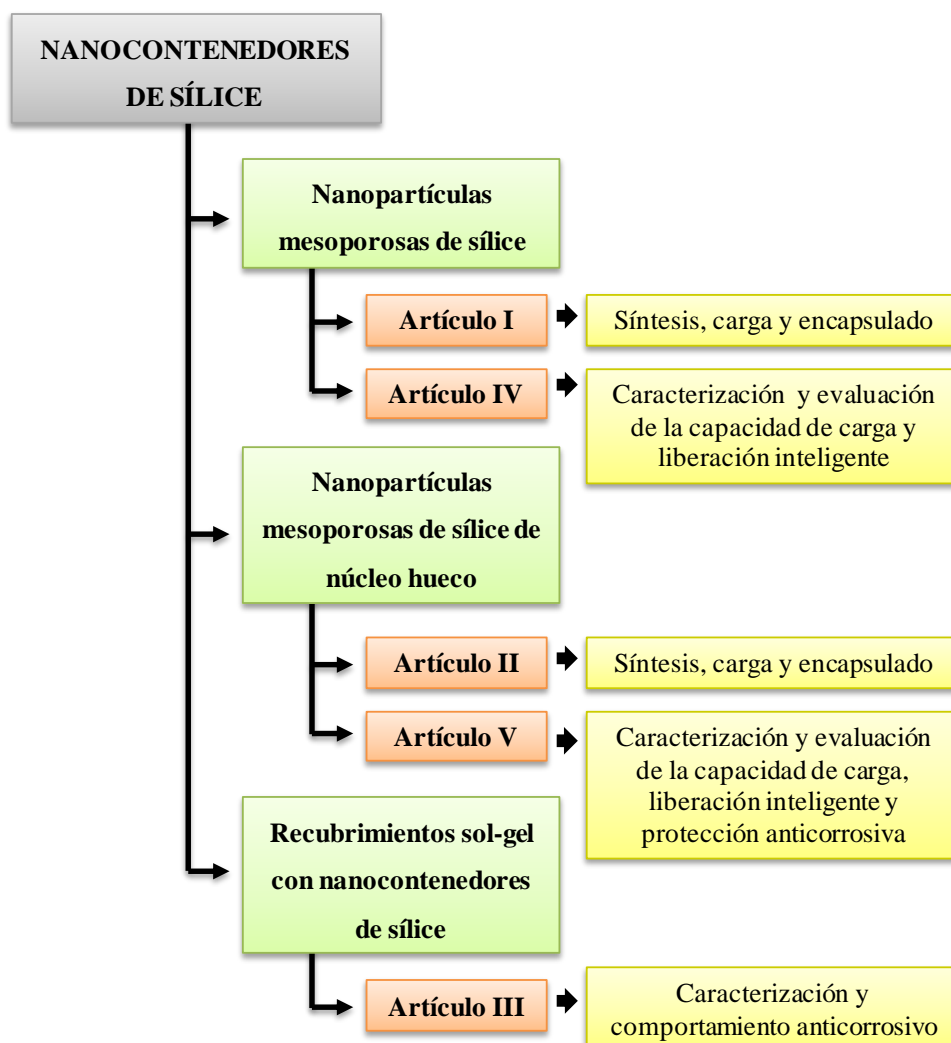
These successful results confirm that hollow mesoporous silica nanoparticles, with a central cavity and a mesoporous shell loaded with sodium phosphomolybdate as environmentally friendly corrosion inhibitor, show a smart release in the absence of the external capsule. This, offers an additional advantage for up-scaling and future industrial application and it could be considered a very interesting alternative to the conventional anticorrosive pigments, based on chromates, for the incorporation in protective coatings for carbon steel substrates.



## PREFACIO

En la presente tesis doctoral se estudia y desarrolla la síntesis, carga y encapsulado, de dos tipos de nanocontenedores inteligentes para ser utilizados como novedosos pigmentos anticorrosivos en recubrimientos: nanopartículas esféricas de sílice mesoporosa y de sílice mesoporosa de núcleo hueco. En ambos casos, el objetivo es mejorar el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos, mediante la adición de este tipo de nanocontenedores inteligentes, capaces de liberar el inhibidor medioambientalmente aceptable contenido en ellos en función del pH externo. De este modo, se pretende conseguir una protección anticorrosiva más efectiva y eficiente, al actuar únicamente bajo demanda en la zona afectada, además de alargar la vida útil de los recubrimientos al permanecer encapsulado el inhibidor hasta su liberación cuando sea preciso.

Los resultados más relevantes obtenidos y que constituyen la base de la presente tesis doctoral, han sido publicados en cinco artículos de acuerdo al siguiente esquema:





## LISTADO DE PUBLICACIONES

- **ARTÍCULO I: Smart mesoporous silica nanocapsules as environmentally friendly anticorrosive pigments**  
C. Zea, R. Barranco-García, B. Chico, I. Díaz, M. Morcillo and D. de la Fuente  
*International Journal of Corrosion* 2015 (2015) Article ID 426397  
doi: 10.1155/2015/426397  
2015 Hindawi
  
- **ARTÍCULO II: Hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with phosphomolybdate as smart anticorrosive pigment**  
C. Zea, R. Barranco-García, J. Alcántara, B. Chico, M. Morcillo and D. de la Fuente  
*Journal of Coatings Technology and Research* 14 (2017) 869-878  
doi: 10.1007/s11998-017-9924-7  
© 2017 Springer
  
- **ARTÍCULO III: Anticorrosive behavior study by localized electrochemical techniques of sol-gel coatings loaded with smart nanocontainers**  
C. Zea, J. Alcántara, R. Barranco-García, J. Simancas, M. Morcillo and D. de la Fuente  
*Journal of Coatings Technology and Research* 14 (2017) 841-850  
doi: 10.1007/s11998-017-9936-3  
© 2017 Springer
  
- **ARTÍCULO IV: pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs.**  
C. Zea, R. Barranco-García, J. Alcántara, J. Simancas, M. Morcillo and D. de la Fuente  
*Microporous and Mesoporous Materials* 255 (2018) 166-173  
doi: 10.1016/j.micromeso.2017.07.035  
© 2018 Elsevier Inc.
  
- **ARTÍCULO V: Synthesis and characterization of hollow mesoporous silica nanoparticles for smart corrosion protection.**  
C. Zea, J. Alcántara, R. Barranco-García, M. Morcillo and D. de la Fuente  
*Nanomaterials* 8 (2018) 478  
doi: 10.3390/nano8070478  
2018 MDPI

### **Microporous and Mesoporous Materials (Factor de impacto 3,649)**

Es la revista más importante en el campo de los materiales porosos. Cubre los aspectos más novedosos y significativos de los sólidos porosos, tanto microporosos (diámetro de poro inferior a 2 nm) como mesoporosos (diámetro de poro en el rango 2-50 nm), siempre que la porosidad tenga un impacto específico en las propiedades del material o en sus aplicaciones. Es una revista incluida en el primer cuartil (Q1), tanto en la categoría “Materials Science Multidisciplinary” como en la categoría “Chemistry Applied”, del Journal Citation Reports (JCR).

### **Nanomaterials (Factor de impacto 3,504)**

Es una de las revistas más importantes en el campo de los nanomateriales. En ella se publican todo tipo de comunicaciones que sean relevantes para cualquier campo de estudio que los involucre, tanto desde un punto de vista teórico como experimental. Es también una revista incluida en el Q1 en la categoría “Materials Science Multidisciplinary” del JCR.

### **Journal of Coatings Technology and Research (Factor de impacto 1,619)**

Revista publicada por Springer, bajo licencia y cooperación con la American Coatings Association (ACA). Se trata de la única revista incluida en el JCR en la Categoría “Materials Science, Coatings and Films”, específica de ciencia, tecnología y producción de recubrimientos funcionales, protectores y decorativos, fundamentalmente pinturas, tintas y recubrimientos relacionados.

### **International Journal of Corrosion (Web of Science and Scopus)**

Una de las revistas más recientes (2010) del área de corrosión y protección de materiales, que publica artículos en acceso abierto, tanto fundamentales como aplicados, dedicados a la comprensión, manejo y prevención de la corrosión en todas sus manifestaciones. A pesar de su corta vida ya está indexada tanto en la Web of Science como en Scopus.

## CONTRIBUCIÓN DEL AUTOR A LOS ARTÍCULOS PUBLICADOS

La contribución del autor de la presente tesis a los artículos publicados se describe a continuación:

- **ARTÍCULO I:** Desarrollo de la mayor parte del trabajo experimental: determinación de las condiciones óptimas para la síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice, así como su carga y posterior encapsulado. Realización de la mayor parte de la interpretación de datos y redacción del manuscrito.
- **ARTÍCULO II:** Desarrollo de la mayor parte del trabajo experimental: diseño y puesta en marcha de un novedoso método de síntesis de nanopartículas de núcleo hueco, así como su carga y posterior encapsulado; evaluación preliminar de su capacidad de liberación inteligente y comportamiento anticorrosivo. Realización de la mayor parte de la interpretación de datos y redacción del manuscrito.
- **ARTÍCULO III:** Desarrollo de la mayor parte del trabajo experimental: diseño y preparación de recubrimientos híbridos tipo orgánico-inorgánico y establecimiento de la metodología y condiciones óptimas para la incorporación de ambos tipos de nanopartículas; estudio del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos por la acción de las nanopartículas mediante técnicas electroquímicas localizadas. Realización de la mayor parte de la interpretación de datos y redacción del manuscrito.
- **ARTÍCULO IV:** Desarrollo de la mayor parte del trabajo experimental: síntesis y preparación de muestras para la caracterización de nanopartículas mesoporosas de sílice mediante SEM y TEM; obtención de los parámetros texturales mediante isotermas de absorción y potencial zeta; estudio y evaluación de la capacidad de liberación del inhibidor en función del pH. Realización de la mayor parte de la interpretación de datos y redacción del manuscrito.
- **ARTÍCULO V:** Desarrollo de la mayor parte del trabajo experimental: síntesis y preparación de muestras para la caracterización de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco mediante SEM y TEM; obtención de los parámetros texturales mediante isotermas de absorción y potencial zeta; evaluación del comportamiento anticorrosivo en función del pH mediante ensayos electroquímicos y estudio de la capacidad de liberación del inhibidor en función del pH. Realización de la mayor parte de la interpretación de datos y redacción del manuscrito.

Los coautores de los artículos son, tanto personal en formación-técnico como personal investigador del grupo “Corrosión Atmosférica y Pinturas Anticorrosivas” (CAPA) del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM/CSIC), que han participado en distintas tareas de los estudios de caracterización y en la supervisión/dirección de esta Tesis Doctoral respetivamente.

## LISTADO DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BTA	Benzotriazol
cps	Cuentas por segundo
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
C <sub>12</sub> TMABr	Bromuro de dodeciltrimetilamonio
Øp	Diámetro de poro
EDX	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
GD-OES	Espectroscopía óptica de emisión por descarga luminiscente
HR	Humedad relativa
HR-SKP	Sonda Kelvin de barrido regulable en altura
ICP-OES	Espectroscopía óptica de emisión por plasma de acoplamiento inductivo
LEIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada
MAPTS	γ-Metacriloxipropiltrimetoxisilano
OCP	Potencial en circuito abierto
PDDA	Policloruro de dialildimetilamonio
Rp	Resistencia a la polarización
S <sub>BET</sub>	Superficie específica
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SHE	Electrodo estándar de hidrogeno
SKP	Sonda Kelvin de barrido
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMOS	Tetrametilortosilicato
Vp	Volumen de poro
ζ-potencial	Potencial zeta



# I. INTRODUCCIÓN



El impacto económico de la corrosión en las estructuras metálicas es un aspecto de gran relevancia mundial. En la actualidad, la Organización Mundial de Corrosión (WCO) ha estimado que los costes directos por corrosión en el mundo se encuentran entre 1,3 -1,4 trillones de euros, es decir, un 3,8% del producto interior bruto (PIB) de cada nación [1]. Al mismo tiempo, se ha llegado a la conclusión de que entre un 20-25% de este coste anual, podría reducirse mediante la aplicación de tecnologías adecuadas de control de la corrosión [1, 2].

De entre los diferentes sistemas de protección frente a la corrosión, sin duda alguna, la aplicación de recubrimientos de pintura es el método más utilizado para la protección de superficies, especialmente, en el caso de estructuras metálicas expuestas a la atmósfera.

Los recubrimientos de pintura diseñados para la protección frente a la corrosión deben ofrecer una barrera física efectiva, impidiendo el acceso de las especies agresivas a la interfase metálica. Pero además de esta barrera física, los recubrimientos deben ser capaces de tratar de inhibir el proceso de corrosión en el caso de que dicha barrera se interrumpa, bien por un daño mecánico, o bien porque las especies agresivas hayan sido capaces de atravesar el recubrimiento, a través de su red de poros, y alcanzar la interfase metal/pintura. Por ello, los recubrimientos anticorrosivos requieren en su formulación de la utilización de pigmentos inhibidores de la corrosión. Por lo general, en la protección de elementos metálicos no se acude a una única pintura, sino a un conjunto de ellas que se denomina sistema o esquema de pintura. El sistema lo componen diversos recubrimientos, aplicados a modo de “sándwich”, cada uno de los cuales cumple una función determinada: adherencia al metal base o entre capas, inhibición de la corrosión, barrera, resistencia al desgaste o a la radiación ultravioleta, propiedades estéticas (color, brillo, etc.).

Durante muchos años, los sistemas anticorrosivos más efectivos se han cimentado en el uso de tratamientos de superficie y/o pigmentos basados en compuestos hexavalentes de cromo, fundamentalmente cromatos, ya que han demostrado ser pigmentos muy efectivos en la protección frente a la corrosión de diferentes metales. Su gran eficiencia anticorrosiva se atribuye a tres factores: (i) adecuada solubilidad de los pigmentos tipo cromato; (ii) alta eficacia de inhibición y (iii) proceso dinámico de almacenamiento, liberación, transporte e inhibición [3]. Sin embargo, estos compuestos son tóxicos, lo que contribuye a la contaminación ambiental, asociado al hecho de que representa un riesgo para la salud humana, particularmente, durante el proceso de producción y en las operaciones de eliminación de pintura [4, 5]. Por tanto, está dando lugar a severas restricciones a su empleo. Por ejemplo, la legislación actual impuesta por la Unión Europea y recogida en el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de productos Químicos (REACH), prohíbe la utilización de  $\text{Cr}^{6+}$  en casi todos los

sectores industriales excepto en la industria aeroespacial, aunque se prevé que en el futuro también se ejerza aún más presión sobre este sector. Por ejemplo, el cromato de estroncio o el dicromato potásico, ampliamente utilizados en este sector, tienen fecha límite de uso en enero de 2019, salvo autorización expresa por tiempo limitado de la Agencia Europea de Compuestos Químicos (ECHA). Otro de los pigmentos más populares y más antiguos que se considera algo más respetuoso con el medioambiente es el fosfato de zinc, cuya toxicidad es varias veces menor que la de los cromatos [6, 7]. Sin embargo, de acuerdo con la regulación europea, el fosfato de zinc también ha sido clasificado como peligroso y designado por el símbolo H400 (muy tóxico para la vida acuática) y H411 (muy tóxico para la vida acuática con efectos duraderos) [8]. Todo ello ha dado lugar, a que el desarrollo de sistemas de protección contra la corrosión que contengan especies activas medioambientalmente aceptables sin cromato y con contenido de zinc reducido, o completamente libre de zinc, sea un aspecto de primordial importancia científica y tecnológica para la industria y la sociedad. Más recientemente, se han realizado diferentes estudios con el objetivo de desarrollar nuevos pigmentos anticorrosivos, que sean al menos tan efectivos como el cromato de zinc o el fosfato de zinc y, al mismo tiempo, no representen una amenaza para el medioambiente o la salud humana [9-12].

A la hora del diseño y desarrollo de estos sistemas libres de cromo y zinc, se tienen que considerar todos los factores a los que se atribuye su eficiencia. Es decir, la efectividad del inhibidor en un recubrimiento orgánico, no sólo requiere eficacia a la hora de inhibir el proceso de corrosión, sino también se demanda la existencia de un control de solubilidad y de su liberación al medio. Esto último es necesario para permitir que el inhibidor pueda ser incluido en las formulaciones de pintura, sin que se vean comprometidas sus funciones de recubrimiento, como por ejemplo, las propiedades barrera. Como alternativas se han ensayado compuestos tales como sales de cerio, boratos, molibdatos, inhibidores orgánicos, fosfatos, silicatos, así como compuestos combinados: fosfomolibdatos, fosfosilicatos, etc. [13-20]. De éstos, los molibdatos ocupan un lugar muy relevante, quizá por su naturaleza no tóxica [21] y porque además han mostrado un buen comportamiento como inhibidores en la corrosión del acero [22], del acero galvanizado [23], del zinc [24] y del aluminio [25]. El efecto inhibidor de los molibdatos se atribuye a la formación de una película de óxido de molibdeno sobre la superficie metálica, en la que el estado de oxidación del molibdeno depende del sustrato. Sin embargo, a pesar del gran número de estudios llevados a cabo a nivel mundial, y aunque algunas de estas posibles alternativas han mostrado un buen comportamiento bajo determinadas condiciones, no se ha encontrado una solución definitiva para la sustitución mediante pigmentos no tóxicos de los cromatos.

Por otro lado, los sistemas pasivos clásicos, que como se ha comentado anteriormente consisten en recubrimientos donde el inhibidor se incorpora directamente en la matriz orgánica, sufren un gran deterioro debido a diferentes procesos de degradación [26, 27]. Además, en estos recubrimientos se produce la liberación del inhibidor de manera continuada, fenómeno conocido como lixiviación o “leaching”, hasta que éste se agota. Esto hace que la vida útil del recubrimiento sea limitada [28, 29]. Por ello, hoy en día también hay un especial interés en la investigación y el desarrollo de nuevos sistemas anticorrosivos con una mayor vida en servicio.

En este sentido, el gran avance que vienen experimentando las nanotecnologías en los últimos años, está dando lugar al desarrollo de una nueva y prometedora ruta para la generación de diferentes recubrimientos funcionales, que poseen no sólo un mecanismo de protección pasivo, sino una funcionalidad activa e inteligente [30, 31]. Aunque existen diferentes estrategias, la más común consiste en el empleo de micro o nanocontenedores con una carcasa de permeabilidad controlada, cargados con compuestos activos. Estos contenedores se distribuyen uniformemente en la matriz pasiva, manteniendo la especie activa en un estado “atrapado”. Cuando el entorno local sufre cambios asociados con el daño por corrosión, o si la superficie del contenedor se ve afectada, éstos responden a la señal y liberan el material activo encapsulado, de manera local [32, 33]. Se trata de una llave tecnológica en plena expansión, que puede proporcionar nuevas oportunidades en el ámbito de la ciencia e ingeniería de superficies para el diseño de nuevos recubrimientos, los denominados recubrimientos funcionales inteligentes o “smart coatings”.

## **1. Recubrimientos funcionales inteligentes**

En sentido general, los recubrimientos funcionales (orgánicos, inorgánicos o híbridos) son aquellos que han sido diseñados para ofrecer una funcionalidad adicional a las propiamente intrínsecas de los recubrimientos (protección, decorativa, etc.). Esta funcionalidad adicional puede ser muy diversa y depende de las necesidades de la aplicación concreta en servicio del metal recubierto. Ejemplos típicos de recubrimientos funcionales son los recubrimientos antiestáticos, antibacterianos, auto-limpiadores, etc. La funcionalidad de estos materiales es constante y viene determinada únicamente por la formulación del propio recubrimiento.

Sin embargo, los recubrimientos funcionales inteligentes o “smart coatings” van más allá. Su funcionalidad no está constantemente activada, sino que únicamente se desencadena bajo demanda ante un estímulo. Por tanto, para que un recubrimiento pueda considerarse inteligente, además de ser funcional y proteger al sustrato, debe ser capaz de detectar un cambio o estímulo

intrínseco en el seno del propio recubrimiento, o bien extrínseco en el ambiente, y responder ante dicho estímulo de una manera activa, predecible y perceptible.

Los recubrimientos inteligentes deben liberar rápidamente las especies activas, bajo demanda y en un período de tiempo corto, después de que ocurran cambios en el medio o en el recubrimiento para recuperar la integridad lo antes posible. Los estímulos externos que pueden desencadenar la liberación son muy variados: humedad, presión, pH, concentración de ion  $\text{Cl}^-$ , un daño mecánico, la temperatura, la luz, etc. [34, 35]. De manera esquemática, el proceso se muestra en la Figura 1.

Por ejemplo en un ambiente marino, los iones agresivos  $\text{Cl}^-$  son un tipo de desencadenante bastante obvio, y aprovechando esta circunstancia, se han desarrollado compuestos de intercambio iónico inteligentes. El mecanismo de actuación de estos pigmentos se basa en la captación del ión  $\text{Cl}^-$  agresivo, conforme atraviesa la película de pintura, provocando simultáneamente la liberación de un inhibidor de corrosión que permanecía almacenado en el interior de los pigmentos de intercambio iónico y que se libera y migra al sustrato metálico, para protegerlo por un doble mecanismo: evitando que el  $\text{Cl}^-$  llegue al sustrato y por la acción del inhibidor liberado [33].

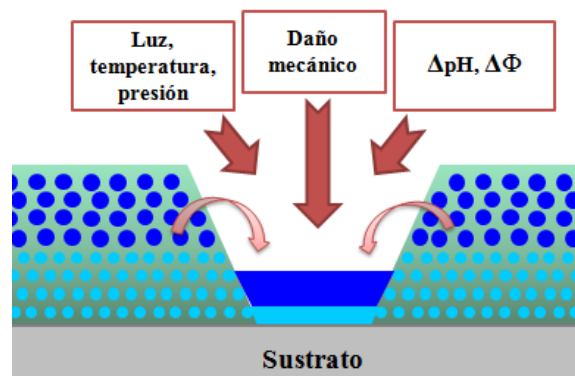


Figura 1.- Estímulos externos para la actuación de recubrimientos inteligentes.

El daño mecánico también ha sido ampliamente estudiado como un mecanismo de activación de la liberación de un agente activo en polímeros y materiales compuestos, por ejemplo, en la auto-reparación (self-healing) de resinas epoxi [36-38]. En estas aplicaciones, se utiliza para romper físicamente cápsulas que contienen agentes reparadores o sellantes. Una interesante combinación de activación química y mecánica fue demostrada por Micciché et al. [39], basada en la incorporación de partículas de arcilla en un revestimiento. El agua es el detonante que hincha las partículas de arcilla en el revestimiento, causando un proceso químico-mecánico de curación.

Sin embargo, el estímulo externo que se basa en el cambio de pH es uno de los más específicos en protección anticorrosiva. Por ejemplo, podría emplearse para los sitios de ataque anódico donde las reacciones de hidrólisis en el sitio de picadura producen un descenso del pH [40]. También es muy interesante aprovechar el aumento local de pH en las áreas catódicas, para desencadenar el proceso de liberación del inhibidor [41-43].

Independientemente del mecanismo, o factor interno o externo que desencadene la respuesta anticorrosiva bajo demanda, la mayor parte de los recubrimientos inteligentes desarrollados hasta la fecha, puede englobarse en alguna de las siguientes estrategias:

- *Nanocaptadores*: son componentes activos que son capaces de retener iones agresivos que penetran desde el exterior a través del recubrimiento y que afectan al proceso de corrosión metálica bajo el mismo [44, 45].
- *Pigmentos de intercambio iónico*: como se ha comentado anteriormente, consisten en componentes activos que simultáneamente a la retención de los iones agresivos, pueden liberar por el proceso de intercambio iónico, especies anticorrosivas que migran a la interfase metal/recubrimiento, evitando o atenuando el proceso de corrosión sobre la superficie metálica [46, 47].
- *Repelentes de agua*: consisten en recubrimientos en los que se protege al sustrato, gracias a la acción sinérgica de las propiedades hidrófobas y el efecto de pasivación de la película resultante. Cuando la integridad del recubrimiento se ve comprometida, los microcontenedores cargados con el agente hidrófobo, reaccionan con la alta humedad del ambiente, produciendo sobre la superficie del sustrato, una película pasiva altamente hidrófoba [48, 49].
- *Agentes de sellado o autorreparadores (self-healing)*: se basan en un agente reparador microencapsulado, que se encuentra incorporado en una matriz que contiene un catalizador capaz de polimerizar el agente reparador [36, 50, 51].
- *Nanocontenedores con inhibidores de corrosión*: consisten en nanocontenedores que albergan en su interior inhibidores de corrosión. Tales sistemas proporcionan una protección activa, sostenible a largo plazo y evitan la propagación de las reacciones de corrosión sobre la superficie metálica. Cuando se ve perjudicada la integridad del recubrimiento, el nanocontenedor libera el inhibidor de corrosión y actúa sobre los iones agresivos o protegiendo la superficie metálica [52, 53].

Para la incorporación de estas funcionalidades inteligentes a los recubrimientos, están surgiendo recientemente diferentes alternativas. Todas ellas pueden agruparse en dos estrategias principales: la modificación de la composición de la matriz para la inclusión en su seno o en su superficie de los grupos funcionales necesarios, o bien la carga y encapsulado de especies funcionales activas en diferentes tipos de contenedores y su posterior adición a la matriz del recubrimiento. Sin duda alguna, esta última es la que ha despertado un mayor interés debido a su mayor versatilidad, sencillez, aplicabilidad, etc. A continuación, se presenta el estado actual en cuanto al desarrollo de recubrimientos anticorrosivos inteligentes, basados en la incorporación de nanocontenedores cargados con especies activas.

## 2. Recubrimientos inteligentes basados en contenedores portadores de especies activas

En los últimos años, y tomando como referencia fundamentalmente las aplicaciones biomédicas para la liberación controlada de fármacos, se han intentado incorporar y dispersar en diferentes tipos de matrices o vehículos de recubrimientos (orgánicos, inorgánicos e híbridos), micro y nanocontenedores cargados con distintas especies activas (inhibidores de corrosión, agentes polimerizables, selladores, etc.) [54-62]. Estos contenedores, como se ha comentado con anterioridad, actúan como depósitos en los que quedan almacenadas las especies activas hasta que se requiere su actividad tras un cambio en las condiciones del entorno (daño mecánico, variación de pH, etc.) (Figura 2). De este modo, se consigue mejorar la eficacia y eficiencia en la inhibición del proceso de corrosión, una mayor durabilidad del recubrimiento protector y reducir notablemente la cantidad de inhibidor a incorporar al recubrimiento.

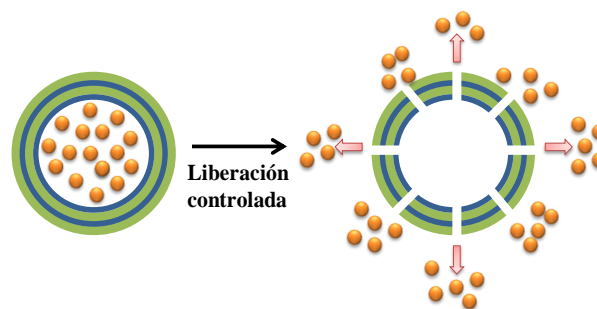


Figura 2.- Liberación controlada de un inhibidor de corrosión, encapsulado en un material poroso, como consecuencia de un estímulo externo.

En cuanto al tipo de nanocontenedores utilizados, en la literatura se puede encontrar una gran variedad de morfologías, composiciones y enfoques diferentes. De este modo, las alternativas

consideradas incluyen entre otras: nanocontenedores poliméricos [36], óxidos metálicos [63], de fibra de vidrio [64], hidróxidos dobles estructurados en capas (LDH) [65], nanocontenedores con carcasas de polielectrolitos autoensambladas [29], nanocontenedores con carcasas de polielectrolitos ensambladas capa a capa (LbL) [66], nanotubos inorgánicos de halloysita [67], encapsulado por polimerización en emulsión [68], etc.

En cuanto a la estructura, la utilización de partículas porosas está cobrando cada vez un mayor interés, ya que permite una liberación controlada en el tiempo, debido a la difusión a través de la matriz porosa sin comprometer la estabilidad [69]. Entre ellas, las partículas a base de sílice son particularmente interesantes, ya que conservan sus propiedades sólidas siempre que el pH del medio circundante no sea mayor que 10 [70]. Además de esta propiedad, debido a su gran área superficial, capacidad de carga, alta estabilidad, biocompatibilidad, diámetro de poro controlable y fácil funcionalización de la superficie, las nanopartículas mesoporosas de sílice están recibiendo cada vez una mayor atención como nanocontenedores inteligentes.

### 3. Nanopartículas mesoporosas de sílice

La síntesis de materiales mesoporosos ordenados de sílice se describió en una patente de 1971 [71], aunque aún no se conocían sus excepcionales capacidades [72]. El trabajo de los investigadores de Mobil Company en 1992 [73], para encontrar materiales con poros de mayor tamaño que el que presentan las zeolitas, se considera como la fecha de nacimiento de los materiales mesoporosos. Desde entonces, otros grupos han desarrollado una multitud de enfoques distintos. Los códigos más comunes asociados con estos materiales son: MCM - Mobil Company, SBA - Universidad de Santa Bárbara, MSU - Universidad Estatal de Michigan, KIT - Instituto Avanzado de Ciencia y Tecnología de Corea, y FDU - Universidad de Fudan.

Las características comunes de estas partículas mesoporosas son:

- Estructura porosa ordenada. Las nanopartículas mesoporosas de sílice tienen una estructura porosa ordenada de largo alcance, sin interconexión entre los canales porosos individuales, lo que permite un control fino de la carga del componente activo y de la cinética de liberación.
- Gran volumen de poro y superficie específica. El volumen de poro y la superficie específica de las nanopartículas mesoporosas son usualmente  $\sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente, mostrando un alto potencial para la carga de moléculas.

- El tamaño de poro es de 2 a 50 nm y a menudo se distribuyen de manera ordenada.
- Tamaño de partícula adaptable. El tamaño de las nanopartículas mesoporosas de sílice puede controlarse, de 50 a 300 nm generalmente, según su aplicación.
- Presentan dos superficies funcionales. Las nanopartículas mesoporosas de sílice presentan una superficie de poro interna y una de partícula exterior. Estas superficies internas pueden funcionalizarse, selectivamente, para lograr un mejor control sobre la carga y liberación. Además, la superficie externa también puede funcionalizarse.
- Buena biocompatibilidad. La sílice es "reconocida generalmente como segura" por la Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos.

Desde una visión general, la metodología de síntesis de un material mesoporoso se basa en la condensación de precursores de sílice (silicato sódico, tetraetilortosilicato, silicato de tetrametilamonio, etc.) en presencia de surfactantes catiónicos, que sirven con plantilla en condiciones básicas. Se trata de una adaptación del método descrito por Stöber en 1968 para la obtención de nanopartículas de sílice [74], pero con la diferencia de que se le incorpora un tensioactivo catiónico. Se combina así el proceso sol-gel, una técnica muy utilizada para preparar vidrios inorgánicos, con surfactantes catiónicos que permiten la obtención de estructuras ordenadas y monodispersas, mediante la formación típica de micelas que actúan a modo de molde o plantilla y dan origen a la formación de poros [75]. El esquema general para la preparación de materiales mesoporosos de sílice se muestra en la Figura 3. La ruta 1 implica la formación de plantillas de cristal líquido de surfactante antes de la precipitación, mientras que en la ruta 2, denominada formación cooperativa o autoensamblado cooperativo, el silicato provoca la formación de la fase de cristal líquido simultáneamente a la precipitación [76, 77].

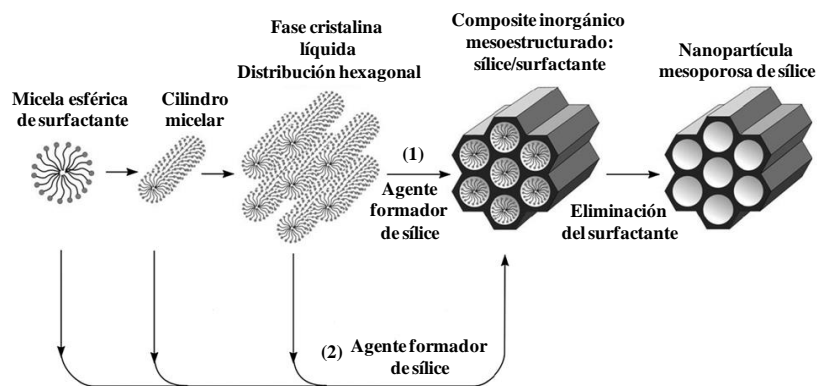


Figura 3.- Formación de nanopartículas mesoporosa de sílice. La ordenación de la sílice se forma o bien (1) mediante la creación de plantillas de cristal líquido o (2) por la formación cooperativa del surfactante y la estructura inorgánica.

El procedimiento estándar consiste en mezclar un precursor de silicato con un surfactante catiónico, a una temperatura comprendida entre 20 y 60 °C, en medio básico. Las nanopartículas se forman mediante el proceso sol-gel catalizado en medio básico, según dos reacciones clave: hidrólisis y condensación.

La primera etapa del proceso consiste en la hidrólisis de un alcóxido, por ejemplo tetraetilortosilicato, generalmente catalizado por un ácido o una base. La velocidad de hidrólisis puede variar entre minutos y días, dependiendo del tipo del precursor. En esta etapa, se obtiene una suspensión coloidal que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm, a la vez que se forman grupos silanol (Si-OH) y se libera el alcohol correspondiente:



A continuación, los grupos silanol polimerizan por condensación, formando especies oligoméricas, unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si), con la correspondiente eliminación de agua y alcohol, que además son libres para formar cadenas, anillos o estructuras ramificadas y, al hacerlo, construir un silicato polimérico.



En esta segunda etapa de condensación se forma un gel, más o menos compacto y denso. La presencia en esta fase de micelas, formadas por el surfactante catiónico, es crítica ya que actúan a modo de molde o plantilla y darán origen a la formación de los poros. En efecto, el surfactante catiónico atrae a las cargas negativas de las especies de sílice, las cuales se concentran alrededor de las micelas, formando una estructura de sílice tubular. La nanopartícula va aumentando de tamaño, hasta que la carga neta negativa que introducen las especies de sílice es tan elevada que ésta deja de crecer. Hay que señalar que el tamaño, la forma y la regularidad de las nanopartículas, dependen de diversas variables como son la temperatura, la velocidad de adición, la agitación y la naturaleza y cantidad del catalizador utilizado respecto a la del agente formador de sílice. De todos estos factores, se ha determinado que el que más afecta al tamaño de la nanopartícula, es la proporción de base respecto a la cantidad de agente formador de sílice, seguido de la temperatura [78, 79]. La formación de las nanopartículas puede intuirse visualmente, ya que a medida que avanza la polimerización aumenta la turbidez de la suspensión como consecuencia del crecimiento de éstas.

Finalmente, se debe liberar el surfactante del interior de los poros. Para ello se pueden seguir básicamente tres métodos: reflujo en alcohol acidulado con ácido clorhídrico, un tratamiento con nitrato amónico o mediante calcinación, donde se elimina la plantilla por descomposición

térmica y es, sin duda, el método más utilizado. El marco de sílice se mantiene casi sin cambios. Sin embargo, su superficie se deshidroxila [70] y puede producirse cierta contracción de la estructura [80]. Éstos tratamientos permiten la rotura de la interacción electrostática que existe entre los grupos de la cabeza del surfactante catiónico y los silicatos aniónicos, lo que facilita la eliminación del surfactante en los mesoporos y la formación final de las nanopartículas mesoporosas.

Por tanto, debido a su sencilla fabricación y sus excepcionales propiedades, las nanopartículas mesoporosas de sílice han atraído mucha más atención que otros potenciales nanocontenedores inteligentes en una serie de campos de investigación, como la liberación controlada de fármacos, catálisis, biosensores, etc. [81-86]. Por otra parte, en la mayoría de ellos la elección de partículas esféricas es clara, debido a que la morfología redonda minimiza el peligro de formación de grietas alrededor de los bordes de las partículas cuando éstas forman parte del recubrimiento compuesto [87-90].

Sin embargo, se han realizado muy pocos estudios para el desarrollo de nanocápsulas mesoporosas de sílice cargadas con inhibidores de la corrosión [91-94]. En la mayor parte de ellos, las nanopartículas mesoporosas de sílice se han cargado con benzotriazol (BTA) o dodecilamina como inhibidores de corrosión, para la mejora de la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio o acero galvanizado.

En todos estos casos, la ausencia de una cápsula externa significa que no es posible la liberación controlada de BTA, ni prevenir la liberación espontánea. Por otra parte, el comportamiento anticorrosivo de este tipo de inhibidores ha mostrado resultados relativamente buenos en la protección anticorrosiva del cobre [95-97], pero realmente no se pueden considerar una alternativa real al uso de compuestos de cromo hexavalente, especialmente para la protección de sustratos de acero. Para superar estas limitaciones, como se comentará más adelante, en este trabajo se propone la utilización de otro tipo de inhibidores de corrosión medioambientalmente aceptables alternativos, como puede ser el fosfomolibdato de sodio, ya que a priori presenta un buen comportamiento anticorrosivo cuando se aplica sobre sustratos de acero.

Además, con el objetivo de aumentar la cantidad de inhibidor que puede ser cargado en los nanocontenedores, y por tanto, mejorar la eficiencia de las nanopartículas, también se han desarrollado en este trabajo unas novedosas nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, con una gran cavidad central y una capa externa de sílice mesoporosa, para ser posteriormente cargadas también con inhibidores de corrosión medioambientalmente aceptables.

## 4. Nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco

Las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco son muy interesantes desde el punto de vista científico, ya que al ser materiales de sílice mesoporosa tienen unas propiedades excepcionales como se explicó anteriormente, pero además, al presentar una cavidad hueca central, ofrecen ventajas adicionales, debido a la mayor capacidad de carga, menor densidad y gran permeabilidad.

En general, las rutas empleadas para la síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, se pueden clasificar atendiendo al tipo de plantilla empleada para la creación de la cavidad interior, existiendo dos métodos diferentes: el de plantilla “blanda” y el de plantilla “dura”.

El método de plantilla “blanda”, se refiere a la generación simultánea de la estructura hueca y mesoporosa a través del autoensamblaje entre las moléculas del precursor de sílice y la plantilla del surfactante orgánico. En este procedimiento, las plantillas “blandas” suelen ser gotas de las moléculas del precursor, surfactantes o aditivos orgánicos, como pueden ser gotas de emulsión en disolventes [98, 99], codisolventes [100, 101] o aceites [102]. Las plantillas son eliminadas tras la formación de la nanopartícula, y al mismo tiempo, se generan los canales mesoporosos a partir de las micelas del surfactante que se eliminarán posteriormente. Este tipo de plantillas, a menudo muestran una baja estabilidad y conducen a esferas de tamaños polidispersos. Para evitar esta problemática, se recurre a los métodos de plantilla “dura”.

El método de plantilla “dura”, se lleva a cabo a partir de partículas sólidas que actúan como plantilla de sacrificio para la formación de la carcasa hueca de las nanopartículas mesoporosas de sílice, mediante autoensamblaje entre el precursor de sílice y las micelas de surfactante. La eliminación posterior de la plantilla del núcleo, se puede realizar mediante sucesivos lavados con disolventes orgánicos, como tolueno, tetrahidrofurano o mezclas de tetrahidrofurano/acetona, seguidos de un tratamiento térmico [103]. Sin embargo, las principales desventajas de este procedimiento son el alto coste y la incompatibilidad ecológica con el medioambiente. Como alternativa a este procedimiento, se realiza una etapa de calcinación para eliminar la plantilla y obtener esferas huecas. Las plantillas “duras” más empleadas son óxidos metálicos, polímeros o esferas de carbono, como por ejemplo: nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [104], de ácido quitosano poliacrílico [105], nanopartículas de carbonato de calcio [106], de polivinilpirrolidona [107, 108] o de poliestireno, siendo este último, quizá, el más utilizado [109-111].

Principalmente, las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco se han utilizado en aplicaciones diversas como encapsulado de enzimas [112], transporte y liberación de fármacos [113], almacenamiento de sustancias volátiles [114], emisores de luz [115], etc. Sin embargo, no han sido muy estudiadas como portadoras de inhibidores de corrosión. En los pocos trabajos publicados en este campo, las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco se han cargado también con BTA como inhibidor de la corrosión para sustratos de aluminio, liberándolo en condiciones ácidas y dando una buena protección anticorrosiva [116]. En ocasiones, las nanopartículas cargadas con BTA se funcionalizan exteriormente mediante la instalación de nanoválvulas basadas en complejos supramoleculares para hacerlas reactivas a las variaciones de pH [117]. Del mismo modo, hay trabajos donde las nanopartículas de este tipo se cargan con moléculas de cafeína a pH neutro y liberan las moléculas en condiciones ácidas o alcalinas, mediante la instalación de nanoválvulas de pseudorotaxanes biestables, dando como resultado una reducción en la tasa de penetración de las especies corrosivas y una reparación del aluminio dañado mediante una capa de óxido [118].

Sin embargo, las rutas de síntesis de las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco y funcionalizadas con nanoválvulas comentadas anteriormente, son complejas y hacen que estos métodos sean difíciles de aplicar a gran escala en la industria de revestimientos protectores. Por otra parte, el uso de moléculas de BTA o cafeína, puede ofrecer resultados aceptables para la protección del aluminio o sustratos de cobre, pero no pueden considerarse como alternativas reales a los cromatos para la protección del acero al carbono [95, 96].

Para superar estas restricciones, en la presente tesis se plantean otras alternativas como la carga de nanopartículas mesoporosas de sílice y de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, con fosfomolibdato de sodio, un inhibidor no tóxico y con buen comportamiento anticorrosivo para la protección del acero al carbono [119]. Para lograr una liberación sensible al pH, se propone encapsularlas mediante la simple deposición de una capa de un polielectrolito con carga opuesta, en nuestro caso, de policloruro de dialildimetilamonio (PDDA).

## **5. Fosfomolibdatos como inhibidores de corrosión**

Los inhibidores de corrosión se definen, en general, como sustancias que cuando se introducen en pequeñas cantidades en un electrolito en contacto con un metal, disminuyen su velocidad de corrosión. Son especialmente interesantes aquellas sustancias que pueden concentrarse en la interfase metal/electrolito, o bien mediante su adsorción en la superficie

metálica o bien por la formación de una película delgada. Habitualmente se les suele clasificar en función de su mecanismo de actuación como:

- *Inhibidores anódicos (o pasivantes)*: causan un gran desplazamiento anódico del potencial de corrosión, situando a la superficie metálica en el rango de pasivación. Generalmente, se produce la reacción del anión del inhibidor con los cationes que provienen de la reacción anódica de oxidación del metal y se produce la formación de compuestos insolubles sobre las zonas anódicas. A este grupo pertenecen: cromatos, molibdatos, fosfatos, etc.
- *Inhibidores catódicos*: disminuyen la propia reacción catódica o precipitan en las áreas catódicas, formando una película por la precipitación de un hidróxido insoluble, tras la reacción del catión del inhibidor con los grupos hidroxilos procedentes de la reacción catódica. Son inhibidores catódicos: sulfito sódico, óxido de zinc, etc.
- *Inhibidores mixtos*: actúan sinérgicamente sobre las zonas anódicas y catódicas, formando una película protectora que bloquea sitios, tanto anódicos como catódicos: silicatos, polifosfatos, etc.

Como ya se ha comentado anteriormente en esta memoria, debido a sus excelentes propiedades: alta eficacia de inhibición, adecuada solubilidad, etc., los cromatos han constituido el principal grupo de inhibidores de corrosión, tanto como pasivantes superficiales aplicados directamente sobre los sustratos metálicos, como incorporados en el seno de recubrimientos. Sin embargo, debido a su elevada toxicidad es necesario buscar alternativas.

Una de estas alternativas la constituyen los molibdatos, ya que el ion  $\text{MoO}_4^{2-}$  y el ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  son isoelectrónicos e intuitivamente se podría esperar un comportamiento electroquímico similar. Sin embargo, la eficacia del molibdato es limitada, principalmente debido a la dependencia de oxígeno. A diferencia del ión cromato, el ión molibdato requiere de la presencia de oxígeno para poder pasivar al acero [9, 120]. Aun así, aunque con menor eficacia que los cromatos, se ha encontrado que los iones molibdato pueden ofrecer un comportamiento aceptable cuando se incorporan en recubrimientos de pintura, reduciendo la velocidad de corrosión del sustrato de acero [121]. Por ello, algunos molibdatos ya se comercializan como pigmentos inhibidores de corrosión, principalmente molibdato de zinc y molibdato de calcio.

Sin embargo, una alternativa muy interesante la podrían constituir los fosfomolibdatos, los cuales reúnen en un único compuesto las características de fosfatos y molibdatos, y sí podría resultar una opción válida, eficaz y medioambientalmente aceptable para la sustitución de los

cromatos en las pinturas anticorrosivas para la protección del acero, alternativa que aún no ha sido explorada en profundidad.

Por ejemplo, en el grupo de investigación dirigido por A. Kalendova en la Universidad de Pardubice, observaron ya en el año 2002, que el fosfomolibdato de zinc fue el pigmento que más eficiencia anticorrosiva mostró de entre las diferentes alternativas de fosfatos modificados que estudiaron [122]. Un poco después, tanto A.O.S. Leite et al. [123] como M.A.A. El-Ghaffar [124], observaron en los diferentes pigmentos basados en fosfomolibdato que evaluaron, el efecto sinérgico beneficioso de fosfatos y molibdatos en la protección anticorrosiva del acero, e incluso, los llegan a considerar como la mejor alternativa conocida medioambientalmente aceptable. Este efecto sinérgico y el buen comportamiento anticorrosivo de diferentes fosfomolibdatos sobre acero al carbono, fue corroborado por el grupo de A. Kalendova en diferentes estudios realizados hasta 2013 [6, 125, 126]. Sin embargo, a pesar de estas buenas perspectivas, salvo los estudios comentados y algún intento de evaluar su comportamiento al ser incorporados en polímeros conductores [119, 127-129], no han sido objeto de estudios en profundidad, para poder considerarlos o descartarlos como alternativas no tóxicas al uso de cromatos en la protección anticorrosiva del acero al carbono.

Por otra parte, en nuestro caso podría esperarse además otro efecto sinérgico adicional en la inhibición de la corrosión, debido a la sílice de las partículas mesoporosas [130].

## **6. Encapsulado mediante depósito de polielectrolitos de carga opuesta**

La liberación inteligente del inhibidor de corrosión desde el interior del nanocontenedor requiere, normalmente, de la presencia de una membrana o cápsula permeable que permita su salida bajo la acción del estímulo externo que convenga. Como se ha comentado anteriormente, los cambios de pH son uno de los factores desencadenantes más interesantes para la protección anticorrosiva, puesto que tanto en las regiones anódicas como en las catódicas se producen importantes cambios en el pH del medio circundante. En particular, cuando en un recubrimiento se produce un daño que deja al descubierto el sustrato metálico y se inicia el proceso de corrosión, la región catódica se concentra en la superficie metálica más externa del defecto, justo en contacto con la zona intacta del recubrimiento, mientras que la parte central del defecto actúa como ánodo. La formación de iones  $\text{OH}^-$ , como consecuencia de la reacción catódica, produce un notable aumento del pH en esta región del defecto en contacto con el recubrimiento, provocando a su vez la rotura de enlaces metal/pintura y un ataque localizado del ligante

polimérico adyacente a la interfase, dado lugar al fenómeno de degradación conocido como deslaminación catódica (Figura 4).

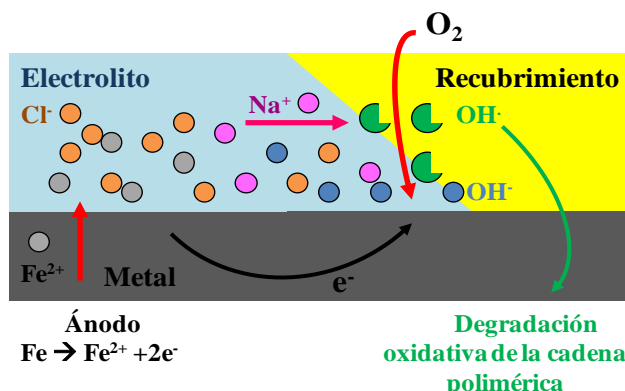


Figura 4.- Esquema del proceso de deslaminación catódica.

Por este motivo en nuestro caso, resulta muy interesante la aplicación de una cápsula externa sobre las nanopartículas porosas de sílice, una vez cargadas con el inhibidor de corrosión, que permita mantenerlo almacenado en el seno del recubrimiento de pintura en un amplio rango de pH, pero que sea liberado cuando el pH sea superior a 8-9. De este modo, si se produjera un defecto y se iniciara el proceso de corrosión, la liberación de inhibidor en la región catódica podría reducir o frenar el proceso de deslaminación catódica, y por tanto, la extensión de la zona afectada.

Por otra parte, la cápsula externa debe ser compatible y no reactiva con la matriz orgánica del recubrimiento de pintura donde va a ser incorporada. De otro modo, los nanocontenedores además de perder su función como pigmentos anticorrosivos, podrían incluso afectar seriamente a la estabilidad del propio recubrimiento, a sus propiedades barrera, etc. Por ello, los compuestos poliméricos compatibles con las resinas más utilizadas habitualmente en la industria de pinturas (epoxi, acrílica, etc.), resultan especialmente atractivos para su elección como materiales para la fabricación de la cápsula externa de los nanocontenedores.

