

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Departamento de Ingeniería Química



Tesis de

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS SOBRE
MATERIALES BIOMÉDICOS.**

Ana Deisy Forero López

Bahía Blanca

Argentina

2019

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Departamento de Ingeniería Química



Tesis de

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS ANTICORROSIVOS SOBRE
MATERIALES BIOMÉDICOS.**

Ana Deisy Forero López

Bahía Blanca

Argentina

2019

PREFACIO

Esta Tesis es presentada como parte de los requisitos necesarios 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 alcanzar otro título en esta Universidad o en otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química, en el Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), durante el período comprendido entre mayo de 2015 y diciembre de 2018, bajo la dirección la Dra. Silvana Beatriz Saidman y la codirección de la Dra. Ivana Leticia Lehr.

Ana Deisy Forero López



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 codirectora la Dra. Ivana Leticia Lehr y a mi directora la Dra. Silvana B. Saidman por haberme dirigido en este trabajo de Tesis con absoluta dedicación.

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 haberme brindado la posibilidad de realizar el presente trabajo a través de su apoyo institucional y económico.

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

A todos mis compañeros del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), en especial a Paula, por la buena predisposición y por el apoyo profesional que me han brindado.

1 de Febrero de 2019

Departamento de Ingeniería Química

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

RESUMEN

Las aleaciones de magnesio son materiales prometedores para su empleo en aplicaciones biomédicas debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad y a sus excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, estos materiales presentan una baja resistencia a la corrosión en medio fisiológico, lo que limita su empleo para futuras aplicaciones. El objetivo de este trabajo de Tesis fue estudiar la síntesis electroquímica y química de recubrimientos biocompatibles que incrementen la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio AZ91D y que posean propiedades bactericidas.

En primer lugar, se realizó la anodización a bajos potenciales de la aleación de magnesio AZ91D en una solución que contenía molibdato, ya que este ion es un efectivo inhibidor de la corrosión. Las películas obtenidas se caracterizaron mediante técnicas de análisis de superficie y electroquímicas. Las películas están compuestas principalmente por óxidos e hidróxidos de magnesio y óxidos de molibdeno. La resistencia a la corrosión del sustrato en solución de Ringer aumentó significativamente con este tratamiento debido a la presencia de especies de molibdeno en la película formada.

Por otra parte, se estudió la electrosíntesis de películas de polipirrol (PPy) sobre la aleación de Mg AZ91D empleando una solución electrolítica que contenía salicilato de sodio (NaSa) y pirrol (Py). Se evaluó la influencia de distintas variables intervinientes en el proceso de polimerización (concentración de NaSa, concentración de Py, pH de la solución electrolítica, potencial y tiempo de electropolimerización), tanto sobre la morfología de las películas obtenidas como sobre su performance anticorrosiva en solución de Ringer. La estructura granular típica del polímero se observó cuando la película se obtuvo de manera potencioestática empleando bajas concentraciones de NaSa. Sin embargo, cuando se realizó la electropolimerización del Py a partir de una solución que contenía altas concentraciones de NaSa, se obtuvo una película de PPy con morfología microtubular. La película de PPy con morfología globular presentó un

mejor comportamiento anticorrosivo que aquella con morfología microtubular debido a que su estructura es más compacta.

Con el objetivo de incrementar la resistencia a la corrosión de esta aleación recubierta con PPy se sintetizaron bicapas. Se generó una película anodizada como capa interna y sobre ésta se electrosintetizó un recubrimiento de PPy de morfología microtubular. Asimismo, sobre la misma película interna se electrosintetizó otro recubrimiento de PPy pero de morfología globular. Posteriormente, las bicapas obtenidas fueron modificadas mediante la incorporación de especies de plata. Estos recubrimientos dobles modificados con especies de Ag presentaron actividad antibacteriana frente a la bacteria Gram negativa *Escherichia Coli*. Al evaluar la estabilidad de ambas bicapas modificadas con Ag en solución de Ringer, los resultados indicaron que la bicapa con morfología microtubular es más estable para tiempos prolongados de inmersión.

Por último, se generó una película de quitosano sobre la aleación AZ91D previamente anodizada a bajos potenciales en una solución que contenía molibdato. La bicapa disminuyó la velocidad de corrosión del sustrato en solución de Ringer. Además, este recubrimiento doble se modificó incorporando especies de Ag en condiciones alcalinas. La bicapa modificada presentó también actividad antibacteriana frente a la bacteria *E. Coli*.

Abstract

Magnesium alloys are promising materials to be used in biomedical applications due to their biodegradability, biocompatibility and their excellent mechanical properties. However, these materials have a low resistance to corrosion in physiological environment, which limits their use for future applications. The aim of this thesis was to study the electrochemical and chemical synthesis of biocompatible coatings that increase both the corrosion resistance of the magnesium alloy AZ91D and have antibacterial properties.

Firstly, the alloy was anodized at low potentials in a solution containing molybdate, since this ion is an effective inhibitor of corrosion. The obtained films were characterized by surface analysis and electrochemical techniques. The films were mainly composed of magnesium oxides and hydroxides, and molybdenum oxides. The corrosion resistance of the substrate in Ringer solution increased significantly after the treatment due to the presence of molybdenum species in the formed film.

On the other hand, the electrosynthesis of polypyrrole (PPy) films on the AZ91D Mg alloy in an electrolytic solution containing sodium salicylate (NaSa) and pyrrole (Py) was studied. The influence of different intervening variables in the polymerization process (NaSa concentration, Py concentration, pH of the electrolytic solution, potential and time of electropolymerization) on both morphology and anticorrosive properties of the obtained films was evaluated. The typical granular structure of the polymer was observed when the film was obtained under potentiostatic conditions using low concentrations of NaSa. However, when the electropolymerization of Py was carried out in a solution containing high concentrations of NaSa, a PPy film with a microtubular morphology was obtained. The PPy film with globular morphology showed a better anticorrosive behavior due to its more compact structure.

In order to improve the corrosion resistance of the AZ91D alloy coated with PPy, a bilayer was synthesized. The inner layer was formed by anodization on the substrate and on this layer, a PPy coating with a microtubular morphology was deposited. Additionally, a coating of PPy with a globular morphology was electrosynthesized on the internal film. Subsequently, the obtained bilayers were modified by the incorporation of silver species. The double coatings modified with Ag species showed antibacterial activity against the Gram negative bacteria *Escherichia Coli*. The stability of both bilayers modified with Ag in Ringer solution was evaluated and the results indicated that the bilayer with microtubular morphology is more stable for long immersion times.

Finally, a chitosan film was generated on a previously anodized AZ91D in a solution containing molybdate. The bilayer decreased the corrosion rate of the substrate in Ringer solution. In addition, this double coating was modified incorporating Ag species in alkaline conditions. The modified bilayer also exhibited antibacterial activity against *E. Coli* bacteria.

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

- ◇ Anodisation of AZ91D magnesium alloy in molybdate solution for corrosion protection. A.D. Forero López, I.L. Lehr, S.B. Saidman. *Journal of Alloys and Compounds* (ISSN: 0925-8388. Elsevier). 702 (2017) 338 – 345.
- ◇ Improvement in the corrosion protection and bactericidal properties of AZ91D magnesium alloy coated with a microstructured polypyrrole film. A.D. Forero López, I.L. Lehr, L.I. Brugnoni, S.B. Saidman. *Journal of Magnesium and Alloys* (ISSN: 2213-9567. Elsevier). 6 (2018) 15 – 22.
- ◇ Electroformation of coatings modified with silver on magnesium alloys for biomedical applications. A.P. Loperena, A.D. Forero López, L.I. Brugnoni, I.L. Lehr, S.B. Saidman. *Portugaliae Electrochimica Acta*. En revision.
- ◇ Corrosion protection of AZ91D magnesium alloy by a duplex coating. A.D. Forero López, I.L. Lehr, L.I. Brugnoni, S.B. Saidman. En redacción.

ÍNDICE

Introducción y objetivos	i
Capítulo I: Introducción	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Aleaciones de magnesio.....	1
1.3 Aplicaciones biomédicas de las aleaciones de magnesio.....	2
1.4 Corrosión electroquímica de las aleaciones de magnesio	4
1.5 Protección contra la corrosión del magnesio y sus aleaciones	9
1.5.1 Generalidades	9
1.6 Anodizado	11
1.7 Polímeros conductores (PC).....	13
1.7.1 Dopado de los polímeros conductores.....	15
1.7.2 Síntesis de los polímeros conductores.....	16
1.7.3 Propiedades de los PC	17
1.7.4 Aplicaciones	18
1.8 Polipirrol	18
1.8.1 Mecanismo de polimerización electroquímica del Py	19
1.8.2 Películas de polipirrol electrodepositadas sobre aleaciones de Magnesio.....	22
1.8.3 Modificación de películas de PPy	24
1.9 Biopolímeros	25
1.9.1 Quitosano	26
1.9.1.1 Desacetilación de la quitina.....	26
1.9.2 Aplicaciones del quitosano	28
1.9.2.1 Películas inhibidoras de la corrosión	29
Capítulo II: Procedimiento experimental	
2.1 Introducción.....	32
2.2 Cronoamperometría	32
2.3 Técnicas electroquímicas empleadas en estudios de corrosión.....	33
2.3.1 Potencial de circuito abierto (PCA)	33
2.3.2 Polarización potenciodinámica.....	34
2.3.3 Polarización potenciodinámica para aplicar el método de extrapolación de Tafel	35
2.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	36

2.3.5 Equipamiento y condiciones de trabajo.....	37
2.4 Técnicas empleadas para el análisis de superficie	39
2.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	39
2.4.2 Espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X (EDX)	40
2.4.3 Difracción de rayos X (XRD).....	40
2.4.4 Espectroscopia infrarroja (IR)	41
2.4.5 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	41
2.4.6 Equipamiento y condiciones de trabajo correspondientes al análisis de superficies	42
2.5 Técnicas empleadas para análisis de las soluciones electrolíticas	43
2.5.1 Espectroscopia de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	43
2.5.2 Espectroscopia de absorción atómica (EAA)	43
2.5.3 Equipamiento y condiciones de trabajo correspondientes al análisis de soluciones electrolíticas	44
2.5.4 Equipamiento para medir la adherencia y la conductividad eléctrica de los recubrimientos.....	44
2.6 Preparación de los electrodos	45
2.7 Caracterización de la aleación de magnesio AZ91D.....	46
2.8 Materiales, reactivos y soluciones electrolíticas.....	48
2.8.1 Destilación del pirrol	49
2.8.2 Celda electroquímica	50
2.9 Condiciones de formación de los recubrimientos poliméricos.....	51
2.9.1 Condiciones para la electropolimerización	51
2.9.2 Condiciones para la formación de la película de quitosano.....	52
2.10 Estudio de la actividad bactericida.....	54

Capítulo III: Anodización de la aleación de magnesio AZ91D en soluciones de molibdato

3.1 Introducción.....	56
3.2 Resultados	57
3.2.1 Evaluación del efecto inhibitor del molibdato	57
3.2.2 Generación de películas mediante el proceso de anodizado	58
3.2.3 Caracterización de las películas RMo	60
3.2.3.1 Análisis SEM/EDX	62
3.2.3.2 Difracción de rayos X.....	62
3.2.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).....	62
3.2.3.4 Fuerza de adherencia de las películas RMo	65
3.2.4 Propiedades Anticorrosivas de la película RMo	66
3.3 Modificación de la película RMo con especies de Ag	73
3.3.1 Película RMo-Ag.....	78
3.3.2 Propiedades anticorrosivas de las películas RMo-Ag	76

3.3.3 Propiedades bactericidas de la película RMo-Ag	78
3.4 Resumen	79

Capítulo IV: Película de polipirrol electrosintetizada sobre la aleación de magnesio AZ91D en presencia de salicilato

4.1 Introducción	80
4.2 Resultados	81
4.2.1 Efecto pasivante del salicilato de sodio	81
4.2.2 Electrodeposición de películas de PPy a partir de una solución con alta concentración de salicilato	82
4.2.3 Caracterización de las películas de PPy formadas a partir de una solución con alta concentración de salicilato	83
4.2.4 Electrodeposición de películas de PPy a partir de una solución con baja concentración de salicilato	90
4.2.5 Fuerza de adherencia de las películas de PPy	93
4.2.6 Propiedades anticorrosivas de las películas PPy _{0,25} y PPy _{0,50}	93
4.3 Resumen	99

Capítulo V: Electrosíntesis de un recubrimiento doble sobre la aleación de magnesio AZ91D

5.1 Introducción	101
5.2 Resultados	102
5.2.1 Recubrimiento de polipirrol electrodepositado sobre la aleación AZ91D anodizada previamente	102
5.2.2 Propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble	105
5.3 Modificación de los recubrimientos dobles con Ag	109
5.3.1 Propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble modificado con Ag	114
5.3.2 Actividad antibacteriana de las películas de PPy modificadas	117
5.4 Resumen	118

Capítulo VI: Electrodeposición de películas de PPy con morfología globular sobre la aleación de magnesio AZ91D previamente anodizada

6.1 Introducción	120
6.2 Resultados	121
6.2.1 Electroformación de la bicapa sobre el sustrato AZ91D	121
6.2.2 Propiedades anticorrosivas de la bicapa RMo/PPy _{0,25}	123
6.2.3 Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)	128
6.2.4 Modificación de la bicapa con especies de Ag	133
6.2.4.1 Evaluación de la protección frente a la corrosión de la bicapa	

modificada con Ag	135
6.2.4.2 Propiedades antimicrobianas del recubrimiento bicapa RMO/PPy _{0,25} -Ag	139
6.3 Resumen	140

Capítulo VII: Obtención y caracterización electroquímica de un recubrimiento de quitosano sobre la aleación AZ91D previamente anodizada

7.1 Introducción	142
7.2 Resultados	143
7.2.1 Formación de la bicapa sobre el sustrato AZ91D	147
7.2.2 Propiedades antimicrobianas de la bicapa RMO/Q ₂₀₀	154
7.3 Modificación de los recubrimientos dobles con Ag	155
7.4 Resumen	158

Capítulo VIII: Conclusiones y perspectivas

Conclusiones.....	160
Referencias.....	165

INTRODUCCIÓN

Entre las diversas aplicaciones que tienen las aleaciones de magnesio se destaca la posibilidad de ser utilizadas como implante biodegradable en tejido duro debido a que se degradan naturalmente en ambiente fisiológico¹. Sin embargo, estos materiales presentan una baja resistencia a la corrosión en condiciones fisiológicas^{1,2}. Con el objetivo de disminuir su velocidad de degradación se han empleado distintos tratamientos superficiales tales como recubrimientos de conversión química, películas generadas mediante el proceso de anodizado, recubrimientos formados por deposición electroforética a partir de suspensiones sol-gel y películas poliméricas generadas química o electroquímicamente^{1,3,4}. Entre estas técnicas de tratamiento superficial, la anodización se destaca debido a que las películas formadas mediante este proceso normalmente son adherentes y estables en medios corrosivos⁴. Además, estas películas pueden usarse para mejorar la adherencia de recubrimientos orgánicos, tales como polímeros conductores y biopolímeros de origen natural^{4,5}.

Por otro lado, los polímeros conductores (PC) o también conocidos como metales sintéticos, son materiales que tienen la capacidad de conducir la electricidad debido a la incorporación de elementos químicos o impurezas (dopado) que alteran la distribución de carga del esqueleto polimérico⁵⁻⁷. El dopado de los PC les otorga propiedades eléctricas, electrocrómicas, redox y mecánicas, convirtiéndolos en materiales apropiados para la fabricación de una amplia gama de dispositivos ópticos, electrónicos, biomédicos, entre otros⁵⁻⁸. El polipirrol (PPy) es uno de los PC más extensamente estudiados debido a que presenta una buena conductividad eléctrica, estabilidad térmica y biocompatibilidad⁹⁻¹². El PPy puede sintetizarse mediante polimerización electroquímica a un potencial de oxidación relativamente bajo. Además, su síntesis se puede realizar con relativa facilidad a partir de soluciones acuosas y de solventes

orgánicos¹². Este polímero es usado en numerosas aplicaciones tales como biosensores, ingeniería en tejidos neurales, recubrimientos anticorrosivos y en sistemas de administración de fármacos¹².

Por otra parte, los biopolímeros de origen natural son materiales utilizados ampliamente en aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad, baja toxicidad y su capacidad para adsorber moléculas bioactivas¹³. Entre los biopolímeros de mayor estudio para aplicaciones biomédicas se encuentra el quitosano. Este polisacárido catiónico se obtiene a partir de la desacetilación parcial o total de la quitina. El quitosano es un material que presenta interesantes propiedades fisicoquímicas, estructurales y funcionales, que lo convierte en un candidato prometedor como recubrimiento debido a su carácter filmogénico, capacidad de adherirse a una superficie metálica, actividad antimicrobiana y capacidad para formar complejos^{13,14}.

En este trabajo de Tesis Doctoral se investigó la síntesis de distintos recubrimientos:

- I. Generación de una película mediante un proceso de anodizado de la aleación de Mg AZ91D en una solución que contiene Na_2MoO_4 .
- II. Formación de películas de PPy de manera potencioestática sobre la aleación desnuda a partir de una solución que contiene NaSa.
- III. Generación de películas de PPy sobre el sustrato previamente anodizado a bajos potenciales en una solución que contiene Na_2MoO_4 .
- IV. Generación de una película de quitosano sobre el sustrato previamente anodizado.

En todos los casos se evaluó el grado de protección que otorgan estos recubrimientos al sustrato en solución de Ringer. Además, estos recubrimientos biocompatibles se modificaron mediante la incorporación de especies de Ag y se evaluaron sus propiedades antibacterianas frente a la bacteria Gram negativa (-) *Escherichia Coli*.

SÍMBOLOS

C: capacitancia [$\mu\text{F cm}^{-2}$].

E: potencial [V].

i: densidad de corriente [$\mu\text{A cm}^{-2}$ o mA cm^{-2}].

I: intensidad de corriente [μA o mA o A].

R_{ct} : resistencia a la transferencia de carga [$\Omega \text{ cm}^2$].

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

t: tiempo [s, min, h].

v: velocidad de barrido [mV s^{-1} o V s^{-1}].

Z' : parte real de la impedancia [$\Omega \text{ cm}^2$].

Z'' : parte imaginaria de la impedancia [$\Omega \text{ cm}^2$].

ABREVIATURAS

Ag/AgCl: electrodo de plata/cloruro de plata

CE: contraelectrodo.

ENH: electrodo normal de hidrógeno

CPE: elemento de fase constante.

EDX: energía dispersiva de rayos X.

EIE: espectroscopia de impedancia electroquímica.

ER: electrodo de referencia.

ET: electrodo de trabajo.

PCA: potencial de circuito abierto.

PC: polímeros conductores.

PPy: polipirrol.

Sa: salicilato

NaSa: salicilato de sodio

SEM: microscopía electrónica de barrido

CEE: circuito eléctrico equivalente

Q: quitosano

GD: grado de desacetilación



Capítulo I

Introducción



Capítulo I

Introducción

1.1 Introducción

Los biomateriales metálicos desempeñan un papel esencial en aplicaciones biomédicas ya que ayudan a reparar o reemplazar el tejido óseo que se ha lesionado o enfermado. Estos materiales son más adecuados para soportar cargas en comparación con otros materiales tales como los cerámicos y los polímeros, debido a que presentan alta resistencia mecánica y resistencia a la fractura. Entre los materiales metálicos más empleados en la actualidad en el campo de la biomedicina se encuentran el acero inoxidable, aleaciones de Co y aleaciones de Ti¹⁵. Otros materiales metálicos que se han tenido en cuenta como una alternativa prometedora para su empleo en este campo es el magnesio y sus aleaciones debido a sus propiedades mecánicas, biocompatibilidad y biodegradabilidad. Por ser relevantes para esta Tesis, se explicarán las propiedades de las aleaciones de magnesio.

1.2 Aleaciones de magnesio

El magnesio (Mg) puro tiene baja resistencia mecánica y plasticidad debido a su estructura cristalina hexagonal compacta (HCP), la cual presenta pocos planos de deslizamiento en su red cristalina. Sin embargo, su diámetro atómico permite la solubilidad sólida de una amplia gama de elementos que ayudan a mejorar las propiedades mecánicas. Entre los elementos aleantes más utilizados se encuentran el aluminio, el zinc, el manganeso y en menor proporción los elementos de tierras raras^{16,17}.

Las aleaciones de Mg más empleadas en el campo de la ingeniería biomédica son las constituidas por aluminio y zinc debido a que presentan una combinación óptima de resistencia mecánica, tamaño de grano, ductilidad, y, además, mejor resistencia a la corrosión en comparación con otras aleaciones de Mg^{18,19}. El aluminio como elemento aleante mejora la resistencia mecánica, la dureza y aumenta la resistencia a la corrosión. Este elemento se disuelve parcialmente en Mg, aunque, si se supera el límite de solubilidad precipita como una fase secundaria llamada fase β ($Mg_{17}Al_{12}$) a lo largo de los límites del grano²⁰⁻²². Se debe tener en cuenta que, para aplicaciones biomédicas, la cantidad de Al liberado de las aleaciones de Mg debe ser cuidadosamente controlada. Una alta concentración de Al puede provocar afecciones en el sistema nervioso y está relacionada con la enfermedad de Alzheimer cuando se encuentra en cantidades elevadas en el cerebro^{18,19,23}. Por otra parte, la presencia de zinc en algunas aleaciones contribuye a disminuir el tamaño de grano, aumentar el límite de plasticidad y mejorar la resistencia a la tracción^{24,25}. Asimismo, cuando el manganeso es utilizado como elemento aleante, ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión, mientras que los elementos de tierras raras se agregan para mejorar la resistencia a la fluencia a temperaturas elevadas^{25,26}.

Las aleaciones de magnesio se clasifican de acuerdo a su forma de fabricación y tienen subdivisiones indicando los elementos aleantes mayoritarios que la componen. Esta subdivisión se hace de acuerdo a la norma ASTM (American Society for Testing Materials). Cada aleación está denominada con letras que indican los principales elementos que la componen, seguido por un número que informa el contenido porcentual en peso de estos elementos aleantes. Por ejemplo, la aleación de magnesio AZ91D tiene un contenido nominal de aluminio y zinc

próximos al 9% y 1%, respectivamente. Mientras que la tercera letra indica el proceso de fabricación, en este caso la letra D indica que la aleación se obtuvo mediante fundición a presión.

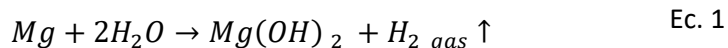
1.3 Aplicaciones biomédicas de las aleaciones de magnesio

Las aleaciones de base Mg son materiales con un gran atractivo en el campo biomédico y ortopédico debido a sus propiedades físicas y a su excelente biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad^{24,27,28}. Por esta razón, estas aleaciones podrían utilizarse como dispositivos de implante óseo, endoprótesis o stents, tornillos y alambres, entre otros²⁸. Esto se debe a que, a diferencia de otros metales empleados en la fabricación de implantes, el magnesio es reabsorbido por el cuerpo una vez que el implante se ha degradado. De esta manera, presenta una gran ventaja, ya que elimina la necesidad de una segunda cirugía para retirar el implante una vez que el tejido ha sanado. En cambio, los implantes de materiales metálicos convencionales con el tiempo pueden generar productos de corrosión o desgaste, llegando a ser potencialmente tóxicos y dañinos para el paciente^{28,29}. En cuanto a sus propiedades mecánicas, los dispositivos quirúrgicos fabricados con aleaciones de magnesio presentan una serie de ventajas frente a otros materiales empleados en aplicaciones ortopédicas, tales como su módulo elástico próximo al del hueso e inferior al del acero inoxidable, titanio y polímeros convencionales. Además, estas aleaciones presentan una mayor resistencia a la compresión^{25,30}, como así también una mayor tenacidad a la fractura en comparación con otros biomateriales cerámicos tal como la hidroxiapatita artificial^{28,31}.

1.4 Corrosión electroquímica de las aleaciones de magnesio

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones de magnesio tienen una serie de ventajas frente a otros materiales metálicos para implantes biomédicos que pueden ser tóxicos o dañinos para el paciente. Sin embargo, el principal inconveniente de estas aleaciones es que presentan una baja resistencia a la corrosión en medio fisiológico, lo que limita su utilización en aplicaciones biomédicas ya que se degradan antes de que el hueso pueda repararse^{24,28,30-34}. El Mg y sus aleaciones presentan corrosión generalizada y localizada o ambas^{24,34}.

El Mg se caracteriza por tener un potencial estándar de reducción muy negativo con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH), - 2,37 V vs ENH, razón por la cual tiene un comportamiento anódico con respecto a la mayoría de los metales^{24,28,35-37}. Sin embargo, en soluciones acuosas presenta un potencial de aproximadamente - 1,50 V vs ENH, debido a la formación de una película de Mg(OH)₂ sobre la superficie del material metálico, la cual es parcialmente protectora^{24,35-37}. De acuerdo con algunos autores, la película puede estar constituida inicialmente por MgO y posteriormente transformarse en Mg(OH)₂ dependiendo del potencial del electrodo y del pH de la solución corrosiva³³⁻³⁹. La reacción electroquímica global que se produce sobre las aleaciones de magnesio en solución acuosa es^{38,39}:



Así, el proceso de disolución de las aleaciones de Mg en medio fisiológico implica reacciones electroquímicas en la interfase metal/electrolito, las cuales producen gas H₂, óxidos e hidróxidos de magnesio^{24,34,38}. En el caso de un implante metálico en contacto con el fluido corporal los productos de corrosión generados

pueden ser absorbidos o excretados en la orina³⁶. No obstante, una producción excesiva de H_2 , puede generar abultamientos y necrosis del tejido circundante al implante^{24,36,37}.

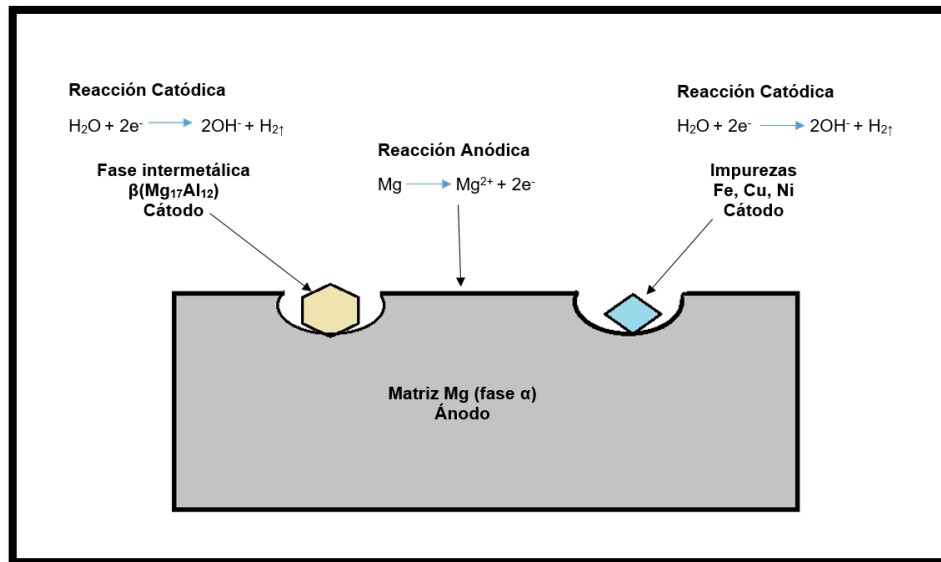
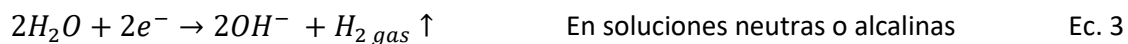


Figura 1.1. Representación esquemática del proceso de corrosión galvánica de las aleaciones de Mg⁴¹.

Por otro lado, la concentración de elementos aleantes o impurezas influye tanto en el tipo como en la velocidad de corrosión de las aleaciones de magnesio, tal como es el caso de las aleaciones que pertenecen al sistema Mg-Al. Como se mencionó anteriormente, de acuerdo a la cantidad de Al que se adiciona a la matriz de Mg se favorece la formación de fases secundarias o compuestos intermetálicos que, en este tipo de aleaciones, suelen ser más nobles que la matriz de Mg^{39,40}. Por ejemplo, la aleación de magnesio AZ91D está compuesta por dos fases, una fase α -Mg y una fase β intermetálica ($Mg_{17}Al_{12}$). La matriz α -Mg tiene un potencial electroquímico menos noble que la fase β intermetálica. Por esta razón, la fase α -Mg se comporta como zona anódica mientras que la fase β actúa como zona catódica acelerando la corrosión generalizada de la matriz α -Mg⁴¹. Por otra parte, la

presencia de pequeñas impurezas tales como Fe, Ni o Cu en este tipo de aleaciones influye negativamente en su resistencia a la corrosión debido a la posible formación de sitios catódicos. El límite de tolerancia de estos elementos depende de la composición de la aleación y del método de fabricación. En el caso de la AZ91D, los límites máximos de Fe, Ni y Cu son 0,004, 0,001 y 0,015%, respectivamente⁴⁰. En este sentido, la corrosión galvánica entre la matriz α -Mg y las fases intermetálicas o impurezas (Fig. 1.1) es el principal inconveniente para el empleo de las aleaciones de Mg^{24,28,35-37}. Dado que, como ya se mencionó, el Mg se comporta como ánodo con respecto a la mayoría de los metales, también tiende a sufrir corrosión galvánica al estar en contacto con otros materiales metálicos en presencia de un medio electrolítico. Otros factores que también influyen en la velocidad de corrosión de las aleaciones de Mg son la temperatura, el pH y la naturaleza y concentración de iones que componen la solución fisiológica^{24,34}.

Una vez que el Mg está en contacto con un medio corrosivo, éste se oxida para formar el catión Mg^{2+} (Ec. 2). Los electrones generados se consumen en la reducción del agua correspondiente a la reacción catódica (Ec. 3). Dichas reacciones ocurren sobre toda la superficie de la aleación, donde se forman pares galvánicos debido a diferencias en el potencial electroquímico entre la matriz α -Mg (ánodo) y las fases intermetálicas (cátodo) por lo que conducen a la disolución del sustrato. La reducción del agua genera iones OH^- que aumentan el pH, lo cual favorece la precipitación de $Mg(OH)_2$ (Ec. 5)^{24,34,37}. Cuando este producto cubre toda la superficie, puede actuar como una capa pasiva que impide la migración de iones corrosivos. Sin embargo, esta película es ligeramente soluble y susceptible a la rotura, particularmente en presencia de iones cloruro en el medio fisiológico, que posteriormente conducen a la corrosión por picadura^{38,39} (Ec. 6 y Ec. 7).

Reacción anódicaReacciones catódicasFormación del precipitado sobre la superficie de la aleaciónEn presencia de iones clorurosReacción del $Mg(OH)_2$ 

Reacción del Mg sólido



Como se mencionó anteriormente, los materiales de base Mg presentan corrosión generalizada y localizada o ambas, dependiendo de la composición de la aleación (concentración de elementos aleantes, impurezas), y de la microestructura (fases) y del medio corrosivo. Una forma de corrosión localizada es la corrosión por picado la cual se asocia con la ruptura de la película pasiva en un medio agresivo^{24,41,43}. La corrosión por picado es una de las más severas en comparación con otras formas de corrosión, ya que las picaduras en la superficie del sustrato son difíciles de detectar debido a la presencia de productos de corrosión que cubren la

boca de las mismas. Asimismo, el área de la boca generalmente es muy pequeña pero la profundidad de la picadura puede ser considerable. Así, el daño producido por esta forma de corrosión puede ser severo. Algunos autores informan que el proceso de nucleación de las picaduras se origina en la fase α -Mg y que el acoplamiento galvánico existente entre la matriz y las impurezas intermetálicas que componen la microestructura de la aleación contribuyen a potenciar este tipo de corrosión^{24,41-44}. En la Fig. 1.2 se presenta un modelo del mecanismo de corrosión por picado en un material de base Mg en solución fisiológica. Como se mencionó anteriormente, la ruptura de la película pasiva en un medio corrosivo, está asociada al inicio de la corrosión por picado. En la parte inferior de la picadura (zona anódica) se produce la oxidación del Mg, mientras que en las zonas catódicas (fases intermetálicas o impurezas) tiene lugar la reducción catódica del agua, lo que conlleva a un aumento del pH en el interior de la picadura. Este incremento del pH genera precipitados de $Mg(OH)_2$ tanto en el fondo de la picadura como en la superficie de la muestra. Simultáneamente, los iones cloruro presentes en el medio fisiológico reaccionan tanto con la matriz α -Mg como con el $Mg(OH)_2$ generando $MgCl_2$. Estas reacciones contribuyen al desarrollo de picaduras sobre toda la superficie del sustrato.

