



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Departamento de Ingeniería Química

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

Caracterización y aplicaciones de recubrimientos
sintetizados sobre la aleación Nitinol

Melisa Saugo

Bahía Blanca

Argentina

2018



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Departamento de Ingeniería Química

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

Caracterización y aplicaciones de recubrimientos
sintetizados sobre la aleación Nitinol

Melisa Saugo

Bahía Blanca

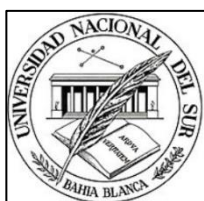
Argentina

2018

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre mayo de 2014 y noviembre de 2018, bajo la dirección de la Dra. Silvana Beatriz Saidman y la co-dirección del Dr. Daniel Omar Flamini.

Melisa Saugo



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

AGRADECIMIENTOS

A mi directora, Dra. Silvana B. Saidman, y a mi codirector, Daniel O. Flamini, por haberme dado esta oportunidad, por su buena predisposición y por brindarme todo su apoyo, tanto académico como personal.

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

A la Dra. Lorena I. Brugnoli, por su colaboración para el desarrollo de este trabajo de Tesis.

A todos los integrantes del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión, por su apoyo personal y profesional, en especial a aquellos que hicieron de nuestro lugar de trabajo un lugar más ameno.

A mi familia y a Favio, por ser mi sostén en todo momento.

Melisa Saugo

27 de noviembre de 2018

Departamento de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

A mis padres,
Susana y Jorge

RESUMEN

En este trabajo de Tesis se estudió la electrosíntesis de distintos recubrimientos utilizando Nitinol (NiTi) como sustrato. Se electroformaron películas de polipirrol (PPy) a partir de diferentes soluciones electrolíticas. La superficie de la aleación se modificó también mediante la técnica de anodizado. Para caracterizar los distintos recubrimientos, se utilizaron técnicas electroquímicas y de superficie, con el objetivo principal de determinar las propiedades anticorrosivas.

Se emplearon soluciones electrolíticas que contenían diferentes inhibidores de la corrosión, tales como molibdato, nitrato y citrato para realizar la electrosíntesis de PPy. Se determinó que la presencia de iones molibdato en la matriz polimérica confiere al sustrato una mayor resistencia a la corrosión. El polímero formado potencioestáticamente en una solución de pH 12 que contiene nitrato y molibdato es el más eficaz en términos de adhesión y protección contra la corrosión.

La electrosíntesis de PPy también pudo realizarse a partir de soluciones de sulfosuccinato. El polímero fue formado potencioestáticamente en soluciones de pH 1 y 7. Las películas obtenidas fueron muy adherentes y presentaron una conductividad eléctrica aceptable. Si bien ambos recubrimientos mejoraron la protección del sustrato, las películas formadas en la solución de menor pH ofrecieron los mejores resultados.

También se realizó la electrosíntesis de películas de PPy sobre NiTi a partir de soluciones de salicilato de sodio (NaSa) de diferentes

concentraciones. El empleo de una alta concentración de NaSa condujo a la formación de microtubos rectangulares huecos de PPy, con buenas propiedades anticorrosivas.

Se estudió la inmovilización de especies de plata y de cobre en el polímero con morfología microtubular. En el caso de la plata, el depósito se realizó en condiciones de circuito abierto y la cantidad de especies incorporadas dependió del grado de oxidación del polímero. Los depósitos de cobre se obtuvieron potencioestaticamente. Finalmente, se evaluó la actividad antibacterial de los recubrimientos ante las bacterias Gram positivas *Staphylococcus aureus* y *Staphylococcus epidermidis*. Ambas cepas resultaron sensibles a los recubrimientos modificados con plata mientras que no se obtuvieron resultados positivos para los recubrimientos modificados con cobre.

Se inmovilizaron también especies de galio, zinc y cobalto en los microtubos de PPy electrosintetizados sobre NiTi. En este caso, la actividad antibacteriana de los recubrimientos se evaluó frente a *Escherichia coli*. Los mejores resultados se obtuvieron con las películas que contenían galio. Estas películas también otorgaron una buena protección anticorrosiva al sustrato.

Por otra parte, y con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión del NiTi, se realizó un proceso de anodizado tanto bajo control potencioestático como galvanostático en soluciones ácidas y alcalinas de molibdato. El proceso de anodizado redujo considerablemente el contenido de Ni y aumentó el de Ti en el óxido superficial. Este enriquecimiento de titanio en la superficie está asociado con el incremento de la resistencia a la corrosión.

El óxido formado presentó una superficie lisa, sin grietas o poros. Se obtuvieron resultados similares al anodizar el NiTi en presencia de bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio. En este caso, el óxido formado consistió en TiO_2 , no detectándose Ni en su superficie.

ABSTRACT

In this Thesis work, the electrosynthesis of different coatings on NiTi as a substrate was studied. Polypyrrole (PPy) films were electrosynthesized using different electrolytes. In addition, the surface of the alloy was modified by means of the anodization technique. To characterize the coatings, different electrochemical and surface techniques were used, with the main objective of determining the anticorrosive properties.

The electrosynthesis of PPy films from solutions containing corrosion inhibitors such as molybdate, and citrate was performed. The presence of molybdate ions in the polymer matrix conferred a greater resistance to corrosion. The polymer formed potentiostatically in a pH 12 solution, containing nitrate and molybdate was the most efficient in terms of adhesion and corrosion protection.

Electrosynthesis of PPy was also possible using solutions of sulfosuccinate. The PPy was formed potentiostatically in solutions of pH 1 and 7. The films were very adherent and had an acceptable electrical conductivity. While both coatings improved substrate protection, the films formed at a lower pH ((in a pH 1 solution)) offered better results.

The electrosynthesis of PPy films onto NiTi from sodium salicylate (NaSa) solutions of different concentrations was also performed. A high NaSa concentration leads to the formation of hollow rectangular microtubes, with good corrosion protection properties.

The immobilization of silver and copper species on PPy rectangular microtubes was studied. In the case of silver, the deposition was performed at open circuit conditions and the amount of incorporated species depended on the oxidation degree of the polymer. Copper deposition was performed potentiostatically. Finally, the antibacterial activity of the coatings against the Gram-positive bacteria *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis* was evaluated. Both strains resulted sensitive to the coatings modified with silver while no positive results were obtained in the case of copper.

Gallium, zinc and cobalt species were also immobilized in PPy microtubes electrosynthesized on NiTi. In this case, the antibacterial activity of the coatings was evaluated against *Escherichia coli*. The best results were obtained for the coatings containing gallium species. This film also exhibited a good corrosion protection performance.

In order to improve NiTi corrosion resistance, protective films were formed on its surface by means of anodization under potentiostatic or galvanostatic control in the presence of molybdate, in alkaline and acidic solutions. The anodization process reduced considerably the Ni content and increased the amount of Ti in the oxide film. This titanium enrichment on the outermost surface is associated with the enhanced anticorrosion performance. The oxide grown presented a smooth surface, without cracks or pores. Similar results were obtained when NiTi was anodized in the presence of sodium bis 2-ethylhexyl sulfosuccinate. In this case, the oxide formed consists of TiO_2 , while no Ni was found in the outermost surface.

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

Directora - Silvana B. Saidman

OBJETIVOS

Esta Tesis Doctoral tiene por objetivos:

- Estudiar la electrosíntesis de películas de polipirrol sobre NiTi en presencia de diferentes iones. Se deberán encontrar las condiciones experimentales (concentración del electrolito, pH, programa de perturbación) que permitan obtener recubrimientos adherentes, químicamente estables y que protejan al sustrato de la corrosión en medios agresivos.
- Estudiar el proceso de anodizado de NiTi en presencia de distintos electrolitos que permitan obtener óxidos químicamente estables y que mejoren la resistencia a la corrosión de la aleación.
- Evaluar las propiedades anticorrosivas, en soluciones de cloruro, de los recubrimientos formados mediante distintas técnicas electroquímicas y mediante el análisis de la solución electrolítica.
- Inmovilizar distintos cationes metálicos en las películas de PPy y evaluar la actividad bactericida.
- Caracterizar los recubrimientos formados mediante distintas técnicas de análisis superficial.
- Proponer un mecanismo que explique las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos.

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

- Electrodeposition of polypyrrole on Nitinol alloy in the presence of inhibitor ions for corrosion protection. D.O. Flamini, M. Saugo, S.B. Saidman. *Corrosion Science* (ISSN: 0010-938X. Elsevier). 81 (2014) 36-44.
- Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesised onto Nitinol alloy. Corrosion protection and antibacterial activity. M. Saugo, D.O. Flamini, L.I. Brugnioni, S.B. Saidman. *Materials Science and Engineering C* (ISSN: 0928-4931. Elsevier). 56 (2015) 95-103.
- Corrosion resistance improvement of nitinol by anodisation in the presence of molybdate ions. M. Saugo, D.O. Flamini, G. Zampieri, S.B. Saidman. *Materials Chemistry and Physics* (ISSN: 0254-0584. Elsevier). 190 (2017) 136-145.
- Immobilization of antibacterial metallic cations (Ga^{3+} , Zn^{2+} and Co^{2+}) in a polypyrrole coating formed on Nitinol. M. Saugo, L.I. Brugnioni, D.O. Flamini, S.B. Saidman. *Materials Science and Engineering C* (ISSN: 0928-4931. Elsevier). 86 (2018) 62-69.
- Formación electroquímica de películas de polipirrol sobre Nitinol a partir de soluciones de ácido sulfosuccínico. M. Saugo, D.O. Flamini, S.B. Saidman. *Matéria* (Rio de Janeiro) (ISSN 1517-7076. Rede Latino-Americana de Materiais). 23 (2018).
- Low-voltage anodisation of Nitinol in the presence of the surfactant sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), M. Saugo, D.O. Flamini, S.B. Saidman. En redacción.

ÍNDICE

Capítulo I – Introducción	1
1.1. Aleaciones con memoria de forma	3
1.2. Nitinol	6
1.2.1. Propiedades del NiTi	7
1.2.1.1. Memoria de forma y superelasticidad	7
1.2.1.2. Composición	8
1.2.1.3. Propiedades físicas	9
1.2.1.4. Propiedades mecánicas	9
1.2.1.5 Resistencia a la corrosión	11
1.2.1.6. Biocompatibilidad	12
1.2.2. Usos y aplicaciones	13
1.2.2.1. Acoplamiento de tubos	14
1.2.2.2. Actuadores	14
1.2.2.3. Uso como biomaterial	15
1.2.2.3.1 Alambres de ortodoncia	16
1.2.2.3.2 Stents	16
1.2.2.3.3. Implantes de hueso	17
1.2.3. Modificaciones y tratamientos	18
1.2.3.1. Superficies modificadas físicamente	19
1.2.3.1.1. Pulido mecánico	19
1.2.3.1.2. Arenado	20
1.2.3.2. Superficies tratadas térmicamente	20

1.2.3.3. Superficies modificadas químicamente	21
1.2.3.3.1. Decapado	21
1.2.3.3.2. Procesos basados en haz de electrones	21
1.2.3.4. Superficies modificadas electroquímicamente	22
1.2.3.4.1. Electropulido	22
1.2.3.4.2. Anodizado	22
1.2.3.5. Formación de recubrimientos	23
1.2.3.5.1. Recubrimientos de polipirrol	24
Capítulo II – Procedimiento experimental	31
2.1. Introducción	33
2.2. Preparación de los electrodos	33
2.3. Celda electroquímica	34
2.4. Soluciones electrolíticas	35
2.4.1. Soluciones utilizadas para ensayos de corrosión	36
2.5. Destilación de pirrol	37
2.6. Técnicas experimentales	38
2.6.1. Técnicas electroquímicas	38
2.6.1.1. Cronoamperometría	38
2.6.1.2. Cronopotenciometría	39
2.6.1.3. Polarización potenciodinámica	39
2.6.1.4. Voltamperometría cíclicas	40
2.6.1.5. Potencial a circuito abierto	40
2.6.1.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica	41
2.6.1.7. Equipamiento y condiciones de trabajo	42
2.6.2. Técnicas de caracterización	43

2.6.2.1. Microscopía electrónica de barrido	43
2.6.2.2. Espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X	44
2.6.2.3. Fluorescencia de rayos X	45
2.6.2.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	45
2.6.2.5. Microscopía de fuerzas atómicas	46
2.6.2.6. Espectroscopia de emisión atómica	46
2.6.2.7. Fuerza de adherencia	47
2.6.2.8. Conductividad	48
2.6.2.9. Ángulo de contacto	48
2.6.3. Estudio de la actividad bactericida	49
Capítulo III – Síntesis de polipirrol en soluciones de inhibidores de la corrosión	51
3.1. Introducción	53
3.2. Poder inhibitorio de los iones	54
3.3. Electropolimerización de PPy	56
3.3.1. Electropolimerización mediante VC	56
3.3.2. Electropolimerización mediante CA	59
3.4. Ensayos de corrosión	66
3.4.1. Medida de PCA	66
3.4.2. Polarización potenciodinámica	67
3.4.3. Polarización potencioestática	68
3.4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica	71
3.5. Conclusiones	77

Capítulo 4 – Síntesis de polipirrol en solución de ácido sulfosuccínico	79
4.1. Introducción	81
4.2. Electropolimerización de PPy	82
4.3. Caracterización de las películas formadas	88
4.4. Ensayos de corrosión	89
4.4.1. Medida de PCA	89
4.4.2. Gráficos de Tafel	91
4.4.3. Polarización potenciodinámica	92
4.5. Conclusiones	94
Capítulo V – Síntesis de polipirrol en solución de salicilato de sodio	95
5.1. Introducción	97
5.2. Electropolimerización de PPy	98
5.2.1. Electropolimerización mediante VC	98
5.2.2. Electropolimerización mediante CP	99
5.2.3. Electropolimerización mediante CA	101
5.3. Ensayos de corrosión	105
5.3.1. Medida de PCA	105
5.3.2. Polarización potenciodinámica	106
5.3.3. Polarización potencioestática	107
5.3.4. Efecto pasivante del Sa	110
5.4. Conclusiones	112
Capítulo VI – Inmovilización de plata y cobre sobre películas de polipirrol sintetizadas en soluciones de salicilato de sodio	115

6.1. Introducción	117
6.2. Inmovilización de especies de plata	118
6.2.1. Actividad antibacterial	129
6.3. Inmovilización de especies de cobre	132
6.3.1. Actividad antibacterial	138
6.4. Conclusiones	139
Capítulo VII – Inmovilización de cationes metálicos antibacteriales (Ga ³⁺ , Zn ²⁺ y Co ²⁺) sobre películas de polipirrol sintetizadas en presencia de salicilato de sodio	141
7.1. Introducción	143
7.2. Inmovilización de cationes	144
7.3. Actividad antibacterial	147
7.4. Ensayos de corrosión	150
7.4.1. Medida de PCA	151
7.4.2. Polarización potenciodinámica	152
7.5. Caracterización de la película PPy _{NaSa/Ga}	155
7.6. Conclusiones	162
Capítulo VIII – Anodizado de NiTi en solución de molibdato de sodio	165
8.1. Introducción	167
8.2. Anodizado	169
8.3. Ensayos de corrosión	173
8.4. Caracterización del recubrimiento formado bajo control potenciostático	179
8.5. Conclusiones	191

Capítulo IV – Anodizado de NiTi en solución de bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio	193
9.1. Introducción	195
9.2. AOT como inhibidor de la corrosión de AOT	197
9.3. Anodizado	203
9.4. Ensayos de corrosión	205
9.5. Caracterización del recubrimiento NiTi _{8,4ω}	210
9.6. Conclusiones	216
Capítulo X – Conclusiones y perspectivas futuras	219
Referencias	225

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolos

Φ : Ángulo de fase [°]

θ : Ángulo de contacto [°]

ω : Velocidad de rotación [rpm]

A_s : Temperatura de inicio de transformación austenítica [°C]

A_f : Temperatura de finalización de transformación austenítica [°C]

C_{dc} : Capacitancia de la doble capa [$\mu\text{F cm}^{-2}$]

E : Potencial [V]

E_{corr} : Potencial de corrosión [V]

E_f : Potencial final [V]

E_i : Potencial inicial [V]

E_{pic} : Potencial de picado [V]

f : Frecuencia [Hz]

i : Densidad de corriente [mA cm^{-2}]

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión [mA cm^{-2}]

M_s : Temperatura de inicio de transformación martensítica [°C]

M_f : Temperatura de finalización de transformación martensítica [°C]

R_d : Resistencia a la difusión [$\Omega \text{ cm}^2$]

R_f : Resistencia de cualquier película presente sobre un sustrato [$\Omega \text{ cm}^2$]

R_p : Resistencia a la polarización [$\Omega \text{ cm}^2$]

R_s : Resistencia de la solución [$\Omega \text{ cm}^2$]

R_{tc} : Resistencia a la transferencia de carga [$\Omega \text{ cm}^2$]

v: Velocidad de barrido [mV s^{-1}]

Z_{img} : Parte imaginaria de la impedancia [$\Omega \text{ cm}^2$]

Z_{real} : Parte real de la impedancia [$\Omega \text{ cm}^2$]

$|Z|$: Módulo de la impedancia [$\Omega \text{ cm}^2$]

Abreviaturas

CA: Cronoamperometría

CP: Cronopotenciometría

ECS: Electrodo de Calomel Saturado

EDX: Energía dispersiva de rayos X

EIE: Espectroscopia de impedancia electroquímica

ENH: Electrodo normal de hidrógeno

HSa: Ácido salicílico

ICP-AES: Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivo.

MEB: Microscopia electrónica de barrido

MFA: Microscopia de fuerza atómica

NaSa: Salicilato de sodio

NiTi: Nitinol

PC: Polímero conductor

PCA: Potencial a circuito abierto

PPy: Polipirrol

Py: Pirrol

Sa: Salicilato

VC: Voltamperometría cíclica



CAPÍTULO I

Introducción

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. Aleaciones con memoria de forma

Las aleaciones con memoria de forma son materiales muy particulares que tienen la capacidad de recuperar deformaciones plásticas, aparentemente permanentes, de hasta un 10%, o incluso más [1]. Además, por tratarse de materiales metálicos, poseen alta resistencia mecánica, dureza, maleabilidad, etc. La combinación de todas estas propiedades los hace de gran interés en el campo de la ingeniería.

Básicamente, el efecto de memoria de forma consiste en recuperar la forma original del material (tamaño y/o geometría) luego de un calentamiento (memoria de forma térmica) [2] o luego de aplicar una carga externa (memoria de forma elástica o superelasticidad) [3]. En ambos casos, esta propiedad surge como resultado de un cambio de fase, en el cual la estructura cristalina se reorganiza.

En estos materiales existen dos fases estables, una a baja y otra a alta temperatura. La fase estable a bajas temperaturas, denominada martensita (fase α), es blanda y fácilmente deformable, mientras que la fase estable a altas temperaturas se denomina austenita (fase β) y es una fase más rígida

[4]. La estructura martensítica puede deformarse moviendo fronteras de maclado, que son bastante móviles. Por ello, el límite elástico es mucho más bajo que el de la austenita, que debe deformarse por generación y movimiento de líneas de dislocaciones [5]. La transformación entre las dos fases no se lleva a cabo mediante un mecanismo de difusión, es decir, que no se produce ningún cambio local de la composición química, simplemente se modifica la estructura cristalina [3].

En el caso de la memoria de forma térmica, la transformación entre las dos fases no se produce a una temperatura específica sino en un intervalo de temperaturas que son muy importantes para la caracterización de estas aleaciones. Como ya se indicó anteriormente, a bajas temperaturas, la fase estable es la martensita, la cual puede deformarse fácilmente y moldearse a la forma que se desea. Cuando la aleación se calienta, la martensita comienza a transformarse a austenita. La temperatura a la que comienza la transformación es la temperatura de inicio de transformación austenítica (A_s) y se completa a la temperatura final de transformación austenítica (A_f). Una vez que la aleación se calienta por encima de la A_s , comienza a contraerse y recobra su forma original [2]. Si la aleación se enfría, comienza la transformación de fase austenita a martensita a la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) y se completa a la temperatura final de transformación martensítica (M_f) (Fig. 1.1).

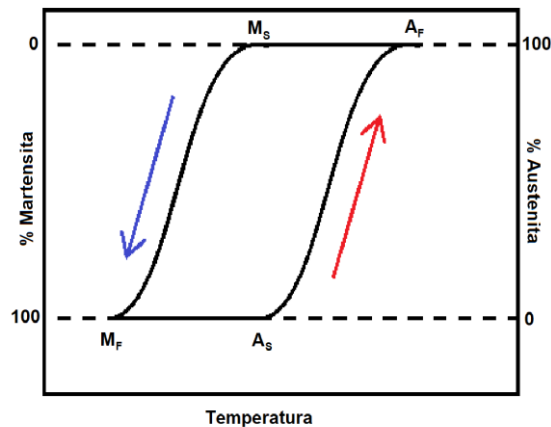


Figura 1.1: Representación de los cambios de fase en función de la temperatura para una aleación con memoria de forma.

Tal como se puede ver en la Fig. 1.1, las transformaciones de fase siguen distintos caminos, es decir que hay histéresis. Esta se caracteriza por la diferencia que existe entre la temperatura a la cual el material se ha transformado un 50 % en austenita durante el calentamiento de transición y la temperatura a la cual el material se ha transformado un 50 % en martensita durante el enfriamiento. Esta propiedad es muy importante y se debe tener en cuenta al elegir el material para una determinada aplicación. Por ejemplo, se necesita que la histéresis sea mayor cuando se quiere mantener una determinada forma en un amplio intervalo de temperaturas.

La superelasticidad en cambio, es independiente de la temperatura y se produce a temperatura constante, superior a A_f , es decir, con una microestructura 100% de austenita. Este efecto se presenta por transformación martensítica termoelástica inducida por aplicación de una tensión externa. La carga aumenta hasta que el material está completamente transformado en martensita por deformación vía maclado. Una vez que la estructura se ha transformado en martensita, la deformación

puede aumentar ya que la martensita posee un módulo elástico más bajo que la austenita. Al relajar la carga, el material vuelve a transformarse en austenita, ya que la temperatura se ubica por encima de A_f , y el material recupera su forma inicial [4,5]. Algunas aleaciones superelásticas pueden deformarse de esta manera varias veces (ciclado) sin deformarse plásticamente [6]. Existe una temperatura máxima a la que se puede producir este fenómeno, M_d , la cual es mayor que A_f . Por encima de ella no se produce la fase martensita inducida por deformación si no que se produce la deformación plástica del material [5].

La primera mención relacionada a la memoria de forma se remonta al año 1932, cuando Ölander la describió al trabajar con una aleación Au-Cd [7]. En 1938, se demostró el efecto de memoria de forma a partir del estudio de distintas aleaciones de Cu, Cu-Zn y Cu-Sn [8], mientras que en 1954 se encontró otra aleación, In-Tl, que también presentaba memoria de forma [9]. Sin embargo, ninguna de estas aleaciones dio lugar a un descubrimiento de interés científico. La que sí lo hizo, fue una aleación de níquel y titanio.

1.2. Nitinol

En 1956, William Buehler era supervisor en el Laboratorio Naval de Artillería de la Marina de los Estados Unidos (NOL, por sus siglas en inglés). Estaba encargado de desarrollar una nueva aleación para la nariz de ciertos misiles. Para garantizar la correcta penetración del misil en naves enemigas, la aleación debía tener una alta resistencia al impacto y una alta temperatura de fusión. Se escogieron varias aleaciones y se realizaron distintos ensayos, los cuales demostraron que la aleación de níquel-titanio

era la que presentaba los mejores resultados. A partir de ese momento, se introdujo el nombre Nitinol (NiTi), el cual remite a los dos elementos componentes de la aleación y al laboratorio en el que fue desarrollada [1].

Durante alguno de aquellos ensayos descubrieron que las muestras de NiTi calentadas a alta temperatura al ser golpeadas producían un sonido distinto comparado con el de las mismas muestras a una temperatura menor. Esto dio el indicio de la coexistencia de dos fases reversibles a distintas temperaturas [1]. Luego de este primer descubrimiento, se dedicó un gran esfuerzo para tratar de entender el comportamiento de la aleación.

Si bien la aleación fue descubierta en 1956, el uso comercial se potenció cuando en 1962, Buehler junto con Frederick Wang, describieron el efecto de memoria de forma [2]. Durante las décadas de 1960 y 1970 se desarrollaron algunos productos comerciales. En las décadas siguientes muchos productos entraron al mercado, principalmente en el campo de la biomedicina.

Hasta la actualidad, el NiTi continúa siendo la aleación que presenta las mejores características de memoria de forma junto con otras propiedades, tales como resistencia a la corrosión y biocompatibilidad, que lo convierten en un material óptimo para ser utilizado en implantes en el cuerpo humano.

1.2.1. Propiedades del NiTi

1.2.1.1. Memoria de forma y superelasticidad

Como ya se explicó anteriormente, el NiTi es una aleación con memoria de forma térmica y superelástica. En la Fig. 1.2 se puede observar

gráficamente como varía la estructura cristalina del NiTi en función de la fase presente, la temperatura, la tensión y la deformación.

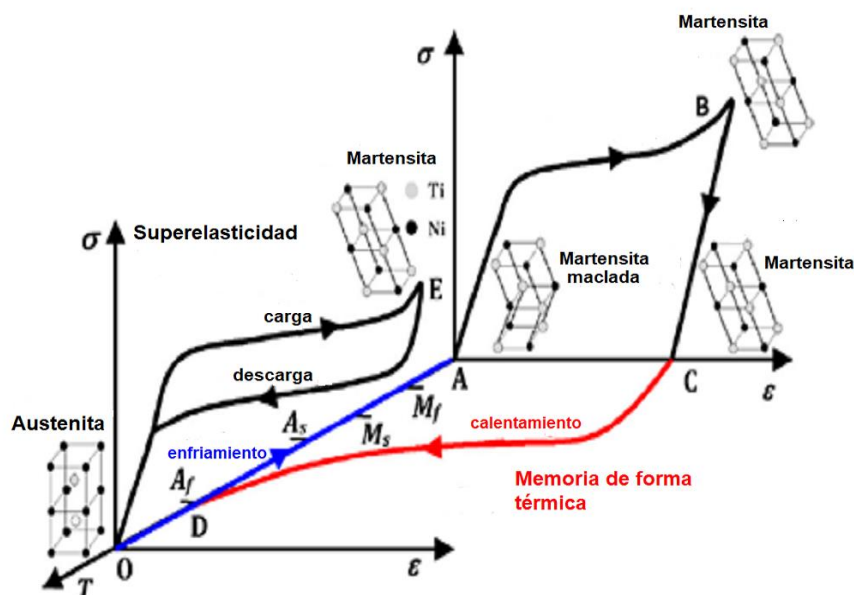


Figura 1.2: Diagrama tensión-deformación-temperatura para la aleación NiTi. Imagen tomada de [10].

1.2.1.2. Composición

Tal como se ha comentado con anterioridad, la aleación NiTi es capaz de sufrir deformaciones relativamente altas sin que resulten permanentes (alrededor del 8-10%) [11]. En esta aleación, el Ni y el Ti pueden estar presentes en distintas proporciones. Sin embargo, las mejores propiedades se obtienen cuando la composición es equiatómica [12].

Las temperaturas de transformación, y por tanto el comportamiento de memoria de forma y superelasticidad, son muy susceptibles a los cambios en la concentración de Ni y Ti [13]. Por ejemplo, un aumento de 0,1 % de la concentración de Ni puede provocar una disminución de hasta 10 °C en A_f [14,15], lo cual conlleva también a una modificación en el ancho de la

histéresis. Si la concentración de Ni aumenta aún más, precipitan otras fases ricas en Ni, tales como $TiNi_3$, y las propiedades del NiTi se pierden [13]. Para evitar esto, muchas veces se suele sustituir el níquel por otro material, como puede ser Al, Co o Fe. También se debe prestar atención a la adición de otros elementos como carbón u oxígeno, pues estos modifican las temperaturas y las propiedades mecánicas, por lo que deben ser minimizados [15].

1.2.1.3. Propiedades físicas

En la Tabla 1.1 se presentan algunas de las propiedades físicas más importantes de la aleación NiTi. Algunas de estas difieren en función de la fase en que se encuentra el material.

Tabla 1.1: Propiedades físicas del NiTi

Propiedad	Valor
Punto de fusión	1300 °C [16]
Densidad	6,45 g cm ⁻³ [15]
Conductividad térmica – Fase Martensita	8,6-10 W m ⁻¹ K ⁻¹ [17]
Conductividad térmica – Fase Austenita	18 W m ⁻¹ K ⁻¹ [17]
Calor específico	836,8 J kg ⁻¹ K ⁻¹ [17]
Resistividad eléctrica – Fase Martensita	76-80 μΩ cm [17]
Resistividad eléctrica – Fase Austenita	82-100 μΩ cm [17]

1.2.1.4. Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico del NiTi depende fuertemente de la composición y del método mediante el cual se procesó el material, ya que durante este proceso se produce el ordenamiento cristalográfico del mismo

[18]. Por lo tanto, el NiTi tendrá distintas propiedades de acuerdo a la fase en la que se encuentre.

Las propiedades más interesantes del NiTi son la alta deformación elástica que puede soportar (~10%) y el valor del módulo de elasticidad [19]. En la Tabla 1.2 se pueden comparar los valores del módulo de elasticidad de distintos biomateriales, incluido el NiTi, con el de la corteza ósea ya que, como se explicará luego, una de las principales aplicaciones del NiTi es su empleo en implantes óseos. Tal como se puede observar, el NiTi es el material que tiene el valor de módulo elástico más cercano al del hueso natural.

Tabla 1.2: Propiedades de distintos biomateriales comparados con la corteza ósea [19].

Material	Módulo de elasticidad / GPa	Resistencia a la tracción / MPa
NiTi – Fase austenita	50-80	900-1355
NiTi – Fase martensita	30-40	-
Acero inoxidable 316L	200	540-1000
Otras aleaciones de Ti	105-125	900
Aleaciones de Mg	40-45	100-250
Corteza ósea	10-30	130-150

Sin embargo, el hecho de que el módulo de elasticidad sea relativamente bajo no afecta la resistencia a la tracción, que es comparable a la del acero inoxidable. Estos valores también se pueden observar en la Tabla 1.2.

Otra propiedad muy importante es la resistencia a la fatiga. La aleación NiTi ofrece una alta resistencia a la fatiga en sistemas donde se requiere una alta deformación durante una cantidad fija de ciclos [20]. Esto quiere decir

que, comparado con otros materiales, el NiTi puede tolerar una mayor deformación. Por ejemplo, para el mismo número de ciclos de carga, el NiTi puede soportar una deformación entre 4 y 12 % mientras que para otros materiales la máxima deformación tolerable antes de la fractura es de 1 % [21].

1.2.1.5. Resistencia a la corrosión

La resistencia a la corrosión del NiTi, es comparable con la del Ti puro o con la de otros materiales que comúnmente se utilizan para implantes. El NiTi es un material metálico autopasivante, lo cual quiere decir que sobre su superficie se forma una capa de óxido estable que protege al sustrato de la corrosión [22,23]. Esta capa de óxido funciona como una barrera física y química para prevenir la disolución del sustrato [24]. El óxido formado espontáneamente está compuesto principalmente por TiO_2 con una pequeña cantidad de NiO [25].

Ensayos en solución fisiológica demostraron que, si bien el NiTi se pasiva espontáneamente como el Ti puro, este último presenta un intervalo de pasividad muy amplio, de hasta 10 V, mientras que NiTi presenta una zona pasiva mucho más pequeña [26]. Además, es susceptible a sufrir corrosión por picado en el mismo medio a potenciales anódicos relativamente bajos, cercanos a los 0,2 V(ECS) [25].

Hay que tener en cuenta que las condiciones dadas por los fluidos corporales son muy distintas a las condiciones del ambiente, tanto física como químicamente. Por lo tanto, un material que expuesto al aire presenta

muy buenas propiedades anticorrosivas puede sufrir un grave deterioro dentro del cuerpo humano por efecto de la corrosividad del medio [27].

En la literatura existe mucha información acerca del comportamiento ante la corrosión del NiTi en diversos electrolitos, incluidos distintos fluidos corporales simulados. La gran mayoría de los autores ha concluido que la resistencia a la corrosión es buena y, en muchos casos, comparable con la obtenida para el acero inoxidable 316L [25,26,28-31].

1.2.1.6. Biocompatibilidad

Existen varias definiciones para la palabra biocompatibilidad. En el año 2008 se propuso la siguiente: “La biocompatibilidad se refiere a la habilidad de un material de cumplir su función respecto a una terapia médica, sin producir ningún efecto, local o sistemático, no deseado, pero generando la respuesta celular o de tejido apropiada para esa situación específica” [32].

Para que un material sea considerado biocompatible, no debería causar reacciones fisiológicas adversas tales como generar la muerte de células o tejido (citotoxicidad), cáncer (carcinogenicidad) o daño genético (mutagenicidad). Tampoco producir respuestas inmunológicas (alergenicidad) ni coágulos de sangre (trombogenicidad) [33]. Además, el biomaterial debe ser lo suficientemente robusto para soportar las tensiones a las que estará sometido y poseer buena resistencia a la corrosión y a la fricción [28].

Si bien el NiTi es uno de los materiales más utilizados para fabricación de implantes, su biocompatibilidad es algo controversial. Dado que no se conoce con certeza la cantidad de iones metálicos que se liberan en el

cuerpo humano debido a las complejas condiciones locales (pH, composición, etc), el alto contenido de níquel de la aleación es una preocupación. El níquel es un micronutriente, lo cual quiere decir que se necesita en cantidades extremadamente pequeñas para un correcto funcionamiento del cuerpo humano, sin embargo, resulta tóxico en altas concentraciones. La exposición a altas dosis de Ni puede perturbar la homeostasis celular. Estos cambios pueden conducir eventualmente a alteraciones en el metabolismo celular, lo que quiere decir que la presencia de níquel puede provocar daños al ADN y producir cambios en la expresión genética. Por este motivo se puede llegar a la conclusión de que el Ni puede ser considerado un material carcinogénico [34].

Los estudios *in vitro* sobre la biocompatibilidad del NiTi coinciden en que es comparable con la del acero inoxidable 316L y otras aleaciones de base Ti, por lo tanto, el NiTi puede considerarse un material biológicamente seguro para la fabricación de implantes [19,35,36]. También se han llevado a cabo estudios *in vivo* tanto en animales como en humanos. En base a los estudios publicados, se llegó a la conclusión que el NiTi tiene un gran potencial para uso clínico ya que su biocompatibilidad *in vivo* es muy buena [19,37,38].

1.2.2. Usos y aplicaciones

El comportamiento único del NiTi ha generado nuevas e innovadoras aplicaciones en las industrias aeronáutica, automotriz, automatización y control, biomedicina, energía, procesamiento químico, seguridad y electrónica. Muchas de estas industrias, que son muy variadas, utilizan los

mismos métodos y conceptos, por ejemplo, los resortes termovariantes de NiTi que se usan para controlar la puerta de algunos hornos auto-limpiantes son los mismos que se utilizan para amortiguar la transmisión automática de algunos automóviles [17]. A continuación, se detallan algunas de las aplicaciones más importantes de la aleación NiTi.

1.2.2.1. Acoplamiento de tubos

El primer uso industrial del NiTi fue como junta para la unión de tubos en la década de 1970, la cual se sigue utilizando en la actualidad. Este mecanismo de unión utiliza el efecto de memoria de forma. Se utiliza un cilindro de NiTi cuyo diámetro interno es un poco menor que el diámetro externo de los tubos que se quieren unir. El cilindro se enfría utilizando nitrógeno líquido para alcanzar la fase maleable, martensita. Luego, el cilindro se estira para colocarlo sobre los tubos. Una vez en la posición deseada, se calienta de a poco, lo cual permite que el cilindro vuelva a su forma original creándose una unión muy ajustada. Este sistema, que es muy simple pero que funciona de manera excepcional, representó un punto de quiebre en la tecnología del NiTi [1].

1.2.2.2. Actuadores

Los actuadores son dispositivos que permiten realizar una tarea, como por ejemplo mover un objeto, ya sea por demanda o en respuesta a algún cambio en el ambiente (presión, temperatura, etc.) [39]. Los actuadores térmicos, por definición, convierten energía térmica en energía mecánica. En el caso de actuadores de aleaciones con memoria de forma, tal como el NiTi,

el cambio de forma es consecuencia de un cambio de fase, tal como ya se explicó anteriormente. Es decir que los actuadores de NiTi, responden a un cambio de temperatura con un cambio de forma, por lo tanto, actúan como sensores y actuadores a la vez [40].

La selección del material del actuador depende fuertemente de las temperaturas de transformación y de la histéresis [17]. Para una actuación rápida es deseable una baja histéresis, lo cual tiene aplicación en sistemas microelectromecánicos y en robótica [41].

1.2.2.3. Uso como biomaterial

Un biomaterial es cualquier material biocompatible, natural o hecho por el hombre, que se utiliza para reemplazar o asistir a un órgano o tejido mientras mantiene un contacto íntimo con este [19]. Es importante destacar que, el prefijo bio- en biomaterial está referido a biocompatibilidad más que a biológico o biomédico, como muchas veces se confunde [42].

El diseño y selección de un biomaterial depende de su aplicación específica. Para poder funcionar apropiadamente durante un largo período de tiempo sin ser rechazado por el cuerpo, el material debería tener las siguientes características: buena biocompatibilidad, buena resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas adecuadas [17,19]. Tal como ya se describió, el NiTi cumple con todas estas características, por eso es uno de los biomateriales con mayor cantidad de aplicaciones, tales como alambres de ortodoncia, stents (intravasculares, coronarios, renales, etc.), catéteres, implantes de hueso y grampas para pequeñas fracturas de hueso entre otros [43]. A continuación, se detallan algunas de las más importantes.

1.2.2.3.1. *Alambres de ortodoncia*

En 1972 se realizó la primera producción de alambres de NiTi para uso clínico, sin embargo, estos no tenían la propiedad de memoria de forma debido a la manera en que eran fabricados [1]. En 1976 distintas marcas comerciales lanzaron al mercado sus alambres de ortodoncia, los cuales tuvieron una gran aceptación a pesar de no poseer una de las propiedades más atractivas del NiTi, su memoria de forma [44]. El producto más famoso producido a partir de investigaciones realizadas en China fue una nueva versión del NiTi especialmente desarrollado para su uso en ortodoncia y fue presentado durante una conferencia en el año 1986 [1]. Este producto fue el primer producto biomédico en presentar comportamiento superelástico y propiedades mecánicas extraordinarias en comparación con productos equivalentes del mercado [45].

Los alambres de NiTi para ortodoncia son capaces de moverse junto con los dientes, aplicando una fuerza constante durante el tiempo de tratamiento [20]. Para poder ejercer esta fuerza a una temperatura específica como lo es la temperatura de la boca, es necesario modificar la temperatura de transformación de la aleación ya que la fuerza aumenta al disminuir A_f [30]. Como ya se explicó, esto se puede lograr aumentando la concentración de Ni o modificando las condiciones en que se produce el material.

1.2.2.3.2. *Stents*

Los stents son dispositivos que se utilizan para sostener la pared interior de distintos conductos del cuerpo humano, tales como el esófago, los

conductos biliares y del sistema vascular [20]. El stent es un tubo pequeño y autoexpandible que se coloca, utilizando un catéter, dentro del conducto que se encuentra obstruido. Una vez colocado el stent, este se abre eliminando la obstrucción.

Las propiedades únicas del NiTi lo hacen particularmente adecuado para los stents autoexpandibles. Esto es, en primer lugar, debido a la superelasticidad, ya que el NiTi puede deformarse mucho más que otros materiales utilizados para stents. Pero la característica más importante para poder utilizarlo en stents autoexpandibles es el efecto de memoria de forma. El stent se coloca dentro del catéter cuando se encuentra en su fase martensita. Una vez que el stent se coloca dentro del cuerpo y se retira el catéter, la temperatura del dispositivo aumenta. Se produce entonces el cambio de fase a austenita y el stent, al recuperar su forma original, se expande [20].

1.2.2.3.3. *Implantes de hueso*

Para reemplazar el hueso, que es mecánicamente resistente y duro, el biomaterial debe tener propiedades mecánicas semejantes a este. Generalmente, las propiedades más importantes son el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la dureza [19]. Tal como se explicó en la Sección 1.2.1.4, el NiTi posee propiedades mecánicas que lo hacen muy atractivo para ser utilizado como implante óseo. En la Fig. 1.3 se compara de forma esquemática la relación tensión-deformación para NiTi, hueso y acero inoxidable. Claramente se puede ver que tanto el NiTi como el hueso presentan el fenómeno de histéresis durante los ciclos de carga-

descarga. Sin duda, esta propiedad es lo que hace que el NiTi posea una compatibilidad mecánica con el hueso [15].

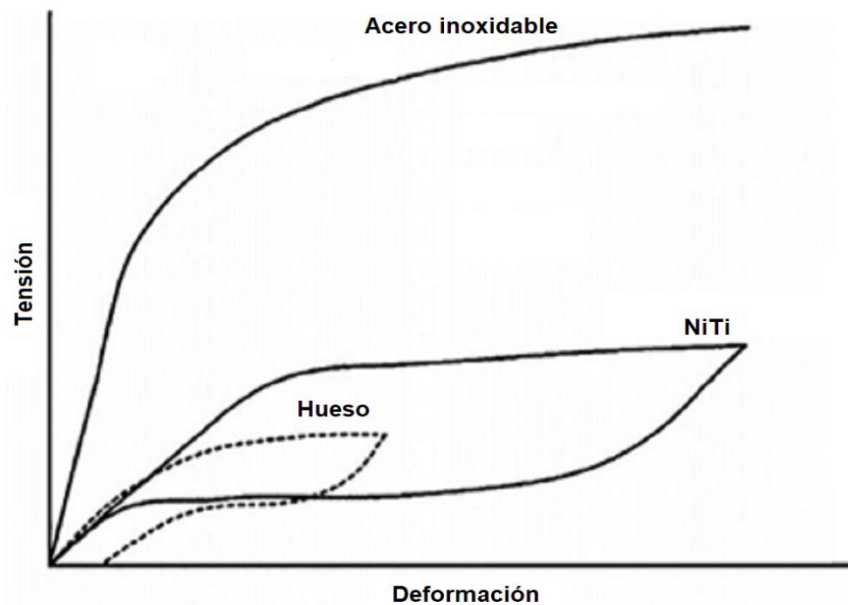


Figura 1.3: Curvas tensión-deformación esquemáticas para NiTi, hueso y acero inoxidable. Imagen tomada de [15].

1.2.3. Modificaciones y tratamientos

Existen muchos motivos por los cuales se desea modificar la superficie de ciertos materiales: para cambiar la topografía, controlar la energía superficial, alterar la hidrofiliicidad y mejorar las propiedades físicas y químicas, entre otros.

Tal como ya se explicó, la mayor preocupación en el uso de aleaciones de NiTi como biomaterial es la liberación de iones Ni^{2+} . Si bien la aleación tiene buenas propiedades anticorrosivas debido a la formación espontánea de una capa de óxido de titanio, este óxido siempre contiene una pequeña fracción de Ni metálico. Además, los óxidos formados sobre NiTi no tienen una alta capacidad de autorepararse como sucede con el Ti puro [29].

Para reducir o evitar la liberación de este ion se han propuesto e investigado gran cantidad de tratamientos superficiales, entre los cuales se incluye la formación de distintos tipos de recubrimientos. De esta manera se busca mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación, con lo cual se logra disminuir o evitar la liberación de iones níquel, lo cual conlleva a una mejora en la biocompatibilidad. Muchas veces, los tratamientos superficiales tienen como finalidad aumentar la rugosidad de la superficie, dependiendo de cuál sea su potencial aplicación. Por ejemplo, si se utilizará como implante de hueso, se requiere una mayor rugosidad superficial para promover la integración ósea a través de la adherencia de osteoblastos en la superficie del implante [46].

Existen muchos tratamientos superficiales que alteran tanto la composición como la topografía de la superficie. En esta Sección se detallan los métodos más utilizados para la modificación de la superficie del NiTi.

1.2.3.1. Superficies modificadas físicamente

1.2.3.1.1. *Pulido mecánico*

Este procedimiento consiste en pulir el material utilizando lijas esmeriles de distinto tamaño de grano, incluso se utiliza pasta de diamante si se quiere lograr un acabado superficial tipo espejo. Este tratamiento tiene como objetivo principal modificar la rugosidad de la superficie del material. Generalmente se utiliza como un paso previo a un segundo tratamiento. Sin embargo, se ha demostrado que este simple paso alcanza para mejorar, aunque sea levemente, las propiedades anticorrosivas respecto del NiTi desnudo [23,29,47].

1.2.3.1.2. *Arenado*

El arenado consiste en la formación de una capa porosa sobre la superficie mediante la colisión de partículas microscópicas de un material abrasivo. Estas se aplican utilizando un fluido a presión, como aire comprimido, sobre la superficie. El proceso de erosión puede generar poros a escala nanométrica, dependiendo del tipo de material. De esta manera se modifica la rugosidad de la superficie. Muchas veces, al utilizar esta técnica se puede agregar un segundo compuesto que funciona como dopante, pudiendo formar un recubrimiento. Por ejemplo, el NiTi se ha recubierto con hidroxiapatita mediante esta técnica con el fin de promover la integración ósea [48]. El principal problema de la técnica es que es muy difícil obtener una distribución uniforme con lo cual la estructura obtenida no es reproducible [49].

1.2.3.2. Superficies tratadas térmicamente

La modificación de la capa de óxido nativo también se puede llevar a cabo mediante tratamientos térmicos. Estos consisten en aplicar una elevada temperatura durante un período de tiempo determinado. Distintos tratamientos realizados en aire, argón y atmósfera reductora se han llevado a cabo con el fin de evitar la liberación de níquel y mejorar la biocompatibilidad del NiTi [50-53]. Se ha demostrado, que los tratamientos llevados a cabo entre 400 y 500 °C dan como resultado capas de óxidos lisas, protectoras y casi libres de Ni, mientras que si la temperatura supera los 600 °C se generan capas porosas [54]. Otro estudio ha demostrado que los tratamientos térmicos pueden modificar las temperaturas de

transformación de fase del NiTi, e incluso aumentar el porcentaje de deformación recuperado con el efecto de memoria de forma [55].

1.2.3.3. Superficies modificadas químicamente

1.2.3.3.1. *Decapado*

El decapado es un proceso que consiste en disolver químicamente la capa de óxido nativo formada sobre la superficie. Se puede llevar a cabo en soluciones ácidas o alcalinas. Para esto se utilizan ácidos y bases fuertes tales como NaOH, HCl, HNO₃, H₂SO₄ e incluso HF. El resultado es una superficie muy rugosa y porosa. Muchas veces esta técnica es utilizada como un paso previo para un segundo tratamiento, removiendo impurezas y contaminantes. Sin embargo, se ha reportado que esta técnica por si sola ofrece buenos resultados en cuanto a la protección contra la corrosión [23,25]. También se ha reportado que las superficies de NiTi pulidas químicamente permiten el crecimiento de células, tales como los fibroblastos, lo que significa que la superficie es biocompatible [56].

1.2.3.3.2. *Procesos basados en haz de iones*

Los procesos basados en haz de iones, tales como implantación de iones o tratamientos con plasma, se realizan mediante el bombardeo de partículas ionizadas, con lo cual se pueden diseñar superficies con determinada composición. En el caso del NiTi, se suele implantar C, N y O. Esto se debe a que el Ti tiende a formar enlaces muy estables con estos elementos, mientras que el Ni, no. Por lo tanto, la formación preferencial de enlaces Ti-C, Ti-N o Ti-O debería mantener la superficie del NiTi libre de Ni [57,58].

También se ha implantado la superficie del NiTi con Ca, llegando a la conclusión que las muestras implantadas resultas más activas, lo cual facilita la formación de apatita, mejorando la integración ósea [59,60].

1.2.3.4. Superficies modificadas electroquímicamente

1.2.3.4.1. *Electropulido*

El electropulido es un método industrial muy utilizado para el acabado de superficies metálicas. El proceso consiste básicamente en la disolución electroquímica controlada de la capa de óxido nativo del material, generalmente mediante la aplicación de un potencial, formando al mismo tiempo una nueva capa de óxido densa, libre de defectos y con una menor rugosidad [43]. En el caso del NiTi, esta técnica se aplica utilizando baños electrolíticos conteniendo distintos ácidos tales como ácido perclórico, acético o sulfúrico [38,56]. En todos los casos se logra una mejora en el comportamiento ante la corrosión, la cual es asociada con la menor rugosidad de la superficie.

1.2.3.4.2. *Anodizado*

El anodizado es una técnica muy interesante que permite generar una capa de óxido con propiedades mejoradas en comparación con la capa nativa de óxido. Esto se puede llevar a cabo galvanostática o potencioestáticamente en un electrolito adecuado. En la literatura no existe mucha información acerca del anodizado de NiTi. En la mayoría de los trabajos publicados se ha logrado el anodizado de NiTi en soluciones de ácido acético [4,24,61-64], aunque también se ha reportado el uso de otros

electrolitos, tales como HNO_3 [65], Na_2MoO_4 [66], H_2SO_4 [67,68] y CH_3OH [69]. En todos estos trabajos se informa la formación de óxidos de espesores muy variables, desde los 20 hasta 200 nm, lo cual depende del electrolito, el potencial o la corriente aplicado y el tiempo de anodizado. En lo que sí coinciden los trabajos es que la capa de óxido formada está constituida mayoritariamente por TiO_2 . En todos los casos se consigue disminuir la cantidad de Ni en la superficie exterior, lo cual se correspondería con una mejora en la biocompatibilidad del NiTi.

1.2.3.5. Formación de recubrimientos

El depósito de distintos recubrimientos sobre la superficie de un metal es una de las mejores alternativas para mejorar ciertas características tales como, protección contra la corrosión, biocompatibilidad e integración ósea, entre otras. En la actualidad se han desarrollado numerosos tipos de recubrimientos sobre NiTi para mejorar sus propiedades como biomaterial. Existen recubrimientos cerámicos que ayudan a mejorar la resistencia a la corrosión [70], recubrimientos de quitosano para prevenir la adhesión y proliferación de bacterias [71] y, desde hace ya varios años, se están desarrollando recubrimientos que incorporan hidroxiapatita para mejorar la integración ósea de los implantes de NiTi [72-75].

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados en el campo de la medicina y tienen muchas aplicaciones [76]. Por ejemplo, se ha reportado la formación de copolímeros autoensamblados sobre la superficie del NiTi con el objetivo de inhibir la liberación de Ni, con potencial aplicación como implante de hueso [77]. También se desarrollaron recubrimientos de

polietilenimina y heparina, es decir un polímero dopado con un fármaco que permite disminuir la liberación de Ni y mejorar la biocompatibilidad [78].

Un polímero muy estudiado como potencial recubrimiento de materiales de uso biomédico, es el polipirrol (PPy) [79-85].

1.2.3.5.1. Recubrimientos de polipirrol

El PPy es el producto de la oxidación del pirrol (Py). El Py, de fórmula química C_4H_5N , es un compuesto aromático heterocíclico con una estructura en forma de anillo que presenta una deslocalización electrónica cíclica (Fig. 1.4).

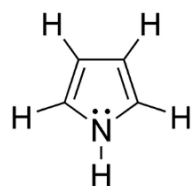


Figura 1.4: Molécula de pirrol

El PPy fue sintetizado químicamente por primera vez en 1916 empleando peróxido de hidrógeno como oxidante, obteniéndose como resultado un polvo oscuro [86]. Luego, el PPy se sintetizó de forma electroquímica y, como ya se mencionó, se ha sintetizado sobre una gran cantidad de sustratos. La polimerización electroquímica es conveniente cuando se desean sintetizar películas delgadas.

Aunque existen controversias y se han propuesto distintos mecanismos, el mecanismo de electropolimerización más aceptado es el propuesto por Diaz y colaboradores [87], el cual se resume en la Fig. 1.5. En la primera

etapa de este mecanismo se produce la oxidación del monómero, lo cual genera un catión radical. En un segundo paso dos cationes radicales se acoplan para formar un dicatión. A continuación, se produce el proceso de estabilización, y la estructura pierde dos protones produciendo un dímero aromático. La reacción continúa con la oxidación del dímero y la producción de un nuevo radical, el cual reacciona con un catión radical de los formados en el primer paso. De esta manera se obtiene el catión trimérico, que, al desprotonarse, genera el trímero. Luego, la electropolimerización continúa con la misma secuencia: oxidación, acoplamiento y desprotonación hasta que el producto final es el polímero.

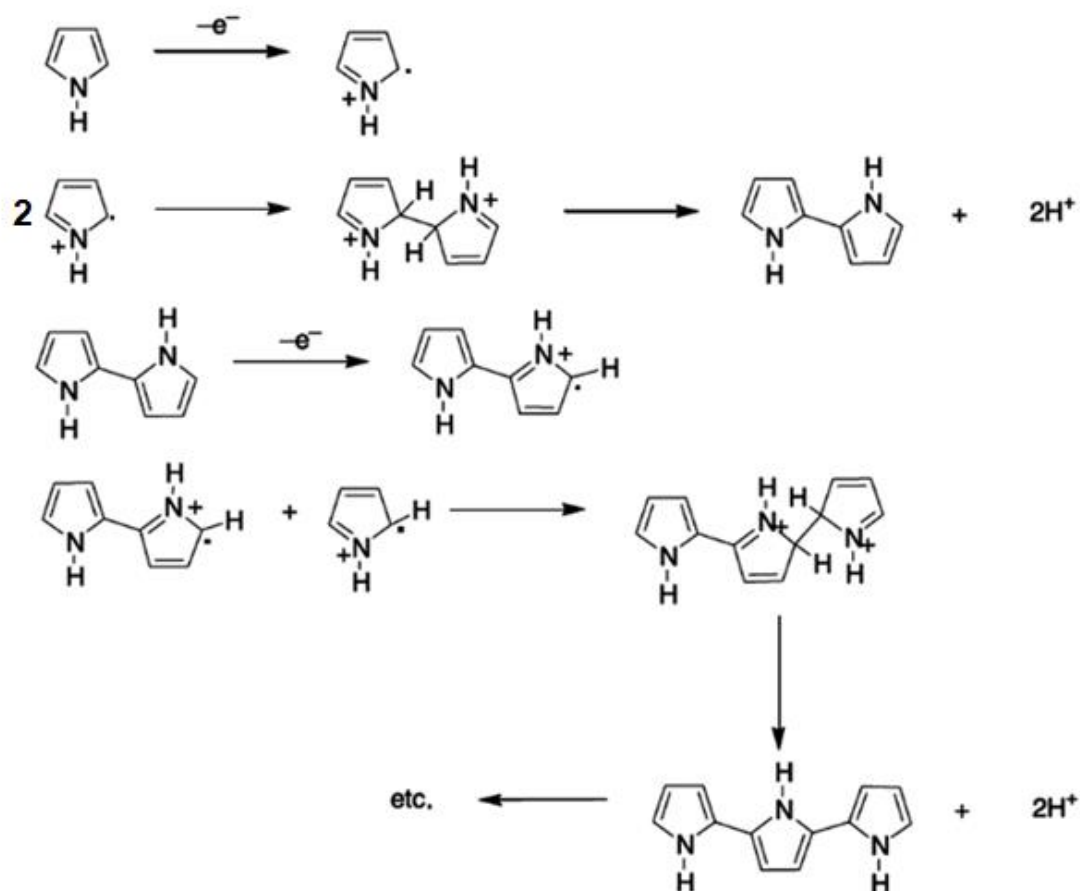


Figura 1.5: Mecanismo de electropolimerización propuesto por Diaz y colaboradores.
Imagen tomada de [88]

Cabe mencionar que, una vez terminado el proceso de electropolimerización, el polímero se encuentra en estado oxidado y la cadena de PPy se encuentra dopada debido a la incorporación de aniones con el fin de mantener la electroneutralidad. Se estima que cada 3 o 4 unidades monoméricas, una carga positiva se encuentra deslocalizada. Por lo tanto, un dopante aniónico con una carga negativa neutraliza aproximadamente este número de unidades.

Una de las propiedades más importantes del PPy es que se trata de un polímero conductor (PC). Su propiedad principal está relacionada con la capacidad que tiene de permitir la conducción electrónica mediante el movimiento de electrones deslocalizados a lo largo de la cadena polimérica.

Conductividad y mecanismo de conducción

Para explicar el mecanismo de conducción de los PCs, es necesario definir qué se entiende por “dopado”. Se denomina dopado al proceso que involucra la incorporación de especies iónicas en la matriz polimérica debido a la oxidación o reducción del polímero.