Un ejemplo de compuestos que cumplen los dos requisitos: estabilidad en un amplio rango de pH e inestabilidad para permitir la liberación del inhibidor encapsulado a valores básicos de pH, y que además sean compatibles con las matrices orgánicas de los recubrimientos, lo constituyen los compuestos cuaternarios de amonio. En general, los polímeros basados en aminas cuaternarias son relativamente estables a los cambios de pH, debido a que no poseen protones que entregar. Por tanto, no se ven afectados por la presencia de iones  $\text{OH}^-$  hasta cierta concentración y permanecen permanentemente cargados, independientemente del pH del electrolito [131]. De este modo, las cápsulas formadas por capas de estos polielectrolitos,

exhiben muy poca variación en el flujo electroosmótico a través de ellas hasta cierto valor de pH [132]. Sin embargo, la literatura sugiere que los polímeros basados en aminas cuaternarias, como por ejemplo el PDDA, no forman capas estables bajo condiciones altamente alcalinas. Por ejemplo, se ha observado flujo electroosmótico a  $\text{pH} > 8$  en recubrimientos basados en una monocapa de PDDA [133, 134]. De hecho, una monocapa de PDDA puede ser eliminada mediante un lavado con una solución de NaOH 1M [135]. A valores lo suficientemente elevados de pH, los iones cuaternarios pueden formar un hidróxido y dar lugar a una amina terciaria a través de una reacción de eliminación de Hofmann [136]. Bajo condiciones alcalinas, estas aminas terciarias se deprotonan, provocando una menor carga catiónica superficial y la desorción del polímero de la superficie de sílice. El espesor de la capa decrece gradualmente a partir de pH 9 y hasta pH 11 y luego decrece rápidamente a partir de pH 12, desintegrándose completamente a  $\text{pH} \geq 13$  (Figura 5) [137]. Por tanto, las cápsulas de PDDA podrían mantener almacenado el inhibidor en el seno de la nanopartícula de sílice hasta llegar a pH 7-8, permitiendo una liberación progresiva a partir de ese valor y una liberación total a partir de pH 12-13.

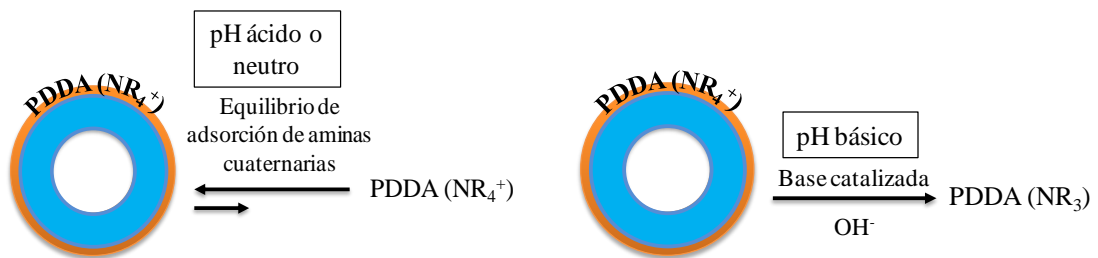


Figura 5.- Comportamiento de las capas de PDDA en función del pH.

## **II. OBJETIVOS**



En estos últimos años, la comunidad investigadora ha intentado buscar alternativas, ecológicamente aceptables, que retiren el empleo de los cromatos como pigmentos anticorrosivos en los recubrimientos de pintura. Sin embargo, a pesar del gran esfuerzo investigador llevado a cabo, hasta el momento no se ha conseguido encontrar ninguna alternativa definitiva, que siendo respetuosa con el medioambiente, ofrezca prestaciones anticorrosivas equivalentes.

Afortunadamente, el desarrollo de la nanotecnología ha abierto un gran abanico de posibilidades para la mejora de la eficiencia y eficacia de los mecanismos protectores de los inhibidores de corrosión, fundamentalmente, a partir de los conceptos de encapsulado y liberación inteligente de los mismos. De este modo, es posible extender la vida en servicio de los recubrimientos anticorrosivos, ya que el inhibidor permanece encapsulado y sólo es liberado en la zona afectada y en el momento preciso, bajo la acción de un estímulo externo vinculado al proceso de corrosión, mejorando simultáneamente su eficacia al actuar bajo demanda en la zona afectada.

En este marco, el objetivo general de esta investigación ha sido desarrollar, caracterizar y evaluar el comportamiento anticorrosivo que ofrecen las nanopartículas mesoporosas de sílice y las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, cargadas con inhibidores de corrosión ecológicamente aceptables, encapsuladas e integradas en recubrimientos protectores.

Para conseguir este objetivo global, ha sido necesario alcanzar una serie de objetivos específicos:

1. Diseñar y sintetizar nanopartículas mesoporosas de sílice, así como diseñar y optimizar el método de síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, para obtener una mayor efectividad en la protección anticorrosiva mediante el aumento de la capacidad de almacenamiento.
2. Seleccionar un inhibidor de corrosión adecuado para acero al carbono, que sea medioambientalmente aceptable, y cargar satisfactoriamente las nanopartículas de ambos tipos con este inhibidor.
3. Conseguir un encapsulado adecuado de las nanopartículas de ambos tipos, cargadas con inhibidor de corrosión, para lograr la liberación inteligente controlada bajo demanda de las especies activas.

4. Caracterizar, morfológica y composicionalmente, las nanopartículas de sílice de ambos tipos sintetizadas previamente, tanto antes de ser cargadas como una vez incorporados los inhibidores de corrosión y tras ser encapsuladas.
5. Estudiar el proceso de liberación controlada, en función del pH del medio, de sustancias activas en nanopartículas cargadas, encapsuladas y sin encapsular, y determinar si las nanopartículas pueden ofrecer una liberación controlada en función del pH incluso en ausencia de una cápsula externa.
6. Conseguir la incorporación adecuada de las nanopartículas cargadas y encapsuladas en recubrimientos de tipo sol-gel y realizar la caracterización de los mismos.
7. Estudiar y evaluar, mediante diferentes técnicas electroquímicas localizadas, el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos formulados con las distintas nanopartículas de sílice, aplicados sobre acero al carbono.

# **III. PLAN DE TRABAJO Y METODOLOGÍA**



En este capítulo se exponen de manera detallada, los procedimientos y técnicas experimentales utilizadas para la consecución de los objetivos de la presente tesis. En la Figura 6 se presenta un esquema de los distintos puntos en los que se divide el trabajo experimental realizado:

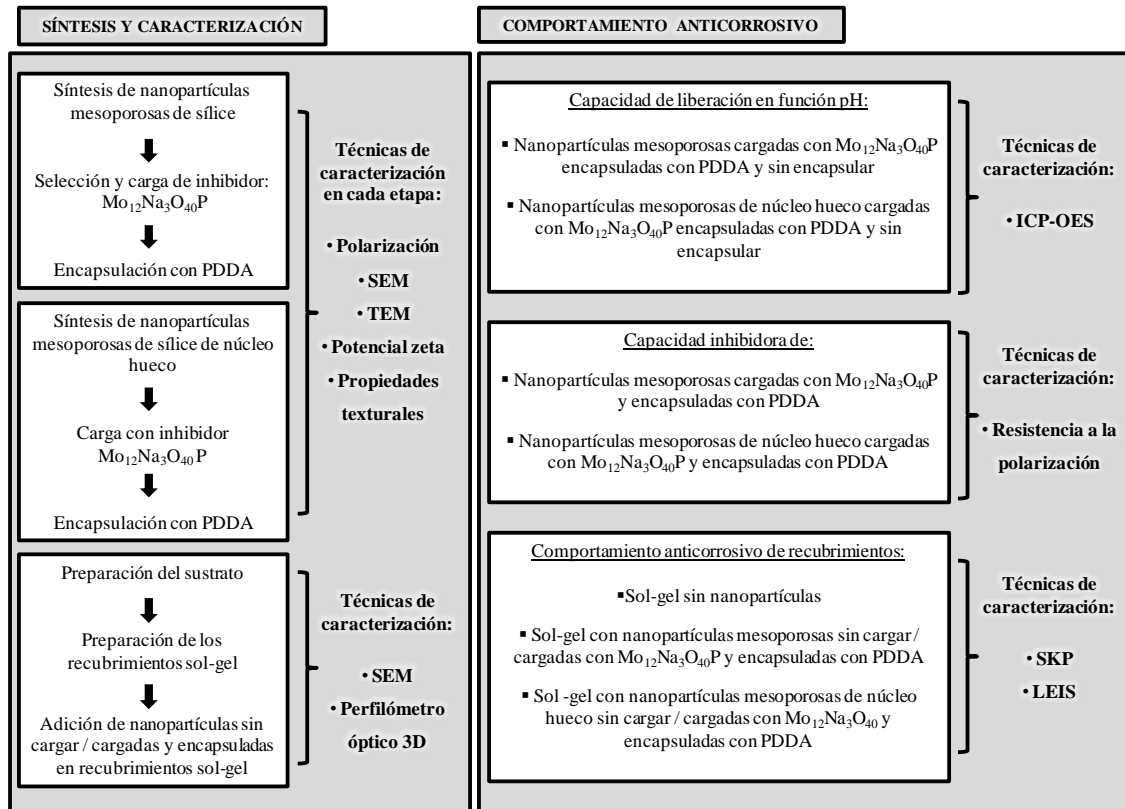


Figura 6.- Representación esquemática del plan del trabajo y metodología.

En primer lugar se han sintetizado nanopartículas esféricas mesoporosas de sílice. Posteriormente, con el objetivo de aumentar la eficiencia de este tipo de nanocontenedores, se han sintetizado nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco. A continuación, se ha procedido en ambos casos a la selección y carga con inhibidor de corrosión y encapsulado. Después, ambos tipos de nanopartículas se han incorporado a recubrimientos tipo sol-gel. Cada una de estas etapas ha sido caracterizada con las técnicas que se muestran en el cuadro resumen anterior (Figura 6).

Posteriormente, se ha realizado un estudio de la capacidad de liberación de los distintos tipos de nanopartículas sintetizadas, se ha analizado su capacidad inhibidora y finalmente, se ha evaluado el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos sol-gel cargados con las diferentes nanopartículas.

# 1. SÍNTESIS E INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

## 1.1. NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

### 1.1.1. Síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice

Las nanopartículas mesoporosas de sílice han sido sintetizadas, a partir de la generación inicial de una micela de surfactante que actúa como plantilla, seguido de la posterior formación de la estructura de sílice alrededor de las moléculas de dicha micela y finalmente, la generación de la red mesoporosa mediante la eliminación de la plantilla por calcinación [87].

Su metodología de síntesis se basa en la condensación de tetrametilortosilicato (TMOS), como precursor de sílice, utilizando bromuro de dodeciltrimetilamonio ( $C_{12}TMABr$ ), que actúa como surfactante catiónico, en una solución hidroalcohólica (agua desionizada y etilenglicol). Se combina así el proceso sol-gel, una técnica muy utilizada para preparar vidrios inorgánicos, con surfactantes catiónicos que permiten la obtención de estructuras ordenadas y monodispersas, mediante la formación típica de micelas, que actuarán a modo de molde o plantilla y darán origen a la formación de poros (Figura 7).

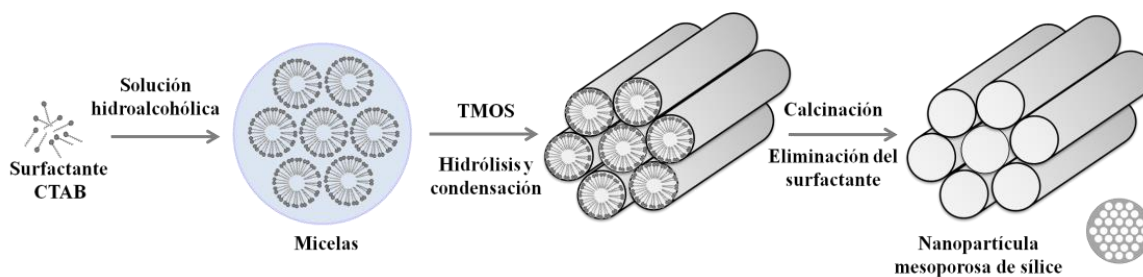


Figura 7.- Representación esquemática de la síntesis de las nanopartículas mesoporosas de sílice.

Para la solución hidroalcohólica se preparan 50 g de etilenglicol, se le añaden 150 g de agua desionizada y se agita en un matraz Erlenmeyer. A continuación, se añaden 0,84 g de surfactante  $C_{12}TMABr$  y 1,5 mL de disolución 1 M de NaOH, y se mantiene en agitación.

Para formar la estructura mesoporosa de sílice, a la solución obtenida anteriormente se le añaden 0,92 g de TMOS. Después de la adición de TMOS, la solución se vuelve opaca, resultando en un sólido blanco (Figura 8).

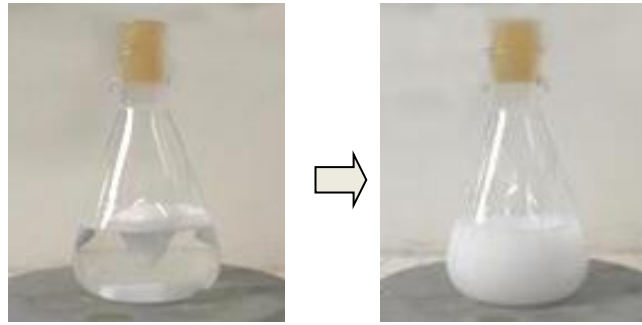


Figura 8.- Cambio de apariencia en la disolución al añadir TMOS.

Después se deja agitar durante 8 horas, se filtra mediante un sistema de filtración en vacío con nanofiltros (Sigma-Aldrich) de 100 nm de poro, ayudado por una bomba de vacío (JP Selecta). Una vez filtrada la disolución, se lava hasta tres veces con agua desionizada, para recuperar cualquier resto que haya quedado adherido en las paredes y eliminar restos de disolución en el depósito de  $\text{SiO}_2$  retenido en el filtro.

Para eliminar la humedad que haya podido quedar retenida en la muestra, se introduce en una estufa durante 2 horas a  $45\text{ }^\circ\text{C}$ . Finalmente, las nanopartículas se introducen en un horno a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas para proceder a su calcinación y eliminar las especies orgánicas del interior de los poros, permaneciendo únicamente la estructura de sílice mesoporosa.

### **1.1.2. Síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco**

Las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco se han sintetizado adaptando y optimizando el procedimiento en tres etapas descrito por Chen Ge y colaboradores [138]. En primer lugar, se realiza la síntesis de la plantilla del núcleo, que en nuestro caso es de ácido metacrílico y poliestireno. A continuación, se generan sobre dicho núcleo las capas del surfactante catiónico, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), que actuarán a su vez como plantillas de agentes orgánicos estructurantes para formar la carcasa mesoporosa alrededor de la plantilla del núcleo. Finalmente, la estructura de sílice mesoporosa se forma en la superficie del núcleo, alrededor del surfactante, mediante una reacción de policondensación. Los mesoporos se obtienen tras la calcinación, ya que se elimina tanto la plantilla central del núcleo, como la estructura formada por el CTAB. Este mecanismo de formación se muestra en la Figura 9.

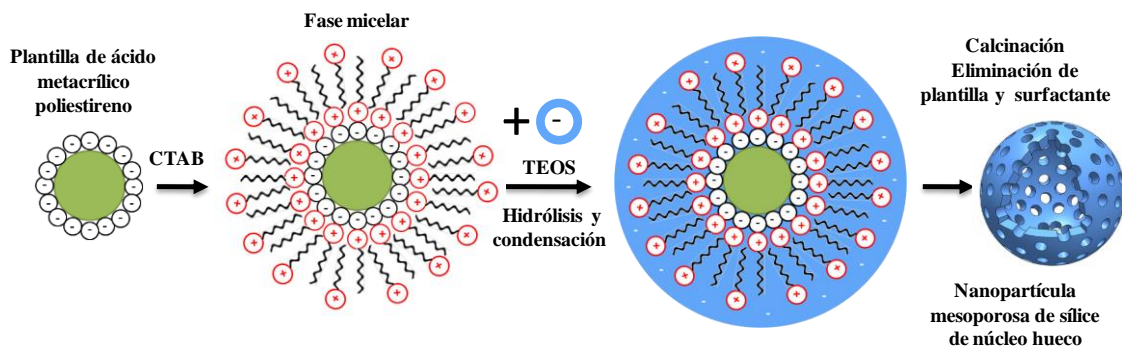


Figura 9.- Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco.

### 1.1.2.1. Preparación de las plantillas de ácido metacrílico-poliestireno

Las plantillas de ácido metacrílico-poliestireno han sido sintetizadas por el método de emulsión - polimerización libre de emulsionante [139].

Para la síntesis de las plantillas, 50 mL de estireno, 5 mL de ácido metacrílico y 450 mL de agua desionizada se introducen en un matraz de tres cuellos con una capacidad de 1000 mL. Este matraz está equipado con un agitador magnético, una entrada de nitrógeno y un termómetro. A continuación, se burbujea nitrógeno durante 30 minutos para desoxigenar la mezcla. Una vez está desoxigenada, se eleva la temperatura a 70°C y se añade una solución acuosa de persulfato de potasio (0,25 g en 10 mL de agua desionizada) para que comience el proceso de polimerización. La mezcla se mantiene a 70°C durante 24 horas para que se produzca la reacción y finalmente se obtiene una dispersión estable de plantillas en agua, con un contenido sólido de aproximadamente el 10% en peso.

### 1.1.2.2. Síntesis de la carcasa mesoporosa de sílice

Para la formación de la micela que servirá de plantilla para la estructura mesoporosa de sílice, a 50 mL de suspensión de plantillas de ácido metacrílico-poliestireno, obtenidas en la etapa anterior, se le añaden 150 mL de agua desionizada y se mantienen en agitación magnética durante 3 minutos, hasta obtener una buena dispersión de las partículas en el agua. A continuación, la mezcla se transfiere a un matraz de 250 mL, se añaden 20 mL de una solución de CTAB (5% en peso) en agua desionizada y se mantiene bajo agitación durante 1 hora.

Para la formación de la carcasa de sílice, se ajusta el pH de la suspensión de la etapa anterior a 10 mediante la adición de unas gotas de amoníaco ( $\text{NH}_3$ , 30% en peso), se añaden 8 mL de

tetraetilortosilicato (TEOS), se mantiene en agitación durante 4 horas a temperatura ambiente (25°C) y posteriormente se deja en reposo durante 24 horas.

La dispersión obtenida, se filtra mediante un sistema de filtración en vacío con nanofiltros (Sigma-Aldrich) de 100 nm de poro, ayudado por una bomba de vacío (JP Selecta). El sólido retenido en la filtración se lava hasta tres veces con agua desionizada para recuperar cualquier resto que haya quedado adherido en las paredes y eliminar restos de disolución.

Finalmente, las nanopartículas se introducen en un horno para proceder a la calcinación de las mismas y así conseguir la eliminación de la plantilla del núcleo y de las especies orgánicas del interior de los poros, permaneciendo únicamente la carcasa de sílice mesoporosa. Se aumenta gradualmente la temperatura desde 25°C hasta 550°C a una velocidad de 1°C/min y posteriormente se mantiene la temperatura a 550°C durante 4 horas.

### **1.1.3. Carga de inhibidor de corrosión en nanopartículas**

Tras una revisión bibliográfica, se seleccionaron dos inhibidores de corrosión medioambientalmente aceptables y se realizó un estudio del comportamiento anticorrosivo de los mismos, mediante ensayos de polarización lineal. Para estudiar el efecto inhibidor de los iones, se realizaron curvas de polarización catódica y anódica, sobre un sustrato de acero al carbono en soluciones aireadas de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mM, donde se adicionaron los dos inhibidores de corrosión: nitrato de cerio 0,1 mM, y fosfomolibdato de sodio 0,01 mM. Se consideraron tres tiempos de exposición: 30 minutos, 24 horas y 7 días y se realizaron macrografías de los sustratos de acero tras cada ensayo, para contrastar los resultados electroquímicos obtenidos con la apariencia final de la muestra.

Las curvas de polarización se realizaron por duplicado en una celda plana sellada con un anillo de silicona y un área de ensayo de 6,16 cm<sup>2</sup>. Se utilizó un sistema clásico de tres electrodos: un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, una varilla en espiral de acero inoxidable como contraelectrodo y acero al carbono como electrodo de trabajo (Figura 10). Los electrodos de trabajo de acero al carbono se lijaron con papeles de SiC hasta un acabado 600 y se limpiaron con etanol en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos.

Todas las curvas se realizaron a temperatura ambiente con un potenciostato/galvanostato AutoLab EcoChemie PGSTAT30, controlado por el software Nova 1.7. El rango de potencial barrido fue establecido desde -0,250 V hasta +0,250 V con respecto al potencial de circuito abierto (OCP), con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

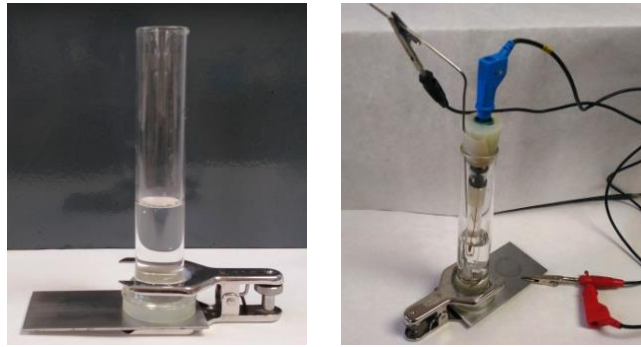


Figura 10.- Celda plana y sistema de electrodos utilizado.

El tiempo de exposición de 7 días resultó excesivo en todos los casos, la superficie de acero presentaba un gran deterioro y no se pudieron realizar comparaciones significativas. Por tanto, se eligieron únicamente los tiempos de exposición de 30 minutos y 24 horas para poder comparar los efectos protectores de ambos inhibidores.

Para el caso del blanco, en el electrolito de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a los 30 minutos y 24 horas (Tabla 1) se forma una capa consistente de productos de corrosión. Al añadir al electrolito los inhibidores de corrosión, la densidad de corriente disminuye significativamente en ambos casos. Sin embargo, la respuesta en el caso del fosfomolibdato de sodio a las 24 de exposición es mayor. Como se puede ver, la densidad de corriente se reduce hasta casi un 90% respecto al blanco. Las macrografías obtenidas y presentadas en la Tabla 1, muestran el estado que presentaban las capas formadas tras realizar las curvas de polarización lineal. En el caso del fosfomolibdato de sodio, se aprecia que la superficie del acero está menos afectada por el proceso de corrosión respecto al blanco.

Tabla 1.-Resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización lineal y macrografías de las probetas ensayadas.

		<b><math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> 10 mM</b>				
		30 minutos		24 horas		
<b>Blanco</b> (sólo electrolito)		$I_{\text{CORR}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	80,019		33,417	
		$E_{\text{CORR}}$ (V)	-0,639		-0,698	
<b>Electrolito + inhibidor</b>	<b>Nitrato de cerio</b> <b>0,1 mM</b>	$I_{\text{CORR}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	34,161		19,780	
		$E_{\text{CORR}}$ (V)	-0,607		-0,642	
	<b>Fosfomolibdato</b> <b>de sodio</b> <b>0,01 mM</b>	$I_{\text{CORR}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	12,832		4,279	
		$E_{\text{CORR}}$ (V)	-0,464		-0,631	

Los resultados demuestran que el fosfomolibdato de sodio es mejor candidato como inhibidor de corrosión medioambientalmente aceptable para el caso del acero al carbono, como ya apuntaban algunos autores [22, 140, 141], mientras que el nitrato de cerio quizá fuese una mejor alternativa para el caso de aleaciones de Al y Mg [142, 143]. Por tanto, en nuestro caso los dos tipos de nanopartículas de sílice sintetizadas previamente, fueron cargadas con fosfomolibdato de sodio ( $\text{Mo}_{12}\text{Na}_3\text{O}_{40}\text{P}$ ). En la Figura 11 se muestra un esquema del proceso de carga para las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco.

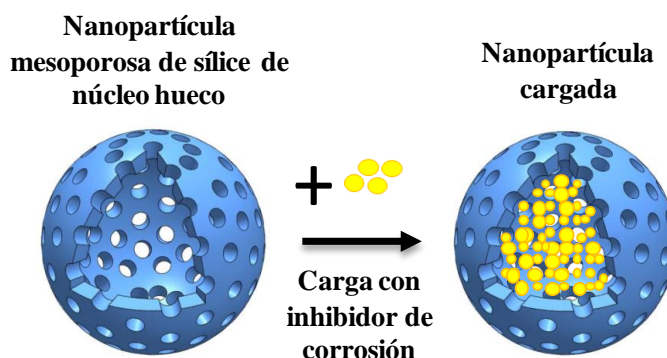


Figura 11.- Esquema del proceso de carga para las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco.

Puesto que el fosfomolibdato tiene un peso molecular muy elevado (1891,2 g/mol), se consideró una concentración 0,05 M. Tras realizar un estudio previo, y para obtener un óptimo llenado de las nanopartículas, se determinó que el pH de la disolución debía estar entre 1,9 y 3,5. Esto se debe a que solamente en este rango de pH óptimo, los polianiones  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  son lo suficientemente pequeños como para entrar a través de los poros y además la repulsión electrostática de la sílice es mínima, ya que se encuentra cerca del punto isoeléctrico. Sin embargo, en disolventes extremadamente ácidos, el gran tamaño de los polianiones dificulta la carga de las moléculas, deteniéndose en la entrada de los poros. Por otro lado a partir de pH 7, donde el anión  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  de pequeño tamaño es la única especie presente, y por tanto, la penetración del sistema mesoporoso sería más probable, el hecho de que tanto la sílice como el anión tengan la misma carga no favorece su incorporación [69, 144].

Por tanto en nuestro caso, como la disolución 0.05M de fosfomolibdato tiene un pH inferior al rango óptimo, se añaden unas gotas de NaOH 1 M hasta llegar a pH 2,7. A continuación, se incorpora 1 g de nanopartículas a la disolución y se introduce en un baño de ultrasonidos para conseguir una mezcla homogénea. Después se deja agitar durante toda la noche y se filtra. Finalmente, el sólido retenido se introduce en la estufa a 45°C durante 2 horas.

#### **1.1.4. Encapsulado de nanopartículas**

El proceso de encapsulado realizado se basa en el método de recubrimiento con polielectrolito de carga opuesta, como se muestra en la Figura 12 para el caso de las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco. Puesto que las nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas con inhibidor presentan una carga superficial negativa, se han encapsulado recubriéndolas con una capa de un polielectrolito de carga positiva. En este caso, se trata de policloruro de dialildimetilamonio (PDDA). Para conseguir un encapsulado adecuado se estableció, tras estudiar diferentes alternativas, que era preciso realizar una dispersión previa de las nanopartículas.

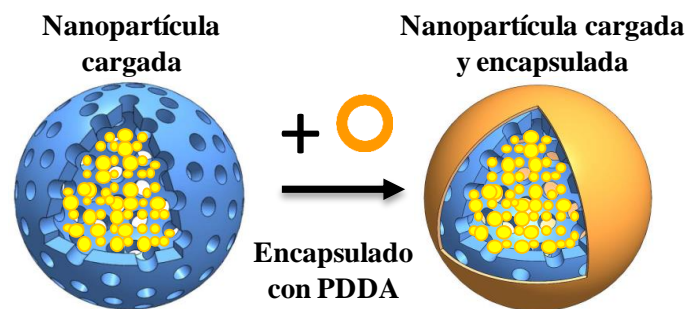


Figura 12.- Esquema del proceso de encapsulado para las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco.

Por ello, se ha llevado a cabo un proceso en dos etapas: por una parte se mezclan 25 mL de disolución 0,5 M de NaCl con 0,75 g de PDDA y se mantiene en agitación magnética hasta que se disuelve. Por otro lado, se mezclan 25 mL de disolución 0,5 M de NaCl con 0,35 g de nanopartículas cargadas con inhibidor de corrosión y se mantienen en un baño de ultrasonidos para conseguir una buena dispersión.

Por último, se mezclan las dos disoluciones anteriores y se mantienen bajo agitación magnética durante 5 min, se filtra, se lava hasta tres veces con agua desionizada y se seca en la estufa a 45 °C durante 2 horas. Con este procedimiento se obtiene un encapsulado adecuado, evitando aglomerados.

#### **1.1.5 Caracterización de nanopartículas**

Para la caracterización y análisis de las propiedades de las nanopartículas de sílice sintetizadas, cargadas y encapsuladas de ambos tipos, se utilizaron varias técnicas que se describen a continuación.

### 1.1.5.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado para estudiar la morfología de los dos tipos de nanopartículas sintetizadas en cada una de sus etapas de síntesis. Con el acoplamiento del microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX), además se ha llevado a cabo un estudio de la presencia de los distintos elementos en las muestras. El análisis se ha realizado en un equipo FE-SEM, marca Hitachi modelo S4800, mostrado en la Figura 13, con filamento de emisión de campo de cátodo frío, equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados, con un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X. Presenta una resolución teórica de 1,0 nm (15 kV), 1,4 nm (1 kV). Se utilizó el software INCA de Oxford Instruments para el tratamiento de datos.



Figura 13.- Imagen del microscopio electrónico de barrido Hitachi S4800.

Para la preparación de las muestras, se añaden 8 mg de cada tipo de nanopartículas a 10 mL de etanol. La mezcla se mantiene en baño de ultrasonidos y agitación magnética hasta la completa dispersión de las nanopartículas. Después, sobre un sustrato de acero al carbono de 1 cm<sup>2</sup> de superficie, se deposita con una pipeta Pasteur una gota de la dispersión y se deja evaporar. Puesto que las superficies podrían no ser lo suficientemente conductoras y cargarse con facilidad, se recurrió a recubrir las muestras con una capa de grafito.

### 1.1.5.2. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una técnica de caracterización que también ha proporcionado, al igual que el SEM, información valiosa acerca de las características estructurales, morfológicas y de composición de las nanopartículas de cada tipo y de las características de éstas en cada etapa de síntesis.

El microscopio electrónico de transmisión que se ha empleado en este trabajo (Figura 14) es de la casa comercial Philips Tecnai, modelo 20T, con sistema de microanálisis EDX y equipado con una cámara digital SIS. Los análisis se han llevado a cabo con una tensión de aceleración de

200 kV, con una resolución teórica de 0,27 nm y  $\pm 70^\circ$  de inclinación de la muestra. Como soporte para las muestras se ha empleado en todos los casos una rejilla de cobre agujereada.



Figura 14.- Microscopio electrónico de transmisión Philips Tecnai, modelo 20T.

Para la preparación de las muestras se realizó una suspensión coloidal de nanopartículas en acetona y se mantuvo en baño de ultrasonidos hasta completa dispersión. Después, sobre un porta muestras se depositó, con una pipeta Pasteur, una gota de la disolución y se dejó evaporar. En el caso de las muestras que tenían plantillas, la suspensión se realizó con etanol, ya que la acetona deforma las plantillas.

### **1.1.5.3. Propiedades texturales**

La determinación de las propiedades texturales de los materiales estudiados se ha llevado a cabo mediante la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. La isoterma de adsorción-desorción de un material permite realizar su caracterización estructural, ya que a partir de ella se pueden estimar los parámetros texturales tales como: superficie específica, volumen de poros, distribución de tamaño de poro, etc. El método seguido ha sido el desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller (BET), el cual implica la determinación de la cantidad de gas adsorbtivo necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas, con una monocapa completa de adsorbato. Los poros inaccesibles no se detectan.

Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción, utilizando cualquier gas, siempre y cuando, adsorba físicamente mediante fuerzas débiles de van der Waals en la superficie del sólido y se pueda desorber mediante un descenso de la presión.

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción, propuesto en 1916 por Langmuir [145], en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo, la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que

se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Adoptando el mecanismo de Langmuir, pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller, fueron capaces de llegar a su bien conocida ecuación BET, que admitiendo la posibilidad de formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas [146].

En nuestro caso, se han analizado los dos tipos de nanopartículas, antes y después de la eliminación de la plantilla, tras la carga de éstas con inhibidor y después del proceso de encapsulado con PDDA.

El análisis se ha realizado con un equipo Micromeritics TRISTAR 3000, a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), tras una desgasificación en atmósfera de nitrógeno. Esta etapa previa fue modificada en función de si el sólido estudiado estaba funcionalizado o era puramente silíceo. En la Tabla 2 se presentan las condiciones detalladas de desgasificación.

Tabla 2.- Condiciones del método de desgasificación.

Muestra	Etapas	Temperatura (°C)	Velocidad (°C/min)	Tiempo (min)
Sólido silíceo	1	90	5	30
	2	150	5	480
Sólido funcionalizado	1	30	10	720

Tras la desgasificación, se dosificaron las cantidades de nitrógeno adecuadas en cada caso para alcanzar sucesivos puntos de equilibrio, hasta una presión relativa próxima a la saturación ( $P/P_0 = 0,995$ ).

La superficie específica se calculó mediante la ecuación BET, en el intervalo de presiones relativas ( $P/P_0$ ) de 0,05 a 0,20. La distribución de tamaño de poro, y por consiguiente, el tamaño de poro medio, se pueden calcular a partir del análisis matemático de las isotermas, partiendo del concepto de condensación capilar. El cálculo del tamaño de poro, fue determinado aplicando el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) a la rama de adsorción de la isoterma y determinando el espesor de la capa de nitrógeno adsorbida, mediante la ecuación de Harkins y Jura.

#### 1.1.5.4. Potencial zeta

En nuestro caso, el potencial zeta ( $\zeta$ -potencial) se ha determinado a partir de la medida de la movilidad electroforética y aplicando la ecuación de Henry con la aproximación de Smoluchowski. La movilidad electroforética se obtiene por actuación de electroforesis en la

muestra y midiendo la velocidad de las partículas usadas, mediante velocimetría del láser Doppler.

La capa líquida que rodea la partícula tiene dos partes: la región interior, llamada la capa de Stern, donde los iones están fuertemente unidos, y la región exterior difusa, donde éstos lo están menos. Dentro de la capa difusa hay un límite teórico donde los iones y las partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve debido a la gravedad, los iones se mueven dentro del límite con ella, pero ningún ion viajará más allá del límite con la partícula. Este límite se llama superficie de corte hidrodinámico o plano de deslizamiento. El potencial que existe en el límite es denominado  $\zeta$ -potencial.



Figura 15.- Equipo ZSizer-Nano Malvern y celda de medida.

El  $\zeta$ -potencial de cada tipo de nanopartícula y en cada etapa de síntesis, se determinó mediante un equipo ZSizer-Nano de la marca Malvern que se muestra en la Figura 15. Para el análisis, se utilizó una solución diluida de agua desionizada con 10 mg de nanopartículas.

## 1.2. RECUBRIMIENTOS SOL-GEL CON NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Una vez que las nanopartículas se cargaron y encapsularon satisfactoriamente, se procedió a incorporarlas en distintos tipos de recubrimientos. Para ello, se realizó la preparación de recubrimientos sol-gel de carácter inorgánico e híbrido orgánico-inorgánico con distintas composiciones, a los que se incorporaron nanopartículas sintetizadas y nanopartículas cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas con PDDA y se aplicaron sobre sustratos de acero.

### 1.2.1. Preparación del sustrato de acero

Para el estudio de la incorporación de nanopartículas en recubrimientos tipo sol-gel, se emplearon probetas de acero al carbono AISI C1010 laminado en frío, para aplicar sobre ellas

los diferentes recubrimientos. Para ello, se cortaron piezas cuadradas de 20x20x2 mm que fueron desbastadas en una de sus caras hasta el grado 600.

Tabla 3.- Composición química del acero al carbono utilizado como sustrato

Elemento	Contenido (%)	Elemento	Contenido (%)
C	0,081	Cr	< 0,010
Si	< 0,05	Ni	< 0,020
Mn	0,35	Cu	0,02
P	0,017	Al	0,070
S	< 0,010	Nb	< 0,010

En la Tabla 3, se muestra la composición del acero al carbono utilizado en la presente investigación. El análisis del contenido en Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu, Nb y Al en el acero al carbono se realizó en superficie, mediante espectrometría de emisión óptica por lámpara de descarga luminiscente (GD-OES). Se llevó a cabo en un espectrómetro Leco, modelo SA 2000, Surface Analyzer. Por su parte, el contenido en carbono fue determinado en volumen, mediante la combustión de 5 g de viruta del material fabricado, evitando así, el análisis no representativo de las posibles segregaciones superficiales de carbono producidas durante el proceso de laminado. La combustión se realizó en un horno de inducción y la determinación del contenido de carbono mediante la técnica de absorción en el IR, realizándose en un equipo Leco, modelo CS230.

### **1.2.2. Preparación de los soles**

Se prepararon varias dispersiones coloidales de sílice con distintas concentraciones con los reactivos TMOS, TEOS y  $\gamma$ -Metacriloxipropiltrimetoxisilano (MAPTS), generando soles inorgánicos e híbridos orgánico-inorgánicos.

Inicialmente se prepararon dos soles inorgánicos con diferente composición (Tabla 4).

Tabla 4.- Composiciones de los soles inorgánicos.

	Relación molar TEOS/TMOS	TEOS	TMOS	ETANOL	H <sub>2</sub> O
Composición 1	50:50	3	3	4	10
Composición 2	50:50	4	4	2	10

Para cada composición, se mezclan las cantidades correspondientes de TEOS, TMOS y etanol en baño de ultrasonidos durante 5 minutos. Por otro lado, se añade 1% en peso de nanopartículas cargadas y encapsuladas al H<sub>2</sub>O y se mantiene en baño de ultrasonidos durante 1 minuto. Posteriormente, se añade la primera mezcla a la segunda y se mantienen durante 15 minutos más en baño de ultrasonidos.

Por otro lado, se prepararon cuatro dispersiones coloidales de sílice con distintas concentraciones con los reactivos TEOS y MAPTS, mediante hidrólisis catalizada por ácido en un medio de etanol, generando soles híbridos orgánico-inorgánicos de diferente composición (Tabla 5).

Tabla 5.- Composiciones de los soles híbridos.

	Relación molar TEOS/MAPTS	MEZCLA I		MEZCLA II		
		TEOS	MAPTS	ETANOL	H <sub>2</sub> O	HCl
Composición 1	20:80	1	4	4	5	0,01
Composición 2	95:5	0,95	0,05	3,8	5	4,8.10 <sup>-3</sup>
Composición 3	90:10	0,90	0,10	3,8	5	4,8.10 <sup>-3</sup>
Composición 4	80:20	0,80	0,20	3,8	5	4,8.10 <sup>-3</sup>

Para cada composición, se mezclan las cantidades correspondientes de TEOS y MAPTS y se mantienen en agitación magnética durante 15 minutos, formándose la mezcla I. Por otro lado, se mezclan H<sub>2</sub>O y etanol, manteniéndose en agitación magnética durante 10 minutos, formando la mezcla II. A continuación, se añade 1% en peso de nanopartículas a la mezcla II, bajo agitación magnética durante 5 minutos y posteriormente se mantiene durante 2 minutos en baño de ultrasonidos, para conseguir una buena dispersión de las nanopartículas. Después, y también bajo agitación magnética, se añade la mezcla I a la mezcla II poco a poco y se le adiciona la cantidad correspondiente de HCl. Finalmente, se mantiene la mezcla en agitación magnética a 500 rpm durante una hora.

### **1.2.3. Aplicación de los recubrimientos**

Los recubrimientos se han aplicado mediante deposición por inmersión (Dip-coating), utilizando el equipo que aparece en la Figura 16. Esta técnica permite la formación de películas delgadas de diferentes espesores sobre un sustrato. El método involucra la inmersión de un sustrato en un recipiente que contiene el sol durante un corto periodo de tiempo, de manera que se asegure que el sustrato se moja totalmente y luego se retira de la solución a una velocidad

muy baja y controlada. Después de que el solvente se haya evaporado, se obtiene una película uniforme, depositada sobre la superficie del sustrato.



Figura 16.- Equipo de deposición por inmersión (Dip-coater).

La inmersión de las probetas en el sol tuvo una duración de 1 minuto y la extracción se realizó a dos velocidades distintas (10 y 25 cm/min). Tras la deposición, se dejaron las probetas secando al aire a temperatura ambiente durante 2 minutos y a continuación se introdujeron en la estufa a 150 °C durante 1 hora.

#### **1.2.4. Caracterización de recubrimientos**

Se realizó la caracterización de los recubrimientos sol-gel para analizar la topografía y continuidad de éstos, determinar su espesor, así como para evaluar la distribución de las nanopartículas en ellos. El estudio se llevó a cabo mediante perfilometría óptica 3D y SEM.

##### **1.2.4.1. Perfilometría óptica en 3D**

La perfilometría óptica en 3D es una técnica muy útil para la caracterización de los rasgos superficiales y perfiles escalonados de capas delgadas. Está basada en la tecnología patentada Zeta-Dot, que permite analizar características de superficies de todo tipo de muestras: de lisas a rugosas, de baja a alta reflectividad y de transparentes a opacas.

El sistema Zeta-Dot tiene un rango de medida de 40 mm, una resolución en Z de 15 nm y una altura mínima de escalón de 70 nm con una exactitud de  $\pm 1\%$ . El software proporciona el color “verdadero”, imágenes en 2D y 3D, el control del equipo y el análisis de altura de escalón,

rugosidad, dimensiones e incluso en muestras con materiales transparentes, así como grandes variaciones de reflectividad.

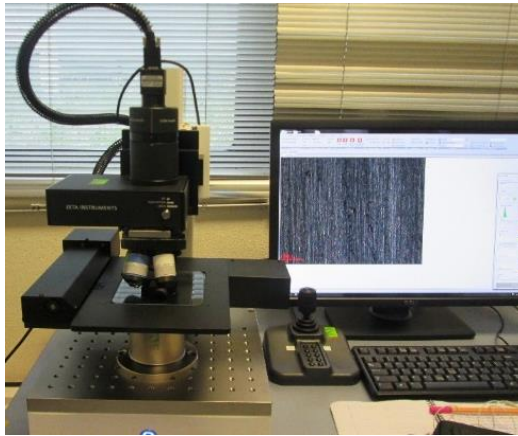


Figura 17.- Perfilómetro óptico en 3D ZETA Z-20.

El perfilómetro se ha utilizado para la caracterización de las superficies de las muestras con los recubrimientos tipo sol-gel. Con esta técnica se han visualizado las calidades de los recubrimientos y la dispersión de las nanopartículas en ellos. En concreto, en este trabajo el equipo utilizado es un Perfilómetro óptico ZETA Z-20 (Figura 17). Los aumentos utilizados para la generación de las imágenes fueron 5X, para obtener los espesores del recubrimiento, y 20X y 50X, para observar la distribución de las nanopartículas.

#### **1.2.4.2. Microscopía electrónica de barrido**

La morfología de los recubrimientos sol-gel se analizó en sección transversal mediante SEM de alta resolución. Para ello se utilizó un SEM de emisión de campo, marca Hitachi modelo S4800. Este equipo presenta una resolución teórica de 1,0 nm (15 kV), 1,4 nm (1 kV). Se utilizó el software INCA de Oxford Instruments para el tratamiento de datos.

Para la preparación de las secciones transversales, se utilizaron muestras de acero al carbono de 2 cm<sup>2</sup>, donde se habían depositado previamente los distintos tipos de sol-gel. Después, fueron embutidas en caliente con baquelita, lijadas con papel de lija (240 y 600 de CSi) y finalmente pulidas con disoluciones de alúmina de 1 y 3 μm. Las muestras se recubrieron superficialmente con grafito para hacerlas conductoras.

## 2. COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE SILICE Y RECUBRIMIENTOS SOL-GEL

### 2.1. CAPACIDAD DE LIBERACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL pH

Para estudiar la capacidad de carga y liberación en función del pH de cada uno de los tipos de nanopartículas sintetizadas, se añadieron 50 mg de nanopartículas a 25 mL de solución acuosa a diferentes pH. Esta preparación se realizó para nanopartículas cargadas con fosfomolibdato de sodio, encapsuladas y sin encapsular con PDDA. Se consideraron siete valores diferentes de pH: 1, 3, 5, 7, 9, 11 y 13. Las suspensiones se mantuvieron en agitación magnética durante 30 minutos y luego se filtraron, mediante un sistema de filtración en vacío con nanofiltros (Sigma-Aldrich) de 100 nm de poro, ayudado por una bomba de vacío (JP Selecta). Una vez filtrado, se analizó el extracto acuoso para determinar el contenido de Mo y P a cada pH, mediante espectroscopía óptica de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), con un equipo Perkin Elmer 4300 DV (Figura 18).

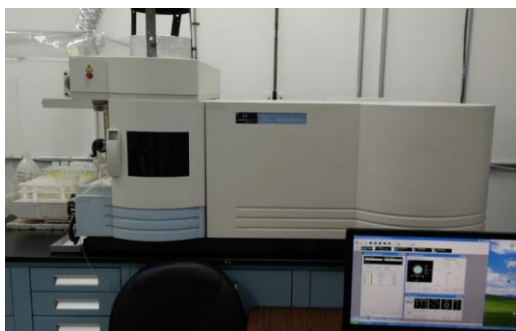


Figura 18.- Equipo de espectroscopía óptica de emisión por plasma de acoplamiento inductivo.

A través de esta técnica es posible determinar, de forma cuantitativa, la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultra-traza, partiendo de muestras en disolución acuosa. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador, donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten

radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

## **2.2. CAPACIDAD INHIBIDORA DE LAS NANOPARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL pH**

Se ha evaluado mediante ensayos electroquímicos de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), la capacidad protectora de las nanopartículas de ambos tipos, cargadas y encapsuladas, tras el contacto con agentes agresivos a diferentes valores de pH: 3, 7 y 11, en el caso de las nanopartículas mesoporosas, y 7, 9, 11 y 13, en el caso de las de núcleo hueco. Los ensayos se realizaron a 30 minutos, 24 horas, 48 horas, 72 horas y 7 días de exposición del acero al carbono a un electrolito de 25 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM, añadiendo 50 mg de nanopartículas cargadas y encapsuladas, para conocer la evolución del efecto anticorrosivo de las mismas. Además, se realizaron macrografías de cada una de las probetas ensayadas, para contrastar los resultados electroquímicos con la apariencia final de la muestra.

Cada probeta se ensayó por duplicado a temperatura ambiente, en una celda plana sellada con un anillo de silicona, mediante un potenciostato/galvanostato AutoLab EcoChemie PGSTAT30, controlado por el software Nova 1.7. El área de ensayo fue de  $6,16 \text{ cm}^2$ . Se utilizó un sistema clásico de tres electrodos: un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, una varilla en espiral de acero inoxidable como contraelectrodo y acero al carbono como electrodo de trabajo. El rango de potencial barrido fue establecido desde  $-0,020 \text{ V}$  hasta  $+0,020 \text{ V}$  con respecto al OCP, con una velocidad de barrido de  $0,5 \text{ mV/s}$ .

Previo al ensayo, los electrodos de trabajo y la superficie metálica se lijaron con papel de lija de CSi 600 y se limpiaron con etanol en un baño ultrasónico durante 5 minutos. De este modo, se consigue eliminar la posible presencia de la capa de herrumbre del acero, obteniendo una superficie similar en todos los ensayos y además se evitan posibles heterogeneidades superficiales, debidas al proceso de laminación del metal.

## **2.3. COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL CON NANOPARTÍCULAS**

Para obtener información sobre el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos sol-gel y para evaluar su capacidad inhibidora en zonas con defectos, se realizaron ensayos mediante técnicas electroquímicas localizadas, como la sonda Kelvin de barrido (SKP) y la espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS). A continuación, se presenta una descripción de estas técnicas y de los equipos empleados en el presente estudio.

Mediante ambas técnicas, se evaluaron recubrimientos sin nanopartículas utilizados como referencia, recubrimientos con nanopartículas de ambos tipos sin cargar y recubrimientos con nanopartículas cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas con PDDA.

### **2.3.1. Sonda Kelvin de barrido**

La sonda Kelvin de barrido (SKP) es una técnica electroquímica que permite medir la función de trabajo de una muestra en un determinado punto. Se define la función de trabajo como el mínimo trabajo requerido para extraer un electrón desde el nivel de Fermi de una fase conductora a través de una superficie. Bajo ciertas condiciones, la función de trabajo puede asociarse al potencial de electrodo y, por tanto, mediante un calibrado adecuado, con esta técnica se puede medir el potencial de corrosión local en una superficie, lo que la ha convertido en una herramienta muy útil [147-150]. Realizando un barrido por un determinado área de la superficie, podemos obtener mapas del potencial de corrosión del área barrida.

La mayor ventaja de esta técnica, en comparación con las técnicas electroquímicas convencionales, radica en el hecho de que la SKP permite medir potenciales de corrosión a través de medios dieléctricos de resistencia infinita. Por el contrario, los métodos convencionales necesitan siempre de un electrolito de resistencia finita entre la muestra y el electrodo de referencia y esto limita su aplicabilidad. Por ejemplo, en el caso de superficies recubiertas como en este caso, la alta resistencia de estos recubrimientos no permite la medida del potencial de corrosión en la interfase. Además, en el caso de que exista un defecto en el recubrimiento, con un electrodo de referencia convencional sólo se obtendría el potencial de electrodo en la zona del defecto. No se tendría información del potencial de corrosión en las proximidades del mismo, ni en el resto de la superficie, en definitiva, no podríamos resolver espacialmente el potencial de corrosión, algo que sí podemos conseguir mediante la SKP y que puede ser de gran utilidad en nuestro caso.

Mediante esta técnica se ensayaron muestras de acero al carbono de 4 cm<sup>2</sup> donde se habían depositado los recubrimientos de sol-gel, sin y con nanopartículas, con el objetivo de observar el comportamiento anticorrosivo, en y alrededor de los defectos realizados, mediante la obtención de mapas de potencial de corrosión.

Sobre las muestras de acero al carbono recubiertas, se realizaron una serie de microdefectos alineados con un microindentador piramidal de tres puntas Berkovich, con una carga de 15 N hasta alcanzar el sustrato metálico. El equipo utilizado fue un ultra microindentador modelo Nano Test de Micro Material. Los defectos de forma triangular, y con un tamaño de 125 μm, se realizaron alineados a una distancia de 400 μm entre centros de indentaciones consecutivas.

En la Figura 19 se muestra una imagen del dispositivo experimental utilizado: una sonda Kelvin de barrido regulable en altura (HR-SKP) de Wicinski & Wicinski GmbH. Este equipo mantiene una distancia punta-muestra constante, haciendo posible la obtención simultánea de mapas de potencial y topográficos. Se utilizó como punta una aguja cilíndrica de Ni/Cr (Ni80/Cr20), con un diámetro de 50 μm, que puede desplazarse de manera totalmente automatizada por medio de tres motores, paso a paso, en las direcciones X, Y y Z. El área escaneada fue de 2 mm x 2 mm, con un paso de 50 μm en ambas direcciones X e Y. La velocidad se fijó en 5 μm/s. Todas las mediciones se llevaron a cabo en un ambiente húmedo (99% HR) y el defecto fue activado previamente, por la deposición y rápida evaporación de una gota de NaCl 1 M. Antes de la medición, la SKP se calibró utilizando una solución de Cu/CuSO<sub>4</sub> saturado, para establecer una relación entre la función de trabajo y el potencial de corrosión. Los potenciales SKP se dan respecto al potencial del electrodo estándar de hidrógeno (SHE).