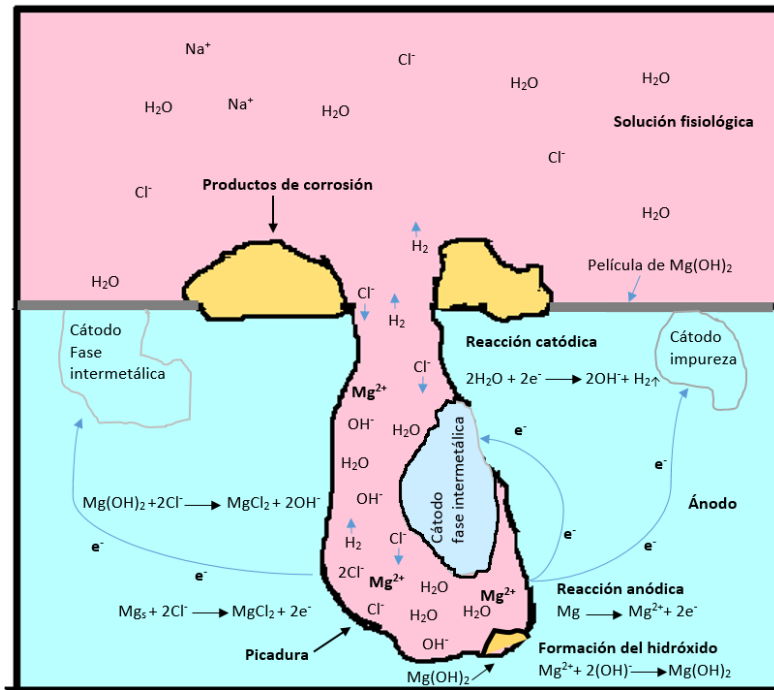


Figura 1.2. Representación esquemática del proceso de corrosión por picado en un material de base Mg en solución fisiológica.

1.5. Protección contra la corrosión del magnesio y sus aleaciones

1.5.1 Generalidades

En las últimas décadas se han utilizado varias técnicas que permiten la modificación superficial o la formación de recubrimientos biocompatibles que tienen como objetivo disminuir la velocidad de corrosión y aumentar la biocompatibilidad de estas aleaciones^{1,45}. Para que un recubrimiento sea eficaz en reducir la velocidad de corrosión del metal debe presentar una serie de características o propiedades tales como ser uniforme y no tener imperfecciones (poros, grietas o fisuras). Debe tener también buena adherencia al sustrato. Como se mencionó anteriormente, al exponer el Mg al aire o a un ambiente acuoso se forma sobre su superficie una

película de óxidos/hidróxidos del metal, lo que podría tener un efecto perjudicial sobre la capacidad del recubrimiento de adherirse a la superficie⁴¹. Además, los recubrimientos pueden actuar como una barrera física entre el metal y el entorno^{1,46-48}. En algunos casos el recubrimiento puede presentar capacidad de autoreparación¹. La capacidad de autoreparación de un recubrimiento se basa en su habilidad para reparar cualquier posible defecto o daño debido al desgaste mecánico o a un ataque químico⁴⁹. Entre los recubrimientos que tienen la habilidad de autoreparación, se encuentran los de conversión de base cromatos, estannatos, vanadatos, molibdatos, entre otros. Esta capacidad también se presenta en películas de polímeros conductores y recubrimientos sol-gel⁵⁰. En el caso de los polímeros conductores, la habilidad de autoreparación depende de las características del ion dopante y de la capacidad del polímero para reducirse. Cuando la corrosión se manifiesta en el sustrato debido al ingreso de los iones corrosivos a través de los defectos, poros o áreas dañadas del recubrimiento polimérico, este se reduce y el metal se oxida regenerándose el óxido pasivante. Simultáneamente si los aniones dopantes que se liberan son inhibidores de la corrosión pueden formarse un complejo metal-dopante insoluble, óxidos e hidróxidos del metal⁵¹. Estos complejos, óxidos e hidróxidos pueden bloquear las áreas defectuosas o dañadas de la película o generar una barrera física, evitando así el avance del ataque corrosivo⁵¹⁻⁵³.

Entre las técnicas más empleadas para la formación de películas sobre estos materiales biomédicos se pueden mencionar la anodización del sustrato, deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel, recubrimientos de conversión formados por procesos químicos o electroquímicos, deposición de películas compuestas por biopolímeros, electrodeposición de polímeros conductores

biocompatibles, entre otros¹. Considerando la temática de esta Tesis, se presentarán con más detalle los recubrimientos formados mediante el proceso de anodizado, películas de polímeros conductores (PC) y biopolímeros.

1.6. Anodizado

La anodización es un proceso electroquímico que permite generar una película compuesta por óxidos en la superficie de un material metálico inmerso en un medio electrolítico empleando una fuente externa^{4,41,54-56}. Los óxidos que componen esta película generalmente no son conductores eléctricos y sólo cuando el espesor de la película es muy pequeño pueden alcanzar una conductividad significativa⁵⁸. Además, el recubrimiento generado mediante el proceso de anodizado normalmente es adherente y estable en medios corrosivos^{2,29,56,58,59}. La velocidad de corrosión del sustrato es dependiente del espesor, composición y microestructura de la película anodizada, parámetros que a su vez están directamente relacionados con el voltaje o corriente aplicados^{1,56,58,59}. Otro parámetro que también influye en las propiedades anticorrosivas de estas películas es el tipo y concentración del electrolito empleado durante el anodizado. Este parámetro interviene de manera crítica en la composición, textura y adherencia de la película^{24,41,59}. Entre las soluciones electrolíticas más empleadas en la anodización de las aleaciones de Mg se encuentran las que contienen oxisales tales como Na_2MoO_4 , Na_2SiO_3 , NaAlO_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Na_3PO_4 ^{2,59}, ya que las películas formadas en estos medios electrolíticos presentan excelentes propiedades anticorrosivas^{24,60,61}. Por otro lado, el tiempo de anodización también afecta en gran medida las propiedades anticorrosivas de las películas formadas⁵⁶.

Por otra parte, el molibdeno es un conocido inhibidor de la corrosión localizada cuando está presente como elemento aleante en el acero y en soluciones electrolíticas como Mo(VI)^{17,61,62}. Este elemento presenta baja toxicidad y alta estabilidad en el medio electrolítico^{63,64}. El Mo(VI) es una alternativa para reemplazar el uso de los cromatos como inhibidores de la corrosión debido a que el cromo(VI) presenta riesgos para la salud y el medio ambiente. Asimismo, el molibdato actúa como oxidante durante el proceso de conversión química, formando así una película pasiva sobre un sustrato metálico, tales como las aleaciones de Mg, Al, Zn o acero inoxidable¹⁷. Esta película pasiva dificulta la difusión de iones corrosivos como los Cl⁻ hacia la superficie del sustrato metálico, mejorando así su resistencia a la corrosión. Varios autores han reportado la formación de películas con propiedades anticorrosivas sobre aleaciones de Mg en soluciones que contenían sales de molibdato^{17,65-67}. En este sentido *Mu y col*⁶⁵ reportaron la formación de un recubrimiento de conversión sobre la aleación de magnesio AZ91 para diferentes tiempos de inmersión en soluciones que contenían Na₂MoO₄ y Ce(NO₃)₄. La película formada estaba constituida principalmente por óxidos de Mo(IV) y Mo(VI), óxidos/hidróxidos de Mg y óxidos de Ce(III) y Ce(IV). La morfología de la película y las propiedades anticorrosivas estaban estrechamente relacionadas con el tiempo de inmersión. Por otra parte, *Pezzato y col*⁶⁷ reportaron la formación de un recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ91 mediante la oxidación electrolítica con plasma (PEO) en una solución alcalina de Na₂SiO₃ con diferentes concentraciones de Na₂MoO₄. Los autores informaron que la concentración de Na₂MoO₄ en la solución influye tanto en la morfología como en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento⁶⁷.

Por otro lado, la incorporación de iones Mo(VI) en los recubrimientos permitiría que estas películas tengan la habilidad de autorepararse de manera similar a la reportada para los recubrimientos de cromo^{67,68}. El mecanismo de autoreparación de un recubrimiento que contiene cromo consiste en la formación de una película protectora de óxido en el área dañada de la película⁶⁸. Existen pocas referencias bibliográficas que mencionen la capacidad de autoreparación de los recubrimientos que contienen especies de Mo^{67,68}.

1.7 Polímeros conductores (PC)

Los polímeros conductores (PC) o también llamados metales sintéticos, son materiales orgánicos capaces de conducir la corriente eléctrica conservando las propiedades mecánicas de los polímeros convencionales^{69,70}. Algunos de estos materiales son atractivos para aplicaciones biomédicas debido a su biocompatibilidad, buena estabilidad térmica, morfología, conductividad eléctrica, y propiedades anticorrosivas⁶⁹⁻⁷¹. Los PC comenzaron a estudiarse en el año 1977, cuando H. Shirakawa, A. MacDiarmid y A. Heeger consiguieron aumentar la conductividad del poliacetileno (PA) mediante el dopaje con yodo, sintetizando el primer PC^{69,70}. Por este desarrollo en el año 2000 estos investigadores recibieron el premio Nobel de Química. A partir de ese momento, se desarrollaron varios tipos de PC tales como el polipirrol (PPy), polianilina (PANI), politiofeno (PT), poliacetileno (PA), polifluoreno, poli(p-fenileno etinileno), entre otros⁶⁹⁻⁷². Las estructuras de estos PC se muestran en la Fig. 1.3.

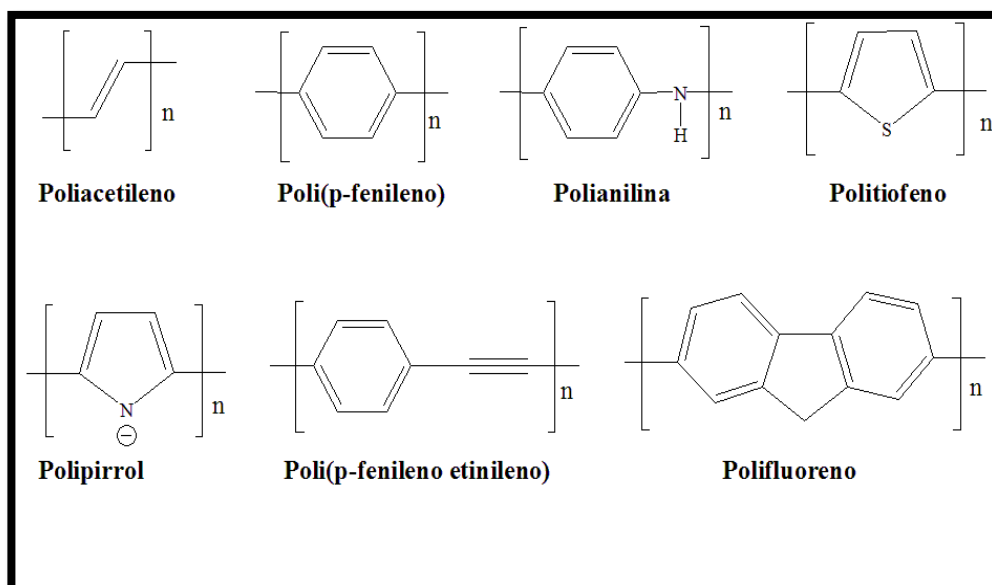


Figura 1.3. Estructura de algunos polímeros conductores.

Estos polímeros conjugados son estructuras orgánicas que presentan una distribución alterna de enlaces simples o tipo sigma (σ) y enlaces dobles (compuesto por un enlace (σ) y un enlace tipo (π)) a lo largo de su cadena hidrocarbonada, permitiendo una deslocalización de los electrones a lo largo de la matriz polimérica⁷⁵. Es importante mencionar que la estructura electrónica de los polímeros conjugados, así como su conductividad, están estrechamente relacionadas con la hibridación, la cual puede ser explicada con la teoría orbital molecular (TOM). Típicamente, los átomos de carbono que componen la estructura de estos polímeros conjugados tienen enlaces covalentes a través de los orbitales híbridos sp^2 (enlace σ). Además, los átomos de carbono también poseen un electrón de valencia en el orbital p_z , que es perpendicular al plano de los orbitales sp^2 . Los solapamientos entre estos orbitales atómicos (p_z) generan un orbital molecular enlazante de menor energía (HOMO) y uno antienlazante de mayor energía (LUMO). Al aumentar el número de átomos que se unen, se incrementa el número de orbitales moleculares formados y el promedio de la energía entre ellos disminuye. Los espacios energéticos

prohibidos entre los orbitales se hacen tan pequeños que dan lugar a la formación de bandas energéticas^{69,73,74}. La banda formada por los niveles ocupados de mayor energía recibe el nombre banda de valencia (HOMO) y la formada por los niveles energéticos no ocupados, se define como banda de conducción (LUMO). La diferencia entre estas bandas se conoce como *bandgap* o banda prohibida. El valor de esta banda prohibida depende de varios factores, tales como la alternancia de la longitud de enlace, planaridad y la presencia de unidades dadoras yceptoras de electrones (dopaje)^{69,74-76}. Sin embargo, la disponibilidad electrónica que presentan los polímeros conjugados no es suficiente para que estos materiales adquieran la propiedad de conducción eléctrica. La conductividad de los PC se debe a la incorporación de elementos químicos o impurezas (dopado).

1.7.1 Dopado de los polímeros conductores

Para que un polímero orgánico conjugado (estado neutro) pueda convertirse en conductor se le introducen agentes oxidantes o reductores que alteren la distribución de carga del polímero, siendo este proceso conocido como dopaje (Fig. 1.4)⁶⁹⁻⁷². Los PC pueden ser dopados de dos formas: i) un dopaje tipo p, donde se remueven electrones de la cadena polimérica conjugada y se incorpora un anión (contraión negativo) para mantener la electroneutralidad y, ii) un dopaje tipo n que consiste en ingresar electrones a la cadena polimérica conjugada y luego se produce la incorporación de un catión (contraión positivo) para mantener la electroneutralidad^{69,74,77,78}. Una vez dopado el PC, si el polímero es reducido nuevamente al estado neutro, el contraión abandona la matriz polimérica hacia el seno de la solución (dedopado). Durante este proceso puede intervenir más de un anión y también puede dar lugar a la incorporación o egreso de cationes⁶⁹.

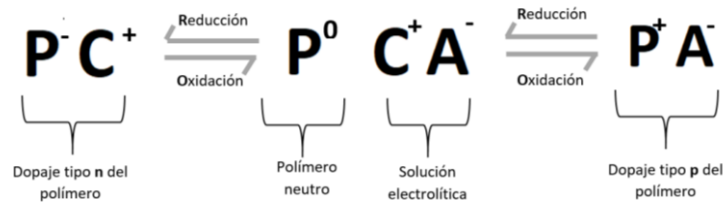


Figura 1.4. Esquema de la reacción de dopado y dedopado de un polímero conductor donde: P: polímero, A⁻ anión de la solución electrolítica, y C⁺: catión de la solución electrolítica.

Es importante mencionar que el dopado tipo p es el más utilizado en las investigaciones científicas y para la mayoría de las aplicaciones tecnológicas. La naturaleza del dopante afecta las propiedades electroquímicas y de conductividad, como así también las propiedades estructurales y físicas del polímero^{69,78}.

1.7.2 Síntesis de los polímeros conductores

Los PC pueden ser sintetizados tanto químicamente como electroquímicamente. La síntesis química consiste en disolver el monómero en un solvente y adicionar un oxidante químico relativamente fuerte, formándose un precipitado del polímero⁷⁸⁻⁸¹. Una gran cantidad de polímeros pueden ser sintetizados por esta técnica que utiliza agentes oxidantes como los iones férricos⁸², persulfato de amonio⁸³ y sulfato de cerio (IV)⁸⁴. La polimerización química se prefiere cuando se requiere una cantidad importante de polímero^{76,81}. Sin embargo, los polímeros sintetizados bajo este método son raramente utilizados en aplicaciones biomédicas debido a que se utilizan solventes y especies oxidantes que pueden resultar tóxicas para el cuerpo humano⁸⁰. La polimerización electroquímica es un procedimiento relativamente sencillo y es el más adecuado para la síntesis de películas delgadas y adherentes a una superficie metálica. La polimerización

electroquímica de un PC consiste en aplicar una densidad de corriente o un potencial anódico a un sustrato que se encuentra inmerso en una solución que contiene el monómero disuelto y el dopante, generando así una sal polimérica orgánica^{78,80,81,84}. La unidad monomérica se oxida formándose radicales que inician la polimerización. Luego, los oligómeros en crecimiento se vuelven insolubles y precipitan sobre el sustrato metálico y de esta manera la película del polímero comienza a formarse^{78,80,84,85}.

1.7.3 Propiedades de los PC

La utilización de los PC en una amplia gama de dispositivos ópticos, electrónicos, baterías, entre otros, se debe a que presentan excelentes propiedades eléctricas, redox, mecánicas, electrocromáticas, térmicas y físicas. Las propiedades físicas generales de los PC dependen del tamaño y longitud de las cadenas poliméricas; como así también de su peso molecular⁸⁶. Por otro lado, las propiedades redox, electrocromáticas, mecánicas y eléctricas dependen de: i) la naturaleza de los contraiones incorporados ii) la temperatura de la solución de polimerización, iii) el sistema solvente-electrolito empleado y iv) el método de polimerización utilizado. Si el método para la síntesis es electroquímico también influye el potencial y/o la corriente aplicados⁸⁴. Particularmente, las propiedades redox de los PC se conocen como la habilidad de estos materiales de pasar en forma reversible de un estado oxidado a un estado reducido (neutro). El proceso de oxidación implica el ingreso de contraiones desde la solución electrolítica hacia las cargas positivas del esqueleto polimérico para mantener la electroneutralidad. Durante el proceso de reducción del PC se transfieren electrones desde el electrodo hasta las cadenas poliméricas y el contraión abandona la matriz polimérica hacia el seno de la solución. Si el polímero se encuentra dopado con un anión pequeño

durante el proceso redox, este ion abandona la matriz polimérica reducida y se genera un intercambio mayoritariamente aniónico. En cambio, cuando el ion dopante es voluminoso y el PC se reduce, el anión puede quedar retenido en la matriz polimérica o ser liberado a una velocidad muy baja. Debido a esto, son los cationes presentes en la solución electrolítica los que ingresan a la matriz polimérica para compensar la carga^{69,74,76,86}.

1.7.4 Aplicaciones

Entre las aplicaciones tecnológicas más importantes de los PC se destacan los biosensores⁸⁷, sistemas liberadores de fármacos⁸⁸, nervios artificiales⁸⁹, sensores electroquímicos⁸³, dispositivos electrocromáticos⁸⁹, diodos orgánicos emisores de luz (OLED)⁹⁰ y recubrimientos inhibidores de la corrosión en metales⁹¹. Los polímeros más empleados para la protección contra la corrosión de diferentes sustratos metálicos son PPy, PANI, y PT⁹¹. Por ser relevantes en esta Tesis, se detallarán las propiedades del polipirrol.

1.8. Polipirrol

El PPy es uno de los PC más estudiados debido a su biocompatibilidad, buena estabilidad química, alta conductividad y preparación relativamente fácil. Este polímero es utilizado en una gran variedad de aplicaciones tales como recubrimientos anticorrosivos, desarrollo de sensores y biosensores, baterías recargables, supercondensadores, herramientas microquirúrgicas, entre otras⁹⁰. El PPy es un polímero heterocíclico sintetizado a partir de la oxidación del pirrol (Py). Este polímero es conductor en su estado oxidado y sus propiedades físicas y químicas dependen fuertemente del método y las condiciones de preparación, ya

sea mediante síntesis química o electroquímica, siendo esta última la más estudiada. Este PC se puede sintetizar fácilmente a temperatura ambiente en presencia de diferentes solventes, incluido el agua, y puede modificarse a través de la incorporación de moléculas bioactivas. Entre las propiedades más importantes que posee este material se encuentra su alta conductividad eléctrica, alcanzando valores cercanos a 160 S/cm^{75} .

1.8.1 Mecanismo de polimerización electroquímica del Py

Existen varios mecanismos para la electropolimerización del pirrol (Py), entre ellos se destaca el propuesto por *Sadki y col.*⁹² en el año 200, que se basa en la versión originalmente propuesta por *Díaz y col.*⁹³. Este mecanismo consiste en varias etapas. En el primer paso del mecanismo se produce la oxidación del monómero en la superficie del electrodo generándose un catión radical el cual presenta diferentes formas de resonancia como se muestra en la Fig. 1.5(1). La estructura resonante en la posición 2 (ver Fig. 1.5(1)) presenta una mayor densidad de electrones no apareados en la posición α en comparación con las otras formas de resonancia. Por esta razón, el acoplamiento entre dos radicales forma un nuevo enlace en la posición α , originando un dicatión, el cual sufre una desprotonación y conduce a la formación de un dímero neutro, tal como se muestra en la Fig. 1.5(2). El tercer paso del mecanismo consiste en la oxidación del dímero a un catión radical dimérico tal como se muestra en la Fig. 1.5(3). Dado que el electrón desapareado está deslocalizado sobre los dos anillos, el potencial de oxidación del dímero es menor en comparación con el del monómero, por lo que el dímero tiene mayor tendencia a oxidarse. Además, el catión radical del dímero es menos reactivo que el monómero. El exceso de cationes radicales monoméricos en la superficie del electrodo asegura que el acople predominante sea a través de las posiciones α . La

reacción se produce entre la estructura resonante del dimero en la posición 5 (ver Fig. 1.5(3)) y el radical catión del monómero de la posición 2 (ver Fig. 1.5(1)) para formar un catión trimérico, que al desprotonarse conlleva a la formación de un trímero neutro tal como puede observarse en la Fig. 1.5(4). La electroxidación del trímero genera un radical catiónico trimérico, que tiene varias formas de resonancia (no presentadas aquí). Las posiciones α y β del trímero pueden participar de las reacciones de acoplamiento con otros oligómeros. Inicialmente, la posición β es estéricamente inaccesible, por esta razón, el acoplamiento en la posición α prevalece. Sin embargo, el aumento progresivo de las cadenas de los oligómeros junto con la deslocalización de los electrones desapareados, dan como resultado una mayor probabilidad de que se formen enlaces a través de la posición β . La propagación continúa con la misma secuencia: oxidación, acoplamiento y desprotonación, hasta que se obtiene el producto polimérico final, tal como se observa en la Fig. 1.5(5).

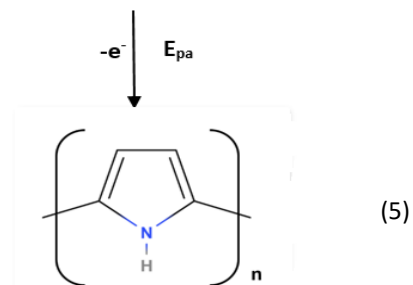
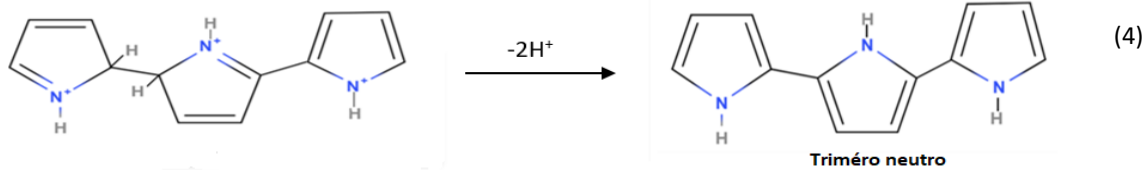
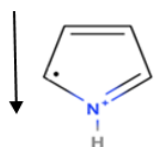
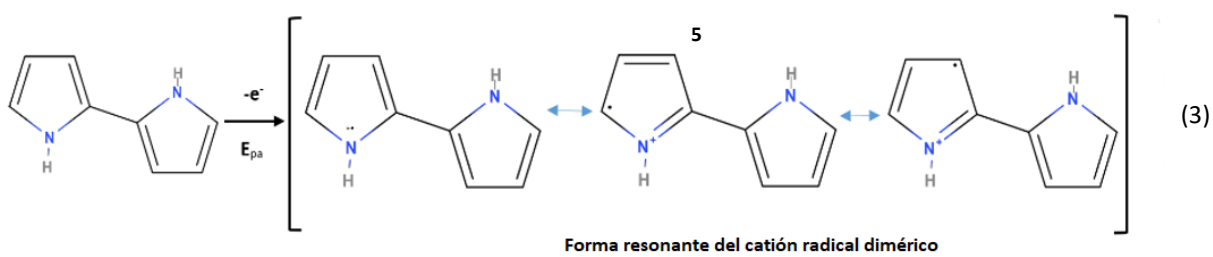
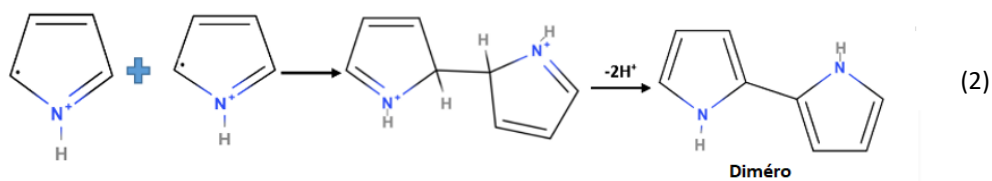
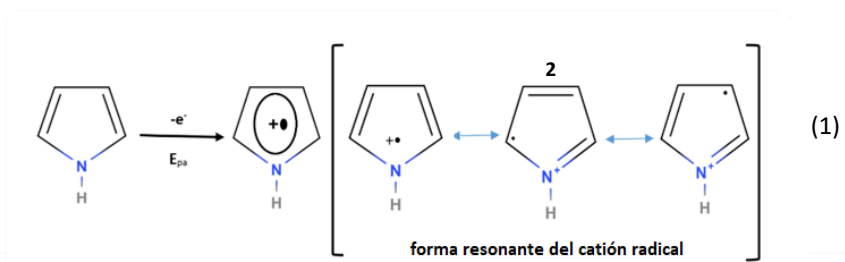
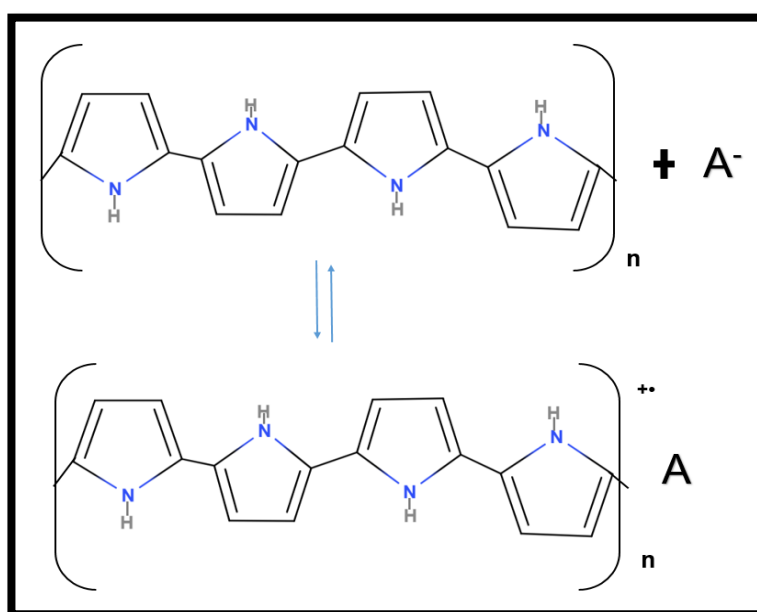


Figura 1.5. Polimerización electroquímica del pirrol⁹³.

Cabe destacar que la electropolimerización origina un polímero en estado oxidado. Las cadenas de PPy tienen una carga positiva cada tres a cuatro unidades de monómero que son compensadas por aniones dopantes. La estructura del polímero dopado se presenta en la Fig. 1.6, donde A es el anión del electrolito y n el número de veces que se repiten las 4 unidades monoméricas.

**Figura 1.6.** Estructura del polímero dopado, donde A es un anión del electrolito.

1.8.2 Películas de polipirrol electrodepositadas sobre aleaciones de magnesio

Una de las alternativas que ha funcionado para disminuir la velocidad de disolución del magnesio y sus aleaciones son los recubrimientos de polímeros orgánicos biocompatibles. Entre ellos, se destacan los PC, los cuales otorgan protección contra la corrosión a los dispositivos fabricados a partir de estas aleaciones debido a sus propiedades redox. Durante las últimas décadas, el

polipirrol ha sido objeto de varios estudios con el fin de mejorar la biocompatibilidad y el comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos^{71,94-96}. Sin embargo, debido a la alta velocidad de disolución y al potencial estándar muy negativo del Mg, la polimerización directa del PPy sobre la superficie de Mg se ve dificultada⁹⁵. Para superar este inconveniente, se requiere pasivar la superficie del sustrato antes de la electrodeposición de la película^{97,98}. En tal sentido, *Turhan y col*⁷¹, y *Grubac y col*⁹⁸, reportaron la electrodeposición del PPy sobre las aleaciones AZ91D y Mg93Al6Zn1, respectivamente. En ambos trabajos la electrodeposición se realizó mediante el empleo de voltamperometría cíclica a partir de soluciones acuosas que contenían salicilato de sodio. Las películas de PPy obtenidas resultaron homogéneas, adherentes al sustrato y con propiedades anticorrosivas. Además, informaron que los iones salicilato disminuyen la velocidad de disolución de la aleación de Mg y que estos actúan como mediadores en la transferencia de electrones durante la nucleación, formación y crecimiento de la película de PPy sobre la superficie del sustrato⁹⁸. Por otra parte, *Srinivasan y col*⁹⁹, informaron que la concentración del monómero influye tanto en la homogeneidad como en las propiedades anticorrosivas de recubrimientos de PPy formados electroquímicamente sobre la aleación AZ31 mediante el empleo de voltametría cíclica a partir de una solución que contenía salicilato de sodio⁹⁹.

Como ya se mencionó, se han propuesto varios mecanismos para la protección contra la corrosión por parte de películas de PC. Uno de éstos es el denominado “acople galvánico” el cual se basa en asumir que los PC en su estado oxidado (conductor) actúan como oxidantes mejorando las propiedades de la película pasiva de óxido en la interfase recubrimiento/metal^{90,100,101}. Durante la formación de la capa pasiva de óxido, el sustrato se oxida y el polímero se reduce

disminuyendo su conductividad. Una vez que el polímero está reducido, tiene la capacidad de re-oxidarse y regenerar sus propiedades protectoras. Este proceso puede ocurrir mediante la reducción de oxígeno en la interfase electrolito/recubrimiento, que permite la re-oxidación del PPy^{90,100,101}. Otro mecanismo que puede tener lugar simultáneamente con el acople galvánico entre el material metálico y un PC es la liberación de aniones inhibidores de la corrosión¹⁰⁰. Se ha reportado que la reducción del PPy está acompañada por la liberación de iones dopantes tal como el salicilato y estos iones pueden actuar como inhibidores de la corrosión para las aleaciones de magnesio^{71,91,101-103}. Por otro lado, las películas de PC electrosintetizadas sobre sustratos metálicos que presentan protección anticorrosiva generalmente tienen buena adherencia a la superficie^{88,98-106}. Las propiedades barrera de un recubrimiento de PC dependen de su porosidad y de su permeabilidad al agua y a los iones corrosivos¹⁰⁵.