Los PCs pueden ser dopados mediante dos procesos: dopado tipo-p (Fig. 1.6A) y dopado tipo-n (Fig. 1.6B). En el proceso de dopado tipo-p se remueven electrones de la cadena polimérica conjugada y se incorpora un anión para mantener la electroneutralidad. En el caso de la reacción de dopado tipo-n los electrones ingresan a la cadena polimérica conjugada y luego se produce la incorporación de un catión para mantener la electroneutralidad.

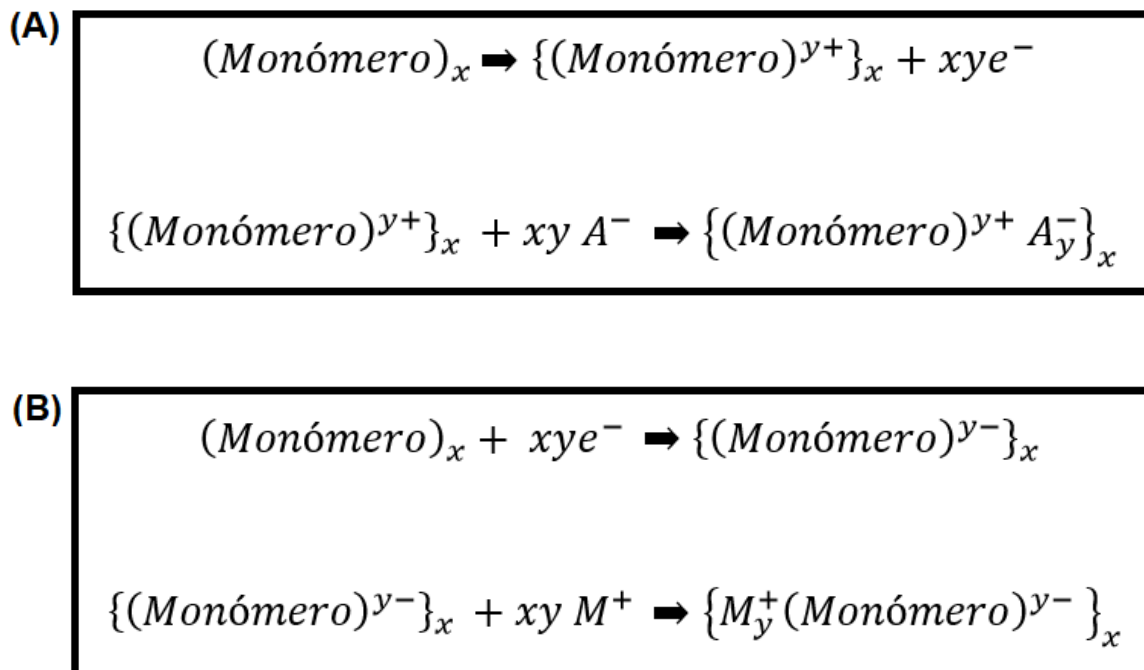


Figura 1.6: Esquemas de las reacciones de dopado: (A) tipo p y (B) tipo n.

Propiedades redox

Otra propiedad importante de los PCs es la habilidad que tienen de pasar de su estado conductor (oxidado) a su estado neutro (reducido). Este proceso es reversible e implica el transporte de masa y de carga a través de la película polimérica. Durante el proceso de reducción los aniones egresan de la película. Cuando se produce la oxidación estos son nuevamente incorporados a la matriz polimérica (Fig. 1.7). Esta propiedad depende fuertemente de la naturaleza del anión involucrado durante la electropolimerización y el solvente utilizado. Si el anión es voluminoso, su liberación ocurre a una velocidad muy baja o puede quedar retenido. En consecuencia, los cationes presentes en el electrolito ingresan en la matriz polimérica para compensar la carga.

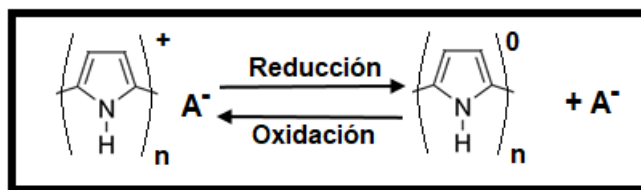


Figura 1.7: Esquema del proceso redox del PPy.

Protección contra la corrosión mediante películas de PPy

Tal como ya se explicó, el uso de recubrimientos de PPy para proteger un sustrato metálico de la corrosión, incluso el NiTi, es un tema ampliamente estudiado. El PPy no solo constituye una barrera física, sino que también pueden estabilizar el potencial del metal en la región pasiva o desacelerar la disolución del metal, es decir actúa como un inhibidor de la corrosión [89].

Una de las maneras de mejorar la capacidad protectora de las películas de PPy es incorporar dopantes en la matriz polimérica que sean inhibidores de la corrosión. Dentro de los aniones inhibidores de la corrosión, se encuentra el molibdato. Este ion fue empleado para pasivar la superficie del NiTi obteniéndose un desplazamiento positivo de 0,4 V en el potencial de picado cuando se compara con la muestra no pasivada [66]. El ion salicilato (Sa) también es un inhibidor de la corrosión. Asimismo, es un buen electrolito para la electrosíntesis de PPy y se ha demostrado que el polímero formado ofrece una buena protección anticorrosiva a distintos sustratos [90-92].

La película de PPy actúa como una barrera física evitando el ingreso de aniones agresivos [93]. Cabe mencionar que, mediante este mecanismo, la película ofrece buena protección mientras se mantenga intacta, si se produce la ruptura o se generan fisuras, deja de proteger al sustrato [94].

También se ha propuesto que el PPy protege al sustrato mediante protección anódica. Es decir que se genera un acoplamiento galvánico entre el polímero y el sustrato, lo cual contribuye a la oxidación del sustrato, generando la formación de una capa pasiva [85,95].



CAPÍTULO II

Procedimiento Experimental

CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Introducción

En este capítulo se detallan los materiales utilizados y las principales técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo de Tesis Doctoral. Se describen las condiciones experimentales tanto para la electroformación de películas de PPy como para el anodizado de la superficie de NiTi. También se especifican las técnicas empleadas para la caracterización de las distintas películas formadas sobre NiTi.

2.2. Preparación de los electrodos

Para todas las experiencias presentadas, el material utilizado como sustrato fue la aleación NiTi (SE508, NDC, USA) cuya composición química se detalla en la Tabla 2.1. Como electrodo de trabajo se utilizaron cilindros de este material, empotrados en un soporte de teflón y sellados con araldite. Como conector eléctrico se empleó una varilla roscada de bronce. De esta manera, la superficie expuesta del electrodo de trabajo es un círculo de $0,0962 \text{ cm}^2$ de área (Fig. 2.1).

Previo a las experiencias, la superficie de los electrodos fue pulida utilizando papel esmeril desde grado 600 hasta grado 1200. Luego se realizó

un enjuague, primero con acetona para desengrasar la superficie y por último con agua destilada.

Tabla 2.1: Composición química del NiTi (%p/p)

Elemento	Ni	O	C	Ti
%	55,8	0,05	0,02	resto

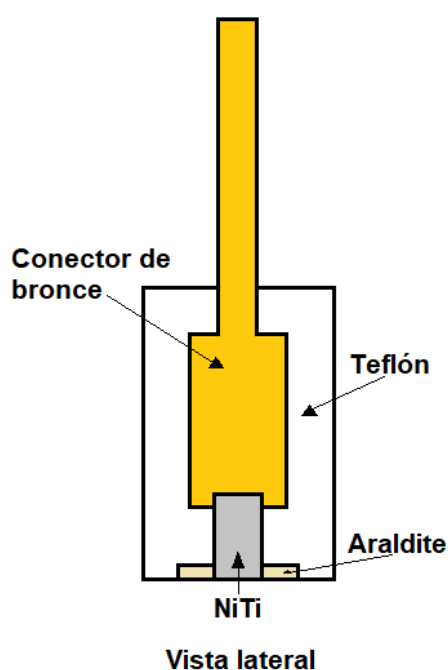


Figura 2.1: Esquema del montaje de los electrodos.

2.3. Celda electroquímica

En todos los casos se utilizó una celda convencional de tres electrodos (Fig. 2.2). Como contraelectrodo se utilizó una chapa de platino con un área aproximada de 1 cm². El electrodo de referencia utilizado fue uno de calomel saturado (ECS), el cual tiene un potencial de 0,241 V vs. ENH a 25° C. Salvo que se indique lo contrario, todos los potenciales presentados en este

trabajo de Tesis están referidos al ECS. En todas las experiencias electroquímicas se utilizó una celda Metrohm de 250 cm³ de capacidad.



Figura 2.2: Fotografía de la celda electroquímica utilizada.

2.4. Soluciones electrolíticas

Todas las soluciones acuosas fueron preparadas utilizando agua tridestilada y reactivos de grado analítico. Esto incluye las soluciones empleadas para la electropolimerización de las películas de PPy, para el anodizado y para evaluar las propiedades anticorrosivas. En la Tabla 2.2 se presentan todos los reactivos químicos utilizados. El pH de las soluciones se ajustó agregando soluciones concentradas de NaOH o H₂SO₄, según corresponda, y fue medido utilizando un Termo-pHmetro digital Altronix modelo TPX-II.

Tabla 2.2: Reactivos químicos

Reactivo	Fórmula	Marca	Pureza / %
Ácido sulfosuccínico	$C_4H_6SO_7$	Aldrich	70,0
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	J.T. Baker	97,5
bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT)	$C_{20}H_{37}NaO_7S$	Aldrich	96,0
Citrato de sodio	$C_5H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	J.T. Baker	98,5
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	Sigma - Aldrich	93,0
Cloruro de potasio	KCl	J.T. Baker	99,9
Cloruro de sodio	NaCl	J.T. Baker	99,9
Hidróxido de sodio	NaOH	J.T. Baker	98,3
Molibdato de sodio	$Na_2MoO_4 \cdot H_2O$	J.T. Baker	99,0
Nitrato de plata	$AgNO_3$	Sigma - Aldrich	99,0
Nitrato de sodio	$NaNO_3$	Biopack	99,0
Pirrol	C_4H_5N	Aldrich	98,0
Salicilato de sodio	$C_7H_5NaO_3$	Sigma	99,5
Sulfato de cobalto	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck	99,0
Sulfato de cobre	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Cicarelli	98,0
Sulfato de galio	$Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Alfa Aesar	99,9
Sulfato de sodio	Na_2SO_4	Mallinckrodt	99,0
Sulfato de zinc	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Mallinckrodt	99,0

2.4.1. Soluciones utilizadas para ensayos de corrosión

Para los ensayos de corrosión se utilizó una solución 0,15 M NaCl o solución de Ringer, cuya composición se detalla en la Tabla 2.3. La solución de Ringer posee una concentración total de Cl^- 0,16 M [96], además de otros iones que ayudan a simular mejor el medio biológico.

Tabla 2.3: Composición molar de solución de Ringer

Sal	Concentración / M
NaCl	0,147
CaCl ₂	4,32x10 ⁻³
KCl	4,04x10 ⁻³

2.5. Destilación de pirrol

Antes de cada uso, el Py se destiló en condiciones de vacío a una temperatura entre 60 y 70° C. Para este proceso se armó un tren de destilación simple conectado a una bomba de vacío y una trampa de hielo para evitar la contaminación de la bomba (Fig. 2.3). El Py destilado se recogió en un balón ubicado a la salida del tubo refrigerante. Para evitar la rápida oxidación del Py recién destilado, se conservó refrigerado en heladera.



Figura 2.3: Tren utilizado para la destilación de Py.

2.6. Técnicas experimentales

2.6.1. Técnicas electroquímicas

En esta sección se detallan todas las técnicas electroquímicas utilizadas, las empleadas para la electropolimerización, anodizado y las necesarias para determinar el comportamiento ante la corrosión de las distintas muestras. Todas las experiencias se realizaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad de las mismas. Las curvas que se presentan en las figuras son las más representativas.

2.6.1.1. Cronoamperometría

La técnica de cronoamperometría (CA) consiste en aplicar un escalón de potencial al electrodo de trabajo durante un determinado período de tiempo, durante el cual se registran los datos de corriente (o densidad de corriente) en función del tiempo.

La técnica se utilizó para la electroformación de películas de PPy, en donde se aplicó un potencial lo suficientemente positivo para lograr la oxidación del monómero y se registró la densidad de corriente mientras el electrodo se recubre con la película de polímero. En el caso del anodizado, se aplicó un potencial positivo constante para lograr el crecimiento de una capa de óxido.

La polarización potencioestática también es ampliamente utilizada para determinar el comportamiento ante la corrosión de metales y aleaciones en medios de interés [97]. En este caso se utilizó para determinar el comportamiento de las muestras recubiertas ante condiciones severas en solución de cloruro. Para esto las muestras fueron sometidas a un potencial

más positivo que el necesario para que la aleación desnuda sufra corrosión por picado.

2.6.1.2. Cronopotenciometría

La técnica de cronopotenciometría (CP) consiste en aplicar un escalón de corriente al electrodo de trabajo durante un determinado período de tiempo, durante el cual se registran los datos de potencial en función del tiempo. Esta técnica se utilizó para la electropolimerización de PPy y el anodizado de NiTi.

2.6.1.3. Polarización potenciodinámica

La técnica de polarización potenciodinámica consiste en variar el potencial, a una velocidad de barrido (v) determinada, y registrar los valores de corriente (o densidad de corriente) correspondientes. En este trabajo de Tesis, esta técnica se utilizó en tres casos:

- Para determinar la presencia de Ag o Cu metálico incorporados en las películas de PPy. Para esto se realizaron polarizaciones anódicas, partiendo de un potencial más negativo que el de oxidación de la cupla (Ag^+/Ag o Cu^{2+}/Cu).
- Para determinar si los recubrimientos formados protegen al sustrato de la corrosión por picado, que es uno de los usos más comunes de la polarización anódica [99].
- Para determinar los parámetros de corrosión (potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (i_{corr})) a partir del método de extrapolación de Tafel. Para esto, primero se deja estabilizar el

potencial del electrodo a circuito abierto hasta alcanzar un valor estacionario. Luego se realiza el barrido en un intervalo de $\pm 0,20$ V respecto del valor de potencial de circuito abierto (PCA) medido. Una vez obtenida la curva, se extrapolan las regiones de Tafel anódicas y catódicas. El punto en el que se cortan estas rectas corresponden a E_{corr} e i_{corr} [99].

2.6.1.4. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) consiste en variar el potencial del electrodo de trabajo entre dos valores límite de potencial, uno superior y otro inferior. Partiendo de un potencial inicial, se varía el potencial tal como se realiza durante la polarización potenciodinámica hasta alcanzar uno de los límites. En ese punto se revierte el sentido del barrido y se varía nuevamente el potencial hasta alcanzar el otro valor límite. Esta técnica permite estudiar las propiedades redox de distintos sistemas a partir de las curvas características obtenidas [98].

En este trabajo de Tesis esta técnica se utilizó para la electropolimerización de PPy, teniendo en cuenta que para eso debe superarse el potencial de oxidación del monómero, y para determinar el comportamiento redox de algunos sistemas.

2.6.1.5. Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto, también denominado potencial de corrosión, es el potencial que se mide cuando la corriente (o densidad de corriente) neta que circula por el sistema es igual a cero ($i=0$). Se registra el

valor de PCA en función del tiempo, lo cual brinda información acerca de la estabilidad del sistema y de su comportamiento (activo, pasivo, transpasivo) cuando está en contacto con un medio agresivo.

En este trabajo de Tesis esta medida se realizó para estimar el grado de protección que otorgan los distintos recubrimientos en solución de cloruro durante largos períodos de inmersión, generalmente 7 días.

La protección de metales y aleaciones utilizando películas resistivas es un tema muy estudiado. Comúnmente se registra un corrimiento positivo del valor de PCA en presencia de estas películas [94]. Estas películas ofrecen buena protección mientras se mantienen intactas, si sufren de fisuras o se rompen, dejan de proteger al sustrato y el valor de PCA cae hasta los valores registrados para el sustrato desnudo.

2.6.1.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica utilizada para estudiar diferentes procesos electroquímicos que ocurren en la superficie de un electrodo, como el proceso de corrosión. Se basa en la aplicación de una pequeña perturbación sinusoidal de potencial con frecuencia variable y el registro de la respuesta del sistema como una señal de corriente alterna.

El término de impedancia (Z) es equivalente a la resistencia eléctrica (R) utilizada en circuitos de corriente directa y, tal como esta, es una medida de la habilidad de un circuito de resistir el pasaje de corriente eléctrica. A diferencia de la resistencia eléctrica, la impedancia de un circuito de corriente alterna depende de la frecuencia de la señal que se aplica.

Los resultados de EIE pueden ser reportados mediante el diagrama de Bode y/o el diagrama de Nyquist. En los diagramas de Bode se representan los datos de módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (Φ) versus la frecuencia (f), mientras que en los diagramas de Nyquist se representa el valor de la impedancia real (Z_{real}) versus la parte imaginaria (Z_{img}). La técnica se empleó en este trabajo de Tesis para obtener información acerca del grado de protección ante la corrosión que ofrece un recubrimiento. Las medidas se realizaron aplicando un potencial constante. El intervalo de frecuencias utilizado fue desde 10000 hasta 0,1 Hz, con una amplitud de onda aplicada de 10 mV y un número máximo de 10 ciclos por década.

2.6.1.7. Equipamiento y condiciones de trabajo

Las experiencias electroquímicas desarrolladas en este trabajo de Tesis se llevaron a cabo utilizando los Potenciostato-Galvanostatos Autolab/PGSTAT128N (Fig. 2.4 A) y PAR (Princeton Applied Research) modelo 273 A (Fig 2.4 B). Para realizar los estudios de impedancia electroquímica se utilizó un Potenciostato-Galvanostato Voltalab 40 modelo PGZ301 (Fig. 2.4 C).

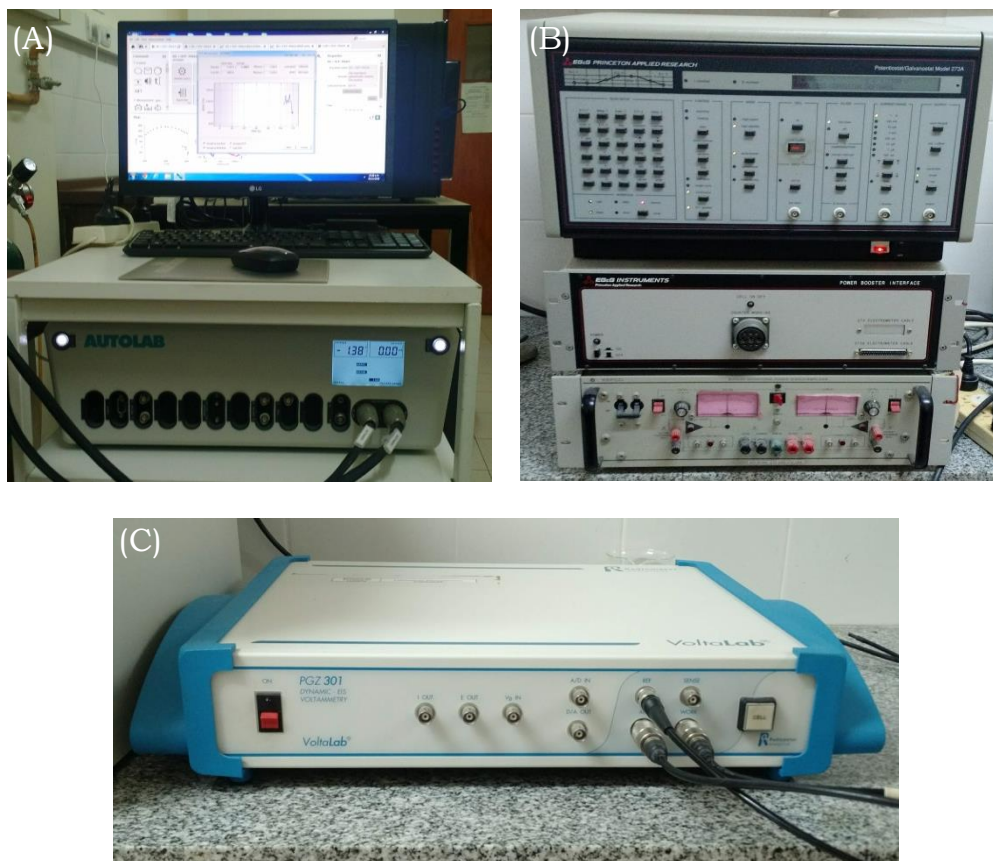


Figura 2.4: Fotografías de los equipos utilizados: (A) Potenciostato-Galvanostato Autolab/PGSTAT128N, (B) Potenciostato-Galvanostato PAR modelo 273 A y (C) Potenciostato-Galvanostato Voltalab 40 modelo PGZ30.

2.6.2. Técnicas de caracterización

En esta sección se detallan las técnicas que se utilizaron para caracterizar de los distintos recubrimientos formados.

2.6.2.1. Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) ofrece la posibilidad de conocer la morfología de un material. Tiene la ventaja de alcanzar una gran amplificación y puede dar una resolución hasta mil veces mayor que el microscopio óptico debido a que emplea un haz de electrones en lugar de un haz de fotones. Los electrones interaccionan con la materia: cuando el haz

de electrones pasa a través de la muestra, estos pueden ser dispersados elástica o inelásticamente. En la dispersión elástica se modifica la trayectoria del haz de electrones dentro de la muestra sin alterar la energía cinética de los electrones (electrones retrodispersados). En el caso de los electrones dispersados inelásticamente, existe una transferencia de energía a la muestra que conducen a la generación de electrones secundarios. Las señales de estos electrones brindan información de la morfología superficial y la señal de los electrones retrodispersados genera el contraste topográfico. Las señales se amplifican y se genera la imagen.

Todas las imágenes MEB presentadas en este trabajo de Tesis se tomaron utilizando un microscopio electrónico de barrido SEM modelo ISI DS 130.

2.6.2.2. Espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X

La espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X (EDX) es una técnica complementaria del MEB porque permite realizar un microanálisis en un punto de la superficie del material que fue monitoreado previamente con el microscopio. El material es bombardeado con un haz de electrones, provocando la excitación de átomos del material. Estos saltan de un nivel de energía a otro emitiendo una radiación característica. En este caso, la señal detectada se utiliza para formar un espectro de los elementos presentes en la superficie analizada. Esta técnica no sólo permite el análisis cualitativo de la superficie sino también un análisis semicuantitativo de los elementos presentes. El límite de detección es de aproximadamente 1% en peso.

Los espectros presentados se obtuvieron con un analizador cuantitativo de energía dispersiva de rayos X modelo EDAX 9600 acoplado al microscopio ya mencionado.

2.6.2.3. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica que consiste en la emisión de rayos X secundarios característicos de un material que ha sido excitado al ser bombardeado con rayos X de alta energía o rayos gama. El fundamento de la técnica está asociado con la existencia de distintos niveles de energía en los átomos y las posibles transiciones de electrones entre dichos niveles.

En este trabajo de Tesis, para obtener los espectros de fluorescencia se utilizó un espectrómetro de fluorescencia MagiX X-Ray (PANalytical).

2.6.2.4. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica que permite el análisis químico de una superficie. Se irradia la superficie con rayos X de alta energía que permite analizar una profundidad de hasta 10 nm. Midiendo la energía cinética del electrón y la energía de la radiación incidente se puede medir la energía de enlace, que es propia de cada átomo. Esta técnica no solo permite identificar los elementos que forman parte de la superficie, sino que también brinda información sobre sus estados de oxidación.

Para el análisis de las muestras de NiTi recubiertas se utilizó una fuente dual de Al/Mg y un analizador de energía hemisférico PHOIBOS de 150 mm.

La calibración se realizó en referencia al pico C1s ubicado a 285,0 eV. Además, en el caso de las muestras anodizadas en solución de molibdato, se realizó un perfil de profundidades con un haz incidente a 60° de iones Ar⁺ de 2 keV.

2.6.2.5. Microscopía de fuerzas atómicas

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) es una técnica que se usa principalmente para la caracterización morfológica de materiales a nivel nanoscópico ya que permite la resolución a nivel atómico. El principio básico de esta técnica es la interacción entre una punta sensora y la superficie de la muestra a muy cortas distancias. El equipo realiza un barrido de la muestra con una punta y en cada punto se mide la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. La imagen de la superficie es generada a través de la señal de un láser que monitorea continuamente esta interacción.

Se utilizó un microscopio de fuerzas atómicas en modo contacto en aire operado a través de una unidad de control Nanoscope IIIa (Veeco Instruments) y se utilizaron puntas comerciales de SiN con fuerzas en el intervalo de 50-220 nN.

2.6.2.6. Espectroscopia de emisión atómica

La espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES) es una técnica que se utiliza para determinar las concentraciones de distintos elementos en solución. Los átomos libres producidos en un atomizador a partir de una muestra pueden absorber radiación de su longitud de onda específica de

resonancia generada por una fuente externa. Si la luz de esta longitud de onda específica pasa a través del atomizador que contiene el vapor atómico del elemento, parte de la luz será absorbida, y el grado de absorción será proporcional a la densidad de átomos en el paso de la luz.

En este caso, la técnica ICP-AES se utilizó para determinar las concentraciones de los distintos iones metálicos liberados en la solución de cloruro luego de ciertos ensayos de corrosión y se realizó con un espectroscopio Shimadzu-ICPE 9000.

2.6.2.7. Fuerza de adherencia

La adherencia de los recubrimientos electrosintetizados fue evaluada empleando una cinta doble faz Scotch® Magic™ Tape 810 (3M) y un dinamómetro Mecmesin (BFG 50 N). Para esto, la muestra se colocó sobre una superficie plana, con el recubrimiento hacia arriba. La cinta doble faz se adhiere a un accesorio del dinamómetro, el cual consiste en un brazo móvil que termina en una placa circular de acero. Se hace descender el brazo móvil hasta que la cinta entra en contacto con el recubrimiento. Luego, el brazo es retirado lentamente en la dirección opuesta y el dinamómetro registra la fuerza necesaria para remover la película del sustrato.

Cabe aclarar que, en el caso de las muestras preparadas para este ensayo, el electrodo de trabajo consistió en una chapa de NiTi de 1 cm² de área expuesta y 1 mm de espesor.

2.6.2.8. Conductividad

La conductividad superficial es uno de los parámetros habituales de caracterización cuando se utilizan polímeros conductores debido a la naturaleza conductora de estos materiales. Varios estudios demostraron que la estructura y la conductividad eléctrica de los polímeros conductores afecta considerablemente sus propiedades anticorrosivas [100,101].

La conductividad eléctrica se calculó a partir de medidas de resistencia, las cuales se midieron mediante el método de las dos puntas, utilizando un equipo construido en el CCT-CONICET Bahía Blanca.

2.6.2.9. Ángulo de contacto

La mojabilidad de un sólido se define como la tendencia de un fluido a esparcirse sobre la superficie del mismo. Esta se puede determinar colocando una gota de líquido sobre la superficie del sólido y medir el ángulo que forma el líquido en el punto en el que se intersectan las 3 fases (líquida, sólida y gaseosa). El ángulo medido es el ángulo de contacto, θ (Fig. 2.5).

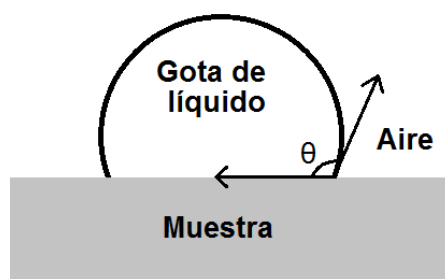


Figura 2.5: Ilustración esquemática del ángulo de contacto

Para medir el ángulo de contacto, se colocó una gota de 5 μL de agua destilada sobre la superficie seca y se tomaron fotografías utilizando una

cámara digital. Luego, las fotografías se analizaron utilizando el programa ImageJ.

2.6.3. Estudio de la actividad bactericida

La actividad antibacteriana de los recubrimientos frente a distintas bacterias fue evaluada a través de la técnica de difusión en disco de Kirby-Bauer [102]. El método fue previamente estandarizado para garantizar resultados consistentes y precisos.

El inóculo de cada uno de los microorganismos se preparó en caldo Tripticasa Soja (TSB, Difco, Detroit, MI, USA) hasta alcanzar una turbidez de 0,5 en la escala de McFarland ($\approx 10^6$ Unidades Formadoras de Colonia, UFC mL⁻¹).

El ensayo se llevó a cabo colocando agar Muller-Hillton (Britania Laboratories S.A., Argentina) en cajas de Petri hasta formar capas de 4 mm de espesor a las que se le añadió el inóculo mediante hisopado y se incubaron a 37°C durante 24 h. Transcurrido ese plazo, se determinó la presencia de halos de inhibición (sin desarrollo microbiano) y se midió su diámetro, en mm, utilizando un calibre. Los ensayos se realizaron por duplicado y se hicieron controles con el sustrato desnudo.

Los microorganismos que se utilizaron fueron las bacterias Gram-positivas *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) y *Staphylococcus epidermidis* y la bacteria Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 25922). Estas bacterias se eligieron ya que son los patógenos más comunes que pueden causar infecciones luego de la colocación de implantes.

Además, en el caso de las bacterias Gram positivas, se realizaron ensayos de susceptibilidad a los antimicrobianos utilizando una gran cantidad de antibióticos, tales como cefotaxima, eritromicina, ciprofloxacina, penicilina, tetraciclina, vancomicina, cloranfenicol y gentamicina, entre otros. Para estos antibióticos, se determinó si las bacterias eran resistentes o sensibles de acuerdo a las recomendaciones del CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute) para bacterias Gram-positivas [103].



CAPÍTULO III

Síntesis de polipirrol en soluciones
de inhibidores de la corrosión

CAPÍTULO III

SÍNTESIS DE POLIPIRROL EN SOLUCIONES DE INHIBIDORES DE LA CORROSIÓN

3.1. Introducción

Distintos inhibidores de la corrosión, tales como molibdato y citrato han sido utilizados para pasivar la superficie de Ti y sus aleaciones [66,104,105]. La presencia de distintos iones en la solución electrolítica durante la síntesis electroquímica de polímeros conductores genera recubrimientos con determinadas características y propiedades. Se ha encontrado una mejora en la protección ante la corrosión del acero recubierto por la aleación 55% Al-Zn cuando el PPy es dopado con molibdato [106]. Una investigación previa realizada en nuestro laboratorio demostró que películas de PPy electrosintetizadas a partir de soluciones alcalinas que contienen nitrato y molibdato sobre acero inoxidable 316L tienen buena adherencia y pueden proteger completamente al sustrato en soluciones de cloruro, incluso cuando la muestra ha sido polarizada a potenciales muy positivos durante un período de tiempo considerable [107].

A continuación, se presenta un estudio sobre la electrosíntesis de PPy sobre NiTi a partir de soluciones de distintos iones: nitrato, molibdato y

citrate, siendo el principal objetivo formar películas que sean adherentes y protectoras.

3.2. Poder inhibitorio de los iones

Para determinar si los iones elegidos logran inhibir el proceso de corrosión, se realizó una experiencia en solución de cloruro. La misma consistió en un barrido potenciodinámico del sustrato desnudo sumergido en solución 0,15 M de cloruro, a la cual se agregó distintas concentraciones de los iones, para determinar su efecto sobre el potencial de picado (E_{pic}). Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 3.1. Como se puede observar en el caso del molibdato y el citrato (Fig. 3.1 A y B) el agregado de estos iones produce un corrimiento positivo en E_{pic} cuando se compara con el del NiTi desnudo, es decir, que se incrementa la zona pasiva. El corrimiento es mayor a medida que aumenta la concentración de los iones. En el caso del nitrato se puede ver que la adición de este ion no produce un corrimiento significativo del E_{pic} (Fig. 3.1 C), lo cual indica que no ejerce efecto de inhibición sobre el NiTi. Sin embargo, como se explicará posteriormente, este anión juega un papel muy importante durante la polimerización del PPy.

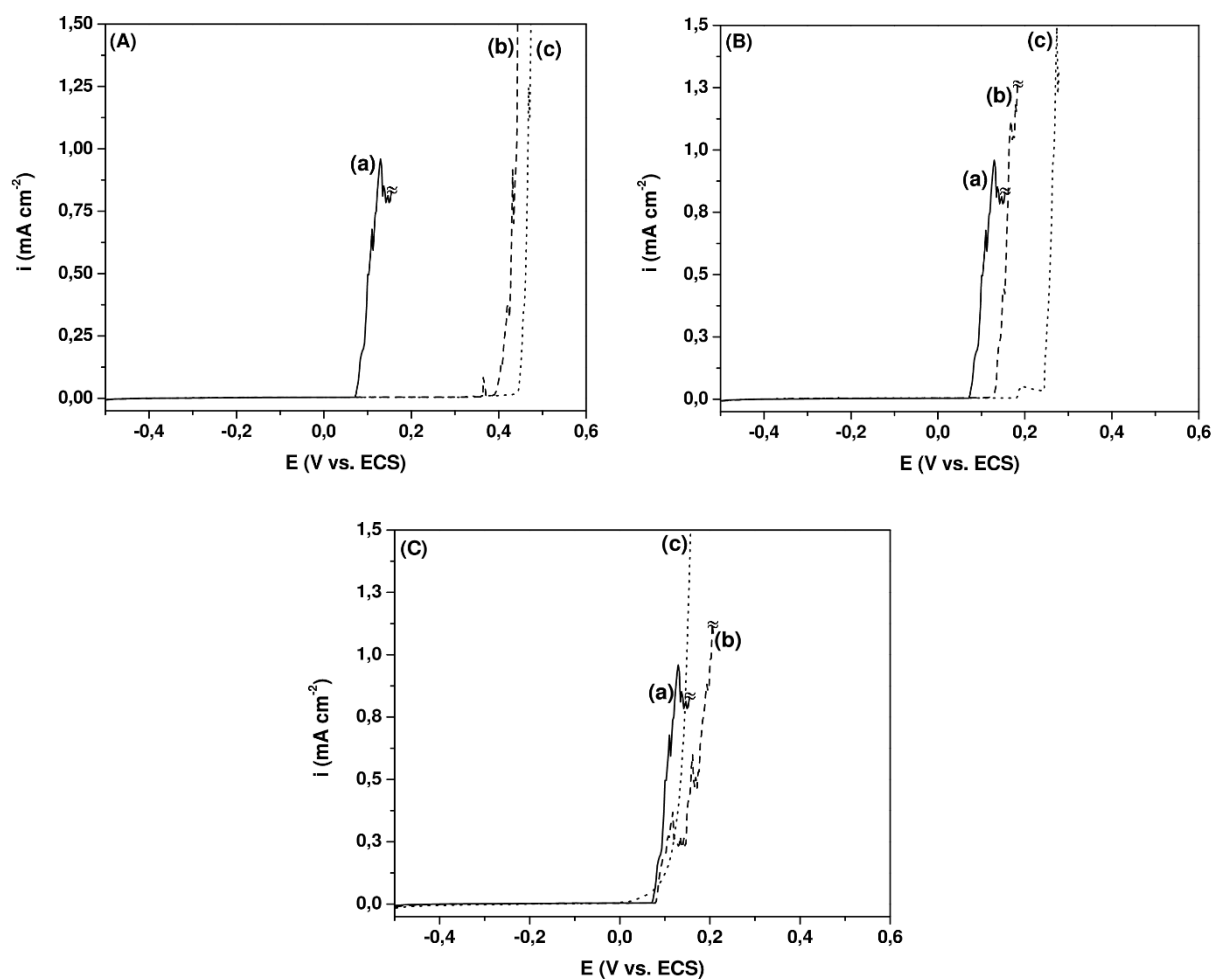


Figura 3.1: Barrido potenciodinámico de NiTi en solución 0,15 M de NaCl conteniendo: (A) molibdato, (B) citrato y (C) nitrato. Las concentraciones fueron: (a) 0,00, (b) 0,01 y (c) 0,05 M.

$$v = 1 \text{ mV s}^{-1}.$$

En la Tabla 3.1 se detallan los valores de E_{pic} obtenidos a partir de la Fig. 3.1 y cuál es el corrimiento respecto de la aleación desnuda. Se observa que los mayores corrimientos se obtienen en presencia de molibdato, con corrimientos positivos de más de 300 mV.

Tabla 3.1: Potenciales de picado del NiTi desnudo en solución 0,15 M de NaCl con el agregado de distintos iones.

Ion	Concentración / M	E_{pic} / V	ΔE_{pic} / V
-	-	0,07	-
Molibdato	0,01	0,39	+ 0,32
Molibdato	0,05	0,44	+ 0,37
Citrato	0,01	0,12	+ 0,05
Citrato	0,05	0,24	+ 0,17
Nitrato	0,01	0,07	0,00
Nitrato	0,05	0,08	+ 0,01

3.3. Electropolimerización de PPy

Las películas fueron sintetizadas sobre NiTi utilizando soluciones 0,50 M Py que contienen 0,35 M nitrato y 0,12 M de los inhibidores de la corrosión: citrato y molibdato. El pH de las soluciones fue ajustado a 8 y 12 mediante el agregado de una solución concentrada de Na(OH); es decir que se contó con cuatro soluciones distintas para la polimerización. Las concentraciones de los iones se eligieron a partir de resultados obtenidos previamente para la síntesis de PPy sobre otros sustratos como acero inoxidable o aluminio [89,107]. La electropolimerización se llevó a cabo mediante dos técnicas: voltametría cíclica y polarización potencioestática.

3.3.1. Electropolimerización mediante VC

Las curvas de polarización potenciodinámicas en soluciones que no contienen al monómero proveen información general acerca del comportamiento electroquímico del NiTi desnudo. Se realizaron barridos de potencial entre - 1,2 y 1,0 V a una velocidad de 50 mV s⁻¹. La respuesta

voltamperométrica en soluciones sin monómero se presenta en la Fig. 3.2 A y B. En ambas soluciones de pH 8 hay un proceso activo que comienza a -0,5 V y está asociado con la oxidación de Ni a NiO [108]. A potenciales más positivos se observa un aumento de la densidad de corriente asociado a la formación de NiO₂ sobre la capa de óxido formada previamente [109] y la posterior disolución transpasiva de la aleación [110]. Por otro lado, la cupla redox observada a -0,85 V en la VC realizada en solución de molibdato a pH 8 (Fig. 3.2 B), corresponde a las reacciones redox entre las especies MoO₄²⁻ y Mo³⁺ [111,112].

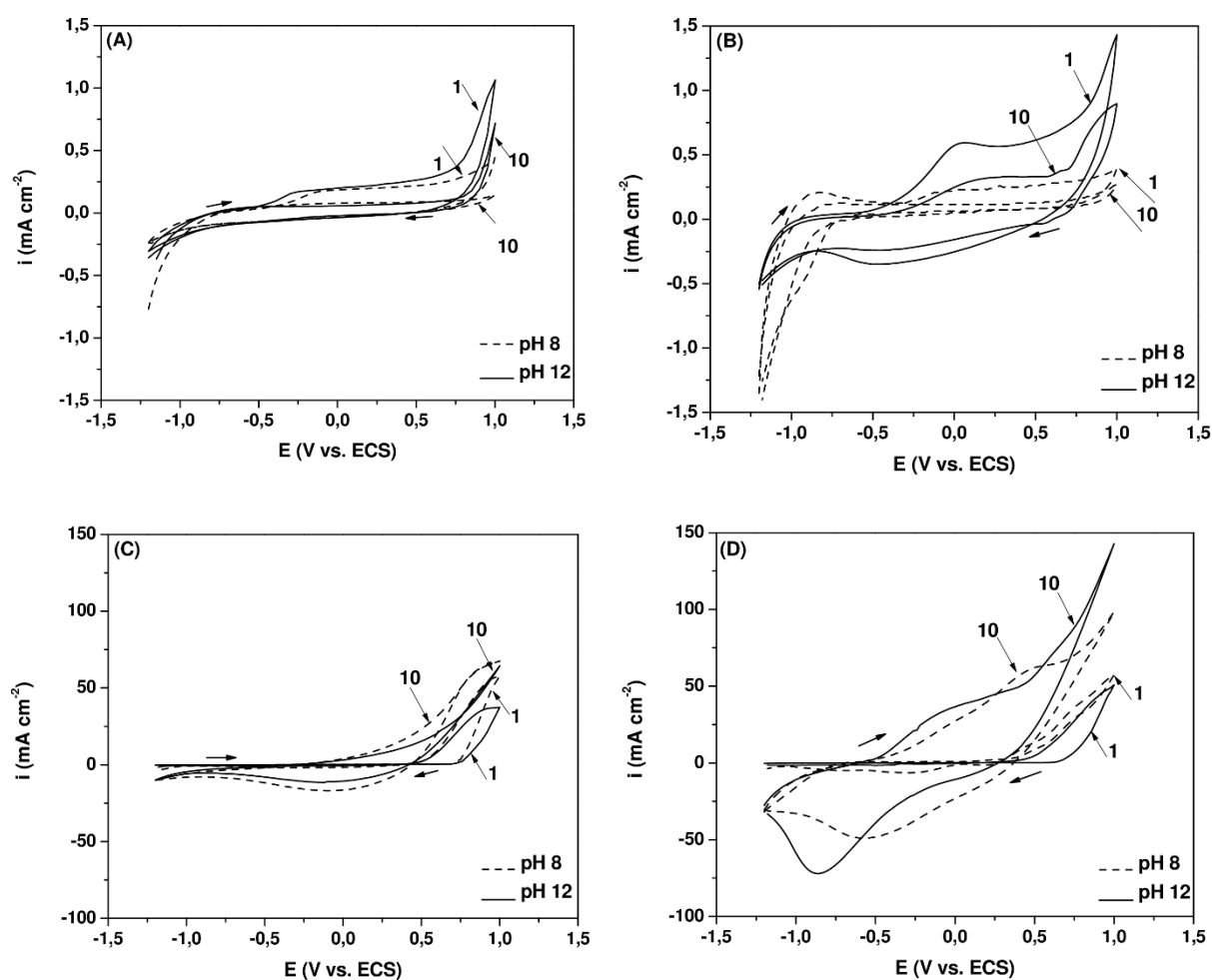


Figura 3.2: Voltamperogramas cíclicos obtenidos para el NiTi en soluciones 0,35 M de nitrato de pH 8 y 12 conteniendo: (A) 0,12 M citrato, (B) 0,12 M molibdato, (C) 0,12 M citrato + 0,50 M Py y (D) 0,12 M molibdato + 0,50 M Py. Se muestran el primer y décimo ciclo. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Al aumentar el pH a 12, la respuesta voltamperométrica del NiTi en solución de citrato no cambia significativamente, excepto que el valor de la densidad de corriente asociada a la disolución transpasiva aumenta. En el caso de la solución que contiene molibdato (Fig. 3.2 B) aparece un hombro de corriente en el barrido anódico, aproximadamente a - 1,0 V, que es atribuido a la oxidación de Ti a TiO_2 [113]. En medio alcalino el incremento de densidad de corriente anódica a - 0,50 V está relacionado con la oxidación tanto del Ni como del Ti. Dado que este último es un proceso irreversible, la densidad de corriente involucrada en el primer ciclo es mayor [108]. Cuando se revierte el barrido, los picos catódicos a 0,50 y - 0,50 V, están relacionados a la electroreducción de NiO_2 y NiO a Ni, respectivamente [109]. La densidad de corriente anódica disminuye en los ciclos subsiguientes, indicando una completa estabilización de la respuesta electroquímica del NiTi.

La respuesta en presencia del monómero se obtuvo bajo las mismas condiciones experimentales detalladas anteriormente. Para ambos valores de pH, el proceso anódico que comienza aproximadamente a 0,50 V es atribuido a la oxidación del Py (Fig. 3.2 C y D). El ciclado repetitivo del potencial resulta en un aumento progresivo de las cargas de oxidación y reducción. Al aumentar el número de ciclos, el potencial de oxidación se vuelve más negativo. Al retirar el electrodo de la celda una vez completada la experiencia se observa una película negra y uniforme de polímero que cubre completamente el sustrato. La adherencia de estas películas no era buena ya que se despegaban del sustrato fácilmente.

Los voltamperogramas obtenidos a partir de soluciones conteniendo molibdato (Fig. 3.2 D) muestran picos mejor definidos y densidades de corriente más altas comparados con los obtenidos en solución de citrato (Fig. 3.2 C), lo cual indica que el proceso de polimerización está facilitado. El transporte de cationes y aniones a través de la matriz polimérica depende del tamaño del dopante y de la naturaleza de la solución electrolítica donde tienen lugar los procesos redox del polímero. Cuando se trata de aniones que no son pequeños, como lo es el MoO_4^{2-} , la compensación de cargas al producirse la reducción del polímero se lleva a cabo preferencialmente por la inserción de cationes [114]. En este caso, debido a su tamaño y carga, se espera que el ion molibdato tenga una baja movilidad a través de la matriz polimérica. Como consecuencia, el pico de reducción a potenciales muy negativos es atribuido a la inserción de iones Na^+ para compensar la carga del polímero.

3.3.2. Electropolimerización mediante CA

Las películas de PPy también pueden ser sintetizadas sobre NiTi aplicando un potencial constante. En este caso, se aplicó un potencial de 0,80 V durante 600 s empleando las mismas soluciones electrolíticas descritas anteriormente. Las respuestas obtenidas para las soluciones sin monómero exhiben densidades de corriente continuamente decrecientes, asociadas con el crecimiento de óxidos (Fig. 3.3, curvas a y b), mientras que en el caso de las soluciones con monómero se obtuvieron transitorios i vs. t bien definidos y crecientes (Fig. 3.3, curvas c y d). Se ha reportado que la

velocidad de crecimiento de un óxido metálico de tipo barrera durante los primeros tiempos de polarización sigue una relación del tipo:

$$i = At^{-n} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

donde i es la densidad de corriente, t el tiempo y A y n son constantes [115]. El coeficiente n es directamente proporcional a la velocidad de crecimiento del óxido. En este caso, el mayor valor de n se obtuvo para la muestra que contiene nitrato y molibdato a pH 12.

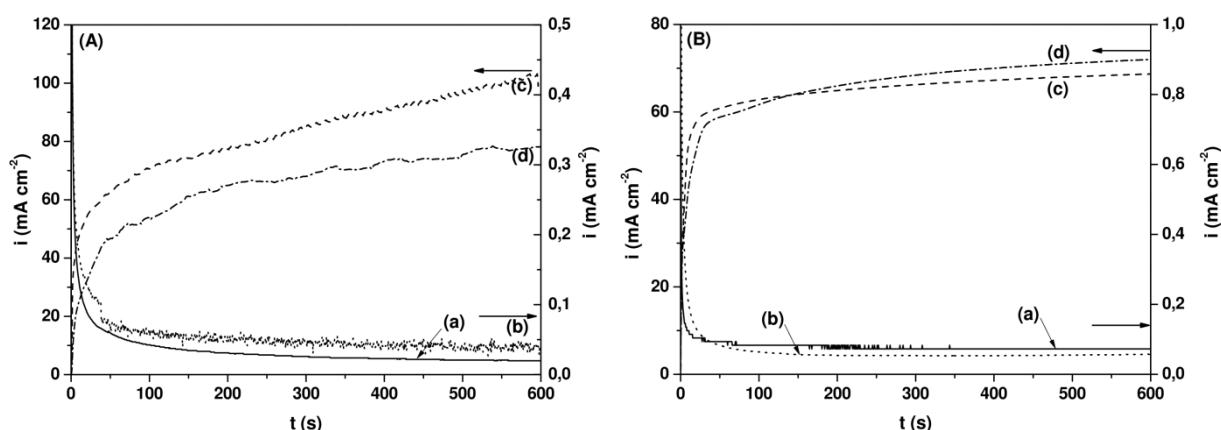


Figura 3.3: Curvas cronoamperométricas obtenidas para el NiTi en soluciones (A) 0,35 M nitrato + 0,12 M citrato y (B) 0,35 M nitrato + 0,12 M molibdato: (a) sin Py, pH 8, (b) sin Py, pH 12, (c) 0,50 M Py, pH 8 y (d) 0,50 M Py, pH 12. Todas las curvas son en respuesta a la aplicación de 0,80 V.

Para poder investigar el rol que juega cada anión, el proceso de electropolimerización se llevó a cabo en soluciones del monómero que contienen solo una de las sales. Las películas de PPy fueron sintetizadas en soluciones de nitrato a pH 8 y 12, pero se pudo removerlas muy fácilmente de la superficie del NiTi. La electropolimerización también se pudo realizar

en soluciones conteniendo solo citrato o molibdato, pero bajo determinadas condiciones experimentales. Para una concentración de monómero 0,50 M, la electropolimerización se llevó a cabo en soluciones 0,01 M de citrato a pH 8 mientras que para mayores concentraciones la polimerización no tuvo lugar. Como se observa, la curva correspondiente a 0,01 M de citrato (Fig. 3.4 A, curva a) muestra una densidad de corriente baja, que comienza a aumentar a los 100 s. La densidad de corriente se incrementa a una velocidad mayor a partir de los 500 s. Esto se debe justamente a que se produce la polimerización. Para mayores concentraciones (Fig. 3.4 A, curvas b, c y d), las curvas tienen una forma similar a las obtenidas previamente en ausencia del monómero, es decir solo se produce el crecimiento del óxido.

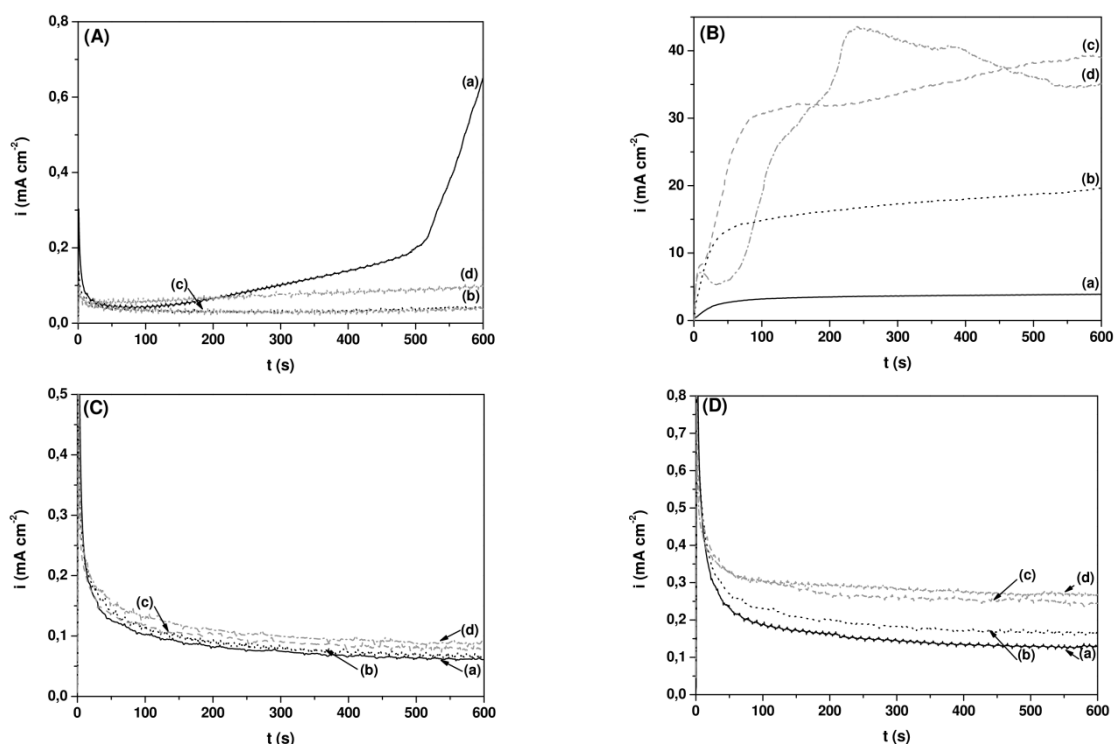


Figura 3.4: Curvas cronoamperimétricas obtenidas para el NiTi en soluciones 0,50 M Py + (A) citrato, pH 8, (B) molibdato, pH 8, (C) citrato, pH 12 y (D) molibdato, pH 12. En cada caso, la concentración de los iones fue: (a) 0,01 M, (b) 0,05 M, (c) 0,10 M y (d) 0,15 M. Se muestra la respuesta a la aplicación de 0,80 V.

En el caso del molibdato, la electrosíntesis se logró a pH 8 para concentraciones entre 0,01 y 0,15 M (Fig. 3.4 B, curvas a, b, c y d). Como puede verse, todas las curvas obtenidas son crecientes y al aumentar la concentración de molibdato, aumenta la carga de polimerización. Sin embargo, para la máxima concentración empleada, la curva obtenida es de forma irregular. El hecho de que no se logre polimerizar empleando altas concentraciones de citrato o molibdato puede explicarse considerando que ambos son nucleófilos que atacan los cationes radicales formados durante la electropolimerización. Teniendo en cuenta los valores de pK_a de los ácidos molibdico y cítrico, 3,6 y 3,1 respectivamente [116], se esperaría que ambos aniones se comporten de la misma manera. Sin embargo, son varios los factores que afectan la nucleofilicidad: la energía de solvatación del nucleófilo, la fuerza del enlace que se forma, el tamaño del nucleófilo, la electronegatividad y la polarizabilidad [117]. Los datos experimentales demostrarían que el citrato es un nucleófilo más fuerte que el molibdato, por lo tanto, la polimerización se ve más dificultada en presencia del primero. Como consecuencia, se requiere una mayor relación entre la concentración del monómero y la concentración del anión para lograr la polimerización. No obstante, en todos los casos descritos anteriormente los recubrimientos no resultaron adherentes ya que se removieron fácilmente, sin necesidad de pulido mecánico. Tampoco fue posible formar el polímero cuando la polarización se llevó a cabo en soluciones de pH 12, ya sea de molibdato o de citrato, como se puede observar claramente en los transitorios obtenidos (Fig. 3.4 C y D).

Al intentar polimerizar en soluciones de molibdato de pH 12 se observó que la superficie del electrodo de NiTi presentaba una coloración dorada. Esta observación fue un incentivo para estudiar el anodizado del NiTi en soluciones de molibdato, lo cual será explicado en detalle en el Capítulo VIII. También cabe mencionar que no fue posible polimerizar en soluciones 0,50 M Py conteniendo citrato y molibdato. Todos estos resultados demuestran que, si bien no se logró formar películas adherentes utilizando solo nitrato, su presencia en la solución de polimerización es fundamental, ya que permite disminuir la concentración de los iones inhibidores y así evitar una competición por los sitios activos del polímero.

Los distintos recubrimientos formados se denominarán PPy_{NC8}, PPy_{NC12}, PPy_{NM8} y PPy_{NM12}. Las condiciones para la síntesis de cada recubrimiento están detalladas en la Tabla 3.2.

Para evaluar y comparar cualitativamente la adherencia de los distintos recubrimientos formados potencioestáticamente, se midió la fuerza necesaria para despegar las películas de PPy del sustrato utilizando un dinamómetro. Los resultados obtenidos se informan en la Tabla 3.2, así como también el nombre atribuido a cada recubrimiento. Todos los recubrimientos parecen ser de buena calidad en términos de adherencia, siendo PPy_{NM12} el más adherente. Esta película puede ser removida solamente mediante pulido mecánico. A su vez, los recubrimientos formados a pH 12 tienen mejor adherencia que los formados a pH 8.

Tabla 3.2: Fuerza de adherencia obtenida para los distintos recubrimientos formados potencioestáticamente.

Película	Concentración citrato / M	Concentración molibdato / M	pH	Fuerza de adherencia / N
PPy _{NC8}	0,12	-	8	11,70
PPy _{NC12}	0,12	-	12	12,45
PPy _{NM8}	-	0,12	8	16,25
PPy _{NM12}	-	0,12	12	19,90

Teniendo esto en consideración, las interfases NiTi/PPy_{NM12} y NiTi/PPy_{NC12} fueron analizadas mediante imágenes MEB. Las micrografías MEB del corte transversal de los polímeros se muestran en la Fig. 3.5 donde se puede medir un espesor promedio de 150 μm para PPy_{NM12} y de 200 μm para PPy_{NC12}. Puede verse claramente que, si bien la capa de PPy_{NC12} es gruesa en algunos sectores, es mucho más irregular y menos compacta que PPy_{NM12}. Se puede observar también que prácticamente no hay puntos de unión entre el sustrato y el polímero PPy_{NC12}, lo cual puede traducirse en una mala adherencia.