Figura 19.- Sonda Kelvin de barrido. Aspecto general del equipo completo y detalles de la cámara de medida donde se sitúa la muestra y la solución de calibrado.

### **2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada**

La espectroscopía de impedancia electroquímica localizada (LEIS), permite realizar medidas de impedancia, combinando los principios establecidos por la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y la tecnología del barrido de superficies. Los principios utilizados en LEIS son muy similares a los utilizados en la EIS tradicional. Se aplica un pequeño voltaje sinusoidal, o una perturbación de corriente sobre el electrodo de trabajo y la corriente resultante se mide para permitir el cálculo de impedancia. Sin embargo, en lugar de medir la corriente total, se mide la corriente de forma localizada en el electrolito. Este equipo es útil para realizar estudios sobre la degradación de los recubrimiento orgánicos, observar la cinética de activación y pasivación de metales, estudiar las variaciones de impedancia local en superficies de los materiales en medios resistivos, caracterizar aleaciones en la industria aeroespacial, en la industria del automóvil o la industria electrónica, así como el estudio de biopelículas en las superficies metálicas.

Mediante esta técnica, se ensayaron las muestras de acero al carbono de 4 cm<sup>2</sup>, donde se habían depositado previamente los recubrimientos sol-gel, sin y con nanopartículas cargadas y encapsuladas, con el objetivo de observar el comportamiento anticorrosivo, en y alrededor del defecto, mediante la obtención de mapas de impedancia.

Sobre las muestras de acero al carbono se preparó un defecto artificial en el recubrimiento, mediante la adaptación de un “pin on disk”, utilizando una carga rotativa de 1 kg, alcanzando el sustrato metálico y obteniendo un defecto final puntual de 2,5 mm de diámetro. El mapa de impedancia se realizó sobre la zona del defecto y sus proximidades. Los ensayos se realizaron con un equipo modelo LEIS370 de Uniscan Instruments (Figura 20). Se utilizó un electrolito de NaCl  $6 \times 10^{-3}$  M, con una conductividad de  $5 \times 10^{-4}$  S/cm y una amplitud de 20 mV. El área escaneada fue de 5 mm x 5 mm, y se obtuvieron mapas de impedancia en los defectos y en el área circundante justo después de la inmersión y después de tiempos de inmersión de 1, 2.5, 3.5, 5 y 6 horas.

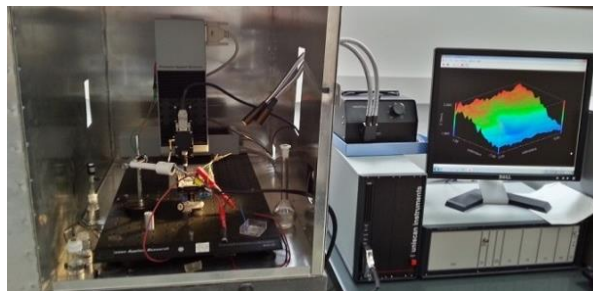


Figura 20.- Equipo de espectroscopía de impedancia electroquímica localizada.



# **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 1. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS Y DE LOS RECUBRIMIENTOS TIPO SOL-GEL

Se ha realizado la caracterización de cada uno de los dos tipos de nanopartículas en cada una de sus etapas de síntesis, así como de los recubrimientos sol-gel. Los resultados obtenidos tras la síntesis y caracterización de las nanopartículas mesoporosas de sílice, han sido publicados en los Artículos I y IV. De manera análoga, los resultados obtenidos en el caso de las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, se han publicado en los Artículos II y V. Finalmente, los resultados obtenidos respecto a los recubrimientos sol-gel, se han publicado en el Artículo III.

Para certificar que las etapas de síntesis fueron realizadas correctamente y que se obtuvieron resultados satisfactorios, se realizó una caracterización mediante las siguientes técnicas: SEM, TEM, propiedades texturales como superficie específica ( $S_{BET}$ ), diámetro de poro ( $\phi_p$ ) y volumen de poro ( $V_p$ ), así como el  $\zeta$ -potencial. Por otro lado, los recubrimientos tipo sol-gel se caracterizaron mediante perfilometría 3D y SEM. En los posteriores apartados se presentan los resultados más relevantes obtenidos.

### 1.1. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICE

Siguiendo la ruta de síntesis descrita en el apartado 1.1.1 del plan de trabajo y metodología, las nanopartículas fueron sintetizadas, posteriormente se cargaron satisfactoriamente con fosfomolibdato de sodio y finalmente se encapsularon con PDDA.

Tanto en las micrografías obtenidas mediante SEM, como en las obtenidas mediante TEM que se muestran en la Figura 21 (a) y (b) respectivamente, se puede observar la presencia de un elevado número de nanopartículas con una forma esférica, homogéneas y con tamaños de partícula que oscilan entre 150-200 nm. En las micrografías de TEM, se observan nanopartículas con una red continua de poros hexagonales de unos 2-3 nm de diámetro.

Para confirmar la composición se realizó un microanálisis por EDX en el SEM. Como se puede apreciar en la Figura 21 (c), se detecta la presencia de hierro correspondiente al sustrato de acero al carbono donde las nanopartículas fueron depositadas, oxígeno y silicio, correspondientes a la sílice de las nanopartículas, así como carbono, que se debe al recubrimiento con grafito realizado para aumentar la conductividad de la muestra.

El aspecto de las nanopartículas tras ser cargadas con fosfomolibdato de sodio es similar a las nanopartículas sin cargar (Figura 21 (d) y (e)). En las micrografías se puede ver la misma distribución homogénea de tamaño y la superficie exterior formada por poros hexagonales. En el microanálisis EDX de la Figura 21 (f), se corrobora la carga satisfactoria con el inhibidor, debido a la presencia de molibdeno, y en menor medida también de fósforo y sodio, y se vuelve a observar silicio y oxígeno de la estructura de sílice mesoporosa.

Para comprobar la forma y el espesor de las cápsulas externas de PDDA, se realizaron micrografías en el SEM y en el TEM (Figura 21 (g) y (h)). Como se observa, las nanopartículas están correctamente encapsuladas y el espesor de la cápsula es de unos 5 nm.

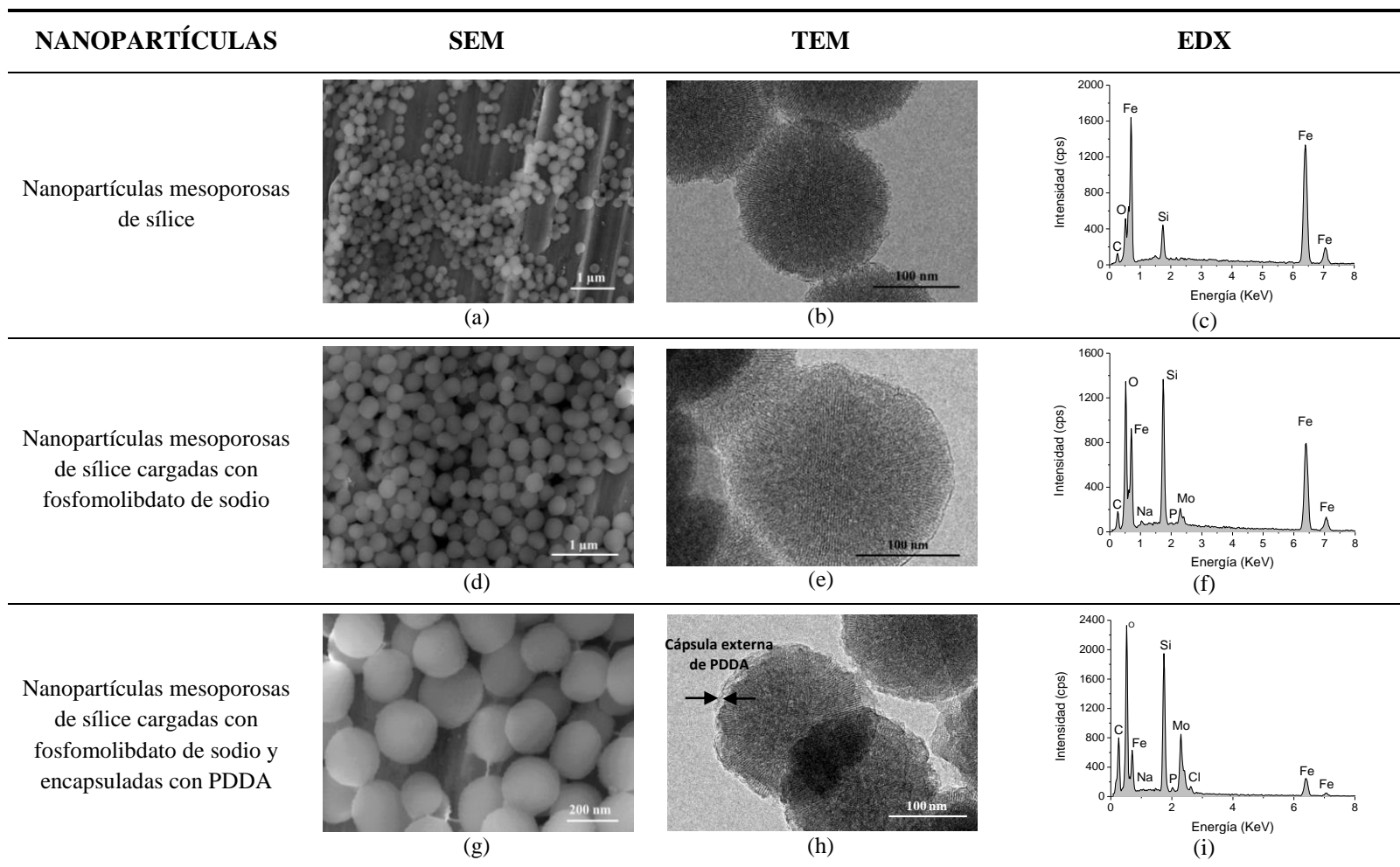


Figura 21.-SEM (a), TEM (b) y análisis EDX (c) de nanopartículas mesoporosas de sílice. SEM (d), TEM (e) y análisis EDX (f) de nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas con fosfomolibdato de sodio. SEM (g), TEM (h) y análisis EDX (i) de nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas con PDDA.

La Figura 22 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y la distribución del tamaño de poro de las nanopartículas mesoporosas de sílice antes de la carga, después de la carga con fosfomolibdato de sodio y después del encapsulado con PDDA. Como se esperaba, las isothermas son todas de tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H2, característico de los materiales mesoporosos.

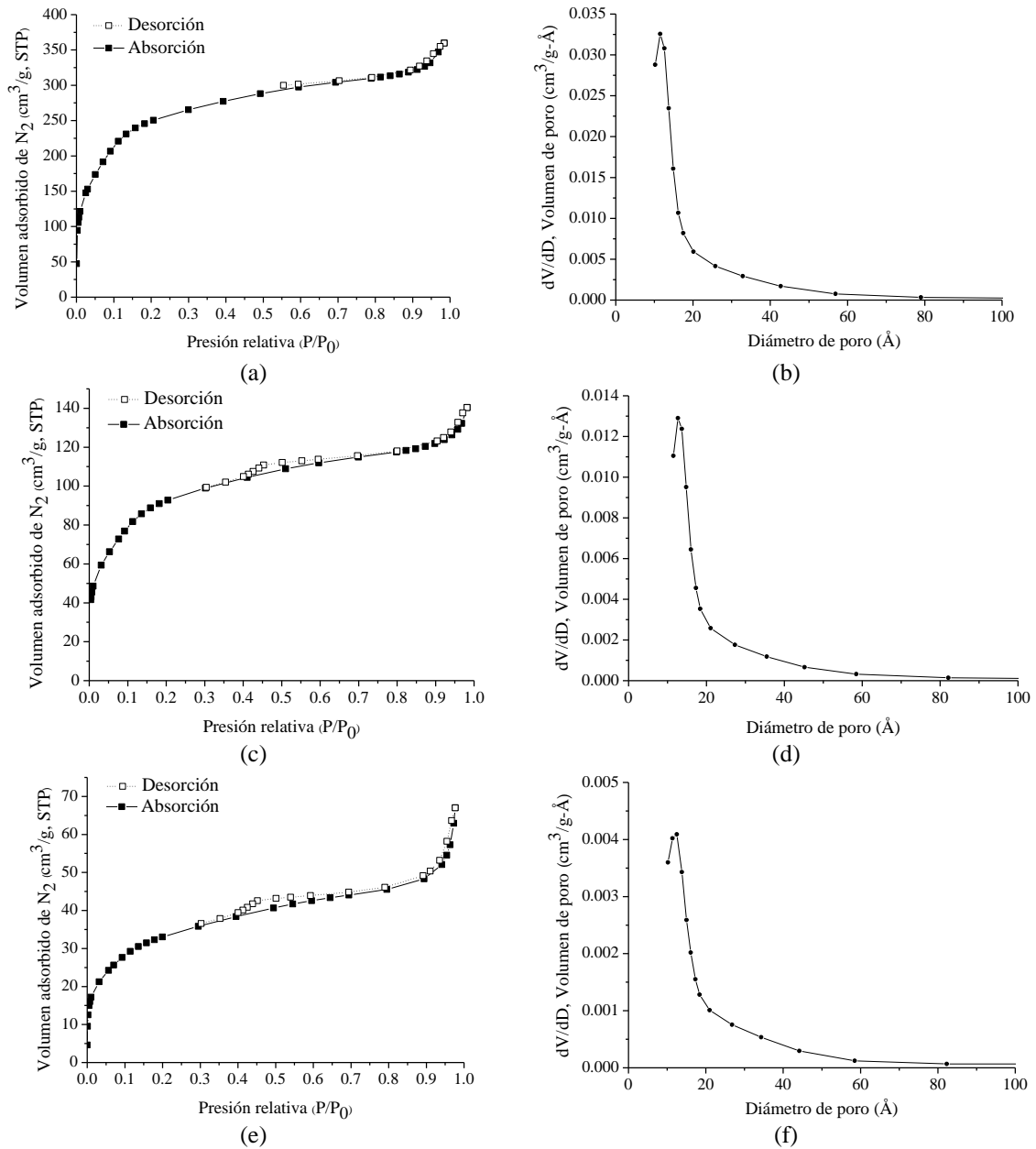


Figura 22.-Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> y distribución del tamaño de poro de las nanopartículas mesoporosas de sílice antes de la etapa de carga (a) y (b) respectivamente, después de la carga con fosfomolibdato de sodio (c) y (d) y tras el encapsulado con PDDA (e) y (f).

En la Tabla 6 se muestra la superficie específica, el volumen de poro, el diámetro de poro y el ζ-potencial obtenidos en cada etapa del proceso de síntesis, carga y encapsulado. Se puede

observar el descenso significativo de la superficie específica y del volumen de poro que se produce tras la carga, de aproximadamente un 65%, y especialmente tras el proceso de encapsulado, que conduce a una reducción adicional de alrededor del 65% en la superficie específica y 55% en el volumen de poro. Se confirma, por tanto, que estas etapas se han realizado satisfactoriamente. Por otro lado, el cambio de signo que se produce, de valores negativos a positivos del  $\zeta$ -potencial, confirma de nuevo, el adecuado encapsulado con el polielectrolito de carga positiva (PDDA).

Tabla 6.-Superficie específica, volumen de poro, diámetro de poro y  $\zeta$ -potencial en cada etapa de síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice.

<b>NANOPARTÍCULAS</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Ø<sub>p</sub> (nm)</b>	<b>ζ-potencial</b>
Nanopartículas mesoporosas de sílice	926,53	0,54	2,1	-41,4
Nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas con fosfomolibdato de sodio	342,11	0,20	2,3	-53,4
Nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas con PDDA	122,26	0,09	2,6	+51,4

## 1.2. NANOPARTÍCULAS MESOPOROSAS DE SÍLICE DE NÚCLEO HUECO

Siguiendo la ruta de síntesis descrita en el apartado 1.1.2 del procedimiento experimental, la síntesis de las plantillas de ácido metacrílico-poliestireno, con la posterior deposición de una carcasa de sílice mesoporosa para obtener nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, fue llevada a cabo con éxito. Posteriormente, las nanopartículas se cargaron con inhibidor de corrosión satisfactoriamente y finalmente, se encapsularon con PDDA.

En primer lugar, se realizó la caracterización de las plantillas de núcleo. A continuación, se caracterizaron las nanopartículas sintetizadas, aún con plantilla en el núcleo y agente estructurante en la carcasa mesoporosa (antes de la eliminación de éstas por calcinación), y posteriormente, sin plantilla y sin agente estructurante (obtenidas después de la calcinación). Finalmente, se analizaron las nanopartículas cargadas con inhibidor de corrosión y encapsuladas con PDDA.

En las micrografías obtenidas mediante SEM y TEM de la Figura 23 (a) y (b) de las plantillas de ácido metacrílico-poliestireno, se puede observar que éstas presentan una forma esférica regular, con un tamaño homogéneo de alrededor de 120-140 nm. Para conocer su composición, se realizó un microanálisis por EDX en el SEM (Figura 23 (c)). Se detectó la presencia de hierro, correspondiente al sustrato de acero al carbono donde fueron depositadas las plantillas, así como oxígeno y carbono, procedentes del ácido metacrílico-poliestireno.

Tras la formación de la carcasa de sílice sobre la plantilla, se observa que las partículas tienen una forma esférica bastante regular y con un tamaño de partícula muy homogéneo, en torno a 150-200 nm, como se aprecia en la Figura 23 (d) y (e). También se puede apreciar que dicha carcasa, se forma a través de la unión de pequeñas estructuras de sílice. Como resultado del proceso de calcinación, en las imágenes de SEM (Figura 23 (g)), se aprecia que el interior de las esferas es más oscuro, lo que permite intuir que la nanopartícula está hueca tras el proceso de eliminación de plantilla. Este hecho se confirma, sin lugar a dudas, en la imagen obtenida en el TEM mostrada en la Figura 23 (h). En ella se aprecia, que la carcasa mesoporosa que se forma tiene un espesor de aproximadamente 25 nm, dejando un núcleo esférico hueco, con un diámetro aproximado de unos 120-140 nm. Para conocer la composición de las nanopartículas, con y sin plantilla, se realizó un análisis mediante EDX en el TEM. En ambos casos (Figura 23 (f) e (i)), se aprecia la presencia de cobre, correspondiente a la rejilla utilizada en el TEM para depositar las nanopartículas, oxígeno y silicio de la sílice de la carcasa mesoporosa y carbono, procedente, fundamentalmente, de la parte orgánica presente en las muestras (núcleo y agente estructurante).

Como se aprecia en la Figura 24 (a) y (b), el aspecto de las nanopartículas tras ser cargadas es similar al de las nanopartículas sin cargar, siendo éstas esféricas y con el mismo diámetro inicial de unos 150-200 nm. Para conocer su composición, se realizó un microanálisis mediante EDX en el TEM (Figura 24 (c)). En el microanálisis obtenido, la presencia de cobre se debe a la rejilla utilizada como soporte de las muestras, el oxígeno y el silicio de la sílice de la carcasa mesoporosa y finalmente molibdeno que confirma la presencia del inhibidor.

Para comprobar el adecuado encapsulado de las nanopartículas, así como la morfología de dicha cápsula, se llevó a cabo un análisis mediante SEM y TEM. En las micrografías de la Figura 24 (d) y (e), se puede intuir la presencia de la cápsula de PDDA, una capa fina y más clara alrededor de las nanopartículas de un espesor en torno a 5 nm. Por otro lado, mediante EDX también se confirma el encapsulado (Figura 24 (f)), por la presencia de cloro del polielectrolito que forma la cápsula externa de las nanopartículas y molibdeno del inhibidor.

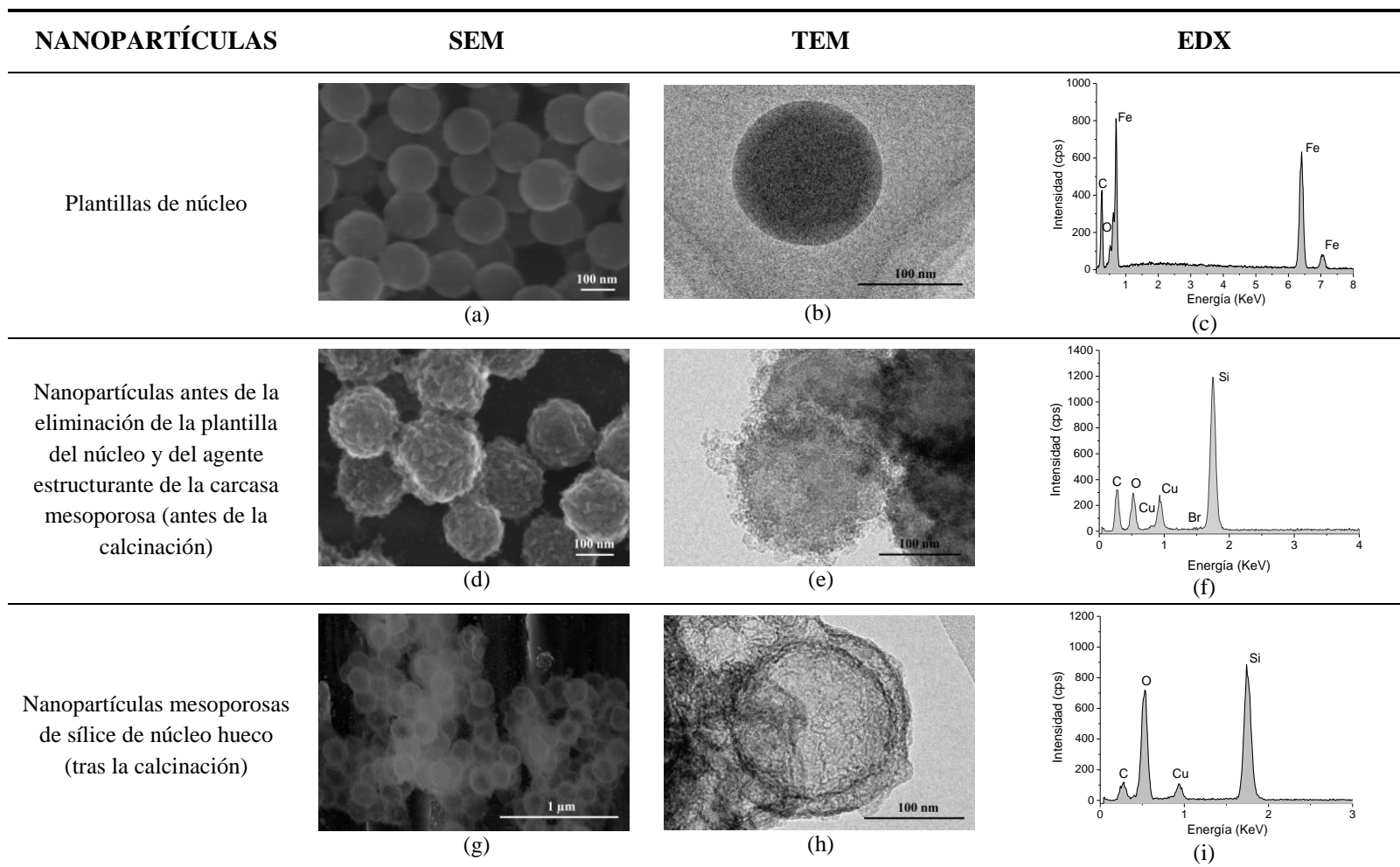


Figura 23.-SEM (a), TEM (b) y análisis EDX (c) de plantillas de núcleo. SEM (d), TEM (e) y análisis EDX (f) de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco antes de la eliminación de la plantilla. SEM (g), TEM (h) y análisis EDX (i) de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco.

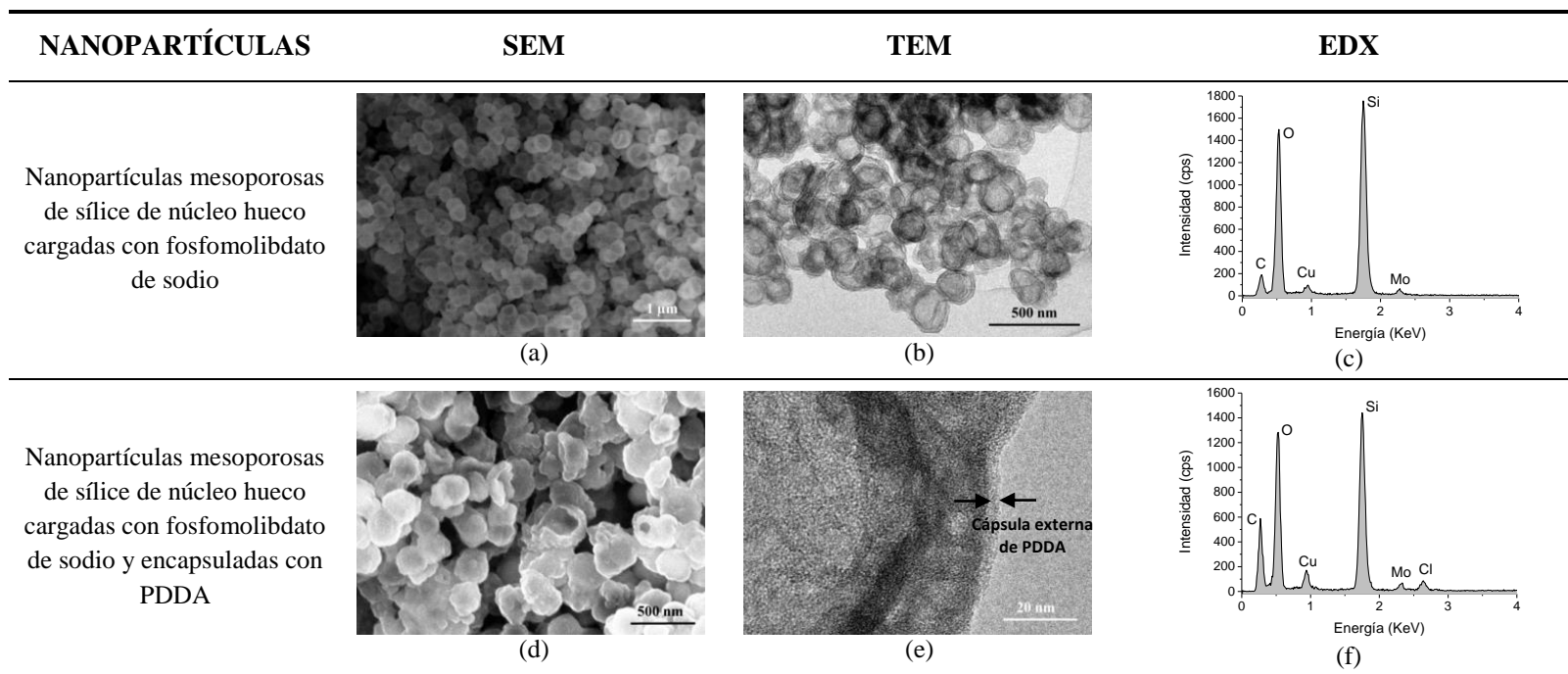


Figura 24.-SEM (a), TEM (b) y análisis EDX (c) de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco cargadas con fosfomolibdato de sodio. SEM (d), TEM (e) y análisis EDX (f) de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas con PDDA.

Las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$ , obtenidas en las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco después de la calcinación, después de la carga con el inhibidor y tras el encapsulado con PDDA, se presentan en la Figura 25 (a), (c) y (d), respectivamente. Además, la distribución del tamaño de poro obtenida después de la calcinación se presenta en la Figura 25 (b).

Como era de esperar, después de la calcinación las isothermas corresponden de nuevo al tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H2 por encima de  $P/P_0 \sim 0.4$  y un cierre asintótico en ese valor de  $P/P_0$ , característico de los materiales mesoporosos.

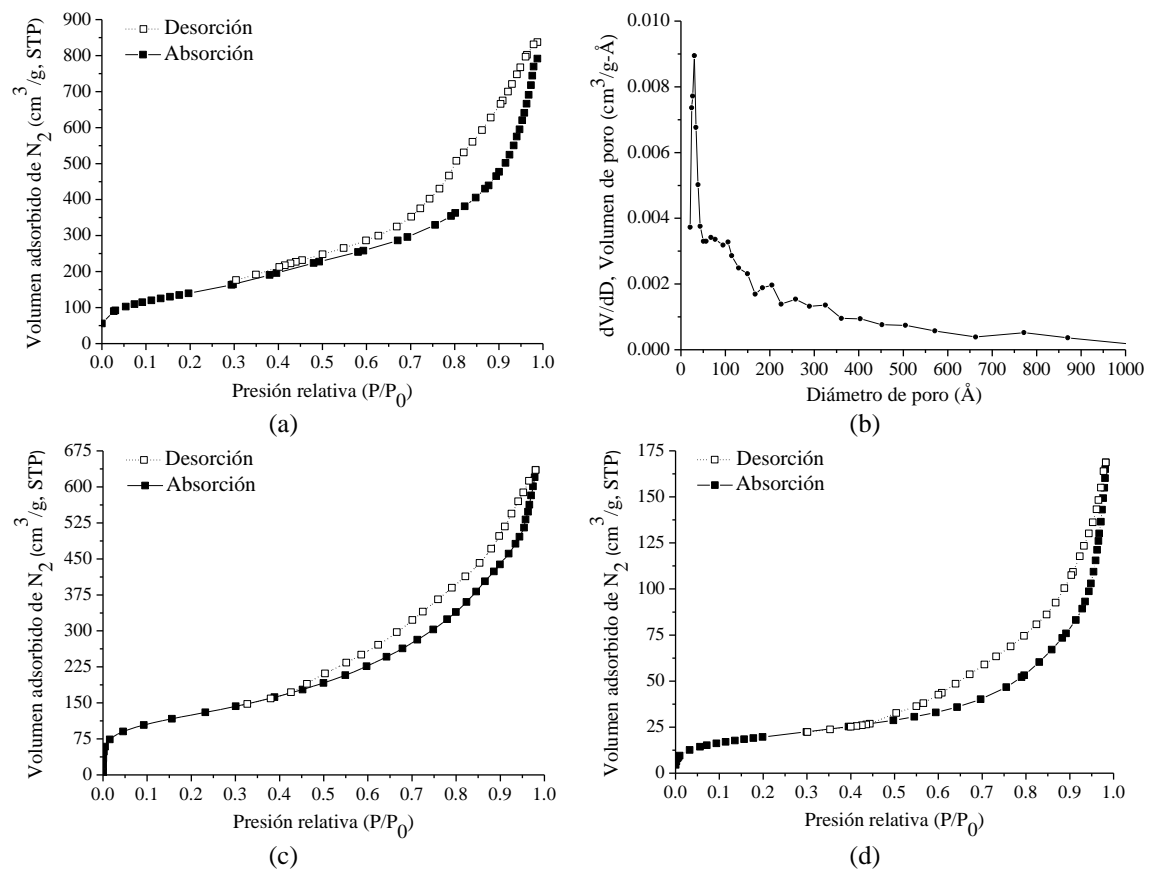


Figura 25.- Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  (a) y distribución del tamaño de poro (b) de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco después de la calcinación. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  después de cargar con el inhibidor (c) y después del encapsulado con PDDA (d).

En la Tabla 7 se muestran los valores de superficie específica, volumen de poro, diámetro de poro y  $\zeta$ -potencial, obtenidos en cada etapa del proceso de síntesis, carga y encapsulado. Los resultados reflejan que, como era previsible, las nanopartículas con plantilla tienen una superficie específica un orden de magnitud menor que las nanopartículas resultantes tras la calcinación, lo que demuestra que la plantilla y el surfactante se eliminan correctamente durante esta etapa. Del mismo modo, el volumen de poro aumenta considerablemente, también un orden

de magnitud. Los diámetros de poro son de 8-10 nm, los cuales resultan adecuados para que se pueda realizar de manera satisfactoria la carga y posterior liberación de inhibidor. Una vez que las nanopartículas han sido cargadas con fosfomolibdato de sodio, se produce una disminución en la superficie específica y en el volumen de poro, debido a la presencia del inhibidor. Por último, observando los resultados de la Tabla 7, se puede asegurar que las nanopartículas se encapsulan con PDDA de forma efectiva, ya que la superficie específica se ha reducido en un 86% y el volumen de poro en un 83%.

Finalmente, se observa que las plantillas se caracterizan por tener un  $\zeta$ -potencial negativo y se confirma que pueden constituir una base ideal para la deposición de la carcasa de sílice mesoporosa sobre ellas. El  $\zeta$ -potencial que presentan las nanopartículas antes del proceso de calcinación es positivo, debido a la presencia aún del surfactante, mientras que tras la calcinación es negativo, por la presencia de la carcasa mesoporosa de sílice libre de la estructura orgánica. Una vez que se han cargado se mantiene negativo, ya que aunque estén cargadas con inhibidor, la superficie de las nanopartículas sigue siendo una carcasa mesoporosa de sílice. Finalmente, tras el encapsulado con PDDA, las nanopartículas adquieren un  $\zeta$ -potencial positivo debido a la aplicación del polielectrolito.

Por tanto, se puede concluir que los resultados obtenidos en el estudio de caracterización llevado a cabo, demuestran que el proceso ha resultado efectivo para la obtención de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco con su posterior carga y encapsulado.

Tabla 7.-Superficie específica, volumen de poro, diámetro de poro y  $\zeta$ -potencial en cada etapa de síntesis de las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco.

<b>NANOPARTÍCULAS</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Ø<sub>p</sub> (nm)</b>	<b>ζ-potencial</b>
Plantillas de núcleo	-	-	-	-45,60
Nanopartículas antes de la eliminación de la plantilla del núcleo y del agente estructurante de la carcasa mesoporosa (antes de la calcinación)	56,17	0,18	13,0	+31,00
Nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco (tras la calcinación)	513,05	1,03	8,0	-28,00
Nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco cargadas con fosfomolibdato de sodio	451,89	0,84	7,4	-34,25
Nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas con PDDA	72,59	0,17	9,3	+57,80

### 1.3. RECUBRIMIENTOS TIPO SOL-GEL

Como ya ha sido comentado en el apartado 1.2 del procedimiento experimental, se prepararon recubrimientos de tipo inorgánico e híbridos orgánico-inorgánicos, con distintas formulaciones y velocidades de deposición. Se caracterizaron mediante perfilometría óptica 3D y SEM, con el objetivo de analizar cada uno de ellos y realizar una selección de aquellos con mejores propiedades y en los que se produce una mejor dispersión de las nanopartículas.

Al analizar las muestras con recubrimientos híbridos, se observa en general, unos mejores resultados que en las obtenidas con soles inorgánicos. Por tanto, estos últimos se desestimaron. Como se puede observar en la Figura 26, de entre las cuatro composiciones de sol-gel de carácter híbrido, las que tienen mejores características son las muestras obtenidas con la composición 1. Este recubrimiento presenta espesor uniforme, muestra una distribución regular

de las nanopartículas y una apariencia satisfactoria, en términos de homogeneidad y ausencia de discontinuidades, grietas y poros.

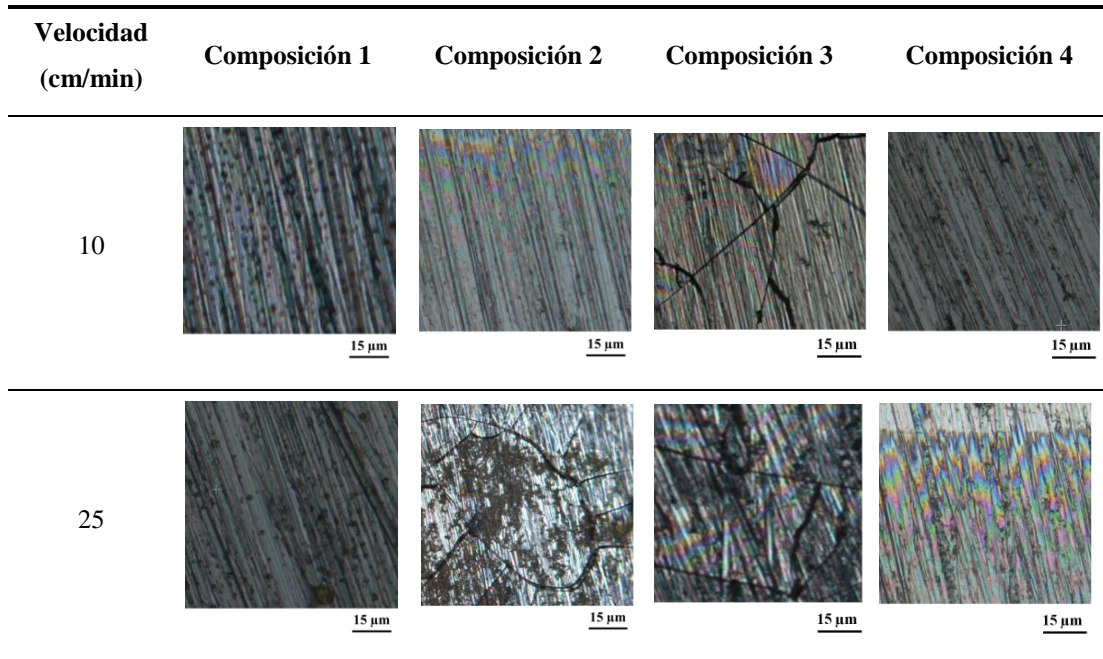


Figura 26.- Imágenes superficiales obtenidas mediante perfilometría óptica 3D de los recubrimientos con cuatro composiciones diferentes y a dos velocidades de deposición.

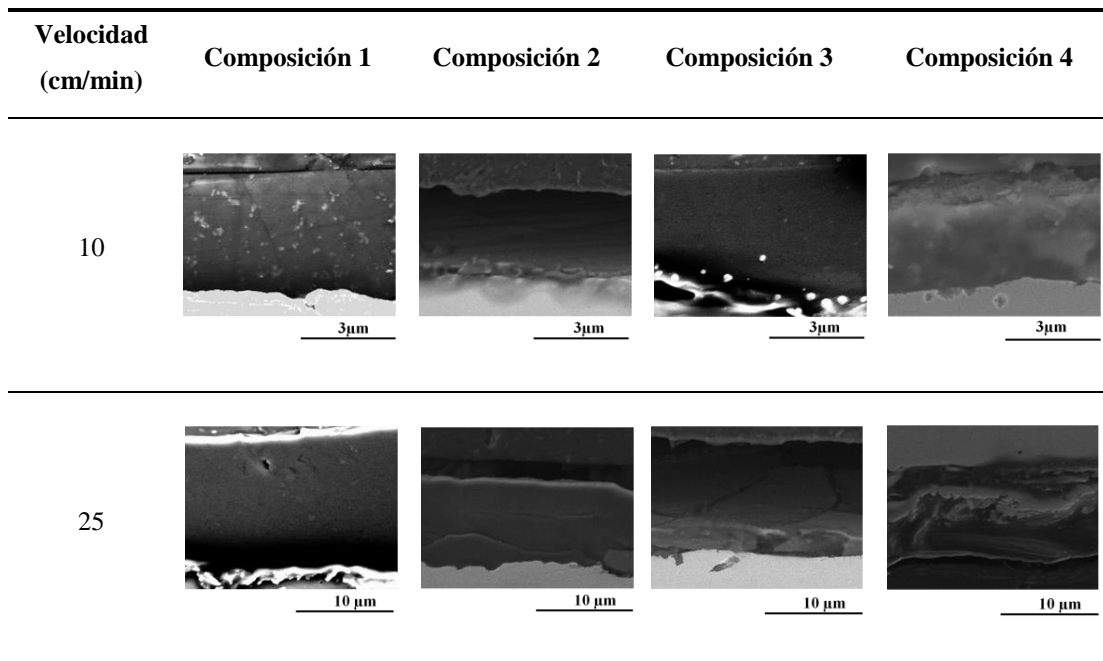


Figura 27.-Imágenes de secciones transversales obtenidas mediante SEM de los recubrimientos con cuatro composiciones diferentes y a dos velocidades de deposición.

De forma similar, en la Figura 27 se muestran las secciones transversales de los recubrimientos obtenidas en el SEM. En el caso del recubrimiento de composición 1, de nuevo se observa una capa continua, compacta, con buena distribución de las nanopartículas y con ausencia de defectos.

Con respecto a la velocidad de inmersión/emersión, como se muestra en las imágenes, la deposición de los revestimientos a 10 cm/min conduce, como se esperaba, a una mejor distribución de nanopartículas (Figura 26) y a una capa de revestimiento más delgada de 3-4  $\mu\text{m}$  (Figura 27). Por esta razón, las muestras recubiertas con la composición 1 y depositadas a 10 cm/min, se seleccionaron para el estudio del comportamiento anticorrosivo llevado a cabo mediante SKP y LEIS.

## 2. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO

### 2.1. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE LIBERACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL pH

#### 2.1.1. Capacidad de liberación de nanopartículas mesoporosas de sílice

Los resultados de los ensayos de liberación de inhibidor en función del pH, en el caso de nanopartículas mesoporosas de sílice, han sido publicados en el Artículo IV incluido en el apartado VIII de la presente tesis. A continuación, se presentan los resultados más relevantes.

En la Figura 28 se presentan los resultados del estudio comparativo de la liberación de inhibidor en función del pH, con y sin la presencia de la cápsula exterior de PDDA, para el caso del fosfomolibdato de sodio (Figura 28 (a) y (b)) y del cromato de cinc (Figura 28 (c)), utilizado como referencia para comparar el comportamiento de liberación en función del pH.

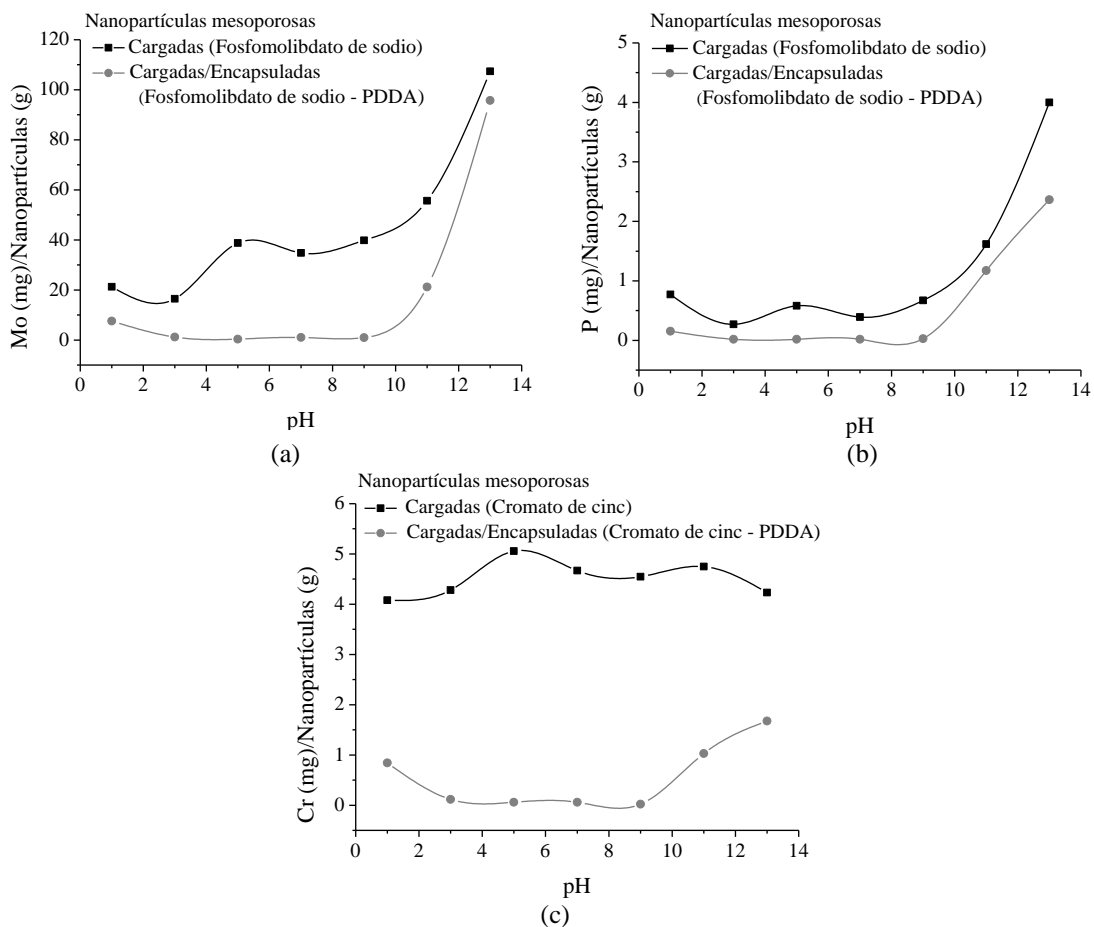


Figura 28.- Liberación de Mo y P en función del pH en el caso del fosfomolibdato de sodio (a) y (b) respectivamente y Cr en el caso del cromato de cinc (c).

Como se puede observar en la Figura 28, tanto para el caso del fosfomolibdato de sodio como para el cromato de cinc, la presencia de la cápsula de PDDA impide casi completamente la liberación de inhibidor en el rango de pH 3-9. Sin embargo, a  $\text{pH} < 3$  hay un ligero aumento en la liberación de inhibidor y a  $\text{pH} > 9$  hay un aumento significativo progresivo de la cantidad de iones liberados hasta pH 13. A valores de pH tan alcalinos, ni el PDDA ni las propias nanopartículas son estables y la liberación es completa. Por tanto, se puede considerar que la cantidad de iones liberados a pH 13 es igual a la cantidad total de inhibidor cargado en las nanopartículas. Este comportamiento, confirma la efectividad de la cápsula para producir una liberación inteligente del inhibidor en función del pH.

Los resultados obtenidos coinciden con la literatura, que sugiere que los polímeros basados en aminas cuaternarias como el PDDA, no forman recubrimientos estables en condiciones muy alcalinas. De hecho, una sola capa de PDDA puede ser eliminada con un lavado de NaOH 1M [135]. A valores de pH extremadamente altos, el ion cuaternario puede formar un hidróxido que puede sufrir una reacción de eliminación E2 de Hofmann [136]. Por otro lado, tal y como comentan Pei y Lucy, la razón es que las aminas cuaternarias exhiben modos duales de degradación: conversión lenta a aminas terciarias en soluciones alcalinas, pero también una conversión acelerada a aminas terciarias cuando se adsorben sobre sílice [137]. En condiciones alcalinas, estas aminas terciarias se desprotonan, dando como resultado una carga catiónica baja en la superficie y una desorción del polímero de la superficie de sílice. El espesor total de la cápsula, decrece gradualmente desde pH 9 hasta pH 11 y muy rápidamente a pH 12. La película que forma la cápsula se desintegra casi totalmente a  $\text{pH} \geq 13$ .

Por otra parte, al comparar el caso del fosfomolibdato y el cromato (Figura 28 (a) o (b) con (c)), se puede observar que la mayor diferencia en la liberación de ambos inhibidores ocurre en ausencia de la cápsula de PDDA. Este es un resultado muy interesante y novedoso, que confirma el logro de uno de los principales objetivos de este estudio: determinar si el fosfomolibdato de sodio puede ofrecer una liberación controlada en función del pH, incluso en ausencia de una cápsula externa. Como se puede ver, en el caso del cromato, la cantidad de inhibidor liberado en ausencia de la cápsula es muy similar en todo el rango de pH, produciéndose la liberación del inhibidor de manera completa, independientemente del pH externo (Figura 28 (c)). Sin embargo, en el caso del fosfomolibdato de sodio, y como se muestra en la Figura 28 (a) y (b), aunque se produce una muy pequeña liberación en todo el rango de pH, ésta aumenta muy significativamente a partir de pH 7, observándose, por tanto, una liberación dependiente del pH en ausencia de cápsula. Además, las curvas de liberación, en presencia y ausencia de la cápsula, muestran un comportamiento casi paralelo, tanto para el Mo

como para el P. Esto puede deberse, como se explica a continuación, por la fuerte influencia del pH de la solución en las especies de fósforo, y especialmente de molibdeno, presentes.

Un aspecto importante que debe tenerse en cuenta cuando se usa fosfomolibdato como inhibidor de corrosión en soluciones acuosas, es que este polianión sólo es estable en condiciones altamente ácidas de pH como las utilizadas en la etapa de carga. Sin embargo, a partir de valores de pH superiores a 4, sufre varias reacciones de degradación, cuyos productos finales son  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  (Figura 29). Esto significa que el efecto inhibidor atribuido al fosfomolibdato en realidad se debe a la presencia de  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$  en el sistema [119].

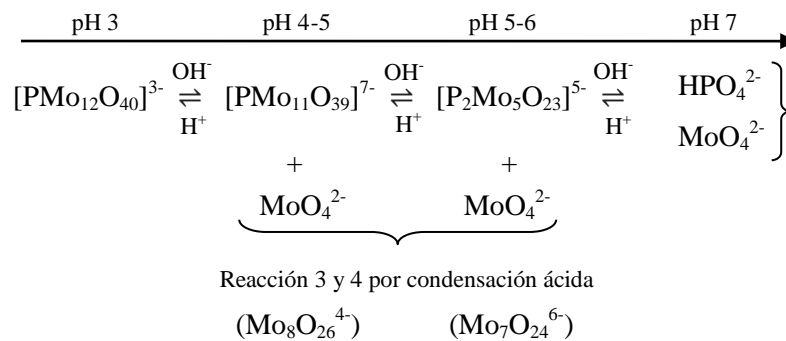
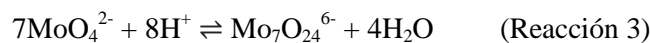
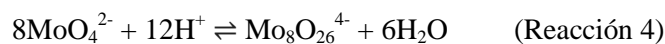


Figura 29.- Esquema de la degradación del polianión  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  en función del pH del medio.