1.8.3 Modificación de películas de PPy

Si bien los PC presentan excelentes propiedades, tal como se mencionó en la sección 1.7.3, dependiendo de la aplicación estas pueden no ser suficientes para cumplir con una función específica. Con el fin de mejorar o generar nuevas propiedades los PC pueden ser modificados con uno o más compuestos tales como biomoléculas, metales, óxidos de metales, entre otros^{107,108}. Esta modificación de la matriz polimérica puede realizarse durante la síntesis del polímero o en una etapa posterior a su formación. La modificación de los PC con nanopartículas de metales nobles, tales como Au, Pt, Pd o Ag, ha generado un gran interés en diferentes campos debido a las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y bactericidas que pueden conseguirse^{107,109}. Particularmente, los PC modificados con especies de

Ag presentan un especial interés en el campo biomédico ya que estas especies poseen propiedades bactericidas¹⁰⁹. En este sentido, *González y col*¹¹⁰. reportaron la inmovilización de especies de Ag bajo condiciones de PCA en películas de PPy con morfología microtubular electrosintetizadas potencioestáticamente sobre acero inoxidable 316 L en soluciones que contenía altas concentraciones de salicilato de sodio. Las películas modificadas con especies de Ag demostraron ser estables para tiempos prolongados de inmersión en una solución corrosiva. Además, presentaron una excelente actividad antibacteriana frente a la bacteria Gram-positiva *Staphylococcus aureus*. Asimismo, *Jaouhari y col*¹¹¹. reportaron la deposición de Ag bajo condiciones de PCA sobre películas de polipirrol electrosintetizadas potenciodinámicamente y galvanostáticamente sobre acero al carbono en soluciones que contenían bajas concentraciones de salicilato. Las películas modificadas con plata mostraron actividad bactericida frente a la bacteria *Staphylococcus aureus*¹¹¹.

1.9. BIOPOLÍMEROS

Los polímeros de origen natural han demostrado poseer una excelente biocompatibilidad, bioactividad, biodegradabilidad y tienen, además, un bajo costo en comparación con polímeros de origen sintético¹¹². Estos biopolímeros constituyen un grupo importante de los biomateriales no solo por sus propiedades biológicas, sino también porque (i) poseen sitios activos para la unión con moléculas específicas y (ii) promueven el crecimiento de las células lo que es relevante para lograr una unión entre el implante y los tejidos subyacentes. Estos polímeros se pueden clasificar en proteínas, poliésteres y polisacáridos¹¹³. Dada la temática de esta Tesis

nos concentraremos en los polisacáridos. Los polisacáridos son carbohidratos constituidos por azúcares sencillos unidos por enlaces glucósidos. Estas macromoléculas son ampliamente estudiadas para aplicaciones biomédicas tales como ingeniería de tejidos, administración de fármacos y cicatrización de heridas. Entre los polisacáridos más empleados se encuentran el quitosano, la celulosa y el almidón¹¹²⁻¹¹⁵.

1.9.1 Quitano

El quitano (Q) es un polisacárido lineal catiónico natural que contiene unidades N-acetil-D-glucosamina y D-glucosamina distribuidas al azar y unidos mediante un enlace β -(1-4). Este polisacárido es producido por la desacetilación de la quitina, un biopolímero abundante que se encuentra en la pared celular de los hongos o el exoesqueleto de algunos insectos y crustáceos^{112,114-116}. La desacetilación de la quitina puede realizarse mediante un método biológico o químico, sin embargo, este último es el método más empleado debido a su bajo costo y su facilidad de producción en masa¹¹⁶. El grado de desacetilación (GD) o el contenido de la D-glucosamina ($C_6H_{13}NO_5$) y el peso molecular del Q dependen de la fuente y del método de desacetilación empleado^{112,116,117}.

1.9.1.1. Desacetilación de la quitina

La desacetilación consiste en la eliminación de grupos acetilo ($-C(=O)CH_3$) de la quitina dando lugar a la formación de grupos reactivos aminos (NH_2), formándose así el quitano. Actualmente existen varios métodos para realizar la desacetilación de la quitina y transformarla en quitano. Sin embargo, el más común es el método químico o termoalcalino, que consiste en la adición de una solución acuosa de NaOH aplicando un tratamiento térmico durante 4 o 5 h (Fig. 1.7). Las características

del producto obtenido de la reacción dependen de las condiciones específicas tales como la concentración de la base, el tiempo de reacción y la temperatura¹¹³⁻¹¹⁷.

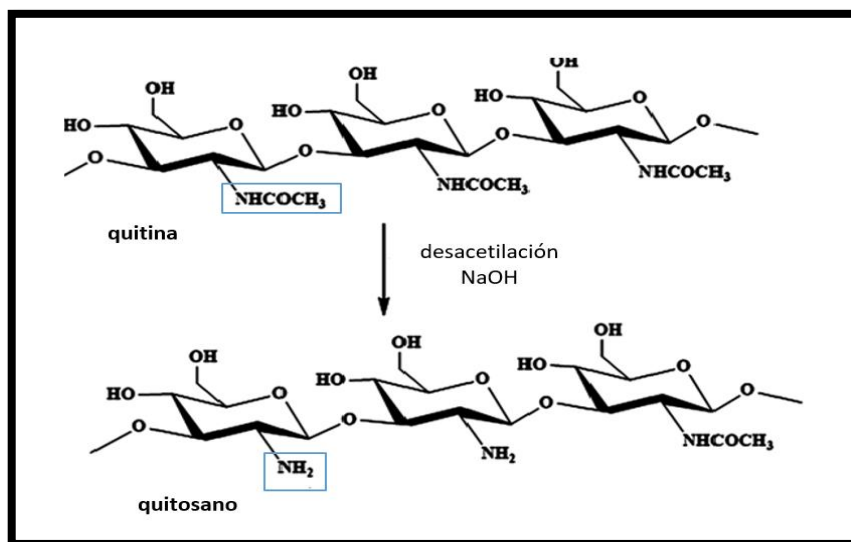


Figura 1.7. Desacetilación de quitina con NaOH.

El quitosano presenta una variedad de propiedades fisicoquímicas y biológicas que dependen del grado de desacetilación (GD) y de su peso molecular^{116,117}. El grado de desacetilación permite diferenciar el quitosano de la quitina, y está relacionado con el porcentaje de grupos aminos libres presentes en la estructura del polisacárido¹¹²⁻¹¹⁷. La solubilidad del quitosano en medio acuoso ácido o levemente ácido depende del GD. Esto se debe a que en un medio ácido el grupo amino libre en la D-glucosamina se protona, convirtiéndose el quitosano en un polielectrolito catiónico soluble. Sin embargo, en soluciones acuosas de pH neutro y alcalino es insoluble^{113,116,117}. Esta biomolécula también presenta una alta capacidad quelante con metales pesados como cadmio, níquel, cobre, hierro, magnesio en condiciones ácidas debido a su alta densidad de carga^{112,116}. Además, posee un amplio espectro de actividad antimicrobiana frente a bacterias, hongos filamentosos y levaduras^{112,113,116,117}. Esta actividad antimicrobiana está relacionada

con la interacción electrostática entre grupos aminos catiónicos del Q y los grupos aniónicos que componen la pared celular de la bacteria, alterando la permeabilidad de ésta y liberando los componentes intracelulares, causando la muerte celular¹¹²⁻¹¹⁸.

Por otro lado, la disolución del quitosano en medio ácido puede formar un complejo que combina las propiedades de Q y del ácido empleado¹¹⁴. No sólo se pueden formar derivados del quitosano al disolverse en medio ácido, sino que también pueden formarse películas de quitosano debido a su carácter filmogénico. Las propiedades filmogénicas del quitosano se deben a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos amino e hidroxilo de sus cadenas. A pH ácido, estos enlaces de hidrógeno se disocian debido a la protonación de los grupos amino generando un rápido hinchamiento de la película^{114,117}.

1.9.2 Aplicaciones del quitosano

Como se mencionó anteriormente, debido a sus características físicas, químicas y biológicas el quitosano es comúnmente usado en aplicaciones relacionadas al campo de la biomedicina. Entre las aplicaciones más importantes se destacan: (i) la liberación controlada de fármacos, (ii) ingeniería de tejidos y (iii) películas inhibidoras de la corrosión^{114,117,118}. Por ser relevante en esta Tesis se explicará la utilización del quitosano como películas inhibidoras de la corrosión de aleaciones de Mg.

1.9.2.1 Películas inhibidoras de la corrosión

El Q es un material muy versátil y por esta razón, puede emplearse para la generación de recubrimientos, hidrogeles, o fibras sobre cualquier tipo de sustrato. Sin embargo, las características morfológicas y la fuerza de adhesión de estas películas al sustrato dependen en gran medida de la técnica empleada para la formación y del tratamiento previo del sustrato¹¹⁹. Es conocido que el quitosano interacciona con superficies metálicas mediante adsorción e interacción química¹²⁰⁻¹²². Bajo el mecanismo de adsorción, su naturaleza policationica le permite interactuar electrostáticamente con superficies de carga opuesta. Así, este biopolímero puede ser adsorbido en la superficie de un implante si este material posee cargas negativas a pH neutro¹²⁰⁻¹²². Además, al ser policationico el quitosano puede interactuar electrostáticamente con moléculas de carga negativa formando así un sistema de multicapas sobre la superficie metálica^{120,122}. *Fekry y col*¹²³ reportaron la formación de una película de quitosano sobre la aleación AZ91E mediante un proceso de inmersión en una solución de ácido acético al 1% v/v con diferentes concentraciones del biopolímero¹²³. Los autores informaron que las películas de Q formadas para concentraciones de quitosano mayores al 5% (p/v), exhibieron un aumento de la resistencia a la corrosión del sustrato. Esto se debe a que al incrementar la concentración de Q, la fuerza de adsorción entre los grupos funcionales activos del biopolímero y la superficie del sustrato aumenta con respecto a la fuerza generada para una concentración del 5% (p/v). Asimismo, *Gu y col*¹²⁴ reportaron la formación de un recubrimiento constituido por múltiples capas de quitosano de diferente peso molecular sobre la aleación Mg-1Ca a través de un simple proceso de inmersión. La morfología y las propiedades anticorrosivas del recubrimiento en multicapas fueron dependientes del peso molecular del Q y de la

cantidad de capas que componen el recubrimiento¹²⁴. Por otro lado, *Francis y col*¹²⁵. reportaron la formación de un recubrimiento de quitosano mediante un proceso de conversión química a 75 °C sobre un sustrato de base Mg. De acuerdo con estos autores, durante el proceso de conversión el Mg se corroe, debido al carácter ácido de la solución de Q, formándose una película de Mg(OH)₂ sobre la superficie del sustrato. Esta película se disuelve parcialmente formando un complejo Mg(II)-Q, que se deposita sobre la superficie de la muestra. La película formada es homogénea, adherente y mejora la resistencia a la corrosión del sustrato.

Es evidente entonces que las películas de quitosano mejoran el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Mg permitiendo la biodegradación de este material a una velocidad deseada a través de su función barrera entre el sustrato y el electrolito¹²⁶. Sin embargo, esta eficacia como recubrimiento tipo barrera puede presentar algunas limitaciones debido al comportamiento altamente hidrofílico de este biopolímero debido a la presencia de grupos funcionales hidroxilos y aminos^{120,127}. Por esta razón, se estudia la generación de materiales compuestos a base de quitosano con la finalidad de mejorar las propiedades anticorrosivas y, en algunos casos, las propiedades mecánicas del biopolímero¹²⁰.

Por otro lado, el mecanismo de interacción química es comúnmente empleado en diversos estudios. La unión del quitosano al sustrato metálico se realiza mediante un agente de unión como un silano¹²¹. *Cordoba y col*¹²⁸. estudiaron el comportamiento de aleaciones de magnesio recubiertas con una película doble de silano-TiO₂/quitosano-colágeno. El recubrimiento doble mejoró el comportamiento frente a la corrosión del sustrato e incrementó su biocompatibilidad.

Otra propiedad de gran importancia para el uso del quitosano como película en implantes biomédicos es su alta actividad bactericida contra un amplio espectro de bacterias¹¹⁹. Este biopolímero presenta una buena actividad antibacteriana frente a la bacteria *Staphylococcus aureus*, la cual es el patógeno microbiano más común encontrado en las infecciones ortopédicas^{114,119,120}. Adicionalmente, los hidrogeles de quitosano tienen la capacidad de incorporar fácilmente agentes antimicrobianos tales como nanopartículas de Ag, las cuales pueden potenciar su efecto antibacterial, mejorar sus propiedades mecánicas y a la vez aumentar su conductividad eléctrica, ampliando el campo de aplicación del material¹²⁹.



Capítulo II

Procedimiento Experimental



Capítulo II

Procedimiento experimental

2.1 Introducción

En este capítulo se detallan los materiales empleados, técnicas electroquímicas y de caracterización de superficie utilizadas en el desarrollo de esta Tesis. Por otro lado, se describen las condiciones experimentales para la formación de películas anódicas y recubrimientos poliméricos sobre la aleación de magnesio AZ91D.

2.2. Cronoamperometría

Esta técnica consiste en aplicar un pulso de potencial constante durante cierto tiempo y registrar la variación de la corriente o densidad de corriente en función del tiempo¹³⁰. El análisis de la variación de la densidad de corriente con el tiempo permite obtener información cualitativa o cuantitativa de un sistema en estudio. Cabe mencionar que la cronoamperometría es de gran utilidad para el análisis cuantitativo de un analito en una muestra, ya que se puede relacionar la intensidad de corriente obtenida durante la experiencia con la concentración de interés¹³¹. Además, esta técnica también es empleada para depositar materiales metálicos sobre superficies conductoras¹³², y para el análisis de la actividad electroquímica y estabilidad de catalizadores¹³³. Asimismo, la cronoamperometría también es empleada para la obtención de recubrimientos orgánicos e inorgánicos sobre materiales metálicos debido a su bajo costo y su facilidad de implementación¹³¹. Particularmente, en esta Tesis se empleó para la formación tanto de películas

anodizadas como para la electrodeposición de películas de PPy sobre la aleación AZ91D.

2.3. Técnicas electroquímicas empleadas en estudios de corrosión

Con el objetivo de determinar los parámetros electroquímicos involucrados en el proceso de corrosión de los materiales metálicos se emplea una combinación de técnicas electroquímicas, tanto de corriente continua como de corriente alterna. Estos procedimientos consisten en introducir una señal eléctrica en el sistema que se estudia y obtener información del mismo analizando la respuesta generada. Para evaluar el desempeño frente a la corrosión de la aleación de magnesio AZ91D y de la aleación recubierta, se emplearon las siguientes técnicas:

- (a) Medición del Potencial de circuito abierto en función del tiempo (PCA).
- (b) Curvas de polarización potenciodinámica
- (c) Curvas de polarización potenciodinámica para aplicar el método de extrapolación de Tafel.
- (d) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

2.3.1 Potencial de circuito abierto (PCA)

La medida del potencial de circuito abierto (PCA) en función del tiempo es una técnica muy utilizada para estimar la estabilidad y el grado de protección que los recubrimientos brindan al sustrato. La medición del PCA (o también denominado potencial de corrosión (E_{corr})), indica la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo de trabajo con respecto a uno de referencia sin que se aplique al sistema algún tipo de perturbación (corriente o potencial). Particularmente, en este trabajo de Tesis las medidas de PCA en función del tiempo

de inmersión se emplean para estimar el grado de protección que otorgan los distintos recubrimientos al sustrato.

2.3.2 Polarización potenciodinámica

La polarización potenciodinámica constituye una de las técnicas más empleadas para la evaluación de la corrosión electroquímica. Esta técnica consiste en realizar un barrido del potencial registrando la corriente que circula por el sistema. Esta técnica proporciona información acerca de la susceptibilidad a la corrosión (uniforme o localizada) de un material metálico y de la tendencia de este a pasivarse. Cabe mencionar que el fenómeno de pasivación ocurre cuando se forma una película delgada protectora sobre la superficie del metal cuando está en contacto con un electrolito disminuyendo así la velocidad de disolución del sustrato¹³⁴. Se entiende por comportamiento activo al observado cuando un material metálico presenta una rápida velocidad de disolución luego de una breve exposición a un medio corrosivo como es el caso del Mg^{20,134}. El barrido de potencial en este trabajo de Tesis se realizó en dirección anódica para determinar la susceptibilidad a la corrosión de la aleación AZ91D desnuda y del sustrato recubierto en solución de Ringer.

2.3.3 Polarización potenciodinámica para aplicar el método de extrapolación de Tafel

El método consiste en aplicar un sobrepotencial en un intervalo de 250 a 300 mV (tanto en sentido catódico como anódico) con respecto al potencial del PCA y registrar la densidad corriente. Este método permite determinar la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}) y las pendientes de Tafel ($\beta_{\text{anódica}}$ y $\beta_{\text{catódica}}$)¹³⁵⁻¹³⁷. Para determinar estos parámetros electroquímicos, se emplea una representación gráfica de E vs log i, tal como se muestra en la Fig.

2.1. Una vez graficadas las ramas anódica y catódica del sistema, se extrapolan las líneas tangentes de ambas ramas y el punto de intersección de estas líneas permite estimar los valores de E_{corr} e i_{corr} . Esta técnica se utilizó a lo largo de esta Tesis para obtener información sobre la velocidad de corrosión y el potencial de corrosión tanto para la aleación desnuda como para el sustrato recubierto con las distintas películas en solución de Ringer.

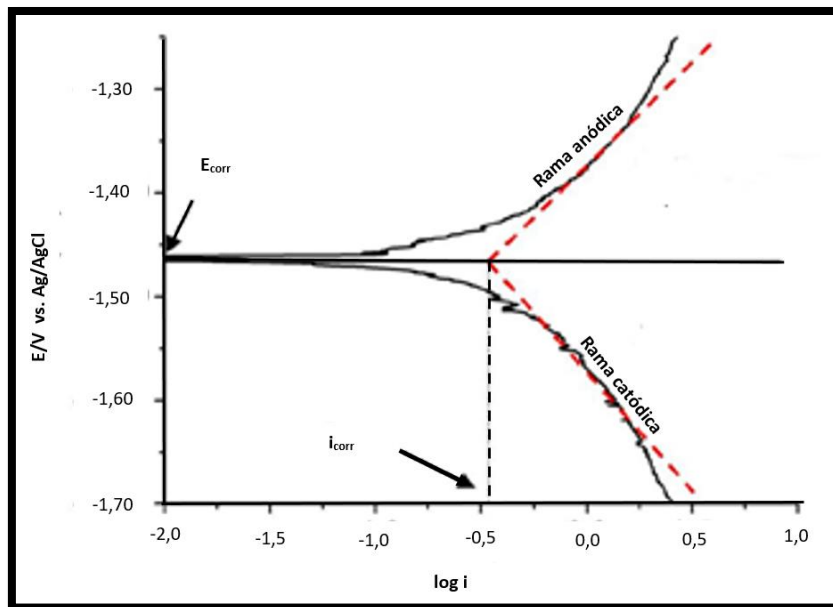


Figura 2.1. Curva de polarización potenciodinámica para aplicar el método de extrapolación de Tafel de una aleación de Mg en una solución que contiene NaCl^{30} .

2.3.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica ampliamente utilizada debido a que provee información sobre la cinética y mecanismo del proceso de corrosión que ocurre en un sistema metal/electrolito. Esta técnica consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (E) sinusoidal al electrodo y registrar su respuesta en corriente alterna (I) a diferentes frecuencias.

También se puede aplicar una pequeña señal de corriente y medirse la respuesta del sistema en términos de potencial. Así, el equipo electrónico procesa los datos obtenidos de potencial-tiempo y/o potencial-corriente, dando como resultado una serie de valores de la impedancia y el ángulo de fase correspondientes a cada frecuencia estudiada^{20,30,138,139}. La importancia de esta técnica se debe a que otorga la posibilidad de medir en un intervalo amplio de frecuencias permitiendo la separación de los diferentes fenómenos que ocurren en las interfases. A partir de los valores de impedancia medidos se construyen los diagramas de Nyquist y Bode. Estos diagramas se emplean para explicar los diferentes procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del electrodo. El diagrama de Nyquist es el más utilizado y consiste en graficar la parte imaginaria Z'' en función de su parte real de la impedancia Z' . El diagrama de Bode es la representación de la evolución del módulo y del ángulo de fase en función de la frecuencia.

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante el uso de modelos de circuitos eléctricos equivalentes (CEE). Estos circuitos están compuestos por elementos tales como capacitancias (C), resistencias (R) e inductancias (L), entre otros, que combinados entre sí forman un CEE que simula los espectros de impedancia medidos^{20,138,139}.

En los últimos años esta técnica ha ganado popularidad en el estudio de la corrosión de materiales de base Mg. Se han reportado numerosas publicaciones que han empleado EIE para evaluar la corrosión de las aleaciones de Mg para aplicaciones biomédicas^{20,30}. Sin embargo, la técnica presenta algunas limitaciones para la determinación de la velocidad de corrosión, ya que diferentes circuitos equivalentes pueden simular a los mismos datos experimentales. De esta manera, los valores calculados para los distintos elementos que componen el CEE pueden

variar significativamente. Además, la rápida velocidad de disolución que presenta el sustrato puede ocasionar ruidos a bajas frecuencias. Por esta razón, para que esta técnica sea empleada correctamente, se requiere de una comprensión significativa de los procesos de corrosión que están teniendo lugar en la superficie del sustrato y de cómo podrían ser modelados mediante los CEE^{20,30,138}.

2.3.5 Equipamiento y condiciones de trabajo

Las experiencias electroquímicas desarrolladas en esta Tesis se llevaron a cabo mediante la utilización del siguiente equipamiento: Potenciostatos/Galvanostatos: PAR (Princeton Applied Research) modelo 273A, Autolab/PGSTAT204, Votalab 40 Potenciostat PGZ301 y Autolab/PGSTAT128N (Fig. 2.2).

Los ensayos para la evaluación del desempeño frente a la corrosión de la aleación AZ91D desnuda y las muestras recubiertas, se llevaron a cabo en solución fisiológica de Ringer a 37 °C, cuya composición se presenta en la Tabla 2.1. Las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se realizaron empleando un Votalab 40 Potenciostat PGZ301 y Autolab/PGSTAT128N. Estas mediciones se llevaron a cabo bajo condiciones de PCA, los datos fueron registrados y evaluados con el programa FRA (Frequency Response Analysis), que permite obtener gráficamente los diagramas de Nyquist y Bode. El intervalo de frecuencias utilizado fue desde 100 kHz hasta 100 mHz, con una amplitud de onda aplicada de 10 mV y un número máximo de 10 ciclos por década. Los datos se analizaron con el software de análisis ZView™ (Scribner Associates).



Figura 2.2. Fotografías del equipamiento electroquímico utilizado: (A) Potenciostato-Galvanostato PAR modelo 273A, (B) Potenciostato-Galvanostato Autolab/PGSTAT204, (C) Votalab 40 Potenciostat PGZ301 y (D) Potenciostato-Galvanostato Autolab/ PGSTAT128N.

Tabla 2.1. Composición de la solución fisiológica simulada empleada (Ringer).

Reactivos	Solución de Ringer-Composición (g/L)
NaCl	8,60
KCl	0,30
CaCl₂ · 2H₂O	0,32

2.4 Técnicas empleadas para el análisis de superficie

La caracterización de la aleación desnuda y de los recubrimientos sintetizados sobre el sustrato se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX), espectroscopia infrarroja (IR), y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) para estudiar la morfología y topografía superficial de las muestras¹⁴⁰⁻¹⁴². Esta técnica se basa en el bombardeo de la muestra con un haz de electrones. Al producirse interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra, se generan una variedad de señales que brindan información de la superficie. De acuerdo a la naturaleza de la interacción entre el haz y la muestra se generan señales tales como electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos X característicos y electrones Auger. Las señales de los electrones secundarios brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra, mientras que, a partir de la señal de los

electrones retrodifundidos se pueden obtener imágenes de contraste por número atómico y contraste topográfico^{141,142}.

2.4.2 Espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X (EDX)

La espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X (EDX) es una técnica analítica que se utiliza para determinar la composición elemental de una muestra^{141,142}. Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra se produce una remoción de electrones de las capas interna de los átomos. Posteriormente, los electrones de la capa externa de más alta energía pasan a ocupar las vacancias generadas en la estructura electrónica del átomo y el exceso de energía de ese electrón es liberado en forma de rayos X. Esta liberación de energía da lugar al espectro de rayos X de líneas características de los elementos presentes en la muestra¹⁴⁰⁻¹⁴³. La radiación producida por este salto de electrones está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor¹⁴³.

2.4.3 Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica se utiliza para determinar la estructura cristalina de un material, la distancia entre los planos y, eventualmente, la presencia de fases amorfas. Cuando el haz de rayos X incide sobre la agrupación ordenada de átomos las ondas son dispersadas en todas las direcciones, produciendo fenómenos de interferencia ya sea de tipo constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones son del tipo destructivo cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones estos rayos dispersados estarán completamente en fase, produciendo una interferencia constructiva que se refuerza dando origen al fenómeno de difracción¹⁴⁴. La ley de Bragg describe este fenómeno que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material cristalino¹⁴⁴.

2.4.4 Espectroscopía infrarroja (IR)

La espectroscopía de absorción infrarroja (IR) es una rama de la espectroscopía que se basa en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos, mientras que las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman los enlaces. En principio cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar) debido a que todas las moléculas (a excepción de las especies diatómicas homonucleares) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de luz de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. Se obtiene información cualitativa sobre la composición del material que se analiza^{140,144,147}.

2.4.5 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es un método de caracterización de superficies ampliamente empleado en la actualidad. Esta técnica permite obtener información cualitativa y cuantitativa de una muestra permitiendo determinar los estados de oxidación de los compuestos. Asimismo, este método permite establecer la relación atómica de los elementos que forman parte de la superficie de un material mediante el análisis de las intensidades de sus señales. Su fundamento está basado en el efecto fotoeléctrico, donde se asume que la energía de los electrones emitidos en un proceso de fotoemisión puede calcularse mediante la diferencia entre la energía del fotón incidente y la energía de ligadura de los fotoelectrones arrancados, que se corresponde con los diferentes niveles energéticos característicos de cada átomo que constituye la

muestra^{140,144-146}. La profundidad de análisis para los materiales sólidos varía entre 1 – 10 nm.

2.4.6 Equipamiento y condiciones de trabajo correspondientes al análisis de superficie

La caracterización microestructural del sustrato y la morfología de los recubrimientos electrodepositados sobre la aleación AZ91D como así también los productos de corrosión formados sobre la superficie de las muestras se realizaron empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo ISI DS 130 con un analizador cuantitativo de energía dispersiva de rayos X modelo EDAX 9600. Excepcionalmente para los ensayos presentados en el capítulo VI se empleó un SEM modelo EVO 40 XVP (LEO).

El análisis químico composicional de los recubrimientos se realizó mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) usando una fuente de rayos X de ánodo doble (Al/Mg) y un analizador de energía de electrones hemisférico de 150 mm (PHOIBOS). El analizador funciona en modo de transmisión de analizador fijo (FAT) con energía de paso de 30 eV. Las energías de todos los espectros se referenciaron al pico C1s correspondiente a energía de enlace 285.0 eV. Todos los espectros XPS fueron deconvolucionados usando el software Casa XPS. Los datos se ajustaron mediante el empleo de las funciones Gaussian-Lorentzian. Otra técnica que se utilizó para conocer la composición superficial de las muestras fue difracción de rayos X utilizando un difractómetro Rigaku modelo D max III C, con una radiación de CuK y un monocromador de grafito.

2.5 Técnicas empleadas para el análisis de las soluciones electrolíticas

2.5.1 Espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

La espectroscopía de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) es una técnica analítica que se emplea para determinar de forma cuantitativa y cualitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a partir de muestras en disolución acuosa¹⁴⁷. La ICP-AES presenta alta exactitud, bajos límites de detección y la capacidad de detectar múltiples elementos. Esta técnica consiste en introducir una corriente de Ar en un campo de radiofrecuencia donde la energía cinética de los iones Ar^+ pueden generar temperaturas de aproximadamente 800 °C. A esta temperatura se produce la ionización, excitación y posterior emisión de radiación de los elementos (átomos e iones) presentes en la muestra¹⁴⁷. La señal que se obtiene es característica de cada elemento y es proporcional a la concentración de éste en la muestra que se analiza.

2.5.2 Espectroscopía de absorción atómica (EAA)

La espectroscopía de absorción atómica (EAA) es una técnica para la detección y cuantificación de un analito (metales de transición, metales alcalinos, alcalinotérreos y algunos lantánidos) en una determinada muestra. Su fundamento fisicoquímico reside en el hecho de que cuando una radiación de una determinada longitud de onda se pone en contacto con los átomos en fase vapor (atomizados), los electrones de estos átomos son promovidos a orbitales mayores por un instante debido a la absorción de cierta cantidad de energía¹⁴⁸. Esta cantidad de energía representa específicamente una transición de los electrones de un determinado elemento, la cual está asociada con una longitud de onda característica y, además,

su señal es proporcional a la concentración del elemento que se analiza¹⁴⁸.

2.5.3 Equipamiento y condiciones de trabajo correspondientes al análisis de las soluciones electrolíticas

La técnica ICP-AES se utilizó para determinar la concentración de especies disueltas como iones de Mg y Mo en la solución de Ringer donde las muestras fueron sumergidas durante un tiempo determinado. El modelo del espectrofotómetro de emisión fue ICP-AES 9000 de Shimadzu. Por otro lado, se empleó EAA utilizando un espectrofotómetro Aanalyst 700, Perkin Elmer con una lámpara de cátodo hueco de Mg con una longitud de onda de trabajo 285,2 nm para la detección de iones disueltos en la solución de Ringer provenientes de las muestras sumergidas.

2.5.4 Equipamiento para medir la adherencia y la conductividad eléctrica de los recubrimientos

La adherencia de los recubrimientos formados sobre el sustrato AZ91D fue evaluada empleando una cinta Scotch®Magic Tape 810 (3M) y un dinamómetro serie Basic (BFG 500N) de Mecmesin para determinar la fuerza necesaria para remover la película del sustrato. En la Fig. 2.3 se muestra una fotografía del dinamómetro empleado para determinar la fuerza de adherencia de las películas en un ángulo de 90°. Este equipo puede medir fuerzas de adherencias de hasta 500 N. Por otro lado, la conductividad eléctrica de los recubrimientos poliméricos se determinó empleando un dispositivo basado en el método de las dos puntas. Es un método sencillo que consiste en medir la resistividad de un material, empleando un multímetro, el cual se pone en contacto con la muestra mediante dos sondas con punta.



Figura 2.3. Fotografía del medidor de fuerza básica Mecmesin (BFG 500N).

2.6 Preparación de los electrodos

El sustrato empleado como electrodo de trabajo en el desarrollo de esta Tesis fue la aleación de magnesio AZ91D. La composición química de dicha aleación fundida a presión se presenta en la Tabla 2.2. Los electrodos mencionados se cortaron y moldearon en dos formas geométricas: cilindros (diámetro de 0,3 cm) y láminas (1 cm x 0,5 cm x 1 cm). Los cilindros fueron empotrados en un soporte de teflón y el contacto eléctrico se efectuó mediante una barra de bronce, tal como se muestra en la Fig. 2.4. El área circular expuesta fue de 0,07 cm². En el caso de las láminas, el sustrato fue sujetado mediante un cocodrilo metálico conectado a una barra de bronce. Cada electrodo de trabajo se pulió mecánicamente hasta acabado tipo espejo con papel de lija con tamaño de grano de 600 hasta 1000, después se desengrasó con acetona y luego se enjuagó varias veces con agua tridestilada.

Tabla 2.2. Composición elemental de aleación de magnesio AZ91D.