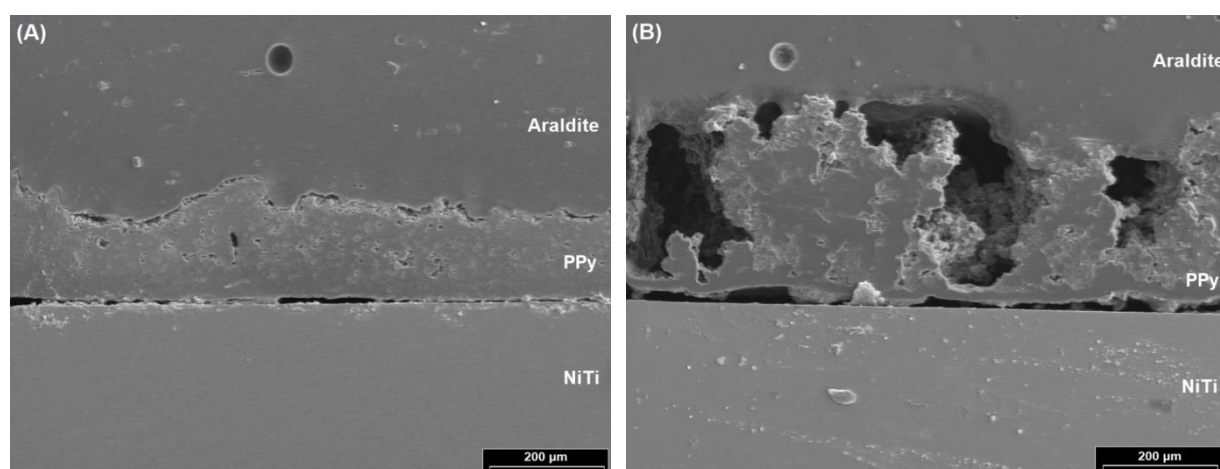


Figura 3.5: Imagen MEB del corte transversal de los electrodos de NiTi recubiertos con: (A) PPy_{NM12} y (B) PPy_{NC12}.

Mediante un mapeo de rayos X de la muestra de NiTi recubierta con PPy_{NM12}, se pudo detectar la presencia de molibdeno, lo cual indica que el anión se encuentra incorporado en la capa de PPy en forma homogénea. Los mapeos correspondientes a Ni y Ti demuestran que ambos elementos provenientes del sustrato son incorporados a la matriz polimérica. Además, estas imágenes permiten demostrar que la capa de óxido formada sobre el NiTi está compuesta principalmente por óxidos de Ti y, en menor proporción, por óxidos de Ni [118].

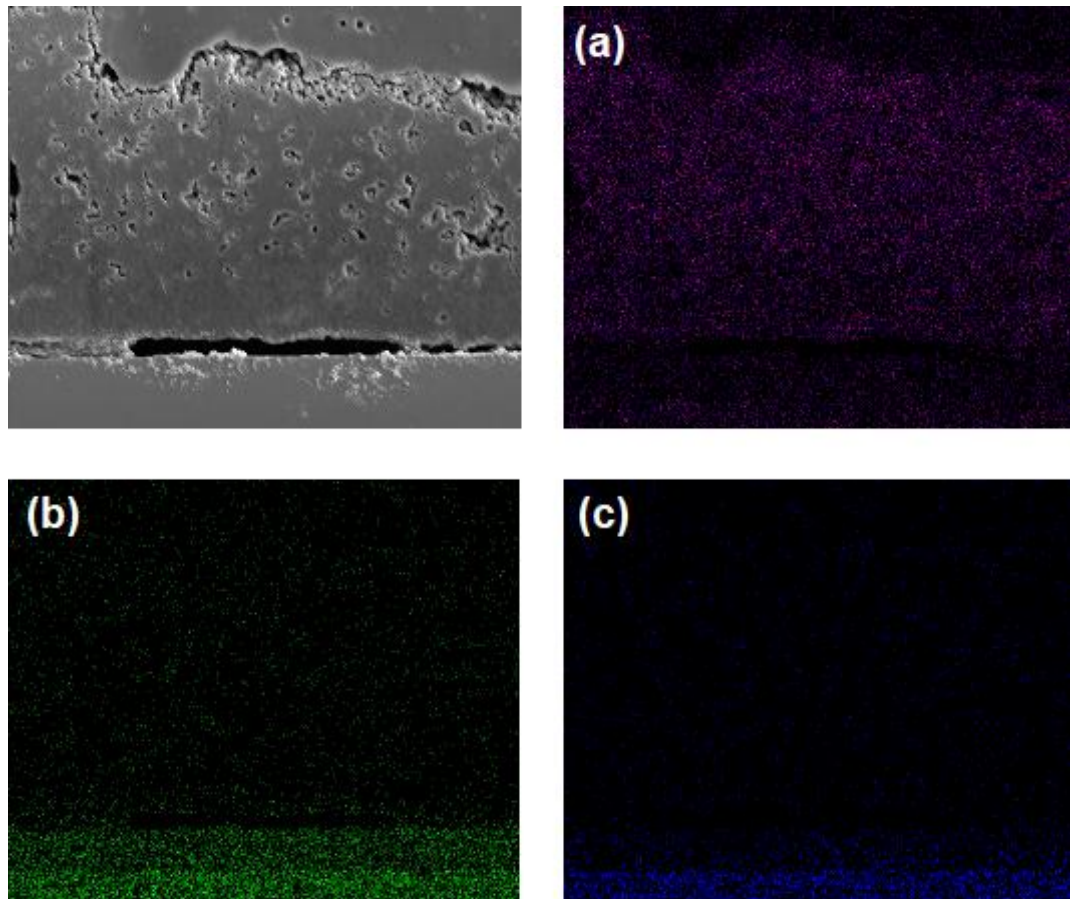


Figura 3.6: Mapeo de rayos X del corte transversal de NiTi recubierto con PPy_{NM12} (a) Mo La, (b) Ti Ka y (c) Ni Ka.

3.4. Ensayos de corrosión

3.4.1. Medida de PCA

Con el fin de determinar el grado de protección que brindan las películas de PPy formadas, se realizaron distintas experiencias electroquímicas. Una de ellas fue la medida del valor del PCA en función del tiempo en un medio agresivo, lo cual permite estimar el grado de protección del sustrato recubierto (Fig. 3.7).

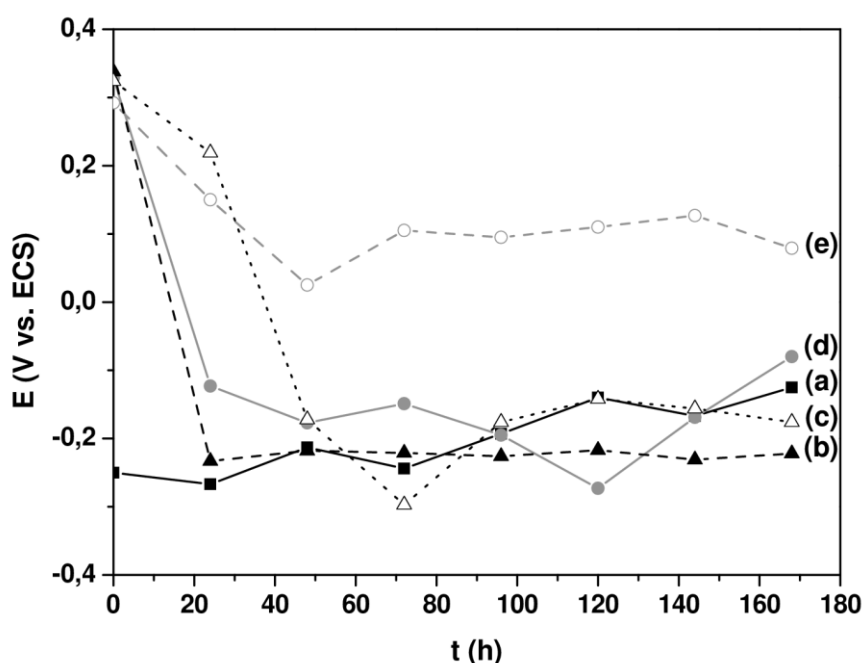


Figura 3.7: Variación del PCA en solución 0,15 M de NaCl para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/PPy_{NCS}, (c) NiTi/PPy_{NC12}, (d) NiTi/PPy_{NMS} y (e) NiTi/PPy_{NM12}.

En el caso del NiTi desnudo (Fig. 3.7, curva a), el valor inicial de PCA es - 0,25 V y luego se desplaza lentamente en dirección positiva. En los primeros instantes de inmersión, la presencia de los recubrimientos produce un corrimiento positivo del potencial de corrosión y todos tienen un valor de

PCA cercano a los 0,30 V. Esto está relacionado con un mecanismo de protección anódica. Sin embargo, más tarde, el PCA cae a valores cercanos al correspondiente al sustrato desnudo. Esto sucede para todas las muestras, excepto para PPy_{NM12} (Fig. 3.7, curva e), cuyo valor de PCA es más positivo que el del sustrato desnudo incluso después de 7 días de inmersión, lo cual indicaría que se trata de un recubrimiento efectivo para la protección ante la corrosión.

3.4.2. Polarización potenciodinámica

También se registraron curvas de polarización potenciodinámicas en solución de NaCl (Fig. 3.8). La respuesta del NiTi desnudo muestra una zona pasiva hasta 0,05 V cuando la densidad de corriente comienza a aumentar abruptamente, indicando el comienzo de la corrosión por picado (Fig. 3.8, curva a). Las curvas correspondientes a los electrodos recubiertos presentan picos anódicos suaves que están asociados a la oxidación y sobreoxidación del polímero (Fig. 3.8, curvas b-e). El desprendimiento de oxígeno es una reacción que se lleva a cabo simultáneamente con la reacción de sobreoxidación a partir de 1,56 V [119]. La ausencia de oscilaciones y aumentos bruscos de la densidad de corriente revela que los recubrimientos se mantienen protectores a potenciales muy positivos sin evidencia de corrosión por picado.

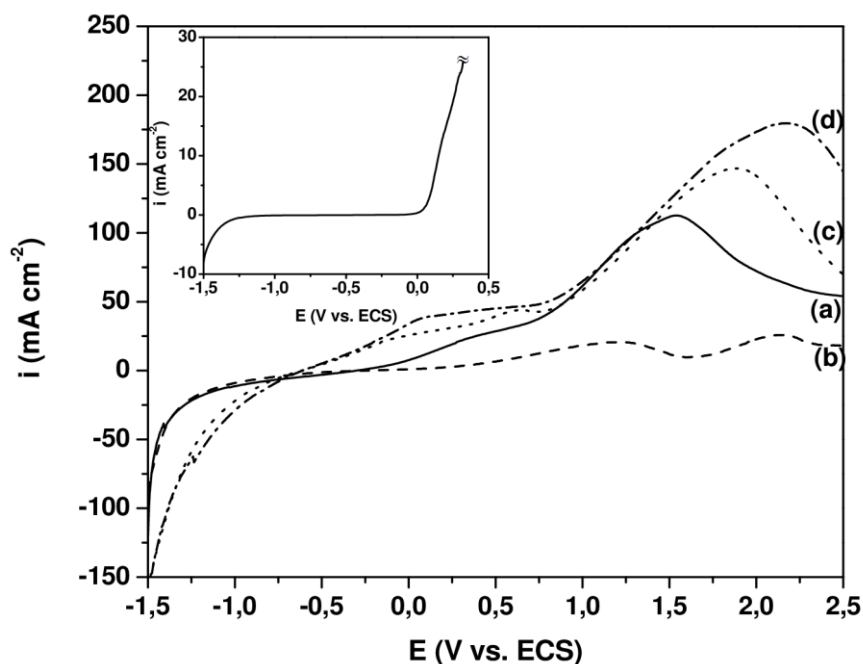


Figura 3.8: Voltametría de barrido lineal en solución 0,15 M de NaCl para: (a) NiTi/PPy_{NC8}, (b) NiTi/PPy_{NC12}, (c) NiTi/PPy_{NMS} y (d) NiTi/PPy_{NM12}. En la figura insertada se muestra la respuesta del NiTi desnudo. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

3.4.3. Polarización potencioestática

Se realizaron medidas cronoamperométricas aplicando 0,65 V, un potencial más alto que el necesario para iniciar el ataque localizado de la muestra desnuda (Fig. 3.9). La respuesta del NiTi desnudo muestra altas densidades de corriente anódicas que presentan oscilaciones, indicando corrosión localizada (Fig. 3.9, curva a). Al retirar el electrodo de la celda, las picaduras se pueden ver a simple vista. Los resultados son diferentes cuando la aleación está recubierta con PPy. Durante las primeras horas, los distintos recubrimientos se muestran protectores, dadas las bajas densidades de corriente registradas (Fig. 3.9, curvas b-d). Luego de cierto período de polarización la densidad de corriente aumenta mostrando oscilaciones debido a que comienza a producirse la corrosión por picado.

Solo la muestra recubierta con PPy_{NM12} exhibe valores de densidades de corriente bajas y estables durante toda la experiencia (Fig. 3.9, curva e).

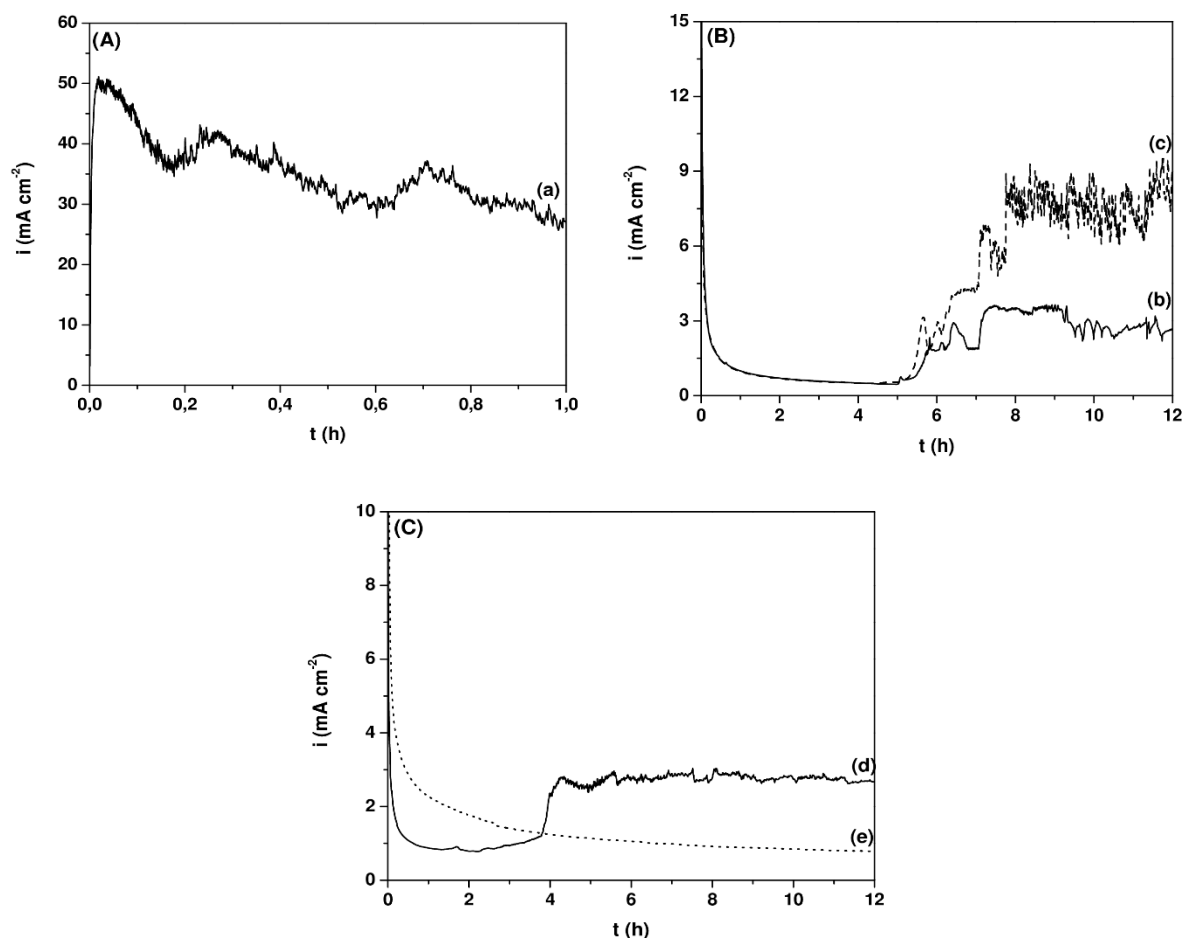


Figura 3.9: Curvas potencioestáticas obtenidas aplicando 0,65 V en solución 0,15 M NaCl para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/PPy_{NCS}, (c) NiTi/PPy_{NC12}, (d) NiTi/PPy_{NMS} y (e) NiTi/PPy_{NM12}.

Un análisis mediante EDX e imágenes MEB de los recubrimientos formados a pH 12 y polarizados a 0,65 V confirman los resultados obtenidos. La muestra recubierta con PPy_{NC12} luego de 12 h de polarización muestra al recubrimiento completamente deteriorado en varias zonas (Fig. 3.10 A). El análisis EDX efectuado en esas áreas detectó la presencia de Ti, Ni y Cl (Tabla 3.3). Por el contrario, la micrografía MEB de la muestra

recubierta con PPy_{NM12} revela que la morfología de la superficie del recubrimiento permanece intacta luego de la polarización anódica (Fig. 3.10 B). No se detectó la señal de Ni y tampoco la de Ti al realizar el análisis EDX, lo cual indica que la capa de polímero formada es gruesa y homogénea (Tabla 3.3).

Tabla 3.3: Composición elemental (% p/p) obtenida mediante EDX de NiTi/PPy_{NC12} y NiTi/PPy_{NM12} luego de estar sometidos a 0,65 V durante 12 h en solución 0,15 M NaCl.

Muestra	C	O	Mo	Cl	Ti	Ni
NiTi/PPy_{NC12}	12,18	-	-	9,97	29,8	48,05
NiTi/PPy_{NM12}	6,67	39,87	53,46	-	-	-

La presencia de Mo revela que el mismo está presente en la matriz polimérica. En consecuencia, este recubrimiento protege al sustrato del proceso de corrosión incluso luego de 12 horas de polarización. El análisis de las concentraciones de Ni y Ti liberados a la solución de cloruro luego de la polarización confirman este resultado (Tabla 3.4), es decir, se evidencia una disminución de la velocidad de disolución de la aleación debido a la presencia del recubrimiento PPy_{NM12}.

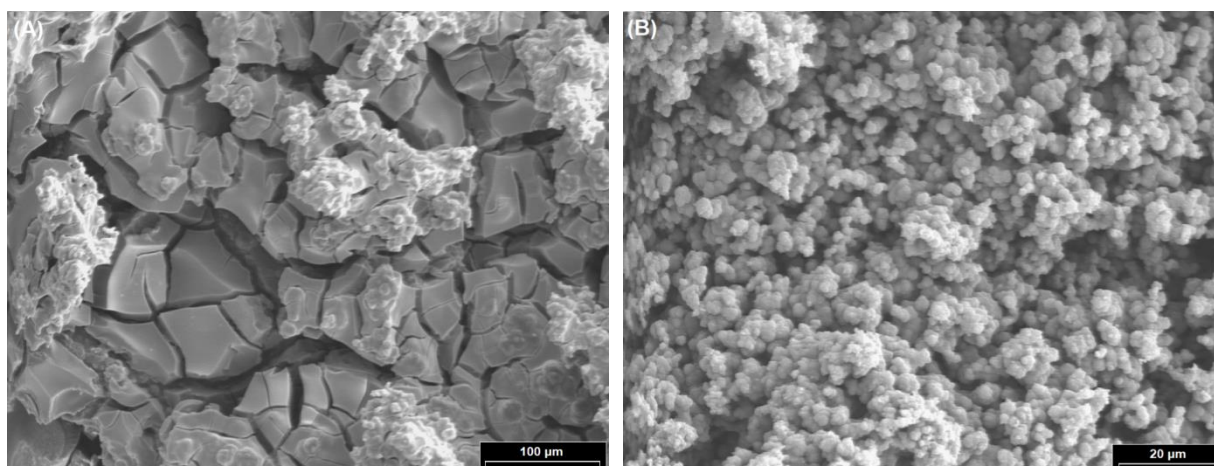


Figura 3.10: Imagen MEB de (A) NiTi/PPy_{NC12} y (B) NiTi/PPy_{NM12} luego de ser sometidos a 0,65 V durante 12 h en solución 0,15 M NaCl.

Tabla 3.4: Concentración de Ni y Ti liberadas en solución 0,15 M NaCl para las distintas muestras.

Muestra	Potencial aplicado / V	Tiempo / h	Ni / mg L ⁻¹	Ti / mg L ⁻¹
Blanco	-	-	0,015	<0,002
NiTi desnudo	0,65	0,5	14,96	4,41
NiTi/PPy _{NC8}	0,65	12	19,5	0,002
NiTi/PPy _{NC12}	0,65	12	23,4	0,046
NiTi/PPy _{NM8}	0,65	12	5,8	<0,002
NiTi/PPy _{NM12}	0,65	12	3,6	<0,002

3.4.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Como se pudo comprobar hasta este momento, el recubrimiento PPy_{NM12} es el que mayor protección brinda al sustrato. Para obtener aún más información acerca de la resistencia a la corrosión ofrecida por el polímero se realizaron medidas de EIE aplicando 0,65 V en solución de cloruro durante distintos tiempos de polarización. Las medidas fueron repetidas tres

veces y los valores resultaron ser reproducibles. En el caso de la aleación desnuda, los datos fueron obtenidos luego de dos horas de polarización a 0,65 V, mientras que la muestra recubierta estuvo sumergida durante 12 horas y los diagramas de impedancia se registraron cada dos horas.

Los diagramas de Nyquist representan el valor de la impedancia real (Z_{real}) versus la parte imaginaria (Z_{img}). Los resultados obtenidos, tanto para el NiTi desnudo como para la muestra recubierta con PPy_{NM12}, se muestran en la Fig. 3.11. En el caso de la aleación desnuda (Fig. 3.11 A) se puede observar un semicírculo aplanado, lo cual es la respuesta asociada a la ruptura de la capa pasiva de un metal desnudo [120]. El diámetro del semicírculo obtenido es una medida de la resistencia a la corrosión [24]. Esta resistencia se denomina resistencia a la polarización (R_p). Su valor incluye la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), la resistencia de cualquier película presente sobre la superficie (R_f) y la resistencia a la difusión (R_d) [121].

En el caso de la muestra recubierta (Fig. 3.11 B), los diagramas de Nyquist presentan un semicírculo aplanado a altas frecuencias, seguido de una línea recta con una pendiente de 45° en la zona de bajas frecuencias. Este tipo de respuesta ya ha sido reportado previamente por distintos autores para películas de PPy electrodepositadas sobre metales oxidados y fue interpretado como resultado de una buena propiedad barrera del recubrimiento [122,123]. Otra vez, el diámetro de los semicírculos es una medida de la resistencia a la corrosión, cuanto mayor sea el diámetro, mejor será el desempeño ante la corrosión. En el caso de una muestra recubierta, la R_p incluye la resistencia a la transferencia de carga de la disolución del

metal, la resistencia de la película de polímero y la resistencia de cualquier producto de corrosión que se pueda haber acumulado sobre la superficie. La línea recta a bajas frecuencias es atribuida a un proceso difusional a través del recubrimiento. Las características de las curvas obtenidas para los distintos tiempos son similares, lo cual indica la estabilidad del recubrimiento sometido a un potencial anódico en una solución agresiva.

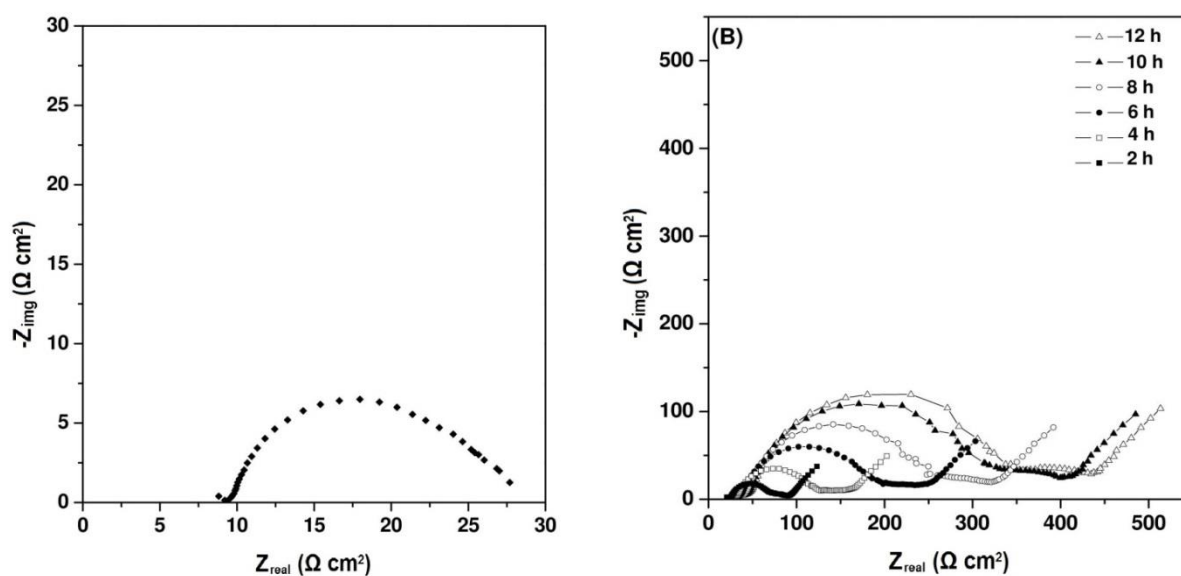


Figura 3.11: Diagramas de Nyquist registrados aplicando 0,65 V en solución 0,15 M NaCl para (A) NiTi desnudo y (B) NiTi recubierto con PPy_{NM12}. Los tiempos de polarización se encuentran indicados.

En los diagramas de Bode se representan los datos de módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (Φ) versus la frecuencia (f). En el caso de la aleación desnuda (Fig. 3.12 A) se puede observar que la curva de Φ vs. f presenta un máximo, lo que implica que las reacciones electroquímicas que se están llevando a cabo en la interfase electrodo-electrolito son caracterizadas por una sola constante de tiempo [109]. Los diagramas de Bode para NiTi recubierto con PPy_{NM12} (Fig. 3.12 B) muestran que la

magnitud de $|Z|$ aumenta con el tiempo de polarización, lo cual indica cualitativamente la estabilidad del recubrimiento en un medio agresivo. En cuanto al diagrama de ángulos de fase, las curvas presentan un máximo, entre 5000 y 1250 Hz. Luego disminuyen rápidamente y se mantienen constantes para volver a aumentar cuando la frecuencia alcanza los 0,1 Hz, alcanzando un valor de hasta 20° . Estos resultados indican que la propiedad barrera disminuye ligeramente con el tiempo, pero que continúa siendo protectora incluso luego de 12 horas [121].

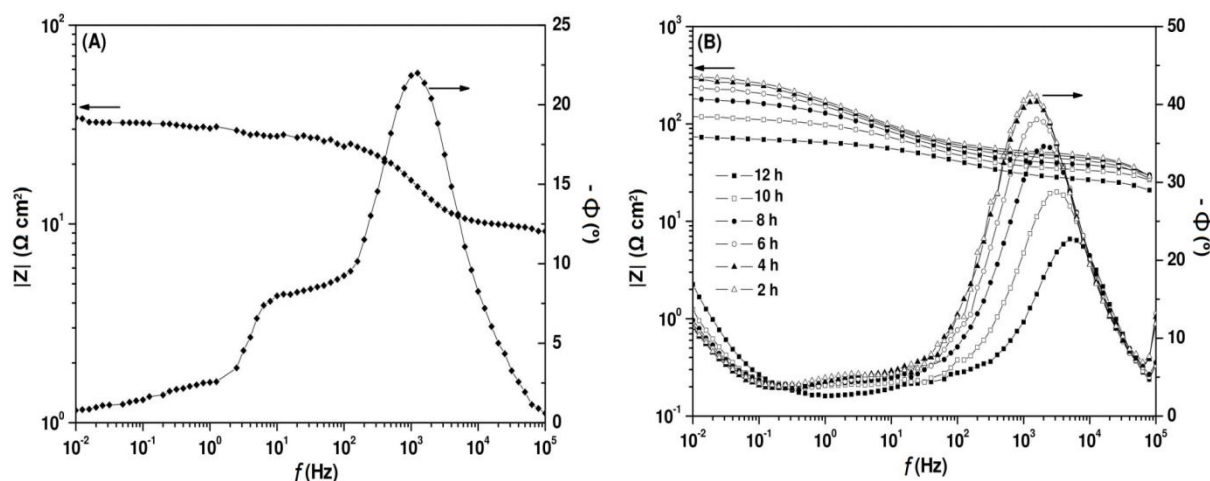


Figura 3.12: Diagramas de Bode registrados aplicando 0,65 V en solución 0,15 M NaCl para (A) NiTi desnudo y (B) NiTi/PPy_{NM12}. Los tiempos de polarización se encuentran indicados.

A partir de los datos presentados en los diagramas de Nyquist es posible estimar la capacitancia de la doble capa (C_{dc}), la resistencia de la solución (R_s) y R_p [124], tal como se indica en la Fig. 3.13.

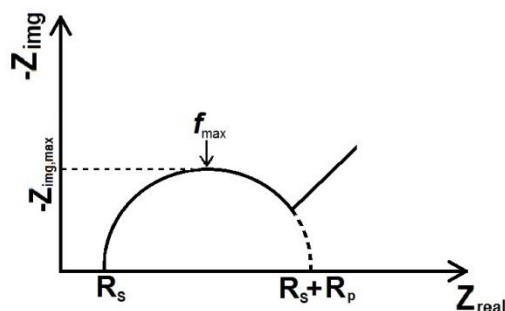


Figura 3.13: Estimación de parámetros a partir del diagrama de Nyquist

La capacitancia fue estimada utilizando la siguiente ecuación:

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi R_p f_{max}} \quad \text{Ecuación 3.2}$$

donde f_{max} es la frecuencia correspondiente al máximo valor de $-Z_{img}$ en la región donde se forma el semicírculo ($-Z_{img,max}$). Los valores obtenidos para el NiTi desnudo y para la muestra recubierta a los distintos tiempos de polarización de muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Valores de R_s , R_p y C_{dc} estimados para NiTi y NiTi recubierto con PPy_{NM12}.

Muestra	Tiempo de polarización / h	$-Z_{img,max}$ / $\Omega \text{ cm}^2$	f_{max} / Hz	R_s / $\Omega \text{ cm}^2$	R_s+R_p / $\Omega \text{ cm}^2$	R_p / $\Omega \text{ cm}^2$	C_{dc} / $\mu\text{F cm}^{-2}$
NiTi	2	6,5	632,9	9	28	19	13,2
	2	18,1	3164,0	23	82	59	0,9
	4	35,0	1582,3	29	128	99	1,0
NiTi /PPy_{NM12}	6	59,8	1000,0	33	203	170	0,9
	8	85,3	632,9	37	260	223	1,1
	10	108,7	500,0	40	340	300	1,1
	12	119,5	316,5	41	353	312	1,6

Los valores de capacitancia y resistencia obtenidos para la muestra recubierta con PPy_{NM12} indican una disminución en la capacitancia en comparación con la muestra desnuda y un aumento en R_p con el tiempo de polarización, lo cual puede ser asociado con un buen comportamiento del recubrimiento ante la corrosión.

Los resultados obtenidos a partir de las medidas de EIE confirman que la densidad de corriente anódica registrada para la muestra NiTi/PPy_{NM12} durante la experiencia de voltametría lineal (Fig. 3.8, curva e) a potenciales a los cuales la muestra desnuda sufre corrosión por picado, está relacionada a la respuesta del propio polímero y no al picado del sustrato.

La protección contra la corrosión localizada es consecuencia de la incorporación de iones inhibidores aniónicos (MoO_4^{2-}) en la matriz polimérica. Resultados previos obtenidos en nuestro laboratorio indican que los iones MoO_4^{2-} pueden actuar como un dopante inmovilizado cuando el PPy se sintetiza sobre electrodos de acero inoxidable 316L y aluminio [89,107]. En ambos trabajos se ha demostrado que los iones molibdato están retenidos en la estructura del polipirrol y que no son fácilmente intercambiados con el cloruro, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en este Capítulo. Como ha sido sugerido por otros autores, cuando se produce una interacción galvánica entre el recubrimiento y el sustrato, una eventual liberación de aniones molibdato desde la matriz polimérica durante la reducción del polímero contribuiría a proteger al material metálico de la corrosión [114,125].

Al comparar la performance anticorrosiva de los recubrimientos, se puede observar que el recubrimiento electrosintetizado en la solución que

contiene iones nitrato y molibdato a pH 12 exhibe una muy buena protección. Como se dijo anteriormente, durante la polimerización electroquímica de Py en soluciones conteniendo el ion molibdato a pH 12, se produce simultáneamente el crecimiento de un óxido de titanio, formándose una estructura compuesta TiO_2/PPy como fue propuesto por Idla et al. para el titanio puro [126]. El desarrollo de esta estructura durante la electropolimerización puede ser responsable, en parte, de la mejora en la adhesión y de la buena protección ante la corrosión obtenida para la muestra recubierta.

3.5. Conclusiones

Fue posible electrodepositar películas de PPy sobre NiTi a partir de soluciones que contienen diferentes aniones y distintos valores de pH. Solo los recubrimientos formados potencioestáticamente en soluciones alcalinas conteniendo nitrato y molibdato son fuertemente adherentes al NiTi. El recubrimiento puede proteger al sustrato ante la corrosión por picado en solución 0,15 M de NaCl, incluso cuando la muestra es polarizada a potenciales más altos que el E_{pic} del sustrato desnudo (0,65 V) durante prolongados períodos de tiempo. Las posibles causas que explican las propiedades protectoras del recubrimiento son: (i) la presencia del anión molibdato como inhibidor de la corrosión modifica las propiedades de la capa pasiva debido a la formación de una estructura compuesta de TiO_2/PPy ; (ii) la película de PPy electrosintetizada es electroactiva y existe una interacción galvánica con el sustrato; (iii) la liberación de aniones inhibidores de la corrosión desde la matriz polimérica cuando tiene lugar la

interacción galvánica también contribuye a la protección de la aleación y (iv) la carga negativa del molibdato que se encuentra parcialmente inmovilizado en la matriz polimérica previene el ingreso de iones cloruro.



CAPÍTULO IV

Síntesis de polipirrol en solución de
ácido sulfosuccínico

CAPÍTULO IV

SÍNTESIS DE POLIPIRROL EN SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFOSUCCÍNICO

4.1. Introducción

La presencia de distintos iones en la solución electrolítica durante la síntesis electroquímica de polímeros conductores genera películas con características y propiedades muy interesantes. Sin embargo, uno de los principales problemas es la adherencia del polímero al sustrato [126].

Actualmente, el ácido sulfosuccínico (AS), cuya estructura molecular se muestra en la Fig. 4.1, es ampliamente estudiado como componente de membranas electrolíticas de polímero presentes en celdas de combustibles. Esto se debe a que el AS contiene grupos sulfónicos (-SO₃H), los cuales convierten a la membrana en un material conductor de protones [127,128].

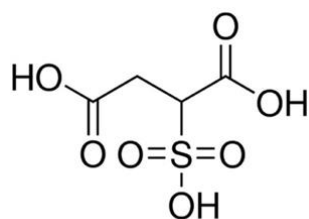


Figura 4.1: Fórmula estructural del ácido sulfosuccínico

El uso de sulfosuccinatos obtenidos a partir de sales de diésteres del ácido sulfosuccínico como dopantes del PPy, tal como el dioctilsulfosuccinato de sodio, ha sido reportado [81,129-131]. Sin embargo, hasta donde tenemos conocimiento, nunca se realizó la electrosíntesis de PPy en presencia de AS.

En este Capítulo, se mostrarán los resultados acerca de la electropolimerización de Py sobre electrodos de NiTi en soluciones electrolíticas que contienen AS. Se emplearon soluciones de distinto pH con el fin de incrementar la adherencia de la película formada y para proteger al sustrato de la corrosión en solución de Ringer.

4.2. Electropolimerización de PPy

Se decidió realizar la electrosíntesis de PPy mediante CA a partir de una solución 0,25 M de AS de pH 1 que contiene una concentración 0,25 M del monómero. Con el propósito de encontrar las condiciones experimentales óptimas para la formación de la película, se aplicaron distintos potenciales entre 0,60 y 1,20 V. Los transitorios obtenidos se muestran en la Fig. 4.2.

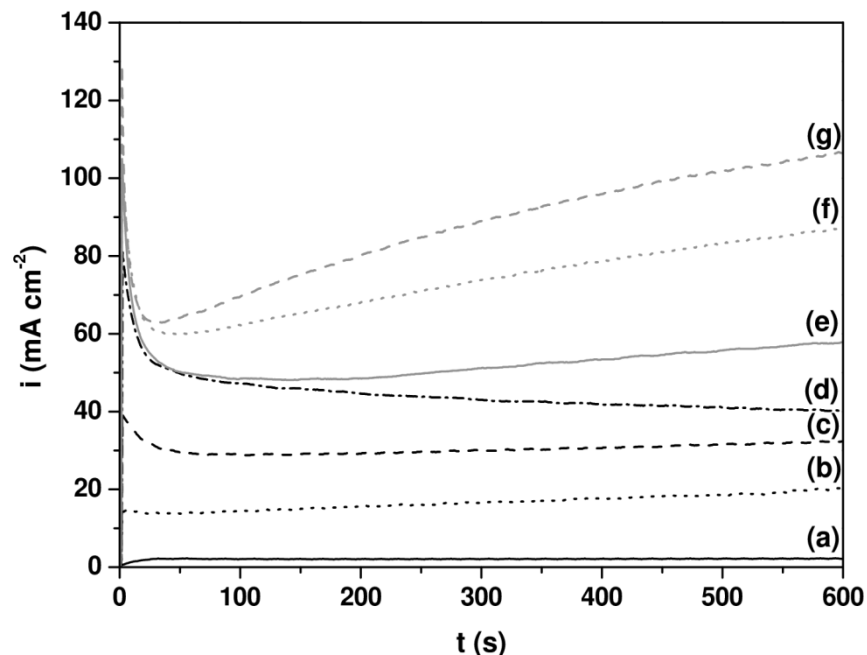


Figura 4.2: Curvas cronoamperométricas obtenidas para el NiTi en solución 0,25 M AS + 0,25 M Py de pH 1 en respuesta a la aplicación de distintos potenciales: (a) 0,60, (b) 0,70, (c) 0,80, (d) 0,90, (e) 1,00, (f) 1,10 y (g) 1,20 V.

En todos los casos se logró sintetizar el polímero, sin embargo, para los potenciales más bajos se obtuvieron películas muy delgadas, las cuales pudieron ser removidas con facilidad, mientras que el polímero formado a potenciales mayores a 0,80 V sólo pudo ser quitado mediante pulido mecánico.

Para poder estimar el espesor de las películas formadas se calculó la carga involucrada en la polimerización a partir de los transitorios obtenidos en la Fig. 4.2 y se consideró que el espesor de la película de PPy es de 1 μm cuando la carga de electropolimerización es de 0,40 C cm⁻² [132]. Los espesores calculados se presentan en la Tabla 4.1. A partir de estos resultados se decidió sintetizar películas de PPy aplicando 0,90 V dado que a este potencial

relativamente bajo se forman películas adherentes que tienen un buen espesor (66,37 μm).

Tabla 4.1: Espesores calculados a partir de la carga de polimerización para las películas de PPy formadas aplicando distintos potenciales durante 600 s.

Potencial aplicado / V	Carga de polimerización /C cm⁻²	Espesor de la película /μm
0,60	1,26	3,14
0,70	9,95	24,87
0,80	18,23	45,58
0,90	26,55	66,37
1,00	31,54	78,85
1,10	44,15	110,37
1,20	52,25	130,61

También se intentó polimerizar mediante VC, lo cual se hizo ciclando el potencial entre 0,00 y 1,20 V a una velocidad de 20 mV s⁻¹. Los ciclos 1 y 10 se pueden observar en la Fig. 4.3, donde el incremento de la densidad de corriente que tiene lugar a partir de 0,60 V se debe a la oxidación del Py. Al invertir el barrido, se observa una carga muy baja durante la reducción del polímero que se incrementa con el número de ciclos, aunque es prácticamente despreciable frente a la carga involucrada en el proceso de oxidación.

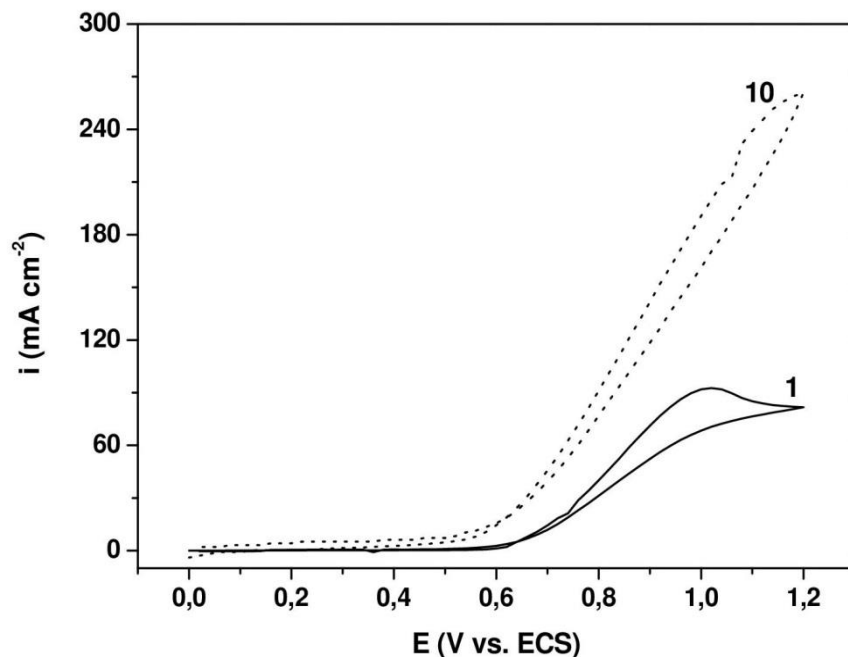


Figura 4.3: Voltamperograma cíclico obtenido para el NiTi en solución 0,25 M AS + 0,25 M Py de pH 1. Se muestran el primer y décimo ciclo. $v=20 \text{ mV s}^{-1}$.

Las películas obtenidas mediante esta técnica y la formada bajo polarización potencioestática (0,90 V durante 600 s) fueron analizadas mediante imágenes MEB a distintas magnificaciones (Fig. 4.4). Los recubrimientos presentan la morfología granular típica con una estructura tipo coliflor, tal como es reportado por otros autores para el PPy [133,134]. Las imágenes microscópicas demuestran que, si bien ambos recubrimientos se ven compactos y sin grietas, la superficie del formado mediante ciclado de potencial es más irregular ya que presenta gran cantidad de aglomerados. Por este motivo y debido que es más fácil controlar la carga involucrada durante la polimerización, se decidió trabajar con las películas formadas potencioestáticamente. Un análisis EDX de esta última permite demostrar que el

sulfosuccinato se incorpora a la película de PPy, ya que se detectó la presencia de S (Tabla 4.2). Además, esta técnica permite demostrar que la película formada es gruesa ya que no se detecta la presencia de Ni o Ti provenientes de la aleación.

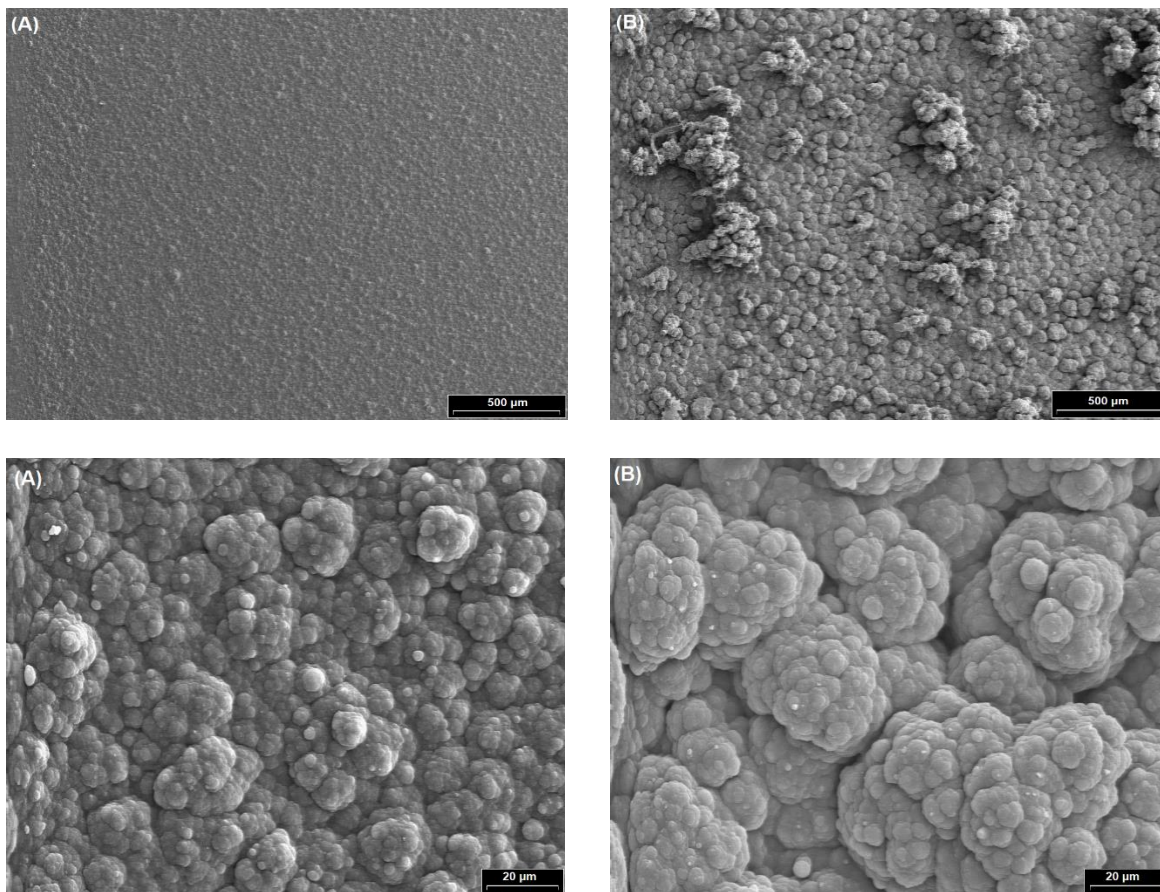


Figura 4.4: Imágenes obtenidas mediante MEB de PPy formado en solución 0,25 M AS + 0,25 M Py de pH 1 mediante: (A) polarización potencioestática y (B) voltamperometría cíclica. Las imágenes superiores se tomaron a una magnificación de 60X y las inferiores de 1000X.

Tabla 4.2: Composición elemental obtenida mediante EDX de NiTi recubierto con PPy formado en solución 0,25 M AS + 0,25 M Py de pH 1 luego de aplicar 0,90 V durante 600 s.

Elemento	C	O	S
% p/p	13,47	61,99	24,54

Con el fin de estudiar el efecto del pH de la solución de polimerización en las propiedades de las películas formadas, se intentó formar el polímero empleando soluciones de pH 7 y 12. Tal como para la solución ácida, se aplicaron potenciales entre 0,60 y 1,20 V. A pH neutro solo fue posible formar el polímero aplicando un potencial igual o mayor a 1,00 V, pero no fue posible polimerizar a pH 12.

Cuando se aplicó un potencial de 1,00 V durante 600 s en solución de pH neutro se formó una película muy delgada y de poca adherencia, por lo tanto, para poder sintetizar una película de igual espesor a la formada a pH 1 se aplicó el potencial durante 1375 s, tiempo en el cual se alcanza la misma carga de polimerización. El transitorio obtenido se puede observar en la Fig. 4.5. La densidad de corriente en este caso crece continuamente y sus valores son mucho más bajos que los obtenidos a pH ácido.

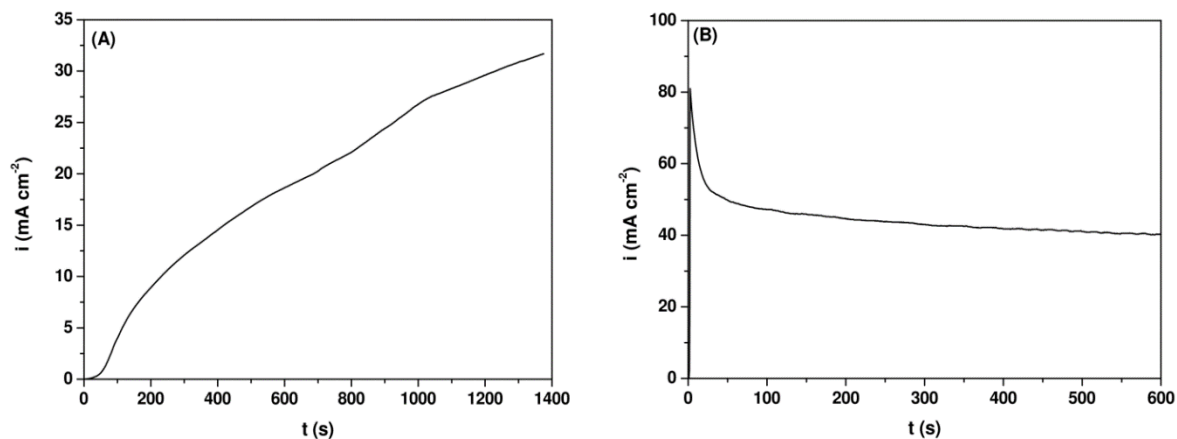


Figura 4.5: Curvas cronoamperométricas obtenidas para el NiTi en solución 0,25 M AS + 0,25 M Py (A) Solución de pH 7 luego de aplicar un potencial de 1,00 V y (B) Solución de pH 1 luego de aplicar un potencial de 0,90 V.

Con el propósito de simplificar, las películas formadas potencioestáticamente a pH 1 y 7 serán llamadas PPy_{AS1} y PPy_{AS7}, respectivamente.

4.3. Caracterización de las películas formadas

Como ya se mencionó, la adherencia al sustrato es una propiedad muy importante para este tipo de polímeros. Para poder cuantificar la adherencia de las películas, se midió la fuerza necesaria para poder despegarlas del sustrato utilizando un dinamómetro. Se realizaron tres mediciones para cada una de las películas. Los valores promedio obtenidos fueron 38,36 N para PPy_{AS1} y 3,69 N para PPy_{AS7}. Como se puede ver, la película PPy_{AS1} presenta una adherencia al sustrato 10 veces mayor que la de aquella formada a pH neutro, PPy_{AS7}. También tiene una mayor adherencia que la que presenta el PPy formado en presencia de distintos dopantes y sobre diferentes sustratos [135,136], por lo

tanto, se puede concluir que la película PPy_{AS1} presenta una fuerte adherencia al sustrato.

También se midió la conductividad de las capas de polímero. Los valores obtenidos, que se presentan en la Tabla 4.3, son mayores que los reportados en la literatura [137].

Tabla 4.3: Conductividad de las distintas películas de PPy formadas sobre NiTi.

Muestra	Conductividad / S cm⁻¹
NiTi/PPy_{AS1}	0,013
NiTi/PPy_{AS7}	0,097

4.4. Ensayos de corrosión

Como ya se mencionó, uno de los principales objetivos del trabajo que se presenta en este Capítulo es examinar el comportamiento ante la corrosión de los electrodos recubiertos.

4.4.1. Medida de PCA

La variación del PCA en función del tiempo en un medio agresivo se puede utilizar para estimar el grado de protección que la película brinda al sustrato. Esta medida experimental se realizó en solución de Ringer durante una semana para el NiTi desnudo (Fig. 4.6, curva a) y para los electrodos recubiertos con PPy_{AS1} y PPy_{AS7} (Fig. 4.6, curvas b y c). Como se puede observar, el valor inicial del PCA de las muestras recubiertas es mucho más positivo que el de la aleación desnuda. La muestra recubierta con la película de PPy_{AS1} (Fig. 4.6,

curva b) siempre mantiene un valor más positivo que el NiTi desnudo. Por el contrario, el valor del PCA para la muestra recubierta con PPy_{AS7} (Fig. 4.6, curva c) disminuye hasta acercarse al valor correspondiente al de la aleación desnuda e incluso se hace más negativo, lo cual indicaría que el polímero deja de proteger al sustrato.

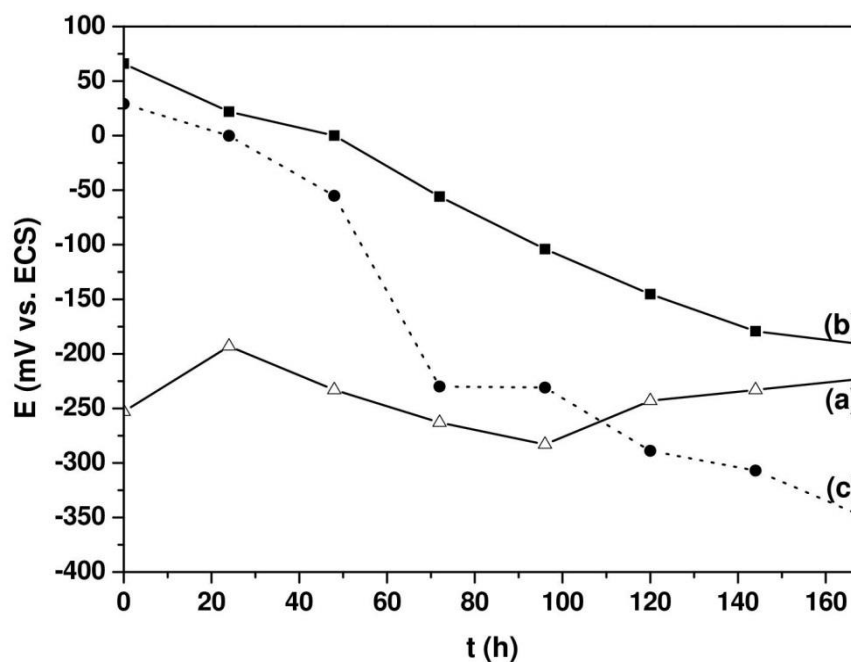


Figura 4.6: Variación del PCA con el tiempo en solución de Ringer para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/PPy_{AS1} y (c) NiTi/PPy_{AS7}.

Luego de esta experiencia, se analizó el contenido de Ni y Ti liberado en la solución de Ringer mediante ICP-AES. Los datos que se reportan en la Tabla 4.4 confirman lo observado en las mediciones del valor de PCA. Ambas películas protegen al sustrato de la corrosión, disminuyendo

considerablemente la liberación de iones Ni^{2+} , siendo mayor el grado de protección alcanzado en el caso de la película PPy_{AS1} .

Tabla 4.4: Concentración de Ni y Ti liberada en solución de Ringer para las distintas muestras.

Muestra	Ni / mg L⁻¹	Ti / mg L⁻¹
NiTi desnudo	14,96	<0,05
NiTi/PPy_{AS1}	0,77	<0,05
NiTi/PPy_{AS7}	2,80	<0,05

4.4.2. Gráficos de Tafel

También se llevaron a cabo las mediciones necesarias para construir los gráficos de Tafel tanto para los electrodos recubiertos como para el NiTi desnudo. Los datos obtenidos se muestran en la Fig. 4.7. Para esto, las muestras fueron polarizadas desde potenciales catódicos hasta potenciales anódicos ($\pm 0,20$ V respecto del PCA) a una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} . La estimación de los parámetros de corrosión, E_{corr} e i_{corr} , se obtuvieron a partir del método de extrapolación de Tafel y sus valores se presentan en la Tabla 4.5. Como se puede observar, el E_{corr} es más positivo cuando la aleación está recubierta. Sin embargo, los valores de i_{corr} son mayores. La interpretación de estos datos es más compleja ya que existe una contribución al valor de densidad de corriente medido relacionada a la actividad redox del polímero [85,92].

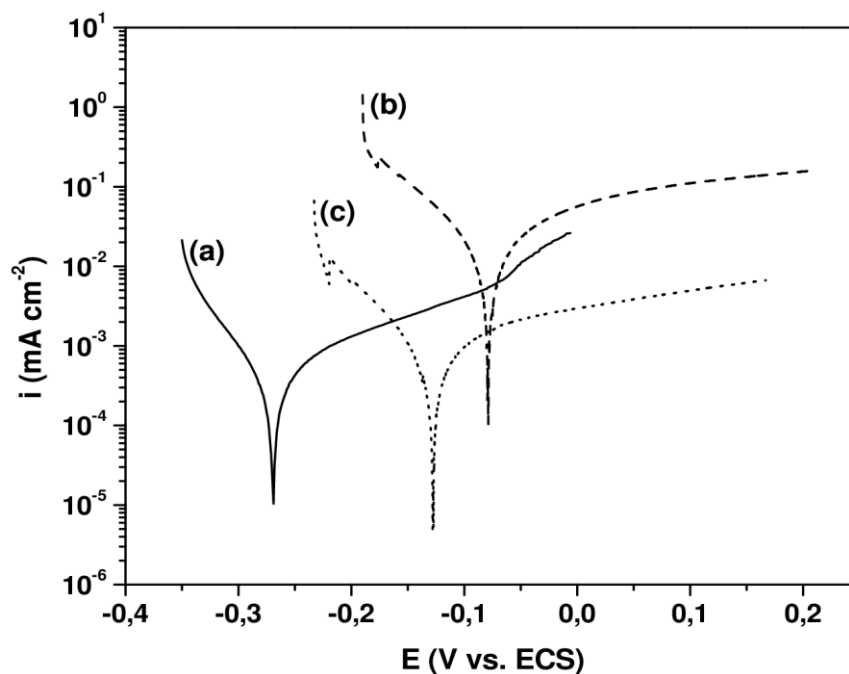


Figura 4.7: Diagramas de Tafel para (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/PPy_{AS1} y (c) NiTi/PPy_{AS7} en solución de Ringer. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabla 4.5: Parámetros de corrosión obtenidos a partir de los gráficos de Tafel para las distintas muestras.