En el caso de los molibdatos, el anión tetraédrico  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  de pequeño tamaño, es la única especie presente en soluciones a partir de pH 7 [151, 152]. Esto, junto con el hecho de que la sílice presenta valores de  $\zeta$ -potencial más negativos conforme aumenta el pH, favorece la repulsión y la liberación creciente del anión en condiciones básicas. A medida que el pH disminuye (alrededor de 5-6), se produce una condensación ácida, produciendo el ion heptamolibdato  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ :



Cuando el pH disminuye aún más (alrededor de 4-5) aumenta la condensación formándose el ion octamolibdato  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ :



Ambos polianiones se construyen a partir de la unión del octaedro  $\text{MoO}_6$  vinculado. Este proceso de aumento del tamaño del ión, y por tanto de reducción de los coeficientes de difusión, puede ser el responsable de evitar la liberación masiva del inhibidor en el rango de pH 3-7 en ausencia de cápsula externa.

En el caso de los fosfatos, las especies predominantes son  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ,  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  y  $[\text{PO}_4]^{3-}$  a  $\text{pH}=2-7$ ,  $\text{pH}=7-12$  y  $\text{pH}>12$  respectivamente. De manera similar al caso ya comentado de los molibdatos, a partir de  $\text{pH}$  7 la repulsión entre la sílice y la carga negativa creciente de los aniones presentes, favorece la liberación de las especies fosfato.

Por otro lado a partir de  $\text{pH}$  9, el aumento significativo en la tasa de liberación de ambos, Mo y P, especialmente a  $\text{pH}$  11 y  $\text{pH}$  13, donde se produce la liberación completa de todo el inhibidor cargado, se debe además de lo ya comentado, a la inestabilidad de la sílice en ese ambiente alcalino, y por tanto, a la disolución completa del contenedor.

De este modo, se puede concluir que las variaciones que experimentan las especies de molibdeno y fósforo presentes en el interior de la nanopartícula en función del  $\text{pH}$  externo, evitan su liberación en ausencia de cápsula dentro del rango de  $\text{pH}=3-7$ . A partir de  $\text{pH}$  9 se produce una liberación progresiva, llegando a la liberación completa a  $\text{pH}$  13, de modo similar a lo que ocurre en presencia de cápsula externa.

### **2.1.2. Capacidad de liberación de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco**

Los resultados de evaluación de la capacidad de carga y liberación de inhibidor de corrosión, en el caso de las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, se detallan en el Artículo V incluido en el apartado VIII de la presente tesis.

Como se observa en la Figura 30, de manera análoga a las nanopartículas mesoporosas, la presencia de la cápsula impide la liberación del inhibidor a valores de  $\text{pH}$  neutros y ácidos. Sin embargo, la estabilidad de la cápsula disminuye gradualmente desde  $\text{pH}$  9 a  $\text{pH}$  11, y luego rápidamente a  $\text{pH}$  13, permitiendo la liberación completa de las especies activas.

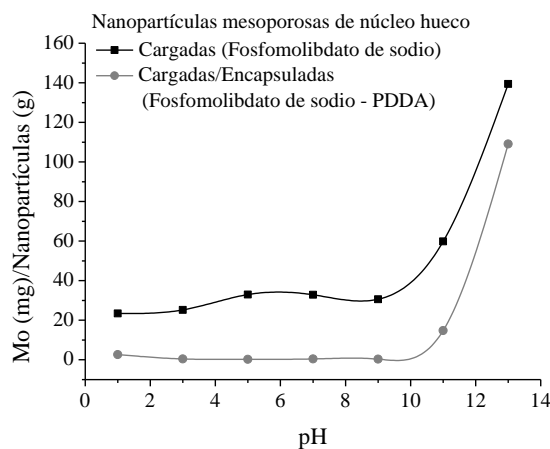


Figura 30.- Liberación de molibdeno en función del  $\text{pH}$  en nanopartículas mesoporosa de sílice de núcleo hueco.

Por otro lado, debido a la influencia del pH en las especies de Mo y P presentes, tal y como se ha comentado anteriormente para el caso de las nanopartículas mesoporosas de sílice, en ausencia de cápsula externa también se produce la liberación inteligente del inhibidor en función del pH.

### 2.1.3. Comparativa de liberación entre nanopartículas mesoporosas de sílice y nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco

Uno de los objetivos más importantes de la presente tesis es mejorar la efectividad de los recubrimientos inteligentes. Esto puede conseguirse, a través del aumento de la capacidad de almacenamiento de los nanocontenedores, utilizando nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco. Para ello, se ha realizado un estudio comparativo de ambos tipos de nanopartículas cargadas con fosfomolibdato de sodio. La comparación se ha realizado a pH 13, ya que la cantidad liberada en estas condiciones alcalinas puede considerarse la cantidad total cargada, como ya se ha comentado anteriormente.

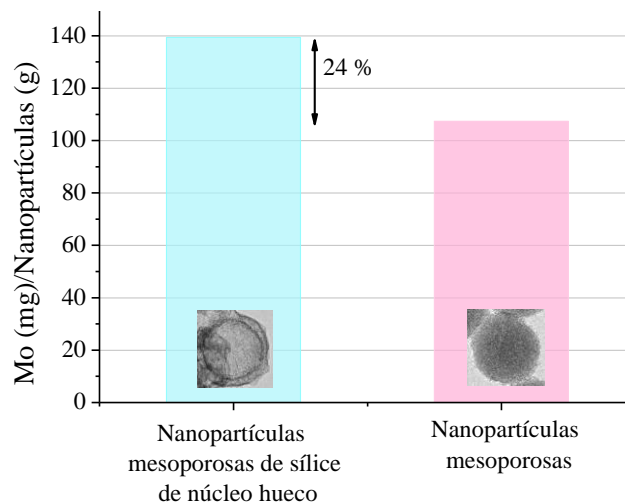


Figura 31.- Esquema comparativo de la liberación de inhibidor a pH 13, en nanopartículas mesoporosas de sílice frente a nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco.

En la Figura 31 se muestra la cantidad de Mo liberado a pH 13 en ambos casos. Como se observa en el estudio realizado, la cantidad de inhibidor cargado en el caso de las nanopartículas de núcleo hueco es alrededor de un 24% superior. Este hecho, se debe a que la presencia del hueco central causa un notable aumento del volumen libre disponible y, por tanto, es de prever un aumento de la eficiencia de este tipo de nanocontenedores, debido a su mayor capacidad de almacenamiento. Una ventaja adicional, es que la liberación de las especies almacenadas en una partícula tipo carcasa es más rápida que en una matriz completamente porosa, debido al mayor recorrido de difusión a través de la matriz.

## 2.2. EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD INHIBIDORA DE LAS NANOPARTÍCULAS EN FUNCIÓN DEL pH

Se realizaron ensayos de Rp, para evaluar la capacidad inhibidora de las nanopartículas mesoporosas y nanopartículas mesoporosas de núcleo hueco cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas con PDDA. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada tipo de nanopartícula, únicamente, a dos tiempos de exposición: 30 minutos y 24 horas, ya que a partir de un tiempo de exposición de 48 horas, no se observan diferencias en la densidad de corriente respecto al blanco.

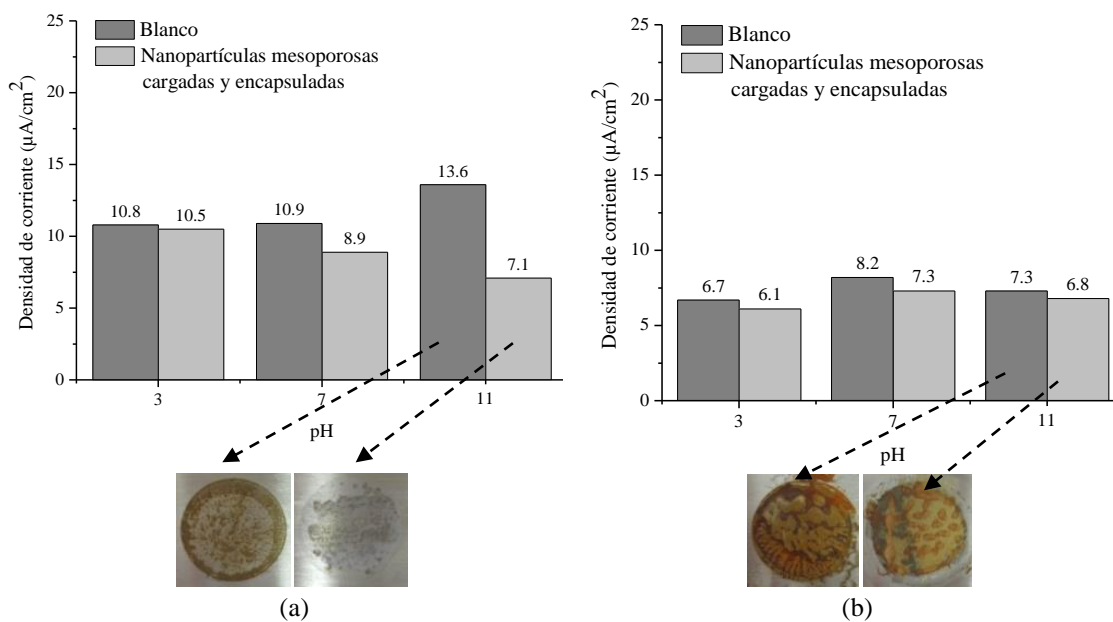


Figura 32.- Resultados de los ensayos de Rp con nanopartículas mesoporosas de sílice. (a) 30 minutos y (b) 24 horas de exposición.

En la gráfica de la Figura 32, se muestran los resultados obtenidos con las nanopartículas mesoporosas de sílice, cargadas y encapsuladas, expuestas al medio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mM a pH 3, 7 y 11. Además, para completar el estudio, se muestran las macrografías realizadas de las probetas a pH 11, una vez finalizado el ensayo.

El proceso de corrosión se inicia al poco tiempo de exposición, por la agresividad del electrolito y por la baja concentración de inhibidor. Pese a esto se observa en ambas gráficas, que la densidad de corriente es menor en el caso del electrolito con adición de nanopartículas. Al principio de la exposición (30 minutos), se pueden observar diferencias más significativas. Tanto a pH 3 como a pH 7, la diferencia en la densidad de corriente es pequeña ya que la presencia de la cápsula hace que el inhibidor prácticamente no se libere. Como se observa a pH 11, esta diferencia aumenta en un 47%, debido a la reducción gradual de la capsula que

permite la liberación de inhibidor. En la macrografía realizada del acero expuesto a pH 11, se observa que la superficie del blanco se encuentra bastante dañada, mientras que la superficie en presencia de nanopartículas se mantiene aún protegida.

Del mismo modo, se evaluó el comportamiento inhibitor de las nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco, cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas con PDDA, a pH 7, 9, 11 y 13, después de 30 minutos y 24 horas de exposición al medio.

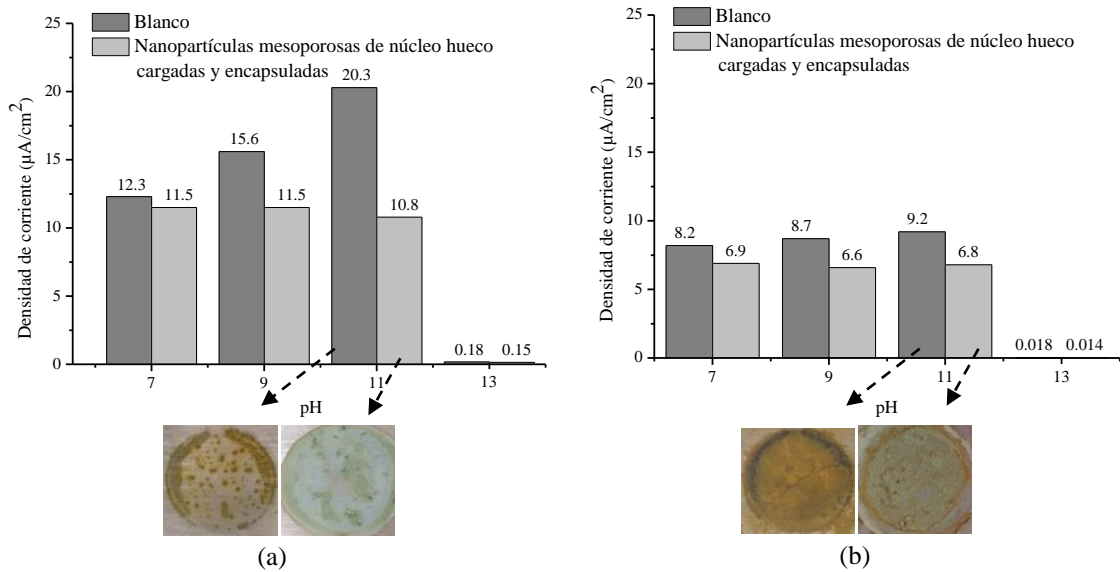


Figura 33.- Resultados de los ensayos de Rp con nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco. (a) 30 minutos y (b) 24 horas de exposición.

Como puede verse en la Figura 33 (a), después de 30 minutos de exposición, la presencia de nanocontenedores no causa una reducción significativa de la densidad de corriente a pH 7. Como se explicó anteriormente, a este valor de pH se espera un estado casi cerrado de los nanocontenedores. Sin embargo, a pH 9, y especialmente a pH 11, se observa una clara reducción de un 26% y un 47% respectivamente, debido a la liberación deseable del inhibidor. A pH 13, se midieron densidades de corriente muy bajas en ambos casos, como se esperaba, debido al estado de pasividad del acero al carbono a este pH de acuerdo con el diagrama de Pourbaix. Incluso después de 24 horas de exposición (Figura 33(b)), se siguió midiendo una reducción del 24% y 26%, a pH 9 y pH 11 respectivamente.

Si comparamos los ensayos realizados con ambos tipos de nanopartículas, se observa una mayor diferencia en la densidad de corriente entre el blanco y las muestras en presencia de nanopartículas, en el caso de las de núcleo hueco, lo que indica una vez más, el mayor efecto beneficioso por su mayor capacidad de carga.

## 2.3. COMPORTAMIENTO ANTICORROSIVO DE LOS RECUBRIMIENTOS SOL-GEL CON NANOPARTÍCULAS

Se han realizado estudios mediante técnicas electroquímicas localizadas, para evaluar la protección que pueden ejercer ambos tipos de nanopartículas, incorporadas en recubrimientos de tipo sol-gel y aplicados sobre sustratos de acero al carbono, una vez preparados de manera artificial determinados defectos en el recubrimiento. En el presente apartado, se presentan los resultados más significativos publicados en el Artículo III, incluido en el apartado VIII de la presente tesis.

### 2.3.1. Sonda Kelvin de barrido

Los mapas de potencial de los recubrimientos sol-gel en la zona del defecto y sus alrededores, se han obtenido siguiendo el esquema explicativo que se presenta en la Figura 34, donde se describe el área escaneada, los defectos generados y la posición de los ejes X e Y para las medidas SKP. Las vistas en 3D de los mapas de potencial más representativos obtenidos para los distintos recubrimientos, se presentan en las Figuras 35 y 36.

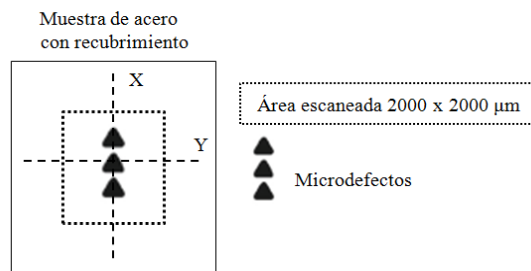


Figura 34.- Esquema de los defectos realizados en las muestras de acero recubiertas.

Como se puede observar en la Figura 35 (a), en el caso del recubrimiento de referencia sin nanopartículas, la diferencia de potencial entre los defectos y el área circundante es de aproximadamente 220 mV, lo que indica una actividad corrosiva en el área no protegida por el recubrimiento donde se han realizado los defectos. Por otro lado, cuando se introducen nanopartículas vacías en este tipo de recubrimientos (Figura 35 (b) y (c) respectivamente), se observa en los mapas de potencial, una deslaminación del revestimiento y la extensión del área activa de los defectos artificiales. Esto puede deberse, a las heterogeneidades introducidas por las nanopartículas en el recubrimiento sol-gel de tan bajo espesor.

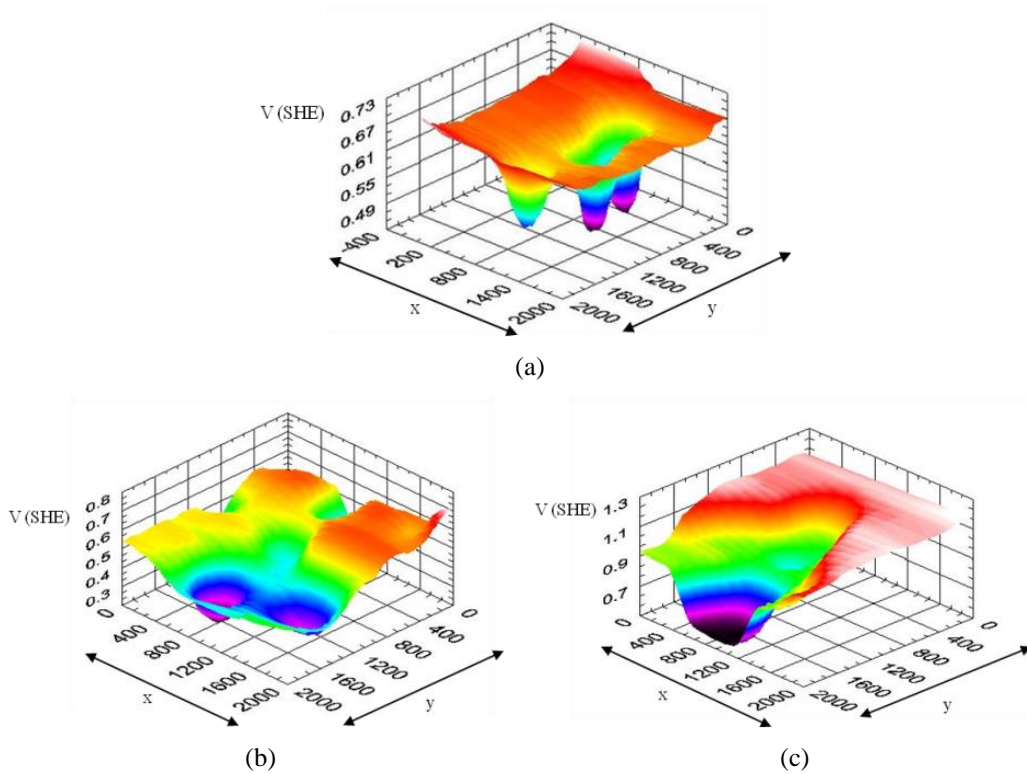


Figura 35.- Mapas de potencial obtenidos mediante SKP en microdefectos y área circundante: (a) recubrimiento referencia sin nanopartículas, (b) recubrimiento con nanopartículas de sílice mesoporosas sin cargar y (c) recubrimiento con nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco sin cargar.

Los mapas de potencial obtenidos en recubrimientos con nanopartículas cargadas y encapsuladas, muestran una disminución significativa en la diferencia de potencial entre los defectos y las áreas intactas, como se observa en la Figura 36 (a) y (c). Tanto en el caso de recubrimientos con nanopartículas mesoporosas, como en el caso de las de núcleo hueco, la diferencia de potencial es sólo de alrededor de 75 mV. Esto indica una cierta protección del área no recubierta, probablemente debido a la liberación del inhibidor. Este hecho beneficioso, compensa el posible efecto negativo que podría suponer la presencia de heterogeneidades introducidas en el recubrimiento. La actividad protectora, se mantiene en las muestras incluso después de 18 horas de exposición al ambiente altamente húmedo dentro de la cámara SKP, como se observa en las Figuras 36 (b) y (d), para nanopartículas mesoporosas y nanopartículas mesoporosas de núcleo hueco respectivamente.

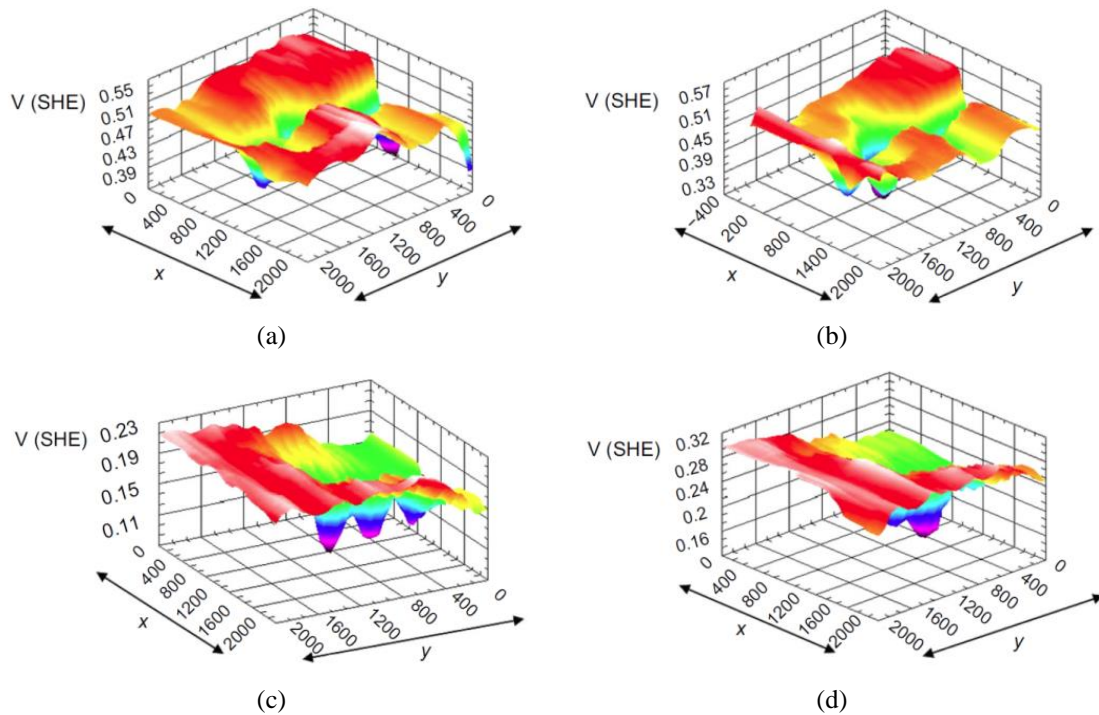


Figura 36.- Mapas de potencial obtenidos mediante SKP en microdefectos y área circundante: (a) recubrimiento con nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas y encapsuladas, (b) recubrimiento con nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas y encapsuladas tras 18 horas de exposición, (c) recubrimiento con nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco cargadas y encapsuladas, y (d) recubrimiento con nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco cargadas y encapsuladas tras 18 horas de exposición.

### **2.3.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica localizada**

Se han realizado mapas de impedancia en los recubrimientos a 1000 Hz y 100 Hz, en zonas donde se ha realizado un defecto circular artificial, observándose las mayores diferencias entre los recubrimientos, con y sin nanopartículas, a 100 Hz.

Como se esperaba, los mapas de impedancia obtenidos justo después de la inmersión, muestran valores de impedancia considerablemente más bajos en el área circular donde se preparó el defecto artificial, en comparación con los valores de las áreas no afectadas. Esto se puede observar en las Figuras 37 (a) y (b), que muestran los mapas de impedancia iniciales, obtenidos para el revestimiento de referencia, sin y con nanopartículas respectivamente. No se observan diferencias significativas en los mapas de impedancia inicial para ambas muestras.

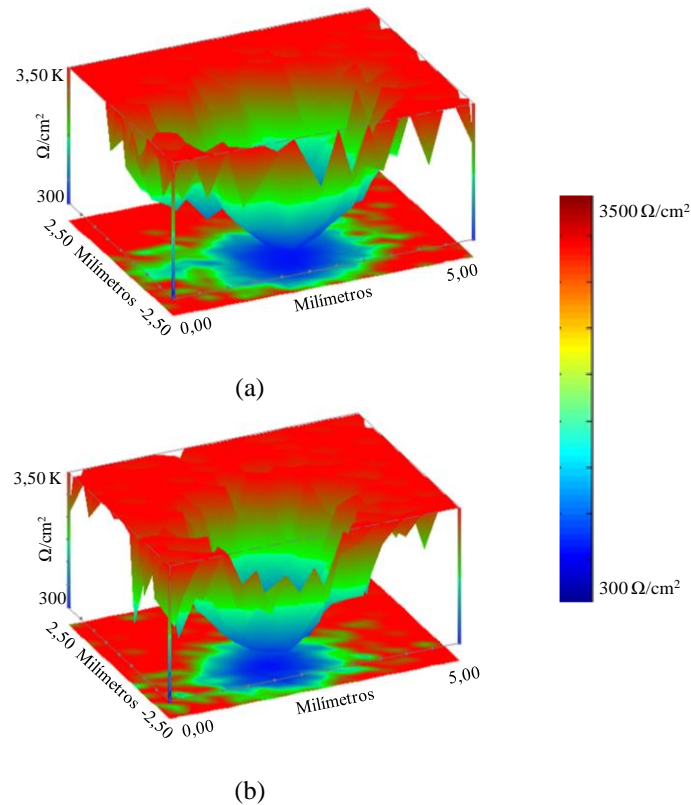


Figura 37.- Mapas de impedancia obtenidos a 100 Hz sobre un defecto realizado en un recubrimiento sol-gel a 0 horas, (a) recubrimiento que no contiene nanopartículas y (b) recubrimiento que contiene nanopartículas mesoporosas de sílice cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas.

Sin embargo, los resultados obtenidos mediante LEIS a lo largo del tiempo, demuestran claramente la capacidad de protección de las nanopartículas. Se pueden observar las diferencias en los mapas de impedancia obtenidos en las dos muestras. Como se observa en la Figura 38, en ausencia de nanopartículas, el área afectada se propaga significativamente durante las primeras 6 horas de inmersión en el electrolito de  $\text{NaCl } 6 \times 10^{-3} \text{ M}$ . Esto indica que la muestra tiene una menor resistencia a la corrosión en las inmediaciones del defecto, y por tanto, el recubrimiento está dejando de proteger. Esto no ocurre cuando las nanopartículas están presentes (Figura 39). En este caso, apenas se observan cambios aparentes en la impedancia con el tiempo, salvo una muy ligera extensión del área afectada.

Por tanto, es posible inferir que aunque el recubrimiento cargado con las nanopartículas no forme un film totalmente protector, que se observaría con un aumento notable de la impedancia en la zona del defecto, la presencia de nanopartículas sí está evitando, en cierto modo, la extensión de la zona afectada, y por tanto, ejerciendo un efecto protector y dificultando el proceso de deslaminación catódica.

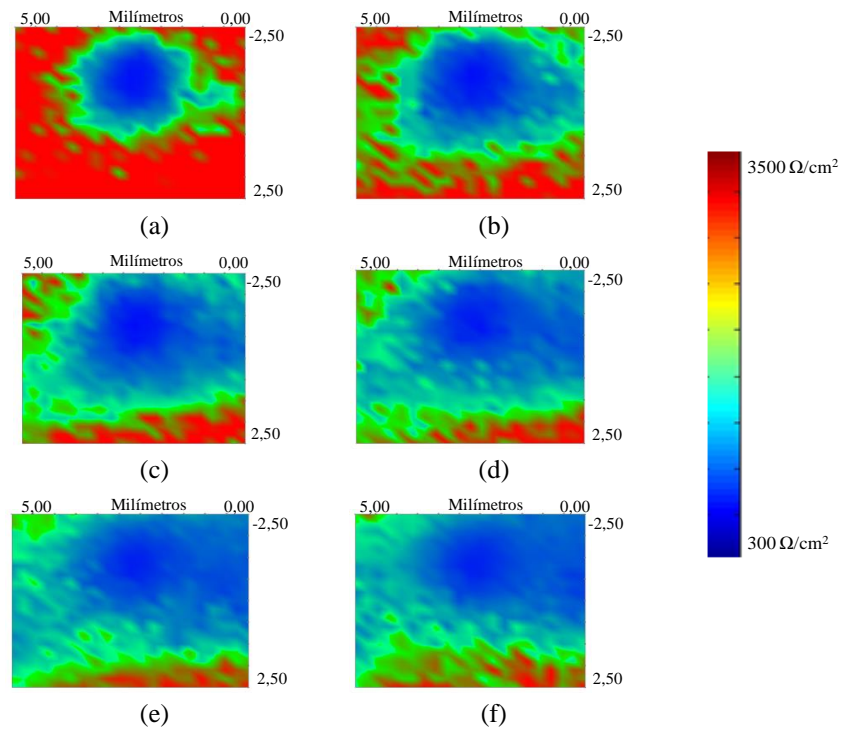


Figura 38.- Evolución de la impedancia, obtenida a 100 Hz sobre un defecto realizado en un recubrimiento sol-gel que no contiene nanopartículas: (a) 0 horas, (b) 1 hora, (c) 2,5 horas, (d) 3,5 horas, (e) 5 horas y (f) 6 horas de exposición.

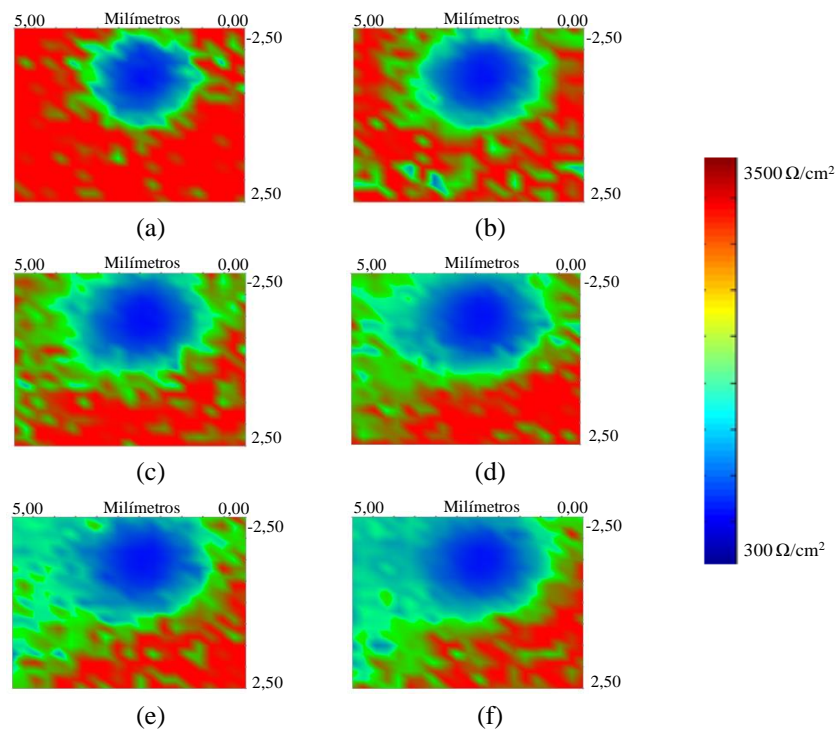


Figura 39.- Evolución de la impedancia, obtenida a 100 Hz sobre un defecto realizado en un recubrimiento sol-gel que contiene nanopartículas cargadas y encapsuladas: (a) 0 horas, (b) 1 hora, (c) 2,5 horas, (d) 3,5 horas, (e) 5 horas y (f) 6 horas de exposición.



## V. CONCLUSIONES



A continuación se presentan las principales conclusiones obtenidas de los resultados del trabajo llevado a cabo, para la consecución de los objetivos marcados al comienzo de este trabajo de investigación:

- **Diseño y síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice, así como diseño y optimización del método de síntesis de nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco.**
  - Se ha conseguido sintetizar con éxito, tanto nanopartículas mesoporosas de sílice, como novedosas nanopartículas mesoporosas de sílice de núcleo hueco. Estas últimas, a partir de una nueva ruta de síntesis que ha permitido un incremento significativo de la cantidad de especie activa cargada, respecto a las cápsulas mesoporosas convencionales (+24%).
  - En ambos casos como se pretendía, se han obtenido nanopartículas esféricas, homogéneas, monodispersas, con diámetros en el rango de 150-200 nm y con una red continua de poros hexagonales, de unos 2-3 nm de diámetro en el caso de las nanopartículas mesoporosas de sílice y de unos 8-10 nm, en el caso de las de núcleo hueco. En este último caso, se ha conseguido generar una cavidad central hueca de unos 120-140 nm de diámetro y una carcasa exterior de sílice mesoporosa de alrededor de 25 nm de espesor.
- **Selección e incorporación del inhibidor de corrosión más adecuado en ambos tipos de nanopartículas.**
  - Se ha confirmado mediante curvas de polarización lineal, que el fosfomolibdato de sodio ofrece un excelente comportamiento sobre acero al carbono y puede considerarse como un inhibidor de corrosión medioambientalmente aceptable.
  - Se ha comprobado, por la disminución de la superficie específica y el volumen de poro tras la etapa de carga, así como por la presencia de molibdeno en los microanálisis EDX realizados, que en condiciones adecuadas de pH ( $1,9 \leq \text{pH} \leq 3,5$ ) se produce la carga efectiva de este inhibidor en ambos tipos de nanopartículas.
- **Encapsulado efectivo para “almacenar” las especies activas.**
  - Se ha logrado depositar de manera efectiva, sobre las nanopartículas de ambos tipos cargadas con fosfomolibdato de sodio, una cápsula externa de polielectrolito

catiónico (PDDA) de unos 5 nm de espesor, especialmente diseñada para actuar de manera inteligente, evitando la liberación no deseada de inhibidor bajo determinadas condiciones de pH y permitiendo su liberación bajo las condiciones deseadas. La presencia de esta cápsula externa se ha comprobado, tanto por técnicas microscópicas/EDX, como por el cambio de signo en el  $\zeta$ -potencial y las reducciones significativas del área específica y del volumen de poro.

▪ **Evaluación de la capacidad de liberación de las nanopartículas en función del pH.**

- Se ha demostrado que las nanopartículas encapsuladas reaccionan de manera inteligente frente a un estímulo externo como son los cambios de pH. Los resultados muestran que la presencia de la cápsula de PDDA, impide casi completamente la liberación de inhibidor en el rango de pH 3-9, mientras que a partir de pH > 9 se produce un aumento progresivo de la cantidad de iones liberados, hasta llegar a pH 13, cuando se produce la liberación completa.
- Una de las conclusiones más relevantes de la presente Tesis Doctoral, es que los resultados demuestran que las nanopartículas diseñadas en este estudio, se comportan también de manera inteligente en ausencia de cápsula externa. Esto se debe a la particularidad de las especies de molibdeno y fósforo y la influencia del pH en la formación de las mismas. Esto puede suponer un avance interesante para prescindir de la cápsula y agilizar el proceso de síntesis, evitando la etapa de encapsulado y facilitando su escalado industrial.

▪ **Evaluación de la capacidad inhibidora de las nanopartículas.**

- Las nanopartículas de ambos tipos, cargadas con fosfomolibdato de sodio y encapsuladas, han demostrado su eficiencia protectora sobre sustratos de acero al carbono expuestos a medios agresivos en condiciones alcalinas. Además, se ha podido demostrar la mayor efectividad de las nanopartículas de núcleo hueco frente a las convencionales mesoporosas, debido a la mayor cantidad de inhibidor cargado, como se ha podido comprobar por la capacidad protectora medida en los distintos ensayos electroquímicos realizados.

- **Incorporación efectiva de nanopartículas en recubrimientos tipo sol-gel y evaluación del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos con nanopartículas incorporadas.**
  - Ambos tipos de nanocápsulas han sido incorporadas satisfactoriamente en recubrimientos tipo sol-gel de carácter híbrido orgánico-inorgánico, obteniendo films de buena calidad y con una aceptable dispersión de las nanopartículas.
  - El efecto beneficioso de la presencia de nanopartículas en los recubrimientos, se ha verificado mediante los mapas de potencial obtenidos en la SKP, alrededor de un defecto generado de manera artificial, observándose una disminución significativa en la diferencia de potencial entre los defectos y las áreas intactas en el caso de recubrimientos cargados, respecto a los recubrimientos en blanco de referencia. Por su parte, los mapas de densidad de corriente obtenidos mediante LEIS, también confirman la capacidad anticorrosiva de las nanopartículas, al observarse una menor extensión de la zona afectada con el paso del tiempo, respecto al caso de los recubrimientos de referencia.



# **VI. SUGERENCIAS PARA INVESTIGACIONES FUTURAS**



Después de la realización de la presente tesis, quedan aún algunos retos que superar para conseguir un recubrimiento inteligente anticorrosivo, basado en el uso de nanopartículas mesoporosas de núcleo hueco, cargadas con inhibidores de corrosión medioambientalmente aceptables, como alternativa al uso de pinturas con pigmentos basados en cromatos.

En primer lugar, como se comprobó durante la caracterización de las propiedades texturales de las partículas cargadas con inhibidor de corrosión, aunque se ha conseguido una carga satisfactoria, bastante superior a la obtenida en nanopartículas mesoporosas convencionales, el proceso de carga aún se podría optimizar para aumentar el volumen de poro ocupado. Por otra parte, también sería interesante continuar investigando la incorporación y el comportamiento de este tipo de nanopigmentos anticorrosivos inteligentes, en recubrimientos orgánicos de mayor utilización industrial, como son las pinturas. Especialmente aquellas pinturas de bajo espesor, donde se requiere una mayor durabilidad del sistema anticorrosivo, así como una intervención efectiva, local y bajo demanda en caso de producirse un daño. Para ello, resultaría muy útil evaluar la funcionalidad de estos pigmentos a mayor escala, es decir, integrados en pinturas comerciales. El comportamiento anticorrosivo de este tipo de recubrimientos, y de los pigmentos inteligentes cargados en ellos, podría evaluarse mediante ensayos naturales de exposición en la atmósfera, ensayos acelerados en cámaras climáticas, así como mediante técnicas electroquímicas convencionales y localizadas.

Por último, también podría resultar interesante poder evaluar, según la aplicación final de la pintura, la posibilidad de crear un recubrimiento multifuncional, es decir, un recubrimiento en el que no hubiera únicamente nanopartículas de núcleo hueco o mesoporosas de sílice cargadas con inhibidor de corrosión, sino también nanopartículas de otros tipos que aportaran diferentes funcionalidades: autorreparación (self-healing), captación de iones agresivos que intenten atravesar la capa de pintura, partículas altamente hidrófobas y repelentes de agua, etc. Sin duda, se trata de una situación más compleja, ya que resulta fundamental evitar incompatibilidades y conseguir una distribución homogénea de todas las nanopartículas, pero al mismo tiempo puede resultar muy beneficiosa, al poder combinar diferentes mecanismos de protección, y por tanto, dotar de mayor funcionalidad a los recubrimientos, aumentando su aplicabilidad y consiguiendo también una mayor durabilidad de los mismos.



## **VII. REFERENCIAS**



- [1]. G.F. Hays, *Now in the time*, World Corrosion Organization, 2010.
- [2]. R. Bhaskaran, N. Palaniswamy and N.S. Rengaswamy, *Global cost of corrosion - A historical review*, in ASM Handbook 13B, Corrosion: Materials, S.D. Cramer and B.S. Covino Jr. (Eds.), ASM International, 2005.
- [3]. H. Wang, F. Presuel and R.G. Kelly, *Computational modeling of inhibitor release and transport from multifunctional organic coatings*. *Electrochimica Acta* 49(2) (2004) 239-255.
- [4]. B. del Amo, R. Romagnoli and V.F. Vetere, *Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests*. *Journal of Applied Electrochemistry* 29(12) (1999) 1401-1407.
- [5]. R.B. Hayes, *The carcinogenicity of metals in humans*. *Cancer Causes & Control* 8(3) (1997) 371-385.
- [6]. H. Kukackova, A. Vraštilová and A. Kalendova, *Non-toxic anticorrosive pigments intended for applications in high-solids and waterborne paints*. *Physics Procedia* 44 (2013) 238-246.
- [7]. C. Deyá, G. Blustein, B. del Amo and R. Romagnoli, *Evaluation of eco-friendly anticorrosive pigments for paints in service conditions*. *Progress in Organic Coatings* 69(1) (2010) 1-6.
- [8]. Regulation (EC) No 1272/2008, *Classification, labelling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing directives*, Brussels, European Parliament and European Council, 2008.
- [9]. J. Sinko, *Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings*. *Progress in Organic Coatings* 42(3) (2001) 267-282.
- [10]. J.H. Osborne, *Observations on chromate conversion coatings from a sol-gel perspective*. *Progress in Organic Coatings* 41(4) (2001) 280-286.
- [11]. K. Luczka, B. Grzmil, J. Sreńscek-Nazzal and K. Kowalczyk, *Studies on obtaining of aluminium ammonium calcium phosphates*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19(3) (2013) 1000-1007.
- [12]. M.R. Heydarpour, A. Zarrabi, M.M. Attar and B. Ramezanzadeh, *Studying the corrosion protection properties of an epoxy coating containing different mixtures of strontium aluminum polyphosphate (SAPP) and zinc aluminum phosphate (ZPA) pigments*. *Progress in Organic Coatings* 77(1) (2014) 160-167.
- [13]. R.L. Twite and G.P. Bierwagen, *Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys*. *Progress in Organic Coatings* 33(2) (1998) 91-100.
- [14]. M.F. Montemor, A.M. Simões and M.G.S. Ferreira, *Composition and corrosion behaviour of galvanised steel treated with rare-earth salts: The effect of the cation*. *Progress in Organic Coatings* 44(2) (2002) 111-120.
- [15]. R.G. Buchheit, H. Guan, S. Mahajanam and F. Wong, *Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings*. *Progress in Organic Coatings* 47(3) (2003) 174-182.
- [16]. K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka and M.G.S. Ferreira, *Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds*. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(11) (2006) 5515-5528.
- [17]. K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich and M.G.S. Ferreira, *Lanthanide salts as corrosion inhibitors for AA5083. Mechanism and efficiency of corrosion inhibition*. *Journal of The Electrochemical Society* 155(5) (2008) C169-C177.

- [18]. S.J. García, T.H. Muster, Ö. Özkanat, N. Sherman, A.E. Hughes, H. Terryn, J.H.W. de Wit and J.M.C. Mol, *The influence of pH on corrosion inhibitor selection for 2024-T3 aluminium alloy assessed by high-throughput multielectrode and potentiodynamic testing*. *Electrochimica Acta* 55(7) (2010) 2457-2465.
- [19]. R. Gaggiano, P. Moriamé, M. Biesemans, I. de Graeve and H. Terryn, *Influence of SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio and temperature on the mechanism of interaction of soluble sodium silicates with porous anodic alumina*. *Surface and Coatings Technology* 206(6) (2011) 1269-1276.
- [20]. N.Y. Abu-Thabit and A.S.H. Makhoul, *Recent advances in polyaniline (PANI)-based organic coatings for corrosion protection*, in *Handbook of Smart Coatings for Materials Protection*, A.S.H. Makhoul (Ed.), Woodhead Publishing, 2014, pp. 459-486.
- [21]. R.J. Lewis, *Sax's dangerous properties of industrial materials, 12th Edition*, Hoboken, John Wiley and Sons, 2012.
- [22]. E.A. Lizlovs, *Molybdates as corrosion inhibitors in the presence of chlorides*. *Corrosion* 32(7) (1976) 263-266.
- [23]. S.M. Powell, H.N. McMurray and D.A. Worsley, *Use of the scanning reference electrode technique for the evaluation of environmentally friendly, nonchromate corrosion inhibitors*. *Corrosion* 55(11) (1999) 1040-1051.
- [24]. G.D. Wilcox, D.R. Gabe and M.E. Warwick, *The development of passivation coatings by cathodic reduction in sodium molybdate solutions*. *Corrosion Science* 28(6) (1988) 577-587.
- [25]. A.K. Bairamov and S.C. Verdiev, *Oxidising type inhibitors for protection of aluminium and steel surfaces in sodium chloride solutions*. *British Corrosion Journal* 27(2) (1992) 128-134.
- [26]. G.W. Walter, *A critical review of the protection of metals by paints*. *Corrosion Science* 26(1) (1986) 27-38.
- [27]. M. Hatami, M. Saremi and R. Naderi, *Improvement in the protective performance and adhesion of polypyrrole coating on AZ31 Mg alloys*. *Progress in Natural Science: Materials International* 25(5) (2015) 478-485.
- [28]. G. Williams, S. Geary and H.N. McMurray, *Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins*. *Corrosion Science* 57 (2012) 139-147.
- [29]. D.G. Shchukin and H. Möhwald, *Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs*. *Small* 3(6) (2007) 926-943.
- [30]. M.F. Montemor, D.V. Snihirova, M.G. Taryba, S.V. Lamaka, I.A. Kartsonakis, A.C. Balaskas, G.C. Kordas, J. Tedim, A. Kuznetsova, M.L. Zheludkevich and M.G.S. Ferreira, *Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors*. *Electrochimica Acta* 60 (2012) 31-40.
- [31]. D.G. Shchukin, S.V. Lamaka, K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira and H. Möhwald, *Active anticorrosion coatings with halloysite nanocontainers*. *The Journal of Physical Chemistry C* 112(4) (2008) 958-964.
- [32]. M.F. Montemor, *Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances*. *Surface and Coatings Technology* 258 (2014) 17-37.
- [33]. J. Tedim, M.L. Zheludkevich, A.N. Salak, A. Lisenkov and M.G.S. Ferreira, *Nanostructured LDH-container layer with active protection functionality*. *Journal of Materials Chemistry* 21(39) (2011) 15464-15470.

- [34]. A.A. Nazeer and M. Madkour, *Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review*. Journal of Molecular Liquids 253 (2018) 11-22.
- [35]. N.Y. Abu-Thabit and A.S. Hamdy, *Stimuli-responsive polyelectrolyte multilayers for fabrication of self-healing coatings - A review*. Surface and Coatings Technology 303 (2016) 406-424.
- [36]. S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown and S. Viswanathan, *Autonomic healing of polymer composites*. Nature 409 (2001) 794-797.
- [37]. S.H. Cho, S.R. White and P.V. Braun, *Self-healing polymer coatings*. Advanced Materials 21(6) (2009) 645-649.
- [38]. A. Kumar, L.D. Stephenson and J.N. Murray, *Self-healing coatings for steel*. Progress in Organic Coatings 55(3) (2006) 244-253.
- [39]. F. Miccichè, H. Fischer, R. Varley and S. van der Zwaag, *Moisture induced crack filling in barrier coatings containing montmorillonite as an expandable phase*. Surface and Coatings Technology 202(14) (2008) 3346-3353.
- [40]. N.P. Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, Y. Gonzalez-Garcia, H. Terryn and J.M.C. Mol, *pH responsive Ce(III) loaded polyaniline nanofibers for self-healing corrosion protection of AA2024-T3*. Progress in Organic Coatings 99 (2016) 197-209.
- [41]. S.V. Lamaka, D.G. Shchukin, D.V. Andreeva, M.L. Zheludkevich, H. Möhwald and M.G.S. Ferreira, *Sol-gel/polyelectrolyte active corrosion protection system*. Advanced Functional Materials 18(20) (2008) 3137-3147.
- [42]. R.G. Buchheit, S.B. Mamidipally, P. Schmutz and H. Guan, *Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings*. Corrosion 58(1) (2002) 3-14.
- [43]. S.A.S. Dias, S.V. Lamaka, C.A. Nogueira, T.C. Diamantino and M.G.S. Ferreira, *Sol-gel coatings modified with zeolite fillers for active corrosion protection of AA2024*. Corrosion Science 62 (2012) 153-162.
- [44]. J. Tedim, A. Kuznetsova, A.N. Salak, M.F. Montemor, D.V. Snihirova, M. Pilz, M.L. Zheludkevich and M.G.S. Ferreira, *Zn-Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings*. Corrosion Science 55 (2012) 1-4.
- [45]. G. Williams and H.N. McMurray, *Anion-exchange inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024-T3 aluminum alloy by hydrotalcite-like pigments*. Electrochemical and Solid-State Letters 6(3) (2003) B9-B11.
- [46]. J.M. Vega, N. Granizo, D. de la Fuente, J. Simancas and M. Morcillo, *Corrosion inhibition of aluminum by coatings formulated with Al-Zn-vanadate hydrotalcite*. Progress in Organic Coatings 70(4) (2011) 213-219.
- [47]. M. Kendig and M. Hon, *A hydrotalcite - like pigment containing an organic anion corrosion inhibitor*. Electrochemical and Solid-State Letters 8(3) (2005) B10-B11.
- [48]. A. Latnikova, D.O. Grigoriev, J. Hartmann, H. Möhwald and D.G. Shchukin, *Polyfunctional active coatings with damage-triggered water-repelling effect*. Soft Matter 7(2) (2011) 369-372.
- [49]. W.J. Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi and P. Puomi, *Corrosion protection properties of organofunctional silanes - An overview*. Tsinghua Science and Technology 10(6) (2005) 639-664.
- [50]. E.N. Brown, S.R. White and N.R. Sottos, *Microcapsule induced toughening in a self-healing polymer composite*. Journal of Materials Science 39(5) (2004) 1703-1710.