Aleación de magnesio AZ91D							
	Al	Zn	Mn	Si	Ni	Cu	Mg
Composición en peso (%)	8,978	0,617	0,298	0,118	0,001	0,002	resto

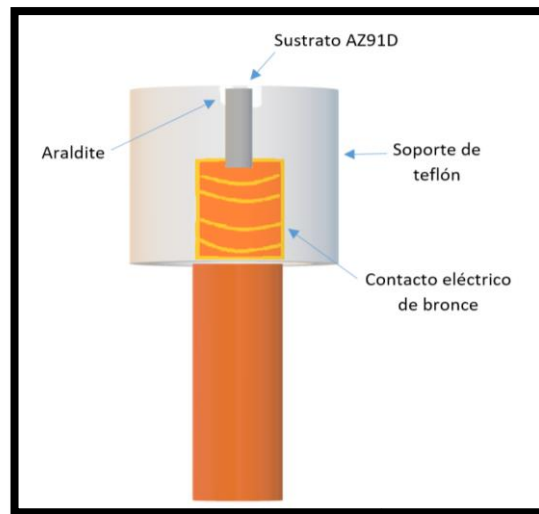


Figura 2.4. Esquema de un electrodo empleado

2.7 Caracterización de la aleación de magnesio AZ91D

Para revelar la microestructura de la aleación de magnesio AZ91D se atacó la superficie del electrodo mediante la inmersión del sustrato en solución Nital (97 mL de etanol y 2 mL de ácido nítrico). Luego de este procedimiento, la microestructura revelada fue caracterizada empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) y se efectuó un microanálisis de la composición elemental de las fases de la aleación mediante espectroscopia de análisis de dispersión de rayos X (EDX).

En la Fig. 2.5 se presenta una imagen SEM de la superficie del sustrato luego del ataque con solución Nital durante 60 s. A partir de esta imagen se pueden

distinguir dos zonas diferentes en la microestructura: una fase primaria (región clara) señalada con la letra A y una segunda fase (región oscura) señalada con la letra B. De acuerdo con la literatura, la microestructura de la aleación AZ91D está compuesta por dos fases: una solución sólida de Mg en la que se encuentra disuelto el Al, llamada fase α y una fase interdendrítica $Mg_{17}Al_{12}$ denominada fase β a lo largo de los límites de granos $\alpha^{21,149}$.

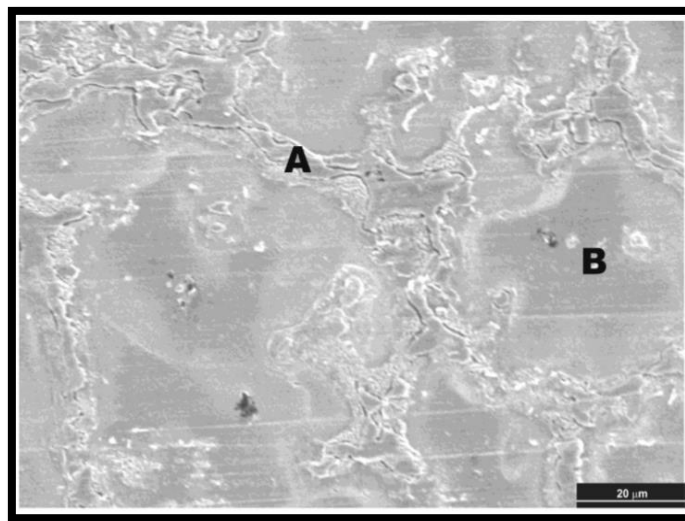


Figura 2.5. Imagen SEM de la microestructura de aleación AZ91D atacada con una solución de Nital durante 60 s.

En la Fig. 2.6 se presenta el análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) de las zonas A y B identificadas en la imagen SEM de la microestructura de la superficie del electrodo. En el espectro EDX de la zona A (zona clara) se observa que está compuesta principalmente por Mg y Al (Fig. 2.6A). Asimismo, la zona B (zona oscura) también está constituida por Mg y Al (Fig. 2.6B). Sin embargo, al observar el espectro EDX de esta zona (Fig. 2.6B), se aprecia que la proporción de aluminio es menor en comparación con el espectro de la zona A (Fig. 2.6A). Estos resultados indican que la zona clara corresponde a la zona enriquecida en Al, la cual

es la denominada fase β presente en la aleación y que, por lo general, es considerada más resistente a la corrosión que la fase α , la cual es rica en Mg (zona oscura).

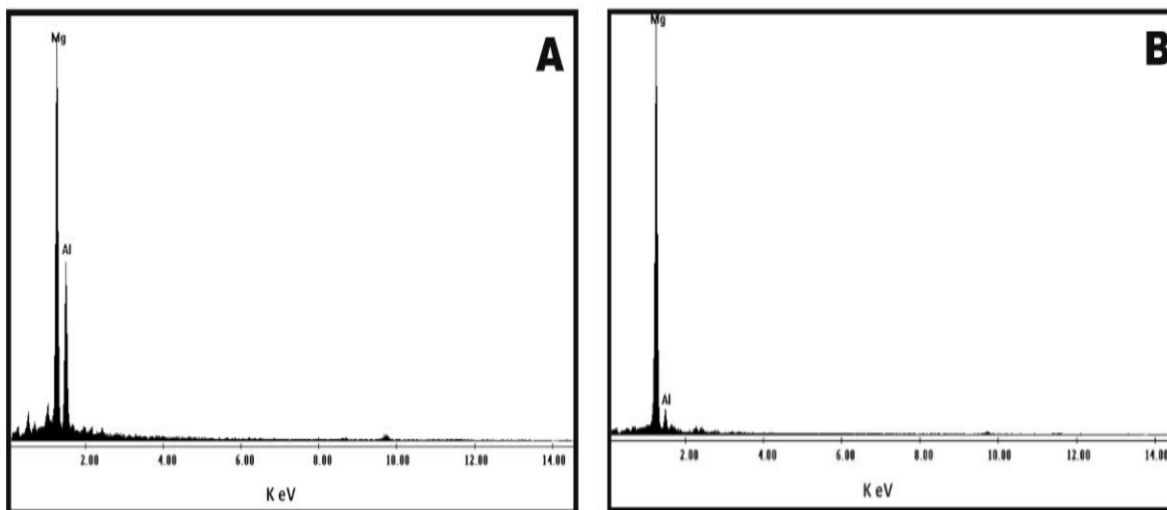


Figura 2.6. Espectro EDX de las fases que componen la microestructura de la aleación AZ91D: (A) fase β y (B) fase α .

2.8 Materiales, reactivos y soluciones electrolíticas

Las soluciones electrolíticas empleadas tanto para la formación de las películas mediante un proceso de anodizado, para la electropolimerización y para la formación de películas de quitosano, fueron preparadas a partir de reactivos de grado analítico y agua tridestilada. El listado de los reactivos químicos empleados en esta Tesis se muestra en la Tabla 2.3. El ajuste del pH de las soluciones utilizadas durante los ensayos electroquímicos se realizó mediante el agregado de una solución acuosa de NaOH. La determinación del pH se efectuó con un Termo-pHmetro Altronix modelo TPX-II.

Tabla 2.3. Reactivos químicos empleados

Nombre	Fórmula química	Marca comercial	Pureza
Pirrol	C_4H_5N	Aldrich	98-99%
Salicilato de Sodio	$C_7H_5NaO_3$	Sigma	99,5%
Molibdato de Sodio di hidratado	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	Cicarelli	99,5%
Nitrato de Plata	$AgNO_3$	Anhedra	99,5%
Ácido Clorhídrico	HCl	Biopack	36,0%
Hidróxido de Sodio	NaOH	J.T Backer	98,3%
Ácido Acético	CH_3COOH	J.T Backer	99,7%
Etanol	CH_3CH_2OH	Anhedra	99,0 %
Cloruro de Sodio	NaCl	J.T Backer	99,3%
Cloruro de Potasio	KCl	Biopack	98,3%
Cloruro de Calcio	$CaCl_2$	Sigma	98,3%

2.8.1 Destilación del pirrol

El monómero pirrol (Sigma-Aldrich) es un compuesto orgánico, heterocíclico pentagonal aromático cuya fórmula química es (C_4H_5N). Se oxida fácilmente con el aire y por esta razón debe ser destilado al vacío antes de su uso. En la Fig. 2.7 se muestra una fotografía del sistema de destilación empleado. En las condiciones de vacío utilizadas se destiló el monómero aproximadamente a una temperatura entre 60-70 °C. El sistema consistió en un tren de destilación simple conectado a una trampa y a una bomba de vacío. El producto destilado se recogió en un balón a la

salida del tren de destilación y se refrigeró hasta su utilización.



Figura 2.7. Fotografía del sistema de destilación de Py empleado.

2.8.2 Celda electroquímica

Las experiencias electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos convencional con una capacidad de 25 cm³. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de Pt con un área aproximada de 1,0 cm². Todos los potenciales se midieron utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado (Metrohm), el cual tiene un potencial de 0,207 V vs ENH a 25 °C.



Figura 2.8. Fotografía de la celda electroquímica empleada.

2.9 Condiciones de formación de los recubrimientos poliméricos

2.9.1 Condiciones para la electropolimerización

Las concentraciones de salicilato de sodio y de monómero empleadas para la formación de películas de PPy variaron entre 0,10 - 0,50 M. Las concentraciones de las soluciones electrolíticas empleadas se detallarán en los capítulos posteriores. Cabe resaltar que antes de cada experiencia, las soluciones utilizadas fueron desoxigenadas mediante burbujeo de N_2 durante aproximadamente 20 min. Durante la experiencia se mantuvo una atmósfera de dicho gas por encima de la solución para evitar el ingreso de aire a la celda.

2.9.2 Condiciones para la formación de la película de quitosano

Se empleó un quitosano (Q) comercial proporcionado por laboratorios Saporiti S.A.C.I.F.I.A, Lote N° 170909 (origen: China) procedente de la especie *Chionoecetes opilio* (cangrejo de las nieves) y *Panulirus stimpsoni* (crustáceo decápodo) con un grado de desacetilación del 95,26%. El procedimiento para la disolución de este polisacárido se detalla a continuación:

- Se preparan 20 mL de una solución de ácido acético al 1% v/v y se vierten

en un vaso de precipitado.

- Se añade poco a poco la cantidad de quitosano (10% p/v) y luego el preparado se agita durante 2 horas a una temperatura de 60 °C.
- Por último, para remover las impurezas insolubles, la solución de Q se filtra al vacío.
- Para depositar la película de Q sobre el electrodo de trabajo se emplea un molde de papel esponja de diferente espesor (0,070 y 0,20 mm), se vierten 50 μ L de la solución de quitosano sobre el molde anclado a la superficie del electrodo. Se deja secar la película a temperatura ambiente durante 24 horas y luego se retira el molde de la superficie del electrodo. En la Fig. 2.9 se muestra una representación esquemática de los pasos seguidos para la preparación de las muestras recubiertas con quitosano.

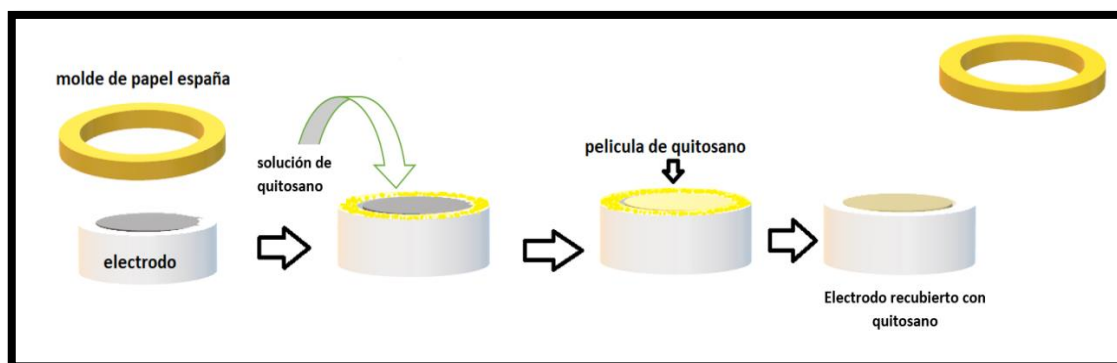


Figura 2.9. Esquema de obtención de la película de quitosano sobre el electrodo de trabajo.

2.9.2.1 Caracterización IR del quitosano

En la Fig. 2.10 se presenta el espectro IR del quitosano empleado para la generación de películas de Q tanto sobre el sustrato desnudo como sobre el sustrato previamente anodizado.

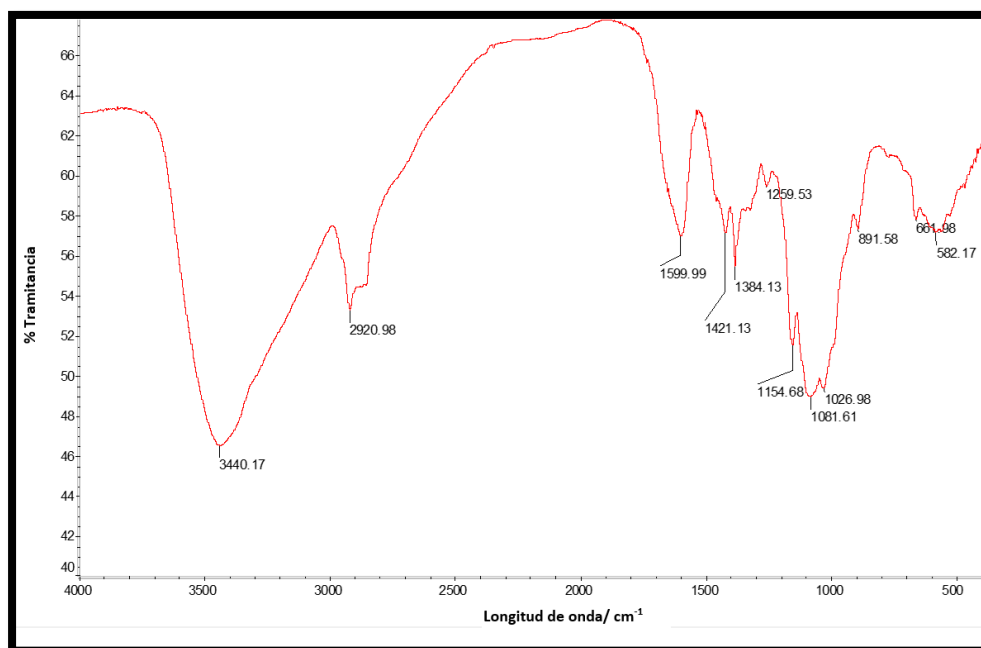


Figura 2.10. Espectro IR (KBr) del quitosano

El espectro IR de este polisacárido exhibe las bandas características de los grupos funcionales que componen al quitosano. Se observa la banda correspondiente al grupo O-H ubicada en 3440 cm^{-1} . También aparece una banda correspondiente al enlace N-H a 3370 cm^{-1} superpuesta con la banda del grupo OH debido a los alargamientos y tensiones de los grupos O-H y N-H presentes¹⁵⁰. En el espectro también se observa la banda correspondiente a una vibración de tensión del enlace C-H a 2920 cm^{-1} . Por otra parte, el grado de desacetilación de una muestra de quitosano está asociado con el debilitamiento progresivo de la banda a 1654 cm^{-1} correspondiente al grupo C=O presente en el grupo amida (I) y del enlace N-H a 1590 cm^{-1} . Sin embargo, en el espectro IR las señales de estos grupos funcionales están superpuestas lo que puede indicar una posible protonación del grupo amino. Otra banda característica del espectro es la del estiramiento antisimétrico del enlace C-O-C a 1154 cm^{-1} y la correspondiente banda en $1081,6\text{ cm}^{-1}$ al enlace C-O¹⁵¹.

2.10 Estudio de la actividad bactericida

Para poder determinar la actividad antibacteriana de los distintos recubrimientos electrodepositados sobre el sustrato AZ91D se implementó la técnica de Kirby-Bauer modificada¹⁵². Se evaluó la actividad antibacteriana frente a la bacteria Gram negativa (-) *Escherichia Coli*. El método fue previamente estandarizado ajustando el inóculo y el volumen de la capa de agar. Se utilizó un cultivo de *E. Coli* ATCC 25922 almacenado a - 70 °C en el caldo de tripticasa soja (TSB, Biokar, BK 046HA Diagnostics) suplementado con glicerol al 20% v/v (Biopack Argentina). Una fracción del cultivo se realizó en TSB durante 24 horas a 37 °C.

Para los ensayos, se preparó en solución buffer de fosfato salino (SBF) una suspensión de aproximadamente 10^7 UFC (unidades formadoras de colonias) /mL. Un mililitro de esta suspensión se mezcló con 25 mL de Agar Tripticasa Soja (BK, Biokar Diagnostic, Beauvais, France) fundido y enfriado a 43 °C y posteriormente colocados en cajas de Petri. Los electrodos fueron insertados en el agar con las bacterias e incubados a 37 °C por 48 horas. Los datos se expresan como el diámetro de la zona de inhibición (sin crecimiento de la cepa bacteriana) en mm. Los ensayos se realizaron por triplicado y los controles se efectuaron tanto para las muestras recubiertas como para el sustrato desnudo.



Capítulo III

Anodización de la aleación de magnesio AZ91D en soluciones de molibdato



Capítulo III

Anodización de la aleación de magnesio AZ91D en soluciones de molibdato

3.1 Introducción

Con el objetivo de incrementar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio se han desarrollado numerosos tratamientos superficiales tales como recubrimientos de conversión química, electrosíntesis de polímeros conductores y películas generadas mediante el proceso de anodizado^{1,3,4}. Como ya se mencionó en el capítulo I, las películas generadas mediante anodizado normalmente son adherentes y estables en medios corrosivos².

Por otra parte, el molibdeno es un conocido inhibidor de la corrosión localizada cuando está presente como elemento aleante en el hierro y en soluciones electrolíticas como Mo(VI)^{61,62}. El empleo del anión molibdato en diferentes tratamientos para proteger las aleaciones de magnesio contra la corrosión ha sido objeto de varios estudios^{3,6,17,153,154}. Entre las ventajas que presenta este ion se puede destacar su baja toxicidad y alta estabilidad en medio acuoso^{63,64}.

En este capítulo se presentan los resultados sobre un proceso de anodizado de la aleación de magnesio AZ91D en soluciones que contienen molibdato de sodio con el objetivo de mejorar la performance anticorrosiva de estos materiales biodegradables. La caracterización de las películas formadas se realizó mediante técnicas SEM, EDX, XPS y XRD. Las propiedades anticorrosivas se estudiaron mediante polarización potenciodinámica, medidas de potencial de circuito abierto (PCA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).

3.2. Resultados

3.2.1 Evaluación del efecto inhibidor del molibdato

Con la finalidad de evaluar el efecto inhibidor de la corrosión del Mo(VI) se obtuvieron curvas de polarización potenciodinámica para la aleación AZ91D en solución de Ringer con diferentes concentraciones de Na_2MoO_4 (0,0025, 0,025 y 0,25 M). Las curvas obtenidas se presentan la Fig. 3.1 y, de manera comparativa también se muestra la curva obtenida sin la presencia del ion inhibidor. Como puede observarse en ausencia del ion inhibidor, el aumento de la densidad de corriente ocurre a un potencial de -1,43 V, indicando el inicio de la disolución activa del sustrato (curva a). Asimismo, un comportamiento similar se distingue para concentraciones menores que 0,25 M (curva b y c). Sin embargo, para una concentración igual a 0,25 M (curva d), se observa un corrimiento en el potencial de disolución del sustrato de aproximadamente 0,50 V hacia valores más nobles en comparación con el potencial registrado en ausencia del inhibidor. Estos resultados confirman las características inhibidoras de la corrosión del Mo(VI).

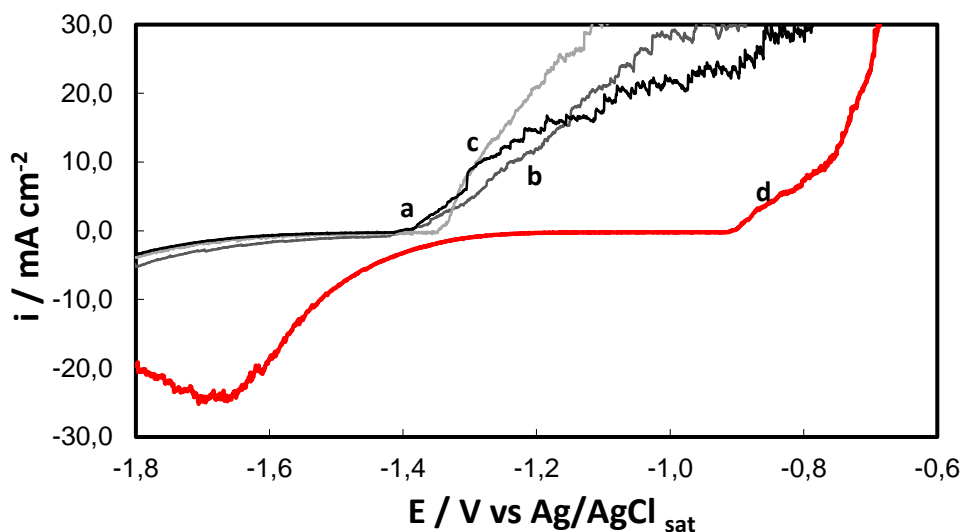


Figura 3.1. Polarización potenciodinámica de AZ91D a $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ en solución de Ringer con distintas concentraciones de Na_2MoO_4 : (a) 0 M, (b) 0,0025 M, (c) 0,025 M, y (d) 0,25 M.

3.2.2 Generación de películas mediante el proceso de anodizado

En la Fig. 3.2 se muestran las curvas cronoamperométricas para un electrodo desnudo obtenidas a $1,0 \text{ V}$ durante 2700 s en $0,25 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ (curva a) y en $0,25 \text{ M de NaNO}_3$ (curva b). Cuando la aleación se sumerge en una solución de Na_2MoO_4 (curva a) se observa que luego de la carga de la doble capa la densidad de corriente disminuye continuamente. Al finalizar la experiencia se observó una película oscura sobre la superficie del sustrato. Por simplicidad a esta película se la nombrará como RMo. El comportamiento difiere cuando el sustrato se sumerge en una solución que contiene NaNO_3 (curva b). En este caso se pueden apreciar oscilaciones en la densidad de corriente y una densidad de carga más alta comparada con la respuesta obtenida en solución de molibdato. Al finalizar el procedimiento se pudo distinguir productos de corrosión blanquecinos sobre la superficie atacada del sustrato, lo que indicó una fuerte disolución de la aleación. De acuerdo a lo descrito anteriormente, puede afirmarse que es posible

generar una película oscura sobre la superficie del sustrato mediante un proceso de anodizado en solución de molibdato. La formación de esta película origina una disminución en la densidad de corriente que indica la pasivación del sustrato.

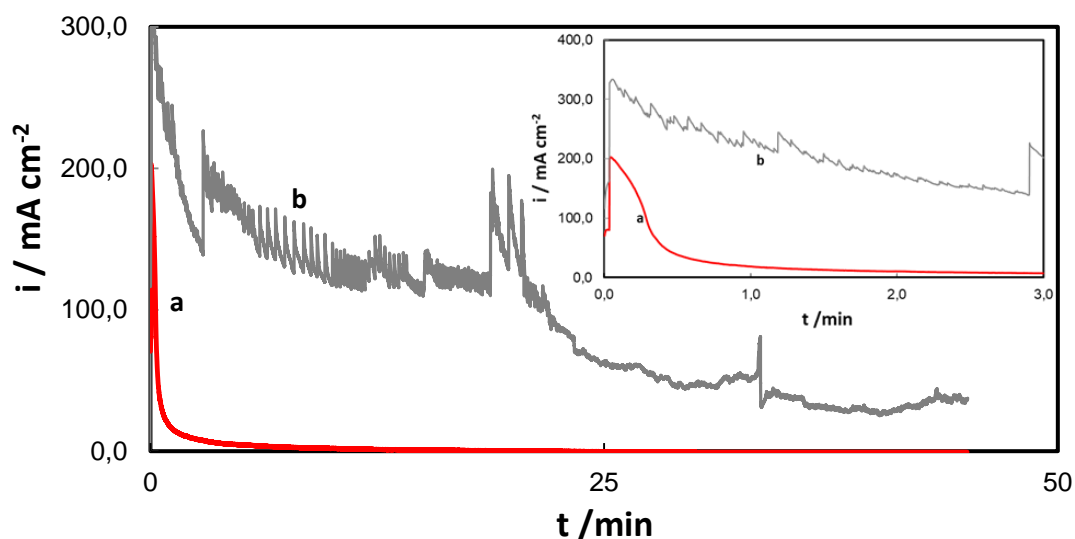


Figura 3.2. Curvas cronoamperométricas obtenidas para la aleación de magnesio AZ91D a 1,0 V durante 45 min en: (a) solución 0,25 M Na_2MoO_4 pH 9 y (b) solución 0,25 M NaNO_3 , pH 9. En la figura insertada se muestra una imagen ampliada de los primeros minutos de la cronoamperometría.

En la Fig. 3.3 se muestran las curvas cronoamperométricas obtenidas a 1,0 V durante 3 min en solución de Na_2MoO_4 de diferentes concentraciones (0,05 - 0,25 M). En general, se observa que la densidad de corriente involucrada en la formación de la película durante el tratamiento se incrementa con el aumento de la concentración de Na_2MoO_4 . Un comportamiento similar se puede apreciar en las curvas cronoamperométricas obtenidas en solución 0,25 M Na_2MoO_4 para valores crecientes de potencial (Fig. 3.4). En todos los casos al finalizar la experiencia se observó la película oscura sobre la superficie del electrodo, independientemente de la concentración de Na_2MoO_4 (0,05 - 0,25 M), tiempo de tratamiento (3 - 45 min) y potencial aplicado (0,05 - 1,15 V).

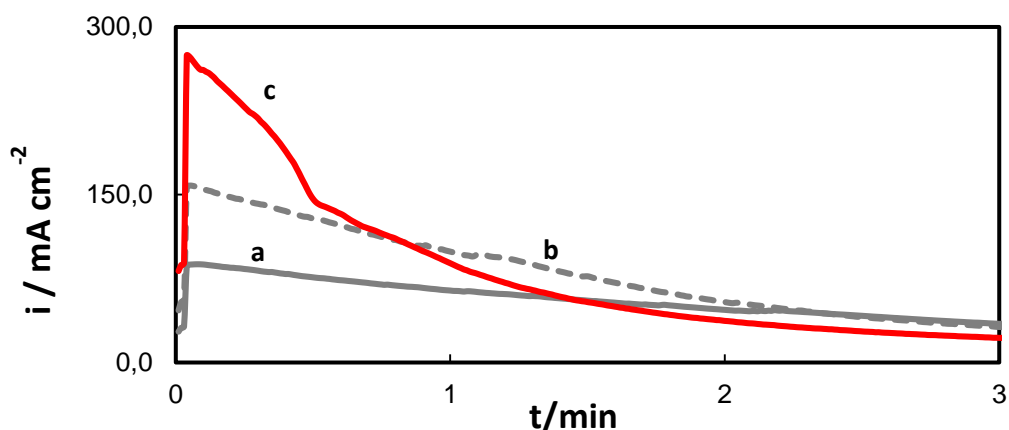


Figura 3.3. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 1,0 V durante 3 min en solución de Na_2MoO_4 , pH 9 con distinta concentración: (a) 0,05 M, (b) 0,10 M y (c) 0,25 M.

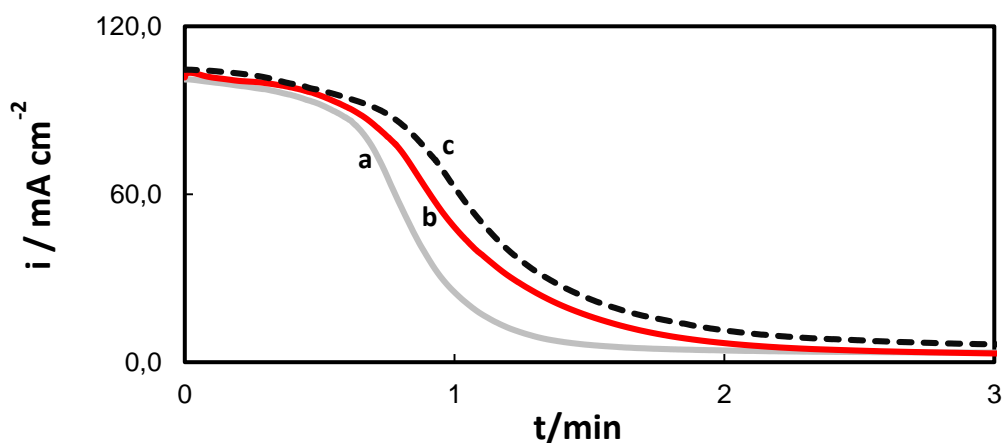


Figura 3.4. Curvas cronoamperométricas obtenidas en solución de 0,25 M Na_2MoO_4 , pH 9 durante 3 min aplicando un potencial de: (a) 0,05 V, (b) 1,0 V y (c) 1,15 V.

3.2.3 Caracterización de las películas RMo.

3.2.3.1 Análisis SEM/EDX

A partir de una micrografía SEM de un corte transversal de la película se pudo determinar un espesor promedio de 70 μm (Fig. 3.5a). La película RMo presenta una morfología agrietada como se observa en la Fig. 3.5b. La formación de estas grietas podría estar relacionadas a la deshidratación y contracción de la película durante el secado o a las condiciones de vacío a la que se sometió la

muestra en la cámara del microscopio electrónico de barrido. Una microestructura agrietada similar se observó en recubrimientos de conversión formados sobre la aleación AZ91 en soluciones que contenían molibdato^{3,153}. El efecto negativo de las grietas en el recubrimiento puede reducirse después de la inmersión de este en una solución que contiene molibdato de sodio y nitrato de cerio³. El análisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) de la zona presentada en la Fig. 3.5b, muestra la presencia de Mo en la película generada sobre la aleación AZ91D (Fig. 3.5c).

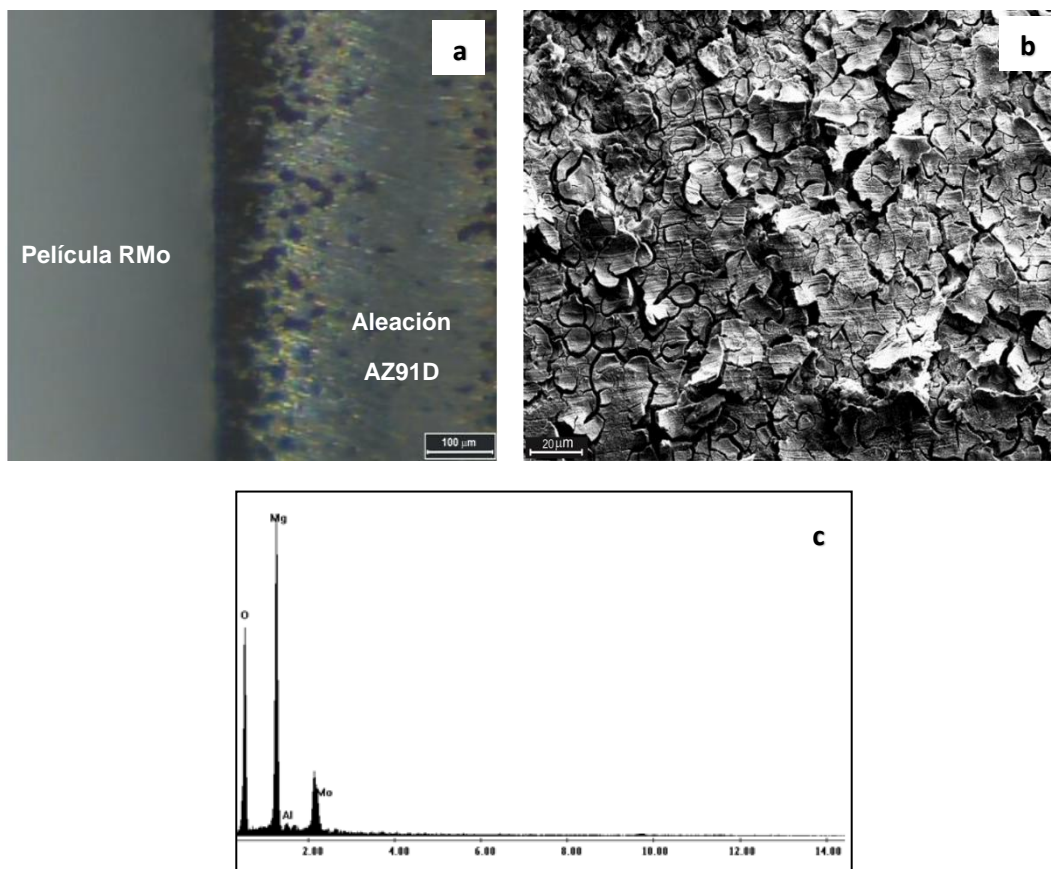


Figura 3.5. (a) Micrografía SEM de un corte transversal de la película RMo, (b) Micrografía SEM de la película RMo con una magnificación de 600x. (c) Espectro EDX del electrodo recubierto con RMo. La película RMo fue generada en una solución 0,25 M Na_2MoO_4 pH 9 a 1,0 V durante 45 min.