Muestra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{mA cm}^{-2}$
NiTi desnudo	-0,274	$3,013 \times 10^{-4}$
NiTi/PPy _{AS1}	-0,081	$1,963 \times 10^{-2}$
NiTi/PPy _{AS7}	-0,124	$5,662 \times 10^{-4}$

4.4.3. Polarización potenciodinámica

También se realizó un barrido potenciodinámico tanto para las muestras recubiertas como para el sustrato desnudo (Fig. 4.8).

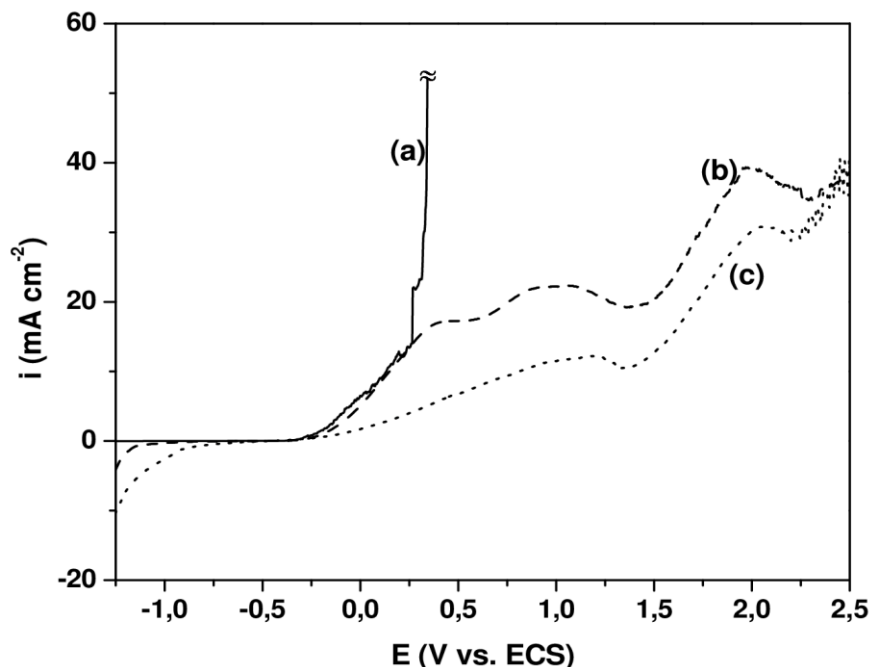


Figura 4.8: Voltametría de barrido lineal de: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/PPy_{AS1} y (c) NiTi/PPy_{AS7} en solución de Ringer. $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

En el caso del NiTi desnudo (Fig.4.8, curva a), la corriente aumenta rápidamente luego de la zona pasiva, lo cual indica el comienzo de la corrosión por picado [138]. Para las muestras recubiertas (Fig. 4.8, curvas b y c), se puede observar una zona pasiva similar a la del NiTi desnudo. A potenciales mayores a 0,50 V la densidad de corriente comienza a aumentar, lo cual está asociado con la oxidación del polímero [139]. A potenciales mayores a 1,00 V los picos de densidad de corriente registrados se deben a que tienen lugar las reacciones de desprendimiento de oxígeno y cloro, simultáneamente con la sobreoxidación del polímero [119,140]. A potenciales aún más positivos (superiores a 2,0 V), el valor de la densidad de corriente medida para el electrodo recubierto con la película PPy_{AS7} comienza a oscilar, lo cual indica el

comienzo de la corrosión por picado. Estos resultados confirman que al recubrir el sustrato con la película PPy_{AS1} se alcanza una mayor protección ante la corrosión por picado.

4.5. Conclusiones

Fue posible realizar la electropolimerización de PPy sobre Nitinol a partir de soluciones de ácido sulfosuccínico de pH 1 y 7. En ambas soluciones se obtuvieron películas con aproximadamente el mismo espesor trabajando bajo control potencioestático. Se lograron obtener capas de polímero gruesas y compactas. Las medidas de fuerza de adherencia demostraron que las películas de PPy formadas a pH 1 son mucho más adherentes que las formadas a pH 7. Para determinar el grado de protección que brindan las capas de polímero se realizaron distintas pruebas electroquímicas en solución de Ringer. Los resultados obtenidos a partir de las medidas de PCA y Tafel indican que las dos películas formadas para los distintos valores de pH brindan protección al NiTi. Sin embargo, comparando el comportamiento de ambas, la sintetizada a pH 1 ofrece una mayor protección, lo cual fue confirmado mediante el análisis de iones Ni y Ti disueltos en solución. Los barridos potenciodinámicos también confirman que el recubrimiento formado a pH 1 protege al sustrato de la corrosión por picado.



CAPÍTULO V

Síntesis de polipirrol en solución de
salicilato de sodio

CAPÍTULO V

SÍNTESIS DE POLIPIRROL EN SOLUCIÓN DE SALICILATO DE SODIO

5.1. Introducción

Trabajos previos realizados en nuestro laboratorio demostraron que se puede llevar a cabo la electrosíntesis de microtubos rectangulares huecos de PPy en soluciones alcalinas o neutras de salicilato [80]. Se postuló que, como resultado de una disminución local del pH durante la polimerización, ácido salicílico cristaliza sobre la superficie del electrodo y luego el polímero es depositado en la superficie externa de estos cristales [141].

En este capítulo se describe la electrosíntesis de películas constituidas por microtubos de PPy sobre NiTi a partir de soluciones de salicilato de sodio. Se muestran resultados acerca del efecto de la concentración de salicilato en la morfología de los recubrimientos y en la protección anticorrosiva brindada por los mismos.

5.2. Electropolimerización de PPy

Se intentó realizar la electropolimerización para obtener microtubos rectangulares huecos de PPy sobre NiTi empleando una solución 0,50 M NaSa + 0,25 M Py de pH 7. Estudios previos empleando otros sustratos permitieron determinar que la síntesis electroquímica de los microtubos depende de la concentración de Sa; utilizando la concentración antes mencionada se logran formar los microtubos, mientras que utilizando una menor concentración, no [141]. Se polimerizó mediante distintas técnicas y se tomaron imágenes mediante MEB para observar la morfología de las películas formadas.

5.2.1. Electropolimerización mediante VC

En primer lugar, la electropolimerización se llevó a cabo mediante VC. El ciclado de potencial se realizó entre - 1,2 y 1,0 V a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. Se realizaron 10 ciclos, de los cuales el primero y el décimo se muestran en la Fig. 5.1 A. Se puede observar que la densidad de corriente aumenta a partir de 0,50 V, lo cual se debe a la oxidación simultánea del monómero y del Sa [142]. Al finalizar la experiencia, el electrodo estuvo completamente cubierto por una película negra, uniforme y lisa. Al utilizar imágenes MEB se comprobó que la película formada tiene la típica morfología globular del PPy (Fig. 5.1 B).

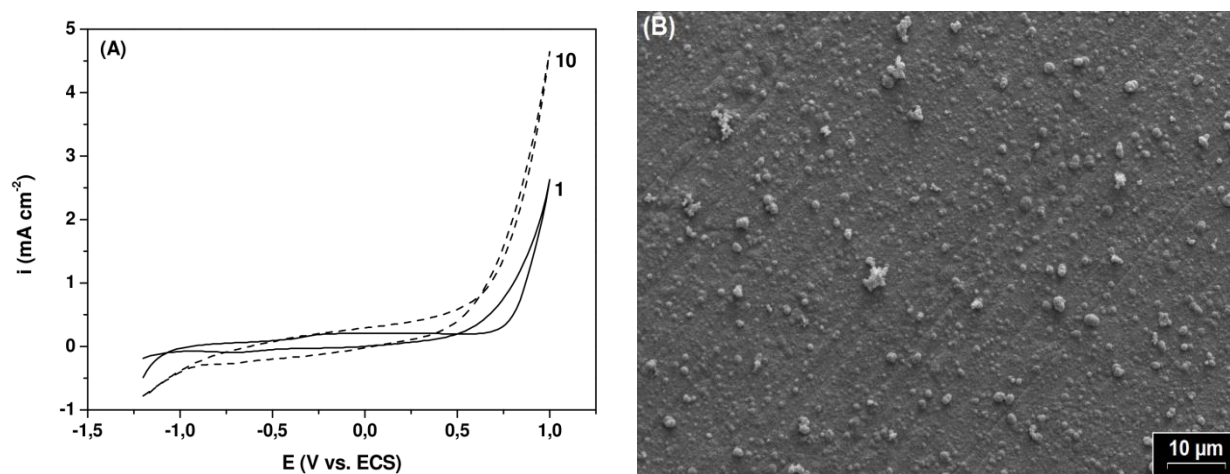


Figura 5.1: (A) Voltamperograma cíclico obtenido para el NiTi en solución 0,50 M Sa + 0,25 M Py. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (B) Micrografía MEB de la película formada.

5.2.2. Electropolimerización mediante CP

En este caso, la polimerización se realizó aplicando una densidad de corriente constante de $2,50 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 600 s. El transitorio se presenta en la Fig. 5.2 A. Luego del salto de potencial correspondiente a la carga de la doble capa, el potencial disminuye hasta alcanzar un valor constante de aproximadamente 0,60 V. La imagen MEB demuestra, una vez más, que la morfología obtenida es globular (Fig. 5.2 B). Se puede observar que esta película es mucho más compacta que la formada mediante VC.

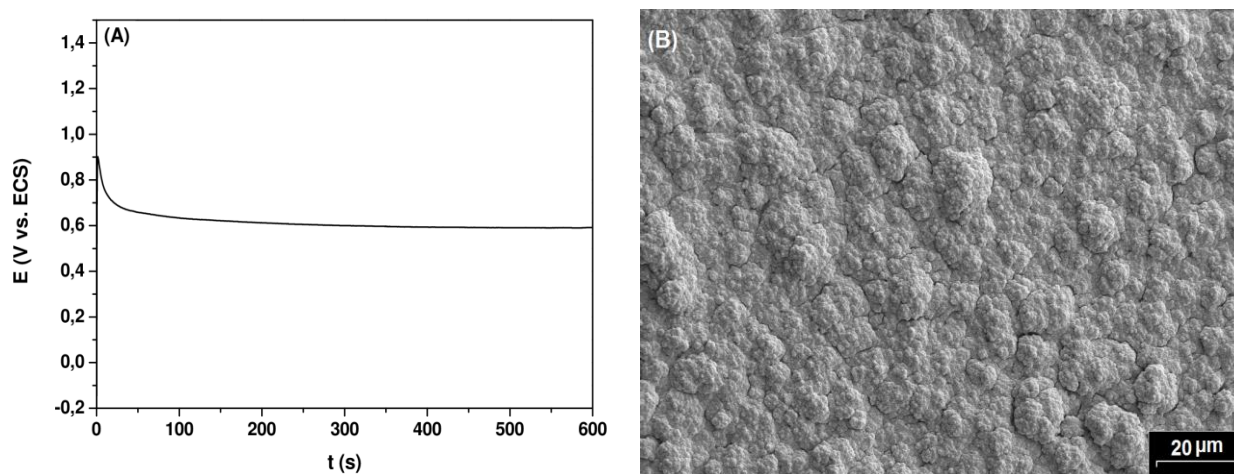


Figura 5.2: (A) Curva cronopotenciométrica para el NiTi en solución 0,50 M Sa + 0,25 M Py obtenida al aplicar una densidad de corriente de $2,50 \text{ mA cm}^{-2}$. (B) Micrografía MEB de la película formada.

Cabe destacar que, aumentando la densidad de corriente aplicada, sí es posible lograr la formación de los microtubos. Para esto fue necesario aplicar 100 mA cm^{-2} , es decir, un valor de densidad de corriente 40 veces mayor que la utilizada previamente. El transitorio obtenido se muestra en la Fig. 5.3 A. En este caso el valor de potencial aplicado alcanzó un valor constante cercano a los 0,80 V. La Fig. 5.3 B muestra una imagen de los microtubos obtenidos.

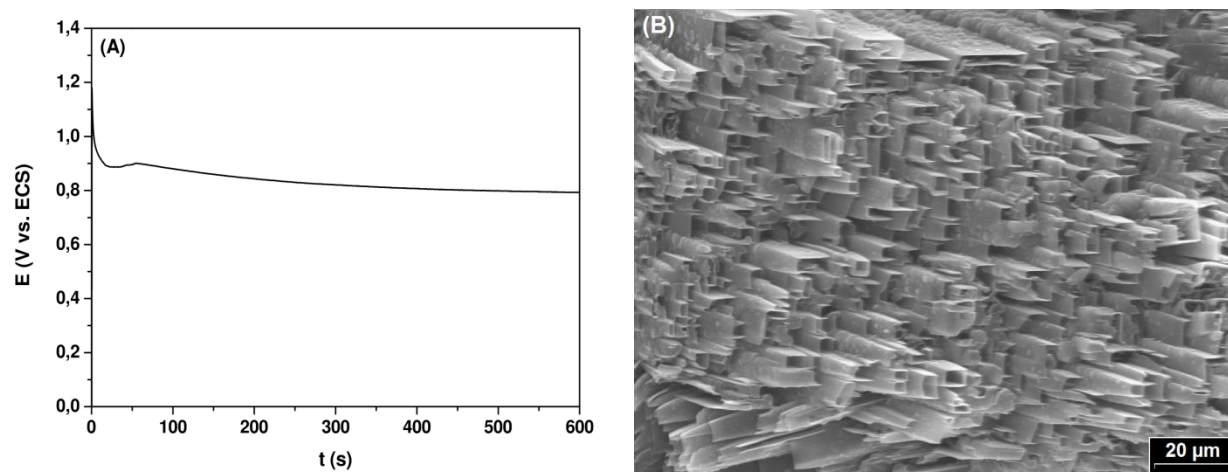


Figura 5.3: (A) Curva cronopotenciométrica para el NiTi en solución 0,50 M Sa + 0,25 M Py obtenida al aplicar una densidad de corriente de 100 mA cm^{-2} . (B) Micrografía MEB de la película formada.

5.2.3. Electropolimerización mediante CA

Finalmente, la polimerización se realizó aplicando un potencial constante de 0,80 V durante 600 s. El transitorio se presenta en la Fig. 5.4 A y la imagen MEB de la película obtenida en la Fig. 5.4 B. El transitorio está caracterizado por un pico de densidad de corriente a los pocos segundos de comenzada la experiencia, luego la densidad de corriente continúa aumentando, pero a una velocidad menor. La morfología obtenida es de microtubos rectangulares huecos.

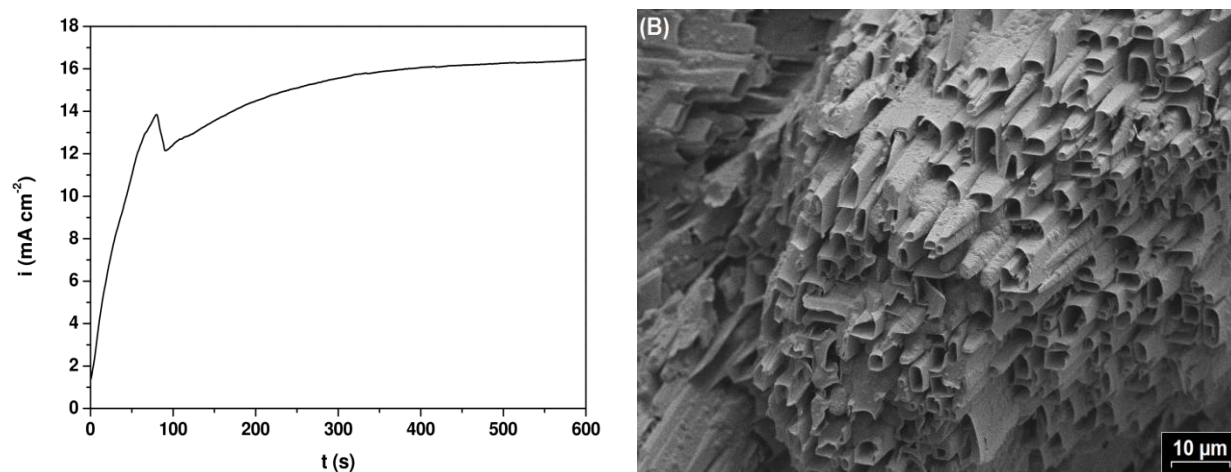


Figura 5.4: (A) Curva cronoamperométrica para el NiTi en solución 0,50 M Sa + 0,25 M Py obtenida al aplicar un potencial de 0,80 V. (B) Micrografía MEB de la película formada.

Estos microtubos fueron sintetizados por primera vez sobre acero inoxidable 316L [80]. Por la novedosa morfología obtenida y sus potenciales aplicaciones debido a su gran área específica, se realizó un minucioso estudio para poder determinar las causas de la formación de esta microestructura [141]. Un análisis mediante MFA de los primeros estadios de formación de los microtubos demostró que el Sa juega un papel muy importante. Como se describió en la Introducción, durante el proceso de polimerización pueden liberarse hasta dos H^+ por cada monómero de Py [143], lo cual genera la disminución del pH y la protonación del Sa. Esto conduce a la cristalización de HSa sobre la superficie del electrodo. Dado que los cristales que se forman poseen baja conductividad, la densidad de corriente registrada disminuye, generando el pico de densidad de corriente que se observa en el transitorio (Fig. 5.4 A). Luego, el polímero se deposita en las paredes externas de los cristales, utilizándolos como molde para la formación de los microtubos. En la Fig. 5.5 se

muestra un esquema de la formación de los microtubos, tal como se ha reportado en el trabajo donde los microtubos son sintetizados sobre acero inoxidable 316L [141].

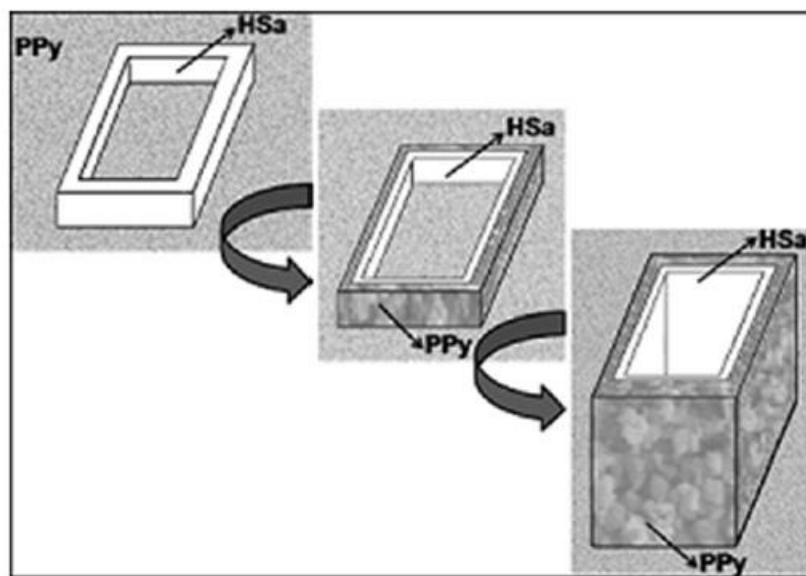


Figura 5.5: Esquema de la formación de los microtubos en presencia de Py y Sa.
Imagen tomada de [141].

Como se puede observar, la formación de los microtubos se logra mediante polarización potencioestática y mediante polarización galvanostática solo aplicando una alta densidad de corriente. El hecho de que los microtubos no se formen mediante VC puede deberse a que, al variar constantemente el valor del potencial, no se produce la cristalización del HSa que dispara el crecimiento de las microestructuras. Lo mismo podría suceder cuando se intenta la formación de los microtubos galvanostáticamente aplicando un bajo valor de densidad de corriente. La baja velocidad de oxidación del Py no permitiría que tenga lugar

una acidificación localizada suficiente para la formación de los cristales de HSA sobre la superficie del sustrato.

Dado que es necesario aplicar un valor de densidad de corriente muy alto para la obtención de los microtubos, se decidió formar los recubrimientos con fines anticorrosivos utilizando la técnica potencioestática. También se formarán películas mediante esta técnica, pero utilizando soluciones de menor concentración de Sa: 0,10 M Sa + 0,25 M de Py. Esto es con el fin de comparar la protección que brinda al sustrato la película de morfología microtubular con la que ofrece una de morfología globular. El transitorio obtenido en este caso y la morfología de la película formada se muestran en la Fig. 5.6. De aquí en adelante, las películas de PPy formadas potencioestáticamente a partir de soluciones 0,50 M y 0,10 M de Sa serán llamadas $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ y $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,10}$, respectivamente.

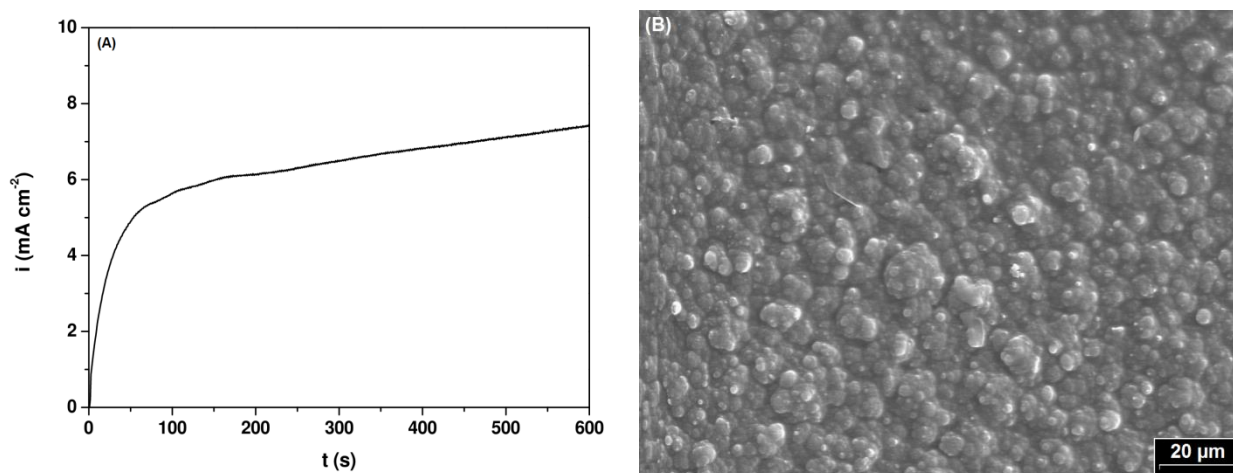


Figura 5.6: (A) Curva cronoamperométrica para el NiTi en solución 0,10 M Sa + 0,25 M Py obtenida al aplicar un potencial de 0,80 V. (B) Micrografía MEB de la película formada.

El transitorio obtenido cuando se utiliza una menor concentración de Sa no presenta el pico de densidad de corriente que se observó en la Fig. 5.4 A, sino que la densidad de corriente es creciente durante toda la experiencia. La respuesta cualitativa es similar a la obtenida para el PPy formado en presencia de inhibidores de la corrosión (Capítulo III).

Como ya se explicó anteriormente, uno de los principales problemas del uso de PPy es la adherencia del polímero al sustrato. Se midió entonces la fuerza necesaria para despegar las películas. La adherencia obtenida para NiTi/PPy_{NaSa0,10} y NiTi/PPy_{NaSa0,50} fue de 26,00 y 28,00 N respectivamente. Estos valores son mayores que los que se informan en el Capítulo III para PPy dopado con nitrato y citrato o nitrato y molibdato.

5.3. Ensayos de corrosión

5.3.1. Medida de PCA

El principal objetivo del uso de los recubrimientos de PPy es que protejan al sustrato de la corrosión. Por eso es necesario determinar el comportamiento ante la corrosión de los electrodos recubiertos. La variación del PCA en función del tiempo en solución 0,15 M de NaCl fue la primera experiencia que se realizó para ambos recubrimientos, PPy_{NaSa0,10} y PPy_{NaSa0,50}, y luego se compararon con los valores obtenidos para el NiTi desnudo. Los resultados se muestran en la Fig. 5.7, donde se puede ver que el valor de potencial registrado para ambas muestras recubiertas es más positivo que el de la aleación desnuda durante

todo el tiempo que dura la experiencia. Esto sugiere que las películas protegen anódicamente al NiTi.

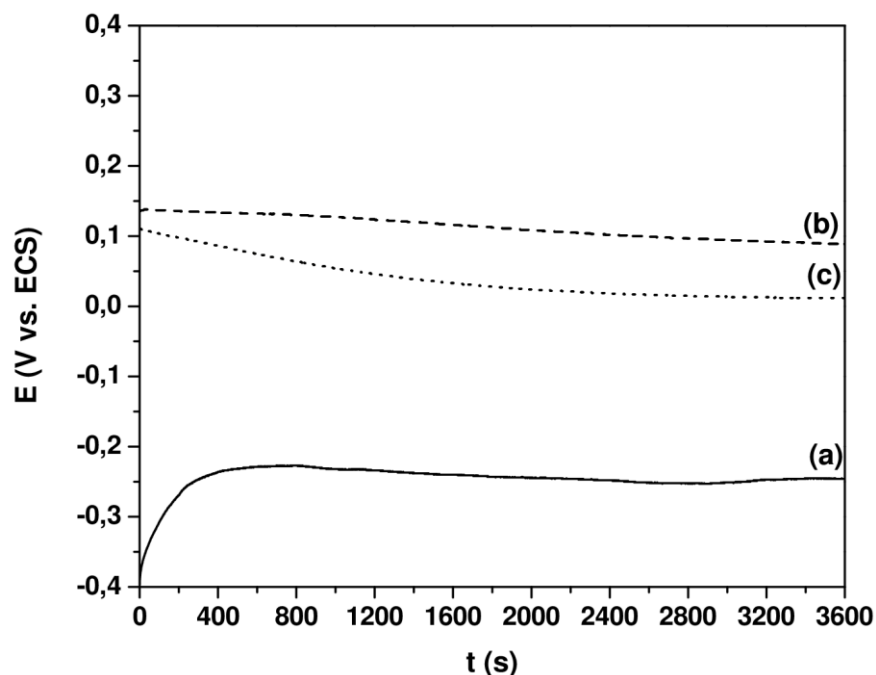


Figura 5.7: Variación del PCA en solución 0,15 M de NaCl para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/PPyNaSa0,10 y (c) NiTi/ PPyNaSa0,50.

5.3.2. Polarización potenciodinámica

Otro ensayo para comprobar las propiedades anticorrosivas de las películas consistió en polarizar potenciodinámicamente las distintas muestras en solución 0,15 M de cloruro. Las curvas de polarización de las muestras recubiertas se compararon con la obtenida para el NiTi desnudo. El barrido potenciodinámico del NiTi desnudo (Fig. 5.8, curva a) muestra una región pasiva seguida de un aumento abrupto de la densidad de corriente a un valor de 0,05 V, lo cual indica la ruptura de la capa pasiva. En el caso de NiTi/PPyNaSa0,10, la curva

muestra oscilaciones en los valores de densidad de corriente a un potencial mayor que 1,75 V, indicando el comienzo de la corrosión por picado (Fig. 5.8, curva b). Por el contrario, para NiTi/PPy_{NaSa0,50} (Fig. 5.8, curva c) no existen oscilaciones bruscas en los valores de densidad de corriente, lo cual indica que no se produce el picado de la muestra. En ambas curvas se pueden observar picos de densidad de corriente que están asociados con la oxidación y sobreoxidación del polímero.

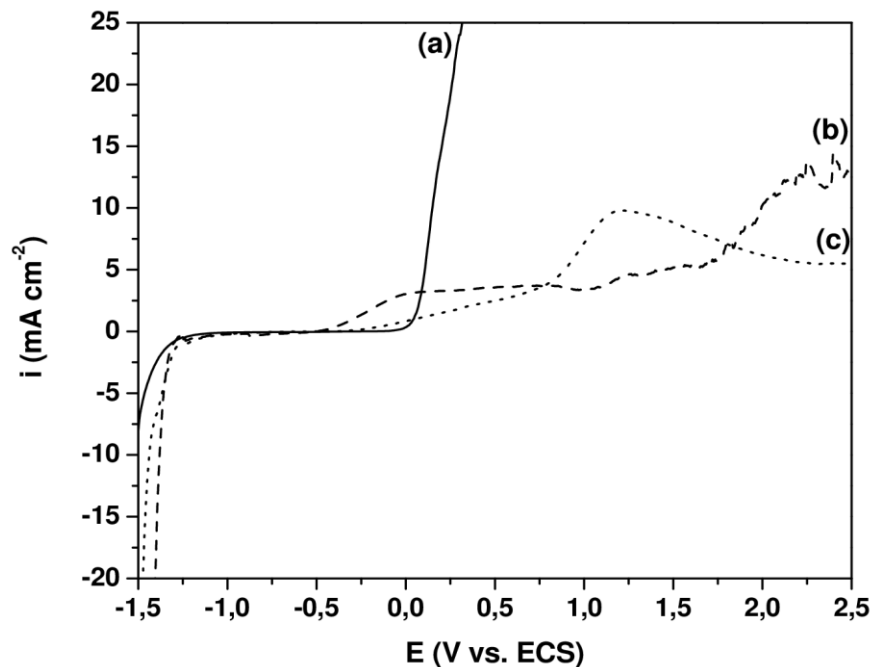


Figura 5.8: Voltametría de barrido lineal en solución 0,15 M de NaCl para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/PPy_{NaSa0,10} y (c) NiTi/PPy_{NaSa0,50}. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

5.3.3. Polarización potencioestática

Para evaluar la resistencia a la corrosión por picado, se midió la densidad de corriente al aplicar un potencial constante de 0,65 V, el cual está por

encima del E_{pic} del NiTi desnudo. En el caso del sustrato desnudo, se registró una alta densidad de corriente con oscilaciones durante todo el tiempo que duró la experiencia, una clara señal de corrosión por picado (Fig. 5.9, curva a). En el caso de NiTi/PPy_{NaSa0,10} se observó un aumento en el valor de la densidad de corriente luego de dos horas de polarización, lo cual indica que la presencia de la película no fue suficiente para evitar el contacto de iones cloruro con la superficie de la aleación (Fig. 5.9, curva b). Al contrario, la densidad de corriente medida para NiTi/PPy_{NaSa0,50} es significativamente baja durante todo el tiempo que duró la experiencia (12 h) (Fig. 5.9, curva c).

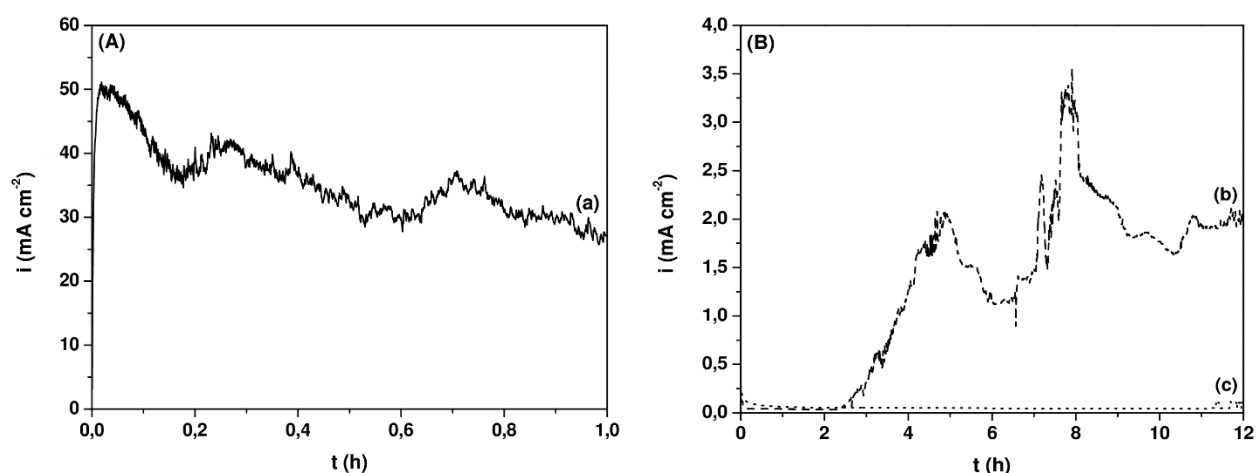


Figura 5.9: Curvas potenciostáticas obtenidas aplicando 0,65 V en solución 0,15 M NaCl para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/PPy_{NaSa0,10} y (c) NiTi/PPy_{NaSa0,50}.

Luego de la polarización aplicando 0,65 V, se examinaron los electrodos recubiertos utilizando MEB y EDX (Fig. 5.10). La imagen MEB del NiTi recubierto con PPy_{NaSa0,10} (Fig. 5.10 A) muestra un recubrimiento completamente deteriorado en algunas zonas, lo cual indica que la corrosión

localizada del NiTi tuvo lugar debajo de la película. El espectro EDX lo confirma, ya que claramente se observan los picos de Ni y Ti provenientes del sustrato (Fig. 5.10 B). Por el contrario, no se observa ningún cambio en la superficie del NiTi recubierto con PPy_{NaSa0,50}, manteniéndose intactos los microtubos luego de la polarización (Fig. 5.10 C). Nuevamente, el espectro EDX confirma lo observado mediante MEB, ya que no aparecen los picos correspondientes al Ni y el Ti (Fig. 5.10 D).

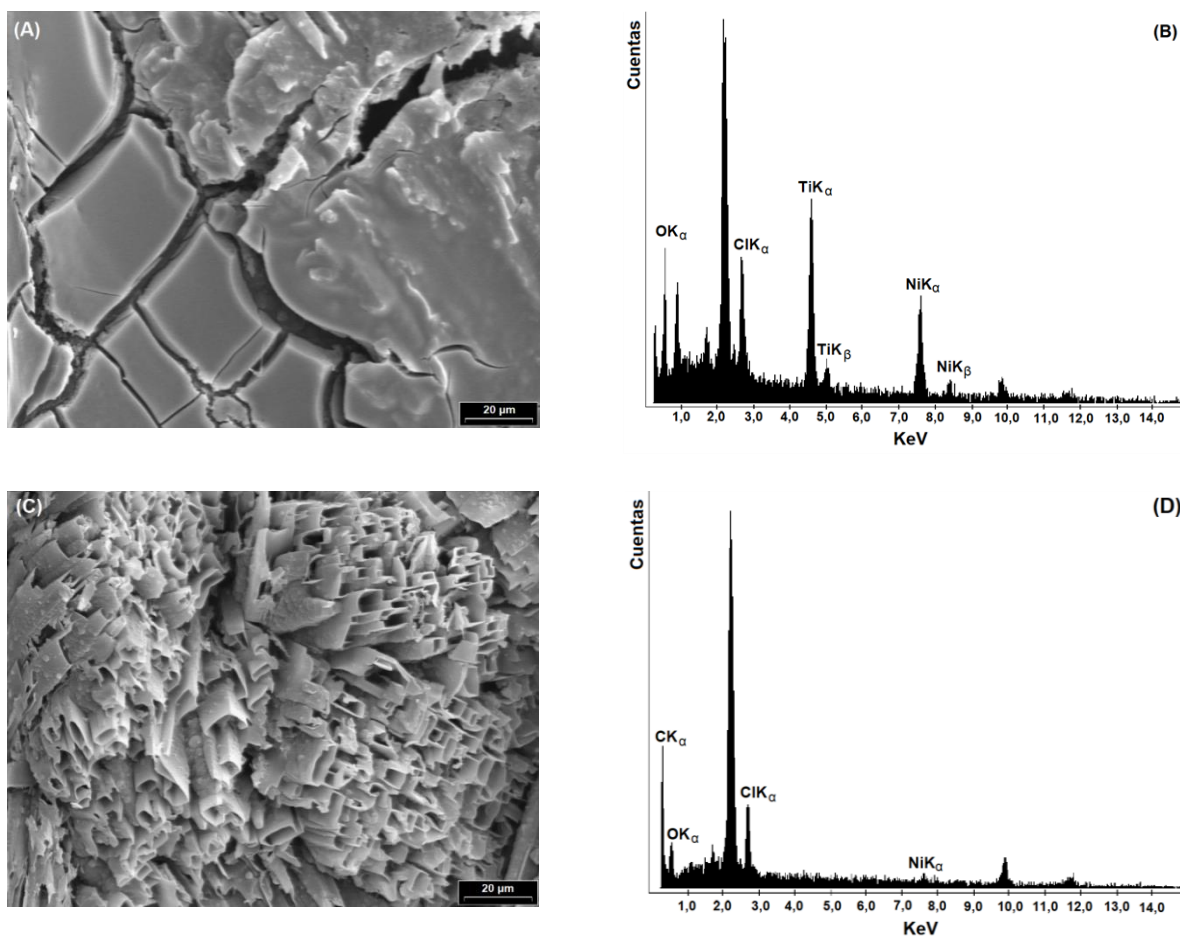


Figura 5.10: (A) Imagen MEB de NiTi/PPy_{NaSa0,10} luego de la polarización a 0,65 V durante 12 h, (B) Espectro EDX de (A), (C) Imagen MEB de NiTi/ PPy_{NaSa0,50} luego de la polarización a 0,65 V durante 12 h y (D) Espectro EDX de (C).

El análisis de la cantidad de níquel y titanio liberada a la solución de cloruro luego de la experiencia de polarización permite confirmar lo descripto anteriormente. Los resultados obtenidos mediante ICP-AES están presentados en la Tabla 5.1. Los datos son consistentes: la disolución de la aleación se reduce significativamente por la presencia de la película de PPy_{NaSa0,50}.

Tabla 5.1: Concentración de Ni y Ti liberadas en solución 0,15 M NaCl para las distintas muestras.

Muestra	Potencial aplicado / V	Tiempo / h	Ni / mg L⁻¹	Ti / mg L⁻¹
NiTi desnudo	0,65	0,50	14,96	4,41
NiTi/PPy_{NaSa0,10}	0,65	12	13,70	<0,05
NiTi/PPy_{NaSa0,50}	0,65	12	<0,05	<0,05

Los resultados obtenidos luego de esta experiencia, junto con los resultados anteriores, permiten concluir que la película constituida por microtubos, PPy_{NaSa0,50}, ofrece mayor protección al sustrato que la de morfología globular, PPy_{NaSa0,10}.

5.3.4. Efecto pasivante del Sa

Ya se mencionó anteriormente que los microtubos se sintetizaron por primera vez sobre acero inoxidable 316L [144]. También fue posible electrosintetizar el PPy con esta estructura sobre la aleación de magnesio AZ91D [135]. En ambos trabajos de investigación se compararon las

propiedades anticorrosivas de $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,10}$ y $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$. Los resultados obtenidos demostraron que el recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,10}$ brinda mayor protección que $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$. Esto fue atribuido a la estructura porosa y abierta de los microtubos. Sin embargo, los resultados detallados anteriormente en este capítulo demuestran que los microtubos formados sobre la aleación NiTi ofrecen un mayor grado de protección. Para poder determinar a qué se debe esta diferencia, se analizó el efecto pasivante del salicilato sobre el NiTi y el acero inoxidable 316L. Para esto se registraron curvas de polarización para los dos sustratos en solución 0,15 M de NaCl con y sin NaSa (Fig. 5.11).

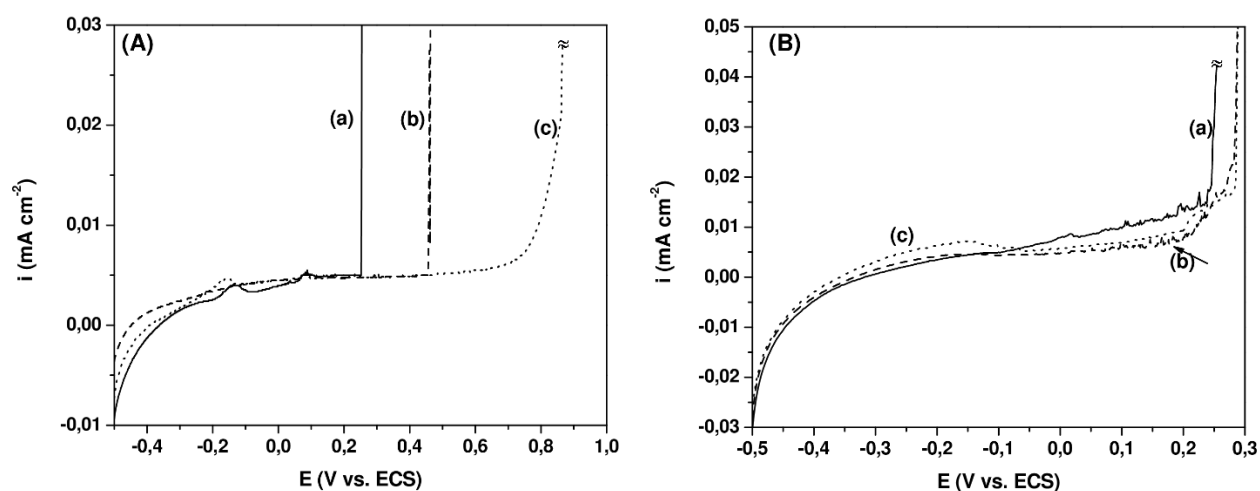


Figura 5.11: Barrido potenciodinámico de (A) NiTi y (B) acero inoxidable 316L en solución 0,15 M de NaCl que contiene distintas concentraciones de NaSa: (a) 0,00, (b) 0,01 y (c) 0,05 M.

$$v = 1 \text{ mV s}^{-1}.$$

En el caso de las polarizaciones realizadas en ausencia de NaSa (Fig. 5.11, curvas a), ambas curvas muestran un aumento en el valor de densidad de corriente a 0,25 V, denotando el comienzo de la corrosión por picado. En el

caso del NiTi (Fig. 5.11 A), la presencia de NaSa produce un desplazamiento positivo en el E_{pic} , alcanzando un valor más positivo al aumentar la concentración de NaSa. En cambio, para el acero inoxidable 316L, el E_{pic} prácticamente no se modifica con el agregado de NaSa a la solución de cloruro.

Estos resultados sugieren que la mejora en la protección de $PPy_{NaSa0,50}$ cuando el sustrato es NiTi se debe a la mayor cantidad de Sa disponible en la matriz polimérica. Aunque la estructura de los microtubos sea porosa, prevalece el efecto pasivante del Sa.

5.4. Conclusiones

Se logró electrosintetizar películas de PPy sobre NiTi en presencia de NaSa mediante distintas técnicas. La morfología de las películas depende tanto de la técnica como de la concentración de NaSa. En la mayoría de los casos se obtuvo morfología globular, sin embargo, la aplicación de un potencial constante en combinación con una alta concentración de NaSa permite la formación de microtubos rectangulares huecos.

Las propiedades anticorrosivas de $PPy_{NaSa0,10}$ y $PPy_{NaSa0,50}$ fueron evaluadas en solución 0,15 M de NaCl. Las medidas de PCA sugieren que ambos recubrimientos proveen protección anódica a la aleación. Sin embargo, el resto de los resultados indican que la película $PPy_{NaSa0,10}$ no es capaz de proteger al sustrato del proceso de picado.

El hecho de que el recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ sea más protector a pesar de poseer una estructura porosa puede deberse a que el Sa tiene un efecto pasivante para el NiTi.



CAPÍTULO VI

Inmovilización de plata y cobre
sobre películas de polipirrol
sintetizadas en presencia de
salicilato de sodio

CAPÍTULO VI

INMOVILIZACIÓN DE PLATA Y COBRE SOBRE PELÍCULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADAS EN SOLUCIONES DE SALICILATO DE SODIO

6.1. Introducción

La habilidad del PPy para reducir iones plata a plata metálica ha sido probada experimentalmente en numerosos trabajos [145-147] y se han propuesto varios mecanismos de reacción [148,149]. También se ha logrado depositar cobre sobre PPy de morfología globular mediante el proceso de cementación [146, 150].

Se ha determinado que el salicilato forma complejos estables con la mayoría de los metales de transición [90], entre ellos los iones plata y cobre, debido a que se produce una interacción con el grupo carboxilato [151,152].

Por otra parte, *Staphylococcus aureus* y *Staphylococcus epidermidis* son las cepas más frecuentemente aisladas de infecciones intrahospitalarias relacionadas con implantes ortopédicos y la prevalencia de la resistencia a los antibióticos en infecciones asociadas a implantes es una preocupación creciente [153,154]. A partir de esta problemática, la incorporación de iones

metálicos, tales como Ag^+ y Cu^{2+} , a materiales sintéticos de uso biomédico puede resultar beneficioso ya que estos iones exhiben actividad antibacterial y no son citotóxicos si se emplean en bajas concentraciones.

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos luego de aplicar distintos tratamientos a electrodos de NiTi recubiertos con PPy sintetizado en presencia NaSa con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión. También se evaluó el efecto de estos tratamientos sobre la capacidad de la película polimérica de incorporar, y luego liberar, especies de plata y cobre. La capacidad antibacterial de las muestras se comprobó ante las bacterias Gram positiva *S. aureus* y *S. epidermidis*, considerando que son los patógenos más comunes que causan infecciones cuando se utilizan implantes.

6.2. Inmovilización de especies de plata

Las películas de PPy electrosintetizadas son un sustrato adecuado para realizar el depósito de metales como plata. El polímero puede utilizarse para la reducción de sales de plata a plata metálica [155] y el grado de oxidación del polímero es determinante en este proceso.

A partir de las experiencias que se detallaron en el Capítulo V se concluyó que la película de PPy formada potencioestáticamente en presencia de 0,50 M de NaSa ($\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$) tiene mejores propiedades anticorrosivas que la formada empleando concentraciones menores. Además, debido a su morfología de microtubos rectangulares huecos, también posee una mayor área específica.

Por lo tanto, el depósito de plata se realizó sobre electrodos recubiertos con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$, simplemente sumergiéndolos en una solución 0,05 M de AgNO_3 a PCA durante 5 min, 2 h y 5 h para determinar si el tiempo de inmersión influye en la cantidad de plata depositada. Luego, para confirmar la presencia de plata se realizaron barridos potenciodinámicos en solución 0,50 M de NaSa (Fig. 6.1).

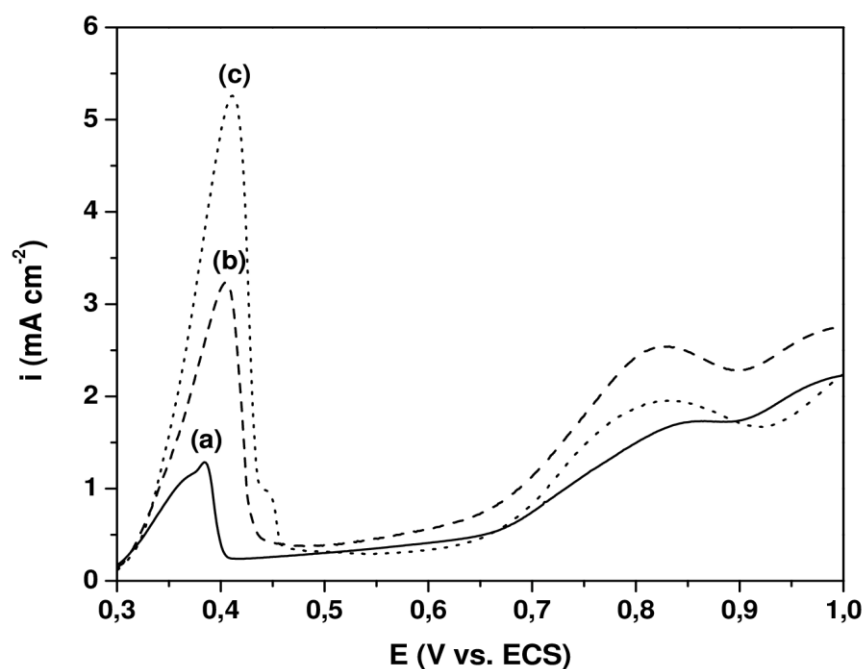


Figura 6.1: Voltamperometría de barrido lineal en solución 0,50 M de NaSa ($E_i = 0,30$ V; $E_f = 1,00$ V, $\nu = 1$ mV s^{-1}) para $\text{NiTi}/\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ luego de ser sumergido en solución 0,05 M de AgNO_3 a PCA durante: (a) 5 min, (b) 2 h y (c) 5 h.

Los picos de densidad de corriente que comienzan a 0,31 V se deben a la oxidación de la plata depositada mientras que el aumento de densidad de corriente a 0,70 V se atribuye a la oxidación del polímero y del ion Sa [142]. Se puede observar que la carga involucrada en el pico que corresponde a la

oxidación de la plata aumenta con el tiempo de inmersión. Se tomaron imágenes mediante MEB y se realizó un análisis EDX del recubrimiento sumergido durante 5 min para determinar la presencia de Ag (Fig. 6.2).

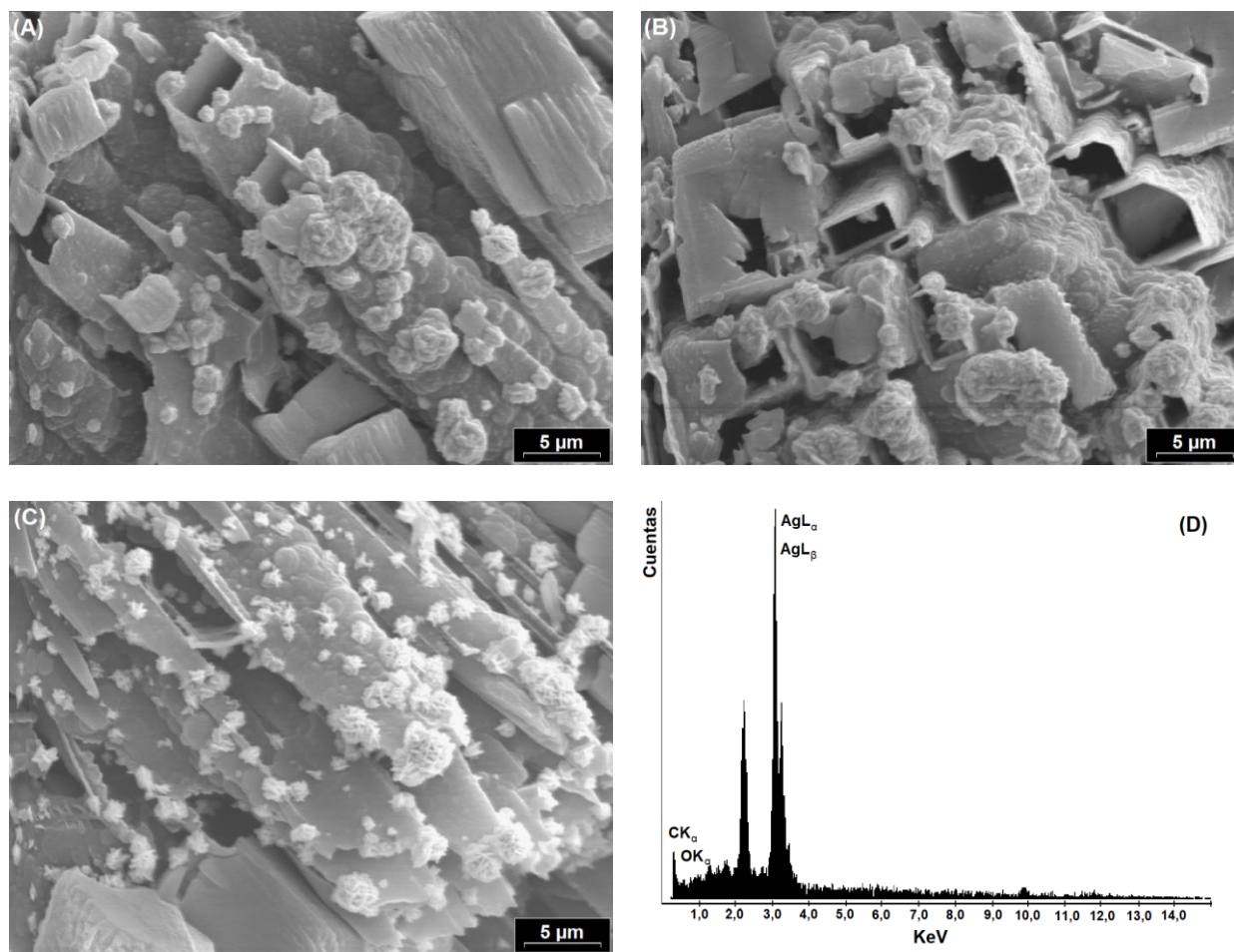


Figura 6.2: (A), (B) y (C) Imágenes MEB de PPyNaSa0,50 luego de ser sumergido 5 min en solución 0,05 M de AgNO₃. (D) Espectro EDX de las rosetas observadas en (C).

Como se puede observar, la plata se deposita sobre las paredes exteriores de los microtubos formando agregados en forma de rosetas. El análisis EDX de estas rosetas indica que efectivamente se trata de Ag.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la plata se deposita sobre el PPy como resultado de una reacción redox entre segmentos no oxidados del polímero y los iones Ag^+ [147,149]. Por lo tanto, se realizaron distintos pretratamientos al polímero para modificar el grado de oxidación del mismo y determinar cómo influye esto en la cantidad de plata depositada. Los pretratamientos consistieron en aplicar un determinado potencial a los electrodos recubiertos con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ en una solución 0,50 M de NaSa. Luego, los electrodos fueron enjuagados con abundante agua y llevados a la solución de AgNO_3 . Luego de la inmersión a PCA se realizaron los barridos potenciodinámicos correspondientes.

Para elegir el potencial adecuado para aplicar durante cada pretratamiento, se evaluó el comportamiento voltamperométrico de una capa delgada de $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ (formada aplicando 0,80 V durante 80 s) en solución 0,50 M de NaSa (Fig. 6.3). El potencial fue ciclado repetitivamente entre - 1,20 y 0,60 V a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Los picos redox desarrollados durante el ciclado indican que el polímero depositado es electroquímicamente activo. El pico catódico que tiene su máximo a un potencial de - 0,95 V está asociado con la incorporación de cationes a la matriz polimérica. Al reducirse segmentos de la cadena polimérica se produce la liberación de los iones Sa. Sin embargo, una gran parte queda retenida en la matriz polimérica debido al tamaño de este ion, por lo tanto, es necesaria la incorporación de iones Na^+ para compensar la carga durante la reducción del PPy [114].

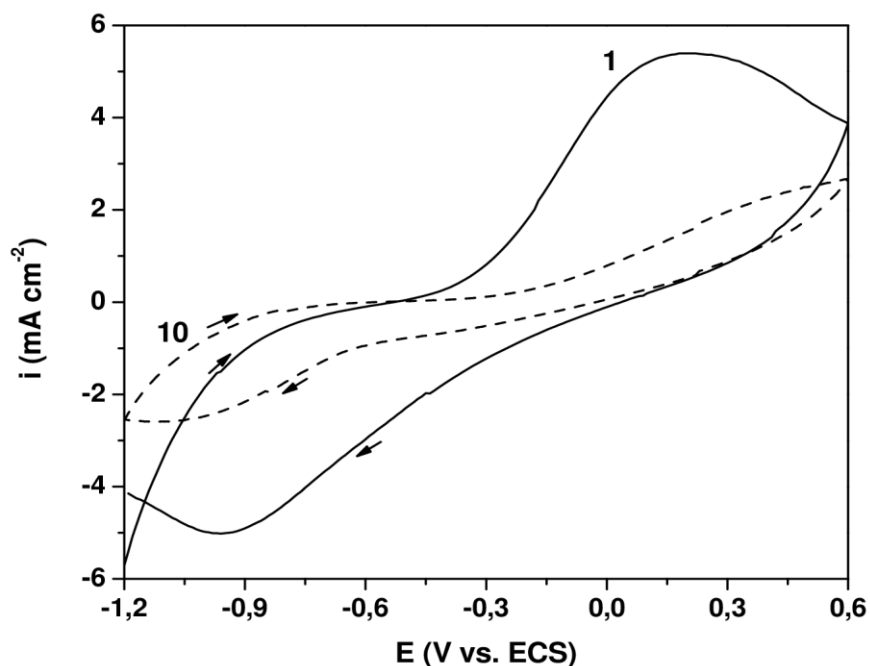


Figura 6.3: Voltamperograma cíclico obtenido para NiTi/PPy_{NaSa0,50} en solución 0,50 M NaSa. El número de ciclo se encuentra indicado. La película se formó potencioestáticamente aplicando 0,80 V durante 80 s en solución 0,50 M NaSa + 0,25 M de Py.