- [51]. O. Yerro, V. Radojevic, I. Radovic, M. Petrovic, P.S. Uskokovic, D.B. Stojanovic and R. Aleksic, *Thermoplastic acrylic resin with self-healing properties*. Polymer Engineering & Science 56(3) (2016) 251-257.
- [52]. M.L. Zheludkevich, J. Tedim, C.S.R. Freire, S.C.M. Fernandes, S. Kallip, A. Lisenkov, A. Gandini and M.G.S. Ferreira, *Self-healing protective coatings with "green" chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor*. Journal of Materials Chemistry 21(13) (2011) 4805-4812.
- [53]. J. Tedim, S.K. Poznyak, A. Kuznetsova, D. Raps, T. Hack, M.L. Zheludkevich and M.G.S. Ferreira, *Enhancement of active corrosion protection via combination of inhibitor-loaded nanocontainers*. ACS Applied Materials & Interfaces 2(5) (2010) 1528-1535.
- [54]. S.J. García, H.R. Fischer, P.A. White, J. Mardel, Y. González-García, J.M.C. Mol and A.E. Hughes, *Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept*. Progress in Organic Coatings 70(2) (2011) 142-149.
- [55]. D.V. Snihirova, S.V. Lamaka and M.F. Montemor, *"Smart" protective ability of water based epoxy coatings loaded with CaCO<sub>3</sub> microbeads impregnated with corrosion inhibitors applied on AA2024 substrates*. Electrochimica Acta 83 (2012) 439-447.
- [56]. D.V. Snihirova, S.V. Lamaka, M. Taryba, A.N. Salak, S. Kallip, M.L. Zheludkevich, M.G.S. Ferreira and M.F. Montemor, *Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors*. ACS Applied Materials & Interfaces 2(11) (2010) 3011-3022.
- [57]. E.V. Skorb, D.G. Shchukin, H. Möhwald and D.V. Sviridov, *Photocatalytically-active and photocontrollable coatings based on titania-loaded hybrid sol-gel films*. Journal of Materials Chemistry 19(28) (2009) 4931-4937.
- [58]. M.F. Montemor and M.G.S. Ferreira, *Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates*. Progress in Organic Coatings 63(3) (2008) 330-337.
- [59]. G.L. Li, Z. Zheng, H. Möhwald and D.G. Shchukin, *Silica/polymer double-walled hybrid nanotubes: Synthesis and application as stimuli-responsive nanocontainers in self-healing coatings*. ACS Nano 7(3) (2013) 2470-2478.
- [60]. E. Koh, S. Lee, J. Shin and Y.W. Kim, *Renewable polyurethane microcapsules with isosorbide derivatives for self-healing anticorrosion coatings*. Industrial & Engineering Chemistry Research 52(44) (2013) 15541-15548.
- [61]. A.C. Balaskas, I.A. Kartsonakis, L.A. Tziveleka and G.C. Kordas, *Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO<sub>2</sub> nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline*. Progress in Organic Coatings 74(3) (2012) 418-426.
- [62]. Y. Zhou, G. Quan, Q. Wu, X. Zhang, B. Niu, B. Wu, Y. Huang, X. Pan and C. Wu, *Mesoporous silica nanoparticles for drug and gene delivery*. Acta Pharmaceutica Sinica B 8(2) (2018) 165-177.
- [63]. S.A. Kapole, B.A. Bhanvase, D.V. Pinjari, R.D. Kulkarni, U.D. Patil, P.R. Gogate, S.H. Sonawane and A.B. Pandit, *Intensification of corrosion resistance of 2K epoxy coating by encapsulation of liquid inhibitor in nanocontainer core of sodium zinc molybdate and iron oxide*. Composite Interfaces 21(6) (2014) 469-486.
- [64]. C.J. Hansen, W. Wu, K.S. Toohey, N.R. Sottos, S.R. White and J.A. Lewis, *Self-healing materials with interpenetrating microvascular networks*. Advanced Materials 21(41) (2009) 4143-4147.

- [65]. M.L. Zheludkevich, S.K. Poznyak, L.M. Rodrigues, D. Raps, T. Hack, L.F. Dick, T. Nunes and M.G.S. Ferreira, *Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor*. Corrosion Science 52(2) (2010) 602-611.
- [66]. D.V. Andreeva, D. Fix, H. Möhwald and D.G. Shchukin, *Self-healing anticorrosion coatings based on pH-sensitive polyelectrolyte/inhibitor sandwich like nanostructures*. Advanced Materials 20(14) (2008) 2789-2794.
- [67]. A. Joshi, E. Abdullayev, A. Vasiliev, O. Volkova and Y. Lvov, *Interfacial modification of clay nanotubes for the sustained release of corrosion inhibitors*. Langmuir 29(24) (2013) 7439-7448.
- [68]. H. Choi, Y.K. Song, K.Y. Kim and J.M. Park, *Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets*. Surface and Coatings Technology 206(8) (2012) 2354-2362.
- [69]. M. Walczak, *Release studies on mesoporous microcapsules for new corrosion protection systems*, PhD Thesis, Bochum, Faculty of Mechanical Engineering of Ruhr-University, 2007.
- [70]. R.K. Iler, *The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, Chichester, John Wiley and Sons, 1979.
- [71]. V. Chiola, J.E. Ritsko and C.D. Vanderpool, *Process for producing low-bulk density silica*, US Patent No. 3 556 725, 1971.
- [72]. F. di Renzo, H. Cambon and R. Dutartre, *A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica*. Microporous Materials 10(4) (1997) 283-286.
- [73]. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli and J.S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. Nature 359 (1992) 710-712.
- [74]. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science 26(1) (1968) 62-69.
- [75]. S. Kumar, M.M. Malik and R. Purohit, *Synthesis methods of mesoporous silica materials*. Materials Today: Proceedings 4(2, Part A) (2017) 350-357.
- [76]. L. Zhao, H. Qin, R. Wu and H. Zou, *Recent advances of mesoporous materials in sample preparation*. Journal of Chromatography A 1228 (2012) 193-204.
- [77]. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*. Journal of the American Chemical Society 114(27) (1992) 10834-10843.
- [78]. Y.S. Lin and C.L. Haynes, *Impacts of mesoporous silica nanoparticle size, pore ordering, and pore integrity on hemolytic activity*. Journal of the American Chemical Society 132(13) (2010) 4834-4842.
- [79]. X. Lv, L. Zhang, F. Xing and H. Lin, *Controlled synthesis of monodispersed mesoporous silica nanoparticles: Particle size tuning and formation mechanism investigation*. Microporous and Mesoporous Materials 225 (2016) 238-244.
- [80]. F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schüth, *Calcination behavior of different surfactant - templated mesostructured silica materials*. Microporous and Mesoporous Materials 65(1) (2003) 1-29.
- [81]. B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H.T. Chen and V.S. Lin, *Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications in controlled release*. Accounts of Chemical Research 40(9) (2007) 846-853.

- [82]. J.M. Rosenholm, C. Sahlgren and M. Lindén, *Towards multifunctional, targeted drug delivery systems using mesoporous silica nanoparticles - opportunities & challenges*. *Nanoscale* 2(10) (2010) 1870-1883.
- [83]. L. Minati, V. Antonini, M. Dalla Serra, G. Speranza, F. Enrichi and P. Riello, *pH-activated doxorubicin release from polyelectrolyte complex layer coated mesoporous silica nanoparticles*. *Microporous and Mesoporous Materials* 180 (2013) 86-91.
- [84]. F.B. Zanardi, I.A. Barbosa, P.C. de Sousa Filho, L.D. Zanatta, D.L. da Silva, O.A. Serra and Y. Iamamoto, *Manganese porphyrin functionalized on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@MCM-41 magnetic composite: Structural characterization and catalytic activity as cytochrome P450 model*. *Microporous and Mesoporous Materials* 219 (2016) 161-171.
- [85]. A. Popat, S. Budi Hartono, F. Stahr, J. Liu, S.Z. Qiao and G. Qing Max Lu, *Mesoporous silica nanoparticles for bioadsorption, enzyme immobilisation, and delivery carriers*. *Nanoscale* 3 (2011) 2801-2818.
- [86]. É. Pérez-Esteve, M. Ruiz-Rico, C. de la Torre, E. Llorca, F. Sancenón, M.D. Marcos, P. Amorós, C. Guillem, R. Martínez-Mañez and J.M. Barat, *Stability of different mesoporous silica particles during an in vitro digestion*. *Microporous and Mesoporous Materials* 230 (2016) 196-207.
- [87]. Y. Yamada and K. Yano, *Synthesis of monodispersed super-microporous/mesoporous silica spheres with diameters in the low submicron range*. *Microporous and Mesoporous Materials* 93(1) (2006) 190-198.
- [88]. H.B.S. Chan, P.M. Budd and T.V. Naylor, *Control of mesostructured silica particle morphology*. *Journal of Materials Chemistry* 11(3) (2001) 951-957.
- [89]. H.Y. Lin and Y.W. Chen, *Preparation of spherical hexagonal mesoporous silica*. *Journal of Porous Materials* 12(2) (2005) 95-105.
- [90]. M. Grün, K.K. Unger, A. Matsumoto and K. Tsutsumi, *Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: Control of porosity and morphology*. *Microporous and Mesoporous Materials* 27(2) (1999) 207-216.
- [91]. D. Borisova, H. Möhwald and D.G. Shchukin, *Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection*. *ACS Nano* 5(3) (2011) 1939-1946.
- [92]. M.J. Hollamby, D. Fix, I. Dönch, D. Borisova, H. Möhwald and D.G. Shchukin, *Hybrid polyester coating incorporating functionalized mesoporous carriers for the holistic protection of steel surfaces*. *Advanced Materials* 23(11) (2011) 1361-1365.
- [93]. J.M. Falcón, L.M. Otubo and I.V. Aoki, *Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings*. *Surface and Coatings Technology* 303 (2016) 319-329.
- [94]. E. V. Skorb, D. Fix, D.V. Andreeva, H. Möhwald and D.G. Shchukin, *Surface-modified mesoporous SiO<sub>2</sub> containers for corrosion protection*. *Advanced Functional Materials* 19(15) (2009) 2373-2379.
- [95]. D. Chadwick and T. Hashemi, *Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: Benzotriazole on copper and copper alloys*. *Corrosion Science* 18(1) (1978) 39-51.
- [96]. V. Brusica, M.A. Frisch, B.N. Eldridge, F.P. Novak, F.B. Kaufman, B.M. Rush and G.S. Frankel, *Copper corrosion with and without inhibitors*. *Journal of The Electrochemical Society* 138(8) (1991) 2253-2259.
- [97]. J.M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J.L. Polo and S. Miguel, *Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media*. *Corrosion Science* 45(2) (2003) 427-449.

- [98]. J.A. Zasadzinski, E. Kisk and C. Evans, *Complex vesicle-based structures*. Current Opinion in Colloid & Interface Science 6(1) (2001) 85-90.
- [99]. C. Yu, J.F. Bozhi Tian, G.D. Stucky and D. Zhao, *Synthesis of siliceous hollow spheres with ultra large mesopore wall structures by reverse emulsion templating*. Chemistry Letters 31(1) (2002) 62-63.
- [100]. H.P. Lin, Y.R. Cheng and C.Y. Mou, *Hierarchical order in hollow spheres of mesoporous silicates*. Chemistry of Materials 10(12) (1998) 3772-3776.
- [101]. H.P. Lin, C.Y. Mou, S.B. Liu and C.Y. Tang, *Hollow spheres of MCM-41 aluminosilicate with pinholes*. Chemical Communications (19) (2001) 1970-1971.
- [102]. B. Chen, G. Quan, Z. Wang, J. Chen, L. Wu, Y. Xu, G. Li and C. Wu, *Hollow mesoporous silicas as a drug solution delivery system for insoluble drugs*. Powder Technology 240 (2013) 48-53.
- [103]. Y. Lu, J. McLellan and Y. Xia, *Synthesis and crystallization of hybrid spherical colloids composed of polystyrene cores and silica shells*. Langmuir 20(8) (2004) 3464-3470.
- [104]. J. Yang, J. Lee, J. Kang, K. Lee, J.S. Suh, H.G. Yoon, Y.M. Huh and S. Haam, *Hollow silica nanocontainers as drug delivery vehicles*. Langmuir 24(7) (2008) 3417-3421.
- [105]. M.S. Tsai and M.J. Li, *A novel process to prepare a hollow silica sphere via chitosan-polyacrylic acid (CS-PAA) template*. Journal of Non-Crystalline Solids 352(26) (2006) 2829-2833.
- [106]. Y. Le, J.F. Chen and W.C. Wang, *Study on the silica hollow spheres by experiment and molecular simulation*. Applied Surface Science 230(1) (2004) 319-326.
- [107]. Z. Deng, Z. Zhen, X. Hu, S. Wu, Z. Xu and P.K. Chu, *Hollow chitosan-silica nanospheres as pH-sensitive targeted delivery carriers in breast cancer therapy*. Biomaterials 32(21) (2011) 4976-4986.
- [108]. Y. Zhu, J. Shi, H. Chen, W. Shen and X. Dong, *A facile method to synthesize novel hollow mesoporous silica spheres and advanced storage property*. Microporous and Mesoporous Materials 84(1) (2005) 218-222.
- [109]. M.N. Tan and Y.S. Park, *Synthesis of stable hollow silica nanospheres*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 15(3) (2009) 365-369.
- [110]. H. Pu, X. Zhang, J. Yuan and Z. Yang, *A facile method for the fabrication of vinyl functionalized hollow silica spheres*. Journal of Colloid and Interface Science 331(2) (2009) 389-393.
- [111]. M. Chen, L. Wu, S. Zhou and B. You, *A method for the fabrication of monodisperse hollow silica spheres*. Advanced Materials 18(6) (2006) 801-806.
- [112]. C. Shunsheng, F. Long, Z. Zhiyuan, G. Yi, S. Piletsky and A. P. F. Turner, *Hierachically structured hollow silica spheres for high efficiency immobilization of enzymes*. Advanced Functional Materials 23(17) (2013) 2162-2167.
- [113]. M. Wu, Y. Chen, L. Zhang, X. Li, X. Cai, Y. Du, L. Zhang and J. Shi, *A salt-assisted acid etching strategy for hollow mesoporous silica/organosilica for pH-responsive drug and gene co-delivery*. Journal of Materials Chemistry B 3(5) (2015) 766-775.
- [114]. W. Jiexin, D. Haomin, T. Xia and C. Jianfeng, *Storage and sustained release of volatile substances from a hollow silica matrix*. Nanotechnology 18(24) (2007) 245705.
- [115]. G. Song, Z. Li, K. Li, L. Zhang and A. Meng, *SiO<sub>2</sub>/ZnO Composite hollow sub-micron fibers: Fabrication from facile single capillary electrospinning and their photoluminescence properties*. Nanomaterials 7(3) (2017) 53.

- [116]. D. Zhao, D. Liu and Z. Hu, *A smart anticorrosion coating based on hollow silica nanocapsules with inorganic salt in shells*. Journal of Coatings Technology and Research 14(1) (2017) 85-94.
- [117]. C. Tao and F. JiaJun, *An intelligent anticorrosion coating based on pH-responsive supramolecular nanocontainers*. Nanotechnology 23(50) (2012) 505705.
- [118]. J. Fu, T. Chen, M. Wang, N. Yang, S. Li, Y. Wang and X. Liu, *Acid and alkaline dual stimuli-responsive mechanized hollow mesoporous silica nanoparticles as smart nanocontainers for intelligent anticorrosion coatings*. ACS Nano 7(12) (2013) 11397-11408.
- [119]. G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich and H.J. Adler, *On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection*. Corrosion Science 47(12) (2005) 3216-3233.
- [120]. M.S. Vukasovich and J.P.G. Farr, *Molybdate in corrosion inhibition - A review*. Materials Performance 25 (1986) 9-18.
- [121]. G. Paliwoda-Porebska, M. Rohwerder, M. Stratmann, U. Rammelt, L.M. Duc and W. Plieth, *Release mechanism of electrodeposited polypyrrole doped with corrosion inhibitor anions*. Journal of Solid State Electrochemistry 10(9) (2006) 730-736.
- [122]. P. Kalenda, A. Kalendová, P. Mošner and M. Poledno, *Efficiency of anticorrosive pigments based on modified phosphates*. Macromolecular Symposia 187 (2002) 397-406.
- [123]. A.O.S. Leite, W.S. Araújo, I.C.P. Margarit, A.N. Correia and P. De Lima-Neto, *Evaluation of the anticorrosive properties of environmental friendly inorganic corrosion inhibitors pigments*. Journal of the Brazilian Chemical Society 16(4) (2005) 756-762.
- [124]. M.A. Abd El-Ghaffar, E.A.M. Youssef and N.M. Ahmed, *Preparation and characterisation of high performance yellow anticorrosive phosphomolybdate pigments*. Pigment and Resin Technology 35(1) (2006) 22-29.
- [125]. A. Kalendová, P. Kalenda and D. Veselý, *Comparison of the efficiency of inorganic nonmetal pigments with zinc powder in anticorrosion paints*. Progress in Organic Coatings 57(1) (2006) 1-10.
- [126]. A. Kalendová and D. Veselý, *Needle-shaped anticorrosion pigments based on the ferrites of zinc, calcium and magnesium*. Anti-Corrosion Methods and Materials 54(1) (2007) 3-15.
- [127]. L. Adamczyk and P.J. Kulesza, *Fabrication of composite coatings of 4-(pyrrole-1-yl) benzoate-modified poly-3,4-ethylenedioxythiophene with phosphomolybdate and their application in corrosion protection*. Electrochimica Acta 56(10) (2011) 3649-3655.
- [128]. T. Ohtsuka, *Corrosion protection of steels by conducting polymer coating*. International Journal of Corrosion 2012 (2012) Article ID 915090.
- [129]. L. Anicai, A. Florea, M. Buda and T. Visan, *Polypyrrole films doped with phosphomolybdate anions on Al surfaces - Formation and corrosion protection characterisation*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 227(8) (2013) 1121-1141.
- [130]. O. Lahodny-Šarc and L. Kaštelan, *The influence of pH on the inhibition of corrosion of iron and mild steel by sodium silicate*. Corrosion Science 21(4) (1981) 265-271.
- [131]. J.T. Smith and Z.E. Rassi, *Capillary zone electrophoresis of biological substances with fused silica capillaries having zero or constant electroosmotic flow*. Electrophoresis 14(1) (1993) 396-406.

- [132]. Q. Liu, F. Lin and R.A. Hartwick, *Poly(diallyldimethylammonium chloride) as a cationic coating for capillary electrophoresis*. Journal of Chromatographic Science 35(3) (1997) 126-130.
- [133]. R. Nehmé, C. Perrin, H. Cottet, M.D. Blanchin and H. Fabre, *Influence of polyelectrolyte coating conditions on capillary coating stability and separation efficiency in capillary electrophoresis*. Electrophoresis 29(14) (2008) 3013-3023.
- [134]. Y. Wang and P.L. Dubin, *Capillary modification by noncovalent polycation adsorption: Effects of polymer molecular weight and adsorption ionic strength*. Analytical Chemistry 71(16) (1999) 3463-3468.
- [135]. R. Nehmé, C. Perrin, H. Cottet, M.D. Blanchin and H. Fabre, *Stability of capillaries coated with highly charged polyelectrolyte monolayers and multilayers under various analytical conditions - Application to protein analysis*. Journal of Chromatography A 1218(22) (2011) 3537-3544.
- [136]. A.C. Cope and E.R. Trumbull, *Olefins from amines: The Hofmann elimination reaction and amine oxide pyrolysis*, in Organic Reactions, John Wiley and Sons, 2011.
- [137]. L. Pei and C.A. Lucy, *Insight into the stability of poly-(diallyldimethylammoniumchloride) and polybrene poly cationic coatings in capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography A 1365 (2014) 226-233.
- [138]. C. Ge, D. Zhang, A. Wang, H. Yin, M. Ren, Y. Liu, T. Jiang and L. Yu, *Synthesis of porous hollow silica spheres using polystyrene-methyl acrylic acid latex template at different temperatures*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 70(11) (2009) 1432-1437.
- [139]. M. Agrawal, A. Pich, S. Gupta, N.E. Zafeiropoulos, P. Simon and M. Stamm, *Synthesis of novel tantalum oxide sub-micrometer hollow spheres with tailored shell thickness*. Langmuir 24(3) (2008) 1013-1018.
- [140]. A. Weisstuch and C.E. Schell, *An electrochemical study of heteropoly molybdates as cooling water corrosion inhibitors*. Corrosion 28(8) (1972) 299-306.
- [141]. D.M. Brasher and J.E. Rhoades-Brown, *Sodium dodeca-molybdophosphate as a corrosion inhibitor in aqueous solution*. British Corrosion Journal 4(2) (1969) 74-79.
- [142]. L.S. Kasten, J.T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F.E. Arnold and M.S. Donley, *An XPS study of cerium dopants in sol-gel coatings for aluminum 2024-T3*. Surface and Coatings Technology 140(1) (2001) 11-15.
- [143]. F. Luo, Q. Li, X.K. Zhong, H. Gao, Y. Dai and F.N. Chen, *Corrosion electrochemical behaviors of silane coating coated magnesium alloy in NaCl solution containing cerium nitrate*. Materials and Corrosion 63(2) (2012) 148-154.
- [144]. C. Zea, *Encapsulación funcional de nanopartículas porosas cargadas con inhibidor de corrosión y su compatibilidad con matrices orgánicas*, PFC, Madrid, Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense, 2013.
- [145]. I. Langmuir, *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids*. Journal of the American Chemical Society 38(11) (1916) 2221-2295.
- [146]. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society 60(2) (1938) 309-319.
- [147]. M. Stratmann, R. Feser and A. Leng, *Corrosion protection by organic films*. Electrochimica Acta 39(8) (1994) 1207-1214.
- [148]. G. Grundmeier, M. Brettmann and P. Thiemann, *In situ spectroscopic and corrosion studies of ultra-thin gradient plasma polymer layers on zinc*. Applied Surface Science 217(1) (2003) 223-232.

- [149]. M. Rohwerder, E. Hornung and M. Stratmann, *Microscopic aspects of electrochemical delamination: an SKPFM study*. *Electrochimica Acta* 48(9) (2003) 1235-1243.
- [150]. G. Grundmeier, W. Schmidt and M. Stratmann, *Corrosion protection by organic coatings: Electrochemical mechanism and novel methods of investigation*. *Electrochimica Acta* 45(15) (2000) 2515-2533.
- [151]. A. Earnshaw, *Chemistry of the elements (2<sup>nd</sup> edition)*, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1997.
- [152]. F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo and M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry (6<sup>th</sup> edition)*, New York, Wiley-Interscience, 1999.

## **VIII. PUBLICACIONES**



## **ARTÍCULO I**

*“Smart Mesoporous Silica Nanocapsules as Environmentally Friendly Anticorrosive Pigments.”*



## Research Article

# Smart Mesoporous Silica Nanocapsules as Environmentally Friendly Anticorrosive Pigments

C. Zea,<sup>1</sup> R. Barranco-García,<sup>1,2</sup> B. Chico,<sup>1</sup> I. Díaz,<sup>1</sup> M. Morcillo,<sup>1</sup> and D. de la Fuente<sup>1</sup>

<sup>1</sup>National Centre for Metallurgical Research (CENIM/CSIC), Avenida Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain

<sup>2</sup>Institute of Polymer Science and Technology (ICTP/CSIC), C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

Correspondence should be addressed to D. de la Fuente; [delafuente@cenim.csic.es](mailto:delafuente@cenim.csic.es)

Received 30 June 2015; Revised 28 August 2015; Accepted 30 August 2015

Academic Editor: Ramazan Solmaz

Copyright © 2015 C. Zea et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Nowadays there is a special interest to study and develop new smart anticorrosive pigments in order to increase the protection life time of organic coatings and, simultaneously, to find alternatives to conventional toxic and carcinogenic hexavalent chromium compounds. In this respect, the great development of nanotechnologies in recent years has opened up a range of possibilities in the field of anticorrosive paints through the integration of encapsulated nanoscale containers loaded with active components into coatings. By means of a suitable design of the capsule, the release of the encapsulated corrosion inhibitor can be triggered by different external or internal factors (pH change, mechanical damage, etc.) thus preventing spontaneous leakage of the active component and achieving more efficient and economical use of the inhibitor, which is only released upon demand in the affected area. In the present work, the improved anticorrosive behaviour achieved by encapsulated mesoporous silica nanocontainers filled with an environmentally friendly corrosion inhibitor has been evaluated. It has been proven that a change in the pH allows the rupture of the capsules, the release of the inhibitor, and the successful protection of the carbon steel substrate.

## 1. Introduction

The application of protective organic coatings is one of the most widespread approaches used nowadays for corrosion protection of different metallic materials. The main role of the anticorrosive coating is to protect metals forming effective barrier against corrosive species present in different environments. However, the aging of the polymer together with accidental mechanical impacts could lead to the formation of defects interrupting the barrier and providing direct ingress of the corrosive species to the metal surface [1]. After corrosion started, the polymer coating itself cannot protect the defective zone and is not able to stop propagation of the defect. For that reason, conventional anticorrosive paint coatings also contain pigments which constantly release substances actively inhibiting corrosion (corrosion inhibitors). However, this continuous and uncontrollable leaching of the active component could lead to fast exhausting and osmotic blistering of polymer films, both reducing the protection lifetime of the coating.

In addition, until recent years, anticorrosive paint formulation technologies have relied almost exclusively on the use of chromates as metallic corrosion inhibitor pigments. Different types of chromates ( $\text{Cr}^{6+}$ ) have proven to be highly effective pigments in the protection of different metals against corrosion, especially in the case of steel. The great efficiency of organic coatings pigmented with chromates is attributed to three factors: (i) suitable solubility of chromate type pigments; (ii) high inhibitor efficiency; and (iii) establishment of a dynamic process of storage, release, transport, and inhibition [2]. However, the toxicity of these pigments to human health, given their carcinogenic effects [3], and to the environment [4, 5] is giving rise to severe restrictions on their use [6, 7].

All of this has spawned an exhaustive search for environmentally friendly alternatives to replace this type of anticorrosive pigments and has become the great challenge of the last years for all the sectors involved in anticorrosive protection by organic coatings. When it comes to designing and developing  $\text{Cr}^{6+}$ -free systems, it is necessary to take into

account all the factors that account for their efficiency. In other words, the effectiveness of the inhibitor in an organic coating requires not only efficiency to inhibit the corrosion process, but also the possibility of controlling its solubility and its release into the environment. To date, despite the great number of studies carried out worldwide and although some alternatives have shown good behaviour in certain conditions, no definitive solution has been found for the replacement of chromates by nontoxic pigments.

Recent developments in surface science and technology open up new opportunities through the integration of nanoscale containers (carriers) loaded with active components into coatings [8–12]. Suitable nanoparticle design would allow the controlled release of the inhibitor in response to external stimuli (change in pH, temperature, physical breakage of paint film, etc.), achieving a more efficient and economical use of the inhibitor, which is only released upon demand in the affected area [13–15].

One approach is to load active compounds into nanocontainers with a shell of controlled permeability and then to incorporate them into the coating matrix [8]. As a result, nanocontainers are uniformly distributed in the passive matrix keeping active material in a “trapped” state, thus avoiding the undesirable interaction between the active component and the passive matrix, leading to spontaneous leakage. Release from such a shell-like capsule is typically realized by its rupture and a prompt liberation of the carried substance. Meanwhile, a peak-like delivery is not necessarily desired because it centers the efficiency of delivery to one spot in time only. It is of technical interest to produce a shell-like capsule in which release is controlled by permeation through the shell material; however, it would be hard to ensure the mechanical stability of the coating as a whole, due to the eventual collapse of the capsule [16]. A prolongation in time delivery, so-called sustained release, can be achieved without the loss of mechanical stability when a porous particle instead of a shell-like capsule is used. Release of molecules stored in a porous matrix takes more time than those stored in a shell-like particle owing to the diffusion through the porous matrix [17]. Silica-based mesoporous particles are especially interesting as they retain their solid properties as long as pH of the surrounding medium is not exceeding  $\sim 11$  [18].

In order to avoid spontaneous delivery, encapsulation of loaded mesoporous nanoparticles is also helpful [9]. Among the possible different technologies for encapsulation, the Layer-by-Layer (LbL) deposition technology of oppositely charged species (polyelectrolytes, nanoparticles, enzymes, dendrimers, etc.) represents an interesting approach to encapsulate inhibitor loaded reservoirs with regulated storage/release properties assembled with nanometer-thickness precision [13, 19, 20]. For example, LbL-assembled polyelectrolyte multilayers reveal controlled permeability properties. Depending on the nature of the assembled monolayers, the permeability of multilayer films can be controlled by changing pH, ionic strength, and temperature, or by applying magnetic or electromagnetic fields [21–25].

In the present work,  $\text{SiO}_2$  mesoporous nanoparticles have been successfully synthesized, loaded with an environmentally friendly corrosion inhibitor and sodium phosphomolybdate, and encapsulated by the deposition of an oppositely charged polyelectrolyte. The morphology and porous structure of the nanoparticles have been characterized by FEG-SEM/EDX, TEM, and BET. The Z-potential of the different nanoparticles has been also measured. Regarding the anti-corrosive behaviour, the loading and releasing capacity at different conditions has been determined and the inhibition capacity has been also obtained from polarization curves of carbon steel exposed to solutions of a different aggressiveness in presence of loaded nanoreservoirs.

## 2. Experimental Procedure

*2.1. Synthesis of Monodisperse Mesoporous Silica Nanoparticles.* Mesoporous silica spheres have been synthesized following the route described by Yamada and Yano [26]. In a typical synthesis, 1.68 g of *n*-dodecyl trimethylammonium bromide ( $\text{C}_{12}\text{TMABr}$ ) as a surfactant and 3 mL of 1 M sodium hydroxide solution were dissolved in 400 g of ethylene glycol/water (25/75 = w/w) solution. Then 1.84 g of tetramethoxysilane (TMOS) was added to the solution, with vigorous stirring at 20°C. Following the addition of TMOS, the clear solution suddenly turned opaque, resulting in a white precipitate. After 8 h of continuous stirring the mixture was aged overnight. The solution was filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (Durapore, Millipore, 0.10  $\mu\text{m}$  pore size). After filtration, the white powder was washed with distilled water at least three times, then dried at 45°C for 6 h, and finally calcined in air in a muffle furnace at 550°C for 6 h in order to remove the organic template.

*2.2. Loading of the Mesoporous Nanoparticles with Corrosion Inhibitor.* Synthesized mesoporous silica nanoparticles were then loaded with sodium phosphomolybdate as corrosion inhibitor. To load the silica nanoparticles, 1 g of the synthesized mesoporous silica was added to 500 mL of 0.01 M  $\text{Mo}_{12}\text{Na}_3\text{O}_{40}\text{P}$  solution. The pH of the sodium phosphomolybdate solution was adjusted to 2.3 in order to improve the loading, according to the results of a preliminary study. The suspension was kept under continuous stirring during 8 h and, then, the powder was filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (Durapore, Millipore, 0.10  $\mu\text{m}$  pore size) and washed with distilled water at least three times.

*2.3. Encapsulation of the Loaded Nanoparticles.* Loaded mesoporous silica nanoparticles were encapsulated by the application of a layer of a positively charged polyelectrolyte, poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). Initially,  $\text{SiO}_2$  nanoparticles are negatively charged, so the adsorption of positive poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) is directly performed mixing, under stirring during 5 minutes, 1 g of the loaded silica with 250 mL of a 0.5 M NaCl and adding 3  $\text{mg mL}^{-1}$  of PDDA. The resultant nanoparticles were filtered in a vacuum assembly with a filter membrane

(Durapore, Millipore, 0.10  $\mu\text{m}$  pore size), washed with distilled water, and dried at 45°C for 2 h.

**2.4. Characterization Study.** The mesoporous silica nanoparticles, as-synthesized after calcination, loaded, and loaded/encapsulated, were observed and analyzed by means of a field emission scanning electron microscope with an Oxford Inca energy dispersion microanalysis system (FE-SEM/EDS, Hitachi S4800) and by means of a transmission electron microscope also equipped with energy dispersion microanalysis system (TEM/EDS, Philips Tecnai 20T). Before observation, the particles were dispersed in acetone in an ultrasonic bath for 5 min and then placed onto an iron grid in the case of SEM and onto a copper grid in the case of TEM.

The specific surface area and pore volume were obtained from  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms at 77 K (Micromeritics TRISTAR 3000). The specific surface area was calculated from the adsorption data in the low pressure range ( $0.05 \leq P/P^0 \leq 0.2$ ) by using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The average pore diameter and the pore volume were determined from the  $\text{N}_2$  adsorption branch by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method, defining the thickness of adsorbed  $\text{N}_2$  layer by means of the Harkins and Jura equation.

The zeta potential ( $\zeta$ -potential) of all produced silica nanoparticles, calcined, loaded, and loaded/encapsulated (10 mg silica/50 mL MilliQ water), was measured in triplicate in a Zetasizer nanoZ (Malvern instrument Ltd) at 25°C with the Smoluchowski approximation. Each value was obtained as an average from three runs of the instrument with at least 10 measurements.

**2.5. Evaluation of pH-Dependent Corrosion Inhibitor Release.** 50 mg of loaded/encapsulated mesoporous silica nanoparticles was added to 25 mL of aqueous solution at three different pH values (3, 6, and 11). The suspensions were kept under continuous stirring during 30 minutes and then filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (Durapore, Millipore, 0.10  $\mu\text{m}$  pore size). The Mo ion content in the aqueous extract was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, PerkinElmer 4300 DV).

**2.6. Electrochemical Characterization.** Polarization curves were carried out in a classic three-electrode cell consisting of a silver/silver chloride reference electrode, a stainless steel counter electrode, and carbon steel specimens as a working electrode in the horizontal position, with a working area of 6.60  $\text{cm}^2$ . The carbon steel working electrodes were ground with SiC papers to 1200-grit-finish and cleaned with ethanol in an ultrasonic bath for 5 min. After that, measurements were carried out at room temperature using a potentiostat/galvanostat (AutoLab EcoChemie PGSTAT30) equipped with NOVA 1.6 software. The scanning range was +0,250 V, -0,250 V versus OCP, the stabilization time was 30 minutes, and the scanning rate was 0.5 mV/s. The electrolyte used was 10 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution at three different pH values (3, 6, and 11), without and with the addition of 2 mg/mL of

loaded/encapsulated mesoporous silica nanoparticles. Measurements were carried out after 30 minutes of exposure to the different electrolytes.

### 3. Results and Discussion

SEM images at two different magnifications as well as a representative EDX spectrum of the synthesized mesoporous nanoparticles after the calcination step are shown in Figure 1. The iron signal comes from the iron grid used for the deposition of the nanoparticles. As can be seen, a successful synthesis of homogeneous monodisperse spherical silica nanoparticles in a diameter range of 150–200 nm has been achieved. In addition, as it was observed in the TEM (Figure 2(a)) a mesoporous structure with a pore diameter lower than 5 nm has been obtained. Similar to the case of the SEM, the Cu signal observed in the EDX spectrum comes from the grid used to deposit the nanoparticles.

Therefore, the particles were subject to the loading process with sodium phosphomolybdate. Although ideally the most convenient way of loading mesoporous silica with corrosion inhibitors is by direct incorporation during synthesis, this option has to be discarded many times due to different reasons: molecules that corrupt the formation of the mesoporous matrix, compounds that are insoluble in the synthesis solution, pore volume occupied by surfactant that is inaccessible for the storage of the inhibitor reducing the loading capacity, and so forth. The attempts to incorporate molybdate during synthesis resulted in particles of very irregular morphology and broad size distribution and loading capacity was lower. In addition, calcined silica is regarded as generally more stable offering durability in service [27]. For those reasons although the postsynthetic loading of particles after calcination requires additional steps in sample preparation, it was the methodology used.

It is known that the highest loading capacity is obtained only for a specific range of pH taking into account the tendency of molybdates to form polyanions in acid solvents [17, 28]. At very low pH the size of the polyanions is too big to infiltrate the mesopores. The molecules are stopped at the pore mouths and only these or other molecules adsorbed at the external surface are loaded. In water, where only individual  $\text{MoO}_4^{2-}$  tetrahedra are present [29], the penetration of the mesoporous system is more likely. However, the fact that both silica and molybdate bear the same charge disfavors high loading efficiency. Only at the optimal pH are the polyanions small enough to enter the pores and the electrostatic repulsion of silica minimized (vicinity of the point of zero charge  $\text{pH}_{\text{PZC}} = 2$ ) [30]. In our case, the selected pH was 2.3 because in a preliminary test screening the highest loading capacity was observed when the pH of the solution was adjusted to this value.

In Figure 3, both SEM and TEM images as well as a representative EDX spectrum of the mesoporous nanoparticles after the loading process with sodium phosphomolybdate are shown. As can be seen, the outward appearance has not changed but the presence of the inhibitor is confirmed by the EDX analysis.

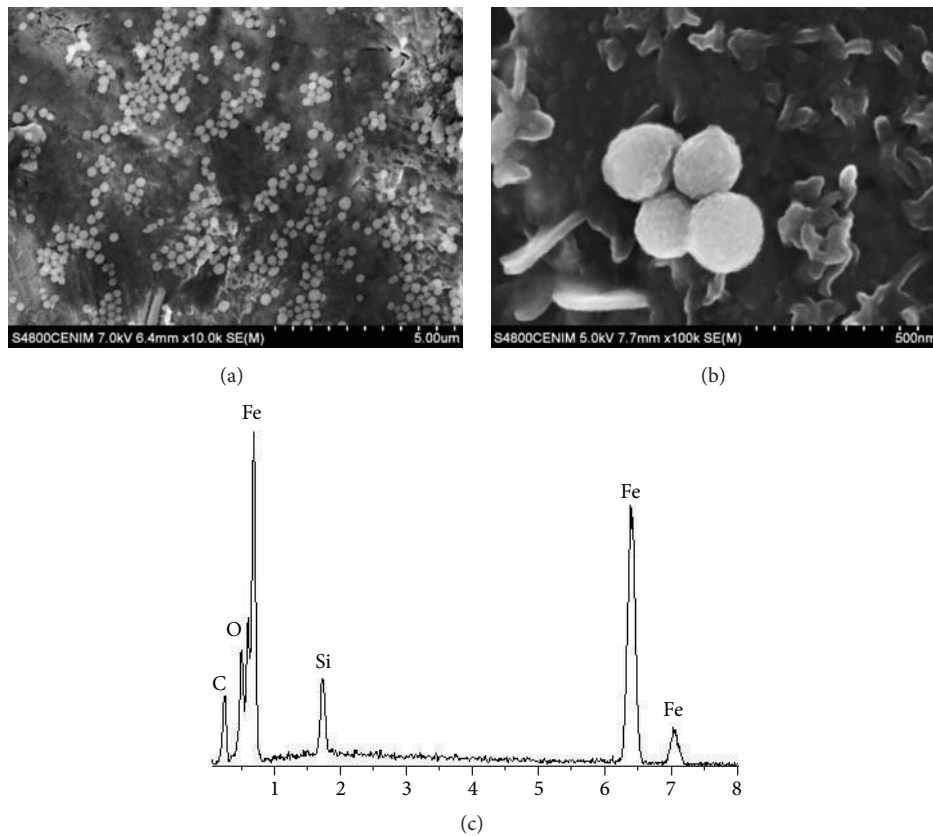


FIGURE 1: SEM images at two different magnifications (a) and (b) and EDX analysis (c) of the synthesized  $\text{SiO}_2$  mesoporous nanoparticles.

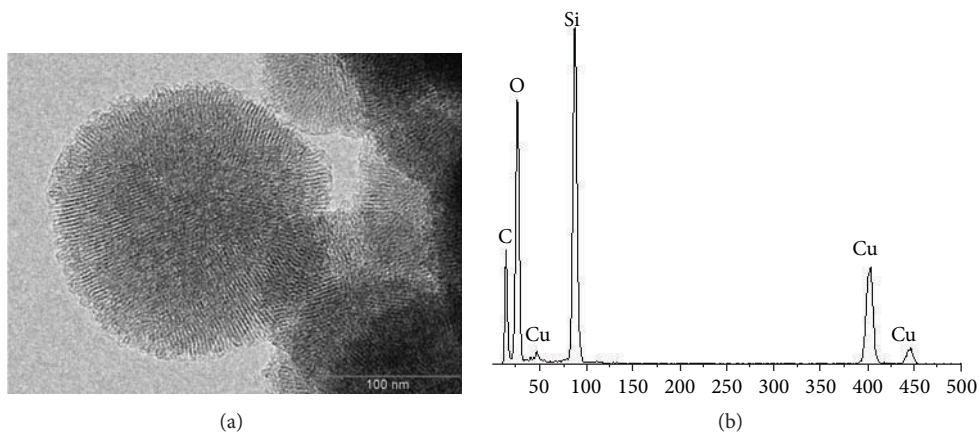


FIGURE 2: TEM image (a) and EDX analysis (b) of the synthesized  $\text{SiO}_2$  mesoporous nanoparticles.

As commented before, encapsulation of the loaded nanoparticles is important for avoiding undesirable spontaneous delivery and, simultaneously, for allowing a tunable release of the inhibitor as a function of an external stimulant that interacts with the capsule. On the other hand, the presence of a suitable capsule could also help to improve the stability of the organic matrix-loaded nanoparticles system when they are incorporated with protective organic coatings. As described in Experimental

Procedure, the encapsulation method tested has been the application of a layer of a positively charged polyelectrolyte, poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). The application of this type of layer can provide an intelligent release of the corrosion inhibitor, as the permeability of the polyelectrolyte assemblies can be regulated by pH, humidity, light, and so forth [21–25]. A change in pH is a more preferable trigger for corrosion protection systems since, as is well known, corrosion activity leads to local changes in

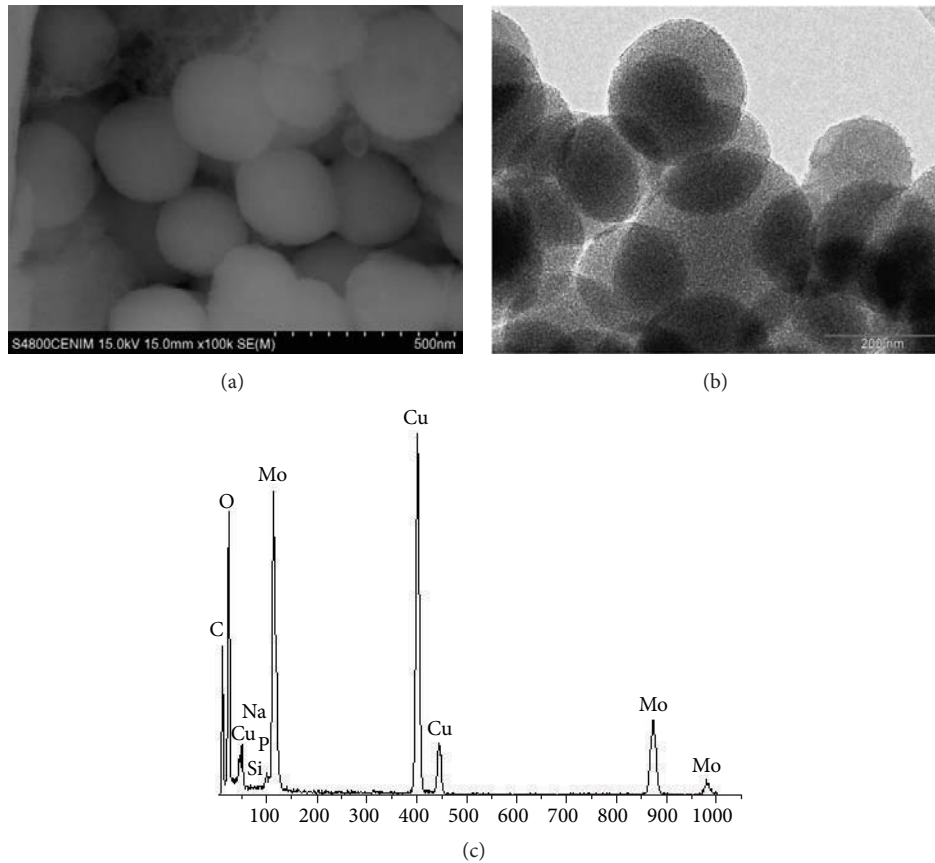


FIGURE 3: SEM image (a), TEM image, (b) and EDX analysis (c) of the  $\text{SiO}_2$  mesoporous nanoparticles after loading with sodium phosphomolybdate.

pH in the cathodic and anodic areas [31]. A “smart” coating that contains polyelectrolyte reservoirs may use the corrosion reaction to release the corrosion inhibitor.

SEM and TEM images as well as a representative EDX spectrum of the loaded/encapsulated mesoporous silica nanoparticles are shown in Figure 4. As can be seen in the EDX spectrum encapsulation was also successful as can be drawn by the presence of Na and Cl. On the other hand, the presence of the capsule can be also observed at the edge of the nanoparticles in the TEM image (Figure 4(b)). The presence of Mo and P also confirms that the inhibitor has been successfully stored inside the mesoporous structure during the encapsulation process.

The characterization study has been completed by the determination of the specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), pore volume ( $V_p$ ), and Z-potential of all produced silica nanoparticles: after being calcined, loaded, and loaded/encapsulated.

Table 1 shows the BET surface area ( $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ )), pore volume ( $V_p$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )), and Z-potential (mV) obtained on the different nanoparticles. The  $S_{\text{BET}}$  and  $V_p$  values obtained after calcination are in agreement with the typical reported values of similar mesoporous silica nanoparticles [32–34]. As can be observed, the significant decrease of the BET surface area and the pore volume after loading and especially after encapsulation confirms the success of the loading and

TABLE 1: BET/BJH and Z-potential characterization analysis.

Nanoparticles	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Z-potential (mV)
After calcination	926.53	0.5369	-41.43
Loaded	342.11	0.2046	-53.37
Loaded/encapsulated	122.26	0.0886	51.40

encapsulation processes. On the other hand, the change in polarity from negative to positive values in the Z-potential of the loaded/encapsulated nanoparticles definitively confirms the effectiveness of the encapsulation process based on the application of a layer of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) as oppositively charged polyelectrolyte.

As shown above, the particles have been successfully synthesized, loaded, encapsulated, and characterised by different techniques. However, it is important to quantify the loading and releasing capacity, especially as a function of external pH value, in order to validate the efficiency and possible applications of this smart and environmentally friendly alternative to the use of chromates as anticorrosive pigment in organic coatings. In this sense, Figure 5 shows the release of the inhibitor as a function of pH, measured as mg of Mo per g of nanoparticles.

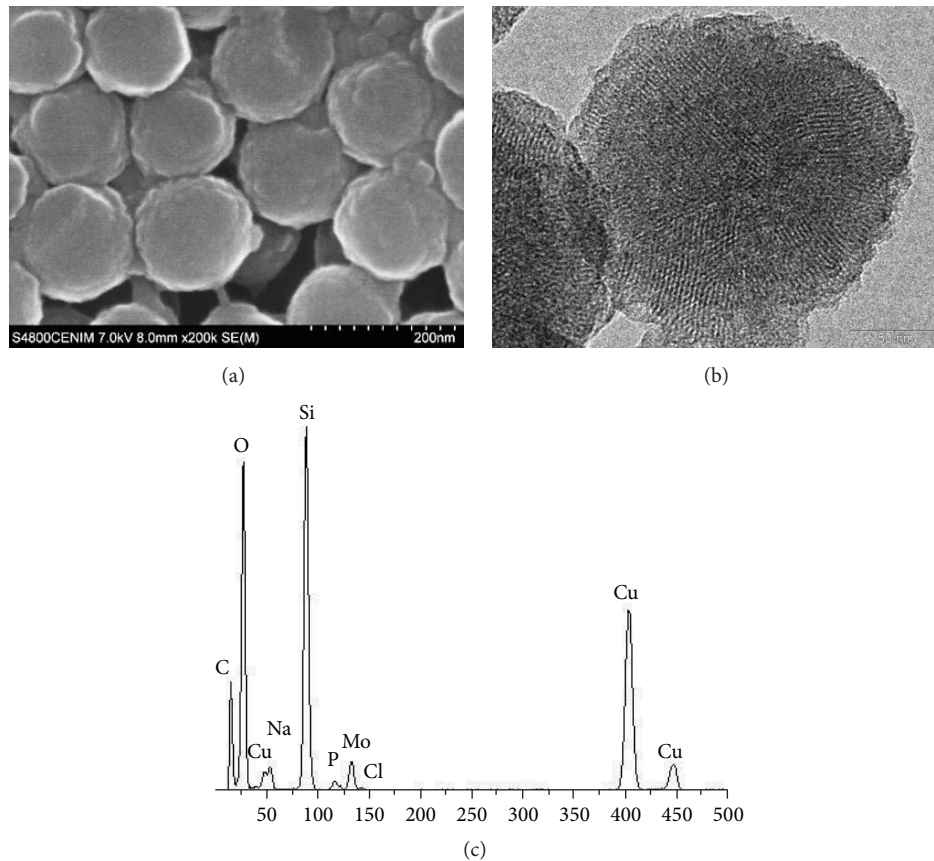


FIGURE 4: SEM image (a), TEM image, (b) and EDX analysis (c) of the  $\text{SiO}_2$  mesoporous nanoparticles loaded with sodium phosphomolybdate and encapsulated by a PDDA layer.

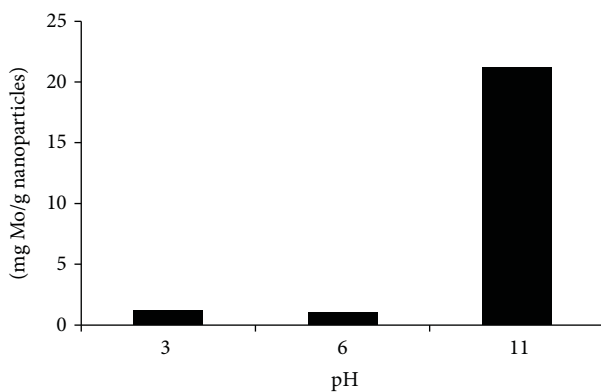


FIGURE 5: Inhibitor released as a function of pH, mg Mo/g nanoparticles.

As expected, the presence of the capsule avoids the release of the inhibitor at neutral and acidic pH values but allows a significant release of the inhibitor when  $\text{pH} > 10$ . At this high pH, both the capsule and the  $\text{SiO}_2$  nanoparticles are unsteady and the inhibitor is completely released. As can be seen, the loading capacity, which is approximately the released amount of inhibitor at  $\text{pH} = 11$ , is slightly higher than 20 mg Mo/g nanoparticles.

To complete the study, the efficiency of the smart encapsulated/loaded silica nanoparticles to protect a carbon steel substrate has been studied by means of polarization curves. Figure 6 shows the polarization curves obtained on carbon steel after 30 minutes of exposure to  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM solution at three different pH values (3, 6, and 11), without (Figure 6(a)) and with the addition of 2 mg/mL of loaded/encapsulated mesoporous silica nanoparticles, respectively (Figure 6(b)). The current density values obtained are presented in Table 2.

As can be seen, in the absence of nanoparticles, there are no significant differences in the current as a function of pH and only a slight displacement in the  $E_{\text{corr}}$  to more negative potentials in the case of pH 3 was observed. However, with the addition of the nanoparticles the current decreases one order of magnitude in the case of pH 11 compared to the value obtained at pH 3 with nanoparticles and also one order of magnitude compared to the values obtained at all tested pH values in the case of the absence of nanoparticles, thus confirming the successful release of the inhibitor at high pH values and its protection ability.