3.2.3.2 Difracción de rayos X

En la Fig. 3.6 se presentan los espectros de XRD para la aleación recubierta con RMo y la aleación desnuda. En el caso de la muestra recubierta con RMo (curva b) se pueden distinguir los picos de difracción correspondientes al sustrato y a la película RMo. Si bien ha sido posible identificar los picos de difracción correspondientes al MoO_2 , no se debe descartar la posible presencia de MoO_3 amorfo en la película^{155,156}.

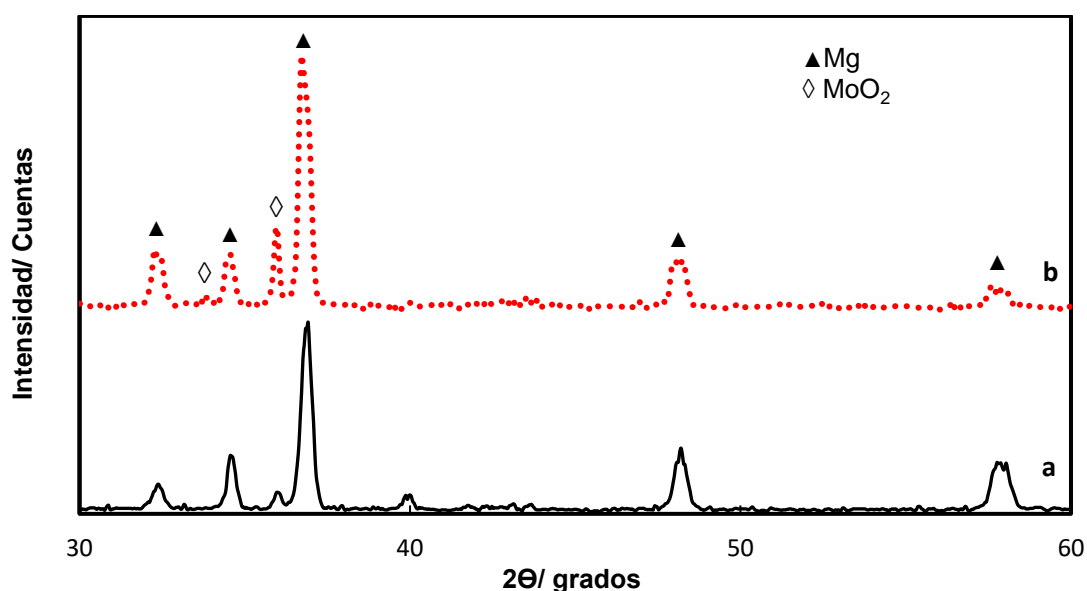


Figura 3.6. Espectros XRD para: (a) aleación sin recubrir y (b) aleación recubierta con RMo. La película se formó en una solución 0,25 M Na_2MoO_4 pH 9 a 1,0 V durante 45 min.

3.2.3.3 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La composición química elemental de la superficie de la película RMo fue analizada mediante XPS. En la Fig. 3.7 se muestra el espectro de XPS donde se observa la presencia de señales de Mo, Mg, O y Al como elementos que constituyentes de la película.

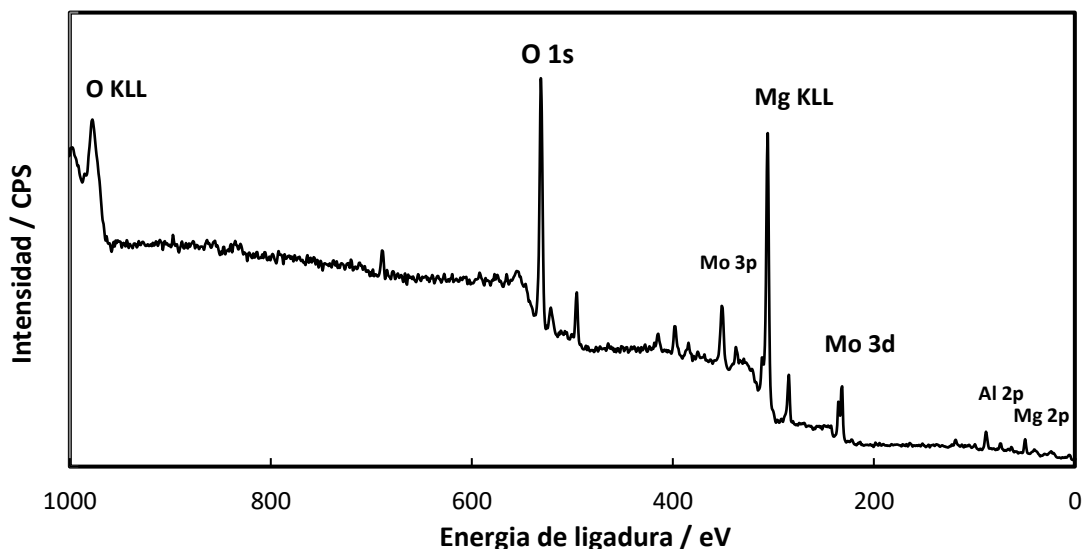


Figura 3.7. Espectro general de XPS de la película RMo formada sobre la aleación AZ91D. La película se formó en una solución 0,25 M Na_2MoO_4 pH 9 a 1,0 V durante 45 min.

Para un análisis más detallado se presentan los espectros de alta resolución para los elementos Mg, O, Mo y Al (Fig. 3.8). El espectro Mg 2p (Fig. 3.8A) indica que el Mg está presente en la película como MgO y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^{3,17,157}. El espectro de O 1s se presenta en la Fig. 3.8B. El pico a 531,25 eV es atribuido a óxidos metálicos de Mg y Al, respectivamente^{3,17,157}. En el espectro Mo 3d (Fig. 3.8C) las energías de enlace a 232,44 eV y 235,57 eV son asignadas al Mo(VI) en forma de trióxido de molibdeno³. Los picos a 231,52 eV y 234,72 eV son atribuidos a Mo en estado (IV) en forma de dióxido de molibdeno, de $\text{MoO}(\text{OH})_2$ y MoO_2 ³. La relación entre Mo(VI) y Mo(IV) es 0,794. La señal a 74,8 eV en el espectro Al 2p (Fig. 3.8D) es asignado a Al_2O_3 ^{17,158}. Considerando los resultados obtenidos mediante XPS se puede concluir que la película RMo está compuesta principalmente por óxidos e hidróxidos de magnesio, óxido de aluminio y óxidos de molibdeno.

De acuerdo a los resultados obtenidos, las especies de molibdeno que se incorporan a la película formada a 1,0 V son compuestos de Mo(VI) y Mo(IV). Además, se conoce que el MoO_3 presenta una coloración blanca, sin embargo, en las muestras tratadas se observó una coloración oscura indicando la presencia de MoO_2 ¹⁵⁴. Otros autores reportaron la formación de una película negra sobre la aleación Mg-Zn-Y-Zr cuando el material se sumergió en soluciones que contenían molibdato y fosfato¹⁵⁴. El color negro del recubrimiento se atribuyó a la presencia de MoO_2 . Además, otros autores reportaron la presencia de óxidos de Mo(IV) y Mo(VI) en una película formada sobre la aleación AZ31 a partir de una solución acuosa que contenían sales de molibdato, fosfato y fluoruro¹⁷.

Por otro lado, también es conocido que la química del molibdeno es muy compleja. El metal puede formar una amplia variedad de óxidos estequiométricos y no estequiométricos. La naturaleza y composición de los óxidos formados sobre la superficie del sustrato varían según la naturaleza del medio, el pH del electrolito y del potencial aplicado al electrodo de trabajo¹⁵⁹. Se propuso que la oxidación parcial de $\text{Mo}_x\text{O}_{3x-1}$ sub-estequiométrico para formar especies de Mo(VI) puede ocurrir en la superficie de un sustrato de vidrio recubierto con óxido de indio dopado con estaño (ITO)¹⁵⁶. Considerando el diagrama de Pourbaix del Mo y de acuerdo con las condiciones experimentales descritas en este capítulo la especie estable debería ser Mo(VI). Sin embargo, se reportó que el principal óxido que se formó sobre molibdeno en una solución de H_2SO_4 aplicando potenciales entre 0,5 y 2,0 V es el MoO_2 ¹⁶⁰. Este óxido también se encontró en la película formada en soluciones alcalinas aplicando altos potenciales positivos^{160,162}.

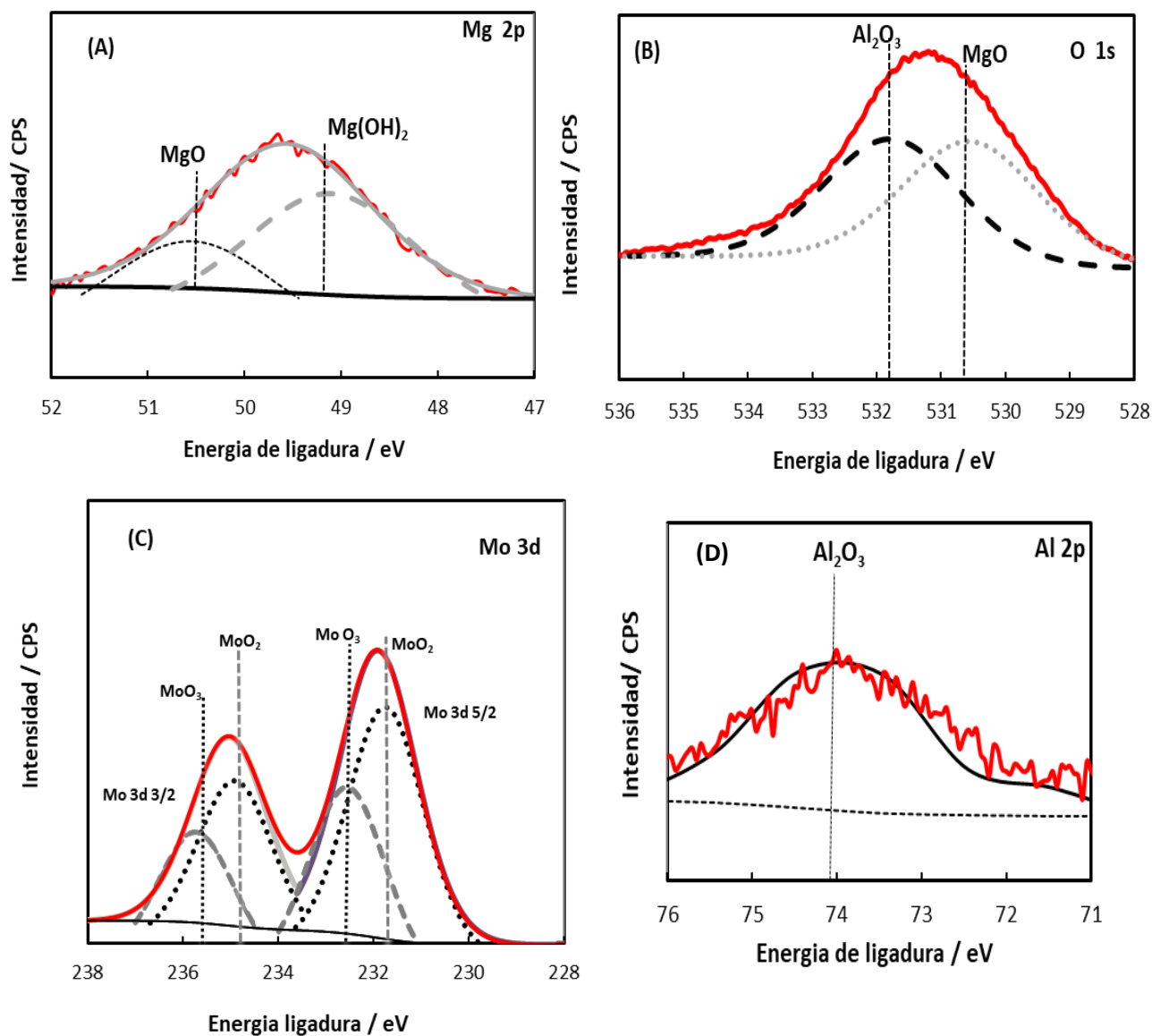


Figura 3.8. Espectros XPS de alta resolución de: (A) Mg 2p, (B) O 1s, (C) Mo 3d y (D) Al 2p, de una película RMo formada sobre el sustrato en solución 0,25 M Na₂MoO₄ pH 9 a 1,0 V durante 45 min.

3.2.3.4 Fuerza de adherencia de las películas RMo

Por otro parte, se evaluó la adherencia al sustrato metálico de las películas RMo formadas a diferentes tiempos de anodizado. Los valores de esta fuerza de adherencia se presentan en la Tabla 3.1. La menor adherencia se determinó para las películas formadas a tiempos cortos mientras que aquellas obtenidas a tiempos

prolongados resultaron muy adherentes y solo pudieron ser eliminadas mediante pulido mecánico.

Tabla 3.1. Fuerzas de adherencia obtenidas para las películas RMo formadas a diferentes tiempos en una solución que contiene 0,25M Na₂MoO₄, pH 9 a 1,0 V.

<i>Películas</i>	<i>Tiempo de formación</i>	<i>Fuerza de adherencia/N</i>
<i>RMo</i>	5 min.	26,00
<i>RMo</i>	15 min.	23,40
<i>RMo</i>	30 min.	42,65
<i>RMo</i>	45 min.	48,55

3.2.4 Propiedades anticorrosivas de la película RMo

Con el fin de estimar el grado de protección que confieren las películas frente al proceso de corrosión se monitoreó la variación del potencial de circuito abierto (PCA) en función del tiempo de inmersión en solución de Ringer para la muestra recubierta con RMo y el sustrato sin recubrir (Fig. 3.9). Para el sustrato recubierto con RMo (curva b) se registra un potencial inicial de - 1,15 V, luego tiene una tendencia a desplazarse hacia valores más negativos al aumentar el tiempo de inmersión. Sin embargo, después de 40 horas de inmersión alcanza un valor de potencial - 1,40 V, es decir, 0,10 V más positivo que el potencial de la aleación sin recubrir (curva a). A partir de la micrografía SEM obtenida luego de 12 horas de inmersión puede notarse que después de este tiempo la película RMo sigue intacta. No se observan productos de corrosión sobre su superficie, lo que sugiere que la película RMo es eficaz en proteger al sustrato del medio corrosivo (Fig. 3.10).

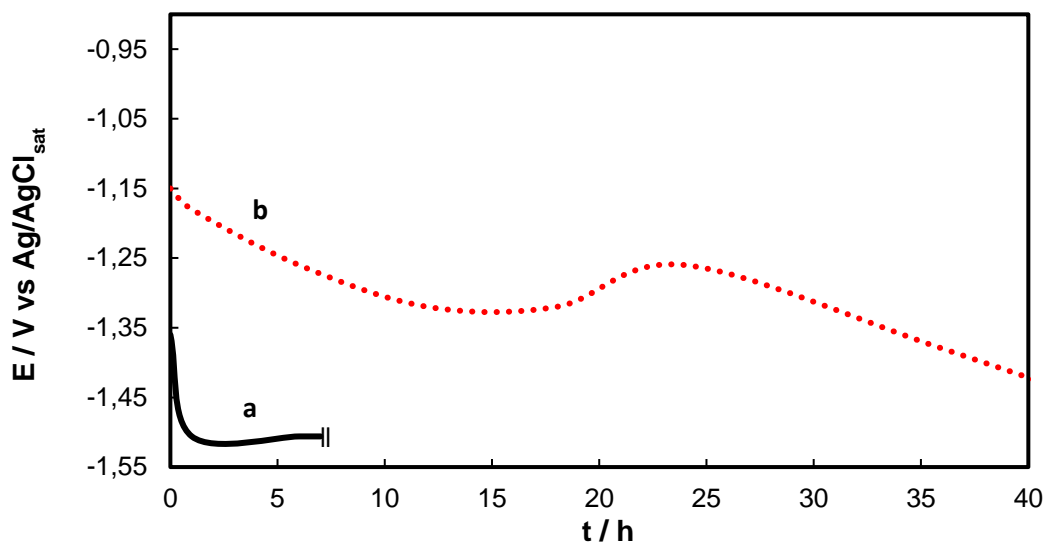


Figura 3.9. PCA en función del tiempo de inmersión en solución de Ringer para: (a) aleación sin recubrir y (b) aleación recubierta con RMo.

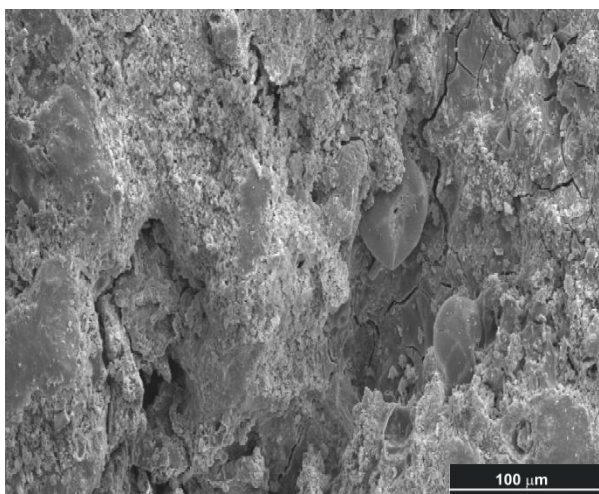


Figura 3.10. Micrografía SEM de la película RMo después de 12 h de inmersión en solución de Ringer. La película se obtuvo en una solución 0,25 M de Na_2MoO_4 , pH 9 a 1,0 V durante 45 min.

Por otro lado, se analizó la cantidad de iones Mg liberados bajo condiciones de PCA en solución de Ringer luego de 2 horas de inmersión para la muestra recubierta con RMo y el sustrato sin recubrir (Tabla 3.2). Los resultados corroboran

que la presencia de la película disminuye sustancialmente la velocidad de corrosión del sustrato.

Tabla 3.2. Análisis elemental de la solución de Ringer luego de 2 h de inmersión de la aleación AZ91D sin recubrir y recubierta con RMo. La película RMo se formó en una solución 0,25 M Na_2MoO_4 de pH 9 a 1,0 V durante 45 min.

<i>muestras</i>	<i>Al (mg/L)</i>	<i>Mg (mg/L)</i>	<i>Mo (mg/L)</i>
AZ91D	0,42	2,13	-----
RMo	0,08	<0,050	<0,050

Para verificar el grado de protección otorgado por las películas formadas a diferentes tiempos, los electrodos recubiertos fueron polarizados potenciodinámicamente en solución de Ringer. Las curvas obtenidas se presentan en la Fig. 3.11 y, de manera comparativa, también se presenta la curva obtenida para el electrodo desnudo bajo las mismas condiciones experimentales de polarización. Para el sustrato desnudo se observa que la densidad de corriente comienza a aumentar a partir de - 1,43 V indicando el inicio de la disolución activa del mismo (Fig. 3.11, curva a). Por el contrario, las curvas de polarización para las muestras anodizadas durante 15 y 30 minutos (Fig. 3.11, curva b y c) exhiben un desplazamiento del potencial de disolución hacia valores más nobles que el observado para el electrodo sin recubrir. Una diferencia marcada se observa cuando se anodiza el sustrato durante 45 min (Fig. 3.11, curva d) ya que la densidad de corriente aumenta levemente a - 0,55 V, lo que indica una disminución en la disolución del sustrato por la presencia de la película.

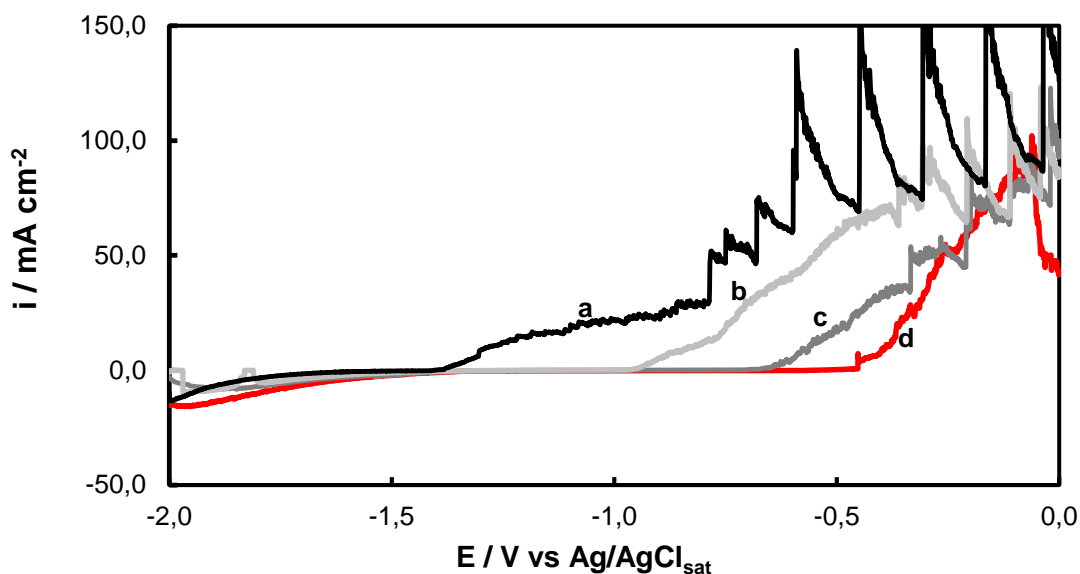


Figura 3.11. Curvas de polarización potenciodinámica para la aleación recubierta con RMo, a $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ en solución de Ringer. La película RMo se formó en una solución $0,25 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ pH 9 a $1,0 \text{ V}$ durante: (a) 0 min (b) 15 min, (c) 30 min, y (d) 45 min.

Asimismo, se evaluaron las propiedades anticorrosivas de las muestras recubiertas con películas RMo formadas a diferentes concentraciones de Na_2MoO_4 . Los electrodos recubiertos se polarizaron potenciodinámicamente en solución de Ringer (Fig. 3.12). En el caso de las muestras recubiertas con la película RMo formada en soluciones $0,05$ y $0,10 \text{ M}$ de Na_2MoO_4 (curva a y b), se aprecia que para ambas muestras el inicio del aumento de la densidad de corriente se desplaza $0,70 \text{ V}$ hacia valores más positivos con respecto al potencial de disolución del sustrato desnudo ($-1,43 \text{ V}$). Para el caso de la muestra recubierta con la película RMo formada en una solución $0,25 \text{ M}$ de Na_2MoO_4 (curva c), se aprecia un desplazamiento mayor en el potencial de disolución del sustrato hacia valores más positivos ($-0,50 \text{ V}$) en comparación con las muestras recubiertas con las películas RMo formadas a menores concentraciones. Esto evidencia que la concentración de Na_2MoO_4 en la que se forma la película influye en las propiedades anticorrosivas

de las muestras tratadas.

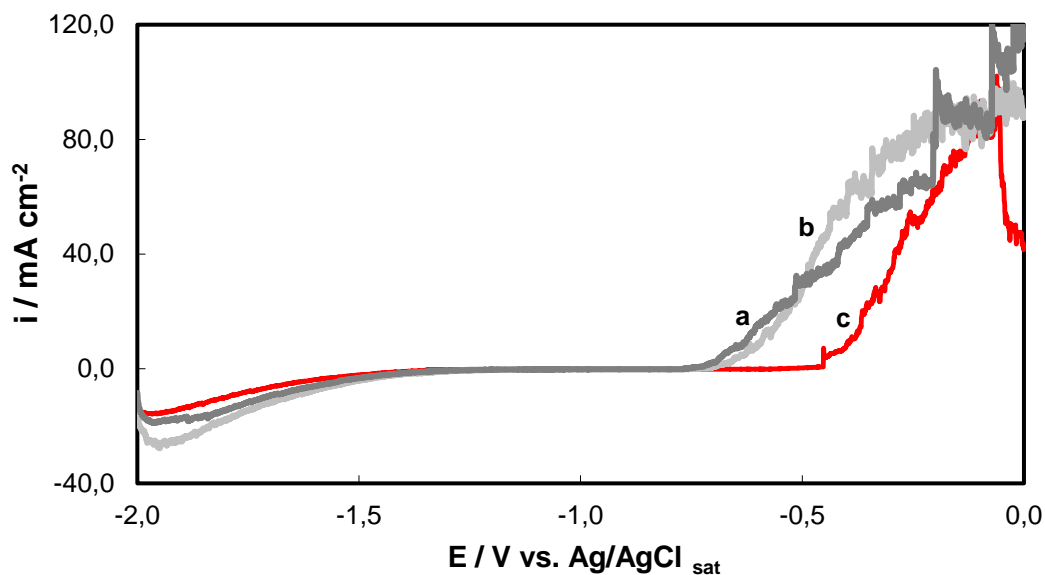


Figura 3.12. Curvas de polarización potenciodinámicas del sustrato recubierto con RMo a $0,001 \text{ Vs}^{-1}$ en solución de Ringer. La película se formó a $1,0 \text{ V}$ durante 45 min en una solución de $\text{pH } 9$ con distintas concentraciones de Na_2MoO_4 : (a) $0,05 \text{ M}$, (b) $0,10 \text{ M}$ y (c) $0,25 \text{ M}$.

En la Fig. 3.13 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación recubierta con RMo y del sustrato sin recubrir en solución de Ringer. La estimación de los parámetros de corrosión (E_{corr}), pendientes de Tafel catódica (β_c) y anódica (β_a), y corriente de corrosión (i_{corr}) se presentan en la Tabla 3.3. Como se puede apreciar, la presencia de la película provoca un desplazamiento anódico del E_{corr} y una disminución de un orden de magnitud en la densidad de corriente de corrosión.

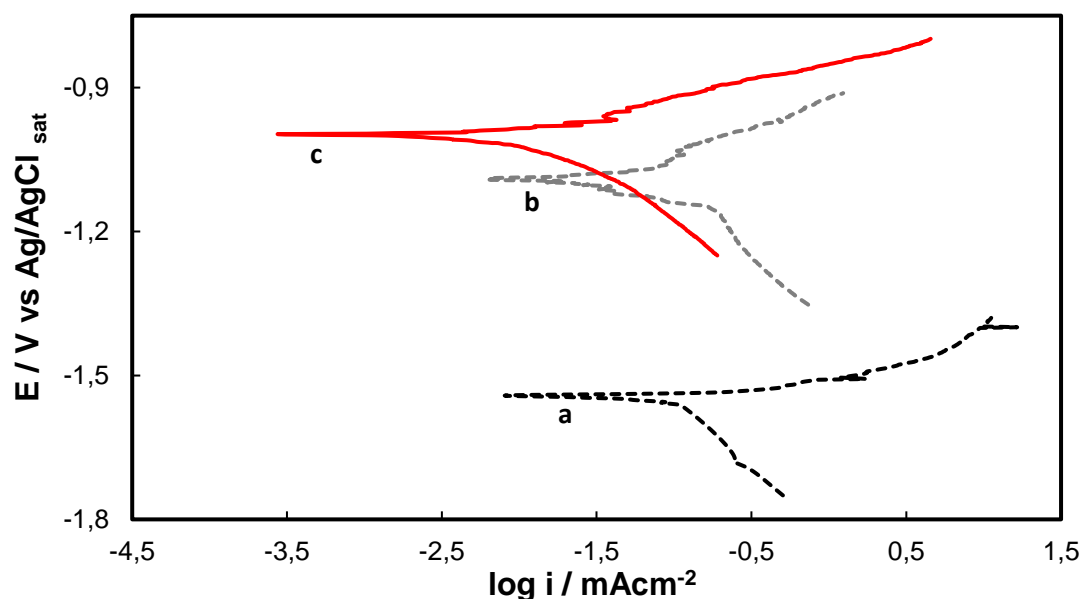


Figura 3.13. Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas en solución de Ringer para: (a) electrodo sin recubrir, (b) aleación recubierta con RMo y (c) aleación recubierta con la película RMo-Ag.

Tabla 3.3. Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica para: electrodo sin recubrir, electrodo recubierto con RMo y electrodo recubierto RMo-Ag. Se presentan los valores medios y su respectiva desviación estándar.

<i>muestras</i>	E_{corr}/V	$i_{corr}/mAcm^{-2}$	β_a/V	β_c/V
AZ91D	$-1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0005$	0,045	- 0,293
RMo	$-1,044 \pm 0,020$	$0,0165 \pm 0,0005$	0,092	- 0,061
RMo-Ag	$-0,940 \pm 0,020$	$0,0096 \pm 0,0005$	0,071	- 0,165

Para obtener más información sobre la protección anticorrosiva de la muestra tratada se realizaron estudios mediante EIE en solución de Ringer del sustrato recubierto con RMo y el sustrato sin recubrir (Fig. 3.14). El diagrama de Nyquist para el sustrato desnudo muestra dos semicírculos capacitivos y un semicírculo inductivo (curva a). Esta respuesta electroquímica es similar a la reportada para la mayoría

de las aleaciones de magnesio^{17,163-165}. En general, se asume que la resistencia a la polarización (R_p) corresponde al diámetro de los semicírculos capacitivos. En el caso de la muestra recubierta con RMo (curva b) la respuesta presenta dos semicírculos capacitivos con un diámetro mayor que el de la muestra sin recubrimiento lo que indica que esta película retarda el proceso de disolución del sustrato. Por otro lado, el semicírculo inductivo puede estar relacionado a la adsorción-desorción de especies, tales como $Mg(OH)^+$ o $Mg(OH)_2$ sobre la superficie del electrodo¹⁶⁴. Este semicírculo inductivo a bajas frecuencias es más notorio cuando no está presente la película protectora. Una disminución en el tamaño del semicírculo inductivo en la región de bajas frecuencias se asocia con una interacción más débil entre el medio corrosivo y la superficie del sustrato, lo que indica que el proceso de corrosión está inhibido para el caso de la muestra tratada.

Tal como se describió en el capítulo I, se ha postulado que el mecanismo general de corrosión de las aleaciones de Mg implica la oxidación de Mg a Mg^{2+} con la reducción simultánea del agua y la posterior precipitación de $Mg(OH)_2$ debido a la alcalinización local producida por la reacción catódica^{61,166}. Estas reacciones ocurren al azar sobre toda la superficie del sustrato, donde se forman pares galvánicos debido a diferencias en el potencial electroquímico entre las fases que componen la microestructura de la aleación AZ91D, donde la fase α actúa como ánodo, mientras que, la fase β actúa como cátodo. En síntesis, la aleación de Mg AZ91D presenta una alta velocidad de corrosión en solución de Ringer. Sin embargo, mediante el proceso de anodización descrito se origina una película que presenta buenas propiedades anticorrosivas debido a que especies de molibdeno son incorporadas durante el tratamiento. Esta película no solo proporciona una barrera física entre el sustrato y el medio corrosivo. Las especies de Mo son

inhibidoras de la corrosión y pueden actuar como agentes de autoreparación de la película, disminuyendo así la velocidad de disolución de la aleación⁶⁷. La presencia de las especies Mo en la película anodizada asegura que la protección que confiere el recubrimiento al sustrato podría mantenerse sin la necesidad de una exposición continua a la solución que contiene el ion molibdato.