De acuerdo al comportamiento redox del polímero (Fig. 6.3), se aplicó un potencial de - 1,00 V durante 15 s para garantizar la presencia de numerosos segmentos no oxidados en el polímero. Luego de sumergir el electrodo pretratado durante 5 min en la solución de AgNO₃, se observó un depósito blanco sobre la superficie. La experiencia fue repetida aplicando el mismo potencial, pero durante 180 s. Al realizar los barridos anódicos, nuevamente se obtuvieron picos de densidad de corriente con un máximo cercano a 0,40 V correspondientes a la oxidación de la Ag depositada. Como era de esperar, la carga de estos picos aumenta con el tiempo de aplicación del potencial durante los pretratamientos (Fig. 6.4).

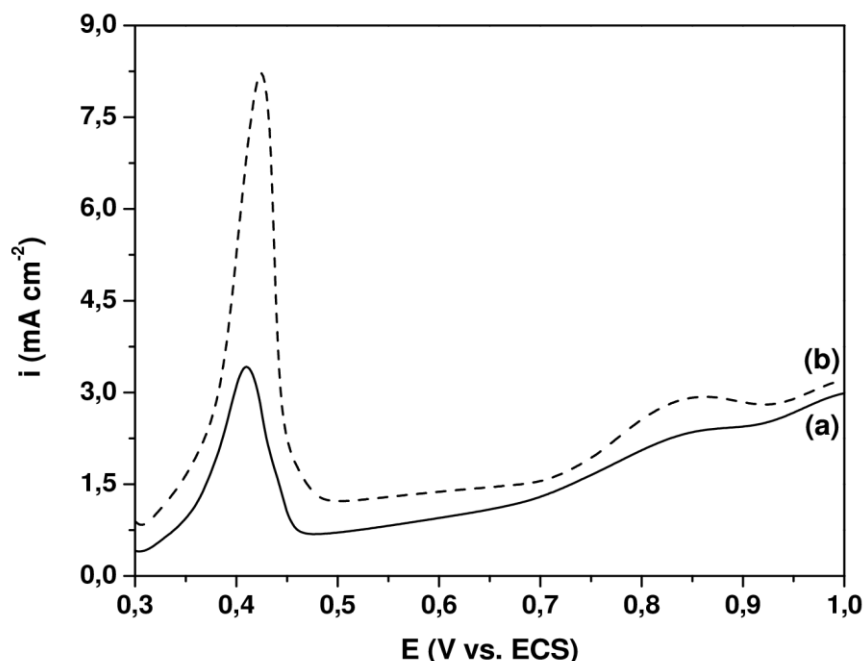


Figura 6.4: Voltamperometría de barrido lineal en solución 0,50 M de NaSa de NiTi/PPy_{NaSa0,50} polarizado a - 1,00 V durante (a) 15 s y (b) 180 s. Luego los electrodos se sumergieron en solución 0,05 M AgNO₃ a PCA durante 5 min.

El efecto del potencial aplicado durante el pretratamiento en la cantidad de plata que se deposita posteriormente es apreciable. Por ejemplo, la carga obtenida durante el barrido anódico para el recubrimiento sin pretratar sumergido durante 5 horas en solución de AgNO₃ (Fig. 6.1, curva c) es menor que la carga correspondiente a la muestra polarizada durante 180 s aplicando - 1,00 V y luego sumergida en AgNO₃ durante solo 5 min (Fig. 6.4, curva b). Un análisis mediante MEB de los recubrimientos confirma los resultados de las curvas de barrido anódico (Fig. 6.5). Cuando el electrodo se polariza aplicando - 1,00 V los depósitos de plata son más uniformes y cubren completamente la superficie de los microtubos. En el caso del electrodo

polarizado durante 180 s (Fig. 6.5 C y D) la cantidad de plata es mucho mayor que la depositada luego de la polarización durante solo 15 s (Fig. 6.5 A y B). Incluso se puede notar que el grosor de las paredes de los microtubos aumenta debido al depósito de plata. Al aplicar este potencial el número de segmentos no oxidados del polímero se incrementa y como consecuencia también aumenta la cantidad de plata depositada.

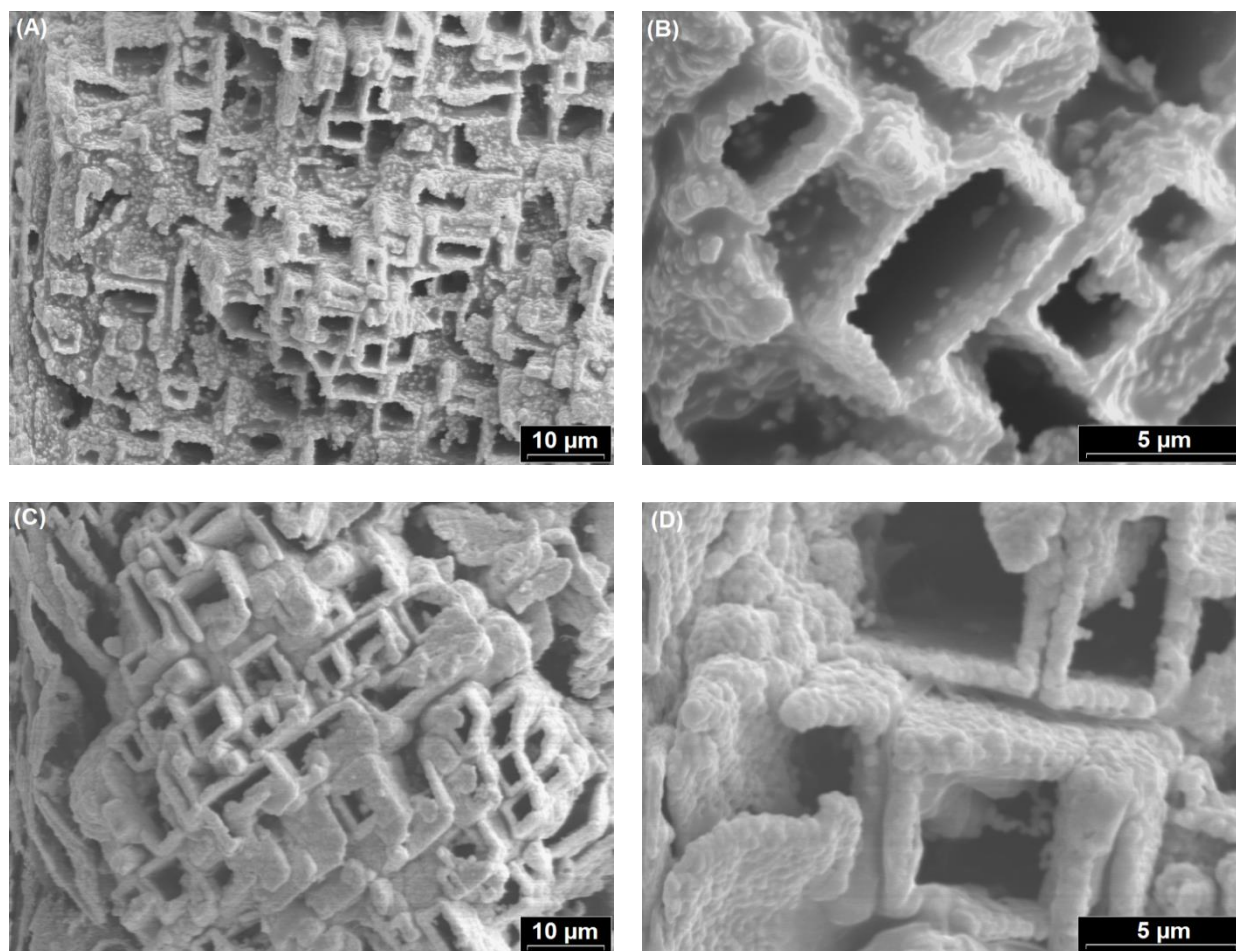


Figura 6.5: Imágenes MEB de $PPy_{NaSa0,50}$ polarizado durante: (A) y (B) 15 s; (C) y (D) 180 s. Luego, los electrodos se sumergieron en solución 0,05 M de $AgNO_3$ a PCA durante 5 min.

Otro pretratamiento consistió en polarizar el electrodo aplicando 0,80 V durante 15 y 180 s antes de realizar la inmersión en solución de AgNO_3 . De esta manera, se logra obtener la respuesta del polímero con un alto grado de oxidación. En este caso, las cargas de los picos obtenidos en los barridos anódicos decrecen con el tiempo de polarización y son incluso menores que la carga correspondiente al electrodo sin tratar (Fig. 6.6). Esto era de esperar ya que de esta manera hay menor cantidad de segmentos de polímero disponibles para oxidarse al entrar en contacto con la solución de AgNO_3 .

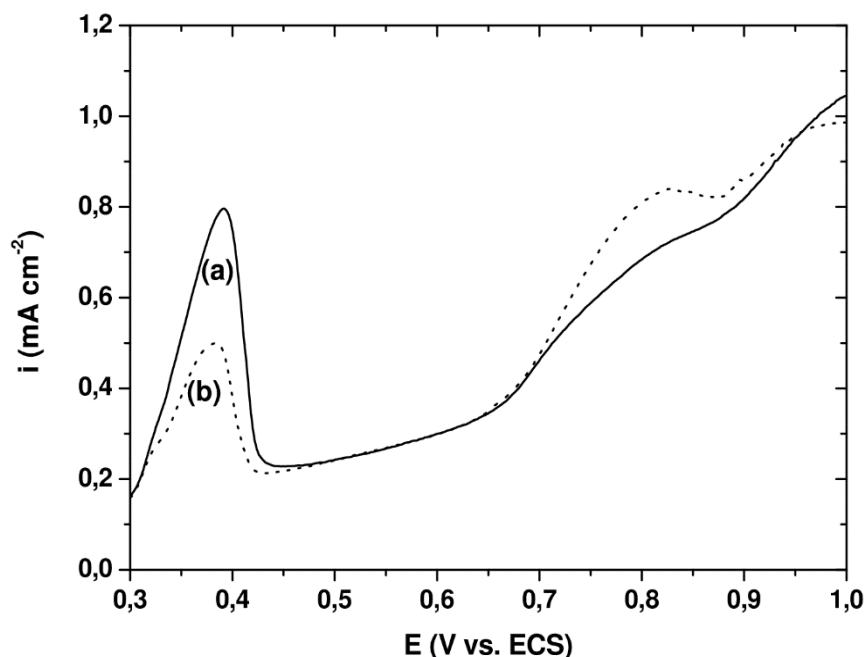


Figura 6.6: Voltamperometría de barrido lineal en solución 0,50 M de NaSa NiTi/PPy_{NaSa0,50} polarizado a 0,80 V durante (a) 15 s y (b) 180 s. Luego, los electrodos se sumergieron en solución 0,05 M de AgNO_3 a PCA durante 5 min.

También se estudió la respuesta del polímero sobreoxidado. En este caso, el pretratamiento consistió en aplicar 1,20 V durante 15 y 180 s al electrodo recubierto con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$. Al contrario de lo esperado, las cargas de los picos de densidad de corriente obtenidos luego de los barridos anódicos aumentaron con el tiempo de polarización (Fig. 6.7). Es sabido que la sobreoxidación de los polímeros conductores causa una pérdida de la electroactividad y conductividad. Sin embargo, también se ha postulado que pueden generarse grupos carbonilo y carboxilo en la estructura del PPy sobreoxidado lo cual promovería la acumulación de especies catiónicas sobre la película [156,157]. Por lo tanto, la presencia de estos grupos trae como consecuencia un aumento de la concentración de iones plata en la superficie del polímero.

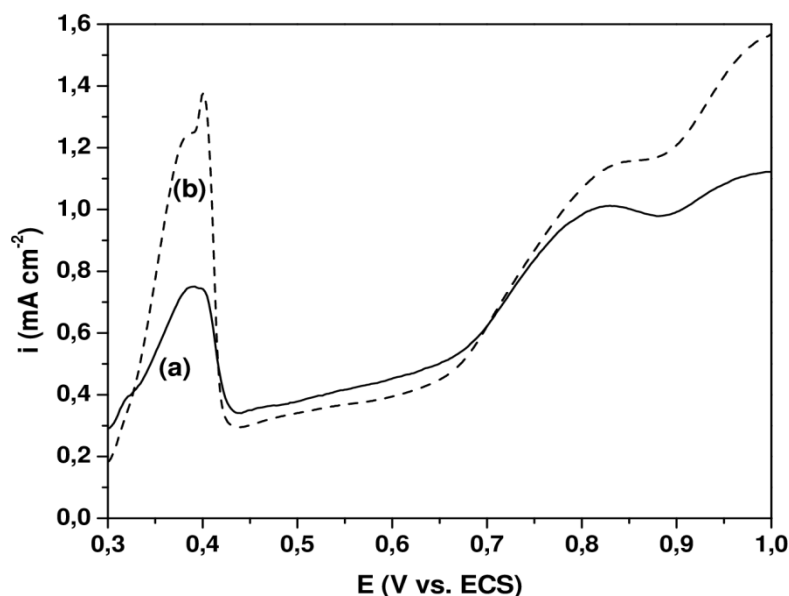


Figura 6.7: Voltamperometría de barrido lineal en solución 0,50 M de NaSa NiTi/PPy_{NaSa0,50} polarizado a 1,20 V durante (a) 15 s y (b) 180 s. Luego, los electrodos se sumergieron en solución 0,05 M de AgNO₃ a PCA durante 5 min.

Las imágenes MEB de los recubrimientos nuevamente confirman los resultados obtenidos a partir de las curvas de barrido anódico (Fig. 6.8).

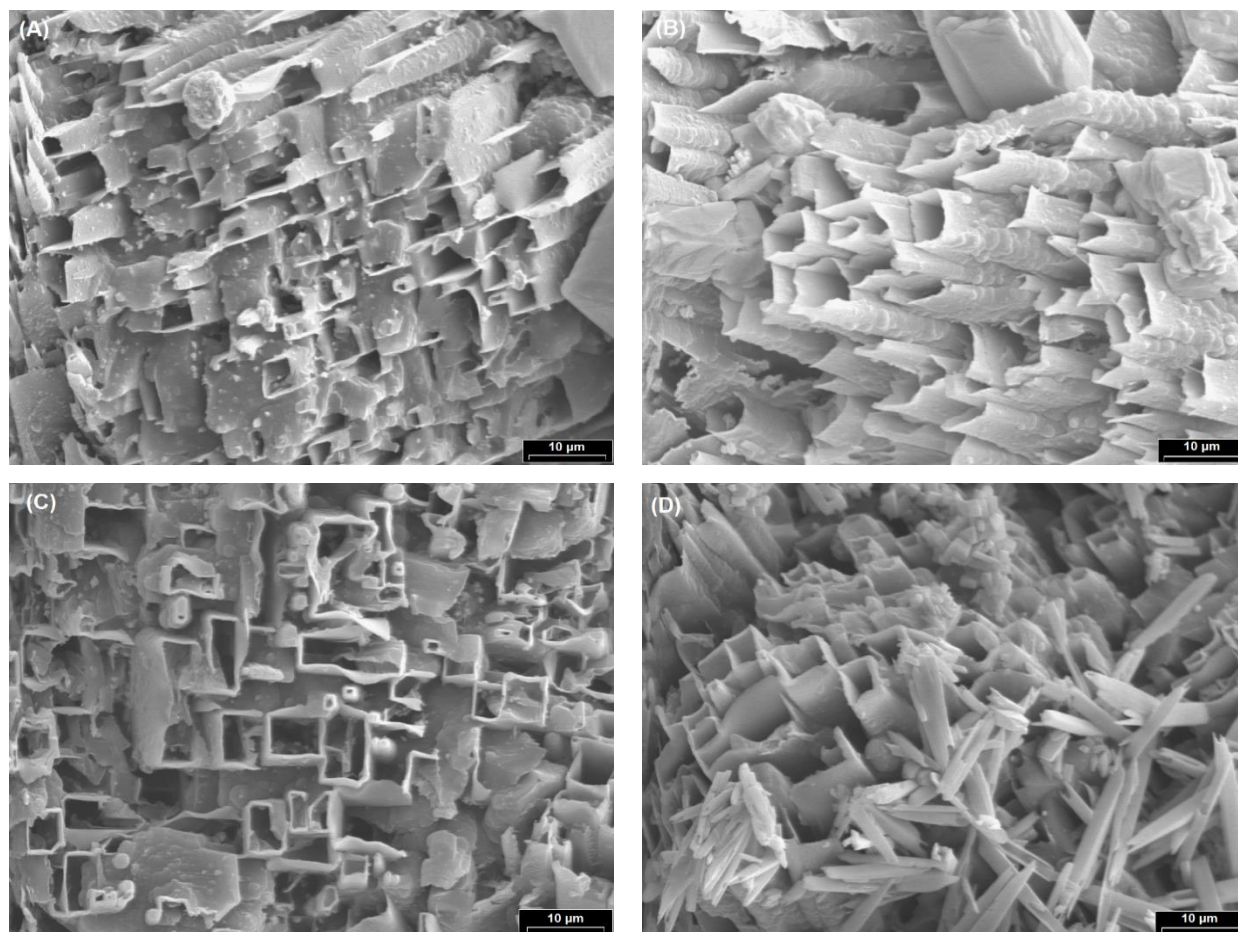


Figura 6.8: Imágenes MEB de $PPy_{NaSa0,50}$ (A) polarizado a 0,80 V(SCE) durante 15 s; (B) polarizado a 0,80 V(SCE) durante 180 s, (C) polarizado a 1,20 V(SCE) durante 15 s y (D) polarizado a 1,20 V(SCE) durante 180 s. Luego, los electrodos se sumergieron en solución 0,05 M de $AgNO_3$ a PCA durante 5 min.

En el caso de las películas polarizadas aplicando 0,80 V, la cantidad de plata disminuye con el tiempo de polarización ya que menos iones Ag^+ pueden ser reducidos como consecuencia de una disminución en la cantidad de

segmentos no oxidados del polímero. En el caso de los recubrimientos polarizados aplicando 1,20 V, la cantidad de plata es mayor cuando se polariza durante 180 s. En este caso, los depósitos de Ag formados tienen forma de agujas, una morfología que ya ha sido reportada previamente para especies plata [158,159].

Tal como se explicó en el Capítulo V, $PPy_{NaSa0,50}$ brinda muy buena protección contra la corrosión al NiTi. Por lo tanto, para determinar si el recubrimiento continúa protegiendo al sustrato luego de la polarización y de la inmersión en solución de $AgNO_3$, se midió el valor del PCA durante una semana en solución 0,15 M de NaCl (Fig. 6.9).

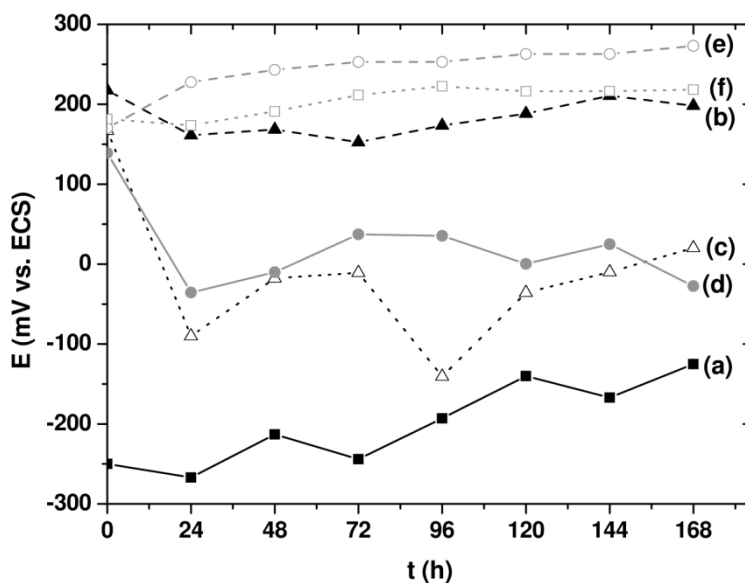


Figura 6.9: Variación del PCA en solución 0,15 M NaCl para las distintas muestras: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/ $PPy_{NaSa0,50}$, (c) NiTi/ $PPy_{NaSa0,50}$, (d) NiTi/ $PPy_{NaSa0,50}$ polarizado a -1,00 V, (e) NiTi/ $PPy_{NaSa0,50}$ polarizado a 0,80 V y (f) NiTi/ $PPy_{NaSa0,50}$ polarizado a 1,20 V. Todas las polarizaciones se realizaron durante 180 s. Luego los electrodos (c) a (f) se sumergieron en solución 0,05 M $AgNO_3$ a PCA durante 5 min.

Se puede observar que para todos los tratamientos el valor del PCA es más positivo que el de la aleación desnuda. Se analizó la cantidad de níquel y titanio liberada en la solución de cloruro y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 6.1. Los resultados confirman que los recubrimientos proveen una buena protección a la aleación durante 7 días.

Tabla 6.1: Concentraciones de Ni y Ti liberadas en solución 0,15 M NaCl para las distintas muestras, luego de las medidas de PCA. Para las muestras polarizadas, el tiempo de polarización fue de 180 s.

Muestra	Potencial aplicado / V	Ni / mg L⁻¹	Ti / mg L⁻¹
NiTi desnudo	-	2,34	<0,05
NiTi/PPy_{NaSa0,50}	-	0,27	<0,05
NiTi/PPy_{NaSa0,50}*	- 1,00	<0,05	<0,05
NiTi/PPy_{NaSa0,50}*	0,80	<0,05	<0,05
NiTi/PPy_{NaSa0,50}*	1,20	<0,05	<0,05

**Luego de la polarización, los electrodos se sumergieron en solución 0,05 M de AgNO₃ a PCA durante 5 min.*

6.2.1. Actividad antibacterial

Para poder determinar si los recubrimientos que contienen Ag poseen capacidad antibacterial, se realizaron ensayos utilizando dos bacterias Gram positivas: S. aureus ATCC 25923 y S. epidermidis. Tal como se detalló en el Capítulo II, previo a los ensayos, se estudió la sensibilidad de ambas bacterias ante distintos antibióticos que son los más comúnmente utilizados frente a infecciones asociadas a estafilococos [160]. La bacteria S. aureus ATCC 25923

fue sensible a todos los antibióticos mientras que *S. epidermidis* lo fue solo a cuatro de los antibióticos probados, por lo tanto, es considerada multiresistente.

Para el estudio de los distintos recubrimientos de PPy se utilizó el método de difusión de disco, el cual es un método cualitativo que consiste en medir el diámetro de la zona de inhibición, el cual indica que tan eficaz es el recubrimiento como biocida. Se midió el halo producido por el recubrimiento PPy_{NaSa0,50} polarizado aplicando - 1,00 V durante 180 s y luego sumergido en solución de AgNO₃, ya que así se logró obtener la mayor cantidad de plata. Para determinar si el tiempo de inmersión en AgNO₃ influye en los resultados, la inmersión se realizó durante 2 min y 5 h (Tabla 6.2). Se ha demostrado que tanto el NiTi como el salicilato producen inhibición bacteriana [71,161], por lo tanto, los halos generados por el NiTi desnudo y el NiTi recubierto con PPy_{NaSa0,50} también fueron medidos (Tabla 6.2).

Tabla 6.2: Diámetros de la zona de inhibición obtenidos para los distintos recubrimientos de

PPy_{NaSa0,50}

Muestra	Potencial Aplicado / V	Tiempo de inmersión en Ag ⁺	Diámetro de la zona de inhibición / mm	
			S. Aureus	S. epidermidis
NiTi desnudo	-	-	0	0
NiTi/PPy _{NaSa0,50}	-	-	2	2
NiTi/PPy _{NaSa0,50}	- 1,00	2 min	14	9
NiTi/PPy _{NaSa0,50}	- 1,00	5 h	15	10

En estos ensayos se observó que el NiTi desnudo no presenta ningún efecto de inhibición, mientras que para la muestra de NiTi recubierta con PPy_{NaSa0,50} se midió un halo de inhibición de 2 mm de diámetro. Por otro lado, los electrodos NiTi/PPy_{NaSa0,50} sumergidos en plata muestran una alta eficacia como bactericidas ante las dos cepas utilizadas. Para *S. aureus* ATCC 25923, el diámetro de los halos estuvo comprendido entre 12 y 16 mm, con una clara demarcación entre el borde del área de inhibición y el resto del cultivo, mientras que para *S. epidermidis*, los valores de los diámetros de las zonas de inhibición se mantuvieron entre 8 y 10 mm.

El mecanismo de acción antibacterial de los iones plata ante distintos microorganismos celulares es muy complejo y varias propuestas se han desarrollado para explicarlos. Primero, los iones plata se unen a la célula, causando un cambio en su estructura y permeabilidad e inactivando proteínas [162,163]. Finalmente, los iones plata penetran en la célula e inhiben varias proteínas en el citoplasma y en el ribosoma, interactuando con los ácidos nucleicos e impidiendo los procesos de réplica y traducción lo cual conlleva la muerte celular [164,165].

Los datos presentados demuestran que las películas PPy_{NaSa0,50} con especies de Ag incorporadas resultan ser un efectivo biocida para diferentes cepas microbianas, incluyendo bacterias multirresistentes como *S. epidermidis*.

El diámetro de la zona de inhibición es prácticamente el mismo para las distintas bacterias analizadas, independientemente del tiempo de inmersión en

solución de AgNO_3 (2 min frente a 5 h). O sea, los resultados indican que la actividad bactericida de los electrodos recubiertos es independiente del tiempo de inmersión ya que se deposita mayor cantidad de plata en el electrodo que se sumerge durante 5 h. Los resultados también indicarían que no es necesario un depósito masivo de especies de Ag para obtener buenos resultados antibacteriales. Esto puede resultar beneficioso considerando que la plata en altas concentraciones puede ser citotóxica [166].

6.3. Inmovilización de especies de cobre

Existen ciertos metales que cumplen funciones celulares específicas por lo cual son esenciales para el normal funcionamiento del organismo. Uno de ellos, es el cobre. Sin embargo, este metal puede resultar letal para las células si se encuentra presente en exceso. Esa es la razón por la cual es utilizado como agente antibacterial desde la antigüedad [167]. Si bien todavía no existe consenso acerca del mecanismo de acción del Cu, muchos estudios sugieren que el efecto antibacterial está relacionado con la habilidad del Cu metálico de oxidarse liberando iones Cu^{2+} , los cuales dañan la membrana celular [168].

Para lograr la inmovilización de especies de cobre en la película $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ se sumergió un electrodo recubierto en solución 0,05 M de CuSO_4 durante 5 h en condiciones de PCA. Luego, al igual que con los recubrimientos sumergidos en solución de AgNO_3 , se realizó una voltamperometría de barrido lineal en solución 0,50 M de NaSa (Fig. 6.10). Según la literatura, el pico de oxidación de

Cu^0 se encuentra entre - 0,10 y 0,30 V, dependiendo de las especies que se formen y del electrolito en el que se llevan a cabo las reacciones [90, 146]. No se observa ningún pico de densidad de corriente que evidencie que el cobre se depositó sobre la película de PPy. Solo se registra un aumento de densidad de corriente a partir de 0,50 V que está relacionado a la oxidación del salicilato y del polímero [114]. Tampoco se obtuvieron resultados positivos al variar el tiempo de inmersión en solución de CuSO_4 . Estos resultados difieren de los obtenidos al sumergir los electrodos recubiertos con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ en solución de AgNO_3 en condiciones de PCA. Termodinámicamente, el ion Ag^+ posee una mayor tendencia a reducirse que el ion Cu^{2+} , por lo que la reducción de Ag^+ a expensas de la oxidación de los segmentos disponibles del polímero está más favorecida. Además, como ya se explicó, el Sa forma complejos tanto con Ag^+ como con Cu^{2+} , sin embargo, el complejo que se forma con este último ion es mucho más estable [90,169]. Por lo tanto, estas pueden ser las causas por las que no se consiguió inmovilizar cobre bajo las mismas condiciones experimentales que sí permitieron depositar Ag.

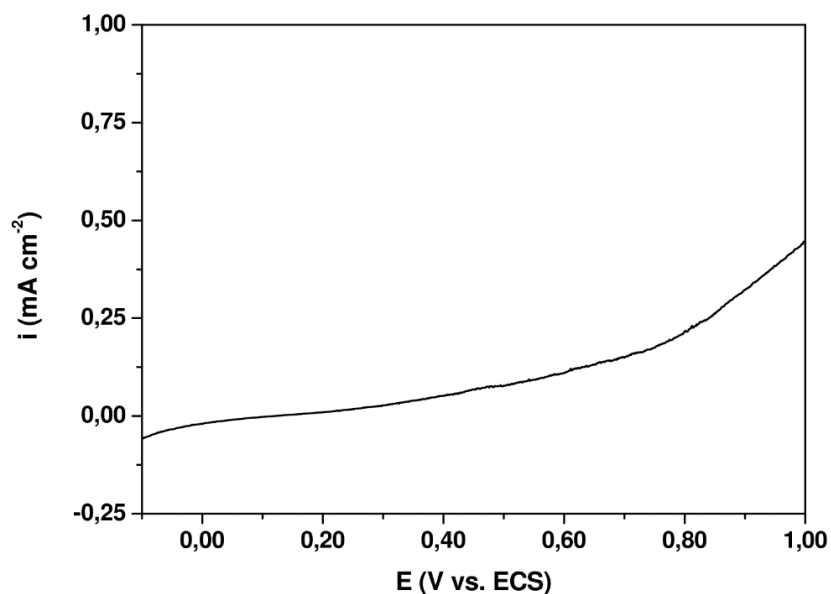


Figura 6.10: Voltamperometría de barrido lineal en solución 0,50 M de NaSa de NiTi/PPy_{NaSa0,50} luego de sumergirlo en solución 0,05 M de CuSO₄ a PCA durante 5 h.

Por lo tanto, se decidió intentar obtener un depósito de cobre mediante la aplicación de un potencial constante. Con el objetivo de determinar el potencial adecuado, se analizó el comportamiento redox de PPy_{NaSa0,50} en presencia de Cu²⁺. Para esto, se realizó una voltamperometría cíclica de un electrodo de NiTi recubierto por una delgada capa de PPy_{NaSa0,50} en solución 0,05 M de CuSO₄. El primer ciclo presenta un pico anódico y dos picos catódicos (Fig. 6.11). El pico catódico de densidad de corriente con máximo en - 0,26 V corresponde a la reducción de los iones Cu²⁺ a Cu⁰. Es posible que la densidad de corriente de este pico posea contribuciones tanto de la reducción de los iones como del complejo Cu²⁺-Sa formado [146,170]. El segundo pico catódico, que se registra a potenciales más negativos (- 0,80 V), está relacionado a la reducción del

polímero [114]. El pico anódico, que tiene su máximo a un potencial cercano a los 0,90 V, corresponde a la oxidación del ion salicilato y del polímero [90] y también involucraría la oxidación del cobre que se depositó durante el barrido catódico.

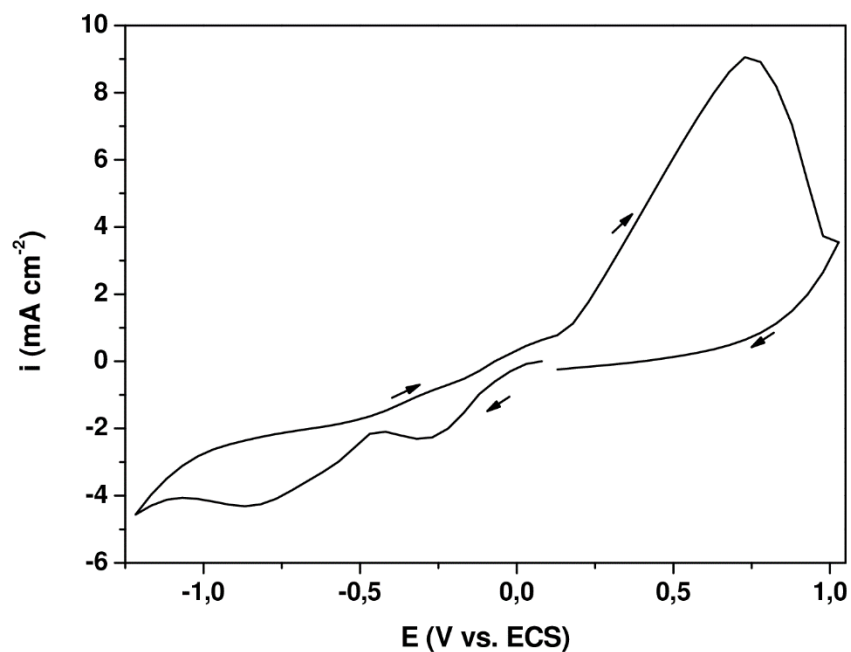


Figura 6.11: Voltamperograma cíclico obtenido para NiTi/PPy_{NaSa0,50} en solución 0,05 M de CuSO₄. Se muestra el primer ciclo. Las películas se formaron potencioestáticamente aplicando 0,80 V durante 600 s en solución 0,50 M NaSa + 0,25 M de Py.

De acuerdo al comportamiento redox del polímero en presencia de Cu²⁺, el pico de densidad de corriente asociado a la reducción del cobre comienza en -0,07 V. A partir de este dato, los valores de potencial elegidos para realizar la polarización potencioestática en solución de CuSO₄ fueron -0,10 y -0,15 V. Estos potenciales se aplicaron durante 10 min a los electrodos recubiertos con

PPy_{NaSa0,50}, sumergidos en solución 0,05 M de CuSO₄. Luego, se realizaron voltamperometrías lineales en solución 0,50 M de NaSa con el objetivo de confirmar la presencia de cobre y comparar cualitativamente las cantidades obtenidas al aplicar los distintos potenciales (Fig. 6.12). Ambas curvas presentan un pico de densidad de corriente con un máximo a un potencial cercano a 0,08 V, el cual se puede asignar a la reacción de oxidación de Cu⁰ a Cu²⁺ [171]. Sin embargo, existe una gran diferencia entre las cargas de los picos. El pico obtenido al aplicar - 0,10 V es prácticamente despreciable frente al obtenido al aplicar - 0,15 V, lo cual indica que la cantidad de Cu depositado depende fuertemente del potencial aplicado [90].

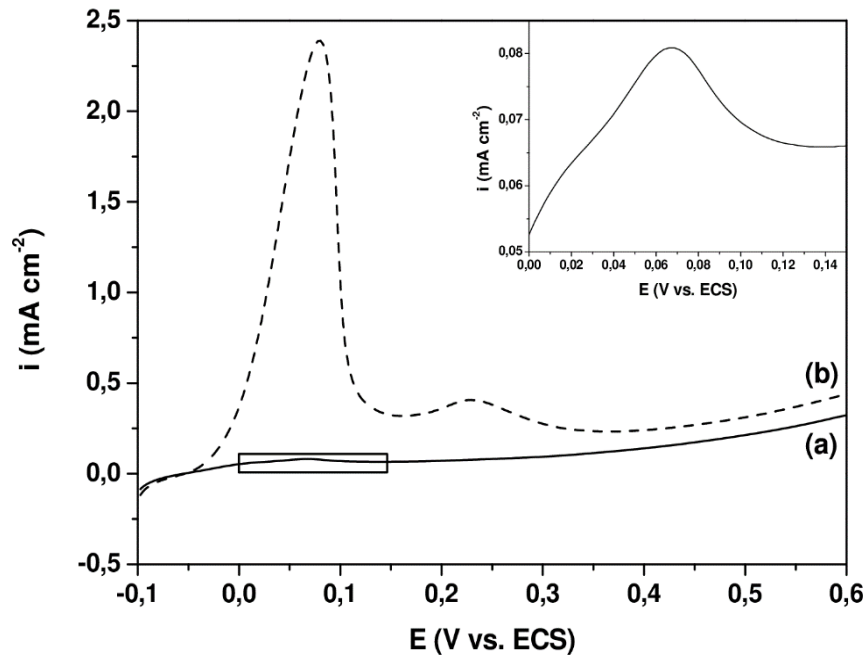


Figura 6.12: Voltamperometría de barrido lineal en solución 0,50 M de NaSa NiTi/PPy_{NaSa0,50} luego de polarizar los electrodos a: (a) - 0,10 y (b) - 0,15 V durante 10 min en solución 0,05 M de CuSO₄.

También se compararon las curvas obtenidas luego de aplicar los mismos potenciales, - 0,10 y - 0,15 V, pero durante 30 min. Los resultados de las voltamperometrías lineales en solución de NaSa se muestran en la Fig. 6.13. Nuevamente, puede observarse el pico de densidad de corriente correspondiente a la oxidación del cobre a Cu^{2+} .

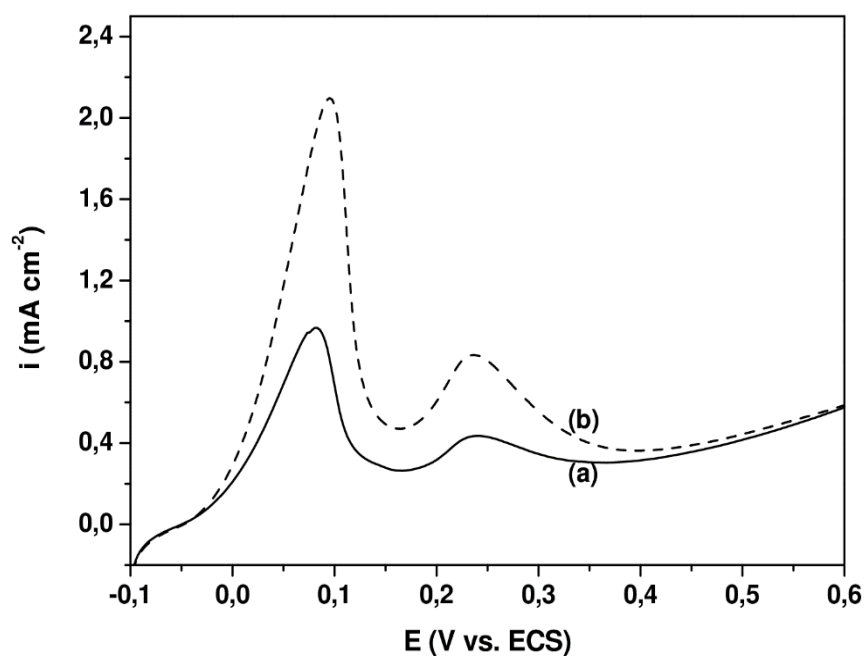


Figura 6.13: Voltamperometría de barrido lineal en solución 0,50 M de NaSa de NiTi/PPy_{NaSa0,50} luego de sumergirlo en solución 0,05 M de CuSO_4 aplicando durante 30 min un potencial de: (a) - 0,10 y (b) - 0,15 V.

Cabe mencionar que, en casi todas las curvas, se puede observar un segundo pico, de menor carga, con un máximo a un potencial de 0,24 V. Como ya se detalló anteriormente, el pico de oxidación de Cu^0 se encuentra entre - 0,10 y 0,30 V. Cascalheria y colaboradores estudiaron el comportamiento

redox de electrodos de cobre en soluciones de Sa. Al realizar voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} , determinaron que el pico de oxidación de Cu^0 se encontraba a $0,20 \text{ V}$. Sin embargo, al repetir la experiencia reduciendo la velocidad de barrido (2 mV s^{-1}), encontraron que el pico sufre un desdoblamiento y que al menos dos procesos están involucrados: uno asociado a la formación de Cu^{2+} ($0,10 \text{ V}$) y otro a la formación del complejo $\text{Cu}^{2+}\text{-Sa}$ ($0,25 \text{ V}$) [90]. Dada la velocidad de barrido a la que se llevaron a cabo las voltamperometrías lineales, 10 mV s^{-1} , se podría afirmar que el segundo pico obtenido a $0,24 \text{ V}$ se debe a la formación del complejo.

6.3.1. Actividad antibacterial

Tal como se realizó con los electrodos recubiertos con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ sumergidos en solución de AgNO_3 , se evaluó la actividad antibacterial de los electrodos de NiTi recubiertos con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ y luego modificados con Cu frente a las bacterias *S. aureus* y *S.epidermidis*, siguiendo el mismo procedimiento experimental que se detalló anteriormente. Como ya se mencionó, si bien existen muchas explicaciones sobre el mecanismo de acción antibacterial del cobre, la gran mayoría coincide en que es el ion Cu^{2+} el que ejerce esta acción [167]. Por lo tanto, dado que electrodos recubiertos con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ incorporaron mayoritariamente Cu metálico, es necesario que este se oxide antes de entrar en contacto con la bacteria. Los resultados de inhibición bacterial fueron negativos en todos los casos, lo cual podría indicar que no existe transporte de

especies de Cu^{2+} desde el recubrimiento al medio para lograr un efecto antimicrobiano.

6.4. Conclusiones

Se pudo llevar a cabo la inmovilización de plata sobre $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ en condiciones de circuito abierto. La cantidad de plata depositada dependió tanto del tiempo de inmersión en solución de AgNO_3 como del grado de oxidación del polímero. La máxima cantidad de plata se obtuvo cuando el electrodo recubierto con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ fue polarizado aplicando $-1,00$ V durante 180 s en solución de NaSa. Este resultado sugiere que al polarizar se obtiene una gran cantidad de segmentos no oxidados del polímero. Todos los recubrimientos $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ sumergidos en Ag proveen protección ante la corrosión luego de una semana de inmersión en solución de NaCl en condiciones de circuito abierto. Los ensayos antibacteriales ante *S. aureus* y *S. epidermidis* demuestran que el electrodo polarizado a $-1,00$ V durante 180 s tiene una buena actividad antibacterial.

También se logró depositar cobre sobre $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$, sin embargo, no fue posible hacerlo en condiciones de circuito abierto. La inmovilización de cobre se realizó, en primer lugar, mediante voltamperometría cíclica. También se pudo depositar Cu mediante la aplicación de distintos potenciales catódicos. Las curvas de barrido lineal confirmaron la presencia de cobre depositado. Los ensayos antibacteriales arrojaron resultados negativos para todas las muestras

conteniendo Cu ante las dos bacterias ensayadas, lo cual nos permite concluir que este método de inmovilización no es el adecuado para lograr la inhibición con este metal.



CAPÍTULO VII

Inmovilización de cationes metálicos
antibacteriales (Ga^{3+} , Zn^{2+} y Co^{2+})
sobre películas de polipirrol
sintetizadas en presencia de
salicilato de sodio

CAPÍTULO VII

INMOVILIZACIÓN DE CATIONES METÁLICOS ANTIBACTERIALES (Ga^{3+} , Zn^{2+} Y Co^{2+}) SOBRE PELÍCULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADAS EN PRESENCIA DE SALICILATO DE SODIO

7.1. Introducción

El aumento de la resistencia de distintos patógenos hacia los antibióticos es una problemática que causa serios trastornos a la salud. Actualmente, se están estudiando diferentes alternativas para encontrar nuevos materiales que posean actividad antibacterial. Con este fin, se está teniendo en cuenta el uso de distintos metales [172]. Diversos agentes inorgánicos han sido estudiados debido a su amplio espectro de actividad antibacterial. Sales simples, así como también complejos de cationes metálicos pueden ser drogas efectivas contra una gran cantidad de patógenos. La plata y el cobre han sido utilizados como agentes biocidas desde la antigüedad [167]. Tal como se detalló en el Capítulo VI, fue posible inmovilizar especies de ambos metales sobre películas de PPy formadas en presencia de salicilato. Se obtuvo una buena respuesta

antibacterial cuando se utilizó plata, pero no así para el cobre. Muchos otros metales, aunque no tan utilizados, también poseen efecto antibacterial y sus mecanismos de acción son muy variados. Por ejemplo, la actividad antibacterial del Ga^{3+} es atribuida a la similitud que tiene con el ion Fe^{3+} . Por eso se dice que el Ga^{3+} actúa como un “caballo de Troya” dado que reemplaza al Fe^{3+} en ciertos procesos intracelulares [173,174]. Los iones Zn^{2+} pueden unirse a proteínas y desactivarlas, también pueden romper la membrana celular, lo cual conlleva a la muerte de las células [174-176]. En el caso de los iones Co^{2+} , se postuló que estos compiten por los sitios activos de ciertas enzimas, inhibiendo así su actividad [177]. Además, estos tres cationes son considerados biocompatibles [178-180].

En este Capítulo se detallan los resultados obtenidos al inmovilizar, mediante distintos métodos, especies de Ga, Co y Zn sobre películas de PPy formadas en presencia de NaSa. También se muestran los resultados de ensayos antibacteriales para determinar si son biocidas y de ensayos de corrosión para conocer el grado de protección ofrecido por las películas obtenidas. Por último, se detallan los resultados de caracterización de las mismas.

7.2. Inmovilización de cationes

Tal como se detalló en los Capítulos V y VI, la electrosíntesis de PPy en presencia de 0,50 M NaSa da como resultado la formación de una película de

morfología microtubular ($\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$) que puede ser utilizada exitosamente para la inmovilización de especies de plata y cobre.

En este caso, se intentó inmovilizar especies de Zn, Co y Ga en $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ mediante dos métodos, uno durante y otro luego de la polimerización:

- Método 1: Primero se obtuvo la película $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$, tal como se describió en el Capítulo V (se aplicó un potencial constante de 0,80 V durante 600 s al electrodo de NiTi sumergido en solución 0,50 M NaSa + 0,25 M Py). Luego los electrodos recubiertos se sumergieron durante 24 h en solución 0,10 M del catión (Ga^{3+} , Zn^{2+} o Co^{2+}).
- Método 2: Los cationes se incorporaron durante la electropolimerización. Se aplicó un potencial constante de 0,80 V durante 600 s al electrodo de NiTi sumergido en solución 0,50 M NaSa + 0,25 M Py + 0,10 M del catión (Ga^{3+} , Zn^{2+} o Co^{2+}).

Cabe mencionar que el contraión de las tres sales utilizadas fue el sulfato (SO_4^{2-}).

Los transitorios obtenidos para las distintas muestras preparadas empleando el método 2 se presentan en la Fig. 7.1. Cuando las películas se preparan usando solo NaSa y el monómero (Fig. 7.1, curva a), el transitorio presenta un pico de densidad de corriente que, como ya se explicó en el Capítulo V, se debe a la formación de cristales de ácido salicílico, los cuales son no conductores [141]. En cambio, en presencia de los distintos iones (Fig.

7.1, curvas b, c y d) se registra una densidad de corriente que crece continuamente. Sin embargo, en estos transitorios hay un cambio en la velocidad de polimerización: es alta al comienzo de la reacción y más baja luego de cierto período de tiempo, que varía entre 50 y 150 s, dependiendo del ion. La diferencia en la forma de las curvas puede ser un indicativo de la formación de una morfología diferente.

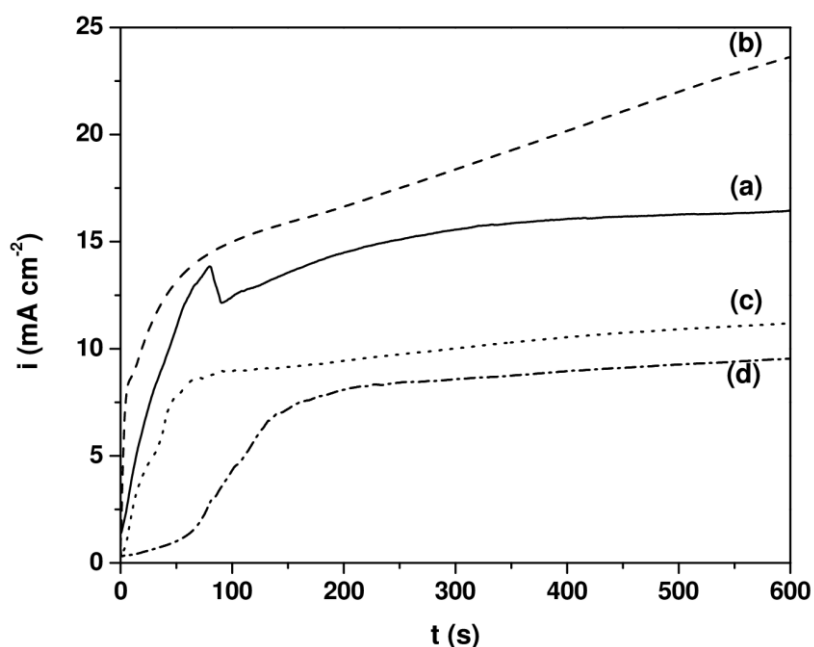


Figura 7.1: Curvas cronoamperométricas para NiTi en solución: (a) 0,50 M NaSa + 0,25 M Py, (b) 0,50 M NaSa + 0,25 M Py + 0,10 M Ga^{3+} , (c) 0,50 M NaSa + 0,25 M Py + 0,10 M Zn^{2+} y (d) 0,50 M NaSa + 0,25 M Py + 0,10 M Co^{2+} , obtenidas al aplicar un potencial de 0,80 V.

Se puede observar claramente que el transitorio para la polimerización realizada en presencia de Ga^{3+} se obtiene mayor densidad de carga, mientras

que las involucradas en la polimerización en presencia de Zn^{2+} o Co^{2+} son similares entre si y menores que la obtenida para $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$.

7.3. Actividad antibacterial

Al igual que en el Capítulo VI, los ensayos antibacteriales se realizaron utilizando el método de difusión de disco. En este caso se evaluó la actividad antibacterial de cada una de las muestras preparadas utilizando los dos métodos que se detallaron en la Sección 7.2 frente a una bacteria Gram negativa, *Escherichia coli* (*E. coli*). Para determinar si el SO_4^{2-} de las sales utilizadas posee capacidad antibacterial, también se prepararon muestras mediante los métodos 1 y 2 utilizando Na_2SO_4 . Tal como se mencionó, la actividad antibacterial del NiTi desnudo no arrojó un resultado positivo, mientras que la muestra de NiTi recubierta con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ produjo un halo de inhibición de 6 mm. Por lo tanto, es de esperar que todas las muestras que fueron preparadas en presencia de NaSa den resultados positivos. Como se puede observar en la Tabla 7.1, esto sucede con todas las muestras excepto con las formadas en presencia de SO_4^{2-} . Esto puede explicarse considerando que durante la polimerización el PPy incorpora una menor cantidad de Sa, ya que este es más voluminoso que el SO_4^{2-} . O bien durante el tiempo de inmersión se produce un intercambio de Sa por SO_4^{2-} . El SO_4^{2-} es uno de los aniones que tiene menor efecto antibacterial frente a gran cantidad de bacterias, incluida *E. coli* [181].

Tabla 7.1: Diámetros de la zona de inhibición obtenidos para los recubrimientos de PPy formados mediante los métodos 1 y 2 en presencia de 0,10 M de los distintos iones.

Método de inmovilización	Ion	Diámetro de la zona de inhibición / mm
1	Ga^{3+}	10
2	Ga^{3+}	16
1	Zn^{2+}	6
2	Zn^{2+}	10
1	Co^{2+}	6
2	Co^{2+}	10
1	SO_4^{2-}	0
2	SO_4^{2-}	0

Como se puede observar, las películas preparadas en presencia de Ga^{3+} son las que dan los mejores resultados independientemente del método utilizado para la preparación. A partir de estos resultados, se decidió continuar la investigación utilizando solamente este catión.

Para evaluar si es posible lograr una mayor inhibición, se prepararon nuevas muestras utilizando los mismos métodos, pero con una concentración mayor del catión: 0,50 M. No fue posible preparar una solución de electropolimerización con una mayor concentración de $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ ya que resulta muy difícil disolver la cantidad de sal requerida.

El transitorio obtenido durante la electropolimerización utilizando el método 2 para una mayor concentración de Ga^{3+} se muestra en la Fig. 7.2. Con fines comparativos, la curva obtenida para una menor concentración del catión

se muestra nuevamente. Como se puede observar, el transitorio correspondiente a la mayor concentración de Ga^{3+} (Fig. 7.2, curva b) presenta un rápido aumento en la densidad de corriente, la cual alcanza un máximo a los 20 s. Luego, la densidad de corriente disminuye hasta alcanzar un valor prácticamente constante. La densidad de carga involucrada durante la polimerización usando 0,50 M de Ga^{3+} es mucho mayor que la obtenida usando una menor concentración.

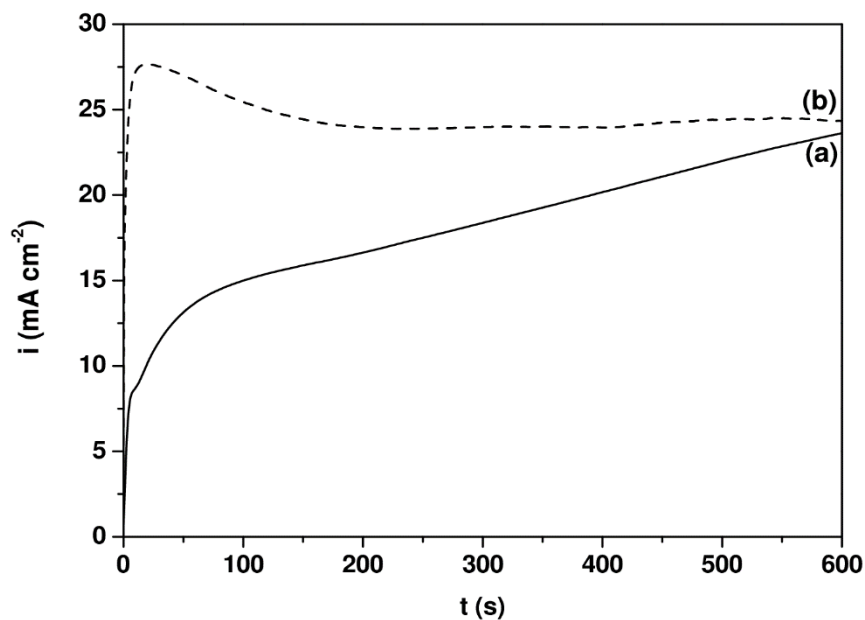


Figura 7.2: Curvas cronoamperométricas para NiTi en solución 0,50 M NaSa + 0,25 M Py + (a) 0,10 M Ga^{3+} y (b) 0,50 M Ga^{3+} , obtenidas al aplicar un potencial de 0,80 V.

Luego se evaluó la actividad antibacterial de los recubrimientos preparados con una mayor concentración de Ga^{3+} ante *E. coli* (Tabla 7.2). Los resultados obtenidos a partir de las muestras preparadas con el método 2 son los

esperados, ya que se logra una mayor inmovilización de Ga^{3+} , con la que se consigue una mayor inhibición. Sin embargo, en el caso de las muestras preparadas utilizando el método 1, al aumentar la concentración de Ga^{3+} el halo de inhibición disminuye, lo cual indica que este método no es el adecuado para la inmovilización de especies si el objetivo es obtener la máxima actividad antibacterial.

Tabla 7.2: Diámetros de la zona de inhibición obtenidos para los recubrimientos de PPy preparados utilizando diferentes métodos y concentraciones de Ga^{3+} .

Concentración Ga^{3+} / M	Método de inmovilización	Diámetro de la zona de inhibición / mm
0,10	1	10
0,10	2	16
0,50	1	3
0,50	2	20

7.4. Ensayos de corrosión

Los recubrimientos deberían cumplir una doble función: poseer capacidad antibacterial y proteger al sustrato de la corrosión. Ya se demostró que la muestra formada utilizando el método 2 con una concentración 0,50 M Ga^{3+} es la que ofrece los mejores resultados antibacteriales. Por lo tanto, se evaluaron las propiedades anticorrosivas de esta película, que de aquí en adelante se llamará PPy_{NaSa/Ga}. Los resultados obtenidos para esta muestra se compararon tanto con los del sustrato desnudo como con los del sustrato recubierto con

$\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$. Esto se hizo para determinar si la incorporación de especies de galio y SO_4^{2-} modifica las buenas propiedades anticorrosivas que presenta la película de $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$.

7.4.1. Medida de PCA

En esta experiencia, se registró la variación del PCA con el tiempo en solución de Ringer durante una semana (Fig. 7.3). Para ambos recubrimientos el valor del PCA es más positivo que el valor del NiTi desnudo durante todo el tiempo que duró la experiencia. No obstante, se puede observar que el valor de PCA de la muestra recubierta con $\text{PPy}_{\text{NaSa}/\text{Ga}}$ disminuye continuamente hasta alcanzar un valor cercano al de la aleación desnuda, mientras que el de NiTi/ $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ se mantiene prácticamente constante y aproximadamente 0,3 V más positivo que el de NiTi.