#### 4. Conclusions

- (i)  $\text{SiO}_2$  mesoporous nanoparticles have been successfully synthesized, loaded with an environmentally

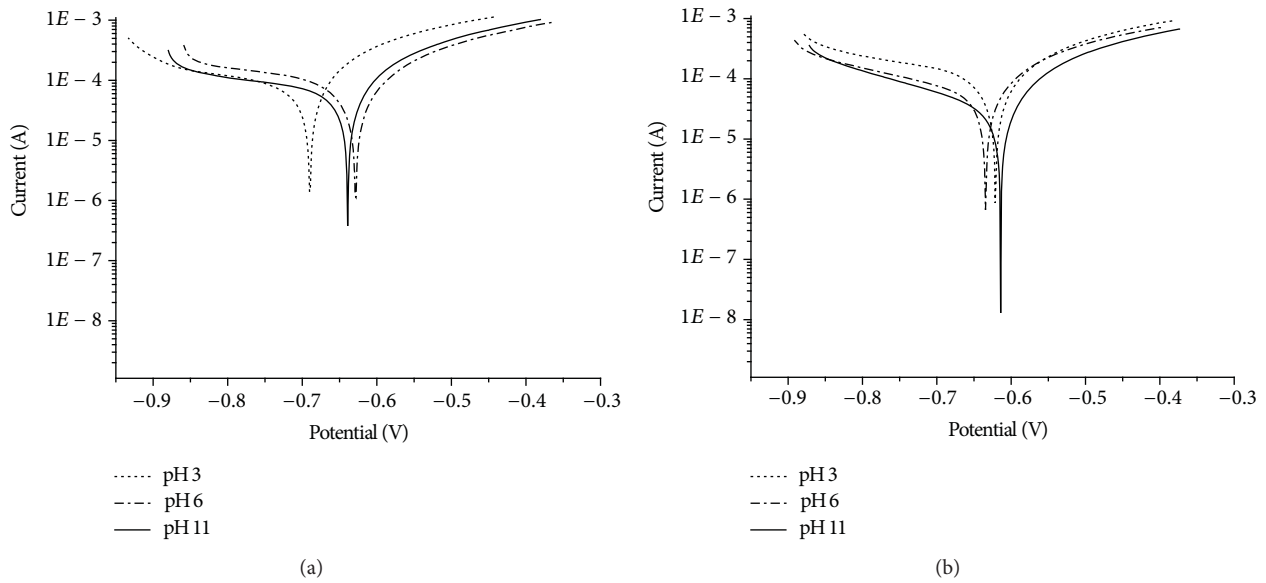


FIGURE 6: Polarization curves obtained on carbon steel after 30 minutes of exposure to  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10 mM solution at three different pH values (3, 6, and 11) without the addition of nanoparticles (a) and with the addition of 2 mg/mL of loaded/encapsulated mesoporous silica nanoparticles (b).

TABLE 2: Calculated current density values obtained from the experimental polarization curves.

	pH value	Current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Reference (without nanoparticles)	3	113.0
	6	115.0
	11	108.4
With the addition of 2 mg/mL of nanoparticles	3	148.2
	6	83.5
	11	18.9

friendly corrosion inhibitor (sodium phosphomolybdate), and encapsulated by the deposition technology of oppositely charged polyelectrolytes.

- (ii) It has been proven that at pH 11 the dissolution of the capsules is allowed, the release of the inhibitor has been verified, and the protection of carbon steel substrate has been improved.
- (iii) Therefore, a smart pH-dependent nanocapsule has been developed as possible future alternative to the use of toxic chromates in organic coatings.

### Conflict of Interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this paper.

### Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge financial support for this work from the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain (MAT 2011-28178).

### References

- [1] G. W. Walter, "A critical review of the protection of metals by paints," *Corrosion Science*, vol. 26, no. 1, pp. 27–38, 1986.
- [2] H. Wang, F. Presuel, and R. G. Kelly, "Computational modeling of inhibitor release and transport from multifunctional organic coatings," *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 2, pp. 239–255, 2004.
- [3] S. A. Katz and H. Salem, "The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review," *Journal of Applied Toxicology*, vol. 13, no. 3, pp. 217–224, 1993.
- [4] ATSDR, "Toxicological profile for chromium," Tech. Rep. ATSDR/TP-88/10, Agency for Toxic Substances, US Public Health Service, 1989.
- [5] S. Langard and T. Norseth, "A cohort study of bronchial carcinomas in workers producing chromate pigments," *British Journal of Industrial Medicine*, vol. 32, no. 1, pp. 62–65, 1975.
- [6] International Agency for Research on Cancer, *Volume 49: Chromium, Nickel, and Welding*, International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, 1990.
- [7] Occupational Safety and Health Administration and U.S. Department of Labor, "Small entity compliance guide for the hexavalent chromium standards," OSHA 3320-10N, Occupational Safety and Health Administration U.S. Department of Labor, 2006.
- [8] D. G. Shchukin and H. Möhwald, "Self-repairing coatings containing active nanoreservoirs," *Small*, vol. 3, no. 6, pp. 926–943, 2007.


- [9] E. V. Skorb, D. Fix, D. V. Andreeva, H. Möhwald, and D. G. Shchukin, "Surface-modified mesoporous SiO<sub>2</sub> containers for corrosion protection," *Advanced Functional Materials*, vol. 19, no. 15, pp. 2373–2379, 2009.
- [10] I. A. Kartsonakis, E. P. Koumoulos, A. C. Balaskas, G. S. Pappas, C. A. Charitidis, and G. C. Kordas, "Hybrid organic-inorganic multilayer coatings including nanocontainers for corrosion protection of metal alloys," *Corrosion Science*, vol. 57, pp. 56–66, 2012.
- [11] C. Ávila-Gonzalez, R. Cruz-Silva, C. Menchaca, S. Sepulveda-Guzman, and J. Uruchurtu, "Use of silica tubes as nanocontainers for corrosion inhibitor storage," *Journal of Nanotechnology*, vol. 2011, Article ID 461313, 9 pages, 2011.
- [12] E. Abdullayev, R. Price, D. Shchukin, and Y. Lvov, "Hallosytle tubes as nanocontainers for anticorrosion coating with benzotriazole," *Applied Materials Science*, vol. 1, no. 7, pp. 1437–1443, 2009.
- [13] D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. S. Ferreira, and H. Möhwald, "Nanocontainers for self-healing corrosion protection," *Advanced Materials*, vol. 18, pp. 1672–1678, 2006.
- [14] D. G. Shchukin and H. Möhwald, "Smart nanocontainers as depot media for feedback active coatings," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 31, pp. 8730–8739, 2011.
- [15] T. Chen and J. J. Fu, "pH-responsive nanovalves based on hollow mesoporous silica spheres for controlled release of corrosion inhibitor," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 23, Article ID 235605, 2012.
- [16] A. Kumar, L. D. Stephenson, and J. N. Murray, "Self-healing coatings for steel," *Progress in Organic Coatings*, vol. 55, no. 3, pp. 244–253, 2006.
- [17] M. Walczak, *Release studies on mesoporous microcapsules for new corrosion protection systems [Ph.D. thesis]*, Ruhr-University, Bochum, Germany, 2007.
- [18] R. K. Iller, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley, 1979.
- [19] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces," *Thin Solid Films*, vol. 210–211, no. 2, pp. 831–835, 1992.
- [20] G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites," *Science*, vol. 277, no. 5330, pp. 1232–1237, 1997.
- [21] K. Glinel, M. Prevot, R. Krustev, G. B. Sukhorukov, A. M. Jonas, and H. Möhwald, "Control of the water permeability of polyelectrolyte multilayers by deposition of charged paraffin particles," *Langmuir*, vol. 20, no. 12, pp. 4898–4902, 2004.
- [22] Z. H. Lu, M. D. Prouty, Z. H. Quo, V. O. Golub, C. S. S. R. Kumar, and Y. M. Lvov, "Magnetic switch of permeability for polyelectrolyte microcapsules embedded with Co@Aunanoparticles," *Langmuir*, vol. 21, no. 5, pp. 2042–2050, 2005.
- [23] D. G. Shchukin and G. B. Sukhorukov, "Nanoparticle synthesis in engineered organic nanoscale reactors," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 8, pp. 671–682, 2004.
- [24] G. B. Sukhorukov, "Novel methods to study interfacial layers," in *Studies in Interface Science*, D. Mobius and R. Miller, Eds., vol. 11, p. 38, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2001.
- [25] Y. Lvov, A. A. Antipov, A. Mamedov, H. Möhwald, and G. B. Sukhorukov, "Urease encapsulation in nanoorganized microshells," *Nano Letters*, vol. 1, no. 3, pp. 125–128, 2001.
- [26] Y. Yamada and K. Yano, "Synthesis of monodispersed super-microporous/mesoporous silica spheres with diameters in the low submicron range," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, no. 1–3, pp. 190–198, 2006.
- [27] F. Kleitz, W. Schmidt, and F. Schüth, "Calcination behavior of different surfactant-templated mesostructured silica materials," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 65, no. 1, pp. 1–29, 2003.
- [28] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Isopolymetallates," in *Chemistry of the Elements*, chapter 23.3.2, Pergamon Press, 1986.
- [29] C. E. Easterly, D. M. Hercules, and M. Houalla, "Electrospray-ionization time-of-flight mass spectrometry: pH-dependence of phosphomolybdate species," *Applied Spectroscopy*, vol. 55, no. 12, pp. 1671–1675, 2001.
- [30] G. A. Parks, "The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems," *Chemical Reviews*, vol. 65, no. 2, pp. 177–198, 1965.
- [31] L. S. Kasten, J. T. Grant, N. Grebasch, N. Voevodin, F. E. Arnold, and M. S. Donley, "An XPS study of cerium dopants in sol-gel coatings for aluminum 2024-T3," *Surface and Coatings Technology*, vol. 140, no. 1, pp. 11–15, 2001.
- [32] D. Borisova, H. Möhwald, and D. G. Shchukin, "Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection," *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 1939–1946, 2011.
- [33] X. Huang, N. P. Young, and H. E. Townley, "Characterization and comparison of mesoporous silica particles for optimized drug delivery," *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 4, article 2, 2014.
- [34] I. I. Slowing, J.-L. Vivero-Escoto, C.-W. Wu, and V. S.-Y. Lin, "Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, no. 11, pp. 1278–1288, 2008.

## ARTÍCULO II

*“Hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with phosphomolybdate as smart anticorrosive pigment.”*



# Hollow mesoporous silica nanoparticles loaded with phosphomolybdate as smart anticorrosive pigment

C. Zea, R. Barranco-García, J. Alcántara, B. Chico, M. Morcillo, D. de la Fuente 

© American Coatings Association 2017

**Abstract** Recent developments in surface science and technology open up new opportunities for the development of smart pigments through the integration of nanoscale containers loaded with active components into coatings. Regarding the external factor to trigger the inhibitor release, a change in pH is a very interesting stimulus since corrosion activity leads to local changes in pH. Although several types of nanocontainers and encapsulation approaches have been proposed and studied to meet this goal, mesoporous silica nanoparticles (MSNs) are especially interesting as they retain their solid properties as long as pH of the surrounding medium does not exceed  $\sim 11$ . On the other hand, the use of hollow mesoporous silica nanoparticles (HMSNs) with a large cavity inside each original mesoporous silica nanoparticle has recently gained increasing interest due to the higher loading capacity. In the present work, an environmentally friendly corrosion inhibitor with good anticorrosive behavior when applied on steel substrates, sodium phosphomolybdate, has been successfully loaded and encapsulated on HMSNs. The pH-dependent release of the corrosion inhibitor from the loaded/encapsulated HMSNs has been confirmed. In addition, an improved anticorrosive behavior of the coatings formulated with loaded/encapsulated HMSNs has been observed by Scanning Kelvin Probe (SKP).

---

This paper was presented at the 12th Coatings Science International Conference (COSI) on June 27–July 1, 2016 in Noordwijk, The Netherlands.

---

C. Zea, R. Barranco-García, J. Alcántara,  
B. Chico, M. Morcillo, D. de la Fuente (✉)  
National Centre for Metallurgical Research (CENIM/  
CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain  
e-mail: delafuente@cenim.csic.es

R. Barranco-García  
Institute of Polymer Science and Technology (ICTP/CSIC),  
C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

**Keywords** Anticorrosive pigment, Paint, Smart, Nanocontainer, Hollow mesoporous silica

## Introduction

Conventional anticorrosive paint coatings contain pigments which constantly release substances actively inhibiting corrosion (corrosion inhibitors). This continuous and uncontrollable leaching of the active component could lead to fast exhausting and to osmotic blistering of polymer films, reducing the protection lifetime of the coating. On the other hand, until recent years, anticorrosive paint formulation technologies have relied almost exclusively on the use of chromates as metallic corrosion inhibitor pigments. Different types of chromates ( $\text{Cr}^{6+}$ ) have proven to be highly effective pigments in the protection of different metals against corrosion, especially in the case of steel. The great efficiency of organic coatings pigmented with chromates is attributed to three factors: (1) suitable solubility of chromate-type pigments; (2) high inhibitor efficiency; and (3) establishment of a dynamic process of storage, release, transport, and inhibition.<sup>1</sup> However, the toxicity of these pigments to human health, given their carcinogenic effects,<sup>2</sup> and to the environment is giving rise to severe restrictions on their use.<sup>3</sup> Therefore, nowadays, there is a special interest to develop new smart anticorrosive coating systems in order to increase the efficiency of the protection process, the protection lifetime and simultaneously, to find alternatives to conventional hexavalent chromium compounds.

Recent developments in surface science and technology offer new opportunities for modern engineering concepts for the generation of active surfaces with a “passive” host “active” guest structure, i.e., to load active compounds into nanocontainers with a shell of controlled permeability and then insert them in the coating matrix.<sup>4</sup> As a result, nanocontainers are uniformly distributed in the passive matrix, keeping

active material in a “trapped” state, and thus avoiding undesirable interaction between the active component and the passive matrix, leading to spontaneous leakage. When the local environment undergoes changes, or if the active surface is affected by an outer impact, the nanocontainers respond to this signal and release the encapsulated active material. A change in pH is a very interesting stimulus since corrosion activity leads to local changes in pH.

Although many types of different nanocontainers have been studied for meeting this goal, special attention has been paid to mesoporous silica nanoparticles (MSNs) due to their large surface area, high loading capacity, high stability, biocompatibility, controllable pore diameter and easy surface functionalization. However, the use of hollow nanoparticles, with a large hollow cavity in the center and an external shell, has recently gained increasing interest due to the higher loading capacity than nonhollow ones because the hollow cavity provides more space for storage of the active species. The hollow interior makes it possible to encapsulate a variety of guest molecules within the hollow microspheres. However, when the shell of the hollow microspheres is dense, encapsulation of guest molecules within the hollow microspheres and release of the encapsulated guest molecules off the hollow microspheres are impossible or time-consuming, limiting use of such hollow microspheres. Thus, controlled synthesis of hollow microspheres with porous shells, especially the hollow mesoporous silica nanoparticles (HMSNs), is desired since these HMSNs have been demonstrated to be nontoxic, highly biocompatible, and mechanically stable and have many practical applications.<sup>5–15</sup> In this regard, various methodologies including template-assisted synthesis and template-free routes are proposed to fabricate HMSNs.<sup>16–27</sup> In comparison, the template-assisted method is more controllable, although there has been an increase in the number of template-free routes.<sup>26–31</sup> In a typical template-assisted synthesis, mesoporous silica shell is formed initially through sol–gel process of a silica precursor such as tetraethylorthosilicate (TEOS) catalyzed by acid or base on a suitable template in the presence of surfactant such as hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) followed by removal of the template through calcination at elevated temperature or selective etching in an appropriate solvent.<sup>21–25</sup>

However, although the behavior, capacity, and smart release of HMSNs have been studied for many applications, such as chromatography, shield for enzymes or proteins, delivery vehicles of drugs, dyes or inks, photonic crystals, artificial cells, waste removal, and large biomolecular release system,<sup>32–38</sup> they have not been fully explored as nanocontainers for the storage of corrosion inhibitors.<sup>39</sup>

In the present work, HMSNs have been successfully synthesized, loaded with an environmentally friendly corrosion inhibitor, sodium phosphomolybdate, and encapsulated by the deposition of an oppositely charged polyelectrolyte. The morphology and porous structure of the nanoparticles have been characterized by SEM/EDX, TEM, and BET. The Z-potential of the

different nanoparticles has been also measured. Regarding the smart anticorrosive behavior, the loading and releasing capacity at different pH conditions have been determined. The obtained results have been compared to those obtained with MSNs.

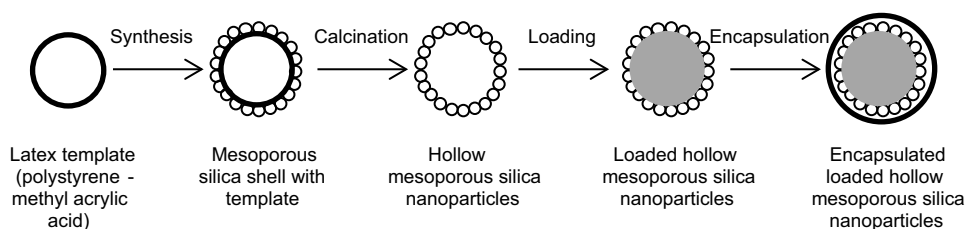
## Experimental methods and materials

### *Synthesis, loading, and encapsulation of HMSNs*

HMSNs have been synthesized following the route described by Ge et al.<sup>40</sup> A summary of the followed procedure is presented in Fig. 1. First, polystyrene–methyl acrylic acid latex spheres were synthesized by an emulsifier-free emulsion polymerization method following the route described by Agrawal et al. in order to use them as template.<sup>41</sup> Once prepared, 50 mL of polystyrene–methyl acrylic acid latex dispersion was added to 150 mL of deionized water and sonicated for 5 min to obtain a well-dispersed suspension. 20 mL of an aqueous solution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, 5 wt%) was added and stirred for 1 h. After adjusting the pH of the suspension to 10 with ammonia aqueous solution (30 wt%), 8 mL of tetraethylorthosilicate (TEOS) was added to the above-mentioned suspension and stirred for 4 h at room temperature (25°C). Then, the suspension was aged at room temperature for 24 h without stirring. The solution was filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (0.1 μm pore size). After filtration, the white powder was washed with deionized water. The washed precipitate was heated from room temperature to 550°C at a heating rate of 1°C min<sup>-1</sup> and kept at 550°C for 4 h in order to remove the templates (core and structure of the shell).

The HMSNs obtained were then loaded with sodium phosphomolybdate as corrosion inhibitor by the addition of 1 g of HMSNs to 500 mL of 0.01 M Mo<sub>12</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>40</sub>P solution. The pH of the sodium phosphomolybdate solution was adjusted to 2.3 in order to improve the loading, according to the results of a previous study.<sup>42</sup> The suspension was kept under continuous stirring for 8 h, and then the powder was filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (0.10 μm pore size).

Loaded HMSNs were encapsulated by immersion in a positively charged polyelectrolyte, poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). Successful deposition of polyelectrolytes requires a high ionic strength. At low ionic strength, an electrostatic barrier forms between the adsorbed polyelectrolytes and the molecules incoming from the bulk which prevents additional macromolecules from reaching the surface. The adsorption is then stopped. For that reason, NaCl solutions are normally used for encapsulation with PDDA. To that end, 0.75 g of PDDA was added to 25 mL of 0.5 M NaCl solution and stirred for 15 min. On the other hand, 0.35 g of loaded HMSNs was initially added to 25 mL of 0.5 M NaCl and then



**Fig. 1: Synthesis, loading, and encapsulation of HMSNs**

incorporated into the PDDA solution. The resultant nanoparticles were filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (0.1  $\mu\text{m}$  pore size), washed with deionized water, and dried at 45°C for 2 h.

### Characterization study

HMSNs at the different stages, after calcination, loaded, and loaded/encapsulated, were observed and analyzed by means of a field emission scanning electron microscope with an Oxford Inca energy dispersion microanalysis system (SEM/EDX, Hitachi S4800) and by means of a transmission electron microscope also equipped with energy dispersion microanalysis system (TEM/EDX, Philips Tecnai 20T). Before observation, the particles were dispersed in acetone in an ultrasonic bath for 5 min and then placed onto an iron grid in the case of SEM and onto a copper grid in the case of TEM.

The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), average pore diameter ( $\phi_p$ ), and pore volume ( $V_p$ ) were obtained from  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms at 77 K (Micromeritics TRISTAR 3000). The zeta potential ( $\zeta$ -potential) was measured in triplicate by a Zetasizer nanoZ (Malvern Instruments Ltd.) at 25°C with the Smoluchowski approximation. The specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), average pore diameter ( $\phi_p$ ), pore volume ( $V_p$ ), and zeta potential ( $\zeta$ -potential) were determined for the synthesized HMSNs at the different stages but also for MSNs (MCM-41 type used as reference for comparative purposes).

### Evaluation of pH-dependent corrosion inhibitor release

Fifty milligrams of loaded or loaded/encapsulated HMSNs or MSNs (MCM-41 type used as reference for comparative purposes) were added to 25 mL of an aqueous solution at three different pH values (3, 7, and 13). The suspensions were kept under continuous stirring for 30 min and then filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (0.1  $\mu\text{m}$  pore size). The Mo content in the aqueous extract was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, PerkinElmer 4300 DV).

### Incorporation of HMSNs into sol–gel coating

Hybrid silica-based organic–inorganic sol was prepared following an acid-catalyzed two-step hydrolysis–condensation process. Solution I was prepared by mixing 1.42 mL of tetraethylorthosilicate (TEOS) and 5.71 mL of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -MAPTS) under magnetic stirring for 15 min, while solution II was prepared by mixing 7.15 mL of ethanol and 5.71 mL of deionized water under magnetic stirring for 10 min. Two hundred milligrams of the loaded encapsulated nanocapsules were then added to solution II under sonication for 5 min, and subsequently, solution I was slowly added to solution II. Finally, 0.01 mL of HCl was also added and the mixture was stirred for 1 h at 500 rpm. The same sol without nanoparticles was also prepared for comparative purposes.

Meanwhile, mild steel samples (20 mm  $\times$  20 mm  $\times$  2 mm) were polished with abrasive SiC paper to grade 600, then rinsed with deionized water, and cleaned with ethanol and dried in air. The prepared hybrid sols were deposited on the steel substrates by the dip-coating method at room temperature. The metallic samples were dipped vertically into the sol at a constant rate of 10  $\text{cm min}^{-1}$ . The samples were immersed in the sol for 1 min and then withdrawn at the same constant rate. The coated specimens were held at room temperature for 2 min and then placed in a furnace to cure at 150°C for 1 h.

The surface of the coated samples was analyzed by 3D optical profiler (model Z-20, Zeta Instruments, USA).

### Anticorrosive behavior study by Scanning Kelvin Probe (SKP)

A series of aligned artificial microdefects were prepared on the coated samples with a three-sided pyramidal Berkovich tip nanoindenter until reaching the metallic substrate. The equipment used was a NanoTest model ultra micro-indenter from Micro Materials (UK). The defects were performed with a load of 15 N, and the triangular-shaped marks with a size of 125  $\mu\text{m}$  were prepared keeping a distance about 500  $\mu\text{m}$  between the centers of two consecutive

marks. Anticorrosive behavior at and around the defects in the hybrid sol–gel coatings was studied by means of Scanning Kelvin Probe (SKP). The equipment used was a Height-Regulating Scanning Kelvin Probe (HR-SKP) from Wicinski & Wicinski GmbH (Germany). This apparatus maintains a constant tip-sample distance, making it possible to simultaneously obtain potential and topographical maps. A flat-ended cylindrical Ni/Cr (Ni80/Cr20) probe with a diameter of 50  $\mu\text{m}$  was used as the needle, which was moved by means of three stepping motors for  $X$ ,  $Y$ , and  $Z$  directions. All scans were performed stepwise and fully automated. The scanned area was 2000  $\mu\text{m} \times 2000 \mu\text{m}$  with a step of 50  $\mu\text{m}$  in both  $X$  and  $Y$  directions, and the speed was set at 5  $\mu\text{m/s}$ . All measurements were carried out in a humid environment of 99% RH, and the defects were previously activated by the deposition and fast evaporation of a droplet of 1 M NaCl solution. Before measuring, the Kelvin probe was calibrated using a standard Cu/CuSO<sub>4</sub> solution in order to establish a relation between the work function and corrosion potential. SKP potentials are given relative to the potential of the Standard Hydrogen Electrode (SHE).

## Results and discussion

Polystyrene–methyl acrylic acid latex spheres used as templates were successfully synthesized as can be seen in both SEM image presented in Fig. 2a and TEM image presented in Fig. 2b. A successful synthesis of homogeneous monodisperse spherical polystyrene–methyl acrylic acid latex nanoparticles with a diameter of around 150 nm has been achieved.

On the other hand, the aspect shown before calcination but after building-up the silica coating layer on the templates is presented in Fig. 3a. In this SEM image, the silica shell can be clearly seen around each monodisperse template. The presence of Si and O from the silica layer is also confirmed by the EDX spectrum shown in Fig. 3b.

After calcination, the polystyrene–methyl acrylic acid latex template cores as well as the surfactant used for building the mesoporous silica structure are removed. Thus, a central hollow with a shell of mesoporous silica is formed. TEM images (Figs. 4a and 4b) have confirmed the presence of the central hollow with a diameter of 150 nm and a silica shell of 25 nm thickness. Thus, the total diameter of the hollow nanoparticles is close to 200 nm.

These nanoparticles were loaded with an environmentally friendly corrosion inhibitor, sodium phosphomolybdate. Phosphomolybdates have shown very promising results as active inhibiting substances for different metallic substrates and under diverse conditions.<sup>43–46</sup> The aspect shown by the loaded HMSNs is presented in Fig. 5a. As can be seen in the EDX spectrum (Fig. 5b), HMSNs have been successfully loaded with this corrosion inhibitor as demonstrated by the presence of the Mo peak.

Finally, in order to store the active corrosion inhibitor inside the nanocontainers, the loaded HMSNs were encapsulated by immersion in a polyelectrolyte. In our case, poly(diallyldimethylammonium chloride) (polyDADMAC or PDDA) has been used. PDDA is a homopolymer of diallyldimethylammonium chloride (DADMAC). Its molecular weight is typically in the range of hundreds of thousands of grams per mole and even up to a million for some products, and it has been selected because it is a high charge density cationic polymer. Therefore, the initially negatively charged loaded HMSNs are instantaneously coated by a layer of PDDA. The presence of the PDDA capsule has been also confirmed by SEM (Fig. 6a) and EDX spectrum (Fig. 6b).

In Table 1, the obtained specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), pore volume ( $V_p$ ), and average pore diameter ( $\phi_p$ ) of the nanoparticles at the different stages are shown. As can be seen, the successful incorporation of the corrosion inhibitor as well as the presence of the capsule could be also confirmed by decreasing the  $S_{\text{BET}}$  value and  $\zeta$ -potential changes. After loading and encapsulation stages, the  $S_{\text{BET}}$  decreased by 12% and 86%, respectively. Regarding the  $\zeta$ -potential values,

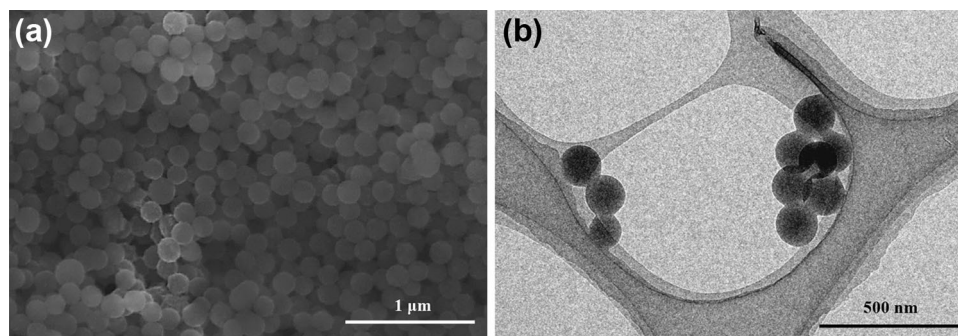


Fig. 2: SEM (a) and TEM (b) images of the polystyrene–methyl acrylic templates

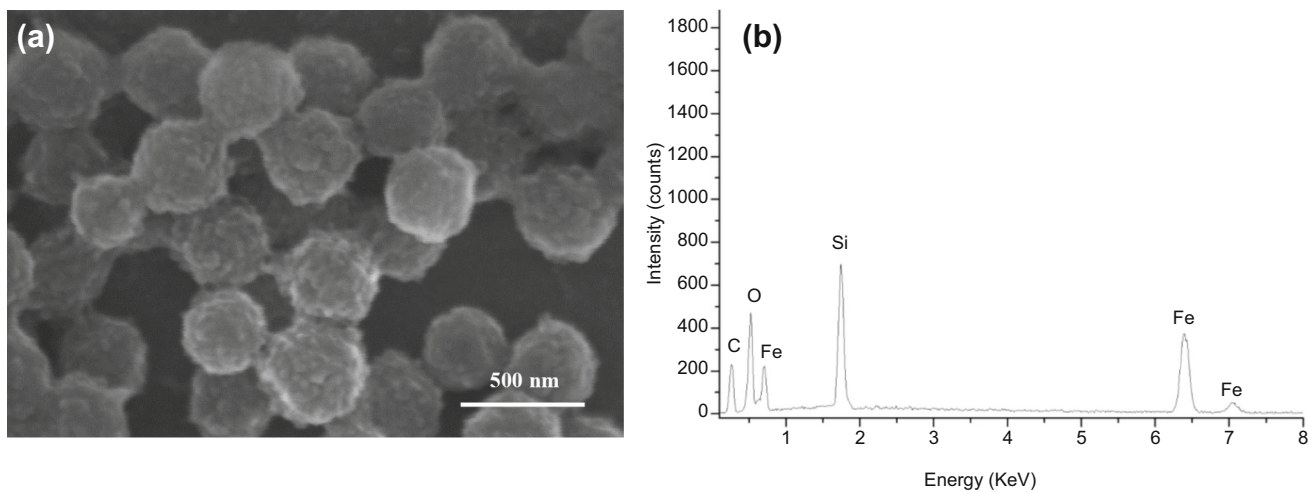


Fig. 3: SEM image (a) and EDX spectrum obtained (b) of the silica-coated templates before calcination

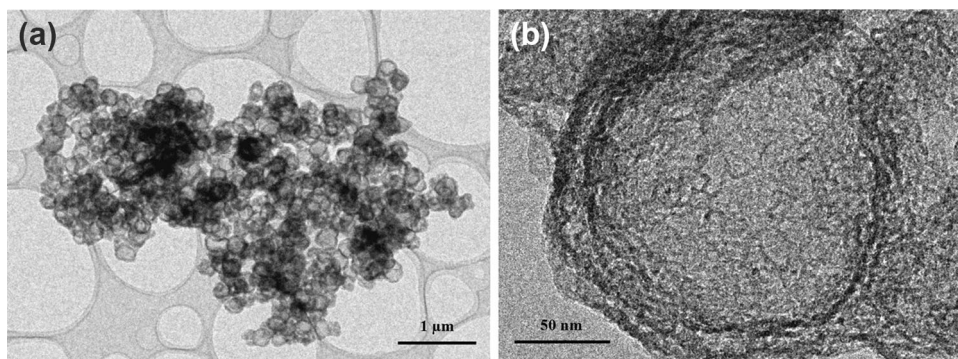


Fig. 4: TEM images at different magnifications of the HMSNs (a) and (b)

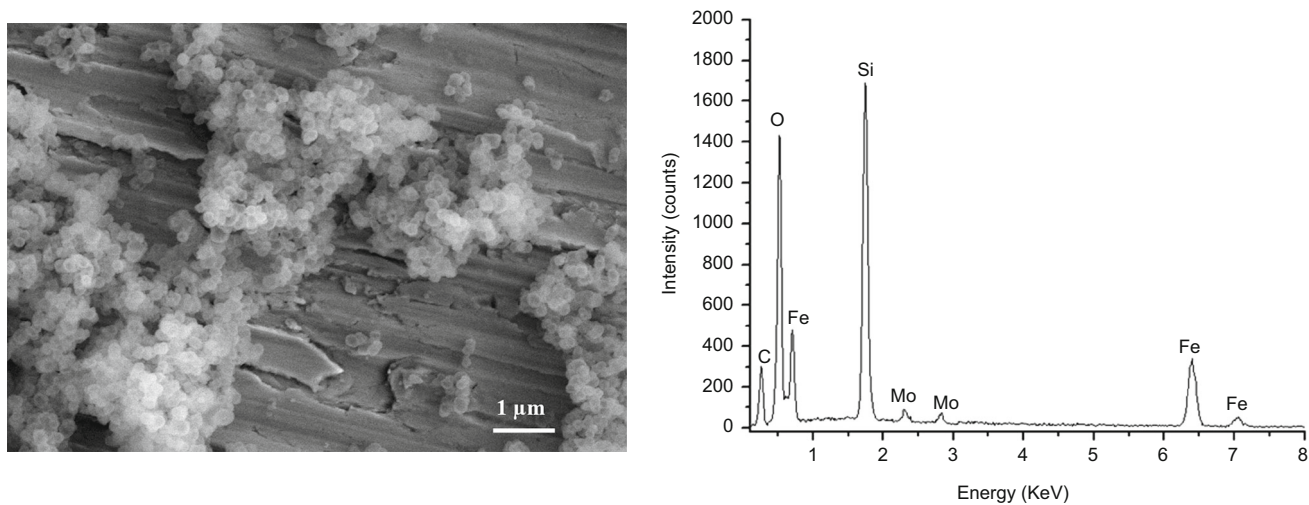


Fig. 5: SEM image of the loaded HMSNs (a) and EDX spectrum obtained (b)

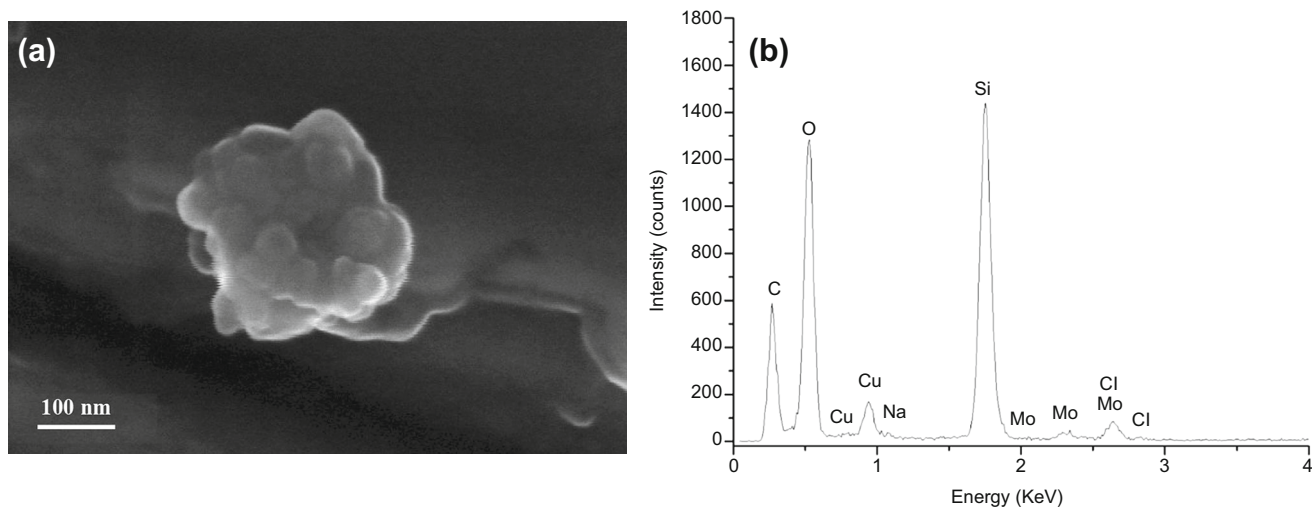


Fig. 6: SEM image of one loaded and encapsulated HMSNs (a) and EDX spectrum obtained in TEM (b)

Table 1: Specific surface area ( $S_{BET}$ ), pore volume ( $V_p$ ), average pore diameter ( $\varnothing_p$ ), and  $\zeta$ -potential of the nanoparticles at the different stages

Nanoparticles	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$\varnothing_p$ (nm)	$\zeta$ -potential
Template + Mesoporous shell	56.18	0.18	13.0	-31.0
HMSNs	513.06	1.03	8.0	-28.0
Loaded HMSNs	451.89	0.84	7.4	-34.2
Loaded/encapsulated HMSNs	72.60	0.17	9.3	+57.8
MSNs (reference)	926.53	0.54	2.1	-41.4

the initially negatively charged HMSNs stay almost unaltered after loading. Only a slight decrease has been observed. However, the  $\zeta$ -potential values of the loaded/encapsulated HMSNs increase notably. As expected, the application of a single layer of adsorbed positively charged PDDA coating the loaded HMSNs causes a reversal in  $\zeta$ -potential to highly positive values. On the other hand, a significant decrease of  $V_p$  value after loading and especially after encapsulation has also been observed. Therefore, the presence of the capsule and the successful encapsulation of the corrosion inhibitor in the hollow mesoporous silica nanocontainer are again verified.

As commented before, one of the main goals of the study has been to increase the loading capacity of the smart nanocontainers by the use of HMSNs instead of conventional MSNs (reference). For that end, a comparative releasing study with loaded and loaded encapsulated MSNs and HMSNs has been carried out. Three different pH values have been considered in order to simultaneously assess the function and effectiveness of the PDDA capsule. In general, quaternary amine-based polymers, as PDDA, are known to be relatively stable to pH changes allowing the nanocontainers to remain in a “closed” state, thus avoiding the release of the loaded species in a certain pH range ( $3 < \text{pH} < 9$ ). However, adsorbed PDDA does not

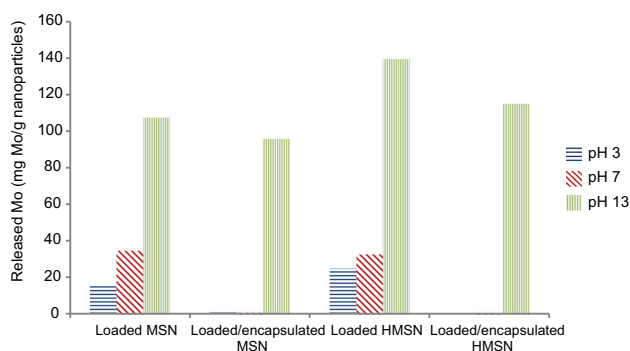
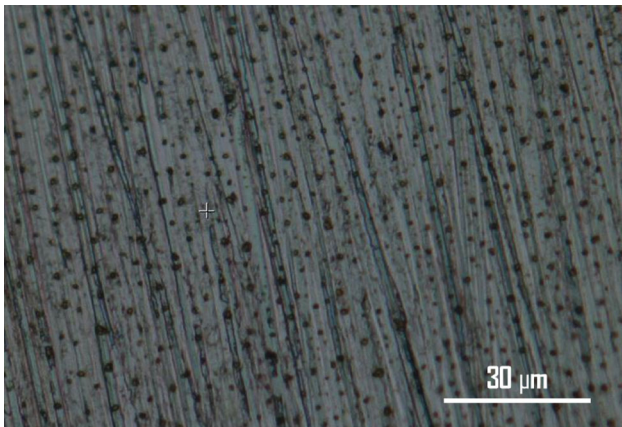


Fig. 7: Amount of released Mo as a function of the external pH

form stable coatings under high alkaline conditions.<sup>47</sup> At very high pH, the total thickness of the capsule decreases gradually from pH 9–11 and then decreases rapidly for pH = 12. The film is almost completely disintegrated at pH  $\geq$  13 allowing the release of active species, as phosphomolybdate in our case.

The amount of Mo released as a function of the external pH is shown in Fig. 7. It can be observed that the presence of the central hollow causes a noteworthy loading increase. The released amount of Mo at pH 13 can be considered the total loaded amount due to the

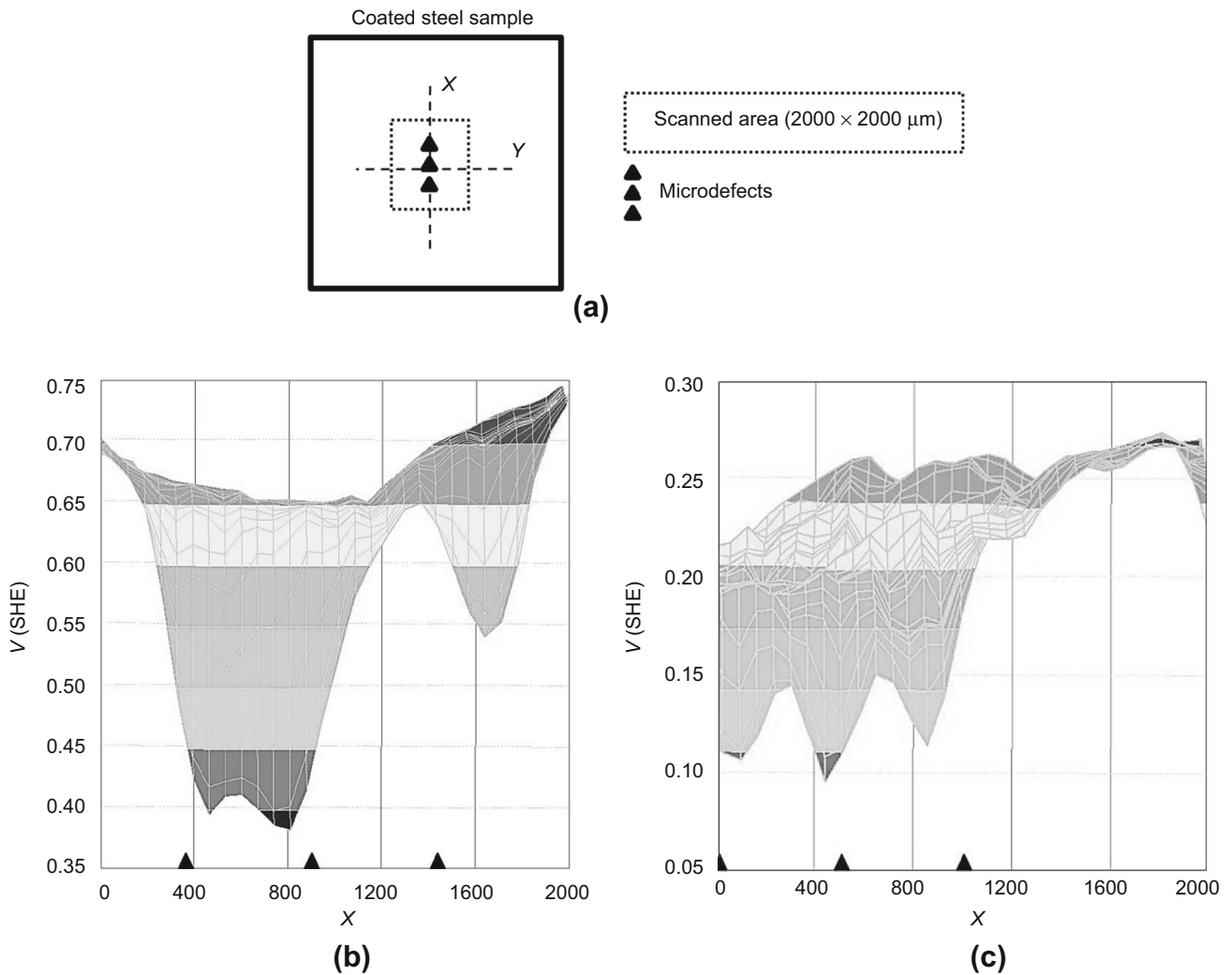


**Fig. 8:** 3D optical profiler observation of the coating with loaded encapsulated HMSNs applied on mild steel

complete dissolution of the particles, including the silica structure. Therefore, as can be observed the amount of inhibitor loaded in the case of the HMSNs is around 30% higher.

On the other hand, the presence of the capsule prevents the release of the inhibitor at neutral and acidic pH values, whereas at pH 13, as expected, a significant amount of inhibitor is released in both cases due to the dissolution of the capsule. As can be seen, the total amount of loaded Mo is slightly lower compared to the nonencapsulated particles due to the unavoidable partial release of inhibitor during the encapsulation process. Anyway, the amount of inhibitor loaded is around 20% higher in the case of the HMSNs.

These results confirm that the use of HMSNs, with a large hollow cavity in the center and an external shell, loaded with sodium phosphomolybdate as environ-



**Fig. 9:** Diagram for SKP measurements (a), potential maps (X-view) at and around the microdefects (black triangles): reference coating without nanoparticles (b) and coating loaded with HMSNs (c)

mentally friendly corrosion inhibitor and encapsulated by a layer of a positively charge polyelectrolyte could be considered an interesting alternative to conventional chromium-based anticorrosive pigments for coatings. HMSNs represent also an improved alternative to conventional smart MSNs due to the higher loading capacity. Additionally, release of molecules stored in a porous matrix takes more time than those stored in a shell-like particle owing to the diffusion through the porous matrix.

Regarding the external factor to trigger the inhibitor release, a change in pH is one of the most preferable triggers for corrosion protection systems since, as it is well known, corrosion activity leads to local changes in pH in the cathodic and anodic areas. A “smart” coating that contains polyelectrolyte reservoirs, as PDDA in our case which dissolves at  $\text{pH} > 10$ , may use the cathodic corrosion reaction to release under demand the corrosion inhibitor.

However, in order to consider the encapsulated-loaded HMSNs as a real alternative to conventional anticorrosive pigments, the successful incorporation and distribution on a coating as well as good anticorrosive behavior should be achieved. In that sense, the evaluation of the applied coating by 3D optical profiler shows that a homogeneous nanocapsule distribution and satisfactory coating appearance, in terms of homogeneity, absence of cracks, pores, etc., has been obtained (Fig. 8).

On the other hand as presented in Fig. 9, the improved protective effect due to the incorporation of the loaded nanocapsules into the hybrid coating has been confirmed by the SKP study carried out. An explanatory drawing describing the scanned area and the  $X$ -axis position for the SKP measurements is presented in Fig. 9a. The  $X$ -side views of the potential maps obtained on the reference coating without nanoparticles and on the coating with loaded HMSNs are presented in Figs. 9b and 9c, respectively. As can be seen in the case of the reference coating without nanoparticles the difference in potential between the defects and the surrounding area is close to 300 mV, indicating significant corrosion activity in the uncoated area. In contrast, as can be observed in Fig. 9c, the incorporation of HMSNs lead to a significant decrease in the potential difference between the defects and the intact areas indicating a certain protection of the uncoated area.

## Conclusions

- A successful synthesis of homogeneous monodisperse spherical HMSNs of 200 nm diameter has been achieved.
- HMSNs have been successfully loaded with sodium phosphomolybdate as environmentally friendly corrosion inhibitor and encapsulated with a posi-

tively charged polyelectrolyte in order to trigger the release as a function of the external pH. A significant loading capacity increase for HMSNs compared to conventional MSNs has been observed.

- The pH-dependent release of the corrosion inhibitor from the loaded/encapsulated HMSNs has been confirmed.
- Improved anticorrosive behavior on the coatings formulated with loaded nanoparticles, compared to reference coatings, has been confirmed by SKP.

**Acknowledgments** The authors gratefully acknowledge financial support for this work from the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain (MAT 2011-28178 and MAT 2014-59752R).