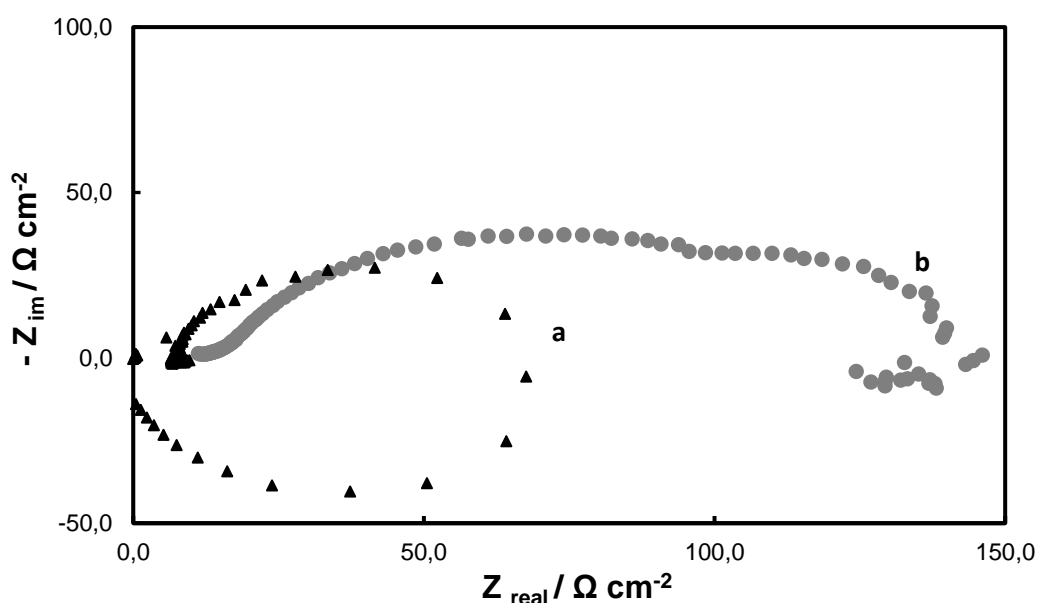


Figura 3.14. Diagrama de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer luego de 5 min de inmersión para: (a) aleación sin recubrir y (b) aleación recubierta con RMo. La película fue formada en una solución 0,25 M Na_2MoO_4 , pH 9 a 1,0 V durante 45 min.

3.3 Modificación de la película RMo con especies de Ag

3.3.1 Película RMo-Ag

Las especies de plata son reconocidas como excelentes agentes antimicrobianos y antifúngicos debido a su fuerte efecto citotóxico contra una amplia gama de microorganismos¹⁶⁷. Con el propósito de modificar la película RMo con especies de plata y evaluar su capacidad antibacterial frente a la bacteria Gram

negativa *Escherichia Coli*, los electrodos recubiertos con RMo fueron sumergidos en una solución AgNO_3 de diferente concentración (0,025 - 0,075 M) durante 1800 s bajo condiciones de PCA. Para concentraciones menores a 0,075 M AgNO_3 se obtuvieron depósitos localizados de plata sobre la superficie del electrodo. Por el contrario, cuando se sumergió el sustrato recubierto en una solución 0,075 M AgNO_3 se formó una película de color plateado/grisáceo que recubrió toda la superficie de la muestra. Una micrografía SEM revela la formación de una gran cantidad de estructuras dendríticas de plata depositadas sobre la película RMo (Fig. 3.15). A esta película modificada con especies de Ag se la nombrará como RMo-Ag. Por otra parte en la Fig. 3.16, curva b, se presenta el espectro XRD del RMo-Ag en el cual se puede distinguir dos picos intensos a $38,2^\circ$ y $44,4^\circ$ correspondientes a las reflexiones de Bragg para los planos (111) y (200) de la Ag metálica, lo que confirma su presencia.

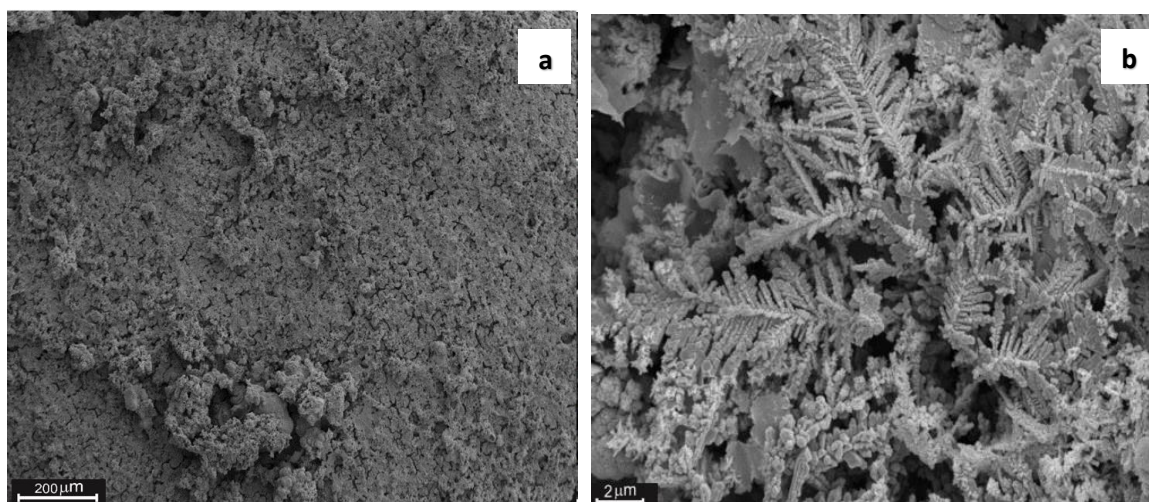


Figura 3.15. Micrografías SEM de un electrodo recubierto con RMo luego de la inmersión durante 1800 s en solución 0,075 M AgNO_3 bajo condiciones de PCA, con dos diferentes magnificaciones: (a) 220x y (b) 10000x. La película RMo fue formada en una solución 0,25 M Na_2MoO_4 a 1,0 V durante min.

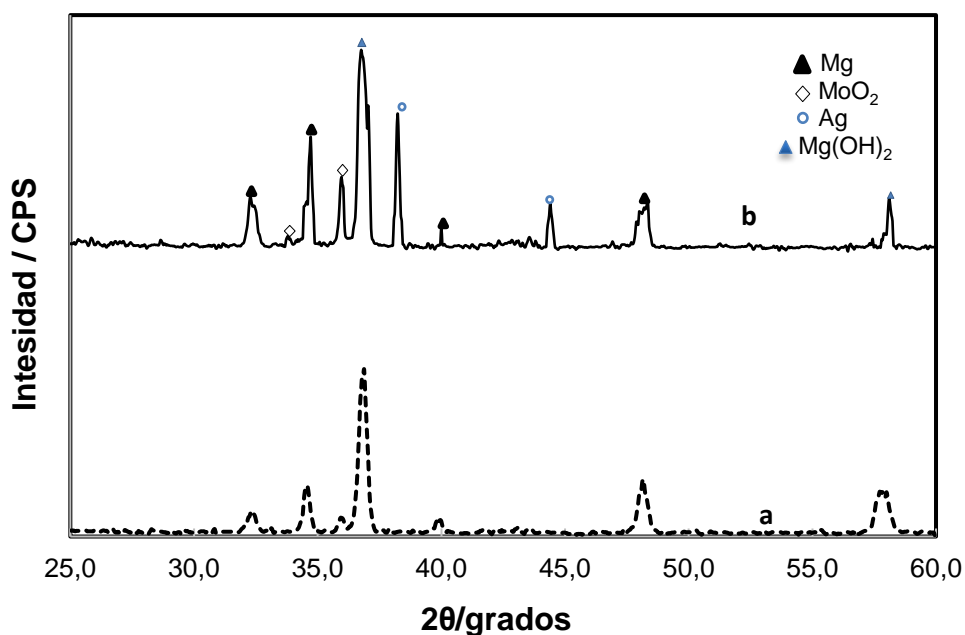


Figura 3.16. Espectro de difracción de rayos X de: (a) aleación sin recubrir y (b) recubierta con RMo-Ag. La película RMo fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 45 min.

3.3.2 Propiedades anticorrosivas de la película RMo- Ag

Se realizó un seguimiento de la variación del potencial a circuito abierto en función del tiempo de inmersión con el fin de estimar las propiedades anticorrosivas de la película modificada con plata en solución de Ringer (Fig. 3.17). Para el electrodo recubierto con RMo-Ag (curva a) se observa que el potencial medido al inicio de la inmersión es de - 0,95 V, pero luego de 6 horas decrece hasta un valor de - 1,39 V debido a que parte del depósito de plata se desprende de la película. Después de las 6 horas de inmersión se mantiene estable en un valor de - 1,40 V, el cual es cercano al potencial de corrosión del sustrato.

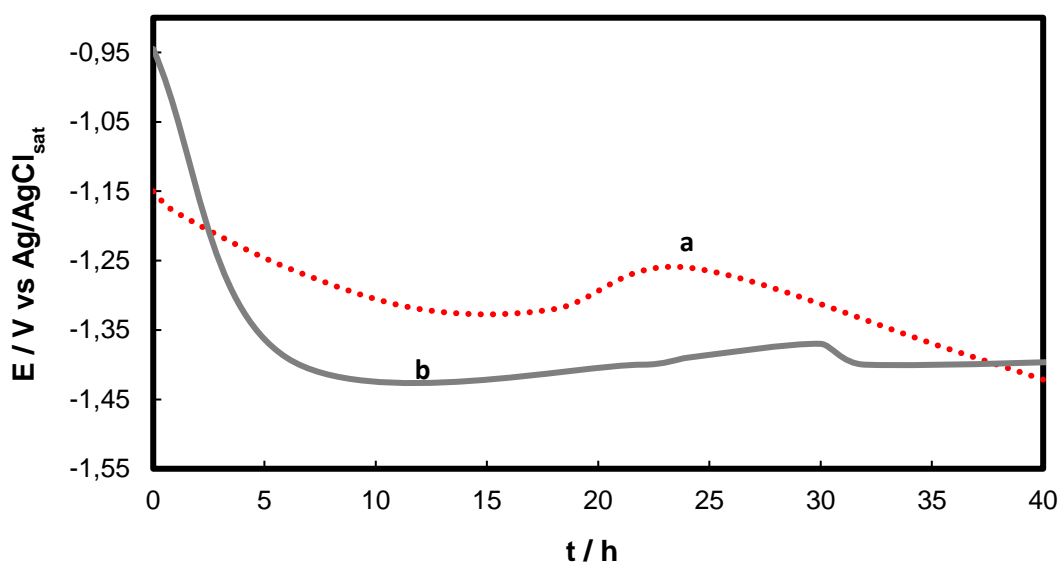


Figura 3.17. PCA en función del tiempo en una solución de Ringer para: (a) aleación recubierta con RMo y (b) aleación recubierta con RMo-Ag.

También se realizaron curvas de polarización potenciodinámica de Tafel en solución de Ringer para evaluar la protección anticorrosiva que otorga la película modificada con plata (Fig. 3.13 curva c). Se observa que el electrodo recubierto con RMo-Ag presenta un valor de E_{corr} levemente más positivo que el obtenido para el sustrato recubierto con la película sin modificar. Sin embargo, la muestra RMo-Ag presenta una leve disminución en la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en comparación con la muestra recubierta sin modificar (Tabla 3.3). Con la finalidad de corroborar estos resultados se realizaron mediciones de EIE en condiciones de PCA para la muestra recubierta. En la Fig. 3.18 se presenta el diagrama de Nyquist para la muestra recubierta con la película RMo-Ag en solución de Ringer. En el diagrama de Nyquist se distingue un semicírculo aplanado a altas y medias frecuencias. Esta respuesta se atribuye a la rugosidad de la superficie de la muestra que modifica la distribución de carga de la doble capa y, por lo tanto, su

respuesta es representada por un elemento de fase constante (CPE). Si se compara con la respuesta obtenida para la muestra recubierta con la película RMo sin modificar se puede apreciar que el diámetro del semicírculo es mayor (Fig. 3.14 curva b). Este comportamiento puede asociarse a la presencia de un depósito de Ag que presenta un espesor considerable y que, por otro lado, puede sellar los poros del recubrimiento.

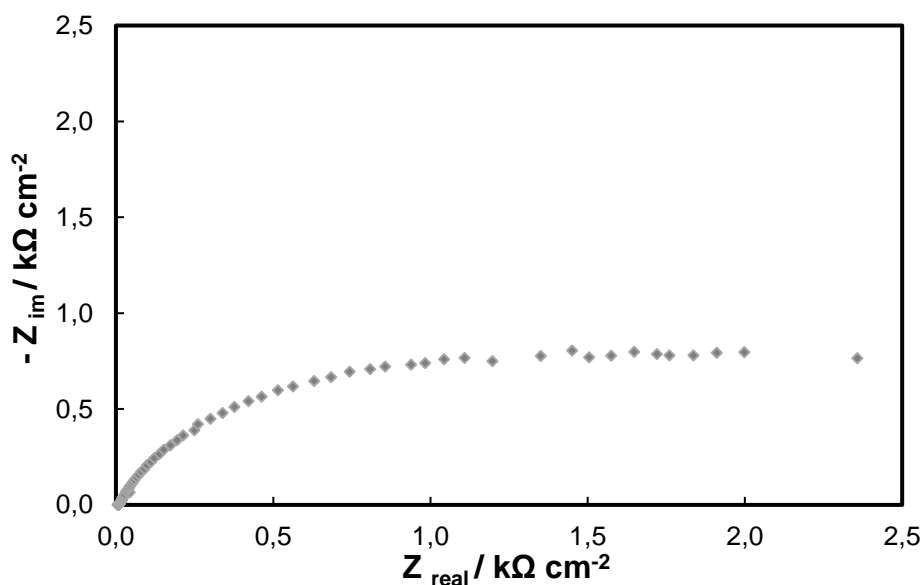


Figura 3.18. Diagrama de Nyquist registrado a PCA en solución de Ringer luego de 5 min de inmersión para la película RMo-Ag.

3.3.3. Propiedades bactericidas de la película RMo- Ag

La actividad antibacteriana de las muestras recubiertas con RMo-Ag fue evaluada frente a la bacteria *Escherichia Coli* utilizando el método Kirby-Bauer (método de difusión en agar)¹⁵². Las muestras preparadas presentaron un efecto bactericida el cual se pudo apreciar mediante la formación del halo inhibitorio. La

muestra recubierta con película RMo no presento ningún efecto bactericida mientras que, la película RMo modificada con plata exhibió una zona de inhibición con un valor promedio de 6 mm. Las propiedades antibacterianas de la película RMo-Ag se deben principalmente a las especies de plata que interactúan con las biomoléculas que componen la pared celular del microorganismo, alterando la permeabilidad de ésta y causando posteriormente la muerte de la bacteria¹⁶⁸.

3.4 Resumen

En este capítulo se presentaron los resultados obtenidos al realizar un proceso de anodizado de la aleación AZ91D aplicando bajos potenciales en una solución de molibdato de sodio. La anodización de la aleación AZ91D a 1,0 V en 0,25 M Na₂MoO₄ durante 45 min, originó una película que está constituida por óxidos e hidróxidos de magnesio y óxidos de Mo(VI) y Mo(IV). Los resultados obtenidos indican que la película presenta excelentes propiedades protectoras frente a la corrosión del sustrato debido a la incorporación de especies de Mo. Estas especies de Mo son conocidas no solo por su efecto inhibidor de la corrosión, sino también porque actúan como agentes de autoreparación cuando la película se deteriora. Por otro lado, la película RMo fue modificada mediante la incorporación de especies de Ag bajo condiciones de PCA. Este recubrimiento modificado con Ag presentó actividad antibacteriana frente a la bacteria Gram negativa (-) *E. Coli*, sin que se afecten sus propiedades anticorrosivas.



Capítulo IV

**Películas de polipirrol
electrosintetizadas
sobre la aleación de
magnesio AZ91D en
presencia de salicilato**



Capítulo IV

Películas de polipirrol electrosintetizadas sobre la aleación de magnesio AZ91D en presencia de salicilato

4.1 Introducción

Como se mencionó en el Capítulo I el polipirrol (PPy) es uno de los polímeros conductores más estudiados debido a su preparación relativamente fácil, alta estabilidad química, biocompatibilidad y bajo potencial de electropolimerización^{9,10}. Las propiedades físicas y químicas de una película de PPy formada sobre un sustrato metálico dependen de la técnica electroquímica empleada, concentración del ion dopante, pH de la solución, concentración del monómero y del potencial o corriente aplicada durante la electropolimerización¹⁰.

Por otro lado, el PPy ha sido objeto de varios estudios con el fin de mejorar el comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones de Mg. Sin embargo, la electrosíntesis de las películas de PPy sobre aleaciones de magnesio en soluciones acuosas se dificulta debido a la rápida disolución que presenta el sustrato antes de la polimerización oxidativa del monómero (Py) en su superficie, dado que estos materiales exhiben un potencial redox muy negativo^{71,96,169}. En este sentido, algunos autores reportaron la formación de una película de PPy sobre aleaciones de Mg en una solución acuosa de salicilato de sodio (NaSa) ya que en este medio electrolítico se pasiva el sustrato^{71,96,99}.

En este capítulo se presentan los estudios sobre la electrosíntesis del PPy sobre la aleación de magnesio AZ91D. Se analizó la influencia de distintas variables experimentales sobre el proceso de electrodeposición de la película (concentración de NaSa, concentración de monómero, tiempo de electropolimerización, pH de la solución y potencial aplicado). Además, se evaluaron las propiedades anticorrosivas de las películas de PPy formadas sobre el sustrato.

4.2. Resultados

4.2.1 Efecto pasivante del salicilato de sodio

Con la finalidad de confirmar la pasivación de la aleación AZ91D en una solución acuosa de NaSa se obtuvo la curva de polarización potencioestática para la aleación desnuda en una solución 0,50 M NaSa aplicando un potencial de 1,15 V durante 120 s (Fig. 4.1). De manera comparativa, se presenta la curva obtenida para el sustrato desnudo en una solución 0,50 M NaNO₃ bajo las mismas condiciones experimentales. Desde el punto de vista termodinámico se espera una disolución activa de la aleación AZ91D a este potencial aplicado. Sin embargo, en el caso de la aleación desnuda en solución 0,50 M NaSa (curva a), se puede observar una disminución de la densidad corriente, indicando la pasivación de la aleación en esta solución. En cambio, el comportamiento difiere cuando la aleación se sumerge en solución de NaNO₃ (curva b). Se puede distinguir oscilaciones en la densidad de corriente y una densidad de carga mayor comparada con la respuesta obtenida en solución de salicilato (Sa). Este resultado indica una disolución activa del sustrato AZ91D debido a que no se pasiva en esta solución. De acuerdo a lo descrito anteriormente, estos resultados confirmarían las propiedades pasivantes del anión salicilato.

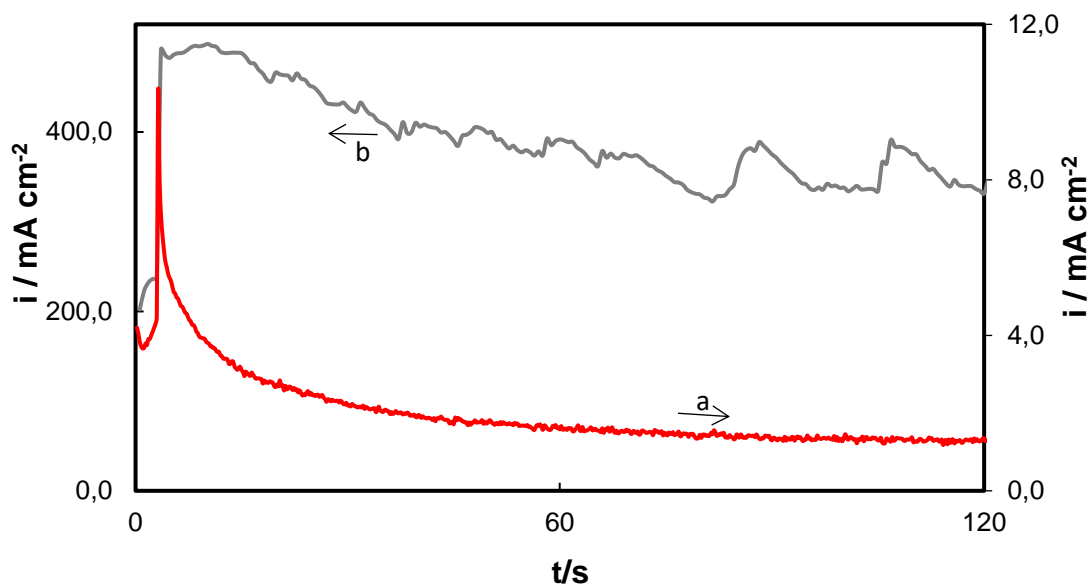


Figura 4.1. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 1,15 V durante 120 s en solución: (a) 0,50 M NaSa, pH 7 y (b) 0,50 M NaNO₃, pH 7.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, la deposición del PPy sobre el sustrato en una solución 0,50 M NaNO₃ a 1,15 V se dificultaría debido que en este medio electrolítico la aleación no se pasiva. Sin embargo, en soluciones de NaSa algunos autores han reportado la electrodeposición de una película de PPy estable sobre la superficie del metal debido a la pasivación del sustrato^{71,96,98,99,101,169}.

4.2.2 Electrodeposición de películas de PPy a partir de una solución con alta concentración de salicilato

Con el objetivo de generar microtubos rectangulares huecos de PPy sobre el sustrato, se llevó a cabo la electropolimerización del Py a partir de una solución con altas concentraciones de salicilato a un potencial constante^{170,171}. En la Fig. 4.2 se presentan las curvas cronoamperométricas obtenidas a 1,15 V en una solución que contiene 0,50 M NaSa y tres concentraciones diferentes de Py (0,10; 0,25 y 0,50 M) durante 1800 s, todas a pH neutro. En todos los casos al finalizar la experiencia se

observó una película oscura sobre la superficie del electrodo.

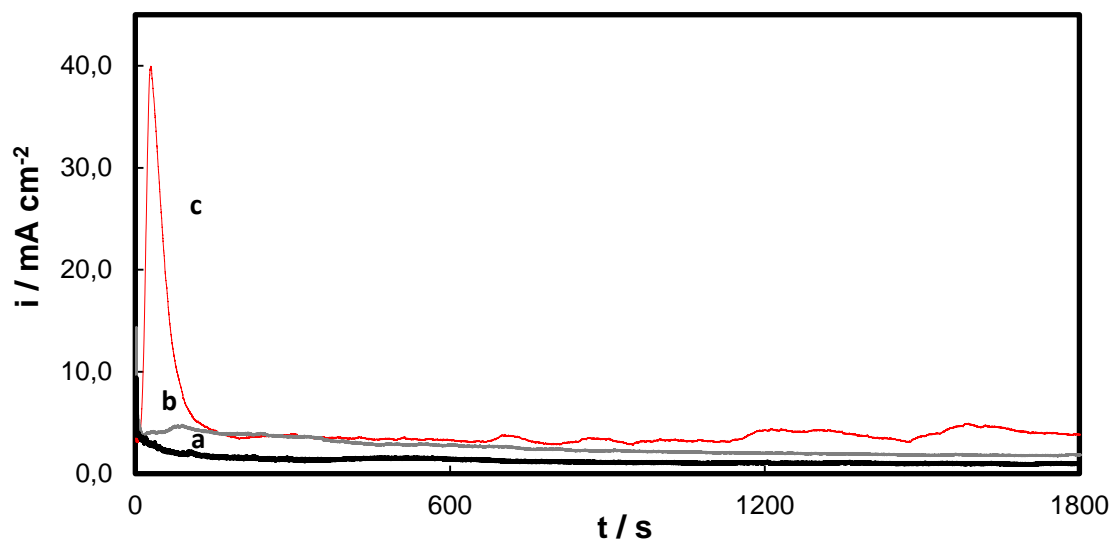


Figura 4.2. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 1,15 V durante 1800 s en solución 0,50 M NaSa, pH 7 que contiene: (a) 0,10 M Py, (b) 0,25 M Py y (c) 0,50 M Py.

4.2.3 Caracterización de las películas de PPy formadas a partir de una solución con alta concentración de salicilato

Con el fin de conocer la morfología de las películas de PPy formadas sobre el sustrato, estas se caracterizaron empleando microscopia SEM. En la Fig. 4.3 se muestran las imágenes correspondientes a las películas obtenidas a 1,15 V durante 1800 s para las diferentes concentraciones de Py. En el caso de la película formada en una solución que contiene 0,50 M NaSa y 0,10 M de Py (Fig. 4.3a) se puede distinguir que el recubrimiento presenta la morfología globular típica del PPy y, además se observan microtubos rectangulares orientados en paralelo a la superficie del electrodo. También se aprecia sobre estos, estructuras semiesféricas incompletas del polímero. Por otro lado, la película obtenida a partir de una solución neutra que contiene 0,50 NaSa y 0,25 M Py se presenta en la Fig. 4.3b. En este caso se observa que el polímero presenta morfologías similares a la película

formada con menor concentración de monómero. Sin embargo, se obtiene una mayor cantidad de microesferas bajo estas condiciones. La formación de estas microestructuras se debe a que durante la electrosíntesis se generan burbujas de oxígeno sobre la superficie del sustrato como producto de la reacción de descomposición del agua, las cuales sirven como plantilla para el depósito del polímero¹⁷⁶. Finalmente, la morfología de la película obtenida a partir de una solución que contiene 0,50 NaSa y 0,50 M Py se muestra en la Fig. 4.3c. En este caso, se observa una gran cantidad de microtubos depositados con distintos tamaños y en diferentes direcciones, que coexisten con la morfología típica del polímero.

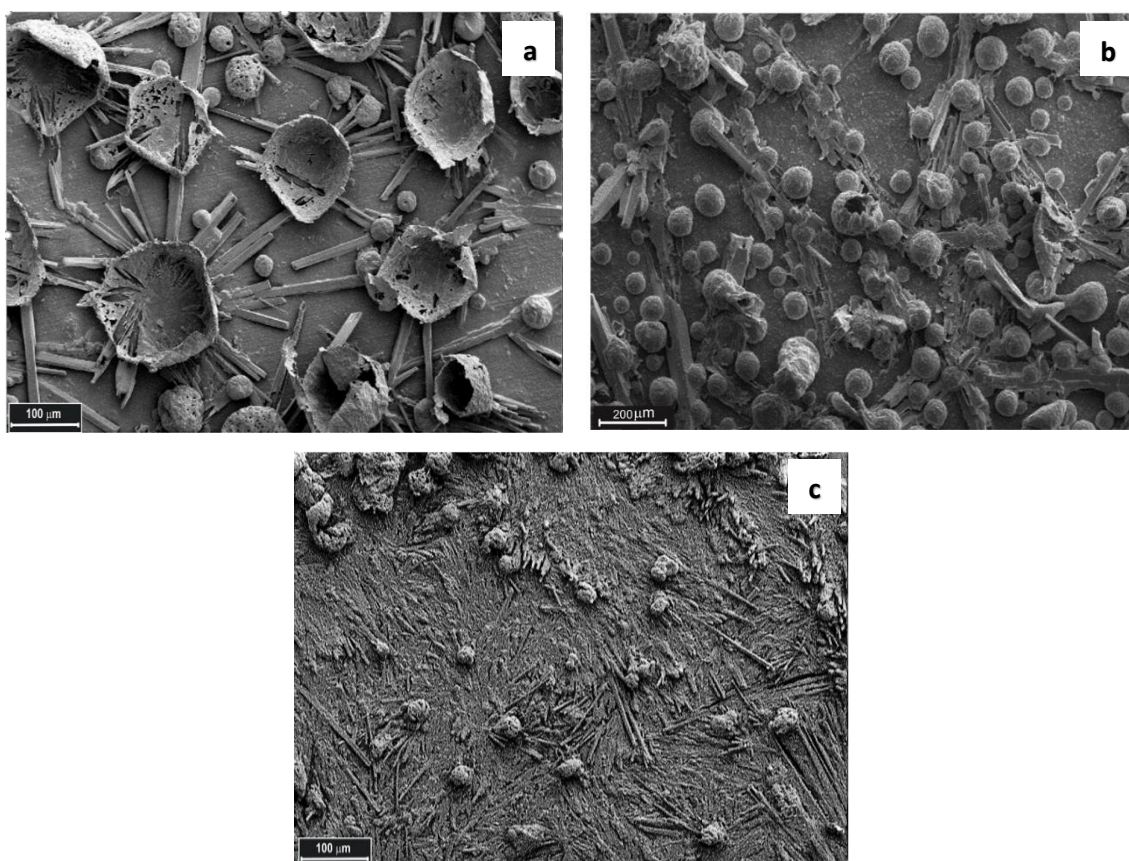


Figura 4.3. Imágenes SEM de la aleación recubierta con PPy con una magnificación 200x. Las películas fueron obtenidas potencioestáticamente a 1,15 V durante 1800 s en una solución 0,50 M NaSa con distintas concentraciones de Py: (a) 0,10 M, (b) 0,25 M (c) 0,50 M.

Por otro lado, cuando se disminuye el potencial a 1,0 V bajo las mismas condiciones experimentales descritas anteriormente, la imagen SEM revela que la película de PPy electrosintetizada sobre el sustrato no exhibe los microtubos como entidades individuales y definidas (Fig. 4.4).

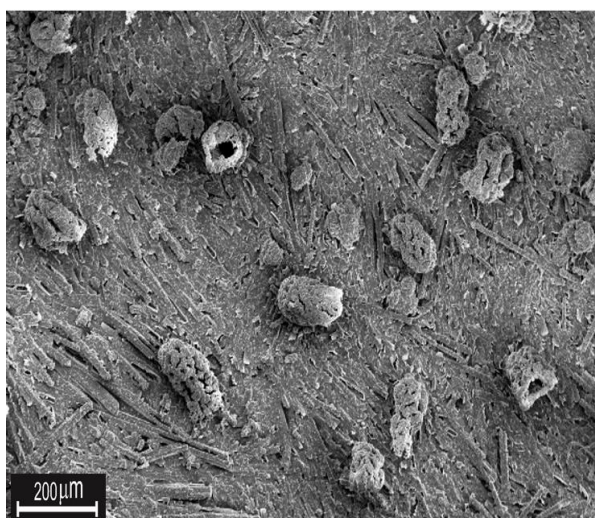


Figura 4.4. Imagen SEM de la aleación recubierta con PPy con una magnificación 200x. La película fue obtenida potencioestáticamente a 1,0 V durante 1800 s en una solución de 0,50 M NaSa y 0,50 M Py.

Continuando con el análisis de los depósitos, en la Fig. 4.5 se muestran las imágenes de las películas de PPy obtenidas a partir de una solución que contiene 0,50 M NaSa y 0,50 M Py aplicando un potencial de 1,15 V durante 120, 300 y 600 s. Para un tiempo de electroformación de 120 s se observa sobre la superficie del electrodo conjuntos de microtubos rectangulares huecos de diferentes tamaños y en diferentes orientaciones y, además se distinguen algunas microesferas de PPy incompletas (Fig. 4.5a). La morfología del polímero para un tiempo de electropolimerización de 300 s es similar a la obtenida para 120 s (Fig. 4.5b). En cambio, el depósito obtenido para un tiempo de electropolimerización de 600 s (Fig.