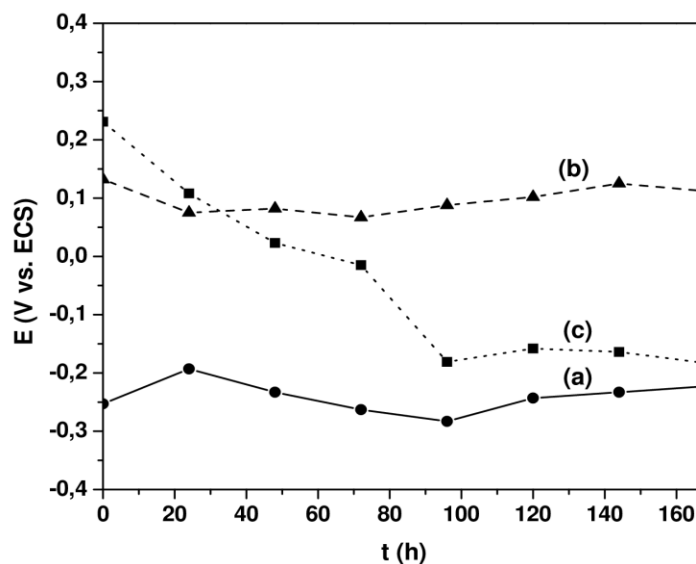


Figura 7.3: Variación del PCA en solución de Ringer para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi/ $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ y (c) NiTi/ $\text{PPy}_{\text{NaSa}/\text{Ga}}$.

Luego de una semana de inmersión de las muestras se analizó, mediante ICP-AES, la solución de Ringer para determinar la cantidad de Ni, Ti y Ga liberados (Tabla 7.3). A partir de los datos de la Fig. 7.3 se podría decir que el recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa}/\text{Ga}}$ no ofrece una buena protección al sustrato, ya que el potencial cae repentinamente luego de 100 h, acercándose al valor del sustrato desnudo. Sin embargo, el análisis de los iones en solución indica que la cantidad de Ni liberada es menor que un tercio de la cantidad liberada por el sustrato desnudo, lo cual indica que la película continúa siendo protectora. Al comparar los resultados obtenidos para ambos recubrimientos de PPy, se puede ver que los dos reducen la liberación de iones Ni, lo cual permite concluir que los recubrimientos proveen una buena protección a la aleación luego de 7 días de exposición a la solución de Ringer, aunque la protección ofrecida por $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$ es un poco mejor.

Tabla 7.3: Concentraciones de Ni, Ti y Ga liberadas en solución de Ringer para las distintas muestras luego de una semana de inmersión en condiciones de PCA.

Muestra	Ni / mg L^{-1}	Ti / mg L^{-1}	Ga / mg L^{-1}
NiTi desnudo	2,34	<0,05	-
NiTi/PPy_{NaSa0,50}	0,27	<0,05	-
NiTi/PPy_{NaSa/Ga}	0,70	<0,05	<0,05

7.4.2. Polarización potenciodinámica

Por último, se realizó una voltametría de barrido lineal de las muestras recubiertas en solución de Ringer (Fig. 7.4) y se las comparó con la obtenida

para la aleación desnuda. En el caso de esta última muestra, la curva muestra un rápido aumento de la densidad de corriente a partir de los 0,25 V, lo cual indica el comienzo de la corrosión por picado. Para las muestras recubiertas las curvas presentan picos anódicos que pueden ser asociados a la oxidación del polímero y del Sa [142]. Además, para la muestra recubierta con $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$, la densidad de corriente aumenta rápidamente y comienza a oscilar a potenciales mayores a 1,5 V, lo cual indica que la película dejó de proteger al sustrato y se está produciendo la corrosión por picado.

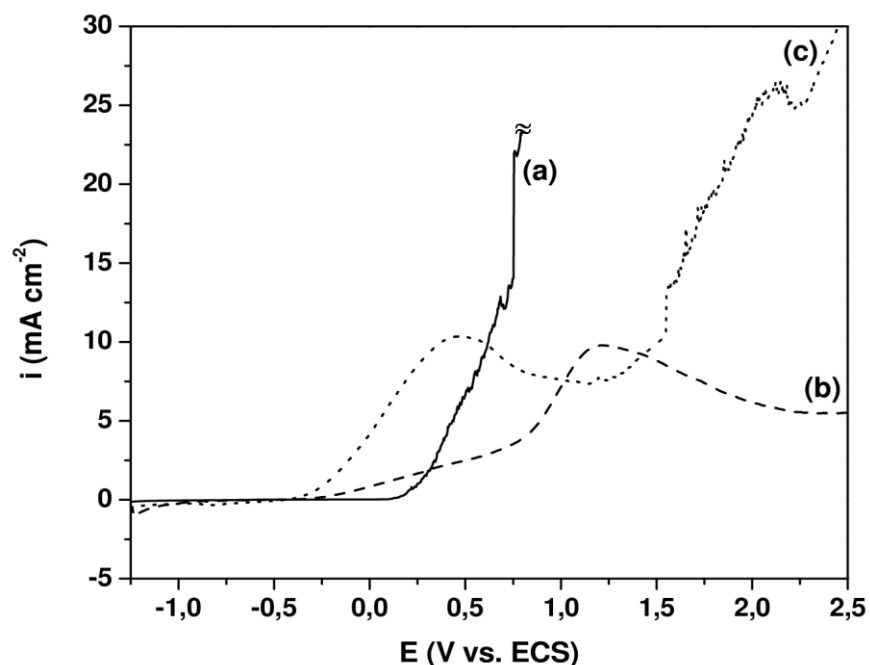


Figura 7.4: Voltametría de barrido lineal en solución de Ringer para: (a) NiTi, (b) NiTi/PPy_{NaSa0,50} y

(c) NiTi/PPy_{NaSa/Ga}. v : 50 mV s^{-1}

Luego de estas experiencias, se puede concluir que la película de PPy que incorpora SO_4^{2-} y especies de Ga no presenta tan buenas propiedades

anticorrosivas como $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$. Esto puede deberse justamente a la presencia de SO_4^{2-} en el recubrimiento. Con el propósito de evaluar si la presencia de este ion influye en las propiedades anticorrosivas, se registraron curvas de polarización del NiTi desnudo en soluciones de cloruro conteniendo distintas concentraciones de Na_2SO_4 (Fig. 7.5). Como se puede ver, la presencia del anión no produce ninguna modificación en el E_{pic} de la aleación desnuda, es decir que no inhibe la corrosión del NiTi. Esto puede explicar la menor protección contra la corrosión de la muestra recubierta con $\text{PPy}_{\text{NaSa}/\text{Ga}}$ en comparación con la recubierta con $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$. Como ya se explicó en el Capítulo V, el Sa inhibe el proceso de corrosión del NiTi, produciendo un corrimiento del E_{pic} hacia potenciales más positivos (Fig. 5.11 A). Cuando la película de PPy se forma en presencia tanto de Sa como de SO_4^{2-} , la cantidad de Sa se reduce respecto de la incorporada en $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$, ya que ambos iones se incorporan a la matriz polimérica. Esto trae como consecuencia una disminución en la protección ante la corrosión debido a que, al liberarse los aniones de la matriz polimérica, la cantidad de Sa disponible para inhibir la corrosión del sustrato no es suficiente. Sin embargo, a pesar de no alcanzar el mismo grado de protección que $\text{PPy}_{\text{NaSa}0,50}$, el recubrimiento ofrece cierto grado de protección si se lo compara con la aleación desnuda y, además, se debe resaltar que la presencia de especies de Ga mejora notablemente las propiedades antibacteriales del recubrimiento.

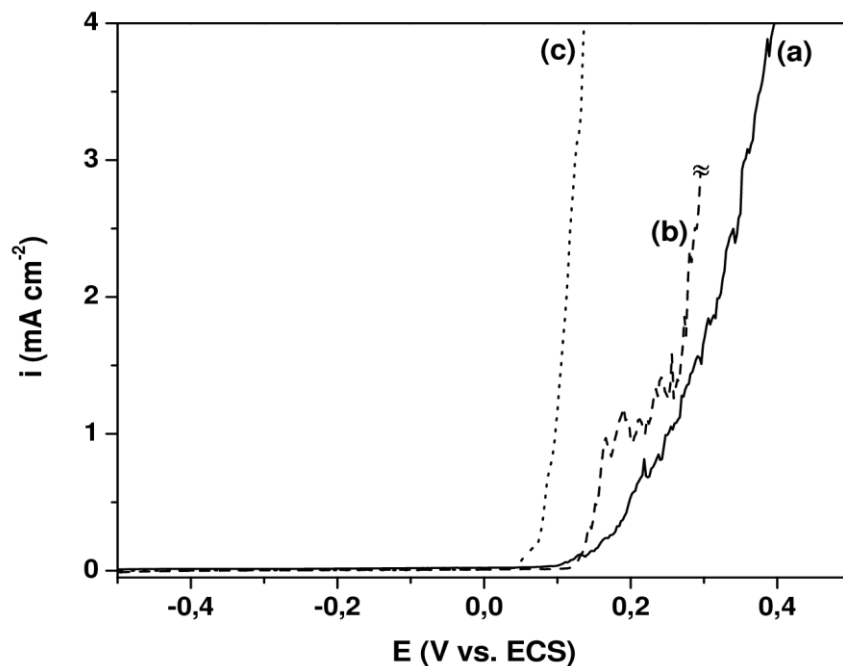


Figura 7.5: Voltametría de barrido lineal de NiTi en solución de Ringer conteniendo: (a) 0,00, (b) 0,01 y (c) 0,05 M SO_4^{2-} . $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

7.5. Caracterización de la película $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$

En primer lugar, se tomaron imágenes MEB del recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$ (Fig. 7.6). Como se puede ver más claramente en la Fig. 7.6 C, la película $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$ presenta dos morfologías distintas, globular y microtubular. Se puede observar la presencia de microtubos recubiertos con PPy globular, que se encuentran más desordenados si se comparan con los microtubos obtenidos en ausencia de Ga^{3+} . También puede notarse que los microtubos son huecos.

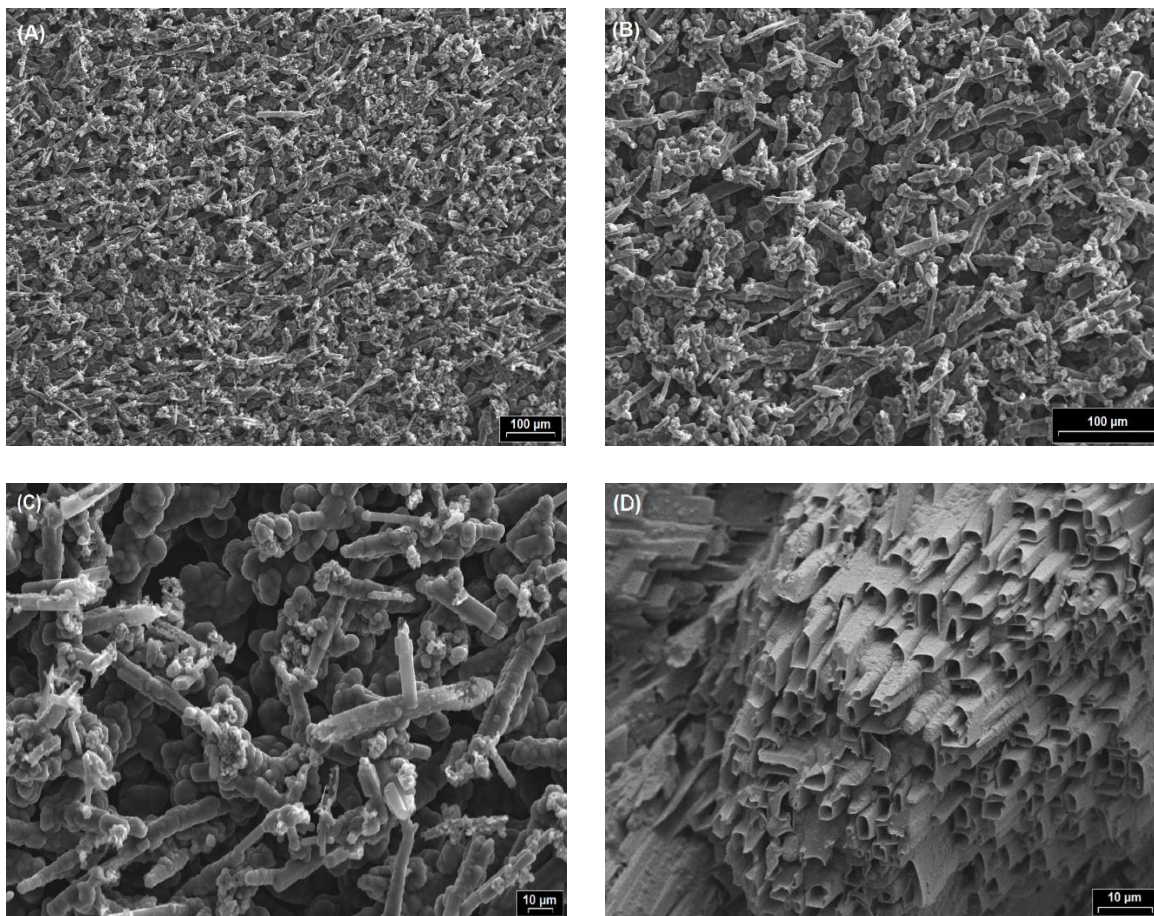


Figura 7.6: Imagen MEB del recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$ a distintas magnificaciones: (a) 100X, (b) 200X y (c) 500X. También se incluye una imagen MEB de la película $\text{PPy}_{\text{NaSa0,50}}$ (d).

La generación de diferentes morfologías del polímero puede relacionarse con el transitorio i vs. t obtenido durante la polimerización (Fig. 7.2). La diferencia en la forma de las curvas se debe a la incorporación de Ga^{3+} y SO_4^{2-} a la película polimérica, además del Sa. Como ya se ha mencionado, la película de PPy formada en presencia de NaSa presenta una morfología constituida por microtubos rectangulares huecos. Por el contrario, si la electroformación de PPy se realiza en presencia de Na_2SO_4 solamente, se obtienen películas con la

típica morfología globular [182]. Por lo tanto, cuando el PPy se forma en presencia de ambos iones, Sa y SO_4^{2-} , se obtienen ambas morfologías. Además, la formación de microtubos desordenados podría explicarse considerando que el depósito simultáneo de PPy globular dificulta el crecimiento normal de los microtubos.

Se realizó también un análisis EDX en áreas con distinta morfología para determinar si existen diferencias en la composición (Fig. 7.7). Los espectros obtenidos para las distintas morfologías son prácticamente iguales y confirman la presencia de Ga en la matriz polimérica. Además, también aparece la señal de S, la cual se debe a la presencia del anión SO_4^{2-} .

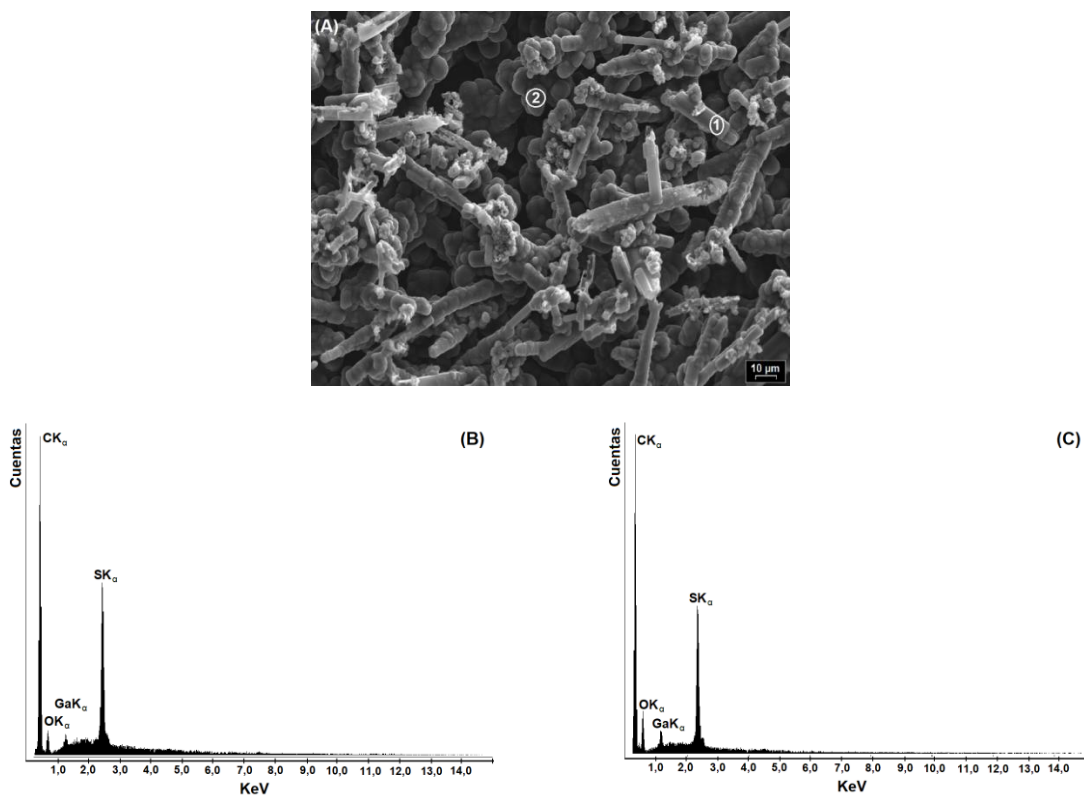


Figura 7.7: (a) Imagen MEB del recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$, (b) y (c) análisis EDX de los puntos 1 y 2, respectivamente.

La distribución de los elementos químicos dentro de la matriz polimérica se determinó mediante un mapeo de rayos X (Fig. 7.8). A partir de esas imágenes se puede concluir que tanto el Ga como el S están homogéneamente distribuidos en el recubrimiento. Además, se puede ver que la cantidad de SO_4^{2-} incorporada es mucho mayor que la de Ga.

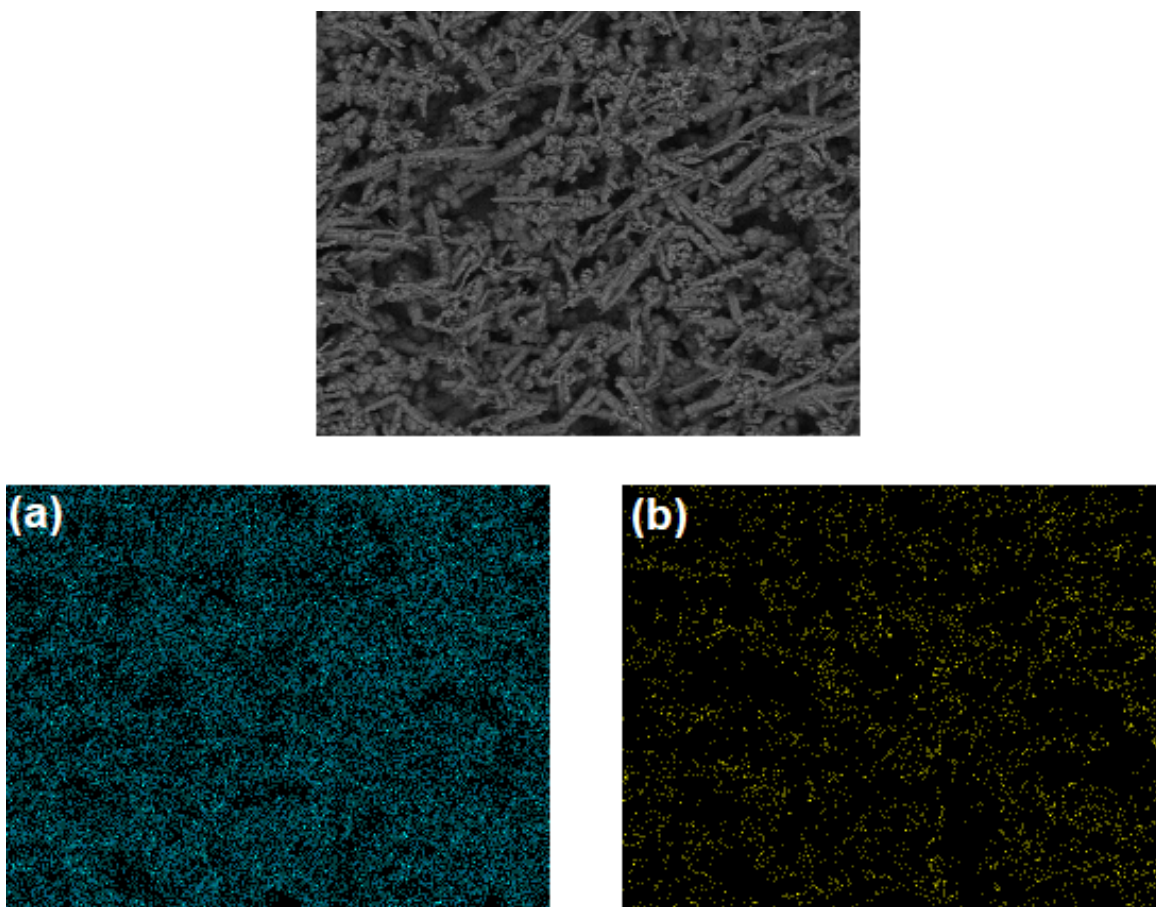


Figura 7.8: (a) Imagen MEB del recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$. Mapeos de rayos X para (b) S $K\alpha$ y (c)

Ga $K\alpha$

Por último, se realizó un análisis XPS de la muestra de NiTi recubierta con $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$. En el espectro completo (Fig. 7.9), se pueden observar las señales de los componentes principales del recubrimiento, las cuales se encuentran indicadas. Dado que la técnica de XPS es superficial y analiza solamente unos pocos nanómetros de profundidad de la muestra (entre 1 y 10 nm aproximadamente) [183], el hecho de que no se detecte Ni ni Ti indica que estos elementos no difundieron a través del polímero. A una energía de ligadura de 83,80 eV aparece la señal de Au4f debido a que se utilizó un portamuestras de oro para la caracterización. La señal de S (S2p a 168,44 eV) se debe a la presencia del anión SO_4^{2-} en la matriz polimérica [184].

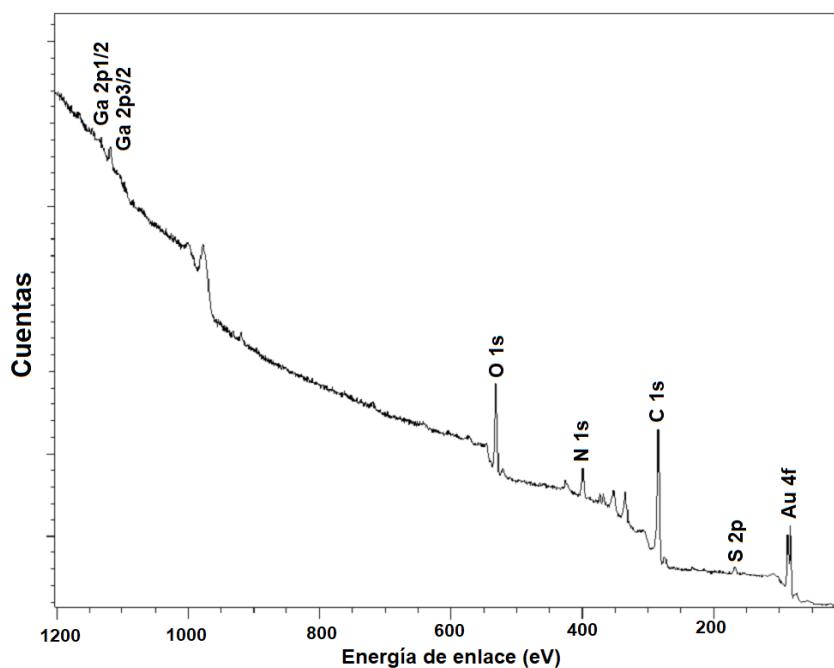


Figura 7.9: Espectro XPS de la muestra NiTi/ $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$.

La composición elemental de la película de PPy (C, N y O) está representada por los picos C1s, N1s y O1s. Los espectros de alta resolución y la deconvolución de los mismos son presentados en la Fig. 7.10.

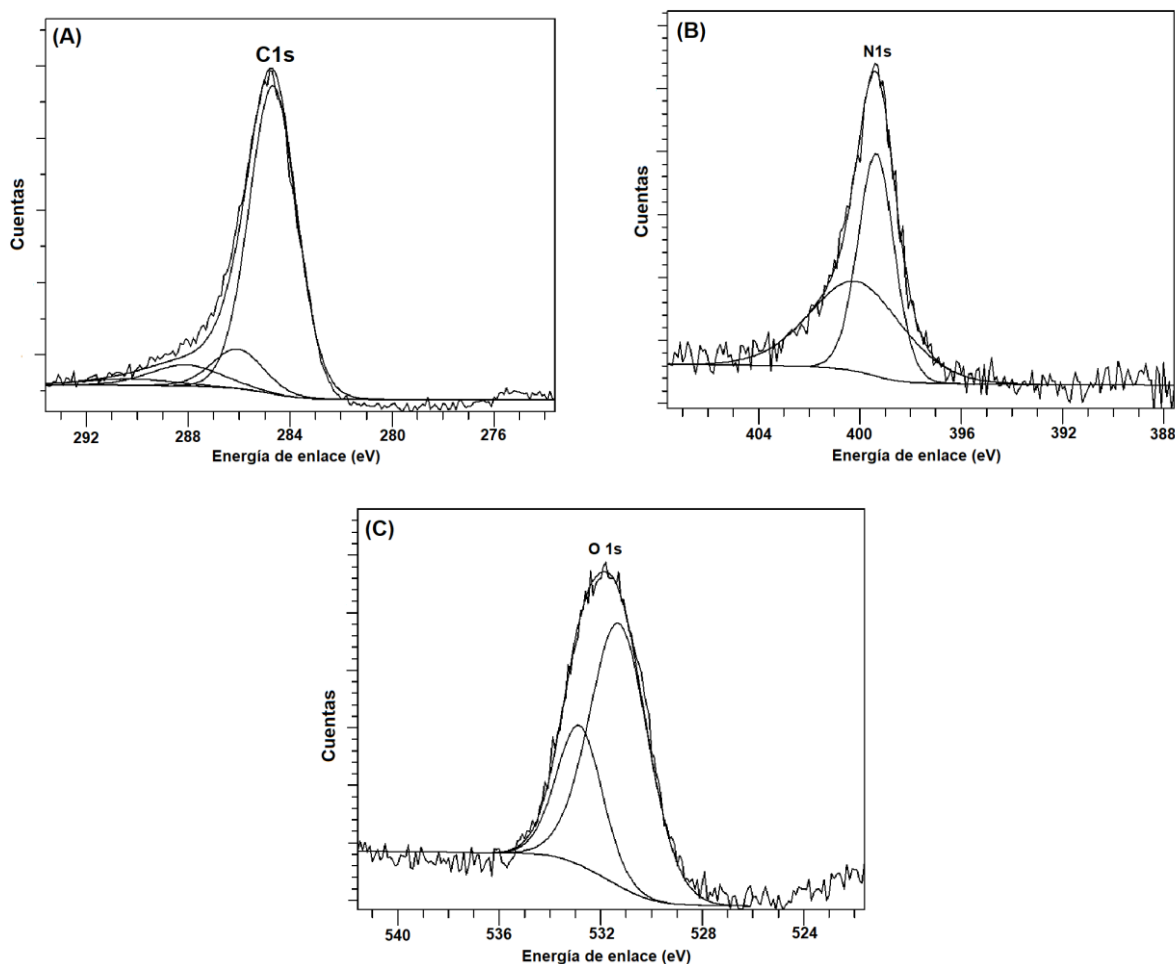


Figura 7.10: Espectros XPS de las regiones (a) C1s, (b) N1s y (c) O1s del recubrimiento PPy_{NaSa/Ga}.

En el caso de la señal del C1s, se puede realizar la deconvolución en 4 componentes (Fig. 7.10 A). El pico principal ubicado a 284,76 eV se puede atribuir a los carbonos α - y β - (C-C) en los anillos del Py y a los carbonos aromáticos del salicilato y ácido salicílico (Sa/HSa) [141,185]. La segunda

componente a 286,13 eV es atribuida al enlace C-OH del grupo funcional alcohol presente en Sa/HSa o puede aparecer también como resultado de la sobreoxidación de la cadena de PPy [141,185,186]. La tercera componente a 288,13 eV, es asignada a C=O o también puede deberse a la presencia del carboxilato en Sa/HSa o a la eventual sobreoxidación de la cadena de PPy [141,185]. Finalmente, la componente más débil, que aparece a 290,36 eV, es un pico satélite debido a la transición $\pi-\pi^*$ en la estructura aromática del PPy [141]. En el caso del espectro N1s (Fig. 7.10 B), se realizó la deconvolución en dos componentes: una principal ubicada a 339,36 eV, que corresponde al enlace N-H, el cual es característico del nitrógeno normal del pirrol y una segunda componente, ubicada a 400,12 eV, atribuido a C-N⁺ y a C=N⁺, correspondiente al estado oxidado del polímero [140,141,185,187]. La señal O1s se dividió en dos componentes (Fig. 7.10 C) ubicadas a 531,22 y 532,83 eV. La primera se puede asignar a los grupos C=O del PPy y a la presencia de especies SO_x [187,188], mientras que la otra está relacionada con el enlace C-O [189].

La técnica XPS también permite determinar qué especies de Ga están presentes en el recubrimiento. Las señales Ga2p_{1/2} y Ga2p_{3/2} confirman una vez más la presencia de Ga en la matriz polimérica. La señal de Ga3d de la muestra no pudo ser detectada ya que resulto demasiado débil para el analizador utilizado. El espectro detallado de la señal de Ga se presenta en la Fig. 7.11. Las energías de enlace para las señales Ga2p_{1/2} y Ga2p_{3/2} son 1145,41 y 1118,51 eV, respectivamente. Estas señales corresponden al catión

Ga^{3+} , dado que si correspondieran al Ga metálico ambas señales deberían estar corridas hacia valores de energía 2 eV menores [190]. Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos mediante la caracterización de la película, se puede concluir que el Ga no se reduce durante la electrosíntesis del PPy y se incorpora homogéneamente en la película como Ga^{3+} .

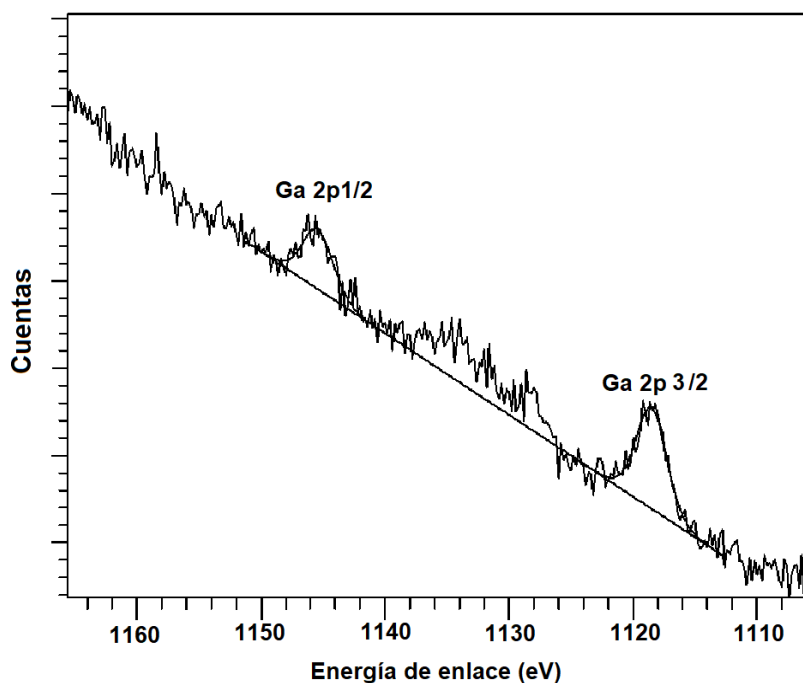


Figura 7.11: Espectro XPS de las regiones $\text{Ga}2p_{1/2}$ y $\text{Ga}2p_{3/2}$ del recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$.

7.6. Conclusiones

Especies de galio, zinc y cobalto fueron inmovilizadas en la matriz del PPy usando dos métodos diferentes, uno posterior a la electropolimerización y otro durante el transcurso de la misma. Los ensayos antibacteriales respecto a la bacteria Gram negativa *E. coli* para las distintas muestras demostraron que

todos ejercen una buena acción bactericida, siendo la muestra preparada con 0,50 M de Ga^{3+} durante la electropolimerización ($\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$) la que presentó los mejores resultados. Las imágenes de MEB del recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$ demostraron que la película combina dos morfologías distintas, globular y microtubular. La presencia de especies de Ga distribuidas homogéneamente en la película de PPy fue confirmada mediante mapeo de rayos X y análisis EDX. El análisis mediante XPS determinó que el Ga se encuentra presente como Ga^{3+} . El recubrimiento $\text{PPy}_{\text{NaSa/Ga}}$ también fue capaz de proteger al sustrato ante la corrosión en solución de Ringer. Por lo tanto, este recubrimiento tiene potenciales aplicaciones como biomaterial con propiedades antibacteriales.



CAPÍTULO VIII

Anodizado de NiTi en solución de
molibdato de sodio

CAPÍTULO VIII

ANODIZADO DE NiTi EN SOLUCIÓN DE MOLIBDATO DE SODIO

8.1. Introducción

Como ya se mencionó anteriormente, los iones Ni^{2+} pueden generar reacciones alérgicas, tóxicas e incluso cancerígenas en el cuerpo humano [191]. Por lo tanto, es necesario modificar la superficie de la aleación NiTi con el fin de disminuir o evitar la liberación de estos iones. El anodizado es una técnica de modificación de la superficie que se utiliza para mejorar la resistencia a la corrosión. Es un método simple y efectivo que se puede llevar a cabo a baja temperatura. El mismo consiste en el crecimiento de una capa de óxido sobre la superficie metálica mediante la aplicación de potencial o una corriente constante. Se reportó que la resistencia a la corrosión del NiTi en solución de Hanks fue mejorada mediante anodizado en ácido acético [62,63,192] y ácido sulfúrico [67]. La habilidad del óxido formado para inhibir la disolución de Ni depende de su composición, estructura y espesor, entre otras variables. Sin embargo, la influencia del espesor de la película es controversial. En contra de la creencia general de que una capa de óxido más gruesa otorgará al metal o

aleación una mayor protección, estas películas son más susceptibles a presentar grietas las cuales pueden acelerar el proceso de corrosión [183].

El molibdato, es un conocido inhibidor de la corrosión para diferentes materiales metálicos [193,194], incluso para el NiTi tal como se demostró en el Capítulo III. La presencia del anión reduce la densidad de corriente de pasividad y desplaza el E_{pic} hacia potenciales más positivos en solución de cloruro [195]. En la literatura se ha reportado la presencia de distintas especies de molibdeno en la película de óxido y se han propuesto distintas explicaciones para su efecto inhibitorio [196]. Además, considerando potenciales aplicaciones biomédicas, el anión presenta una baja toxicidad [197].

En el Capítulo III se explicó que no tuvo lugar el electrodeposición de PPy en solución de molibdato de pH 12 y que, al retirar el electrodo de la celda, se observó que la superficie del mismo había adquirido una coloración dorada. Esta observación y el hecho de que el molibdato sea un inhibidor efectivo de la corrosión del NiTi constituyeron la principal motivación para llevar a cabo el anodizado de la aleación en presencia de molibdato.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos luego de anodizar la superficie del NiTi mediante dos técnicas diferentes y en distintas soluciones conteniendo al anión molibdato. Se realizaron ensayos de corrosión de las muestras anodizadas y sin anodizar en solución de Ringer y, por último, se realizó la caracterización superficial correspondiente.

8.2. Anodizado

En primer lugar, se realizó el anodizado aplicando un potencial constante durante 3600 s. La mayoría de los anodizados reportados en la literatura se realizan a potenciales muy altos, mayores a 10 V [61,67]. Se intentó anodizar la muestra aplicando un valor de potencial bajo. Para seleccionar el valor de potencial a aplicar, se realizaron algunos ensayos preliminares. Se anodizaron electrodos de la aleación aplicando tres potenciales distintos: 1,00, 1,50 y 2,00 V. En todos los casos se utilizó un electrodo rotante para evitar que se produzcan oscilaciones de la densidad de corriente debido al desprendimiento de oxígeno, lo cual genera la acumulación de burbujas sobre la superficie del electrodo. La velocidad de rotación (ω) fue de 500 rpm. Luego, se evaluó el comportamiento ante la corrosión de estas muestras mediante barridos potenciodinámicos en solución de Ringer (Fig. 8.1). Claramente se puede observar que los mejores resultados se obtienen para la muestra anodizada a 2,00 V (Fig. 8.1, curva d), ya que esta no sufre picado como las otras. El aumento de densidad de corriente que se observa para esta muestra a partir de 1,25 V se debe al desprendimiento tanto de cloro, como de oxígeno [140].

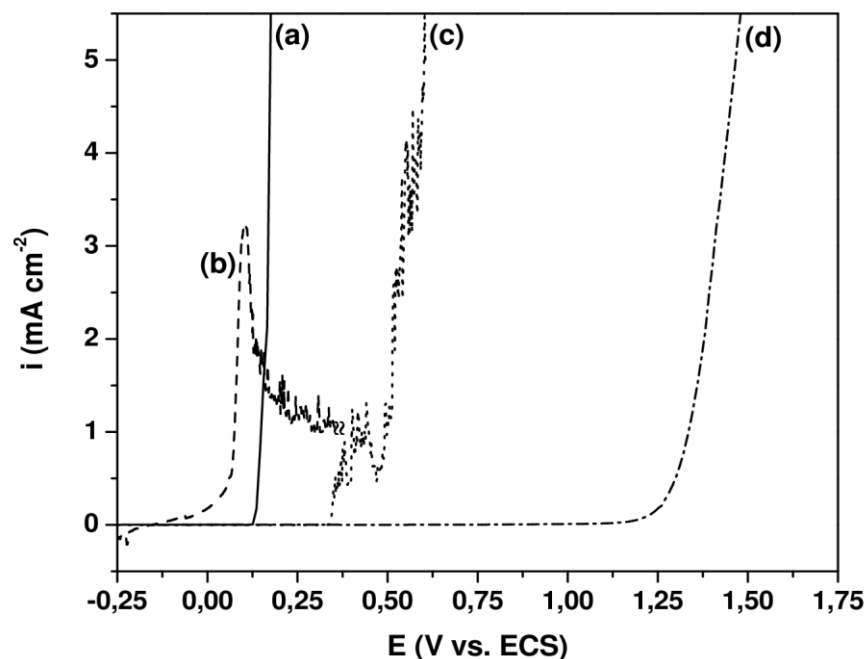


Figura 8.1: Voltametría de barrido lineal en solución de Ringer para (a) NiTi desnudo y NiTi anodizado en solución 0,50 M MoO_4^{2-} de pH 12 (ω : 500 rpm) aplicando: (b) 1,00, (c) 1,50 y (d) 2,00 V.

De acuerdo con estos resultados, el anodizado del NiTi se realizó aplicando un potencial de 2,00 V. Se utilizaron soluciones 0,50 M Na_2MoO_4 de pH 2 y pH 12. El valor de pH se alcanzó agregando soluciones concentradas de H_2SO_4 y NaOH , respectivamente.

Los transitorios obtenidos durante el anodizado (Fig. 8.2) muestran que en ambos casos se alcanza un valor de densidad de corriente constante en unos pocos segundos.

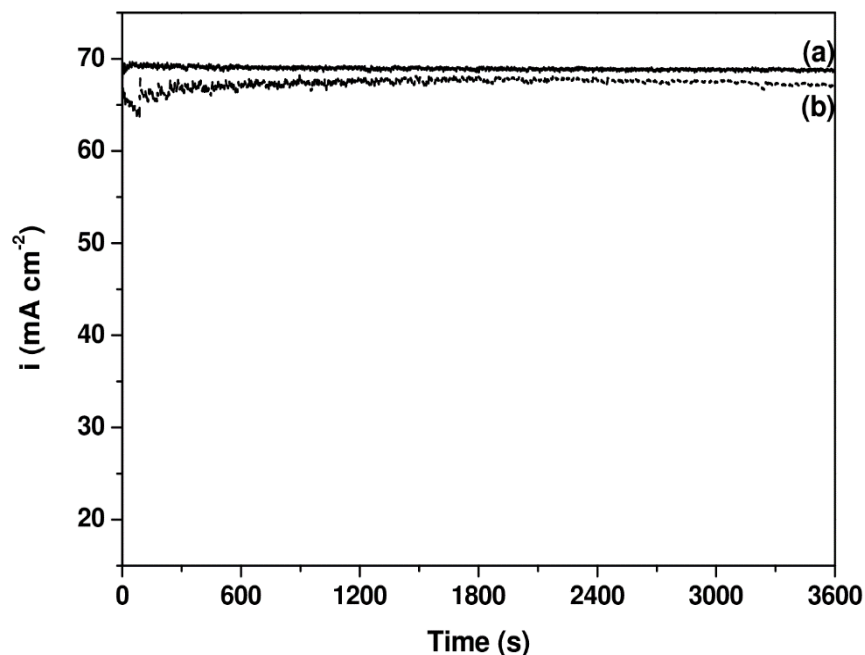


Figura 8.2: Anodizado de NiTi aplicando 2,00 V en solución 0,50 M MoO_4^{2-} de pH (a) 2 y (b) 12 utilizando un electrodo rotante, ω :500 rpm.

El anodizado también se realizó de forma galvanostática. Como se puede ver en la Fig. 8.2, el valor de densidad de corriente que se alcanza durante al anodizado potencioestático, independientemente del pH, es cercano a los 70 mA cm^{-2} . Por lo tanto, se aplicó el valor correspondiente de corriente (7 mA) con el fin de que la carga involucrada en todos los casos sea similar. Tal como se puede ver en los transitorios (Fig. 8.3) se alcanza un valor constante de potencial, cercano a los 2,00 V, a los pocos segundos. Esto concuerda con lo reportado en la literatura para la aleación NiTi anodizada en ácido acético [62, 198].

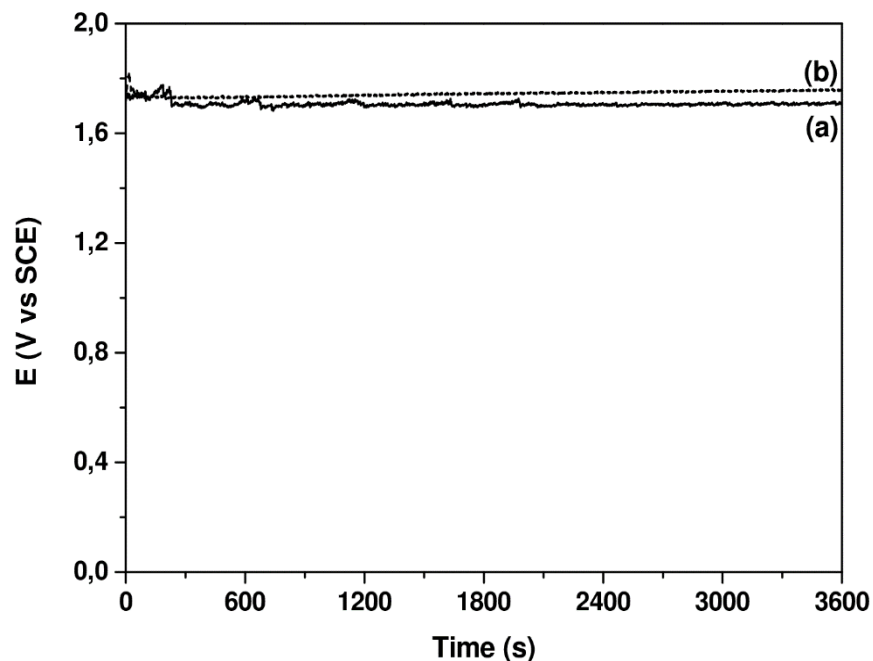


Figura 8.3: Anodizado de NiTi aplicando 7 mA en solución 0,50 M MoO_4^{2-} de pH (a) 2 y (b) 12 utilizando un electrodo rotante, ω :500 rpm.

Cabe mencionar que, cuando el proceso de anodizado se realizó en medio ácido, ya sea bajo control potencioestático o galvanostático, la solución de molibdeno se tornó de color azul oscuro. Esto se debe a que las propiedades de las soluciones de molibdato dependen fuertemente del pH. En medio ácido, el molibdato puede oxidarse fácilmente en soluciones aireadas, para dar lugar a la formación de especies de coloración azul, en donde el molibdeno tiene un estado de oxidación entre V y VI [195] y aniones poliméricos, tales como $\text{Mo}_6\text{O}_{21}^{6-}$ o $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, se convierten en la especie dominante [195,199].

Independientemente de la técnica de anodizado y el pH de la solución, todos los electrodos presentaron una coloración dorada en su superficie luego de ser removidos de la celda electroquímica. Este resultado se asoció con la

formación de una capa de óxido compuesta principalmente de TiO_2 sobre la superficie de NiTi, tal como fue reportado previamente en la literatura [66,200,201].

8.3. Ensayos de corrosión

Para determinar si la capa de óxido formada mediante la técnica de anodizado mejora el comportamiento ante la corrosión del sustrato, distintos ensayos se llevaron a cabo en solución de Ringer.

En primer lugar, se realizó un barrido potenciodinámico de cada una de las muestras (Fig. 8.4). Como ya se mostró anteriormente, la densidad de corriente del NiTi desnudo aumenta abruptamente a un potencial cercano a 0,15 V, lo cual demuestra la ruptura de la capa pasiva (Fig. 8.4, curvas a) [199]. Las muestras preparadas en solución ácida (Fig. 8.4 A, curvas b y c) y la muestra anodizada potencioestáticamente en solución de pH 12 (Fig. 8.4 B, curva b) no presentan picado, ya que la densidad de corriente aumenta debido a las reacciones de desprendimiento de oxígeno y cloro [140]. La muestra anodizada a corriente constante en solución alcalina es la única que presenta picado (Fig. 8.4 B, curva c), aunque en este caso, el E_{pic} se encuentra desplazado hacia potenciales más positivos que el de la aleación desnuda (0,64 V).

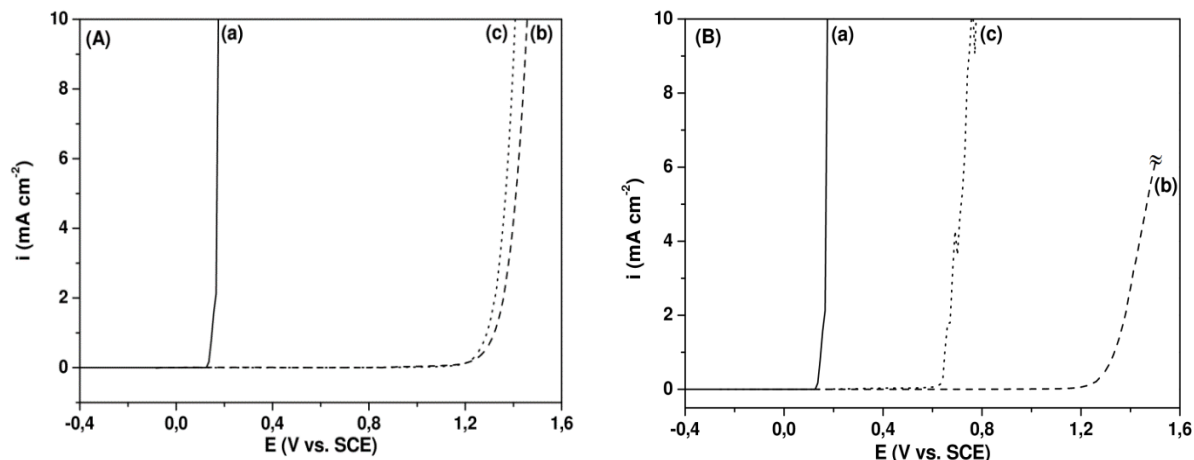


Figura 8.4: Voltametría de barrido lineal en solución de Ringer para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi anodizado aplicando 2,00 V durante 3600 s, ω : 500 rpm y (c) NiTi anodizado aplicando 7 mA durante 3600 s, ω : 500 rpm. Durante el anodizado se utilizó una solución 0,50 M de MoO_4^{2-} a diferentes valores de pH: (A) 2 y (B) 12.

Las dos muestras formadas potencioestáticamente, a pH 2 y 12, presentaron una buena resistencia al picado, por eso estas muestras fueron sumergidas en solución Ringer y se registró el valor de PCA durante una semana (Fig. 8.5). Como se puede observar, ambos electrodos anodizados muestran un valor de PCA de hasta 0,17 V más positivo que el sustrato desnudo luego de una semana de inmersión.

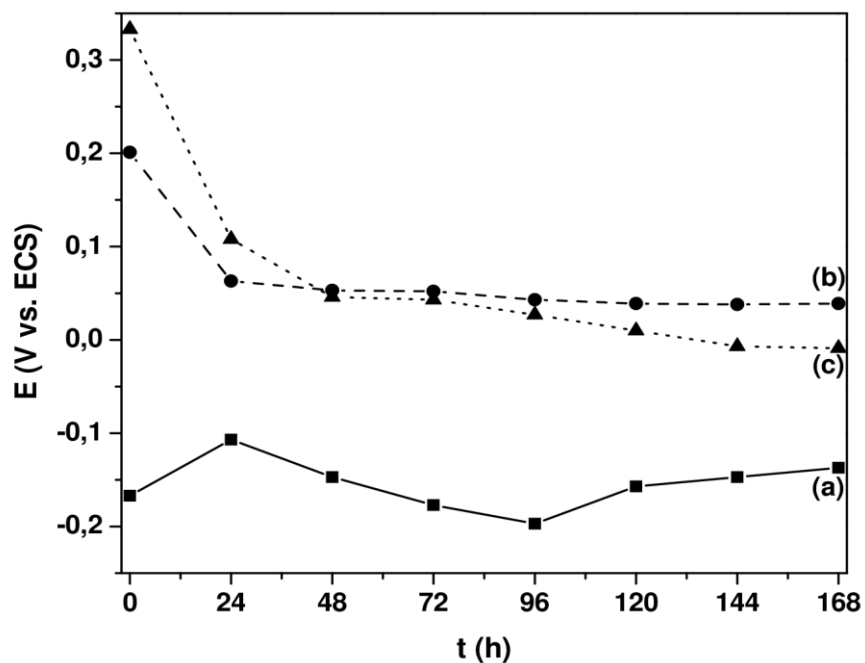


Figura 8.5: Variación del PCA en solución de Ringer para: (a) NiTi desnudo, NiTi anodizado aplicando 2,00 V durante 3600 s, ω : 500 rpm en solución 0,50 M de MoO_4^{2-} a diferentes valores de pH: (b) 2 y (c) 12.

Las soluciones obtenidas luego de la experiencia de PCA fueron analizadas mediante ICP-AES para determinar la presencia de Ni, Ti y Mo (Tabla 8.1). La cantidad de Ni liberada, que constituye el mayor factor de riesgo, disminuye considerablemente cuando el NiTi es anodizado potencioestáticamente. La presencia de Mo en la capa de óxido fue confirmada dado que este elemento fue encontrado en la solución de Ringer donde las muestras fueron sumergidas.

Tabla 8.1: Concentraciones de Ni, Ti y Mo liberadas en solución de Ringer para las distintas muestras anodizadas a 2,00 V, ω : 500 rpm, en solución 0,50 M MoO_4^{2-} , luego de una semana de inmersión a PCA.

Muestra	pH solución anodizado	Ni / mg L ⁻¹	Ti / mg L ⁻¹	Mo / mg L ⁻¹
NiTi desnudo	-	2,34	<0,05	-
NiTi anodizado	12	<0,05	<0,05	0,07
NiTi anodizado	2	<0,05	<0,05	0,13

Para comprobar el nivel de protección ofrecido por las películas de óxido bajo condiciones drásticas, se registró la densidad de corriente en función del tiempo para el NiTi desnudo y las muestras anodizadas potencioestáticamente en solución Ringer, al aplicar un potencial más positivo que el E_{pic} de la muestra desnuda (0,65 V) (Fig. 8.6).

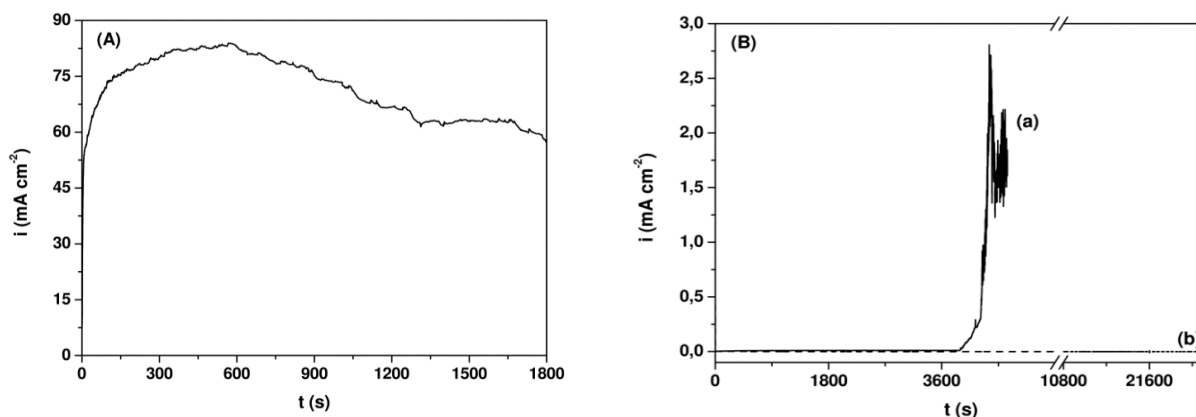


Figura 8.6: Curvas potencioestáticas obtenidas aplicando 0,65 V en solución de Ringer para: (A) NiTi desnudo, (B) NiTi anodizado aplicando 2,00 V durante 3600 s, ω : 500 rpm en solución 0,50 M de MoO_4^{2-} a diferentes valores de pH: (a) 2 y (b) 12.

Durante los 1800 s que duró la polarización del NiTi desnudo, se midió una densidad de corriente muy alta, 60 mA cm^{-2} aproximadamente, lo cual indica que se está produciendo la corrosión localizada de la muestra (Fig. 8.6 A). En el caso de la muestra anodizada potencioestáticamente en solución ácida (Fig. 8.6 B, curva a), el valor de densidad de corriente se mantiene muy bajo hasta aproximadamente los 4000 s. Luego la densidad de corriente aumenta rápidamente y comienza a oscilar, lo cual indica el inicio de la corrosión localizada del sustrato. En el caso de la muestra anodizada en solución alcalina (Fig. 8.6 B, curva b), el valor de la densidad de corriente medido fue de $0,001 \text{ mA cm}^{-2}$ durante las 8 horas que duró la experiencia. Este valor de densidad de corriente es significativamente más bajo que el de la aleación desnuda, lo cual indica que la capa de óxido formada bajo estas condiciones es una película protectora. El análisis ICP-AES de la cantidad de Ni, Ti y Mo liberados a la solución Ringer en este último caso se presentan en la Tabla 8.2 y se comparan con la cantidad liberada por la aleación desnuda. Los datos confirman que la disolución de la aleación fue significativamente reducida por la presencia de la capa de óxido formada en la solución alcalina de MoO_4^{2-} .

Tabla 8.2: Concentraciones de Ni, Ti y Mo liberadas en solución de Ringer luego de aplicar 0,65 V al NiTi desnudo y al NiTi anodizado aplicando 2,00 V, ω : 500 rpm, en solución 0,50 M MoO_4^{2-} de pH 12.

Muestra	Potencial aplicado / V	Tiempo / s	Ni / mg L⁻¹	Ti / mg L⁻¹	Mo / mg L⁻¹
NiTi desnudo	0,65	1800	20,3	1,17	<0,05
NiTi anodizado	0,65	28800	<0,05	<0,05	0,36

Por último, para determinar si la presencia de Mo en la capa de óxido ejerce influencia en las propiedades anticorrosivas de la muestra, el anodizado se llevó a cabo en las mismas condiciones, en solución de pH 12, pero en ausencia de MoO_4^{2-} . Los resultados de los barridos potenciodinámicos (Fig. 8.7) muestran que la muestra anodizada en ausencia de MoO_4^{2-} se comporta de manera similar al NiTi desnudo. Esto indica que especies de molibdeno se incorporan a la capa de óxido durante el anodizado y juegan un papel importante en la protección del sustrato.