## References

1. Wang, H, Presuel, F, Kelly, RG, “Computational Modelling of Inhibitor Release and Transport from Multifunctional Organic Coatings.” *Electrochim. Acta*, **49** (2) 239–255 (2004)
2. Katz, SA, Salem, H, “The Toxicology of Chromium with Respect to Its Chemical Speciation: A Review.” *J. Appl. Toxicol.*, **13** 217–224 (1993)
3. Occupational Safety and Health Administration U.S. Department of Labor, “Small Entity Compliance Guide for the Hexavalent Chromium Standards”, OSHA 3320-10N (2006)
4. Andreeva, DV, Shchukin, G, “Smart Self-repairing Protective Coatings.” *Mater. Today*, **11** (10) 24–30 (2008)
5. Slowing, II, Trewyn, BG, Giri, S, Lin, VSY, “Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications.” *Adv. Funct. Mater.*, **17** (8) 1225–1236 (2007)
6. Kapoor, MP, Vinu, A, Fujii, W, Kimura, T, Yang, Q, Kasama, Y, Yanagi, M, Juneja, LR, “Self-assembly of Mesoporous Silicas Hollow Microspheres Via Food Grade Emulsifiers for Delivery Systems.” *Micropor. Mesopor. Mat.*, **128** 187–193 (2010)
7. Zhao, Y, Zhang, J, Li, W, Zhang, C, Han, B, “Synthesis of Uniform Hollow Silica Spheres with Ordered Mesoporous Shells in a  $\text{CO}_2$  Induced Nanoemulsion.” *Chem. Commun.*, **2009** (17) 2365–2367 (2009)
8. Yeh, YQ, Chen, BC, Lin, HP, Tang, CY, “Synthesis of Hollow Silica Spheres with Mesostructured Shell Using Cationic–Anionic–Neutral Block Copolymer Ternary Surfactants.” *Langmuir*, **22** (1) 6–9 (2006)
9. Botterhuis, NE, Sun, Q, Magusin, PCMM, van Santen, RA, Sommerdijk, NAJM, “Hollow Silica Spheres with an Ordered Pore Structure and Their Application in Controlled Release Studies.” *Chem. Eur. J.*, **12** 1448–1456 (2006)
10. Slowing, II, Trewyn, BG, Lin, VS, “Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Delivery of Membrane-Impermeable Proteins.” *J. Am. Chem. Soc.*, **129** 8845–8849 (2007)
11. Zhao, W, Chen, H, Li, Y, Li, L, Lang, M, Shi, J, “Uniform Rattle-Type Hollow Magnetic Mesoporous Spheres as Drug Delivery Carriers and Their Sustained-Release Property.” *Adv. Funct. Mater.*, **18** (18) 2780–2788 (2008)

12. Zhu, YF, Kockrick, E, Ikoma, T, Hanagata, N, Kaskel, S, “An Efficient Route to Rattle-Type  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  Hollow Mesoporous Spheres Using Colloidal Carbon Spheres Templates.” *Chem. Mater.*, **21** (12) 2547–2553 (2009)
13. Chen, F, Hong, H, Shi, S, Goel, S, Valdovinos, HF, Hernandez, R, Theuer, CP, Barnhart, TE, Cai, W, “Engineering of Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles for Remarkably Enhanced Tumor Active Targeting Efficacy.” *Sci. Rep.*, **4** 5080 (2014)
14. Yang, Y, Chen, F, Shi, S, Graves, S, Nickles, R, Cai, W, “In Vivo Tumor Targeting of CD146 with Antibody-Conjugated Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles.” *J. Nucl. Med.*, **56** (3) 117 (2015)
15. Jiao, J, Li, X, Zhang, S, Liu, J, Di, D, Zhang, Y, Zhao, O, Wang, S, “Redox and pH Dual-Responsive PEG and Chitosan-Conjugated Hollow Mesoporous Silica for Controlled Drug Release.” *Mater. Sci. Eng. C-Mater. Biol. Appl.*, **67** 26–33 (2016)
16. Suarez, FJ, Sevilla, M, Alvarez, S, Valdes-Solis, T, Fuertes, AB, “Synthesis of Highly Uniform Mesoporous Sub-Micrometric Capsules of Silicon Oxycarbide and Silica.” *Chem. Mater.*, **19** 3096–3098 (2007)
17. Fowler, CE, Khushalani, D, Mann, S, “Interfacial Synthesis of Hollow Microspheres of Mesoporous Silica.” *Chem. Commun.*, **2001** 2028–2029 (2001)
18. Wang, JG, Li, F, Zhou, HJ, Sun, PC, Ding, DT, Chen, TH, “Silica Hollow Spheres with Ordered and Radially Oriented Amino-Functionalized Mesochannels.” *Chem. Mater.*, **21** 612–620 (2009)
19. Tan, B, Lehmler, HJ, Vyas, SM, Knutson, BL, Rankin, SE, “Fluorinated-Surfactant-Templated Synthesis of Hollow Silica Particles with a Single Layer of Mesopores in Their Shells.” *Adv. Mater.*, **17** (19) 2368–2371 (2005)
20. Rana, RK, Mastai, Y, Gedanken, A, “Acoustic Cavitation Leading to the Morphosynthesis of Mesoporous Silica Vesicles.” *Adv. Mater.*, **14** (19) 1414–1418 (2002)
21. Guo, X, Deng, Y, Tu, B, Zhao, D, “Facile Synthesis of Hierarchically Mesoporous Silica Particles with Controllable Cavity in Their Surfaces.” *Langmuir*, **26** (2) 702–708 (2010)
22. Danumah, C, Vaudreuil, S, Bonneviot, L, Bousmina, M, Giasson, S, Kaliaguine, S, “Synthesis of Macrostructured MCM-48 Molecular Sieves.” *Microporous Mesoporous Mater.*, **44** (1) 241–247 (2001)
23. Blas, H, Save, M, Pasetto, P, Boissiere, C, Sanchez, C, Charleux, B, “Elaboration of Monodisperse Spherical Hollow Particles with Ordered Mesoporous Silica Shells Via Dual Latex/Surfactant Templating: Radial Orientation of Mesopore Channels.” *Langmuir*, **24** (22) 13132–13137 (2008)
24. Guo, X, Kim, YS, Kim, GJ, “Fabrication of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{TiO}_2$  Microcapsules with Hollow Core and Mesoporous Shell Structure.” *J. Phys. Chem. C*, **113** (19) 8313–8319 (2009)
25. Zhao, Y, Wang, H, Liu, Y, Ye, J, Shen, S, “Hollow MCM-41 Microspheres Derived from P(St-MMA)/MCM-41 Core/Shell Composite Particles.” *Mater. Lett.*, **62** (27) 4254–4256 (2008)
26. Tartaj, P, Gonzalez-Carreno, T, Serna, CJ, “Single-Step Nanoengineering of Silica Coated Maghemite Hollow Spheres with Tunable Magnetic Properties.” *Adv. Mater.*, **13** (21) 1620–1624 (2001)
27. Hah, HJ, Kim, JS, Jeon, BJ, Koo, SM, Lee, YE, “Simple Preparation of Monodisperse Hollow Silica Particles Without Using Templates.” *Chem. Commun.*, **2003** 1712–1713 (2003)
28. Wang, Q, Liu, Y, Yan, H, “Mechanism of a Self-Templating Synthesis of Monodispersed Hollow Silica Nanospheres with Tunable Size and Shell Thickness.” *Chem. Commun.*, **2007** 2339–2341 (2007)
29. Zhang, T, Zhang, Q, Ge, J, Goebel, J, Sun, M, Tan, Y, Liu, Y, Chang, C, Guo, J, Yin, Y, “A Self-templated Route to Hollow Silica Microspheres.” *J. Phys. Chem. C*, **113** (8) 3168–3175 (2009)
30. Hao, N, Jayawardana, KW, Chen, X, Yan, M, “One-Step Synthesis of Amine-Functionalized Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles as Efficient Antibacterial and Anticancer Materials.” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2) 1040–1045 (2015)
31. Zuo, S, Liu, W, Yao, C, Li, X, Luo, S, Wu, F, Kong, Y, Liu, X, “One-Pot Template-Free Fabrication of Hollow Mesoporous Sodalite Nanospheres for Drug Release.” *Appl. Clay Sci.*, **119** (Part 1) 170–174 (2016)
32. Li, ZZ, Wen, LX, Shao, L, Chen, JF, “Fabrication of Porous Hollow Silica Nanoparticles and Their Applications in Drug Release Control.” *J. Control. Release*, **98** (2) 245–254 (2004)
33. Chen, JF, Ding, HM, Wang, JX, Shao, L, “Preparation and Characterization of Porous Hollow Silica Nanoparticles for Drug Delivery Application.” *Biomaterials*, **25** (4) 723–727 (2004)
34. Sharma, RK, Das, S, Maitra, A, “Enzymes in the Cavity of Hollow Silica Nanoparticles.” *J. Colloid Interface Sci.*, **284** (1) 358–361 (2005)
35. Wang, J, Ding, H, Tao, X, Chen, J, “Storage and Sustained Release of Volatile Substances from a Hollow Silica Matrix.” *Nanotechnology*, **18** (24) 245705 (2007)
36. Zhu, YF, Shi, JL, Chen, HR, Shen, WH, Dong, XP, “A Facile Method to Synthesize Novel Hollow Mesoporous Silica Spheres and Advanced Storage Property.” *Microporous Mesoporous Mater.*, **84** (1–3) 218–222 (2005)
37. Li, ZZ, Xu, SA, Wen, LX, Liu, F, Liu, AQ, Wang, Q, Sun, HY, Yu, W, Chen, JF, “Controlled Release of Avermectin from Porous Hollow Silica Nanoparticles: Influence of Shell Thickness on Loading Efficiency, UV-Shielding Property and Release.” *J. Controlled Release*, **111** (1–2) 81–88 (2006)
38. Zhou, J, Wu, W, Caruntu, D, Yu, MH, Martin, A, Chen, JF, O’Connor, CJ, Zhou, WL, “Synthesis of Porous Magnetic Hollow Silica Nanospheres for Nanomedicine Application.” *J. Phys. Chem. C*, **111** (47) 17473–17477 (2007)
39. Chen, T, Fu, J, “pH-Responsive Nanovalves Based on Hollow Mesoporous Silica Spheres for Controlled Release of Corrosion Inhibitor.” *Nanotechnology*, **23** (23) 235605 (2012)
40. Ge, C, Zhang, D, Wang, A, Yin, H, Ren, M, Liu, Y, Jiang, T, Yu, L, “Synthesis of Porous Hollow Silica Spheres Using Polystyrene-Methyl Acrylic Acid Latex Template at Different Temperatures.” *J. Phys. Chem. Solids*, **70** (11) 1432–1437 (2009)
41. Agrawal, M, Pich, A, Gupta, S, Zafeiropoulos, NE, Simon, P, Stamm, M, “Synthesis of Novel Tantalum Oxide Submicrometer Hollow Spheres with Tailored Shell Thickness.” *Langmuir*, **24** (3) 1013–1018 (2008)
42. Zea, C, Barranco-García, R, Chico, B, Díaz, I, Morcillo, M, de la Fuente, D, “Smart Mesoporous Silica Nanocapsules as Environmentally Friendly Anticorrosive Pigments.” *Int. J. Corros.*, **2015** 426397 (2015)
43. Tumurova, LV, Kvashnina, EV, Mokhosoev, MV, “Passivation of a Corrosion-Resisting Chrome Steel in the Presence of a Mixture of Phosphate- and Molybdate-Ions.” *Prot. Met. (Engl. Transl.)*, **26** 347–349 (1990)
44. Kalendová, A, Kalenda, P, Veselý, D, “Comparison of the Efficiency of Inorganic Nonmetal Pigments with Zinc Powder in Anticorrosion Paints.” *Prog. Org. Coat.*, **57** (1) 1–10 (2006)
45. Karekar, SE, Bhanvase, BA, Sonawane, SH, Deosarkar, MP, Pinjari, DV, Pandit, AB, “Synthesis of Zinc Molybdate and

- Zinc Phosphomolybdate Nanopigments by an Ultrasound Assisted Route: Advantage Over Conventional Method.” *Chem. Eng. Process.*, **87** 51–59 (2015)
46. de Lima-Neto, P, de Araújo, AP, Araújo, WS, Correia, AN, “Study of the Anticorrosive Behaviour of Epoxy Binders Containing Non-toxic Inorganic Corrosion Inhibitor Pigments.” *Prog. Org. Coat.*, **62** (3) 344–350 (2008)
47. Shchukin, DG, Möhwald, H, “Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors.” *Adv. Funct. Mater.*, **17** 1451–1458 (2007)

### **ARTÍCULO III**

*“Anticorrosive behavior study by localized electrochemical techniques of sol–gel coatings loaded with smart nanocontainers.”*



# Anticorrosive behavior study by localized electrochemical techniques of sol–gel coatings loaded with smart nanocontainers

C. Zea, J. Alcántara, R. Barranco-García, J. Simancas, M. Morcillo, D. de la Fuente

© American Coatings Association 2017

**Abstract** In the present work, sodium phosphomolybdate, an environmentally friendly corrosion inhibitor with good anticorrosive behavior when applied on steel substrates, has been loaded and encapsulated in mesoporous silica nanoparticles without and with a hollow core in order to produce different smart nanocontainers. These nanocontainers have been designed to allow controlled release of the inhibitor in response to an external stimulus, thereby achieving more efficient and more economical use of the active substance. Corrosion activity leads to local changes in pH, and this work considers such changes as a signal of great interest. The nanocontainers respond to a pH of 10 or higher by increasing the release rate of the encapsulated active material. The smart nanocontainers have been incorporated into hybrid organic–inorganic sol–gel coatings and applied on carbon steel substrates. Mechanical defects have been made in the organic coating, reaching through to the metallic substrate, in order to study anticorrosive behavior in the affected area. A characterization study has been carried out at the defects and in their surroundings by means of two different localized electrochemical techniques: Scanning Kelvin Probe and Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy. The results have shown significant improvement in the anticorrosive

behavior of sol–gel coatings when formulated with smart nanocontainers loaded with sodium phosphomolybdate compared to a reference sol–gel coating.

**Keywords** Smart release, Anticorrosive pigment, Hollow mesoporous silica, SKP, LEIS

## Introduction

In recent years, different approaches have been used to develop new smart protective coatings. One of the most interesting is based on the incorporation of nanocontainers/nanoreservoirs loaded with environmentally friendly corrosion inhibitors into hybrid organic–inorganic sol–gel matrices, forming compounds on the substrate surface which delay the development of corrosion by the controlled release of inhibitor upon demand in the event of underfilm corrosion or in the presence of cracks.<sup>1–6</sup> The sol–gel technique has proven to be a useful method to obtain low thickness protective coatings for application on a wide variety of materials, and is usually considered the most promising Cr-free pretreatment for metals, especially in the case of aluminum and magnesium alloys.

Alternatively, sol–gel films are sometimes topcoated with conventional paint systems. In such cases, hybrid silica-based sol–gel coatings offer an effective pretreatment prior to paint application, combining the flexibility and good compatibility with conventional paint systems afforded by their organic component, with the good mechanical properties and adhesion to the metallic substrate conferred by the inorganic compound.<sup>7</sup> Despite their effective barrier properties, cracks and pores can sometimes appear in these hybrid films, giving rise to sites where corrosion processes are liable to be initiated. The inclusion of oxide nanoparticles in the hybrid matrix promotes the formation of crack-free films and can enhance their mechanical

---

This paper was presented at the 11th Coatings Science International Conference (COSI) on June 22–26, 2015 in Noordwijk, the Netherlands.

---

C. Zea, J. Alcántara, R. Barranco-García,  
J. Simancas, M. Morcillo, D. de la Fuente (✉)  
National Centre for Metallurgical Research (CENIM/  
CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain  
e-mail: delafuente@cenim.csic.es

R. Barranco-García  
Institute of Polymer Science and Technology (ICTP/CSIC),  
C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

## ARTÍCULO IV

*“pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor  
from mesoporous silica nanoreservoirs.”*



Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

# Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/micromeso](http://www.elsevier.com/locate/micromeso)

## pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs

C. Zea, R. Barranco-García<sup>1</sup>, J. Alcántara, J. Simancas, M. Morcillo, D. de la Fuente\*

National Centre for Metallurgical Research (CENIM/CSIC), Avda. Gregorio Del Amo 8, 28040, Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 March 2017

Received in revised form

12 May 2017

Accepted 15 July 2017

Available online 18 July 2017

#### Keywords:

Mesoporous silica nanoparticles

Encapsulation

Corrosion inhibitor

Sodium phosphomolybdate

Smart release

pH-dependent

### ABSTRACT

Coatings for corrosion protection usually contain pigments that constantly release substances actively inhibiting corrosion. However, this constant leaching places an important limitation on the protection lifetime of the coating. An intelligent release system may improve the long-term function of a coating, as uncontrolled loss by leaching is inhibited. This ensures that high amounts of inhibitors are still present when needed. Furthermore, this is also favourable for the environment, as no inhibitor is unnecessarily released into it. In this sense, smart mesoporous systems are excellent candidates thanks to their ability to provide more efficient and longer lasting anticorrosive protection by responding quickly to external stimuli such as local environmental changes (temperature, pH, local defects, humidity, etc.). A change in pH is a particularly interesting stimulus since, as is well known, corrosion activity leads to local pH changes in cathodic and anodic areas.

In the present paper an environmentally friendly corrosion inhibitor, sodium phosphomolybdate, has been loaded into mesoporous silica nanoparticles. One of the main goals has been to study whether this corrosion inhibitor compound can offer controlled release as a function of pH, even in the absence of encapsulation. The results have shown that the polymerisation processes experienced by molybdenum species, as well as the different phosphate ions present as a function of pH, prevent their release into the environment in the absence of an outer capsule within the pH 3–9 range, thus avoiding the need to carry out an encapsulation stage.

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

Traditionally, coatings for corrosion protection are usually based in the incorporation of anticorrosive pigments that constantly release active substances to hinder the corrosion process. This constant leaching of the corrosion inhibitor notably reduces the protection lifetime. As a result, there is now special interest in developing new smart anticorrosive coating systems that improve the efficiency of the protection process, extend the protection lifetime and reduce the impact on the environment.

The development of nanotechnologies has opened up a range of possibilities in this field through the integration of nanoscale containers loaded with active components into coatings [1,2]. By means of a suitable capsule design the release of the encapsulated

corrosion inhibitor can be triggered by different internal or external factors (pH change, mechanical damage, etc.), thus preventing spontaneous leaching of the active component and achieving more efficient and economical use of the inhibitor, which is only released upon demand in the affected area. Furthermore, this is also favourable for the environment, as no inhibitor is unnecessarily released into it [3].

Several types of nanocontainers and encapsulation approaches have been proposed and studied for this purpose: polymer containers [4], metal oxides [5], polymer and glass fibre containers [6], layered double hydroxides [7], nanocontainers with self-assembled polyelectrolyte shells [8], nanocontainers with polyelectrolyte shells deposited by Layer-by-Layer (LbL) assembly [9], inorganic halloysite nanotubes [10], emulsion polymerisation encapsulation [11], nanovalves [12], etc. Besides encapsulations also simple rinsing techniques may be applied [13]. It is of technical interest to produce a shell-like capsule in which release is controlled by permeation through the shell material, but the eventual collapse of the capsule makes it hard to ensure the mechanical stability of the

\* Corresponding author.

E-mail address: [delafuente@cenim.csic.es](mailto:delafuente@cenim.csic.es) (D. de la Fuente).<sup>1</sup> Present address: Institute of Polymer Science and Technology (ICTP/CSIC), C/ Juan de la Cierva 3, 28006-Madrid (Spain).

coating as a whole [14]. Sustained release, in which delivery is prolonged over time, can be achieved without the loss of mechanical stability by using a porous particle instead of a shell-like capsule. The release of molecules stored in a porous matrix takes longer than from a shell-like particle owing to diffusion through the porous matrix [15]. Silica-based mesoporous particles are particularly interesting as they retain their solid properties as long as the pH of the surrounding medium does not exceed ~10 [16].

Due to their large surface area, higher loading capacity, high stability, biocompatibility, controllable pore diameter and easy surface functionalisation, mesoporous silica nanoparticles have attracted much more attention than other potential smart nanocarriers in a number of research fields such as drug delivery, catalysis, biosensors, etc. [17–22]. However, very few studies have been conducted on mesoporous silica loaded with corrosion inhibitors [23–26].

Borisova et al. loaded monodisperse mesoporous silica nanoparticles with a benzotriazole (BTA) corrosion inhibitor [23]. The results showed reasonable loading of the nanocontainers and an improvement in the corrosion resistance of AA2024 aluminium alloy in 0.1 M NaCl by the application of an anticorrosive system consisting of a SiO<sub>x</sub>/ZrO<sub>x</sub> film containing BTA-loaded mesoporous silica. However, the absence of encapsulation meant it was not possible to achieve controlled BTA release or prevent spontaneous leaching.

Hollamby et al. also loaded mesoporous silica nanoparticles with BTA as corrosion inhibitor [24]. In this case the outer surfaces were functionalised with octyl groups in order to improve dispersibility in an oil-based coating matrix. The resultant hybrid coating was applied on a galvanised steel surface and its anticorrosive behaviour was compared with a coating in which BTA was directly added to the matrix. The directly doped coating showed comparatively poor performance, even with a ten times higher BTA concentration. As in the study of Borisova et al. [23] the absence of a capsule hindered the desirable controlled release of the BTA inhibitor.

Falcon et al. [25] loaded mesoporous silica nanoparticles with dodecylamine and the inhibitor release was evaluated as a function of pH. Once again, although a somewhat faster release was observed at pH 2.0 than at pH 6.2 and pH 9.0, the absence of a capsule impeded adjustable controlled release. Moreover, the anticorrosive behaviour of dodecylamine was quite limited.

Regarding the external factor to trigger inhibitor release, a change in pH is a very interesting stimulus in the case of anticorrosive systems as corrosion activity is well known to cause local changes in pH in the cathodic and anodic areas. To achieve this objective whilst overcoming the limitations of the aforementioned studies, Skorb et al. formed a polyelectrolyte shell by LbL assembly of oppositely charged species around mesoporous silica nanoparticles loaded with 2-(bezothiazol-2-ylsulfanyl)-succinic acid as corrosion inhibitor for AA2024 alloy [26]. To ensure the saturation of the hollow core with the inhibitor, the loading process was repeated four times. It was also necessary to apply four layers of polyelectrolytes to form the shell. The high number of steps required makes this method difficult to up-scale and apply.

A different approach has recently been proposed by T. Chen et al. [12], installing pH-sensitive supramolecular nanovalves consisting of Cucurbit(6)uril (CB(6)) rings and bisammonium stalks tethered to the outer surface of hollow mesoporous silica spheres (HMSs) previously loaded with BTA. At neutral pH the CB(6) tightly encircles the bisammonium stalks, effectively closing the nanopore orifices. When the pH is increased and the stalks became

deprotonated, CB(6) unthreads from the stalks, thereby opening the nanovalves and releasing the corrosion inhibitor. The authors claim that the pH-responsive supramolecular nanovalves were successfully immobilised on the surface of the HMSs and the UV adsorption spectra indicated that the nanovalves remained closed at neutral pH but opened and released BTA when the pH was increased. However, like in the case of Skorb et al., the complexity of the preparation of the functionalised capped HMSs makes this method difficult to up-scale and apply for the manufacture of technical anticorrosive coatings.

As noted above, the studies carried out with mesoporous silica nanoreservoirs for incorporation in smart anticorrosive coatings have usually used BTA or related compounds as corrosion inhibitors. However, as is well known, although BTA has shown relatively good results in the anticorrosive protection of copper [27–29], it cannot really be considered a successful alternative to the use of Cr (VI) compounds, especially for the protection of steel substrates.

In order to overcome the limitations described above, in the present paper an environmentally friendly corrosion inhibitor with good anticorrosive behaviour when applied on steel substrates and which may be considered an alternative to chromates, sodium phosphomolybdate, has been loaded into mesoporous silica nanoparticles. Phosphomolybdate is a very promising inhibitor. It was found to be able to passivate even a macroscopic defect site in an intelligent self-healing coating system based on polypyrrole [30].

Another of the main goals has been to study whether this corrosion inhibitor compound can offer controlled release as a function of pH, even in the absence of encapsulation, thus facilitating up-scaling and industrial application. Results of the synthesis, characterisation, pH-dependent release, and the effect of the presence of an external capsule are presented and discussed in comparison with a conventional zinc chromate.

## 2. Experimental procedure

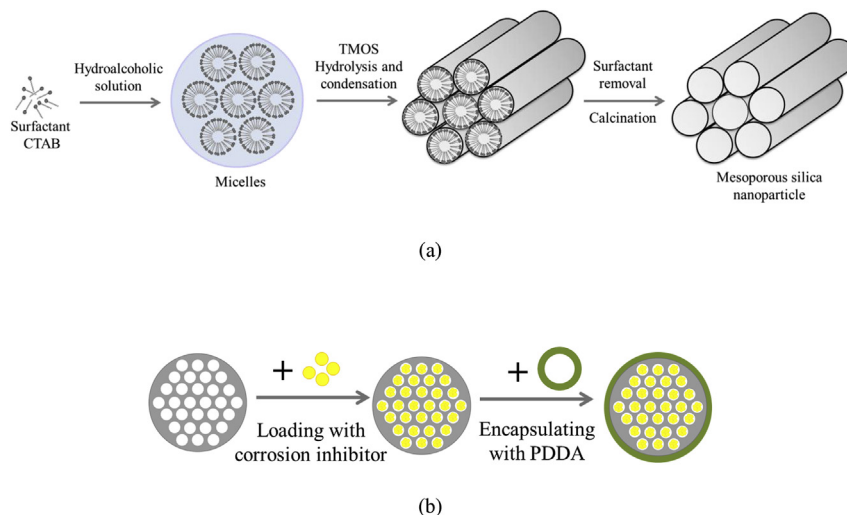
Mesoporous silica nanocontainers were synthesised, loaded with corrosion inhibitors and encapsulated following the diagram presented in Fig. 1 and as described in more detail below.

### 2.1. Synthesis of monodisperse mesoporous silica nanoparticles

Mesoporous silica spheres have been synthesised following the route described by Yamada and Yano [31]. In a typical synthesis, 0.84 g of *n*-dodecyltrimethylammonium bromide (C<sub>12</sub>TMABr) as a surfactant and 1.50 ml of 1 M sodium hydroxide solution were dissolved in 200 g of ethylene glycol/water (25/75 = w/w) solution. Then, 0.92 g of tetramethoxysilane (TMOS) was added to the solution with vigorous stirring at 20 °C. Following the addition of TMOS the clear solution suddenly turned opaque, resulting in a white precipitate. After 8 h of continuous stirring the mixture was aged overnight. The solution was filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (Durapore, Millipore, 0.10 μm pore size). After filtration the resulting white residue was washed with distilled water at least three times, dried at 45 °C for 2 h, and finally calcined in air at 550 °C for 6 h to remove the organic species.

### 2.2. Loading of the mesoporous nanoparticles with corrosion inhibitors

The synthesised mesoporous silica nanoparticles were then loaded with two different corrosion inhibitors: sodium



**Fig. 1.** Synthesis of mesoporous silica nanoparticles (a), loading with corrosion inhibitor and encapsulation with poly-diallyldimethylammonium chloride (PDDA) polyelectrolyte layer (b).

phosphomolybdate and zinc chromate. The latter was considered only as a reference for comparison of pH-dependent release. Loading was achieved by adding 1 g of the synthesised mesoporous silica to aqueous solutions of 0.01 M  $\text{Mo}_{12}\text{Na}_3\text{O}_{40}\text{P}$  (99%, Sigma-Aldrich) or 0.1 M  $\text{ZnCrO}_4$  (99%, Sigma-Aldrich). According to previous experience, the pH of the sodium phosphomolybdate and zinc chromate solutions was adjusted to 2.3 and 1.0 respectively in order to facilitate loading [15,32]. The suspensions were kept under continuous stirring for 8 h and then filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (Durapore, Millipore, 0.10  $\mu\text{m}$  pore size).

### 2.3. Encapsulation of the loaded nanoparticles

The loaded mesoporous silica nanoparticles were encapsulated by application of a positively charged poly-diallyldimethylammonium chloride (PDDA) polyelectrolyte layer. Being a strong polycation, PDDA is fully dissociated irrespective of the pH and thus bonds spontaneously to negatively charged surfaces, like  $\text{SiO}_2$ , with dissociated  $\text{OH}^-$  groups [33]. To this end, 0.75 g of PDDA was added to 25 ml of 0.5 M NaCl solution and stirred for 15 min. On the other hand, 0.35 g of loaded nanoparticles were initially added to 25 mL of 0.5 M NaCl and then incorporated into the PDDA solution. The resultant nanoparticles were filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (0.10  $\mu\text{m}$  pore size), washed with deionised water, and dried at 45 °C for 2 h.

### 2.4. Characterisation study

The mesoporous silica nanoparticles were observed and analysed at different stages (as-synthesised, after calcination, loaded, and loaded/encapsulated) by means of a field emission scanning electron microscope with an Oxford Inca energy dispersion microanalysis system (FE-SEM/EDS, Hitachi S4800) and by means of a transmission electron microscope also equipped with an energy dispersion microanalysis system (TEM/EDS, Philips Tecnai 20T). Before observation, the particles were dispersed in acetone in an ultrasonic bath for 5 min and then placed on an iron grid in the case of SEM and a copper grid in the case of TEM.

The specific surface area, average pore diameter and pore volume were obtained from  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms at 77 K (Micromeritics TRISTAR 3000). The specific surface area was calculated from the adsorption data in the low pressure range

( $0.05 \leq P/P^0 \leq 0.2$ ) using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The average pore diameter and pore volume were determined from the  $\text{N}_2$  adsorption branch by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method, defining the thickness of the adsorbed  $\text{N}_2$  layer by means of the Harkins and Jura equation.

The zeta potential ( $\zeta$ -potential) of all the silica nanoparticles produced (as-synthesised, after calcination, loaded, and loaded/encapsulated) was measured in deionised water in triplicate with a Zetasizer nanoZ (Malvern Instruments Ltd) at 25 °C using the Smoluchowski approximation. The concentration used was 10 mg silica/50 ml deionised water. Each value was obtained as an average from three runs of the instrument with at least 10 measurements.

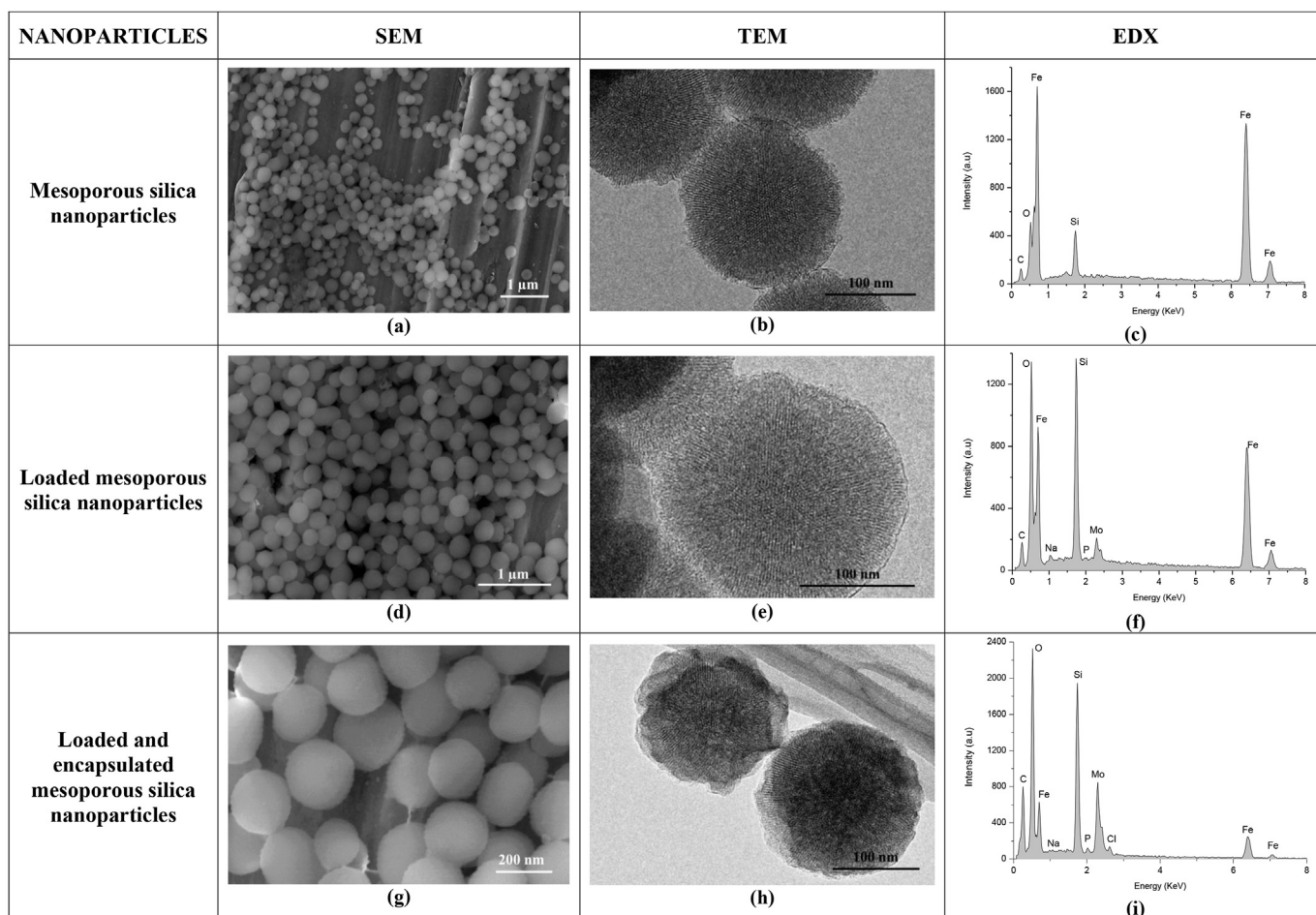
### 2.5. Evaluation of pH-dependent corrosion inhibitor release

50 mg of loaded or loaded/encapsulated mesoporous silica nanoparticles were added to 25 ml of aqueous solution at different pH values in the range 1–13. Seven different pH values were considered: 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0 and 13.0. The suspensions were kept under continuous stirring for 30 min and then filtered in a vacuum assembly with a filter membrane (Durapore, Millipore, 0.10  $\mu\text{m}$  pore size). The Cr, Mo and P ion content in the aqueous extract was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, Perkin Elmer 4300 DV).

## 3. Results and discussion

Fig. 2 presents the images obtained by SEM, TEM and EDS analysis of the mesoporous silica particles after calcination (Fig. 2a, b and c), after loading with sodium phosphomolybdate (Fig. 2d, e and f), and after loading and encapsulation (Fig. 2g, h and i), respectively. Fig. 2a and b confirm that the synthesis route followed has produced the intended nanoparticles with a spherical morphology, fairly homogenous distribution in terms of diameter (approximately 150–200 nm), and a homogenous hexagonal pore network with a pore diameter of less than 3 nm. The presence of Fe in the EDS analysis (Fig. 2c) is due to the use of carbon steel as the substrate for nanoparticle deposition. Thus, the viability of the synthesised nanoparticles to act as nanocontainers for species active against corrosion is confirmed.

As can be seen in Fig. 2d and e, incorporation of the corrosion inhibitor does not cause any significant change to the particle



**Fig. 2.** SEM (a), TEM (b) and EDS analysis (c) of the mesoporous silica nanoparticles after calcination. SEM (d), TEM (e) and EDS analysis (f) of the mesoporous silica nanoparticles after loading with sodium phosphomolybdate. SEM (g), TEM (h) and EDS analysis (i) of the mesoporous silica nanoparticles after loading and encapsulation.

morphology. The presence of Mo, P and Na confirms the satisfactory incorporation of the phosphomolybdate in the mesoporous silica structure (Fig. 2f).

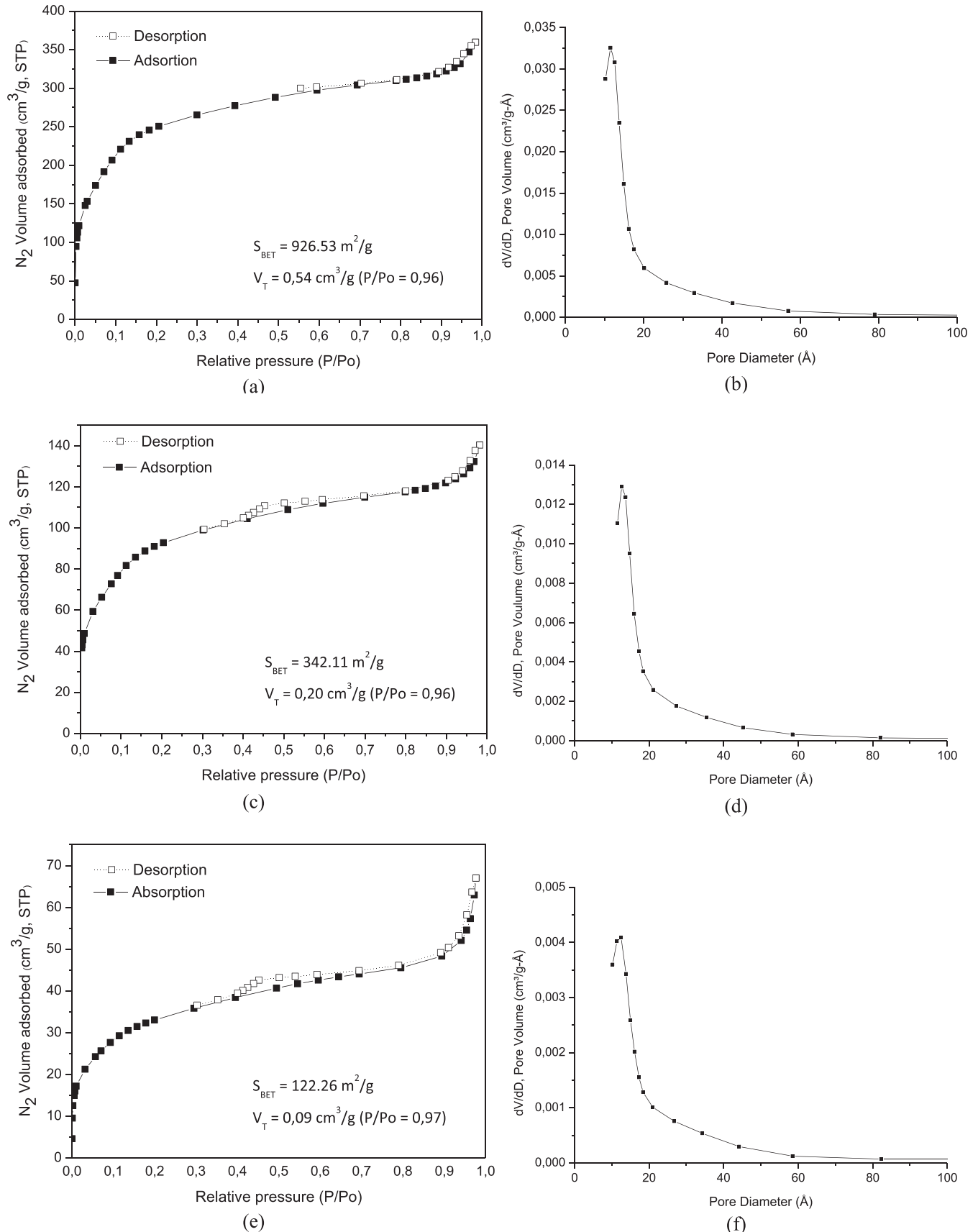
Finally, as can be seen in the TEM image (Fig. 2h), the presence of an external capsule of 5–15 nm in thickness coating the mesoporous silica nucleus can be intuited. The presence of Cl, P, Mo in the EDS analysis (Fig. 2i) confirms satisfactory encapsulation with PDDA, in one single step, of the mesoporous silica nanoparticles previously loaded with corrosion inhibitor, which remains in the interior of the mesoporous structure after deposition of the polymer capsule.

The  $N_2$  adsorption-desorption isotherm and pore size distribution of the mesoporous silica nanoparticles prior to the loading stage are presented in Fig. 3a and b, respectively. Fig. 3c and d shows the  $N_2$  adsorption-desorption isotherm and pore size distribution obtained after loading with sodium phosphomolybdate, and Fig. 3e and f displays the  $N_2$  adsorption-desorption isotherm and pore size distribution after encapsulation with PDDA. As was expected, the isotherms are seen to be type IV with a type H2 hysteresis cycle, characteristic of mesoporous materials. Table 1 shows the specific surface area obtained by the BET method and the pore volume and average pore diameter obtained by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method for the silica nanoparticles at each different stage. It is seen that after loading with the corrosion inhibitor both the BET specific surface area and the pore volume are

approximately 65% smaller. Therefore, BJH analysis confirms the effective loading of the nanocontainers, as previously indicated by the presence of P and Mo in the EDS analysis carried out both by SEM and TEM. On the other hand, deposition of the PDDA capsule leads to a further reduction of about 65% in the specific surface area and 55% in the pore volume, confirming the correct encapsulation of the loaded nanocontainers.

The average zeta potential ( $\zeta$ -potential) values of the silica nanoparticles at each different stage are displayed in Fig. 4. As can be seen, the mesoporous silica nanoparticles present a negative zeta potential (−41.4 mV). Incorporation of the corrosion inhibitor causes only a slight decrease in the zeta potential value up to (−53.4 mV), which remains negative. However, application of the PDDA capsule leads to a drastic change in the zeta potential value (+51.4 mV). As expected, the presence of a single layer of adsorbed positively charged PDDA on the mesoporous silica nanoparticles causes a reversal in  $\zeta$ -potential to positive values, again confirming the presence of this capsule and thus the correct encapsulation of the inhibitor inside the mesoporous nanoparticle structure.

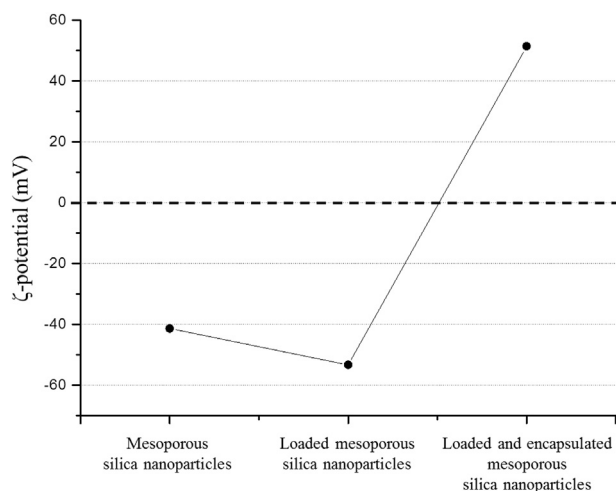
Fig. 5 presents the results of the comparative study of inhibitor release as a function of pH for the cases of zinc chromate (Fig. 5a) and sodium phosphomolybdate (Fig. 5b and c) in the presence and absence of the PDDA capsule. As can be seen, in both cases the presence of the PDDA capsule almost completely prevents inhibitor release in the pH 3–9 range. However, as expected, at pH < 3 there



**Fig. 3.** N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of the mesoporous silica nanoparticles prior to the loading stage. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm (c) and pore size distribution (d) of the mesoporous silica nanoparticles after loading with sodium phosphomolybdate. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm (e) and pore size distribution (f) of the mesoporous silica nanoparticles after encapsulation with PDDA.

**Table 1**Specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), pore volume (Vp) and average pore diameter ( $\emptyset p$ ) of the nanoparticles at the different stages.

Nanoparticles	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	$\emptyset p$ (nm)
Mesoporous silica nanoparticles	926.53	0.54	2.1
Loaded mesoporous silica nanoparticles	342.11	0.20	2.3
Loaded and encapsulated mesoporous silica nanoparticles	122.26	0.09	2.6

**Fig. 4.** Average  $\zeta$ -potential values of the mesoporous silica nanoparticles at each different stage.

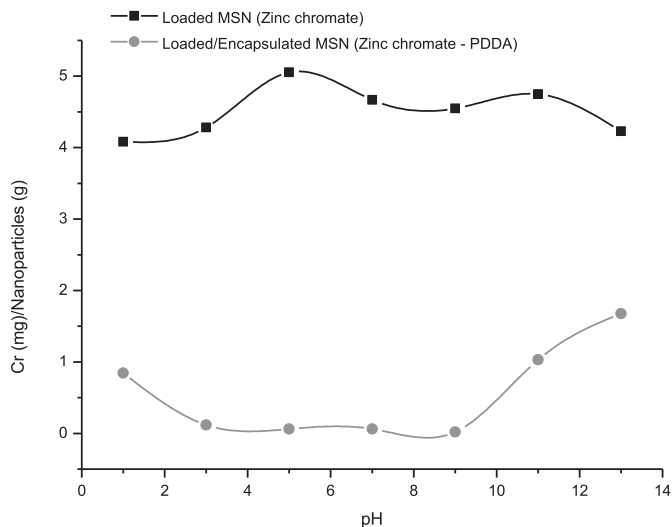
is a slight increase in inhibitor release, and at  $\text{pH} > 9$  there is a progressive rise in the amount of ions released, as was intended, whereby at  $\text{pH} = 13$  it may be considered that the amount of ions released is equal to the total amount of inhibitor loaded into the nanoparticles, since neither the PDDA capsule nor the silica itself is stable at such alkaline values and complete release takes place. These results agree with the literature on this subject, where Sukhorukov et al. reported that the polyelectrolyte capsule is usually permeable at low  $\text{pH} (<3)$  or high ionic strength, whereas it is in a “closed” state in a certain  $\text{pH}$  range [34]. In general, quaternary ammonium compounds are known to be relatively stable to  $\text{pH}$  changes. This is because they have no protons to yield and are not affected by  $\text{OH}^-$  ions up to a certain concentration, and therefore they remain permanently charged regardless of the background electrolyte  $\text{pH}$  [35]. Hence these coatings exhibit little variation in electroosmotic flow with  $\text{pH}$  and can be operated over a wide  $\text{pH}$  range [36]. However, the literature suggests that adsorbed quaternaryamine-based polymers like PDDA do not form stable coatings under high alkaline conditions. For instance, a drifting electroosmotic flow was observed at  $\text{pH} > 8$  for PDDA monolayer coatings [37,38]. Indeed, a single layer of PDDA can be removed by a 1 M NaOH rinse [39]. At extremely high  $\text{pH}$  values the quaternary ion may form a hydroxide that can undergo an E2 Hofmann elimination reaction [40]. On the other hand, as Pei and Lucy suggest, the reason is that quaternary amines within these polycations exhibit dual modes of degradation: slow conversion to tertiary amines in alkaline solutions but also an accelerated conversion to tertiary amines when adsorbed on silica [41]. Under alkaline conditions these tertiary amines deprotonate, resulting in a lower cationic surface charge and desorption of the polymer from the silica surface. The total thickness of the capsule decreases gradually from  $\text{pH} 9$  to 11 and then rapidly at  $\text{pH} = 12$ . The film is almost completely disintegrated at  $\text{pH} \geq 13$ .

However, comparison of Fig. 5a–c shows that the greatest differences in the release of the two inhibitors as a function of  $\text{pH}$  take

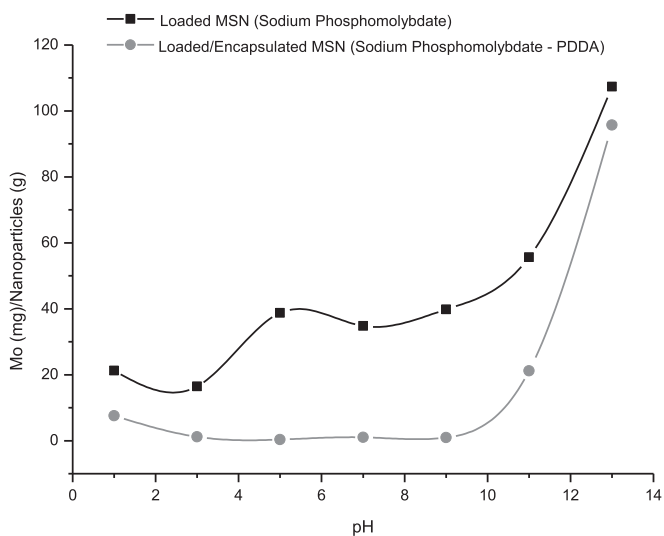
place in the absence of a PDDA capsule. This is a very interesting and novel result which confirms the attainment of one of the main objectives of this study, namely to determine whether sodium phosphomolybdate loaded into mesoporous silica nanoparticles can offer controlled release as a function of  $\text{pH}$  even in the absence of an external capsule. As can be seen, in the case of the chromate, the amount of inhibitor released in the absence of an outer capsule is very similar throughout the  $\text{pH}$  range, with complete release of all the loaded inhibitor occurring irrespective of the average external  $\text{pH}$ . However, in the case of phosphomolybdate, and as can be seen in Fig. 5b and c, although a certain release takes place throughout the  $\text{pH}$  range, this rises very significantly above  $\text{pH} 11$ . Under the acidic loading conditions, the quite large  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  is present and incorporated but above a certain  $\text{pH}$  (4–5) this species decomposes and molybdates and phosphates have to be considered [30]. The release curves of both Mo and P in the presence and absence of the capsule show almost parallel behaviour. The explanation for this is that the  $\text{pH}$  of the solution strongly influences the molybdenum and phosphorous species present. Only tetrahedral  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  anion is present in solutions at  $\text{pH}$  equal to or above 6–7. As the  $\text{pH}$  drops, polymerisation condensation occurs, yielding the heptamolybdate ion  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  at  $\text{pH} 5$ –6 and the octamolybdate ion  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$  at  $\text{pH} 3$ –5. Both ions are built up from linked  $\text{MoO}_6$  octahedra. This polymerisation process may be responsible for avoiding the mass release of the inhibitor into the environment in the  $\text{pH} 3$ –9 range. However, at  $\text{pH}$  below 2.5, smaller complex cations such as  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  and others are formed, and the cations become the predominant form at  $\text{pH}$  below 1. The size and solubility of the ions formed at  $\text{pH} < 3$  could explain the slight increase in inhibitor release in this  $\text{pH}$  range. In the case of phosphates,  $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ ,  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  and  $[\text{PO}_4]^{3-}$  are the predominant species in the  $\text{pH}$  ranges 2–7, 7–12 and above 12 respectively. As can be observed, a slight increase in P release is observed at  $\text{pH} 9$  but a significant increase is observed above  $\text{pH} 11$  where only  $[\text{HPO}_4]^{2-}$  and  $[\text{PO}_4]^{3-}$  are present. On the other hand, above  $\text{pH} 9$  the significant increase in the release rate of both, Mo and P, especially for  $\text{pH} 11$  and  $\text{pH} 13$ , where complete release of all the loaded inhibitor takes place, is due also to the instability of the silica at such alkaline values and thus the complete dissolution of the container.

#### 4. Conclusions

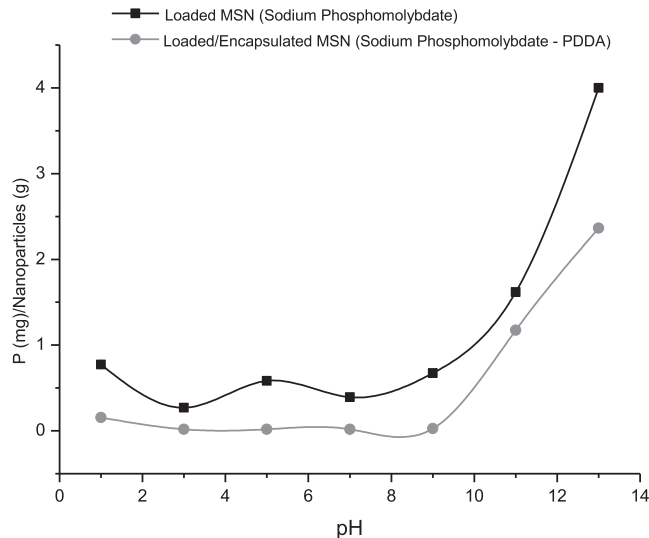
- Homogeneous mesoporous silica nanoparticles have been successfully synthesised, loaded with sodium phosphomolybdate as an environmentally friendly corrosion inhibitor, and encapsulated by the application of a positively charged PDDA polyelectrolyte.
- It has been verified that the presence of the PDDA capsule assures controlled inhibitor release as a function of  $\text{pH}$ , almost completely preventing release in the  $\text{pH} 3$ –9 range, allowing a progressive increase in the amount released at  $\text{pH} > 9$ , and achieving complete release at  $\text{pH} = 13$ , given that neither the PDDA capsule nor the silica itself is stable at such alkaline values.
- The polymerisation processes experienced by molybdenum species and the different phosphate ions present as a function of  $\text{pH}$  also prevent their release into the environment in the



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Inhibitor release as a function of pH for the cases of zinc chromate (a) and sodium phosphomolybdate (b) and (c) for Mo and P respectively.

absence of an outer capsule in the pH 3–9 range. In a similar way to the encapsulated particles, at pH > 9 there is a progressive increase in the amount released, with complete release occurring at pH = 13. Therefore, very similar behaviour with controlled release as a function of pH is achieved without the need to carry out the encapsulation stage. This is an important advantage for up-scaling and future industrial application.

#### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support for this work from the Ministry of Economy and Competitiveness of Spain (MAT 2011-28178 and MAT 2014-59752R).

#### References

- [1] M.F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.* 258 (2014) 17–37.
- [2] D.G. Shchukin, D.O. Grigoriev, H. Möhwald, *Soft Matter* 6 (2010) 720–725.
- [3] D. Crepsy, K. Landfester, J. Fickert, M. Rohwerder, *Adv. Polym. Sci.* 273 (2016) 219–245.
- [4] S.R. White, N.R. Sottos, P.H. Geubelle, J.S. Moore, M.R. Kessler, S.R. Sriram, E.N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* 409 (2001) 794–797.
- [5] S.A. Kapole, B.A. Bhanvase, D.V. Pinjari, R.D. Kulkarni, U.D. Patil, P.R. Gogate, S.H. Sonawane, A.B. Pandit, *Compos. Interfaces* 21 (2014) 469–486.
- [6] C.J. Hansen, W. Wu, K.S. Toohey, N.R. Sottos, S.R. White, J.A. Lewis, *Adv. Mater* 21 (2009) 4143–4147.
- [7] M.L. Zheludkevich, S.K. Poznyak, L.M. Rodrigues, D. Raps, T. Hack, L.F. Dick, T. Nunes, M.G.S. Ferreira, *Corros. Sci.* 52 (2010) 602–611.
- [8] D.G. Shchukin, H. Möhwald, *Small* 3 (2007) 926–943.
- [9] D.V. Andreeva, D. Fix, H. Möhwald, D.G. Shchukin, *Adv. Mater* 20 (2008) 2789–2794.

- [10] A. Joshi, E. Abdullayev, A. Vasiliev, O. Volkova, Y. Lvov, *Langmuir* 29 (2013) 7439–7448.
- [11] H. Choi, Y.K. Song, K.Y. Kim, J.M. Park, *Surf. Coat. Tech.* 206 (2012) 2354–2362.
- [12] T. Chen, J. Fu, *Nanotechnology* 23 (23) (2012) n. 235605.
- [13] M. Stempniewicz, M. Rohwerder, F. Marlow, *Chem. Phys. Chem.* 8 (2007) 188–194.
- [14] A. Kumara, L.D. Stephenson, J.N. Murray, *Prog. Org. Coat.* 55 (2006) 244–253.
- [15] M. Walczak, *Release Studies on Mesoporous Microcapsules for New Corrosion Protection Systems*, Ph.D. thesis, Ruhr-University, Bochum, Germany, 2007.
- [16] R.K. Iller, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*, Wiley, 1979.
- [17] B.G. Trewyn, I.I. Slowing, S. Giri, H.-T. Chen, V.S.-Y. Lin, *Accounts Chem. Res.* 40 (2007) 846–853.
- [18] J.M. Rosenholm, C. Sahlgren, M. Lindén, *Nanoscale* 2 (2010) 1870–1883.
- [19] L. Minati, V. Antonini, M. Dalla Serra, G. Speranza, F. Enrichi, P. Riello, *Micropor. Mesopor. Mat.* 180 (2013) 86–91.
- [20] F.B. Zanardi, I.A. Barbosa, P.C. De Sousa Filho, L.D. Zanatta, D.L. Da Silva, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *Micropor. Mesopor. Mat.* 219 (2016) 161–171.
- [21] A. Popat, S.B. Hartono, F. Stahr, J. Liu, S.Z. Qiao, G.Q. Lu, *Nanoscale* 3 (2011) 2801–2818.
- [22] E. Pérez-Esteve, M. Ruiz-Rico, C. De La Torre, E. Llorca, F. Sancenón, M.D. Marcos, P. Amorós, C. Guillem, R. Martínez-Máñez, J.M. Barat, *Micropor. Mesopor. Mat.* 230 (2016) 196–207.
- [23] D. Borisova, H. Möhwald, D.G. Shchukin, *ACS Nano* 5 (2011) 1939–1946.
- [24] M.J. Hollamby, D. Fix, I. Dönch, D. Borisova, H. Möhwald, D. Shchukin, *Adv. Mater* 23 (2011) 1361–1365.
- [25] J.M. Falcón, L.M. Otubo, I.V. Aoki, *Surf. Coat. Tech.* 303 (Part B) (2016) 319–329.
- [26] E.V. Skorb, D. Fix, D.V. Andreeva, H. Möhwald, D.G. Shchukin, *Adv. Funct. Mater* 19 (2009) 2373–2379.
- [27] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.* 18 (1978) 39–51.
- [28] V. Brusic, M.A. Frisch, B.N. Eldridge, F.P. Novak, F.B. Kaufman, B.M. Rush, G.S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2253–2259.
- [29] J.M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J.L. Polo, S. Miguel, *Corros. Sci.* 45 (2002) 427–449.
- [30] G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich, H.-J. Adler, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3216–3233.
- [31] Y. Yamada, K. Yano, *Micropor. Mesopor. Mat.* 93 (2006) 190–198.
- [32] C. Zea, R. Barranco-García, B. Chico, I. Díaz, M. Morcillo, D. de la Fuente, *Int. J. Corros.* 2015 (2015) 426397.
- [33] F.J. Mangravite, *Synthesis and properties of polymers used in water treatment*, in: *Proc. AWWA Sunday Seminar, Use of Organic Polyelectrolytes in Water Treatment*, AWWA, Denver, CO, 1983.
- [34] G.B. Sukhorukov, A.A. Antipov, A. Voigt, E. Donath, H. Möhwald, *Macromol. Rapid Commun.* 22 (2001) 44–46.
- [35] J.T. Smith, Z. El Rassi, *Electrophoresis* 14 (1993) 396–406.
- [36] Q.C. Liu, F.M. Lin, R.A. Hartwick, *J. Chromatogr. Sci.* 35 (1997) 126–130.
- [37] R. Nehme, C. Perrin, H. Cottet, M.D. Blanchin, H. Fabre, *Electrophoresis* 29 (2008) 3013–3023.
- [38] Y. Wang, P.L. Dubin, *Anal. Chem.* 71 (1999) 3463–3468.
- [39] R. Nehme, C. Perrin, H. Cottet, M.D. Blanchin, H. Fabre, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 3537–3544.
- [40] A.C. Cope, E.R. Trumbull, in: A.C. Cope (Ed.), *Olefins from Amines: the Hofmann Elimination Reaction and Amine Oxide Pyrolysis*, Organic Reactions, John Wiley & Sons, New York, 2011, pp. 317–493.
- [41] L. Pei, C.A. Lucy, *J. Chromatogr. A* 1365 (2014) 226–233.

**ARTÍCULO V**


*“Synthesis and characterization of hollow mesoporous silica nanoparticles  
for smart corrosion protection.”*





Article

# Synthesis and Characterization of Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles for Smart Corrosion Protection

Cristina Zea<sup>1</sup>, Jenifer Alcántara<sup>1</sup>, Rosa Barranco-García<sup>1,2</sup>, Manuel Morcillo<sup>1</sup>  and Daniel de la Fuente<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> National Centre for Metallurgical Research (CENIM/CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain; czea@cenim.csic.es (C.Z.); j.alcantara@cenim.csic.es (J.A.); rbarranco@ictp.csic.es (R.B.-G.); morcillo@cenim.csic.es (M.M.)

<sup>2</sup> Institute of Polymer Science and Technology (ICTP/CSIC), C/Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid, Spain

\* Correspondence: delafuente@cenim.csic.es; Tel.: +34-915-538-900

Received: 13 June 2018; Accepted: 27 June 2018; Published: 28 June 2018



**Abstract:** Different approaches have been considered for the development of smart anticorrosive coatings by the incorporation of nanocontainers loaded with corrosion inhibitors into the protective layer. Nanocontainers are designed to allow a controlled release of the inhibitor in response to an external stimulus, thus, achieving more efficient and more economical use of the active component. In this case, a pH change is a very interesting stimulus to trigger the release because corrosion processes cause local pH changes. To this end, a special focus has been placed on the use of mesoporous silica nanoparticles (MSN) as nanocontainers due to their interesting characteristics, such as larger surface area, versatile functionalisation, stability, etc. However, the use of hollow mesoporous silica nanoparticles (HMSN), with a large central hole combined with an external mesoporous silica shell, offers an additional advantage due to the higher loading capacity. In the present work, HMSN have been efficiently synthesised, loaded with sodium phosphomolybdate, as a non-toxic alternative to the use of chromates, and encapsulated by a layer of an oppositely charged polyelectrolyte, poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). The morphology and textural properties of the produced nanocapsules have been studied by different techniques (SEM/EDS, TEM/EDS, Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis method,  $\zeta$ -potential). Finally, the releasing capacity and corrosion protection at different pH values have been studied, confirming the smart behaviour of the encapsulated loaded HMSN.

**Keywords:** hollow mesoporous silica nanoparticles (HMSN); smart release; corrosion protection; anticorrosive coatings; phosphomolybdate

## 1. Introduction

Conventional anticorrosive organic coatings are mainly based on the incorporation of corrosion inhibitors, which are continuously released to protect metallic substrates. This constant leaching notably reduces the protection lifetime. In addition, anticorrosive coatings have been traditionally based on the use of Cr (VI) compounds as corrosion inhibitors [1]. However, it is known that chromates are highly toxic to both the environment and human health due to their carcinogenic effects [2]. For that reason, special attention is being paid nowadays to the development of new smart anticorrosive coating systems, with an improved efficiency that simultaneously increases the lifetime of the coating and reduces its impact on the environment. The improved efficiency is based on acting upon demand in the affected area in response to an external stimulus associated to coating damage (pH change, redox reactions, mechanical damage, etc.) [3–7].

In this sense, one of the most interesting studied approaches is to load active compounds into nanocontainers and then to incorporate them into the coating matrix [8]. A variety of different nanocapsules has been considered for meeting this objective: Ion-exchange pigments based on Layered Double Hydroxides (LDH) [9–11], polyelectrolytes shells [12–14], nano- and microcapsules of different size, morphology, and composition (polymers, tubes, clays, inorganic compounds as silica, zirconia, titanium dioxide, etc.) [15–19]. However, among all types of nanocontainers, special focus has been centred on mesoporous silica nanoparticles (MSN) due to their high loading capacity, large surface area, stability, biocompatibility, controllable pore diameter, and easy surface functionalization based on the presence of Si-OH groups [20–27].

Alternatively, the use of hollow mesoporous silica nanoparticles (HMSN), with a large central hole and an external mesoporous silica shell, offers additional advantages due to the higher loading capacity, lower density, and larger specific area. Moreover, HMSN have been demonstrated to be very useful in many applications, such as enzyme encapsulation [28], drug transport and delivery [29], storage of volatile substances [30], light-emitting [31], etc. However, they have not been extensively studied as corrosion inhibitor nanocarriers, and only few studies have been carried out on it [32–34].

Zhao et al. synthesized HMSN with magnesium hydroxide precipitate in the shells, loading them with benzotriazole (BTA) as the corrosion inhibitor for aluminium substrates. They confirmed the release of BTA in acidic conditions and a good anticorrosive protection for aluminium [32].

Chen et al. also synthesized HMSN loaded with BTA as the corrosion inhibitor, achieving a pH-sensitive behaviour by installing nanovalves based on supramolecular complexes stalks. A sol-gel coating doped with both types of pH reactive nanocapsules showed a certain corrosion protection of AA2024 aluminium alloy substrate [33].

Similarly, Fu et al. loaded HMSN with caffeine molecules and installed bistable pseudorotaxanes as supramolecular nanovalves on the external surface of HMSN. The smart nanocontainers encapsulate caffeine molecules at a neutral pH and release the molecules either under acidic or alkaline conditions. A delay on the penetration rate of corrosive species and a successful repair of the damaged aluminium oxide layer were observed [34].

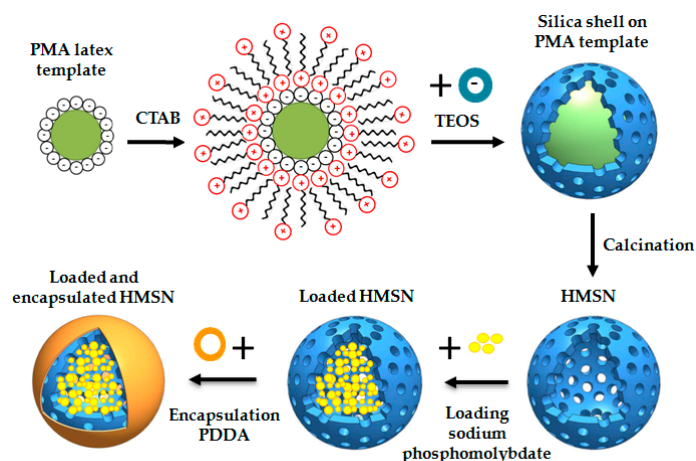
However, synthesis of the previously mentioned functionalised HMSN is complex and makes these methods difficult to up-scale and to apply in practice in the coatings industry. On the other hand, the use of BTA or caffeine molecules can offer acceptable results for the protection of aluminium or copper substrates, but they cannot be considered a real useful alternative to chromates for carbon steel protection [35–37].

To overcome these restrictions, in the present work, sodium phosphomolybdate, a non-toxic compound with very good anticorrosive behaviour for carbon steel protection [38], has been loaded into HMSN. To achieve a pH-responsive release, loaded HMSN have been encapsulated by a simple deposition of one layer of an oppositely charged polyelectrolyte, in our case poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). The morphology and textural properties of the produced HMSN have been studied by: Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS), Transmission Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (TEM/EDS), N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms, and zeta potential ( $\zeta$ -potential) measurements. Regarding the smart anticorrosive behaviour as a function of pH, the releasing capacity, as well as the polarization resistance, of the steel substrates exposed to aggressive solutions in the presence of smart nanocontainers has been studied.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Synthesis, Loading with Inhibitor, and Encapsulation of HMSN

HMSN have been synthesised according to the methodology defined by Ge et al. [39]. A scheme of the process is shown in Figure 1.



**Figure 1.** Synthesis of HMSN, loading with sodium phosphomolybdate and deposition of an external PDDA layer.

According to the methodology described by Agrawal et al., Polystyrene-methyl acrylic (PMA) acid latex spheres were obtained by an emulsifier-free polymerization method [40]. These spheres will be used as core templates for HMSN. 50 mL of styrene and 5 mL of methyl-acrylic acid were added to 450 mL of deionized water and introduced into a 1000 mL two-necked flask. A mechanical stirrer, temperature controller, and  $N_2$  inlet were also mounted. Then,  $N_2$  was bubbled during 30 min to deoxygenate the mixture and the temperature was raised to 70 °C. When this temperature was reached and to initiate the polymerization,  $K_2S_2O_8$  (0.25 g in 10 mL of deionized water) solution was added. The polymerization process continued for 24 h and a steady dispersion of PMA in the water with ~10 wt % solid content was obtained. 50 mL of the previously obtained PMA dispersion was added to 150 mL of deionized water and kept under sonication for 5 min. Then, the pH of the solution was adjusted with ammonia aqueous solution (30 wt %) to pH = 10, and 20 mL of surfactant (5 wt % cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) was also added and stirred for 1 h. Finally, 8 mL of tetraethylorthosilicate (TEOS) was added and stirred for 4 h at 25 °C, keeping the suspension at that temperature overnight without stirring. A membrane with a 0.1  $\mu\text{m}$  pore size was used under vacuum to filter the obtained solution. The white powder retained in the filter was washed three times with deionized water. The white powder was calcinated to 550 °C at a heating rate of 1 °C $\cdot\text{min}^{-1}$  and kept at 550 °C for 4 h to get the desired structure with a central hole and an external mesoporous silica shell to serve as the smart nanocontainer.

After preparation of the empty HMSN as described above, the loading stage was carried out as follows: 500 mL of 0.01 M  $\text{Mo}_{12}\text{Na}_3\text{O}_{40}\text{P}$  solution was prepared and the pH was adjusted to 2.3. It is known that loading is improved at acidic pH values and the optimum value of 2.3 was established in previous studies [20,25]. Then, 1 g of the prepared empty HMSN was added and kept under continuous stirring for 8 hours. A filter membrane with a 0.1  $\mu\text{m}$  pore size was used under vacuum to filter the obtained solution. Finally, a layer of a positively charged PDDA polyelectrolyte was deposited on the external mesoporous silica shell by immersion of the loaded HMSN. To efficiently deposit polyelectrolytes on a surface, a high ionic strength is needed. Otherwise, an electrostatic barrier forms between the already adsorbed layers and the molecules from the bulk solution, hindering the deposition of new additional macromolecules and stopping, in that case, the adsorption. For that reason, NaCl or similar salts solutions are generally added for easy deposition of polyelectrolytes layers. Therefore, in our case, 0.75 g of PDDA were dissolved in 25 mL of 0.5 M NaCl solution. The mixture was kept under stirring for 15 min. Furthermore, 0.35 g of loaded HMSN was firstly added to 25 mL of 0.5 M NaCl and then incorporated into the PDDA solution. A membrane with a 0.1  $\mu\text{m}$  pore size was used under vacuum to filter the obtained solution. The retained HMSN, loaded and encapsulated with PDDA, were washed three times with deionized water. Finally, they were dried at 45 °C for 2 h.

## 2.2. Characterization Study

Both Scanning and Transmission Electron Microscopies with Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS and TEM/EDS) were used to observe and analyse the HMSN at the different stages: Core templates, before and after calcination, after loading, and after PDDA deposition. Hitachi S4800 (Hitachi, Tokyo, Japan) and Philips Tecnai 20T (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) were used for SEM and TEM observations, respectively. An Oxford Inca microanalysis system was coupled to both microscopes. Before observation, the particles were spread in acetone, kept under sonication for 5 min, and placed onto an iron or copper grid in the case of SEM and TEM, respectively.

N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms at 77 K were used to obtain the specific surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), average pore diameter ( $\bar{\phi}_p$ ), and pore volume ( $V_p$ ) at the different stages. The equipment used was a Micromeritics TRISTAR 3000 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method was used to calculate the  $S_{\text{BET}}$  from the adsorption data in the low pressure range ( $0.05 \leq P/P_0 \leq 0.2$ ). The average pore diameter and pore volume were determined from the N<sub>2</sub> adsorption branch by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method, defining the thickness of the adsorbed N<sub>2</sub> layer by means of the Harkins and Jura equation.

The zeta potential ( $\zeta$ -potential) was measured by a Zetasizer nanoZ (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK) at 25 °C with the Smoluchowski approximation. 10 mg of nanoparticles at each stage, before and after calcination, after loading, and after PDDA deposition, was dispersed in 50 mL of deionised water. To obtain the  $\zeta$ -potential average, three different sample dispersions were measured also by triplicate.

## 2.3. Evaluation of Inhibitor Release as a Function of pH

Fifty milligrams of loaded and encapsulated HMSN were added to 25 mL of deionized water at six pH values (1, 3, 5, 7, 9, and 13). The pH was adjusted by means of the addition of HCl or NaOH solution as applicable, and it was measured by a standard pH electrode (Crison 52 03). Before filtering, the samples were kept under continuous stirring for 30 min. Next, a membrane with a 0.1  $\mu\text{m}$  pore size was used under vacuum to filter the solutions. The aqueous extract was used to determine by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) the Mo content. The equipment used was a PerkinElmer 4300 DV (PerkinElmer, Waltham, MA, USA) after calibration with a standard Mo solution.

## 2.4. Evaluation of Smart Anticorrosive Behaviour

Polarization Resistance ( $R_p$ ) measurements were carried out in a classic three-electrode cell consisting of an Ag/AgCl reference electrode, a stainless steel counter electrode, and a carbon steel specimen as a working electrode in the horizontal position, with a working area of 6.16 cm<sup>2</sup>. The carbon steel working electrodes were ground with SiC papers to a 600-grit-finish and cleaned with ethanol in an ultrasonic bath for 5 min. After that, measurements were carried out at room temperature using a potentiostat/galvanostat (AutoLab EcoChemie PGSTAT30) (Metrohm AG, Herisau, Switzerland) equipped with NOVA 1.7 software. The scanning range was  $\pm 20$  mV vs. Open Circuit Potential (OCP) at a scanning rate of 0.5 mV/s. The electrolyte used was 10 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution without and with the addition of 2 mg/mL of loaded and encapsulated HMSN at four different pH values (7, 9, 11, and 13). Measurements were carried out after 30 min and 24 h of exposure to the electrolyte.

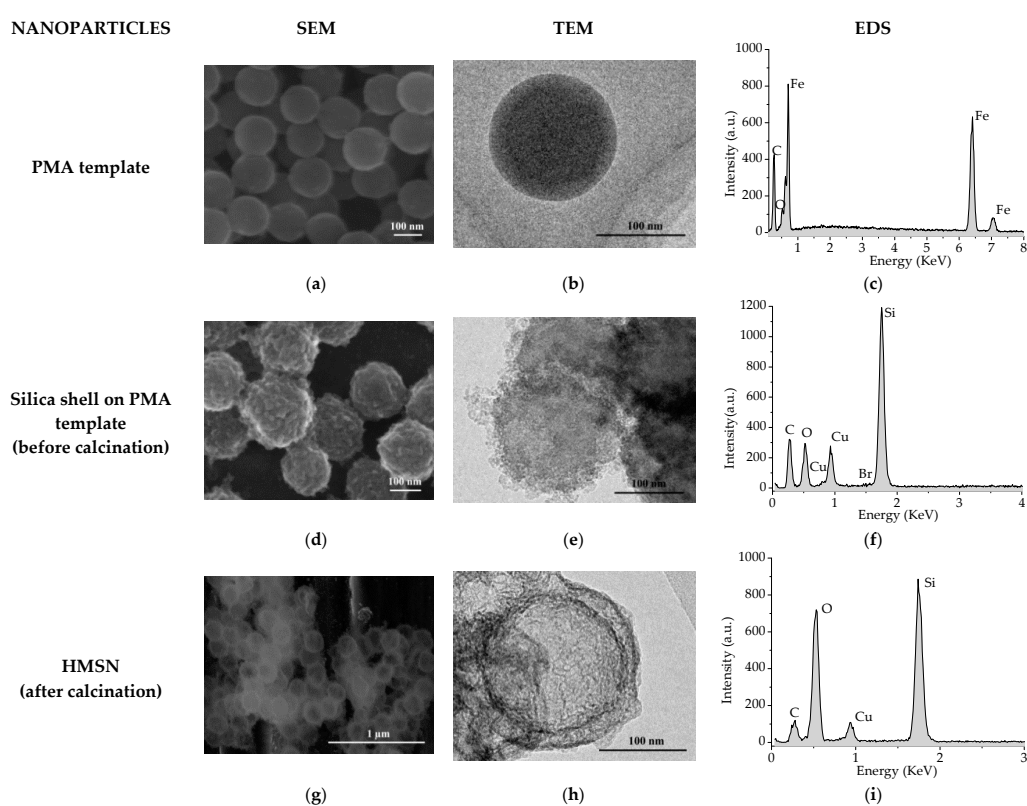
## 3. Results and Discussion

SEM, TEM, and EDS analysis of PMA templates are presented in Figure 2a–c, respectively. As can be seen in both the SEM and TEM images, PMA spheres to be used as core templates were effectively synthesised as monodisperse spherical nanoparticles with a diameter of around 150 nm. The presence

of Fe in the EDS analysis derives from the carbon steel sample used as the metallic substrate for HMSN deposition while the presence of C and O corresponds to PMA.

Figure 2d,e show the SEM and TEM images of the nanoparticles, respectively, before the calcination stage, but after the building-up of the silica shell on the PMA templates. Silica shell still containing the surfactant can be observed around the core templates and is confirmed by the detection of Si, O, and Br in the EDS analysis carried out (Figure 2f). In this case, the presence of Cu derives from the grid used for particle deposition.

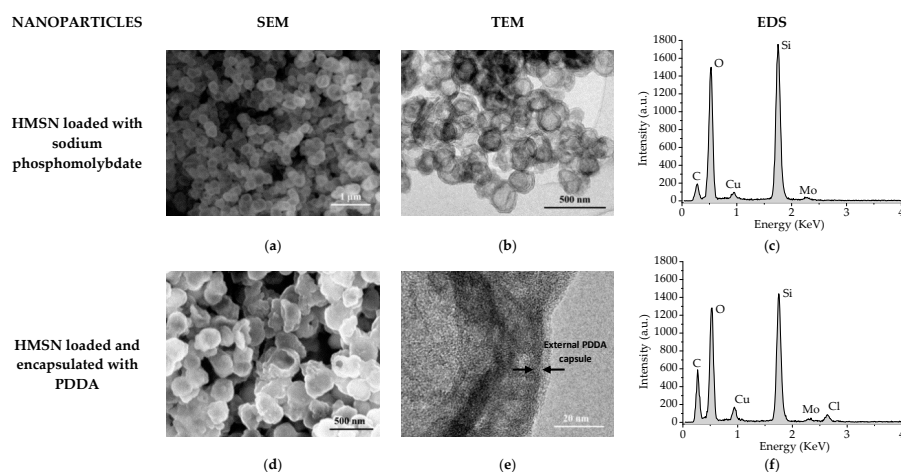
After calcination, a central cavity is formed due to removal of the core template, as well as an outer shell of mesoporous silica, formed because of the removal of the surfactant template. As can be seen on both the SEM and TEM images presented in Figure 2g,h, respectively, the existence of a hollow shell (150 nm in diameter) and a silica shell (25 nm thickness) has been confirmed. As a result, HMSN with a full diameter of around 200 nm have been successfully synthesised and could be, as expected, a feasible candidate to act as nanocontainers for corrosion inhibitors.



**Figure 2.** SEM and TEM images and EDS spectrums obtained: On PMA templates (a–c); on particles before calcination (d–f.); and after calcination (g–i), respectively.

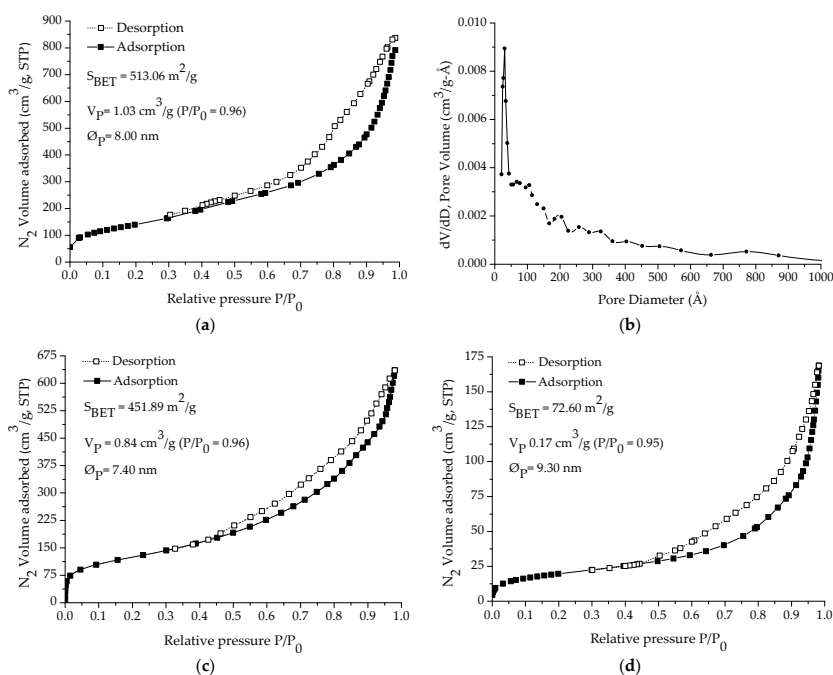
In Figure 3a–c, SEM, TEM, and EDS analysis of HMSN after loading with sodium phosphomolybdate are shown. As can be observed, the morphology of the HMSN does not show any relevant change after the loading stage. On the other hand, detection of Mo in the EDS spectrum indicates that the inhibitor has been successfully loaded into the HMSN structure.

SEM, TEM, and EDS analysis of HMSN after encapsulation with PDDA are presented in Figure 3d–f, respectively. As can be seen in the TEM image (Figure 3e), the presence of an external capsule, deposited on the silica shell, of 5–15 nm in thickness can be intuited. Additionally, the presence of Mo (Figure 3f) clearly indicates that phosphomolybdate remains inside the HMSN after the PDDA layer deposition stage.



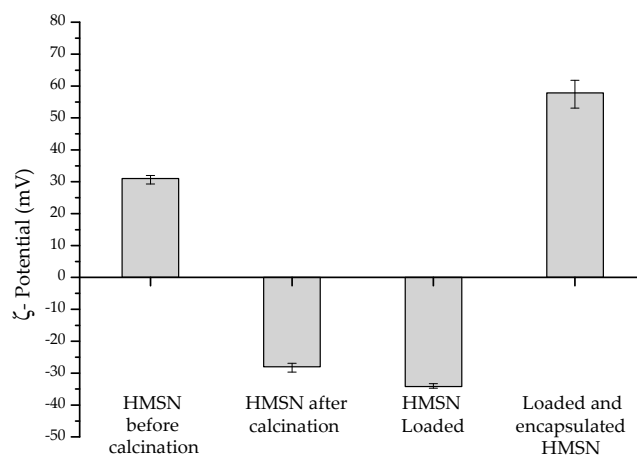
**Figure 3.** SEM, TEM, and EDS images and spectrums obtained on HMSN loaded with sodium phosphomolybdate before (a–c) and after encapsulation with PDPA (d–f).

The  $N_2$  adsorption-desorption isotherms obtained on HMSN after calcination, and after loading with the inhibitor and after encapsulation with PDPA, are presented in Figure 4a,c,d respectively. In addition, the pore size distribution obtained on HMSN after calcination is presented in Figure 4b. As expected, after calcination, the isotherms corresponded to type IV with a hysteresis cycle (type H2) above  $P/P_0 \sim 0.4$  and an asymptotic closure at that  $P/P_0$  value, which is characteristic of mesoporous materials. As can be seen, both  $S_{BET}$  and  $V_p$  decreased after the inhibitor loading stage. Then, as previously indicated by the presence of Mo in the EDS spectrums (Figure 3c,f), the BJH study validates the successful loading of HMSN with sodium phosphomolybdate. Finally, the presence of the external PDPA layer causes, as expected, a noteworthy additional reduction of both  $S_{BET}$  (86%) and  $V_p$  (83%), thus, confirming the successful encapsulation.



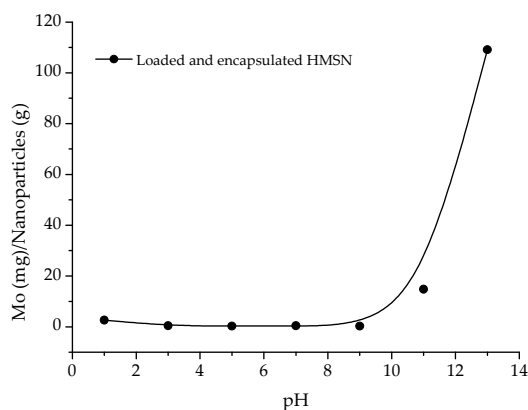
**Figure 4.**  $N_2$  adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of HMSN after calcination.  $N_2$  adsorption-desorption isotherms after loading with inhibitor (c) and after encapsulation with PDPA (d).  $S_{BET}$ : Specific surface area,  $V_p$ : Pore volume, and  $\phi_p$ : Pore diameter.

In Figure 5, the average  $\zeta$ -potential values of the HMSN at each different stage are presented. As can be observed, nanoparticles of the silica shell on the PMA template (before calcination) present a positive zeta potential (+31.0 mV) due to the still presence of the surfactant structure in the pores. However, after calcination and removal of both the surfactant molecules and core template, the  $\zeta$ -potential of the empty HMSN shifted to negative values (−28 mV). After loading the inhibitor, a minor decrease (up to −34.2 mV) was measured. In contrast, deposition of the PDDA layer led to a noteworthy change to positive values (+57.8 mV). Therefore, successful encapsulation of the active inhibitor inside the HMSN structure was confirmed, as well as the presence of the external PDDA layer deposited on the silica shell surface.



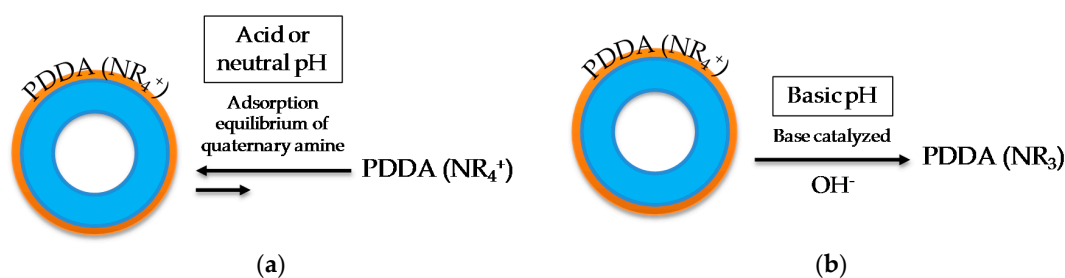
**Figure 5.**  $\zeta$ -Potential values of HMSN at each different stage.

Results of the inhibitor release as a function of the pH are presented in Figure 6. As can be observed, from pH 3 to pH 9 the inhibitor release is almost completely prevented. On the other hand, from pH = 9, a progressive increase of inhibitor discharge was observed. At pH = 13 it may be considered that the full amount of inhibitor loaded into the nanoparticles has been completely released. At this pH neither the PDDA layer nor the silica are stable. As release takes place under alkaline conditions, but loading is favoured under acidic ones, the reversibility of the process is strongly hindered, thus, allowing that, once released, the corrosion inhibitor can act in the affected area and the discharge is only stopped when the pH decreases sufficiently. Therefore, the smart release of the inhibitor from HMSN as a function of pH has been clearly confirmed.



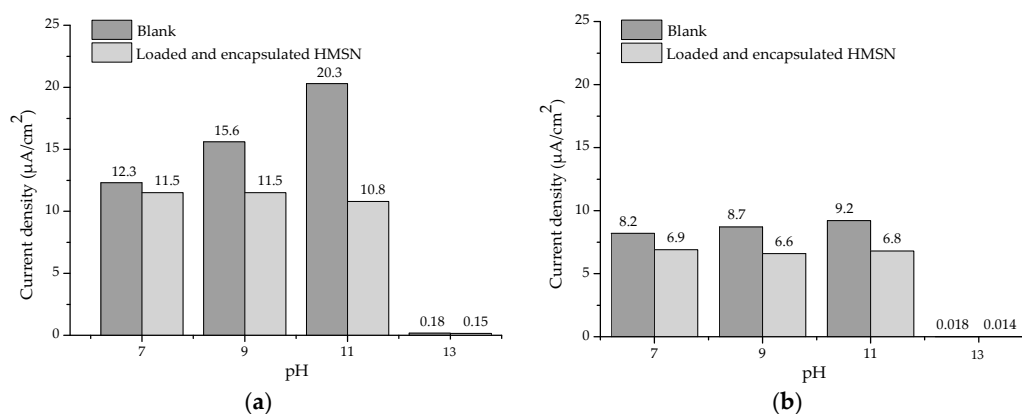
**Figure 6.** Inhibitor release as a function of pH.

These results agree with previous research on this topic. For example, Sukhorukov et al. reported that the PDDA layer is usually impermeable in a certain pH range [41]. Deposited PDDA layers have no  $H^+$  to yield and are not affected by  $OH^-$  ions in solution up to a certain concentration (Figure 7a). As a result, they stay charged regardless of the external pH and exhibit almost no variation in electroosmotic flow [42,43]. Nevertheless, quaternary amine-based layers, such as PDDA, are not stable under alkaline conditions, and a drifting electroosmotic flow has been verified at  $pH > 8$  [44–46]. At exceptionally alkaline pH values they may form a hydroxide that can undergo an E2 Hofmann elimination reaction (Figure 7b) [47].



**Figure 7.** Behaviour of deposited PDDA layers as a function of pH: (a) Acid or neutral pH and (b) basic pH.

Regarding the smart anticorrosive behaviour as a function of pH, the current densities obtained from Rp measurements performed on carbon steel substrates after 30 min and 24 h of exposure to an aggressive electrolyte (10 mM  $Na_2SO_4$  solution) at different pH values, without and with the addition of loaded and encapsulated HMSN are presented in Figure 8.



**Figure 8.** Current density as a function of pH obtained from Rp measurements: (a) After 30 min of exposure and (b) after 24 h of exposure.

As can be seen, after 30 min of exposure the presence of nanocontainers does not cause a significant reduction of the current density at pH 7. As explained before, at this pH value an almost closed state of the nanocontainers is expected. However, at pH 9, and especially at pH 11, a clear reduction by 26% and 47%, respectively, is observed due to the desirable release of the corrosion inhibitor. At pH 13, very low current densities were measured in both cases, as was expected, due to the passivity stage of carbon steel at this pH according to the Pourbaix diagram. Even after 24 h of exposure, a reduction by 24% and 26% at pH 9 and pH 11, respectively, was still measured, clearly indicating the beneficial effect and the smart anticorrosive protection of the developed HMSN loaded with phosphomolybdate and encapsulated by an external PDDA layer.

#### 4. Conclusions

Hollow mesoporous silica nanoparticles have been effectively synthesised, then loaded with sodium phosphomolybdate, as a non-toxic inhibitor alternative, and encapsulated by an external layer of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDDA). The presence of this external layer allows a pH-controlled release of the inhibitor, almost completely avoiding any discharge in the pH 3–9 range. Then, a progressive raise in the amount released at pH > 9 and a complete release at pH = 13 has been confirmed. The smart release of the corrosion inhibitor improves the anticorrosive protection of carbon steel substrates at a certain, basic pH. Therefore, the developed pH-dependent nanocapsules could be considered as a possible future alternative to the use of toxic chromates in anticorrosive organic coatings.

**Author Contributions:** C.Z., D.F. and R.B.-G. conceived and designed the experiments. C.Z., D.F., R.B.-G., J.A. and M.M. performed the experimental work. C.Z. and D.F. analyzed the data and wrote the paper.

**Funding:** This research was funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness grant numbers MAT 2011-28178, MAT 2014-59752R and RTC-2016-5015-5.

**Acknowledgments:** The authors acknowledge MINECO (Spain) for financial support (MAT 2011-28178, MAT 2014-59752R and RTC-2016-5015-5).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interest.

#### References

1. Almeida, E.; Santos, D.; Fragata, F.; de la Fuente, D.; Morcillo, M. Anticorrosive painting for a wide spectrum of marine atmospheres: Environmental-friendly versus traditional paint systems. *Prog. Org. Coat.* **2006**, *57*, 11–22. [[CrossRef](#)]
2. Langard, S.; Norseth, T. A cohort study of bronchial carcinomas in workers producing chromate pigments. *Br. J. Ind. Med.* **1975**, *32*, 62–65. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Nazeer, A.A.; Madkour, M. Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review. *J. Mol. Liq.* **2018**, *253*, 11–22. [[CrossRef](#)]
4. Abu-Thabit, N.Y.; Hamdy, A.S. Stimuli-responsive Polyelectrolyte Multilayers for fabrication of self-healing coatings—A review. *Surf. Coat. Technol.* **2016**, *303*, 406–424. [[CrossRef](#)]
5. Li, G.; Zheng, Z.; Möhwald, H.; Shchukin, D. Silica/Polymer Double-Walled Hybrid Nanotubes: Synthesis and Application as Stimuli-Responsive Nanocontainers in Self-Healing Coatings. *ACS Nano* **2013**, *7*, 2470–2478. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Pirhady-Tavandashti, N.; Ghorbani, M.; Shojaei, A.; Gonzalez-Garcia, Y.; Terry, H.; Mol, J.M.C. pH responsive Ce(III) loaded polyaniline nanofibers for self-healing corrosion protection of AA2024-T3. *Prog. Org. Coat.* **2016**, *99*, 197–209. [[CrossRef](#)]
7. Tedim, J.; Zheludkevich, M.L.; Salak, A.N.; Lisenkov, A.D.; Ferreira, M. Nanostructured LDH-container layer with active protection functionality. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15464–15470. [[CrossRef](#)]
8. Shchukin, D.G.; Möhwald, H. Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1451–1458. [[CrossRef](#)]
9. Zheludkevich, M.L.; Poznyak, S.K.; Rodrigues, L.M.; Raps, D.; Hack, T.; Dick, L.F.; Nunes, T.; Ferreira, M.G.S. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor. *Corros. Sci.* **2010**, *52*, 602–611. [[CrossRef](#)]
10. Williams, G.; McMurray, H.N. Inhibition of Filiform Corrosion on Polymer Coated AA2024-T3 by Hydrotalcite-Like Pigments Incorporating Organic Anions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, B13–B15. [[CrossRef](#)]
11. Poznyak, S.K.; Tedim, J.; Rodrigues, L.M.; Salak, A.N.; Zheludkevich, M.L.; Dick, L.; Ferreira, M. Novel Inorganic Host Layered Double Hydroxides Intercalated with Guest Organic Inhibitors for Anticorrosion Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2353–2362. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
12. Kamburova, K.; Radeva, T. Polyelectrolyte-modified kaolinite nanocontainers for entrapment of corrosion inhibitor benzotriazole. *Colloid Polym. Sci.* **2018**, *296*, 1157–1164. [[CrossRef](#)]

13. Shchukin, D.G.; Zheludkevich, M.; Yasakau, K.; Lamaka, S.; Ferreira, M.G.; Möhwald, H. Layer-by-Layer assembled nanocontainers for self-healing corrosion protection. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1672–1678. [[CrossRef](#)]
14. Kopeć, M.; Szczepanowicz, K.; Mordarski, G.; Podgórna, K.; Socha, R.P.; Nowak, P.; Warszyński, P.; Hack, T. Self-healing epoxy coatings loaded with inhibitor-containing polyelectrolyte nanocapsules. *Prog. Org. Coat.* **2015**, *84*, 97–106. [[CrossRef](#)]
15. Wang, M.; Liu, M.; Fu, J. An intelligent anticorrosion coating based on pH-responsive smart nanocontainers fabricated via a facile method for protection of carbon steel. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 6423–6431. [[CrossRef](#)]
16. Balaskas, A.C.; Kartsonakis, I.A.; Tziveleka, L.A.; Kordas, G.C. Improvement of anti-corrosive properties of epoxy-coated AA 2024-T3 with TiO<sub>2</sub> nanocontainers loaded with 8-hydroxyquinoline. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *74*, 418–426. [[CrossRef](#)]
17. Noiville, R.; Jaubert, O.; Gressier, M.; Bonino, J.P.; Taberna, P.L.; Fori, B.; Menu, M.J. Ce(III) corrosion inhibitor release from silica and boehmite nanocontainers. *Mater. Sci. Eng. B* **2018**, *229*, 144–154. [[CrossRef](#)]
18. Shchukin, D.G.; Lamaka, S.V.; Yasakau, K.A.; Zheludkevich, M.L.; Ferreira, M.G.S.; Möhwald, H. Active Anticorrosion Coatings with Halloysite Nanocontainers. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 958–964. [[CrossRef](#)]
19. Purcar, V.; Șomoghi, R.; Nițu, S.; Nicolae, C.-A.; Alexandrescu, E.; Gîfu, I.; Gabor, A.; Stroescu, H.; Ianchiș, R.; Căprărescu, S.; et al. The Effect of Different Coupling Agents on Nano-ZnO Materials Obtained via the Sol–Gel Process. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 439. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Walczak, M. Release Studies on Mesoporous Microcapsules for New Corrosion Protection Systems. Ph.D. Thesis, Ruhr-University, Bochum, Germany, 2007.
21. Falcón, J.M.; Otubo, L.M.; Aoki, I.V. Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2016**, *303*, 319–329. [[CrossRef](#)]
22. Yeganeh, M.; Saremi, M.; Rezaeyan, H. Corrosion inhibition of steel using mesoporous silica nanocontainers incorporated in the polypyrrole. *Prog. Org. Coat.* **2014**, *77*, 1428–1435. [[CrossRef](#)]
23. Skorb, E.V.; Fix, D.; Andreeva, D.V.; Möhwald, H.; Shchukin, D.G. Surface-modified mesoporous SiO<sub>2</sub> containers for corrosion protection. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2373–2379. [[CrossRef](#)]
24. Zea, C.; Barranco-García, R.; Alcántara, J.; Simancas, J.; Morcillo, M.; de la Fuente, D. pH-dependent release of environmentally friendly corrosion inhibitor from mesoporous silica nanoreservoirs. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *255*, 166–173. [[CrossRef](#)]
25. Zea, C.; Barranco-García, R.; Chico, B.; Díaz, I.; Morcillo, M.; De La Fuente, D. Smart Mesoporous Silica Nanocapsules as Environmentally Friendly Anticorrosive Pigments. *Int. J. Corros.* **2015**, *2015*, 426397. [[CrossRef](#)]
26. Borisova, D.; Möhwald, H.; Shchukin, D.G. Mesoporous silica nanoparticles for active corrosion protection. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1939–1946. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Hollamby, M.J.; Fix, D.; Dönch, I.; Borisova, D.; Möhwald, H.; Shchukin, D. Hybrid polyester coating incorporating functionalized mesoporous carriers for the holistic protection of steel surfaces. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1361–1365. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Cao, S.; Fang, L.; Zhao, Z.; Ge, Y.; Piletsky, S.; Turner, A. Hierarchical Structures: Hierarchically Structured Hollow Silica Spheres for High Efficiency Immobilization of Enzymes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 2162–2167. [[CrossRef](#)]
29. Wu, M.; Chen, Y.; Zhang, L.; Li, X.; Cai, X.; Du, Y.; Zhang, L.; Shi, J. A salt-assisted acid etching strategy for hollow mesoporous silica/organosilica for pH-responsive drug and gene co-delivery. *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 766–775. [[CrossRef](#)]
30. Wang, J.; Ding, H.; Tao, X.; Chen, J. Storage and sustained release of volatile substances from a hollow silica matrix. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 245705. [[CrossRef](#)]
31. Song, G.; Li, Z.; Li, K.; Zhang, L.; Meng, A. SiO<sub>2</sub>/ZnO Composite Hollow Sub-Micron Fibers: Fabrication from Facile Single Capillary Electrospinning and Their Photoluminescence Properties. *Nanomaterials* **2017**, *7*, 53. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Zhao, D.; Liu, D.; Hu, Z. A smart anticorrosion coating based on hollow silica nanocapsules with inorganic salt in shells. *J. Coat. Technol. Res.* **2017**, *14*, 85–94. [[CrossRef](#)]
33. Chen, T.; Fu, J. An intelligent anticorrosion coating based on pH-responsive supramolecular nanocontainers. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 505705. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

34. Fu, J.; Chen, T.; Wang, M.; Yang, N.; Li, S.; Wang, Y.; Liu, X. Acid and Alkaline Dual Stimuli-Responsive Mechanized Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles as Smart Nanocontainers for Intelligent Anticorrosion Coatings. *ACS Nano* **2013**, *7*, 11397–11408. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
35. Chadwick, D.; Hashemi, T. Adsorbed corrosion inhibitors studied by electron spectroscopy: Benzotriazole on copper and copper alloys. *Corros. Sci.* **1978**, *18*, 39–51. [[CrossRef](#)]
36. Brusic, V.; Frisch, M.A.; Eldridge, B.N.; Novak, F.P.; Kaufman, F.B.; Rush, B.M.; Frankel, G.S. Copper Corrosion with and without Inhibitors. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2253–2259. [[CrossRef](#)]
37. Bastidas, J.M.; Pinilla, P.; Cano, E.; Polo, J.L.; Miguel, S. Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media. *Corros. Sci.* **2003**, *45*, 427–449. [[CrossRef](#)]
38. Paliwoda-Porebska, G.; Stratmann, M.; Rohwerder, M.; Potje-Kamloth, K.; Lu, Y.; Pich, A.Z.; Adler, H.J. On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection. *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 3216–3233. [[CrossRef](#)]
39. Ge, C.; Zhang, D.; Wang, A.; Yin, H.; Ren, M.; Liu, Y.; Jiang, T.; Yu, L. Synthesis of porous hollow silica spheres using polystyrene–methyl acrylic acid latex template at different temperatures. *J. Phys. Chem. Solids* **2009**, *70*, 1432–1437. [[CrossRef](#)]
40. Agrawal, M.; Pich, A.; Gupta, S.; Zafeiropoulos, N.E.; Simon, P.; Stamm, M. Synthesis of Novel Tantalum Oxide Sub-micrometer Hollow Spheres with Tailored Shell Thickness. *Langmuir* **2008**, *24*, 1013–1018. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
41. Sukhorukov, G.B.; Antipov, A.A.; Voigt, A.; Donath, E.; Möhwald, H. pH-Controlled Macromolecule Encapsulation in and Release from Polyelectrolyte Multilayer Nanocapsules. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 44–46. [[CrossRef](#)]
42. Smith, J.T.; el Rassi, Z. Capillary zone electrophoresis of biological substances with fused silica capillaries having zero or constant electroosmotic flow. *Electrophoresis* **1993**, *14*, 396–406. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
43. Liu, Q.; Lin, F.; Hartwick, R.A. Poly(diallyldimethylammonium chloride) as a Cationic Coating for Capillary Electrophoresis. *J. Chromatogr. Sci.* **1997**, *35*, 126–130. [[CrossRef](#)]
44. Nehmé, R.; Perrin, C.; Cottet, H.; Blanchin, M.D.; Fabre, H. Influence of polyelectrolyte coating conditions on capillary coating stability and separation efficiency in capillary electrophoresis. *Electrophoresis* **2008**, *29*, 3013–3023. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Wang, Y.; Dubin, P.L. Capillary Modification by Noncovalent Polycation Adsorption: Effects of Polymer Molecular Weight and Adsorption Ionic Strength. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 3463–3468. [[CrossRef](#)]
46. Nehmé, R.; Perrin, C.; Cottet, H.; Blanchin, M.D.; Fabre, H. Stability of capillaries coated with highly charged polyelectrolyte monolayers and multilayers under various analytical conditions-application to protein analysis. *J. Chromatogr. A* **2011**, *1218*, 3537–3544. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Cope, A.C.; Trumbull, E.R. Olefins from Amines: The Hofmann Elimination Reaction and Amine Oxide Pyrolysis. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2011. [[CrossRef](#)]