4.5c) presenta una mayor cantidad de microtubos rectangulares huecos de diferentes tamaños. También se pueden distinguir regiones formadas por conjuntos de microtubos con diferentes orientaciones. En la Fig. 4.5d se puede observar que los microtubos tienen el interior hueco con la superficie externa cubierta por la estructura típica globular. Algunos de los microtubos se encuentran totalmente sellados por la morfología globular. La formación de los microtubos se asocia a la cristalización del ácido salicílico, que ocurre cuando el pH local en la interfase disminuye debido a que, durante la polimerización, cada monómero oxidado sobre la superficie del electrodo libera dos protones. Esta disminución del pH local en la interfase produce la protonación del anión salicilato y, en consecuencia, el ácido salicílico (HSa) cristaliza debido a su baja solubilidad^{170,171}. Los cristales de HSa sirven como molde y promueven la electrodeposición de PPy sobre la superficie externa del cristal, formándose así los microtubos rectangulares huecos. En tal sentido, el ion salicilato cumple una doble función en el proceso de electropolimerización, como agente dopante al ser incorporado en la matriz polimérica y como promotor de la formación de microtubos rectangulares huecos^{170,171}. Para el caso de las aleaciones de Mg, si se produce la disolución del Mg a potenciales más positivos que el necesario para la polimerización, la hidrólisis del Mg^{2+} debería contribuir a la disminución del pH local en la interfase¹⁷³.

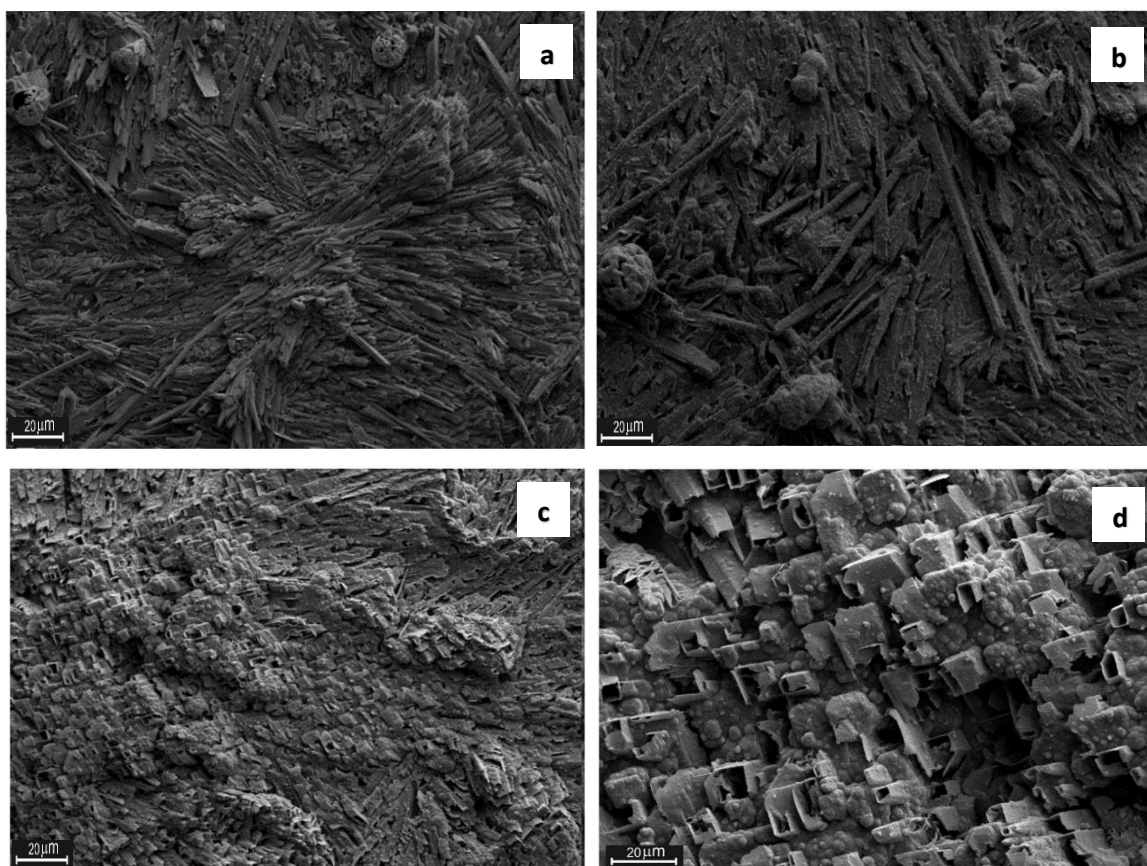


Figura 4.5. Imágenes SEM de la aleación recubierta con PPy con una magnificación 600x. La película se formó potencioestáticamente a 1,15 V a partir de una solución de 0,5 M NaSa + 0,5 M Py de pH 7. Los tiempos de polarización fueron: (a) 120, (b) 300 y (c) 600 s. (d) vista magnificada a 2000x del depósito formado durante 600 s.

Cabe mencionar que la electrodeposición de estructuras rectangulares huecas de PPy también puede ocurrir en soluciones alcalinas de salicilato¹⁷⁰. Para que la electrosíntesis tenga lugar en estas soluciones se debe aplicar un potencial de 1,30 V debido a que existe una competencia entre la oxidación del salicilato y la deposición del PPy. El uso de soluciones alcalinas promueve la formación de una película protectora de óxido/hidróxido de magnesio, la cual a su vez debería resultar beneficiosa para el proceso de electropolimerización¹⁷¹. Por esta razón, se llevó a cabo la formación del PPy en una solución que contiene 0,50 M NaSa + 0,50 M Py

de pH 12 aplicando 1,30 V durante 1800 s. Al finalizar la experiencia, se observó una película de PPy que cubrió toda la superficie del electrodo.

Con el objetivo de conocer la influencia del pH de la solución de electropolimerización en la capacidad protectora de la película de PPy, se presentan las curvas de polarización potenciodinámica de la muestra recubierta con una película de PPy formada en solución de NaSa para dos valores de pH (7 y 12) en solución de Ringer. Con fines comparativos se muestra también la curva correspondiente al electrodo desnudo (Fig. 4.6). En el caso de la aleación sin recubrir (curva a) se observa un aumento de la densidad de corriente a un potencial de - 1,43 V, que indica una disolución activa del sustrato. Para el caso del sustrato recubierto con la película de PPy obtenida en una solución NaSa a pH 7 (curva b), se aprecia que el inicio del aumento de la densidad de corriente se desplaza sólo 0,10 V en dirección positiva con respecto al potencial registrado para la aleación sin recubrir. Esto indica que el recubrimiento de PPy tiene poco efecto sobre el comportamiento frente a la corrosión del sustrato debido a que la morfología del polímero presenta una estructura abierta que permite que el medio corrosivo penetre hacia el sustrato. Este mismo comportamiento se aprecia para el caso de la muestra recubierta con PPy obtenida en una solución NaSa a pH 12 (curva c). Esto puede deberse a la formación de una película gruesa de MgO/Mg(OH)₂ sobre la aleación de Mg durante la polarización potencioestática que dificulta la generación de un polímero adherente sobre el sustrato¹⁶⁹.

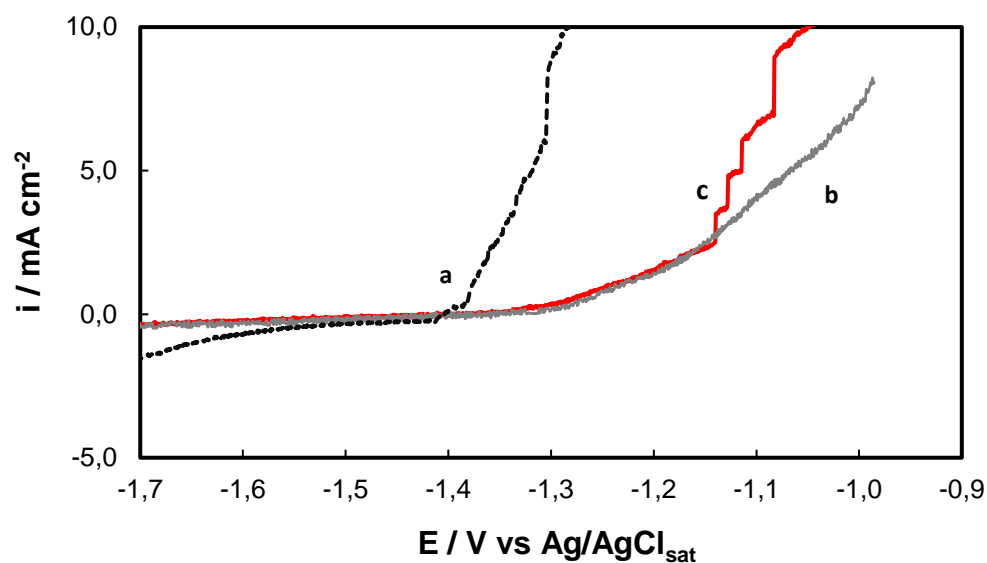


Figura 4.6. Curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D desnuda, (b) aleación recubierta con una película de PPy obtenida en una solución de NaSa a pH 7 y (c) aleación recubierta con una película de PPy obtenida en una solución de NaSa a pH 12. La velocidad de barrido fue de $0,001 \text{ Vs}^{-1}$.

En síntesis, los recubrimientos de PPy con morfología microtubular fueron generados de manera potencioestática a partir de una solución con una alta concentración de Sa. Además, en un medio alcalino la oxidación del salicilato dificulta el proceso de electropolimerización, sin embargo, si el potencial de electrodeposición es $1,30 \text{ V}$ se logra obtener una película con morfología microtubular. No obstante, ambas películas no presentan buenas propiedades anticorrosivas debido a su microestructura porosa. Sin embargo, para poder ampliar los estudios sobre el grado de protección que otorgan los recubrimientos de PPy al sustrato, se seleccionó la película de PPy electrosintetizada a partir de una solución NaSa de pH neutro. A esta película de PPy con morfología microtubular se le nombrará como PPy_{0,50}.

4.2.4 Electrodeposición de películas de PPy a partir de una solución con baja concentración de salicilato

Como es conocido, la morfología del PPy electrosintetizado en presencia de Sa es dependiente de la concentración de este ion^{170,171}. A fin de corroborarlo se realizó la electrosíntesis del PPy sobre electrodos AZ91D bajo control potencioestático empleando soluciones con una baja concentración de salicilato. En la Fig. 4.7 se presentan las curvas cronoamperométricas obtenidas al aplicar 0,80 V durante 1800 s en una solución que contiene 0,10 M NaSa y tres concentraciones diferentes de Py (0,10; 0,25 y 0,50 M) todas a pH neutro. En general se observa una respuesta similar para todos los transitorios durante el proceso de electropolimerización. Además, se puede apreciar que la densidad de corriente involucrada en la electrodeposición aumenta de acuerdo a la concentración de monómero empleada. Al finalizar todas las experiencias se apreció una película negra polimérica que recubre totalmente la superficie del electrodo.

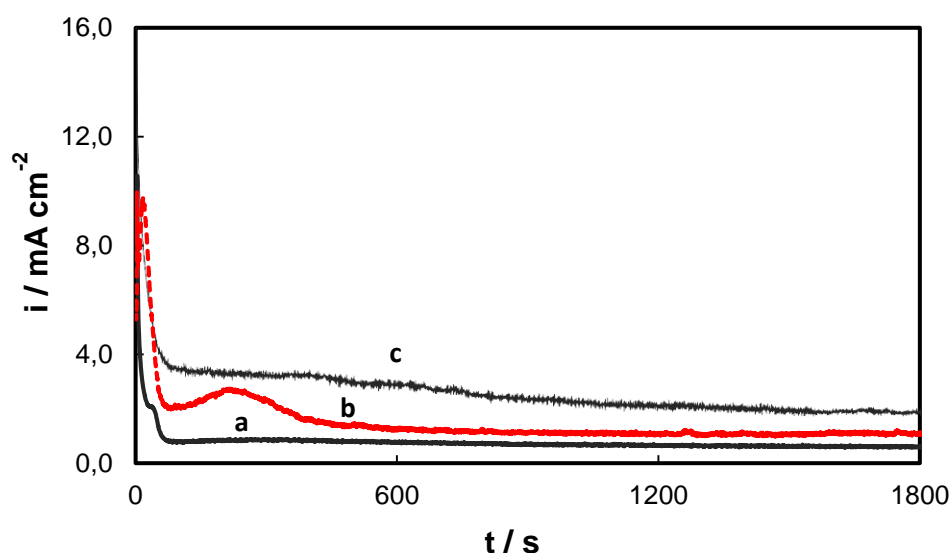


Figura 4.7. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 0,80 V durante 1800 s en solución 0,10 M NaSa, pH 7 que contiene: (a) 0,10 M Py, (b) 0,25 M Py y (c) 0,50 M Py.

Seguidamente, con el fin de evaluar el grado de protección que confieren los recubrimientos poliméricos obtenidos a diferentes concentraciones de Py los electrodos recubiertos se polarizaron potenciodinámicamente en solución de Ringer. Las curvas se muestran en la Fig. 4.8 y, de manera comparativa, también se presenta la curva obtenida para el electrodo desnudo bajo las mismas condiciones experimentales de polarización. Como ya se ha mencionado, en el caso de la aleación sin recubrir (curva a) se observa un aumento de la densidad de corriente a un potencial de - 1,43 V, indicando una disolución activa del sustrato. Para el caso de las muestras recubiertas con la película de PPy obtenidas para concentraciones menores que 0,50 M Py (curva b y c) se aprecia un desplazamiento en el inicio del aumento de la densidad de corriente a potenciales más positivos con respecto al potencial registrado para el electrodo desnudo, siendo este desplazamiento mayor para el recubrimiento de PPy obtenido para una concentración 0,25 M Py (- 1,20 V). En cambio, en el caso del sustrato recubierto con la película de PPy formada para una concentración 0,50 M Py (curva c) se observa que el aumento de la densidad de corriente ocurre un potencial similar al reportado para la aleación sin recubrir. Estos resultados concuerdan con lo reportado por otros autores, los cuales generaron un recubrimiento de PPy por voltametría cíclica sobre una aleación AZ31 a partir de una solución que contenía 0,10 M NaSa y tres concentraciones diferentes de monómero. Estos autores reportaron que la película de PPy obtenida para una alta concentración de monómero (0,40 M Py) presentó una superficie altamente rugosa, poco compacta y no presentó buenas propiedades anticorrosivas⁹⁹.

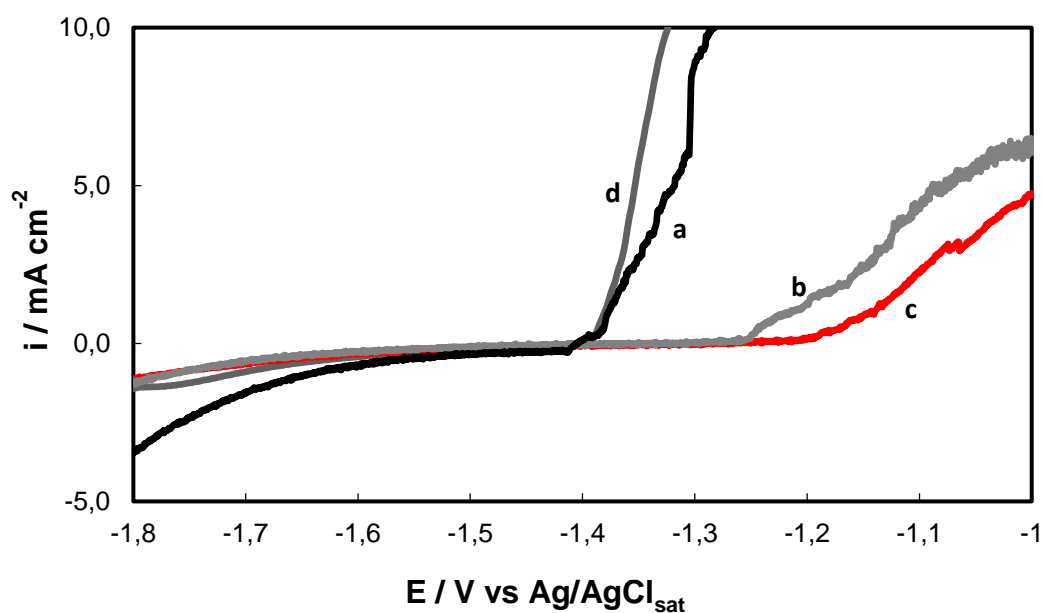


Figura 4.8. Curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer para: (a) la aleación desnuda, aleación recubierta con una película de PPy obtenida en solución 0,10 M NaSa, pH 7 que contiene: (b) 0,10 M Py (c) 0,25 M Py y (d) 0,50 M Py. La velocidad de barrido fue 0.001 Vs⁻¹.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, la película de PPy obtenida para una concentración 0,25 M Py es la más efectiva en disminuir la velocidad de disolución del sustrato en comparación con las otras películas de PPy formadas para concentraciones 0,10 y 0,50 M de Py. Por esta razón, a esta película se la nombrara como PPy_{0,25}. Por otro lado, la micrografía SEM del electrodo recubierto con PPy_{0,25} presenta una morfología de tipo globular, como se puede observar en la Fig. 4.9a. Una imagen SEM a mayor magnificación de la muestra recubierta reveló que esta película es compacta y homogénea (Fig. 4.9b).

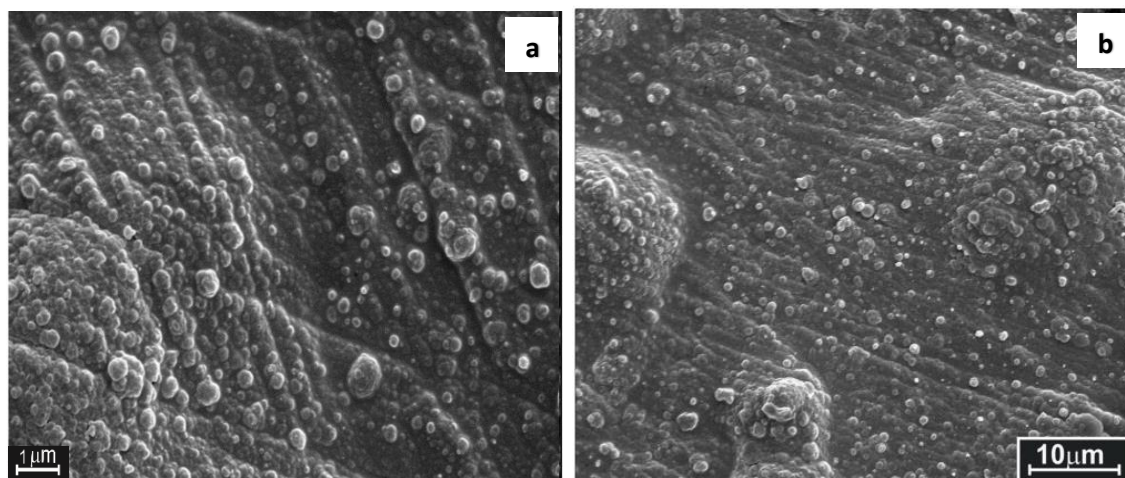


Figura 4.9. Micrografías SEM del recubrimiento $PPy_{0,25}$, con dos magnificaciones diferentes: (a) 8000x y (b) 18000x. La película fue sintetizada en una solución que contiene 0,10 M NaSa + 0,25 M Py a 0,80 V durante 1800 s.

4.2.5 Fuerza de adherencia de las películas de PPy

Cabe mencionar que las películas de PC que presentan buenas propiedades anticorrosivas tienen una buena adherencia a la superficie del sustrato^{104,106}. Por esta razón, se evaluó la adherencia de las películas de PPy con morfología globular y microtubular midiendo la fuerza necesaria para despegar el recubrimiento de la superficie del sustrato metálico. La fuerza de adherencia medida para la película $PPy_{0,50}$ fue de 9,73 N, mientras que para el recubrimiento $PPy_{0,25}$ fue de 16,25 N. Estos resultados evidencian que la película de PPy con morfología microtubular no presenta una buena adherencia a la superficie del sustrato y se remueve fácilmente. Por el contrario, el recubrimiento con morfología globular solo se pudo quitar mediante pulido mecánico.

4.2.6 Propiedades anticorrosivas de las películas $PPy_{0,25}$ y $PPy_{0,50}$

Los sustratos recubiertos con las películas $PPy_{0,25}$ y $PPy_{0,50}$ fueron sumergidos en solución de Ringer y se registró la variación del PCA en función del

tiempo durante 6 horas (Fig. 4.10). De manera comparativa también se presenta la curva correspondiente al sustrato desnudo (curva a). El potencial registrado para la muestra recubierta con PPy_{0,50} (curva b) inicia en un valor de - 1,50 V; un valor más negativo que el potencial registrado para la aleación sin recubrir (- 1,36 V). Esto probablemente se asocia con el ingreso de la solución corrosiva a través de la estructura hueca de los microtubos, favoreciendo el contacto entre el medio corrosivo y el sustrato, indicando que el recubrimiento de PPy_{0,50} no otorga ningún tipo de protección al sustrato. Para el caso del sustrato recubierto con PPy_{0,25} (curva c) se registra un valor del potencial inicialmente de - 1,31 V, pero luego desciende a -1, 43 V después de 2 horas de inmersión. Estos resultados sugieren que la presencia de la película de PPy_{0,25} con morfología globular que es más compacta y capaz de proteger temporalmente al sustrato AZ91D del medio corrosivo.

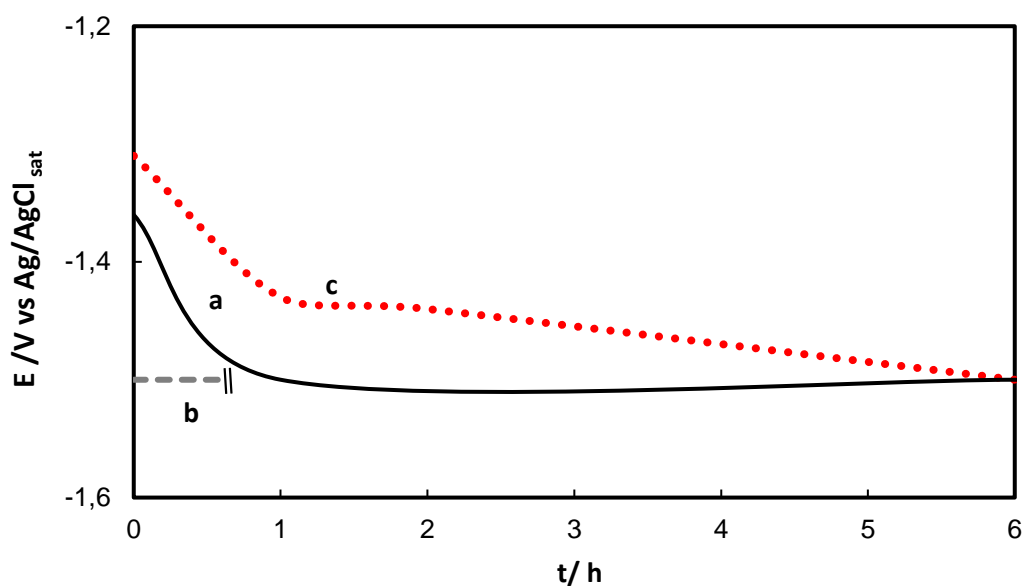


Figura 4.10. Variación del PCA en función del tiempo en una solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D sin recubrir (b) aleación recubierta con PPy_{0,50} y (c) aleación recubierta con PPy_{0,25}.

Con el propósito de confirmar la protección frente a la corrosión de las películas poliméricas sobre el sustrato, se determinó la cantidad de iones Mg liberada bajo condiciones de PCA en solución de Ringer luego de 5 horas de inmersión para las muestras recubiertas con PPy y la aleación desnuda (Tabla 4.1). Estos resultados corroboran que la película de PPy_{0,25} ofrece un mayor grado de protección frente a la disolución del sustrato en comparación con la película de PPy_{0,50}.

Tabla 4.1. Concentración de iones magnesio liberados en solución de Ringer luego de 5 h de inmersión de la aleación sin recubrir, aleación recubierta con PPy_{0,50} y PPy_{0,25}.

<i>Muestra</i>	<i>Mg (mg/L)</i>
<i>AZ91D</i>	3,90
<i>PPy_{0,50}</i>	3,30
<i>PPy_{0,25}</i>	2,10

En la Fig. 4.11 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación desnuda (curva a), sustrato recubierto con PPy_{0,25} (curva b) y la curva correspondiente a la muestra recubierta PPy_{0,50} (curva c). Cabe mencionar que la curva c ya fue presentada en la Fig. 4.6. En general, para ambas muestras recubiertas con polímero se aprecia un desplazamiento en el inicio del aumento de la densidad de corriente hacia potenciales más nobles que el potencial registrado para el sustrato desnudo (-1,43 V), siendo este desplazamiento mayor para el electrodo recubierto con PPy_{0,25}.

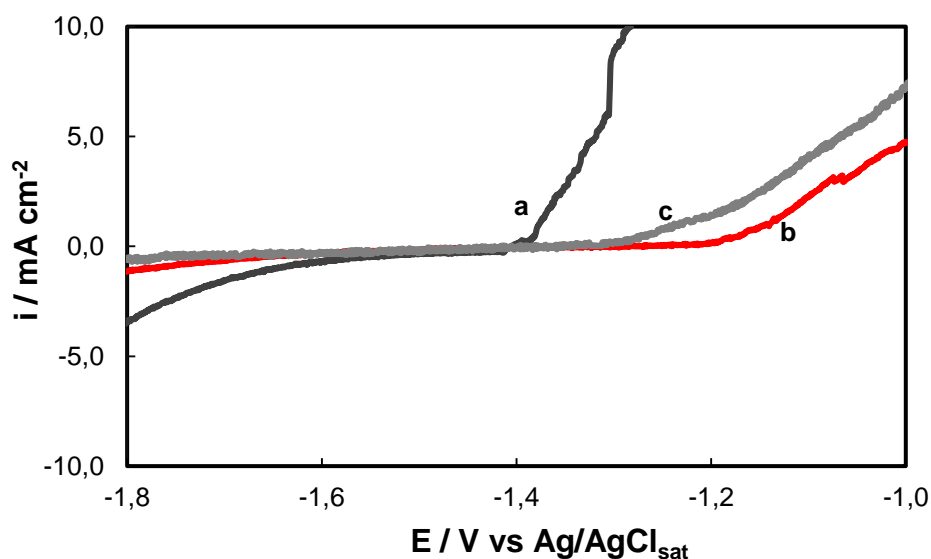


Figura 4.11. Curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer para: (a) aleación sin recubrir, (b) aleación recubierta con PPy_{0,25} y (c) aleación recubierta con PPy_{0,50}. La velocidad de barrido fue 0.001 Vs⁻¹. La película PPy_{0,25} fue electrosintetizada potencioestáticamente a 0,8 V durante 1800 s, a partir de una solución 0,10 M NaSa + 0,25 M Py de pH 7. La película PPy_{0,50} fue electrosintetizada potencioestáticamente a 1,15 V durante 1800 s, a partir de una solución 0,50 M NaSa + 0,50 M Py de pH 7.

Las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel confirman las mediciones de PCA en función del tiempo para las muestras recubiertas con PPy. En la Fig. 4.12 se presentan los resultados correspondientes a las muestras recubiertas con PPy y de manera comparativa la correspondiente curva del electrodo desnudo. En general se observa que la muestra recubierta con PPy_{0,25} presenta un potencial de corrosión más noble y una densidad de corriente de corrosión menor en comparación con la aleación desnuda y el electrodo recubierto con PPy_{0,50}. Los valores estimados de los parámetros de corrosión y sus respectivos valores estadísticos de las muestras recubiertas con PPy y del sustrato desnudo se presentan en la Tabla 4.2.

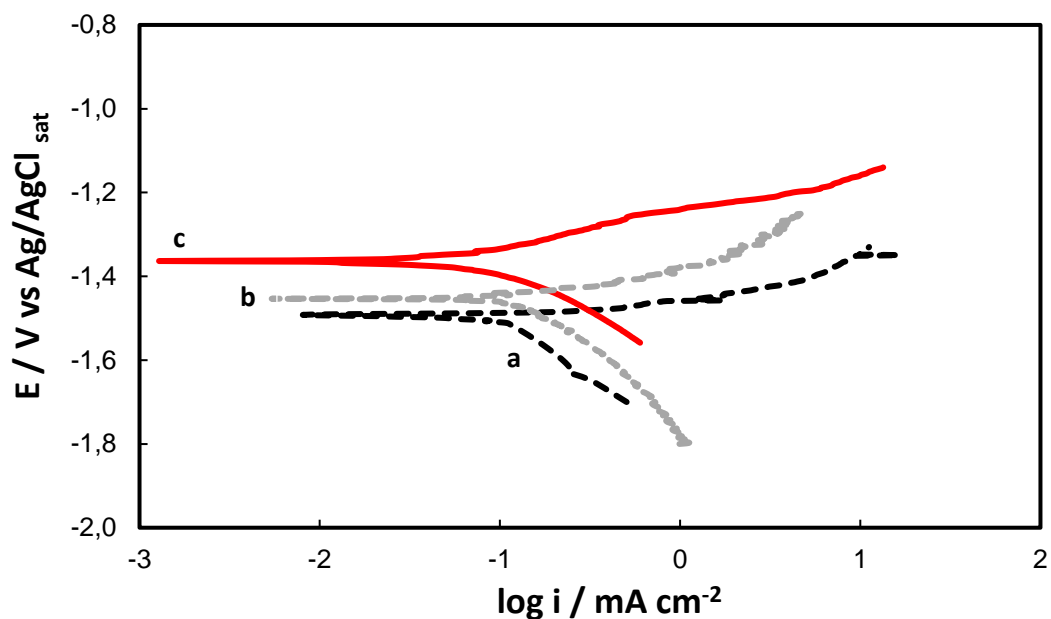


Figura 4.12. Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas en solución de Ringer para: (a) aleación sin recubrimiento, (b) aleación recubierta con PPy_{0,50} y (c) aleación recubierta con PPy_{0,25}. La velocidad de barrido fue 0.001 Vs⁻¹.

Tabla 4.2. Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para la aleación desnuda, muestra recubierta con PPy_{0,50} y la muestra recubierta con PPy_{0,25}. Se presentan los valores medios y su respectiva desviación estándar.

	E_{corr} / V	$i_{corr} / mAcm^{-2}$	β_a / V	β_c / V
AZ91D	- 1,501 ± 0,050	0,105 ± 0,0050	0,045	- 0,293
PPy_{0,50}	- 1,456 ± 0,030	0,112 ± 0,0050	0,080	- 0,235
PPy_{0,25}	- 1,363 ± 0,030	0,058 ± 0,0050	0,107	- 0,142

En la Fig. 4.13 se presentan los diagramas de Nyquist para las muestras recubiertas con polímero y para el sustrato desnudo en solución de Ringer. En el

caso de la aleación desnuda (curva a) se observa que la respuesta de impedancia presenta dos semicírculos capacitivos y uno inductivo. Este semicírculo inductivo generalmente se informa como un signo de la disolución activa del sustrato y puede estar relacionado con la adsorción y desorción de especies, tales como $\text{Mg}(\text{OH})_{\text{ads}}^+$, $\text{Mg}(\text{OH})_{2\text{ads}}$, y Mg_{ads}^+ . La ausencia de este semicírculo inductivo en la región de bajas frecuencias es indicativo de una mejor resistencia a la corrosión²¹. Para las muestras recubiertas con $\text{PPy}_{0,50}$ y $\text{PPy}_{0,25}$ (curva b y c) se aprecia claramente que ambas exhiben un aumento en el diámetro de los semicírculos capacitivos en comparación con la muestra desnuda. El valor de este diámetro se asigna a la resistencia a la polarización. Sin embargo, la muestra recubierta con $\text{PPy}_{0,50}$ (curva b) presenta magnitudes de impedancia menores, en comparación con el sustrato recubierto con $\text{PPy}_{0,25}$. Esto se debe a que la película de $\text{PPy}_{0,25}$ es más compacta, homogénea y adherente al sustrato que el recubrimiento $\text{PPy}_{0,50}$.