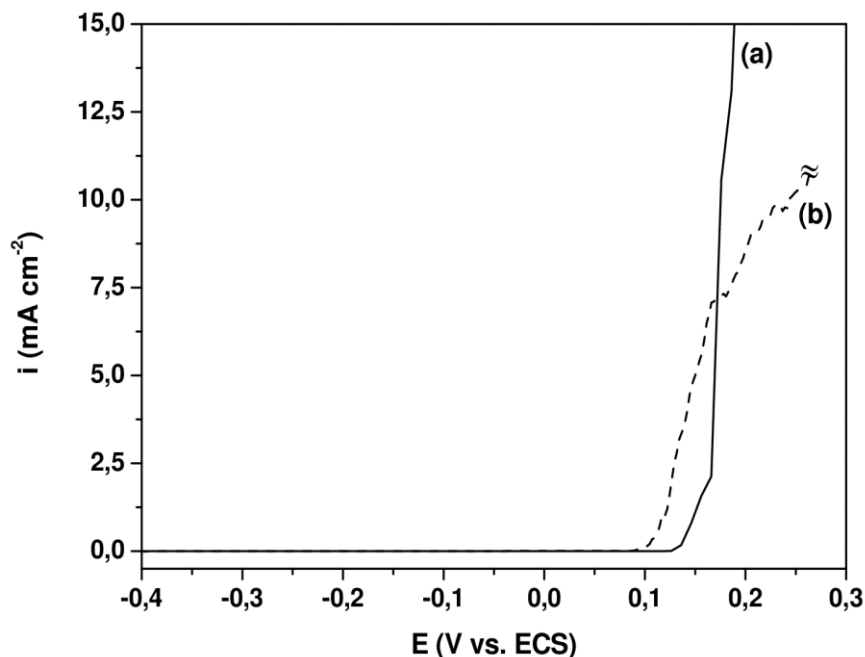


Figura 8.7: Voltametría de barrido lineal en solución de Ringer para: (a) NiTi desnudo y (b) NiTi anodizado aplicando 2,00 V durante 3600 s, ω : 500 rpm. Durante el anodizado se utilizó una solución de pH 12, en ausencia de MoO_4^{2-} .

8.4. Caracterización del recubrimiento formado bajo control potencioestático

De acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los ensayos de corrosión, solamente se caracterizó la muestra de NiTi anodizada en solución alcalina de molibdato bajo control potencioestático, que de aquí en adelante se llamará NiTi_{anod}.

En primer lugar, se realizó un análisis mediante MEB para determinar las características de la superficie, ya que es muy importante conocer si la superficie presenta algún tipo de defecto. Tal como se puede observar, la capa de óxido formada es lisa y compacta (Fig. 8.8). El hecho que la superficie de

NiTi_{anod} no sea porosa y no presente grietas ni rajaduras es consistente con los datos encontrados en la literatura [66].

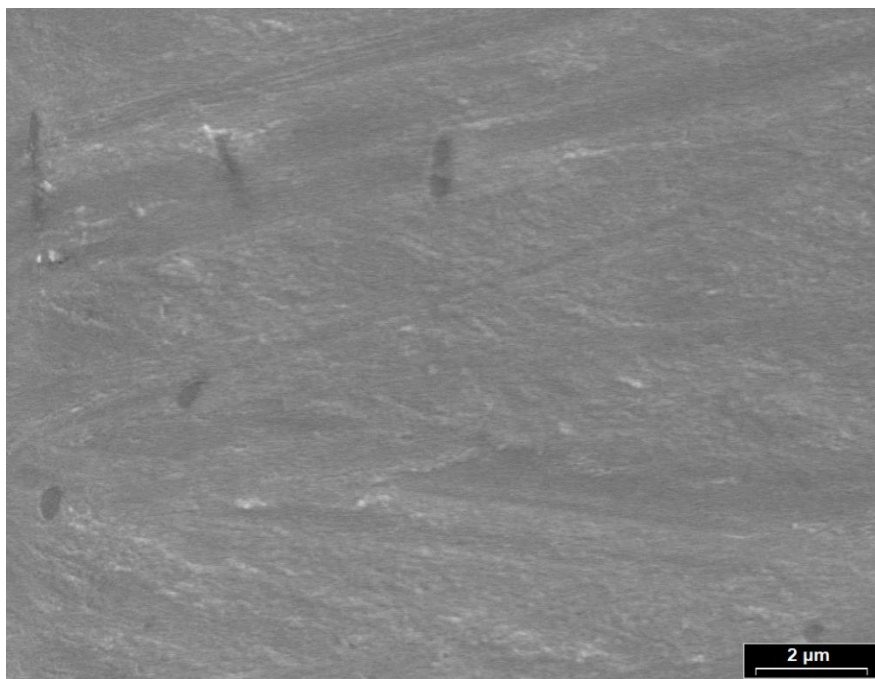


Figura 8.8: Imagen MEB de NiTi_{anod}.

También se realizó un análisis EDX de la muestra, la cual arrojó un espectro muy similar al del NiTi desnudo (Fig. 8.9). Esto se debe a que, con esta técnica, se llega a analizar un volumen de muestra mucho más profundo que la capa de óxido.

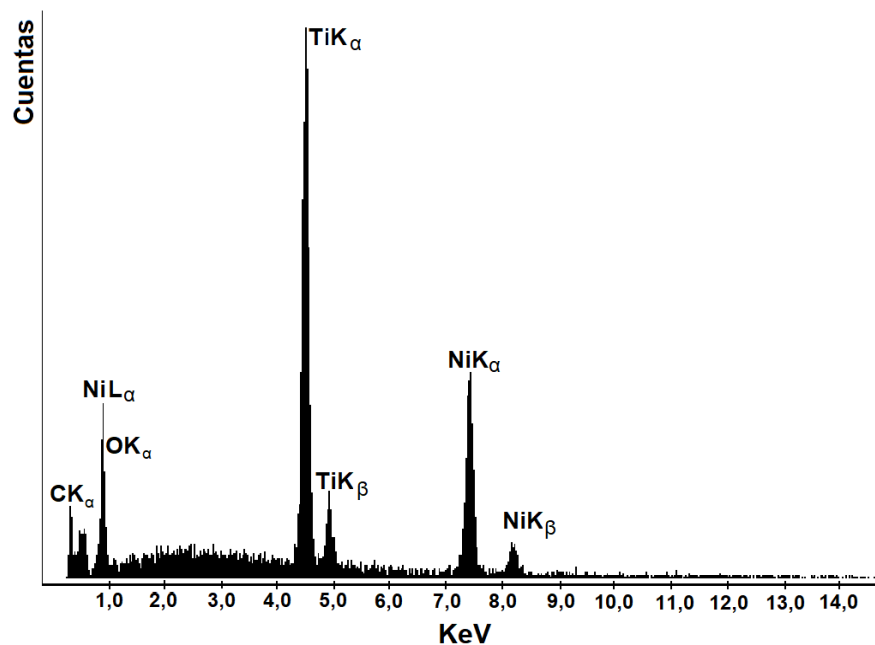


Figura 8.9: Espectro EDX de $NiTi_{anod.}$

Una técnica muy útil para determinar si el Mo está presente en la capa de óxido es FRX, la cual es no destructiva y no invasiva. En este caso, los resultados de la técnica son solamente cualitativos y los espectros obtenidos permiten conocer la composición de la muestra. El análisis se realizó en atmósfera controlada de helio y se utilizaron dos cristales analizadores distintos, los cuales permiten obtener espectros en distintos intervalos de 2θ . En el espectro obtenido utilizando un cristal LiF_{200} (Fig. 8.10 A) se pueden observar las señales K_{α} y K_{β} de Ni y Ti que corresponden a la aleación NiTi. La señal de K_{α} del Mo debería aparecer a valores de 2θ cercanos a 30° . Sin embargo, no se puede ver claramente ya que aparece superpuesto con las señales K_{α} y K_{β} del Rh, proveniente del material del ánodo generador de los rayos X. Al utilizar un cristal de PE (Fig. 8.10 B), se pueden observar los picos

correspondientes a las señales L_{α} y L_{β} del Mo, lo cual indica que este elemento está presente en la capa de óxido. En los espectros, también se pueden observar las señales de Ca y P, las cuales provienen del portamuestra utilizado, mientras que las señales de Cl, Si y Al corresponden a distintos contaminantes que pueden provenir del enjuague o del proceso de pulido de las muestras.

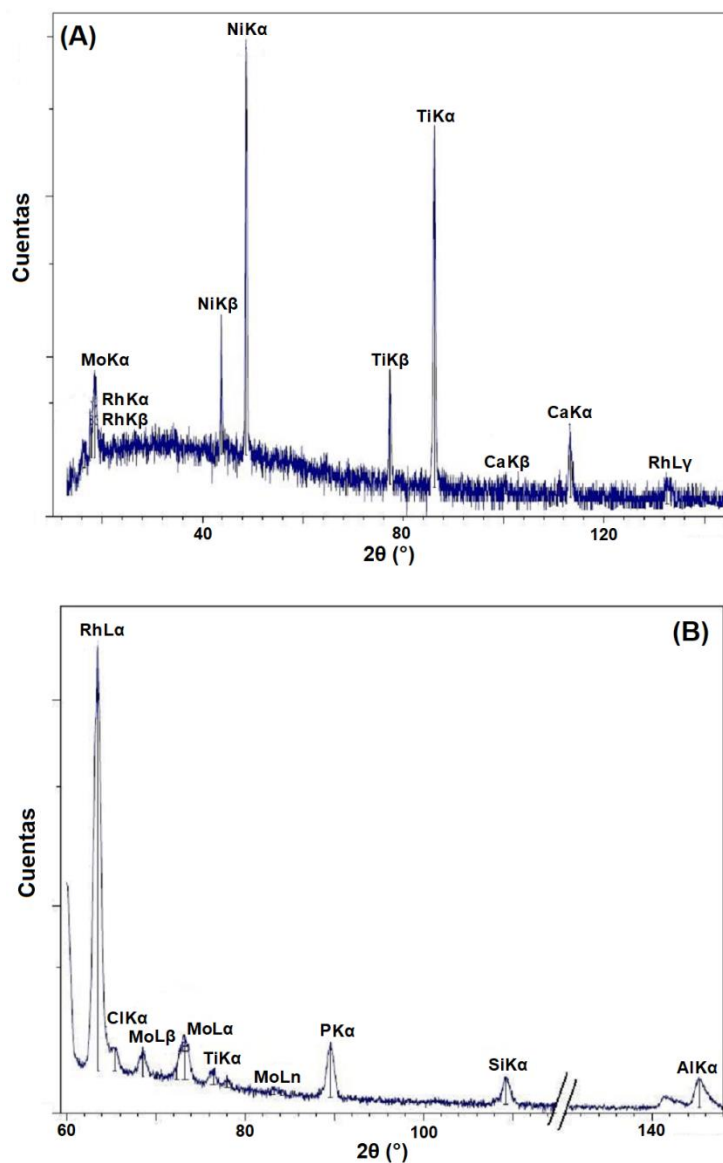


Figura 8.10: Espectros FRX de $NiTi_{anod}$. Se utilizaron dos cristales analizadores: (A) LiF200 y (B) PE.

Por último, se realizó un análisis mediante XPS de NiTi_{anod} y se lo comparó con el NiTi desnudo. Los principales objetivos del uso de esta técnica fueron: determinar la presencia de Mo en la capa de óxido, calcular el espesor del óxido formado, conocer el estado de oxidación de los elementos que lo componen y establecer cuál es la relación estequiométrica Ti/Ni en la superficie de la muestra anodizada. Para esto se realizó un decapado, mediante un bombardeo iónico con Ar⁺, y se adquirieron espectros en función de la profundidad de la muestra. Las Figs. 8.11 y 8.12 muestran la evolución de los picos predominantes en la fotoemisión de ambas muestras. La dosis de Ar⁺ empleada se convirtió a espesores removidos de la muestra y están detallados en ambas figuras.

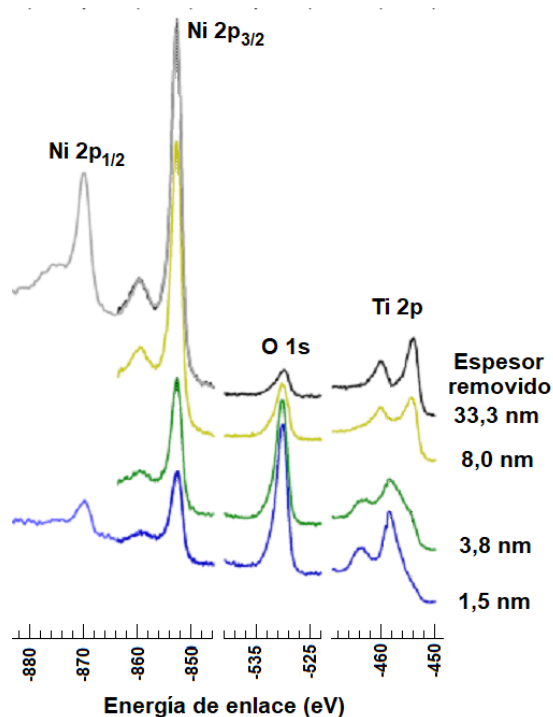


Figura 8.11: Espectros obtenidos para el NiTi desnudo en función del espesor removido durante el decapado.

El espectro inicial del NiTi desnudo (Fig. 8.11) muestra una importante presencia de O en la superficie. Sin embargo, la posición del pico de Ni_{2p_{3/2}} a 852,8 eV, indica que el Ni se encuentra prácticamente en su estado metálico [202]. Por el contrario, la posición del pico de Ti_{2p_{3/2}} prácticamente coincide con la posición de TiO₂ (458,5 eV) indicando que el Ti está mayoritariamente oxidado. En el espectro tomado a una profundidad de 8 nm se puede observar que el pico de O_{1s} decrece marcadamente y que el pico de Ti_{2p_{3/2}} se ha corrido hasta la posición del Ti metálico (453,8 eV). Luego de este cambio, el decapado solamente produce una desaparición gradual del pico de O_{1s} mientras que los picos de Ni_{2p} y Ti_{2p} se mantienen sin modificaciones.

El espectro inicial de NiTi_{anod} (Fig. 8.12) muestra en la superficie, una situación similar a la encontrada para el NiTi desnudo. El pico prominente para el O_{1s} revela una importante presencia de O y las posiciones de Ni_{2p} y Ti_{2p} muestran que solo el Ti está oxidado. En efecto, el pico del Ti_{2p_{3/2}} aparece a 458,4 eV, lo cual significa que se encuentra desplazado 4,6 eV de la posición del Ti metálico y casi en coincidencia con la posición del TiO₂, mientras que el pico de Ni_{2p_{3/2}} aparece a 853,0 eV, lo cual indica que está muy cercano a la posición del Ni metálico. A su vez, este último pico también muestra la existencia de una componente menor, ubicada aproximadamente a 856 eV, la cual, sin embargo, no corresponde a NiO, ya que para este compuesto el pico de Ni_{2p_{3/2}} aparece a 853,8 eV.

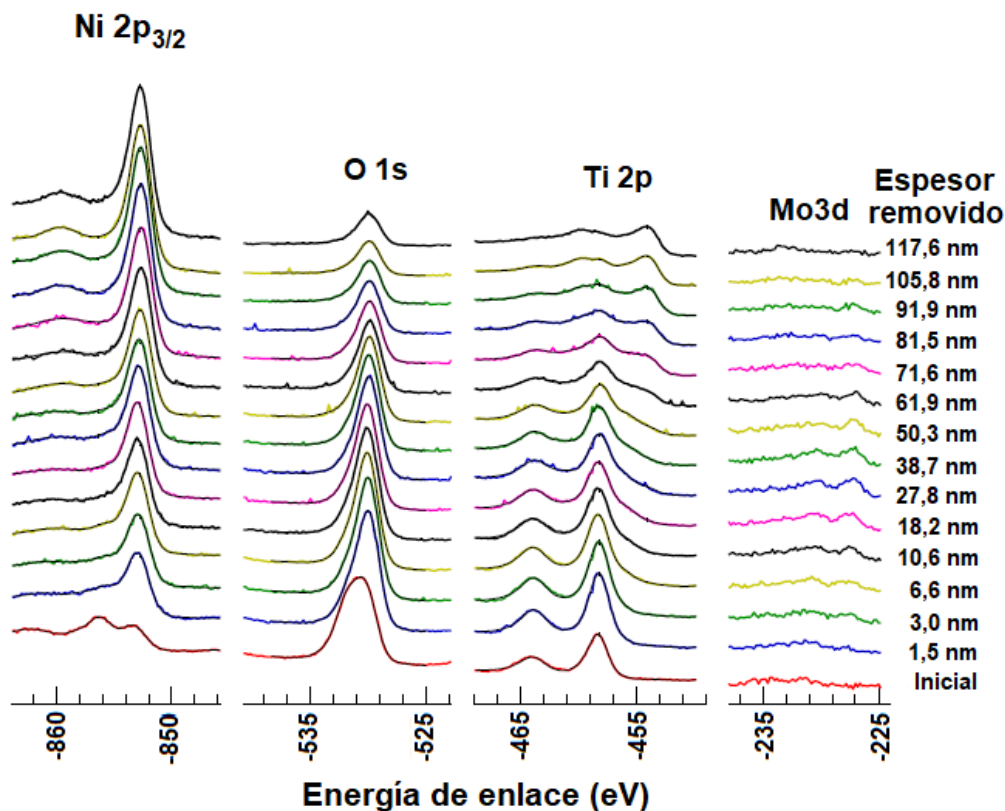


Figura 8.12: Espectros obtenidos para $NiTi_{anod}$ en función del espesor removido durante el decapado.

En el caso de la muestra anodizada, la evolución de los espectros con el decapado sí es diferente a lo observado con el NiTi desnudo. Todos los picos son relativamente estables hasta una profundidad de entre 40 y 50 nm, mostrando solo un aumento gradual de la intensidad relativa del pico de $Ni2p_{3/2}$ con respecto a las intensidades de $O1s$ y $Ti2p_{3/2}$. A partir de esta profundidad, el pico de $O1s$ comienza a disminuir y, en el caso de $Ti2p_{3/2}$, la componente metálica comienza a aumentar a expensas de la componente oxidada. A una profundidad de aproximadamente 120 nm, se obtiene un espectro similar al encontrado al finalizar el perfil de profundidad del NiTi

desnudo, lo que quiere decir que se alcanzó el sustrato. La Fig. 8.12 también revela la evolución del espectro de Mo3d durante el dekapado. Se puede observar que el Mo está concentrado en una región entre 10 y 60 nm. De acuerdo con el espesor removido mediante el bombardeo con Ar⁺, se puede estimar que el espesor de la capa de óxido nativo que se forma espontáneamente sobre el NiTi desnudo es de aproximadamente 35 nm, mientras que el del óxido crecido mediante anodizado puede ser estimado en 120 nm.

También se realizó una comparación entre dos espectros de NiTi_{anod} obtenidos a dos profundidades distintas: en la superficie externa (Fig. 8.13 A) y en una capa interna cercana al sustrato (Fig. 8.13 B). La comparación pone en evidencia que la presencia de O es mucho mayor en la superficie externa. Además, se puede observar que el Ti está prácticamente oxidado en el exterior y en estado metálico en el interior. Por último, esta comparación permite determinar que la relación estequiométrica entre Ni y Ti varía desde la superficie de la aleación hasta la superficie externa de la película de óxido, donde existe un enriquecimiento de Ti.

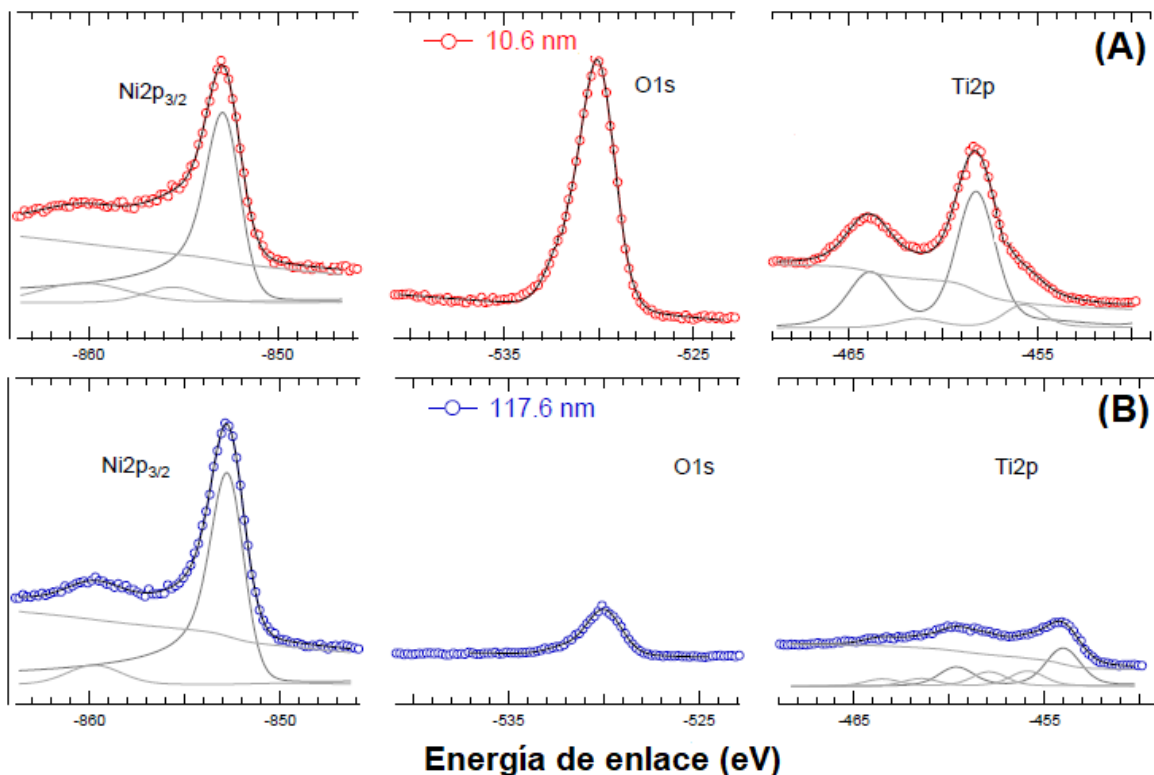


Figura 8.13: Espectros Ni_{2p_{3/2}}, O_{1s} y Ti_{2p} para NiTi_{anod} en dos profundidades distintas del decapado: (a) 10,6 y (b) 117,6 nm.

Para profundizar en el análisis, todos los espectros de la muestra anodizada fueron ajustados y se muestran en las Figs. 8.12 y 8.13, superpuestos a los espectros medidos. En la Fig. 8.13 también se muestran las componentes elementales principales que se utilizaron en cada caso. En el caso del Ni_{2p_{3/2}}, se usaron dos componentes para dar cuenta del pico principal y una tercera componente mucho más ancha que corresponde al pico satélite ubicado a aproximadamente 8 eV del pico principal. Los espectros de O_{1s} fueron ajustados con tres componentes de la misma forma. La posición de las componentes principales de Ni_{2p_{3/2}} y O_{1s} fueron 852,7±0,1 eV y 530,0±0,1

eV respectivamente, lo cual coincide con las posiciones reportadas para el Ni metálico y el TiO_2 [202]. Finalmente, las tres componentes del $\text{Ti}2p$ se identificaron de la siguiente manera: las componentes a 454,1 y 458,3 eV se asignaron al Ti metálico y al TiO_2 respectivamente y la componente a 456,0 eV a un óxido intermedio, probablemente, TiO [202]. Esto determina que los estados de oxidación presentes para el Ti son Ti^0 , Ti^{2+} y Ti^{4+} .

En la Fig. 8.14 se presentan algunas relaciones de intensidad en función de la profundidad de decapado del $\text{NiTi}_{\text{anod}}$, realizados con los resultados obtenidos en los ajustes. Para esto, las intensidades de los picos se dividieron por la sección transversal de fotoionización correspondiente hasta representar aproximadamente las relaciones entre las concentraciones atómicas [203]. Sobre la derecha de la Fig. 8.14 se muestran los cocientes encontrados para el NiTi desnudo, luego de remover 33 nm de la superficie. Las relaciones entre las intensidades de las distintas componentes del $\text{Ti}2p$ y la componente metálica del $\text{Ni}2p$ muestran algunos aspectos interesantes. En primer lugar, se puede ver que, en la superficie más externa, el Ti se encuentra presente principalmente como Ti^{4+} . Segundo, la presencia de Ti^0 es despreciable en la región más externa, pero luego su señal aumenta continuamente hasta convertirse en la componente dominante a partir de los 80 nm. A una profundidad de 120 nm todas las relaciones de intensidades alcanzan los valores obtenidos en la aleación NiTi, por lo tanto, esta profundidad puede considerarse como el espesor del óxido formado. Finalmente, se puede ver que la relación estequiométrica Ti/Ni en la superficie exterior (2,5) es mucho mayor

que en el NiTi (0,8). Este resultado constituye una ventaja comparativa debido a que el contenido de Ni en el óxido de la muestra anodizada se reduce considerablemente.

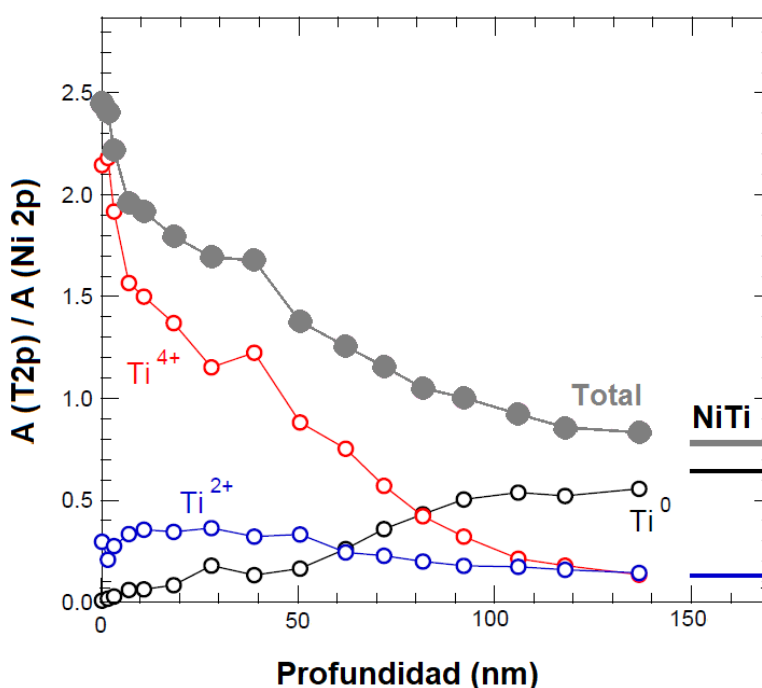


Figura 8.14: Relaciones de las áreas normalizadas de los picos para las distintas componentes del Ti respecto al Ni. Las barras de la derecha muestran el valor de dichas relaciones para el NiTi desnudo.

La Fig. 8.15 presenta la relación entre la intensidad de los picos de la componente principal del O1s respecto de la señal de Ti^{4+} . Se puede ver que esta relación es relativamente estable, con un valor cercano a 2,6 en toda la superficie más externa, lo que puede considerarse una fuerte evidencia de que el oxígeno presente en esta región está mayormente combinado con el Ti formando TiO_2 .

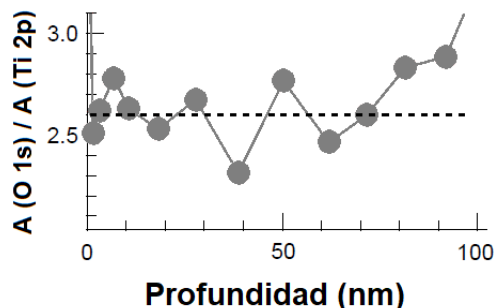


Figura 8.15: Relaciones de las áreas normalizadas de los picos para la componente principal de O1s respecto a la componente Ti^{4+} del espectro de Ti2p.

Por último, se presenta una comparación de los espectros de Mo3d de la muestra anodizada a una profundidad de 26,7 nm con una muestra de Mo metálico (Fig. 8.16). El espectro de referencia (Fig. 8.16 A) muestra dos picos separados por 3,1 eV, los cuales corresponden a los niveles de los orbitales $3d_{3/2}$ y $3d_{5/2}$. En el caso del espectro correspondiente a la muestra anodizada (Fig. 8.16 B) se puede observar un pequeño corrimiento hacia energías de enlace mayores y que el pico correspondiente a la señal $3d_{3/2}$ tiene mayor altura y es más ancho que el de la muestra metálica, lo cual sugiere la existencia de especies oxidadas. Ambos espectros fueron ajustados y se analizaron las principales componentes. En el caso de la muestra metálica, el ajuste de los espectros presenta una componente metálica dominante (227,7 eV) y una pequeña componente de Mo(IV) (228,9 eV). En el caso de la muestra anodizada, las componentes a energías de enlace 229,1 y 232,5 eV se asignan a los óxidos estequiométricos MoO_2 y MoO_3 , los cuales son designados como Mo(IV) y Mo(VI), respectivamente. Las otras dos componentes, ubicadas a

228,1 y 231,0 eV, son asignadas a óxidos no estequiométricos y se designan como Mo(II) y Mo(V), respectivamente. A partir de estos datos se puede afirmar que en la muestra anodizada tiene prevalencia la especie oxidada, con una contribución casi despreciable de la componente metálica.

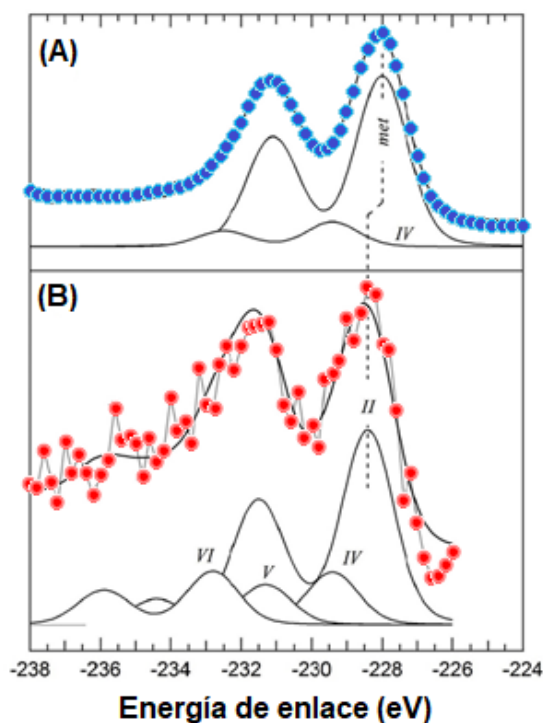


Figura 8.16: Comparación de espectros de Mo3d: (a) Mo metálico y (b) Mo presente en NiTi_{anod} a una profundidad de 27,6 nm. Las líneas negras corresponden a los ajustes y principales componentes utilizadas en cada caso.

8.5. Conclusiones

Se utilizó un proceso de anodizado en solución de molibdato para generar una capa de óxido sobre la superficie del NiTi y de esta manera mejorar las propiedades anticorrosivas de la aleación. El mejor comportamiento ante la

corrosión se obtuvo al anodizar potencioestáticamente la muestra en solución alcalina. Se logró obtener una película densa y lisa, la cual no presenta fisuras y defectos. La cantidad de Ni y Ti liberadas a la solución Ringer en condiciones de potencial a circuito abierto y al aplicar un potencial al cual la muestra desnuda sufre corrosión por picado muestran que la disolución de la aleación se reduce significativamente por la presencia de la capa de óxido.

El óxido formado consiste principalmente de TiO_2 con una pequeña cantidad de Ni. La relación molar Ti/Ni aumenta significativamente en la capa exterior, lo cual es un resultado muy prometedor para un potencial uso del NiTi modificado con esta técnica como biomaterial.

La mejora del comportamiento de la corrosión es atribuida a un aumento en el contenido de TiO_2 en la superficie para formar una nueva capa protectora y estable. Además, la presencia de especies oxidadas de molibdeno en la película anodizada también contribuye a la mejora de la resistencia a la corrosión.

Los resultados electroquímicos, análisis cuantitativos de las soluciones de Ringer y de caracterización indican que la técnica de anodizado puede ser utilizada fácilmente para futuras aplicaciones de la aleación NiTi.



CAPÍTULO IX

Anodizado de NiTi en solución de
bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de
sodio

CAPÍTULO IX

ANODIZADO DE NiTi EN SOLUCIÓN DE BIS(2-ETILHEXIL) SULFOSUCCINATO DE SODIO

9.1. Introducción

Se sabe que las moléculas de distintos surfactantes pueden adsorberse sobre una superficie metálica y actuar como inhibidores de la corrosión [204,205]. Una característica de los surfactantes es que pueden formar agregados, denominados micelas. Estas comienzan a formarse al aumentar la concentración de surfactante hasta que se alcanza la concentración micelar crítica (cmc). A partir de esta concentración, si se agrega una molécula más, esta se incorporará a una micela existente [206]. La inhibición de la corrosión depende de la habilidad del surfactante de adsorberse sobre la superficie del metal, lo cual está directamente relacionado a la capacidad del surfactante para formar micelas. Para concentraciones menores a la cmc, las moléculas de surfactante se adsorben sobre la superficie del sustrato formando una monocapa, la cual es responsable de la reducción de la velocidad de corrosión. Por encima de la cmc, cambios en la concentración darán como resultado pequeños cambios en la inhibición ya que la adición de surfactante resulta en la formación de bicapas o multicapas, las cuales no brindan un grado de

protección mucho mayor al alcanzado con la monocapa previamente formada [206,207]. Por ejemplo, Branzoi y colaboradores demostraron que la presencia de un surfactante, tal como el bis(2-etilhexil) sulfosuccinato de sodio (AOT), ejerce un efecto inhibitor de la corrosión de acero al carbono en ácido sulfúrico [208]. El AOT es un surfactante aniónico voluminoso con un grupo sulfonato en su cabeza polar y dos cadenas hidrocarbonadas largas (Fig. 9.1), siendo principalmente empleado en la formación de micelas inversas.

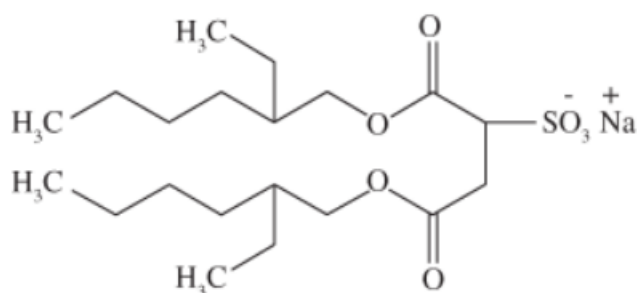


Figura 9.1: Fórmula estructural del AOT

Por otro lado, tal como ya se explicó, el crecimiento de una capa de TiO_2 sobre el NiTi mediante anodizado utilizando diferentes electrolitos, es una técnica de modificación superficial que se emplea para mejorar la resistencia a la corrosión [66,67]. En el Capítulo VIII se detallaron los resultados obtenidos luego de realizar un anodizado aplicando un bajo voltaje en presencia de soluciones de molibdato, como proceso alternativo para proteger a la aleación NiTi de la corrosión en solución de Ringer.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al intentar determinar si el AOT resulta un buen inhibidor de la corrosión para el NiTi. Además, se utilizó la técnica de anodizado aplicando un bajo potencial en presencia del surfactante para lograr obtener una película protectora de óxido. Se muestran también los resultados de los ensayos de corrosión en solución de Ringer de la muestra anodizada y la caracterización superficial de la misma.

9.2. AOT como inhibidor de la corrosión del NiTi

El uso de distintos surfactantes como inhibidores de la corrosión de distintos metales es un tema ampliamente estudiado. Sin embargo, el uso de surfactantes como inhibidores para la aleación NiTi específicamente, no lo es tanto. Para determinar si el AOT actúa como inhibidor para el NiTi en solución de Ringer, se realizaron distintos ensayos. La aleación NiTi tiene un E_{pic} relativamente bajo [209]. Para determinar si la presencia de AOT produce un cambio en el E_{pic} del NiTi, se llevaron a cabo barridos potenciodinámicos en solución de Ringer conteniendo distintas concentraciones de AOT, de 10^{-3} a 10^{-1} M (Fig. 9.2). Cuando el AOT está presente, hay un corrimiento positivo del E_{pic} en todos los casos. Sin embargo se puede observar que en el caso de las concentraciones más altas, luego de que comenzó el proceso de picado, la densidad de corriente cae repentinamente hasta valores cercanos a cero. Luego, a un potencial de 1,5 V aproximadamente, la densidad de corriente vuelve a aumentar. Este último incremento está relacionado a las reacciones de

sulfosuccinato de sodio

desprendimiento de oxígeno y cloro [119,140]. Los valores de E_{pic} obtenidos en cada caso se detallan en la Tabla 9.1.

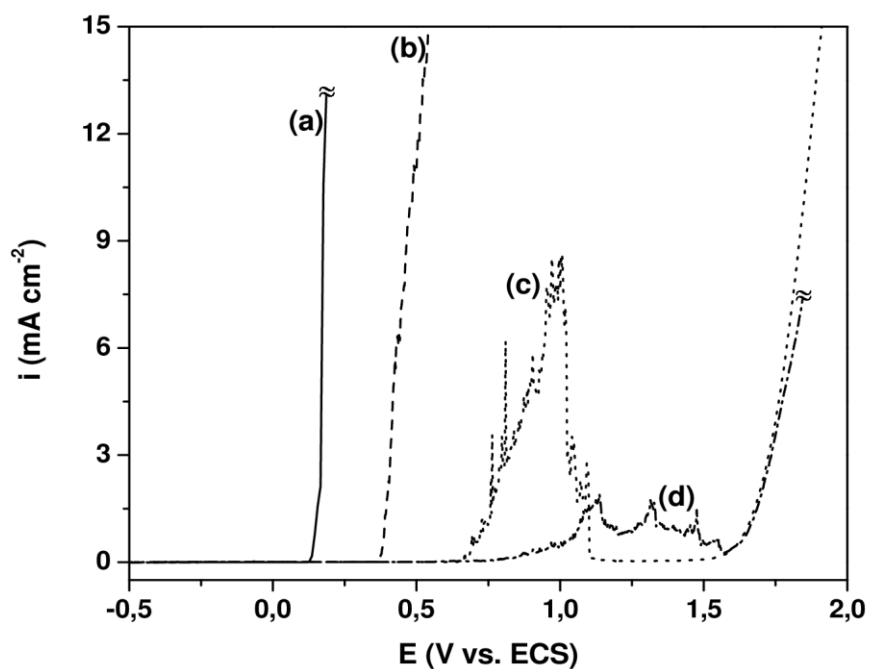


Figura 9.2: Curvas de polarización para NiTi desnudo en solución de Ringer conteniendo distintas concentraciones de AOT: (a) 0, (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} y (d) 10^{-1} M. v : 1 mV s^{-1} .

Tabla 9.1: Potencial de picado para NiTi desnudo en solución de Ringer conteniendo distintas concentraciones de AOT

Concentración AOT / M	E_{pic} / V
0	0,126
10^{-3}	0,380
10^{-2}	0,656
10^{-1}	0,785

Cabe destacar que la cmc de AOT en agua es 2×10^{-3} M [210], lo cual quiere decir que la disminución de la densidad de corriente se produce cuando la concentración de AOT es mayor a la cmc. En ambos casos, al retirar el electrodo de la celda electroquímica, se observaron productos de corrosión cubriendo parte del electrodo (Fig. 9.3 A). Luego de enjuagar, se observaron picaduras en la superficie del electrodo, en el mismo lugar donde se encontraban los productos de corrosión (Fig. 9.3 B). Por lo tanto, la disminución de densidad de corriente observado en las curvas c y d de la Fig. 9.2 podría explicarse por la presencia de estos productos de corrosión que cubren las picaduras.

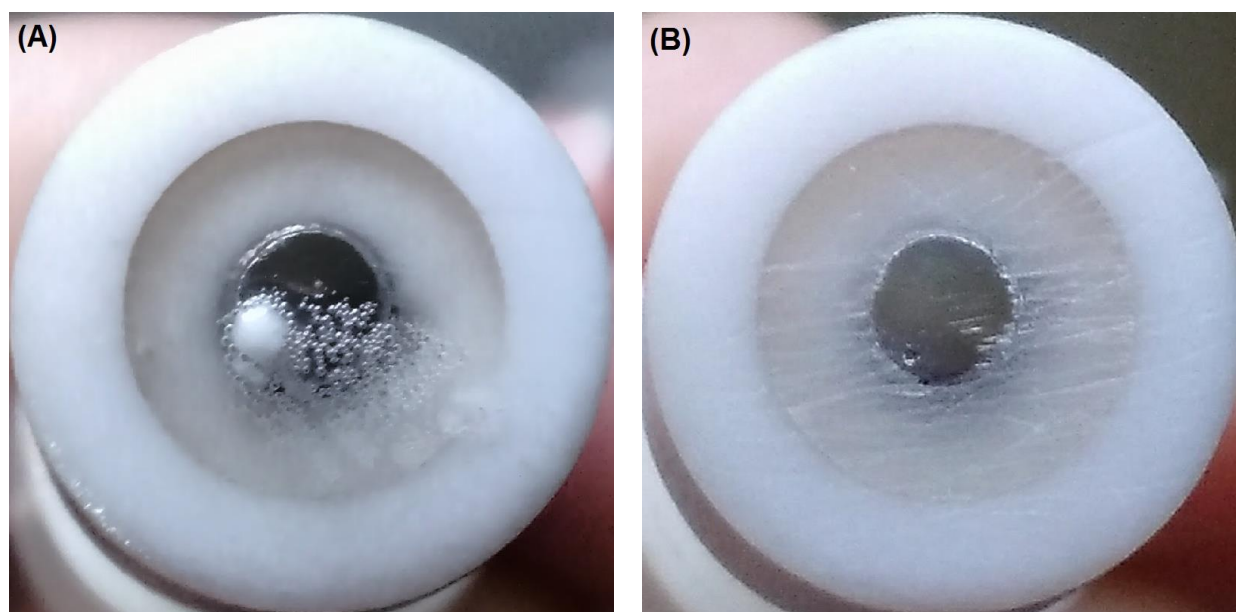


Figura 9.3: Fotografía del electrodo de NiTi al retirarlo de la celda electroquímica luego del barrido potenciodinámico en solución de Ringer conteniendo 10^{-1} M AOT: (A) antes del enjuague y (B) luego del enjuague.

La Fig. 9.4 muestra una micrografía MEB de una de las picaduras formadas durante la experiencia. Las letras A y B marcan las zonas donde se realizaron análisis EDX. Los resultados cuantitativos se presentan en la Tabla 9.2. Estos análisis determinaron la presencia de S y Cl dentro de la picadura (Fig. 9.4, punto A), pero no fuera de ella (Fig. 9.4, punto B). Esto indicaría que la interacción entre las moléculas de AOT y la superficie de la aleación es diferente dentro y fuera de la picadura.

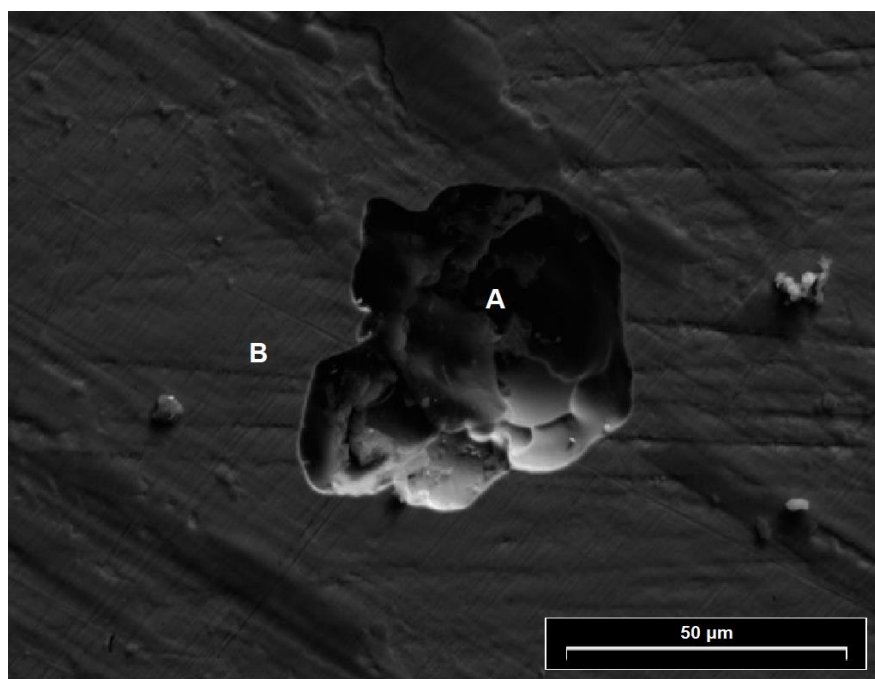


Figura 9.4: Micrografía MEB de una picadura formada en la superficie del NiTi desnudo luego del barrido potenciodinámico en solución de Ringer conteniendo 10^{-1} M AOT.

Tabla 9.2: Composición elemental (% p/p), obtenida mediante EDX, de distintas zonas de la superficie del NiTi desnudo luego del barrido potenciodinámico en solución de Ringer conteniendo

10⁻¹ M AOT.

Punto	Cl	S	Ni	Ti
A – Dentro de la picadura	2,88	10,49	33,22	53,41
B – Fuera de la picadura	-	-	55,09	44,91

Para asegurar que el incremento en la densidad de corriente durante los barridos potenciodinámicos presentados en la Fig. 9.2 se deben a la corrosión por picado del sustrato, se repitió la misma experiencia, pero utilizando un electrodo inerte de carbono vítreo (Fig. 9.5). Como se puede observar, el incremento de densidad de corriente que se observa es debido a las reacciones de desprendimiento de O₂ y Cl₂, que comienzan a un potencial de 1,5 V [119,140]. Por lo tanto, se puede concluir que el aumento de densidad de corriente observado y su posterior descenso se debe exclusivamente al picado y repasivación de la superficie del NiTi.

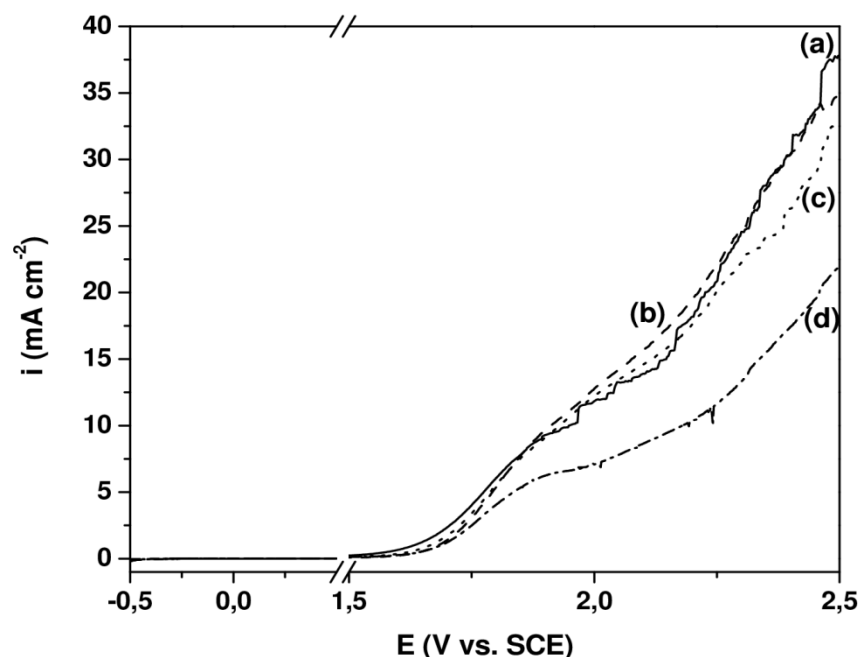


Figura 9.5: Curvas de polarización para un electrodo de carbono vítreo en solución de Ringer conteniendo distintas concentraciones de AOT: (a) 0, (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} y (d) 10^{-1} M.

v : 1 mV s^{-1} .

Una última experiencia se llevó a cabo para comprobar el efecto inhibitor del AOT. En este caso se aplicó un potencial constante, mayor al necesario para lograr el ataque localizado de la muestra desnuda (0,65 V). Nuevamente se llevó a cabo en solución de Ringer en presencia de distintas concentraciones de AOT (Fig. 9.6). Se puede observar que con el agregado de AOT se registran densidades de corriente más bajas que la que se obtienen sin el inhibitor. Cuanto mayor es la concentración de AOT, menor es la densidad de corriente.

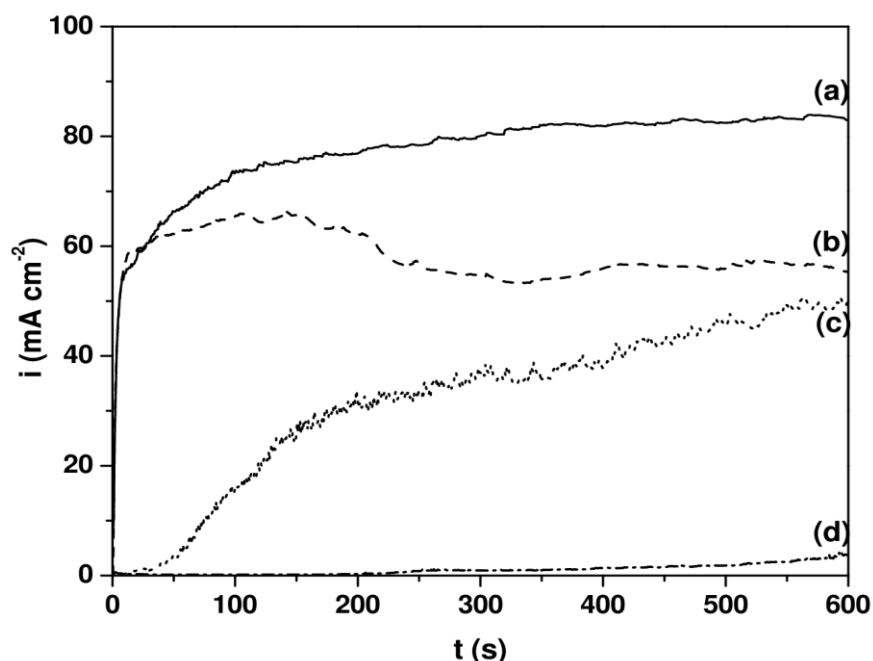


Figura 9.6: Cronoamperometría para NiTi desnudo en solución de Ringer conteniendo distintas concentraciones de AOT: (a) 0, (b) 10^{-3} , (c) 10^{-2} y (d) 10^{-1} M. Potencial aplicado: 0,65 V.

A partir de todas las experiencias realizadas, se puede concluir que el AOT es un efectivo inhibidor de la corrosión para el NiTi, ya que su presencia retarda el comienzo del proceso de picado y disminuye el valor de la densidad de corriente cuando la muestra es sometida a un potencial anódico alto.

9.3. Anodizado

Teniendo en cuenta que el AOT resultó un buen inhibidor de la corrosión para el NiTi, se propuso anodizar la aleación en presencia de este surfactante. Se utilizó una solución 10^{-1} M de AOT cuyo pH es 8,4 y, con fines comparativos, también se usó una solución de igual concentración, pero de pH

12. El proceso de anodizado se llevó a cabo potencioestáticamente, aplicando 2,00 V durante 3600 s utilizando un electrodo estático y uno rotante (ω : 500 rpm). Los transitorios obtenidos durante el anodizado (Fig. 9.7) muestran que las densidades de corriente alcanzadas se encuentran entre 2 y 3 mA cm⁻². Estos valores son muy bajos si se los compara con los valores obtenidos durante el anodizado en presencia de molibdato (Fig. 8.2). Tal como ya se explicó anteriormente, para concentraciones mayores a la cmc, las moléculas de surfactantes forman estructuras laminares de bicapa y/o multicapa [206]. La presencia de esta estructura podría ser la causa de la disminución en el valor de densidad de corriente obtenida durante el anodizado.

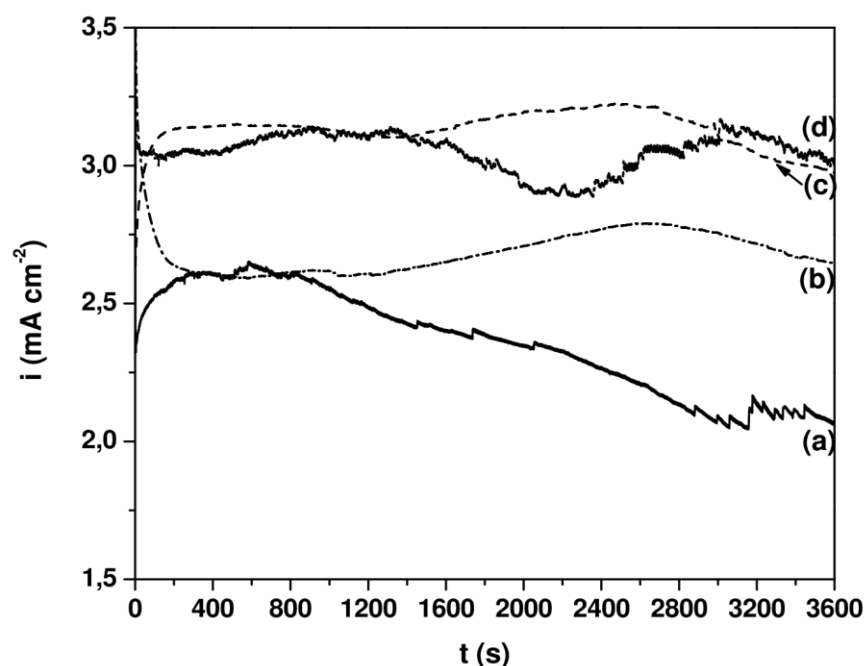


Figura 9.7: Anodizado de NiTi aplicando 2,00 V en solución 10^{-1} M AOT: (a) pH 8,4, ω : 500 rpm, (b) pH 8,4, sin rotación, (c) pH 12, ω : 500 rpm y (d) pH 12, sin rotación.

9.4. Ensayos de corrosión

Se realizaron distintos ensayos de corrosión de las muestras anodizadas en solución de Ringer. En este caso, para simplificar, las muestras serán denominadas tal como se detalla en la Tabla 9.3.

Tabla 9.3: Denominación de las muestras anodizadas

Nombre de la muestra	pH	ω / rpm
NiTi_{8,4ω}	8,4	500
NiTi_{8,4}	8,4	-
NiTi_{12ω}	12	500
NiTi₁₂	12	-

En primer lugar, se registraron curvas de polarización potenciodinámicas (Fig. 9.8). Tal como se puede observar, NiTi_{8,4 ω} es la única muestra que no sufre picado (Fig. 9.8, curva b), el aumento en la densidad de corriente para esta muestra se debe al desprendimiento de oxígeno y cloro [119,140]. Las muestras NiTi_{8,4} y NiTi_{12 ω} no muestran un corrimiento apreciable del E_{pic} respecto al de la muestra desnuda, mientras que NiTi₁₂ presenta un corrimiento positivo de, aproximadamente, 0,30 V (Fig. 9.8, curvas c, d y e, respetivamente).

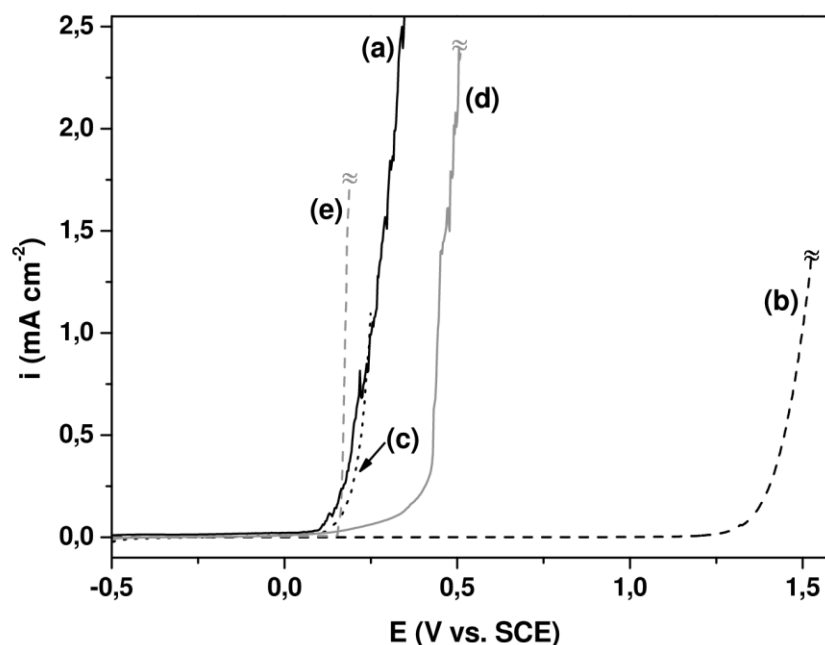


Figura 9.8: Curvas de polarización potenciodinámicas registradas en solución de Ringer para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi_{8,4 ω} , (c) NiTi_{8,4}, (d) NiTi_{12 ω} y (e) NiTi₁₂. v : 1 mV s⁻¹.

También se registraron curvas de Tafel para cada una de las muestras. Estas se sumergieron en solución de Ringer durante una hora hasta que su valor de PCA se mantuvo estable y luego se realizó el barrido de potencial a una velocidad de 1 mV s⁻¹ en un intervalo de ± 0.20 V respecto del PCA (Fig. 9.9). Se estimaron los parámetros cinéticos de corrosión mediante el método de extrapolación de Tafel. Los valores obtenidos de potencial de corrosión, densidad de corriente de corrosión y pendientes anódicas y catódicas se presentan en la Tabla 9.4. Tal como se puede observar, NiTi_{8,4 ω} es el único recubrimiento para el cual se registra un corrimiento positivo en el valor de E_{corr} y una disminución en el valor de i_{corr} de un orden de magnitud, comparado con el NiTi desnudo.

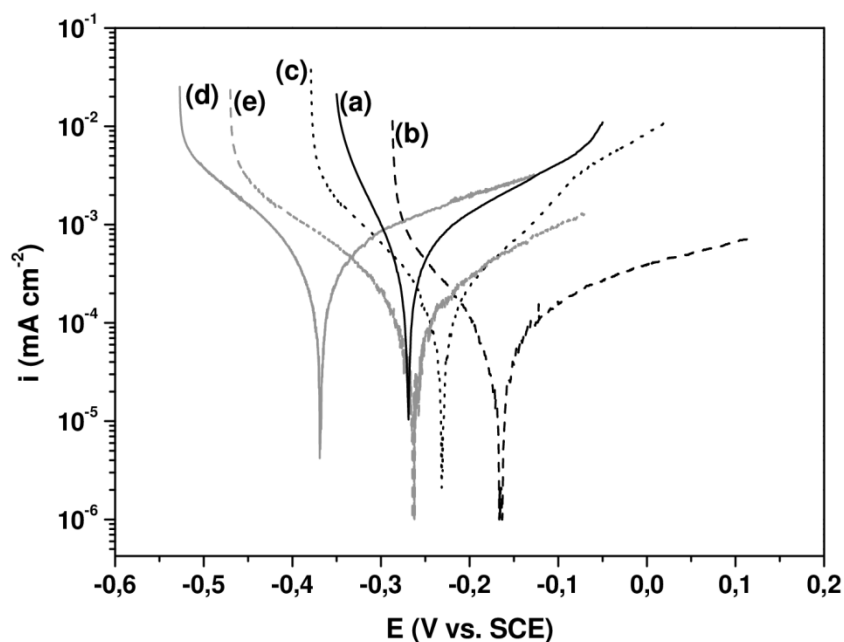


Figura 9.9: Gráficos de Tafel registrados en solución de Ringer para: (a) NiTi desnudo, (b) NiTi_{8,4ω}, (c) NiTi_{8,4}, (d) NiTi_{12ω} y (e) NiTi₁₂. v : 1 mV s^{-1} .

Tabla 9.4: Parámetros cinéticos de corrosión obtenidos a partir del método de extrapolación de Tafel.

Muestra	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / \text{mA cm}^{-2}$	$\beta_a / \text{V dec}^{-1}$	$ \beta_c / \text{V dec}^{-1}$
NiTi desnudo	-0,288	$4,66 \times 10^{-4}$	0,197	0,045
NiTi_{8,4ω}	-0,169	$5,16 \times 10^{-5}$	0,152	0,086
NiTi_{8,4}	-0,232	$1,35 \times 10^{-4}$	0,116	0,102
NiTi_{12ω}	-0,386	$4,59 \times 10^{-4}$	0,300	0,122
NiTi₁₂	-0,262	$1,59 \times 10^{-4}$	0,204	0,154

Para comprobar el nivel de protección bajo condiciones más severas, se registró la respuesta densidad de corriente vs. tiempo en solución de Ringer al

aplicar un potencial de 0,65 V. Se comparó la respuesta de cada una de las muestras con la obtenida para el NiTi desnudo (Fig. 9.10). En el caso de NiTi_{8,4 ω} se registró una densidad de corriente estable y de un valor muy bajo, en el orden de 10^{-5} mA cm⁻², durante las 12 horas que duró la experiencia (Fig. 9.10, curva a). Para el resto de las muestras anodizadas, hay un punto en el cual la densidad de corriente comienza a aumentar, lo cual indica la ruptura de la capa de óxido. Luego de la polarización se analizaron las cantidades de Ni y Ti liberadas a la solución de Ringer para NiTi_{8,4 ω} y NiTi desnudo (Tabla 9.5). Los valores obtenidos confirman que la capa de óxido formada durante el proceso de anodizado es muy protectora ya que se consigue disminuir considerablemente las cantidades de Ti y Ni que se liberan.

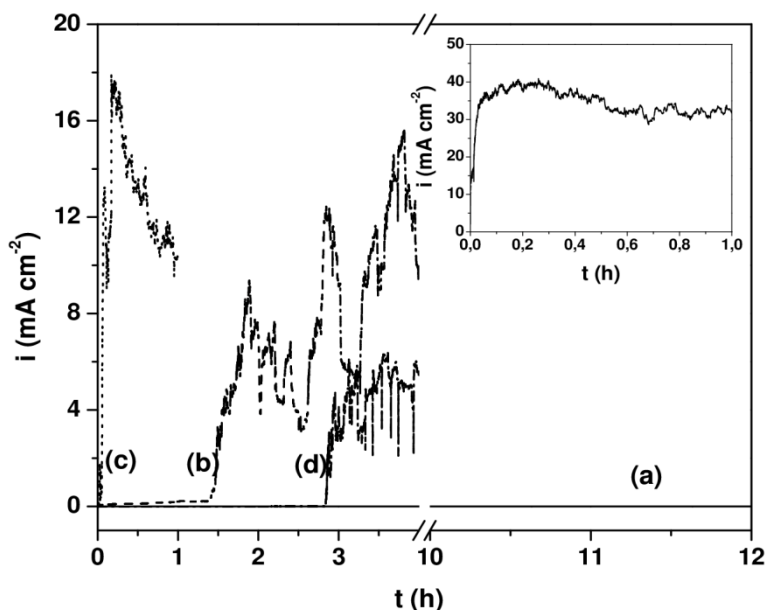


Figura 9.10: Curvas potencioestáticas obtenidas aplicando 0,65 V en solución de Ringer para: (a) NiTi_{8,4 ω} , (b) NiTi_{8,4}, (c) NiTi_{12 ω} y (d) NiTi₁₂. La figura insertada muestra la respuesta del NiTi desnudo.

Tabla 9.5: Concentraciones de Ni y Ti liberadas en solución de Ringer luego de aplicar 0,65 V a las distintas muestras.

Muestra	Tiempo de polarización / s	Ni / mg L ⁻¹	Ti / mg L ⁻¹
NiTi desnudo	3600	18.2	0.93
NiTi _{8,4ω}	43200	< 0.1	< 0.1

Por último, se midió el valor del PCA para la muestra de NiTi_{8,4ω} y para el NiTi desnudo durante una semana en solución de Ringer (Fig. 9.11). En el caso de la muestra anodizada, el valor de PCA durante toda la experiencia fue estable y aproximadamente 0,20 V más positivo que el de la aleación desnuda, lo cual podría ser indicativo de un mecanismo de protección anódica. El análisis de la concentración de los iones liberados a la solución (Tabla 9.6) confirma, una vez más, que la capa de óxido formada sobre NiTi es muy protectora y evita casi completamente la liberación de Ni y Ti.

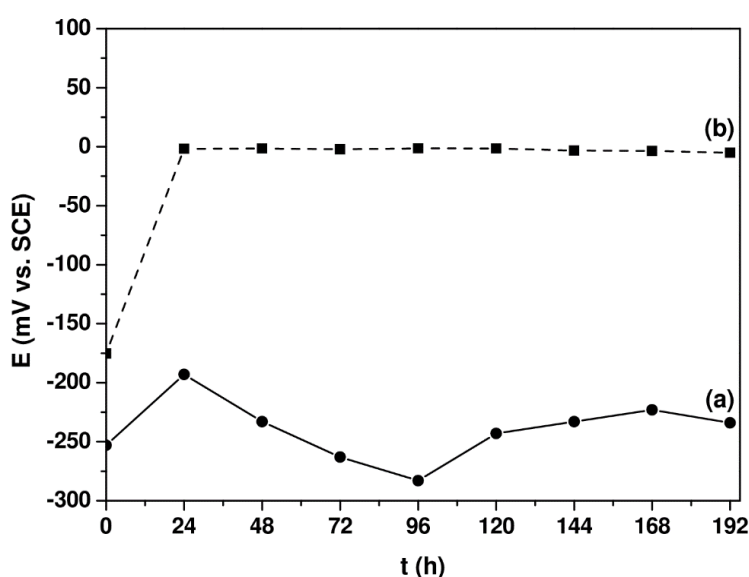


Figura 9.11: Variación del PCA en solución de Ringer para: (a) NiTi desnudo y (b) NiTi_{8,4ω}.

Tabla 9.6: Concentraciones de Ni y Ti liberadas en solución de Ringer para las distintas muestras, luego de una semana de inmersión a PCA.

Muestra	Ni / mg L⁻¹	Ti / mg L⁻¹
NiTi desnudo	2.34	< 0.1
NiTi_{8,4ω}	< 0.1	< 0.1

9.5. Caracterización del recubrimiento NiTi_{8,4ω}

Considerando los resultados obtenidos a partir de los ensayos de corrosión, se decidió caracterizar solamente a la muestra que ofreció los mejores resultados, es decir, aquella recubierta con NiTi_{8,4ω}.

En primer lugar, se tomaron una micrografía MEB (Fig. 9.12 A) y un espectro general mediante EDX (Fig. 9.12 B). La imagen mediante MEB muestra una superficie compacta sin signos de fisuras ni grietas, sin embargo, se pueden observar las líneas de pulido. El espectro EDX muestra las señales de Ni y Ti, tal como era de esperarse, pero no aparece la señal del S. La señal del C se encuentra presente ya que las muestras debieron cubrirse con carbono antes de ingresarlas al microscopio para evitar interferencias en la toma de imágenes. La señal de O también está presente dado que se ha formado una capa de óxido. En términos generales, el espectro obtenido es muy parecido al obtenido para el NiTi desnudo, lo cual es un indicativo de que el óxido formado es muy delgado [210].

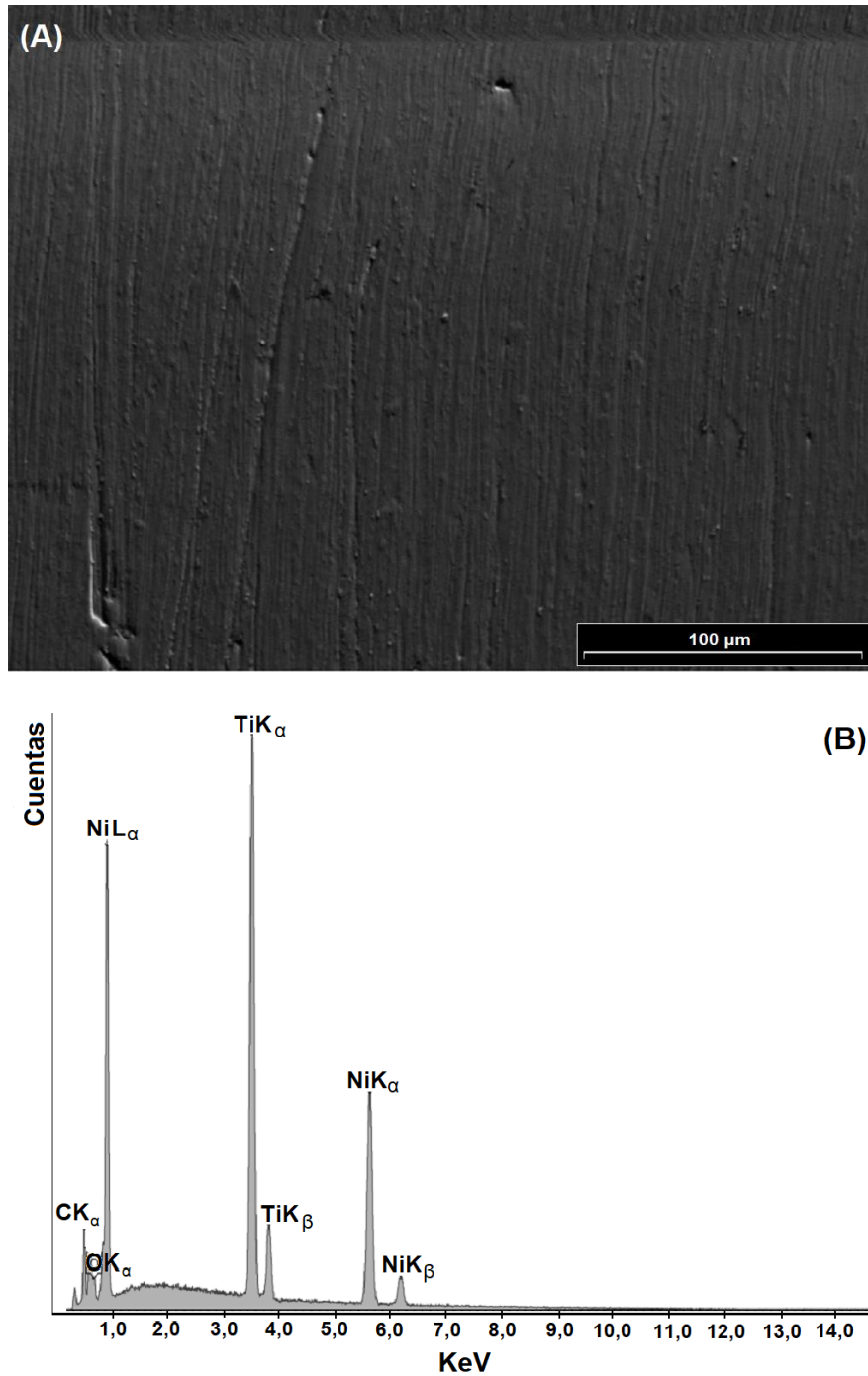


Figura 9.12: (A) micrografía MEB de $NiTi_{8,4\omega}$ y (B) espectro EDX de $NiTi_{8,4\omega}$.

Otra técnica de caracterización utilizada fue XPS. El espectro general de $NiTi_{8,4\omega}$ (Fig. 9.13) muestra que las principales señales observadas son $O1s$,

Ti2p y C1s. Las señales correspondientes a Ni2p deberían aparecer entre 851 y 860 eV [61,211], sin embargo, esta componente no se observa. El pico de C1s, que aparece a una energía de enlace de 284,64 eV, es atribuida principalmente al C procedente de contaminación atmosférica [212] y/o del instrumental utilizado durante la técnica [213]. El pico correspondiente a O1s (531,84 eV) se debe al oxígeno enlazado al Ti [212].

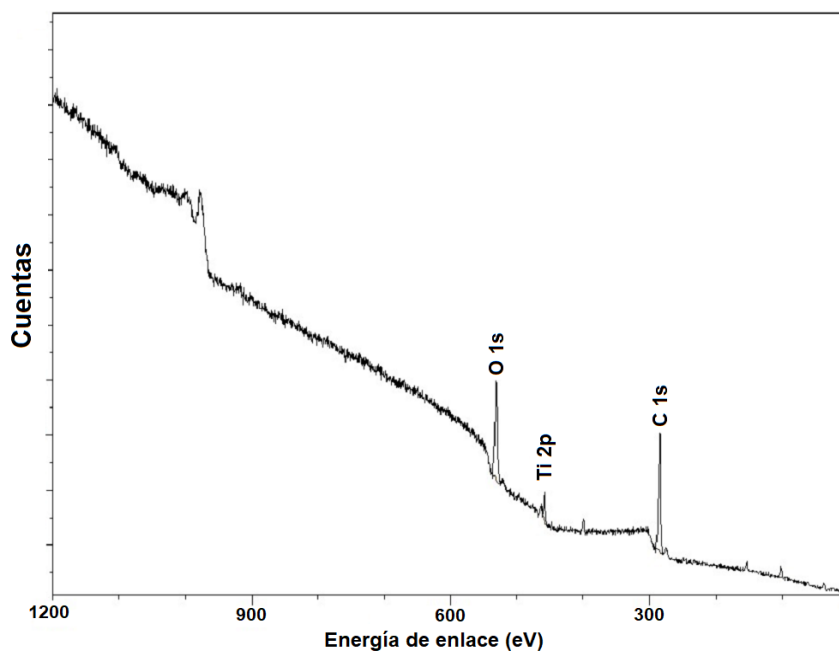


Figura 9.13: Espectro de XPS obtenido para NiTi_{8.4ω}.

El pico de la señal de Ti fue analizado en detalle (Fig. 9.14). Las energías de enlace para las componentes Ti2p_{1/2} y Ti2p_{3/2} son 458,24 y 464,02 eV, respectivamente. De acuerdo con la literatura, para el TiO₂ la distancia entre estos dos picos debe ser de 5,7 eV [211], lo cual concuerda perfectamente con

lo obtenido. La formación de TiO_2 sobre la aleación NiTi luego de un anodizado ha sido descripta ampliamente y las energías de enlace reportadas para $\text{Ti}2p_{1/2}$ y $\text{Ti}2p_{3/2}$ son consistentes con las obtenidas [61,62,66,214]. Cabe mencionarse que no se encontró la componente metálica de Ti, la cual debería aparecer cerca de 454 eV [211,212].

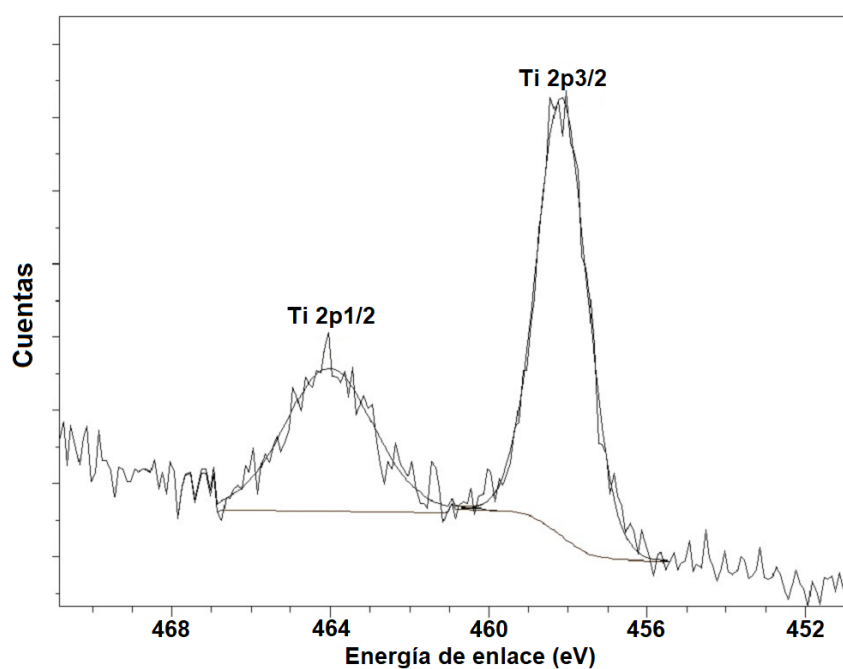


Figura 9.14: Espectro XPS de las regiones $\text{Ti}2p_{1/2}$ y $\text{Ti}2p_{3/2}$ obtenidos para $\text{NiTi}_{8.4\text{O}}$.

Como se puede observar, los resultados obtenidos utilizando las técnicas de EDX y XPS difieren un poco entre sí. Esto se debe a que el volumen de muestra que se analiza con cada técnica es diferente. La técnica de XPS analiza hasta los primeros 10 nm de la superficie de la muestra, mientras que con EDX se analiza una capa mucho más gruesa, de hasta 2 μm , con lo cual el resultado

es un promedio de unos cientos de nanómetros desde la superficie [205]. Como ya se explicó anteriormente, el óxido formado es probablemente muy delgado, ya que se pueden observar las líneas de pulido. Esta puede ser la razón por la que los resultados obtenidos con EDX son similares a los de la aleación desnuda.

El hecho que la cantidad de Ni en la superficie exterior del óxido disminuya o que incluso no esté presente, ya ha sido reportado previamente [61,62,67]. Al revisar los parámetros termodinámicos, la formación de TiO_2 está favorecida respecto de la formación de NiO, ya que sus energías libres estándar de formación, ΔG° , son -890 y -212 kJ mol^{-1} , respectivamente. Michardi y colaboradores explican que la formación de TiO_2 es progresiva, por lo que puede ser que TiO_x ($x < 4$) esté presente debajo de la capa de TiO_2 [61]. El Ni^0 interactúa con Ti^{n+} ($n < 4$) y difunde hacia capas más profundas [215], lo cual explicaría la ausencia de Ni en la superficie exterior. Tal como se explicó anteriormente, la presencia de un alto contenido de Ni en la superficie exterior de la aleación puede causar infecciones, alergias, etc. Por lo tanto, el hecho que no se haya encontrado Ni en la muestra $\text{NiTi}_{8,4\omega}$ mediante XPS, es un resultado prometedor.

La rugosidad de la muestra anodizada y de la aleación desnuda se midió utilizando la técnica de AFM. La rugosidad cuadrática media para el NiTi desnudo fue de $9,34$ nm (Fig. 9.15 A). En el caso de la muestra anodizada, el valor obtenido fue de $11,20$ nm (Fig. 9.15 B). Las imágenes correspondientes a

AFM muestran la presencia de una capa muy delgada de óxido, ya que se pueden observar las líneas de pulido.

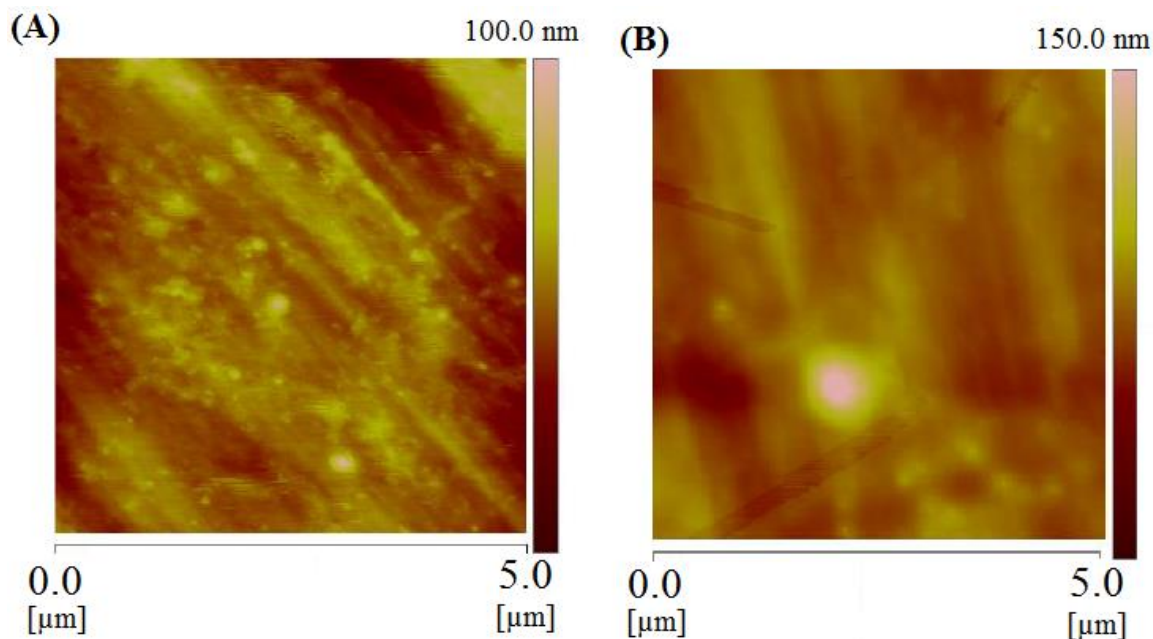


Figura 9.15: Imágenes tomadas mediante AFM de (A) NiTi desnudo y (B) NiTi_{8.46}.

Finalmente, la hidrofiliidad de la superficie fue evaluada midiendo el ángulo de contacto. El valor obtenido para el NiTi desnudo fue de 70°, lo cual concuerda con los datos encontrados en la literatura [216]. La muestra anodizada tiene un ángulo contacto de 63°, lo cual quiere decir que la superficie es más hidrofílica que la aleación desnuda. Las superficies que poseen un ángulo de contacto entre 30 y 90° se dice que poseen una mojabilidad moderada [217]. Varios estudios han demostrado que las superficies de mojabilidad moderada favorecen la adhesión y el crecimiento de células [218,219]. Por eso es que esta medida es muy importante para

determinar la biocompatibilidad de los materiales: al aumentar la hidrofiliidad, más favorable es la superficie para la proliferación de células [46].

9.6. Conclusiones

Los resultados de varios ensayos en solución de Ringer, permiten concluir que el surfactante AOT es un buen inhibidor de la corrosión para la aleación NiTi.

También se llevó a cabo un proceso de anodizado aplicando un bajo potencial en soluciones de AOT. La resistencia a la corrosión de la aleación fue mejorada y se obtuvieron muy buenos resultados para la muestra anodizada bajo rotación en solución de pH 8,4. La cantidad de Ni y Ti liberados bajo condiciones de PCA y bajo condiciones más drásticas demostraron que la disolución de la aleación se reduce significativamente.

La caracterización demostró que la capa de óxido no presenta fisuras ni grietas. La técnica de XPS reveló que el óxido formado consiste principalmente de TiO_2 mientras que no se detectó Ni. El comportamiento ante la corrosión de la aleación desnuda en solución de cloruro se relaciona principalmente con una disolución selectiva del níquel presente en el óxido natural. El hecho de que el óxido crecido en presencia de AOT no contenga Ni en la capa más externa podría explicar la excelente mejora en el comportamiento ante la corrosión.

Todos los resultados obtenidos, electroquímicos y de análisis de superficie, indican que esta técnica de anodizado aplicando un bajo potencial en presencia de AOT es muy prometedora ya que permite obtener una superficie libre de Ni y con excelentes propiedades anticorrosivas.



CAPÍTULO X

Conclusiones y Perspectivas
Futuras

CAPÍTULO X

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Se obtuvieron recubrimientos sobre NiTi a partir de distintas soluciones electrolíticas, que lograron proteger al sustrato de la corrosión, tal como lo demostraron los ensayos electroquímicos realizados en solución de cloruro, el análisis de superficies y del medio electrolítico.

En primer lugar, se sintetizaron películas de PPy en presencia de distintos inhibidores de la corrosión, tales como citrato y molibdato, obteniéndose películas de morfología globular. Luego, se formaron películas de PPy a partir de soluciones de AS. En este caso, también se obtuvieron películas de morfología globular y muy adherentes. En el caso de las películas de PPy formadas a partir de soluciones de Sa, la morfología del polímero depende de la concentración del electrolito. Cuando la electrosíntesis se lleva a cabo en presencia de altas concentraciones de Sa se forman microtubos rectangulares huecos. Estos microtubos resultaron aptos para la inmovilización de distintas especies metálicas con capacidad antibacterial, tales como especies de Ag, Cu y Ga. Los ensayos microbianos empleando distintas cepas (*S. aureus*, *S. epidermidis*, *E. coli*) demostraron que fue posible la liberación de las especies metálicas retenidas en la matriz polimérica para lograr la inhibición bacterial.

En cuanto a los recubrimientos formados mediante la técnica de anodizado, se demostró que es posible obtener películas de óxido muy

protectoras aplicando un bajo potencial. El anodizado en presencia de molibdato logra disminuir considerablemente la cantidad de Ni en la superficie, mientras que en el caso del anodizado en AOT, se obtiene una superficie libre de Ni, lo cual es un resultado muy prometedor.

Los resultados presentados en este trabajo de Tesis permiten proponer modificaciones superficiales del NiTi que disminuyen considerablemente la liberación de iones Ni^{2+} al medio electrolítico. Sin embargo, considerando el uso de NiTi como biomaterial, resulta necesaria la generación de recubrimientos que presenten otras características además de poseer propiedades anticorrosivas y bactericidas. Teniendo esto en cuenta, se pueden proponer las siguientes actividades futuras:

- En muchos casos los implantes óseos de NiTi son rechazados por el organismo. La osteointegración de los materiales base titanio puede ser facilitada a través de la formación de hidroxiapatita porosa de escala nanométrica a partir de soluciones acuosas que contienen iones Ca^{2+} y PO_4^{2-} . El estudio del mecanismo de formación de estos recubrimientos resulta también de interés. El NiTi modificado superficialmente con los distintos recubrimientos propuestos en este trabajo de Tesis podría funcionar como sustrato para el depósito de hidroxiapatita.
- Con el objetivo de promover la osteointegración y el crecimiento de tejido óseo, es necesario incrementar la rugosidad superficial. Diversas modificaciones de materiales base titanio han sido propuestas con este fin. Entre ellas se encuentra la modificación superficial a partir de la reacción química con H_2O_2 . Esta superficie

tratada podría servir de sustrato para la formación de películas protectoras de PPy como las obtenidas en este trabajo de Tesis.

- Otra de las principales causas de falla de un implante es la generación de biofilms sobre la superficie del biomaterial. Por lo tanto, resulta de interés la formación de recubrimientos con capacidad antibacterial que retarden o eviten la formación de estas películas bacterianas. Una de las soluciones planteadas a este problema, la cual puede ser aplicada a materiales base titanio, es un proceso de amino-silanización preliminar y una posterior inmersión en una suspensión coloidal de nanopartículas de Ag (AgNPs).



REFERENCIAS

- [1] A. Concilio, L. Lecce (2015) Historical Background and Future Perspectives. En A. Concilio, L. Lecce (Ed.) Shape Memory Alloy Engineering, Elsevier, Amsterdam.
- [2] J.M. Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, Mater. Design 56 (2014) 1078.
- [3] M.T. Andani, N.S. Moghaddam, C. Haberland, D. Dean, M.J. Miller, M. Elahinia, Acta Biomater. 10 (2014) 4058.
- [4] J. Katić, M. Metikoš-Huković, ECS Transactions 28 (2010) 65.
- [5] Lagoudas, D.C. (2008) Shape memory alloys: modeling and engineering applications. Springer, New York.
- [6] B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen, J. Lemons (2004) Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine, Elsevier, Amsterdam.
- [7] A.J. Ölander, Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3819.
- [8] A.B. Greninger, V.G. Mooradian, AIME Trans 138 (1938) 337.
- [9] Z.S. Basinski, J.W. Christian, Acta Metall. 2 (1954) 101.
- [10] Y.Guo, A. Klink, C. Fu, J. Snyder, CIRP Annals - Manufacturing Technology 62 (2013) 83.
- [11] M. Es-Souni, M. Es-Souni, H. Fischer-Brandies, Anal. Bioanal. Chem. 381 (2005) 557.
- [12] K. Otsuka, C. M. Wayman (1998) Shape memory materials, Cambridge University Press, Cambridge.
- [13] C. Velmurugan, V. Senthilkumar, S. Dinesh, D. Arulkirubakaran, Mater. Today: Proceedings 5 (2018) 14597.
- [14] L. Gou, Y. Liu, T.Y. Ng, Intermetallics 53 (2014) 20–25.

- [15] M.H. Eliahinia, M. Hashemi, M. Tabesh, *Progress. Mater. Sci.* 57 (2012) 911.
- [16] C.D.J. Barras, K.A. Myers, *Eur. J. Vasc. Endovasc. Surg.* 19 (2000) 564.
- [17] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A., Gibson, *Mater. Design.* 56 (2014) 1078.
- [18] A. Saigal, M. Fonte, *Mater. Sci. Eng. A* 528 (2011) 5551.
- [19] Q. Chen, G.A. Thouas, *Mater. Sci. Eng. R* 87 (2015) 1.
- [20] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel, *Mater. Sci. Eng. A* 273–275 (1999) 149.
- [21] M.J. Mahtabi, N. Shamsaei, B. Rutherford, *Procedia Eng.* 133 (2015) 646.
- [22] D. Stoeckel, A. Pelton, T. Duerig, *Eur. Radiol.* 14 (2004) 292.
- [23] D. Vojtěch, J. Fojt, L. Joska, P Novák, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3895.
- [24] M. Chembath, J.N. Balaraju, M. Sujata, *Surf. Coat. Technol.* 302 (2016) 302.
- [25] I. Milošev, B. Kapun, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012) 1087.
- [26] N. Figueira, T.M. Silva, M.J. Carmezim, J.C.S. Fernandes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 921.
- [27] N.S. Manam, W.S.W. Harun, D.N.A. Shri, S.A.C. Ghani, T. Kurniawan, M.H. Ismail, M.H.I. Ibrahim, *J. Alloy. Compd.* 701 (2017) 698
- [28] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, *Recent Pat. Corr. Sci.* 2 (2010) 40.

- [29] S.A. Shabalovskaya, G.C. Rondelli, A.L. Undisz, J.W. Anderegg, T.D. Burleigh, M.E. Rettenmayr, *Biomaterials* 30 (2009) 3662.
- [30] R.C.L. Sachdeva, S. Miyazaki, Z.H. Dughhaish (2016) Nitinol as a Biomedical Material. En S. Hashmi (Ed.). Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, Oxford.
- [31] M. Mirjalili, M. Momeni, N. Ebrahimi, M.H. Moayed, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 2084.
- [32] Williams, D. F., *Biomaterials* 29 (2008) 2941.
- [33] R. Yoda, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 9 (1998) 561.
- [34] E. Denkhaus, K. Salnikow, *Cr. Rev. Oncol-Hem.* 42 (2002) 35.
- [35] K.W.K. Yeung, R.W.Y. Poon, X.M. Liu, Paul K. Chu, C.Y. Chung, X.Y. Liu, S. Chan, W.W. Lu, D. Chan, K.D.K. Luk, K.M.C. Cheung, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 5607.
- [36] C.Y. Zheng, F.L. Nie, Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, R.Z. Valiev, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 9086.
- [37] J. Ryhänen, E. Niemi, W. Serlo, E. Niemelä, P. Sandvik, H. Pernu, T. Salo, *J. Biomed. Mater. Res.* 35 (1997) 451.
- [38] D. Batalu, F. Nastase, M. Militaru, M. Gherghiceanu, P. Badica, *J. Mater Res. Technol.* (2018) Article in press.
- [39] Stoeckel, D., *Mater. Design* 6 (1990) 302.
- [40] J. Van Humbeeck, *Mater. Sci. Eng. A* 273–275 (1999) 134.
- [41] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, *J. Intel Mat Syst Str* 13 (2017) 1699.
- [42] N.S. Manam, W.S.W. Harun, D.N.A. Shri, S.A.C. Ghani, T. Kurniawan, M.H. Ismail, M.H.I. Ibrahim, *J. Alloy Compd.* 701 (2017) 698.

- [43] A. Nouri, C. Wen (2015) Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials. En C.Wen (Ed.) Surface coating and modifications of metallic biomaterials, Elsevier Amsterdam.
- [44] C.C. Abdo Quintão, I.H.V. Portella Brunharo, Dent. Press. J. Orthod., 14 (2009) 144.
- [45] C.J. Burstone, B. Qin, J.Y. Morton, Am. J. Orthod. 87 (1985) 445.
- [46] Y. Huang, Z. Xu, X. Zhang, X. Chang, X. Zhang, Y. Li, T. Ye, R. Han, S. Han, Y. Gao, X. Du, H. Yang, J. Alloy Compd. 697 (2017) 182.
- [47] B. Thierry, M. Tabrizian, C. Trepanier, O. Savadogo, L.H. Yahia, J. Biomed. Mater. Res. 51 (2000) 685.
- [48] F. Keady, B.P. Murphy, J Mater. Sci: Mater. Med. 24 (2013) 97.
- [49] K. Subramanian, D. Tran, K.T. Nguyen, (2012) Cellular responses to nanoscale surface modifications of titanium implants for dentistry and bone tissue engineering applications. En K. Subramani, W. Ahmed (Ed.), Emerging nanotechnologies in dentistry, Elsevier, Oxford.
- [50] S. Barisona, S. Cattarina, S. Daolio, M. Musiani, A. Tuissi, Electrochim. Acta 50 (2004) 11.
- [51] W. Qiang, C. Zhen-duo, Y. Xian-jin, S. Jie, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 462.
- [52] D. Vojtěch, M. Voděrová, J. Fojt, P. Novák, T. Kubásek, Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 1573.
- [53] Z. Wu, A. Mahmuda, J. Zhang, Y. Liu, H. Yanga, Mater. Design 140 (2018) 123.
- [54] G.S. Firstov, R.G. Vitchev, H. Kumar, B. Blanpain, J. Van Humbeeck, Biomaterials 23 (2002) 4863.

- [55] J.J. Marattukalam, V.K. Balla, M. Das, S. Bontha, S.K. Kalpathy, J. Alloy. Compd. 744 (2018) 337.
- [56] C.L. Chu, R.M. Wang, T. Hua, L.H. Yin, Y.P. Pu, P.H. Lin, S.L. Wu, C.Y. Chung, K.W.K. Yeung, P.K. Chu, Mater. Sci. Eng. C 28 (2008) 1430
- [57] X.B. Tian, R.K.Y. Fu, L.W. Wang, P.K. Chu, Mater. Sci. Eng. 316 (2001) 200.
- [58] P.K. Chu, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 8076.
- [59] D.A. Armitage, R. Mihoc, T.J. Tate, D.S. McPhail, R. Chater, J.A. Hobkirk, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 4085.
- [60] E. Byon, S. Moon, S.B. Cho, C.Y. Jeong, Y. Jeong, Y.T. Sul, Surf. Coat. Tech. 200 (2005) 1018.
- [61] A. Michiardi, C. Aparicio, J.A. Planell, F.J. Gil, J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater 77B (2006) 249.
- [62] P. Shi, F.T. Cheng, H.C. Man, Mater. Lett. 61 (2007) 2385.
- [63] N. Bayat, S. Sanjabi, Z.H. Barber, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8493.
- [64] I. Milošev, D. Blejan, S. Varvara, L.M. Muresan, J. Appl. Electrochem. 43 (2013) 645.
- [65] N. Ohtsu, Y. Hirano, Surf. Coat. Tech. 325 (2017) 75.
- [66] X. Su, T. Wang, W. Hao, L. He, Chinese J Aeronaut. 19 (2006) S113.
- [67] C. Yang, F. Cheng, S. Chen, Mater. Chem. Phys. 100 (2006) 268.
- [68] N. Ohtsu, Y. Hirano, K. Takiguchi, Surf. Coat. Tech. 335 (2018) 306.
- [69] F.T. Cheng, P. Shi, H.C. Man, Mater. Lett. 59 (2005) 1516.
- [70] N.I. Azevedo Lopes, N.H. Jardim Freire, P. Damas, R.L. Arruda Santos Vicente, T. Lopes Buono, Appl. Surf. Sci. 450 (2018) 21.

- [71] P. Li, X. Zhang, R. Xu, W. Wang, X. Liu, K. W.K. Yeung, P.K. Chu, *Surf. Coat. Tech.* 232 (2013) 370.
- [72] K. Dudek, M. Dulski, T. Goryczk, A. Gerle, *Ceram. Int.* 44 (2018) 11292.
- [73] C.F. Dunne, K. Roche, B. Twomey, K.T. Stanton, *Mater. Lett.* 176 (2016) 185.
- [74] M.H. Wong, H.C. Man, *Mater. Lett.* 229 (2018) 229.
- [75] D. Qiu, L. Yang, Y. Yin, A. Wang, *Surf. Coat. Tech.* 205 (2011) 3280.
- [76] M.F. Maitz, *Biosurface and Biotribology* 1 (2015) 161.
- [77] L. Meng, Y. Li, K. Pan, Y. Zhu, W. Wei, X. Li, X. Liu, *Mater. Lett.* 230 (2018) 228.
- [78] P. Dong, W. Hao, X. Wang, T. Wang, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5168.
- [79] Z. Chen, W. Yang, B. Xu, Y. Guo, Y. Chen, X. Yin, Y. Liu, *Prog. Org. Coat.* 122 (2018) 159.
- [80] M.B. Gonzalez, S.B. Saidman, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 513.
- [81] I.L. Lehr, S.B. Saidman, *Mater. Chem.Phys.* 100 (2006) 262.
- [82] Z. Grubač, I. Škugor Rončević, M. Metikoš-Huković, *Corr. Sci.* 102 (2016) 310.
- [83] N. Sheng, Y. Lei, A. Hyonoo, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1724.
- [84] K. Qi, Z. Chen, G. Zhang, X. Guo, *The Open Corr. J.* 4 (2011) 18.
- [85] D.O. Flamini, S.B. Saidman, *Corr. Sci.* 52 (2010) 229.
- [86] A. Angeli, *Gazzetta Chimica Italiana* 46 (1916) 279.

- [87] A. Díaz, J. Castillo, J. Logan, W. Lee, J. Electroanal. Chem. 129 (1981) 115.
- [88] P. Camurlu, RSC Adv. 4 (2014) 55832.
- [89] I.L. Lehr, S.B. Saidman, Electrochim. Acta 51 (2006) 3249.
- [90] A.C. Cascalheira, L.M. Abrantes, Electrochim. Acta 49 (2004) 5023.
- [91] A. Srinivasan, P. Ranjani, N. Rajendran, Electrochimica Acta 88 (2013) 310.
- [92] V. Annibaldi, A.D. Rooney, C.B. Breslin, Corr. Sci. 59 (2012) 179.
- [93] Z. Chena, W. Yang, B. Xu, Y. Guo, Y. Chen, X. Yin, Y. Liu, Progress in Organic Coatings 122 (2018) 159.
- [94] M. Urquidi-Macdonald, D.D. Macdonald, (2014) Modeling mechanisms in biocorrosion. En T. Liengen, D. Féron, R. Basséguy, I.B. Beech (Ed) Understanding Biocorrosion, Elsevier, Amsterdam.
- [95] K Cysewska, M. Gazda, P. Jasiński, Surface & Coatings Technology 328 (2017) 248–255
- [96] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, Biomater. 26 (2005) 245.
- [97] R.G. Kelly, J.R. Scully (2003) Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, Inc, New York.
- [98] A.J Bard, L.R. Faulkner (2001) Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [99] N.G. Thompson, J.H. Payer (1998) DC Electrochemical Test Methods. En B.C. Syrett (Ed.) Corrosion Testing Made Easy, NACE International, Houston.
- [100] C.K. Tan, D.J. Blackwood, Corros. Sci. 45 (2003) 545.
- [101] I.L. Lehr, S.B. Saidman, Prog. Org. Coat., 76 (2013), 1586.

- [102] A.W. Bauer, M.M. Kirby, J.C. Sherris, M. Tuurck, *Am. J. Clin. Pathol.* 45 (1966) 493–496.
- [103] Clinical and Laboratory Standards Institute, Performance standards for antimicrobial susceptibility testing, 15th Informational Supplement, CLSI Document M100-S15, Wayne, USA, 2005.
- [104] M.M.A. Gad, K.E. Mohamed, A.A El-Sayed, *J. Mater. Sci. Tech.* 16 (2000) 45.
- [105] A.M. Schmidt, D.S. Azambuja, *Mater. Res.* 13 (2010) 45.
- [106] H. Ryu, N. Sheng, T. Ohtsuka, S. Fujita, H. Kajiyama, *Corros. Sci.* 56 (2012) 67.
- [107] M.B. González, S.B. Saidman, *Corros. Sci.* 53 (2011) 276.
- [108] P.F. Luo, T Kuwana, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3330.
- [109] S.A.M. Refaey, F. Taha, T.H.A. Hasanin, *Appl. Surf. Sci.* 227 (2004) 416.
- [110] W. Simka, M. Kaczmarek, A. Baron-Wiechec, G. Nawrat, J. Marciniak, J. Zak, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2437.
- [111] C.B. Breslin, G. Reacy, W.M. Carroll, *Corros. Sci.* 36 (1994) 1143.
- [112] K.C. Emregul, A.A. Aksut, *Corr. Sci.* 45 (2003) 2415.
- [113] S.H. Bonilla, C.F. Zinola, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 423.
- [114] G. Paliwoda-Porebska, M. Rohwerder, M. Stratmann, U. Rammelt, L.M. Duc, W. Plieth, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 730.
- [115] S. Moon, S. Pyun, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 2445.
- [116] R.C. Weast (1971) *Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Co., Cleveland.

- [117] P. Jaramillo, P. Pérez, P. Fuentealba, *J. Phys. Org. Chem.* 20 (2007) 1050.
- [118] B. O'Brien, W.M Carroll, M.J. Kelly, *Biomaterials* 23 (2002) 1739.
- [119] T. Tüken, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 4713.
- [120] R. Oltra, M. Keddad, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1619.
- [121] T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 152.
- [122] Y. Lei, N. Sheng, A. Hyono, M. Ueda, T. Ohtsuka, *Corr. Sci.* 76 (2013) 302.
- [123] N. Attarzadeh, K. Raeissi, M.A. Golozar, *Prog. Org. Coat.* 63 (2008) 167.
- [124] R.C Cottis, S. Turgoose (1999) *Electrochemical Impedance and Noise*. En B.C. Syrett (Ed.) *Corrosion Testing Made Easy*, NACE International, Houston.
- [125] G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamloth, Y. Lu, A.Z. Pich, H.J. Adler, *Corr. Sci.* 47 (2005) 3216.
- [126] K. Idla, O. Inganäs, M. Strandberg, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2121.
- [127] J.A. Seo, J.C. Kim, J.K Koh, S.H. Ahn, J.H. Kim, *Ionics* 15 (2009) 555.
- [128] M. Rikukawa, K. Sanui, *Prog. Polym. Sci.* 25 (2000) 1463.
- [129] K. Boukerma, M. Omastová, P. Fedorko, M.M. Chehimi, *Appl. Surf. Sci.* 249 (2005) 303.
- [130] I.L. Lehr, S.B. Saidman, *Corr. Sci.* 49 (2007) 2210.
- [131] D.O. Flamini, S.B. Saidman, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3727.
- [132] Q. Pei, R. Qian, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 1075.
- [133] Y Bai, Y. Xu, J. Wang, M. Gao, J. Wang, *Appl. Mater. Inter.* 6 (2014) 4693.

- [134] O. Grari, L. Dhouibi, F. Lallemand, S. Lallemand, E. Triki, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 1867.
- [135] A.D. Forero López, I.L. Lehr, L.I. Brugnioni, S.B. Saidman, *J. Magnesium Alloy* 6 (2018) 15.
- [136] D.O. Flamini, M. Saugo, S.B. Saidman, *Corr. Sci.* 81 (2014) 36.
- [137] F. Yakuphanoglu, I.S. Yahia, B.F. Senkal, G.B. Sakr, W.A. Farooq, *Synthetic Met.* 161 (2011) 817.
- [138] H.C. Man, K.L. Ho, Z.D. Cui, *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 4612.
- [139] A. El Jaouhari, A. El Asbahani, M. Bouabdallaoui, Z. Aouzal, D. Filotás, E.A. Bazzaoui, L. Nagy, G. Nagy, M. Bazzaoui, A. Albourine, D. Hartmann, *Synthetic Met.* 226 (2017) 15.
- [140] K. Qi, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, *Corr. Sci.* 69 (2013) 376.
- [141] M.B. González, O.V. Quinzani, M.E. Vela, A.A. Rubert, G. Benítez, S.B. Saidman, *Synth. Met.* 162 (2012) 1133
- [142] A.C. Cascalheira, S. Aeiyaeh, P.C. Lacaze, P.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2523.
- [143] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.* 29 (2000) 283.
- [144] M.B. González, S.B. Saidman, *Prog. Org. Coat.* 75 (2012) 178.
- [145] N.L. Pickup, J.S. Shapiro, D.K.Y. Wong, *Anal. Chim. Acta* 364 (1998) 41.
- [146] A.A. Arrieta Almario, R.L. Vieira, *J. Chil. Chem. Soc.* 3 (2006) 971.
- [147] M.B. González, L.I. Brugnioni, M.E. Vela, S.B. Saidman, *Electrochim. Acta* 102 (2013) 66.

- [148] E. Pintér, R. Patakfalvi, T. Fülei, Z. Gingl, I. Dékány, C. Visy, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17474.
- [149] F.Y. Song, K.K. Shiu, *J. Electroanal. Chem.* 498 (2001) 161.
- [150] H. Hammache, L. Makhloufi, B. Saidani, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2031.
- [151] P.J.G. Goulet, R.F. Aroca, *Can. J. Chem.* 82 (2004) 987.
- [152] M.C. Alvarez-Ros, S. Sánchez-Cortés, J.V. García-Ramos, *Spectrochim. Acta* 56 (2000) 2471.
- [153] N. Rameshbabu, T.S.S. Kumar, T.G. Prabhakar, V.S. Sastry, K.V.G.K. Murty, K.P. Rao, *J. Biomed. Mater. Res.* 80A (2007) 581.
- [154] R.G. Carrodegua, S. De Aza, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3536.
- [155] J. Stejskal, *Chem. Pap.* 67 (2013) 814.
- [156] J. Li, X. Lin, *Anal. Chim. Acta* 596 (2007) 222.
- [157] M. Sahin, Y. Sahin, A. Ozcan, *Sensor Actuator B* 133 (2008) 5.
- [158] S. Chang, K. Chen, Q. Hua, Y. Ma, W. Huang, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 3513.
- [159] Y. Mao, C. Wang, H. Yang, *Mater. Lett.* 142 (2015) 112–114.
- [160] M. Saugo, D.O. Flamini, L.I. Brugnoli, S.B. Saidman, *Mater. Sci. Eng. C*, 56 (2015) 95.
- [161] R.E. Polonio, L.A. Mermel, G.E. Paquette, J.F. Sperry, *Antimicrob. Agents Ch.* 45 (2001) 3262.
- [162] A.D. Russell, W.B. Hugo, *Prog. Med. Chem.* 31 (1994) 351.
- [163] W.K. Jung, H.C. Koo, K.W. Kim, S. Shin, S.H. Kim, Y.H. Park, *Appl. Environ. Microbiol.* 74 (2008) 2171.
- [164] H.J. Klasen, *Burns* 26 (2000) 131.

- [165] Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim, *J. Biomed. Mater. Res.* 52 (2000) 662.
- [166] B.B. Manshian, C. Pfeiffer, B. Pelaz, T. Heimerl, M. Gallego, M. Moller, *ACS Nano* 9 (2015) 10431.
- [167] J.A. Lemire, J.J. Harrison, R.J. Turner, *Rev. Microbiol.* 11 (2013) 371.
- [168] M. Vincent, R.E. Duval, P. Hartemann, M. Engels-Deutsch, *J. Appl. Microbiol.* 124 (2017) 1032.
- [169] M.B. González, L.I. Brugnoli, D.O. Flamini, L.M. Quinzani, S.B. Saidman, *Environ. Monit. Assess.* 189 (2017) 53.
- [170] N. Watanabe, J. Morais, M.C. Martins Alves, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11102.
- [171] A.R. Zanganeh, M.K. Amini, *Sens. Actuator B*, 135 (2008) 358.
- [172] S.M. Dizaj, F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M.H. Zarrintan, K. Adibkia, *Mater. Scie. Eng. C* 44 (2014) 278.
- [173] A.B. Kelson, M. Carnevali, V. Truong-Le, *Curr. Opin. Pharmacol.* 13 (2013) 707.
- [174] M. Cloutier, D. Mantovani, F. Rosei, *Trends Biotechnol.* Vol. 33 (2015) 637.
- [175] C. Ning, X. Wang, L. Li, Y. Zhu, M. Li, P. Yu, L. Zhou, Z. Zhou, J. Chen, G. Tan, Y. Zhang, Y. Wang, C. Mao, *Chem. Res. Toxicol.* 28 (2015) 1815.
- [176] S. Samani, S.M. Hossainipour, M. Tamizifar, H.R. Rezaie, *J. Biomed. Mater. Res. A* 101A (2013) 222.
- [177] S.F.A. Bruggraber, G. French, R.P.H. Thompson, J.J. Powell, *Helicobacter* 9 (2004) 422.

- [178] J.E. Chandler, H.H. Messer, G. Ellender, *J. Dent. Res.* 73 (1994) 1554.
- [179] Ž. Radovanović, D. Veljović, B. Jokić, S. Dimitrijević, G. Bogdanović, V. Kojić, R. Petrović, D. Janačković, *J. Serb. Chem. Soc.* 77 (2012) 1787.
- [180] J. Kolmas, E. Groszyk, D. Kwiatkowska-Róhycka, *Biomed. Res. Int.* 2014 (2014) (15 pages).
- [181] Z.H. Chohan, H. Pervez, A. Rauf, C.T. Supuran, *Metal-based Drugs* 8 (2002) 263.
- [182] M. Selvaraj, S. Palraj, K. Maruthan, G. Rajagopal, G. Venkatachari, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 1524.
- [183] S.M. Toker, D. Canadinc, H.J. Maier, O. Birer, *Mater. Sci. Eng. C* 36 (2014) 118.
- [184] J. Tabačiarová, M. Mičušík, P. Fedorko, M. Omastová, *Polym. Degrad. Stab.* 120 (2015) 392.
- [185] L. Ruangchuay, J. Schwank, A. Sirivat, *Appl. Surf. Sci.* 199 (2002) 128.
- [186] H. Ge, G. Qi, E. Kang, K.G. Neoh, *Polymer* 35 (1994) 504.
- [187] G. Beamson, D. Briggs (1992) *High Resolution XPS of Organic Polymers*, Wiley, New York.
- [188] K. Idla, A. Talo, H.E.M. Niemi, O. Forsén, S. Yläsaari, *Surf. Interface Anal.* 25 (1997) 837.
- [189] A.T. Mane, V.B. Patil (2016) *X-ray Photoelectron Spectroscopy of Nanofillers and their Polymer Nanocomposites*. En S. Thomas, D. Rouxel, D. Ponnamma (Ed) *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, Elsevier, Amsterdam.

- [190] G. Schön, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2 (1973) 75.
- [191] S. Shabalovskaya, J. Anderegg, J. Van Humbeeck, *Acta Biomater.* 4 (2008) 447.
- [192] F.T. Cheng, P. Shi, G.K.H. Pang, M.H. Wong, H.C. Man, *J. Alloy Compd.* 438 (2007) 238.
- [193] J.W.J. Silva, E.N. Codaro, R.Z. Nakazato, L.R.O. Hein, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1117.
- [194] A.M. Shams El Din, R.A. Mohammed, H.H. Haggag, *Desalination* 114 (1997) 85.
- [195] S. Maximovitch, G. Barral, F. Le Cras, F. Claudet, S. Maximovitch, *Corros. Sci.* 37 (1995) 271.
- [196] K.C. Emregül, A.A. Aksüt, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2415.
- [197] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* 53 (2011) 2748.
- [198] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, *J. Biomed. Mater. Res.* 59 (2002) 18.
- [199] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti, *Appl. Surf. Sci.* 183 (2001) 1.
- [200] C. Cheng-lin, H. Tao, S.L. Wu, W. Ru-meng, D. Yin-sheng, L. Ping-hua, C.Y. Chung, P.K. Chu, *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* 17 (2007) 902.
- [201] I. Milosev, B. Kapun, *Mater. Sci. Eng. C* 32 (2012) 1068.
- [202] J.F. Moulder, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: a Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, 1992.

- [203] J. Yeh, I. Lindau, *Atomic and Nuclear Data Tables*, 32, 1985, pp. 1e155.
- [204] M.A. Malik, M.A. Hashim, F. Nabi, S.A. Al-Thabaiti, Z. Khan, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 1927.
- [205] S. Masroor, M. Mobin, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 7 (2016) 575.
- [206] M.L. Free, *Corros. Sci.* 44 (2002) 2865.
- [207] Y. Zhu, M.L. Free, R. Woollam, W. Durnie, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 159.
- [208] F. Branzoi, V. Branzoi, A. Stanca, *Rev. Roum. Chim.* 61 (2016) 837.
- [209] G. Rondelli, *Biomater.* 17 (1996) 2003.
- [210] K. Mukherjee, S.P. Moulik, *Langmuir*, 9 (1993) 1727.
- [211] C.D. Wagner (1979) *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Parkin-Elmer Corporation, Minnesota.
- [212] D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, J. de Vries, H.J. Busscher, D.R.A. Uges, J.R. van Horn, *Biomater.* 19 (1998) 761-769.
- [213] X. Cheng, X. Yu, B. Li, L. Yan, Z. Xing, J. Li, *Mater. Sci. Eng. B*, 178 (2013) 425-430.
- [214] Y.W. Gu, B.Y. Tay, C.S. Lim, M.S. Yong, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 2038-2049.
- [215] J.P. Espinosa, A. Fernández, A.R. González-Elipe, *Surf. Sci.* 295 (1993) 402-410.
- [216] J. Liu, D. Yang, F. Shi, Y. Cai, *Thin Solid Films* 429 (2003) 225-230.
- [217] G. Many (2015) *Surface properties and characterization of metallic biomaterials*. En W. Cue (Ed.) *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam.

- [218] Y. Arima, H. Iwata, *Biomater.* 28 (2007) 3074.
- [219] G. Mani, B. Chandrasekar, M.D. Feldman, D. Patel, M.C. Agrawal, J. *Biomed. Mater. Res. B* 90B (2009) 789.