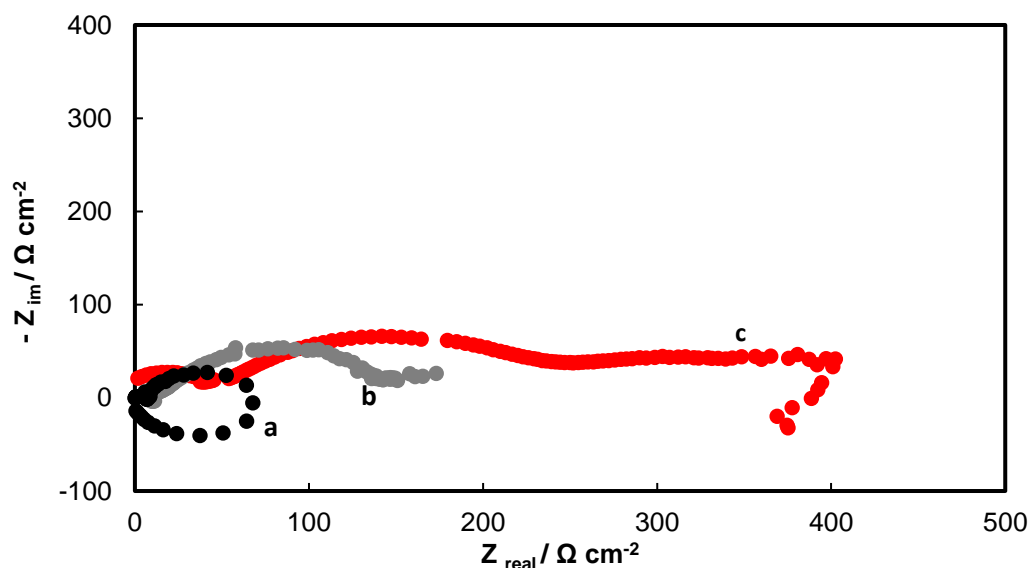


Figura 4.13. Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer luego de 5 min de inmersión para: (a) aleación desnuda (b) aleación recubierta con $\text{PPy}_{0,50}$ y (c) aleación recubierta con $\text{PPy}_{0,25}$.

Como ya se mencionó en el Capítulo I, las propiedades protectoras del PPy frente a la corrosión de un sustrato metálico pueden resultar de una combinación de mecanismos tales como i) la interacción galvánica del polímero con el sustrato metálico, ii) el carácter inhibitor de los aniones salicilato, el cual contribuye a la protección del sustrato si los mismos son liberados de la película polimérica y iii) las propiedades barreras de la película de PPy, las cuales dependen de la porosidad del recubrimiento^{92,100,102}. Los resultados descritos confirmaron que la película con morfología globular sintetizada en bajas concentraciones de NaSa es más compacta, adherente y eficaz en retardar la velocidad de disolución del sustrato, mientras que, los recubrimientos de PPy constituidos por microtubos rectangulares huecos, no es lo suficientemente protectora debido a su estructura porosa. Sin embargo, este tipo de morfología resulta prometedora para la inmovilización de sustancias con propiedades bactericidas. Además, estas sustancias con propiedades bactericidas podrían mejorar a su vez las propiedades anticorrosivas del sustrato, tal como se detalló en el capítulo I de esta Tesis.

4.3 Resumen

En este Capítulo se estudió la generación de películas de PPy de manera potencioestática sobre aleación AZ91D a partir de soluciones que contenían altas y bajas concentraciones de salicilato con pH 7. Para altas concentraciones de NaSa se electrodepositaron películas de PPy con morfología microtubular sobre el sustrato. Además, este tipo de estructuras también se puede sintetizar en soluciones alcalinas de NaSa aumentando el potencial de polimerización a 1,3 V debido a que hay una competencia entre la oxidación del Sa y la deposición del polímero. En

cambio, para concentraciones bajas de S_a se obtiene una película de PPy la cual presenta la morfología globular típica del polímero. Se llevaron a cabo los estudios para determinar el grado de protección de las películas de PPy con diferente morfología. Los resultados obtenidos indicaron que la película con morfología globular es más efectiva para proteger al sustrato que la película con morfología microtubular. Este resultado se explica considerando que la película constituida por microtubos es más porosa y permite la difusión de iones Cl^- a través de los poros, favoreciendo el contacto entre el medio corrosivo y el sustrato. Mientras que la película con morfología globular es más compacta, homogénea y adherente al sustrato, por lo que presentó buenas propiedades anticorrosivas.



Capítulo V

**Electrosíntesis de un
recubrimiento doble
sobre la aleación de
magnesio AZ91D**



Capítulo V

Electrosíntesis de un recubrimiento doble sobre la aleación de magnesio AZ91D

5.1 Introducción

Las aleaciones de magnesio recubiertas con PPy constituyen un material biodegradable y biocompatible que pueden emplearse para la liberación controlada de drogas terapéuticas^{9,10}. La incorporación de sustancias bactericidas en matrices poliméricas como el polipirrol es de interés en el diseño de nuevos biomateriales. Es conocido que los iones plata o plata metálica, así como las nanopartículas de plata son agentes antibacterianos que poseen una baja toxicidad en células humanas¹⁷⁴. La electrosíntesis de una película de PPy dopada con Sa es un sustrato eficaz para la inmovilización de especies de Ag y los electrodos modificados presentan un excelente efecto biocida^{110,175}.

En el Capítulo anterior se demostró que la morfología de las películas de PPy electrosintetizadas en presencia de Sa depende de la concentración de este ion. Entre las estructuras del PPy, se encuentran los microtubos rectangulares huecos que se sintetizaron en presencia de una alta concentración de NaSa. Sin embargo, este tipo de morfología tiene poco efecto sobre el comportamiento frente a la corrosión del sustrato debido a que presentan una estructura abierta permitiendo que el medio corrosivo penetra hacia el sustrato. Por esta razón, en este capítulo se muestran los primeros intentos para sintetizar un recubrimiento de PPy constituido por microtubos rectangulares huecos sobre el sustrato previamente anodizado en soluciones de Na_2MoO_4 , formando un sistema de bicapas. Se evaluaron las propiedades anticorrosivas, así como también la capacidad de la bicapa para

incorporar especies de plata y la posterior actividad antibacteriana frente a la bacteria Gram negativa *Escherichia Coli* (*E. Coli*).

5.2. Resultados

5.2.1 Recubrimiento de polipirrol electrodepositado sobre la aleación AZ91D anodizada previamente

Se demostró en el capítulo III que la anodización a un bajo potencial en solución de molibdato es efectiva para disminuir la velocidad de corrosión de la aleación AZ91D en solución de Ringer⁷. Con la finalidad de mejorar la protección anticorrosiva de una muestra recubierta con PPy_{0,50}, se sometió inicialmente al electrodo a un proceso de anodizado bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el capítulo III, es decir en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 2700 s. En estas condiciones no fue posible electrodepositar el polímero debido a la formación de una película con un alto espesor de acuerdo a lo reportado en el capítulo III. Además, las películas formadas mediante el proceso de anodizado son de naturaleza no conductora. Por esta razón, se seleccionó un tiempo de anodizado óptimo que permita la electrodeposición del PPy_{0,50} en soluciones de Sa. Para un tiempo de anodizado de 300 s, se observó un depósito de PPy con una morfología rectangular, pero que cubría parcialmente la superficie del electrodo debido al elevado espesor de la capa interna. Por otra parte, cuando se formó la película anodizada durante 20 s se obtuvo una película de PPy_{0,50} que cubrió todo el electrodo. La carga del proceso de anodizado durante 20 s fue aproximadamente 7 C/cm². En la Fig. 5.1 se observa que la película formada durante 20 s presenta microgrietas similares a las películas formadas en solución de molibdato durante 45 min.

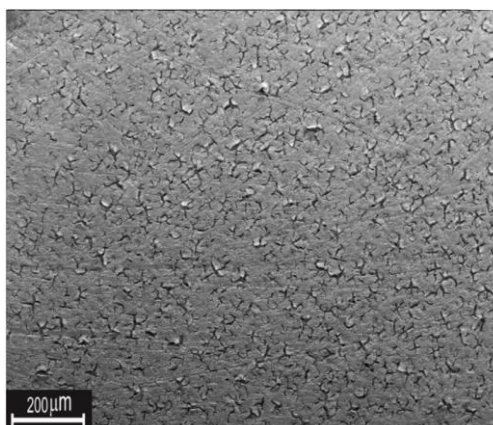


Figura 5.1. Micrografía SEM del electrodo recubierto con RMo con una magnificación de 200x. La película fue formada en una solución 0,25 M Na_2MoO_4 a 1,0 V durante 20 s.

En la Fig. 5.2 se muestra el transitorio i vs t para la electrosíntesis del recubrimiento $\text{PPy}_{0,50}$ sobre la película RMo formada durante 20 s. Se observa que la forma del transitorio de corriente difiere del correspondiente a la formación de la película simple de $\text{PPy}_{0,50}$ sobre el sustrato (capítulo IV, Fig. 4.2). Esto podría relacionarse con la naturaleza no conductora de la película anodizada que retarda la formación del polímero. A un tiempo corto (10 s) la densidad de corriente presenta un leve aumento, luego disminuye y se mantiene constante hasta los 600 s. A partir de este tiempo se observa un aumento de la densidad de corriente, lo que sugiere la formación del PPy sobre la película anodizada. La carga del proceso de electropolimerización del Py sobre la película RMo fue aproximadamente de $3,70 \text{ C/cm}^2$, un valor similar a la densidad de carga consumida en la formación del PPy durante 600 s sobre la aleación. El recubrimiento $\text{PPy}_{0,50}$ obtenido sobre la película RMo se caracteriza por la presencia de microtubos de diferente tamaño que coexisten con la morfología típica globular, tal como se observa en la Fig. 5.3. A este recubrimiento doble se lo nombrará como $\text{RMo/PPy}_{0,50}$.

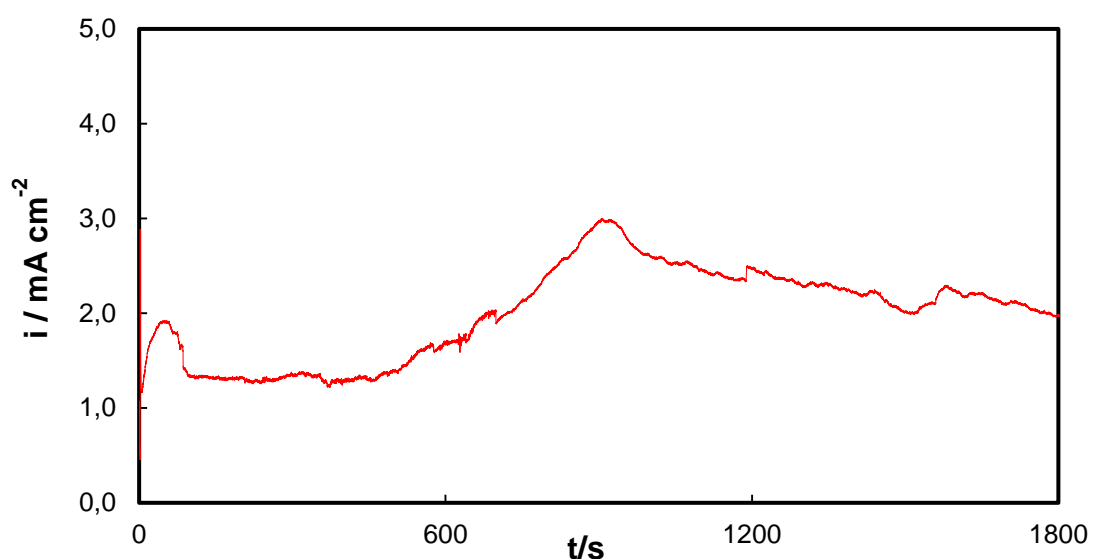


Figura 5.2. Curva cronoamperométrica obtenida para la formación del PPy sobre la película RMo formada durante 20 s. El recubrimiento de PPy_{0,50} fue electrosintetizado en una solución 0,50 M NaSa + 0,50 M Py a 1,15 V durante 1800 s sobre el sustrato previamente anodizado.

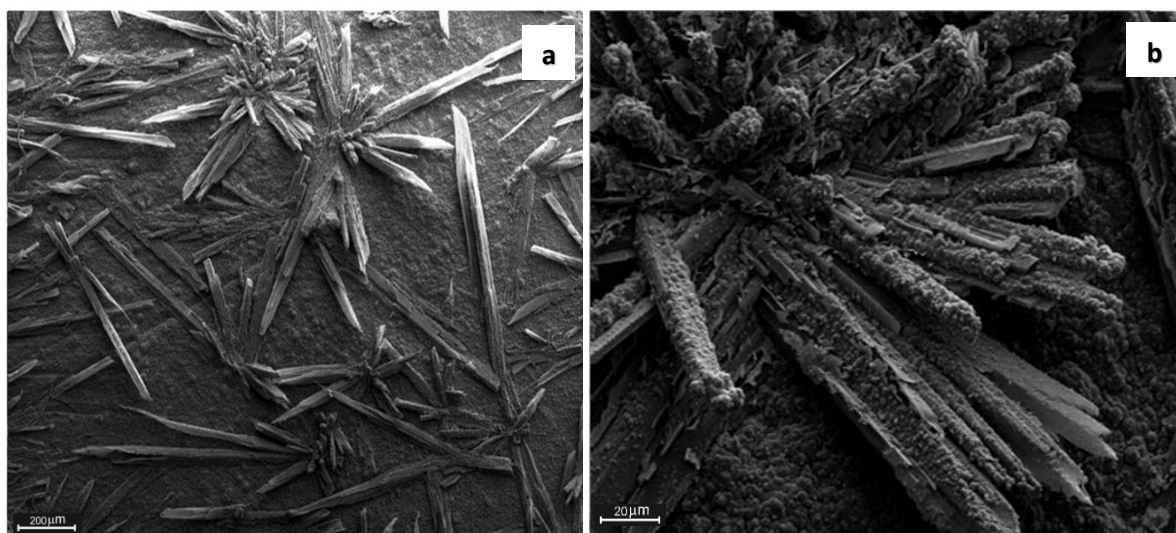


Figura 5.3. Micrografía SEM de la aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50} con dos diferentes magnificaciones: (a) 150x y (b) 1000x. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,50 M NaSa + 0,50 M Py a 1,15 V durante 1800 s.

La fuerza de adherencia medida para la aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50} se muestra en la Tabla 5.1, y de manera comparativa se presenta la fuerza de adherencia correspondiente para la muestra recubierta con PPy_{0,50}. Se puede concluir que la capa de RMo formada antes de la electropolimerización promueve la síntesis de una película de PPy_{0,50} más adherente.

Tabla 5.1. Fuerza de adherencia obtenida para los diferentes recubrimientos después de la prueba de desprendimiento.

Recubrimientos	Fuerza Adherencia / N
<i>PPy_{0,50}</i>	9,73
<i>RMo</i>	24,95
<i>RMo/PPy_{0,50}</i>	24,90
<i>RMo/PPy_{0,50}-Ag</i>	22,05

5.2.2 Propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble

En la Fig. 5.4 se muestra la curva de polarización potenciodinámica registrada para el electrodo recubierto con RMo/PPy_{0,50} en solución de Ringer. Con fines comparativos se presenta también la curva correspondiente al sustrato sin recubrir. En el caso de la aleación sin recubrir la densidad de corriente comienza a aumentar a - 1,43 V, indicando la disolución activa del sustrato (curva a). Para el caso del electrodo recubierto con RMo/PPy_{0,50} (curva b), se aprecia un desplazamiento en el inicio del aumento de la densidad de corriente a un potencial más noble (- 1,18 V) con respecto al potencial registrado para el electrodo desnudo

(- 1,43 V). Esto indica que el recubrimiento doble retarda la disolución del sustrato.

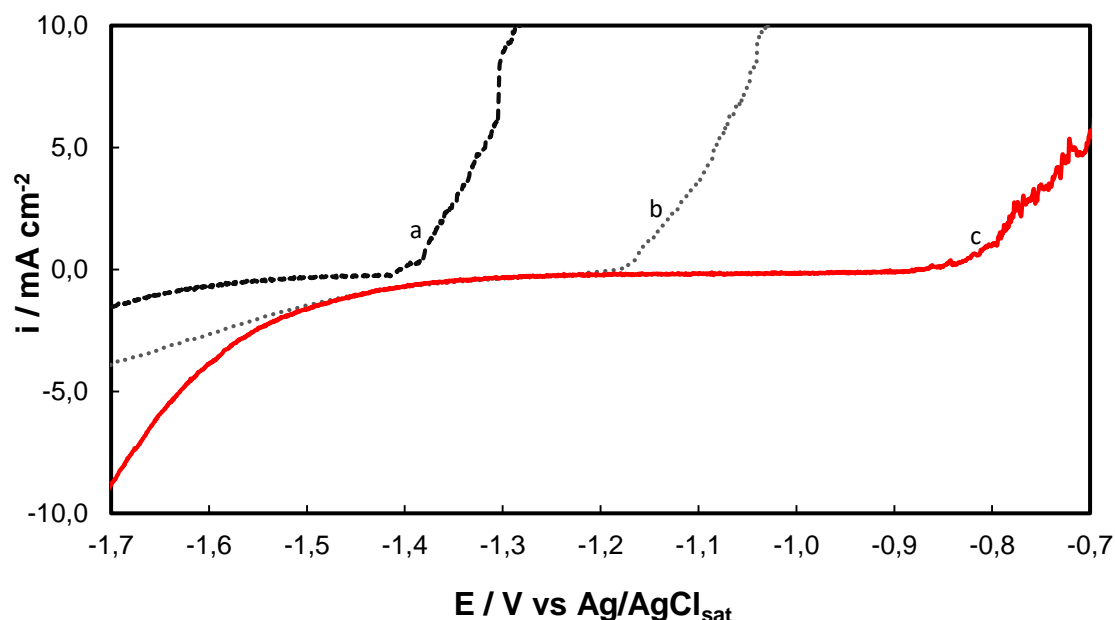


Figura 5.4. Curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer para: (a) aleación desnuda (b) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50}, y (c) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50}-Ag. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel aportan también información sobre la resistencia a la corrosión de los electrodos recubiertos con las bicapas comparada con aquella que corresponde a la aleación desnuda (Fig. 5.5). Se debe destacar que los procesos redox del polímero ocurren simultáneamente con la reacción de corrosión. Como se ha informado en diversas publicaciones, la estimación de la densidad de corriente de corrosión para un metal recubierto con un polímero conductor por polarización lineal es difícil debido a que parte de la corriente medida proviene de la actividad redox del polímero¹⁷⁶⁻¹⁷⁸. A pesar de esto, de acuerdo con los resultados mostrados en la Fig. 5.5 y en la Tabla 5.2, en el caso del electrodo recubierto con RMo/PPy_{0,50} se observa un corrimiento del potencial de corrosión (E_{corr}) a valores más nobles que el correspondiente a la aleación

desnuda acompañado de una disminución de la densidad de corriente de corrosión.

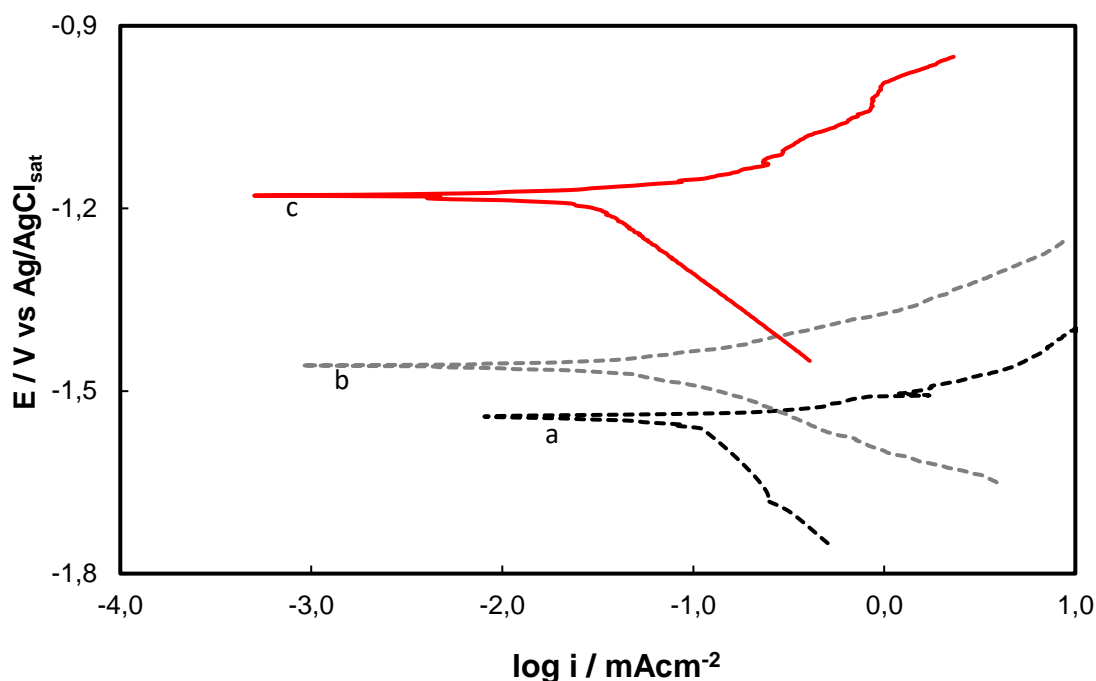


Figura 5.5. Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas en solución de Ringer para: (a) aleación desnuda (b) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50} y (c) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50}-Ag. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Tabla 5.2. Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel para muestra sin recubrimiento, muestra recubierta con RMo/PPy_{0,50} y la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,50}-Ag. Se presentan los valores medios y su respectiva desviación estándar.

	E_{corr} / V	$i_{corr} / mAcm^{-2}$	β_a / V	β_c / V
AZ91D	- 1,501 ± 0,050	0,105 ± 0,0050	0,045	- 0,293
RMo/PPy_{0,50}	- 1,415 ± 0,020	0,060 ± 0,0050	0,084	- 0,113
RMo/PPy_{0,50}-Ag	- 1,130 ± 0,020	0,027 ± 0,0050	0,058	- 0,223

Las mediciones de EIE confirman los resultados de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel. En la Fig. 5.6 se presentan los gráficos de impedancia de las muestras sumergidas en solución de Ringer. En el caso del electrodo desnudo (curva a), la respuesta presenta dos semicírculos capacitivos y uno inductivo. Como ya se explicó en el capítulo anterior el semicírculo inductivo puede estar relacionado con la adsorción-desorción de especies, tales como $Mg(OH)^+$ o $Mg(OH)_2$ sobre la superficie del electrodo¹⁶⁴. Este proceso no se observa en el caso de la aleación recubierta con la bicapa RMo/PPy_{0,50} (curva b), lo que indica que no hay interacción entre la superficie del metal y la solución corrosiva, retardándose el proceso de corrosión para la muestra recubierta con la bicapa. Considerando que el diámetro de los semicírculos corresponde a la resistencia a la polarización, el recubrimiento RMo/PPy_{0,50} presenta una mayor resistencia a la polarización comparada con la aleación desnuda.

La mayor protección anticorrosiva puede explicarse considerando que el PPy en su estado conductor actúa como un eficiente oxidante para mantener el metal en estado pasivo¹⁷⁸. Por otra parte, cuando se incorpora un anión inhibidor como Sa a la matriz polimérica conductora, durante el proceso de reducción de este polímero se libera el anión que actúa como un inhibidor del proceso de corrosión del sustrato. En el caso del recubrimiento doble, la primera capa formada por anodización en solución de Na_2MoO_4 mejora la adherencia de la película PPy_{0,50}, como así también la resistencia a la corrosión de la aleación de magnesio.

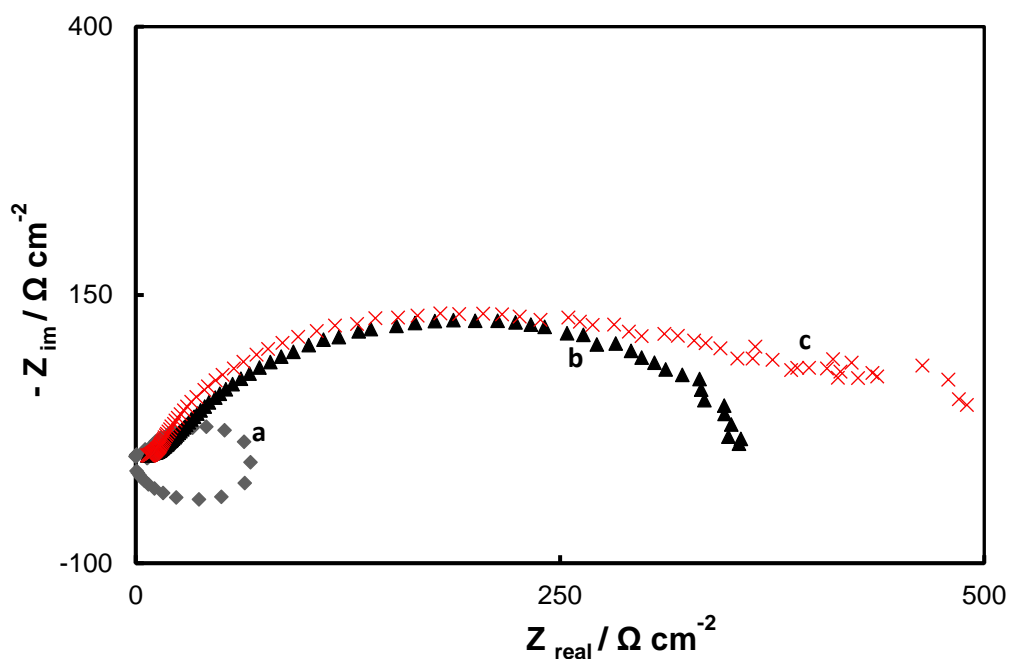


Figura 5.6. Diagramas de Nyquist obtenidos a PCA en solución Ringer luego de 5 min de inmersión para: (a) aleación desnuda (b) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50} y (c) aleación recubierta RMo/PPy_{0,50}-Ag.

5.3. Modificación de los recubrimientos dobles con Ag

Los electrodos recubiertos con RMo/PPy_{0,50} fueron sumergidos en una solución 0,05 M AgNO₃ durante 2 horas bajo condiciones de PCA. A partir de la micrografía SEM se observan estructuras dendríticas de plata depositadas en gran cantidad sobre la película de PPy_{0,50} (Fig. 5.7). A este recubrimiento doble se lo nombrará como RMo/PPy_{0,50}-Ag. Por otro lado, en la Fig. 5.8 se muestra el espectro XRD del recubrimiento doble modificado con Ag donde se observan dos picos intensos a 38,14° y 44,34° correspondientes a las reflexiones de Bragg para los

planos de Ag (111) y (200), confirmando la presencia de plata metálica¹⁸⁰.

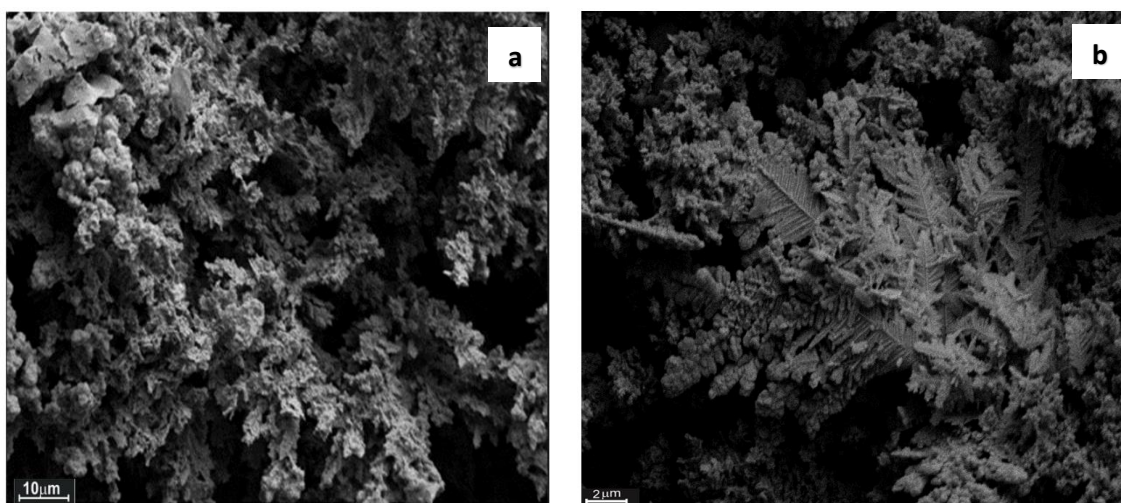


Figura 5.7. Micrografías SEM del recubrimiento RMo/PPy_{0,50} luego de la inmersión durante 2 horas en solución 0,05 M AgNO₃ bajo condiciones de PCA, con dos diferentes magnificaciones:(a) 3000x y (b) 8000x La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,50 M NaSa + 0,50 M Py a 1,15 V durante 1800 s.

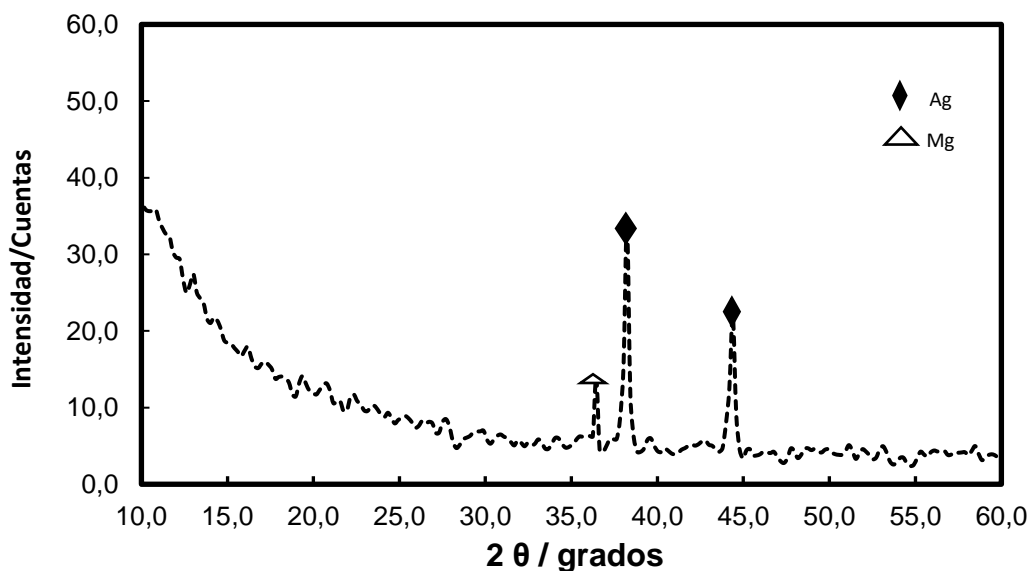


Figura 5.8. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento RMo/PPy_{0,50} luego de la inmersión durante 2 horas en solución 0,05 M AgNO₃ bajo condiciones de PCA. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,50 M NaSa + 0,50 M Py a 1,15 V durante 1800 s.

La composición química elemental del recubrimiento RMo/PPy_{0,50}-Ag se determinó por XPS. De acuerdo con el espectro XPS (Fig. 5.9), se pueden distinguir los picos correspondientes al Mg, O, Mo, N, C y Ag. Para llevar a cabo un estudio más detallado de los diferentes elementos y su estado de oxidación, se obtuvieron los espectros de alta resolución del C 1s, N 1s, O 1s y Ag 3d que se muestran a continuación. En la Fig. 5.10A se muestra el espectro de alta resolución C 1s el cual puede ajustarse en cuatro componentes con las siguientes asignaciones: 284,4 eV, los carbonos β de las cadenas de pirrol, los carbonos aromáticos de Sa/HSa (salicilato y ácido salicílico) y carbón alifático; 285,1 eV, el carbono α de las cadenas de pirrol; 284,6 eV, el C-O de la función alcohólica de Sa/HSa, C=N de los anillos del pirrol y los bipolarones (-C=N⁺) y 288,6 eV, el carboxilato de Sa/HSa^{171,181-184}.

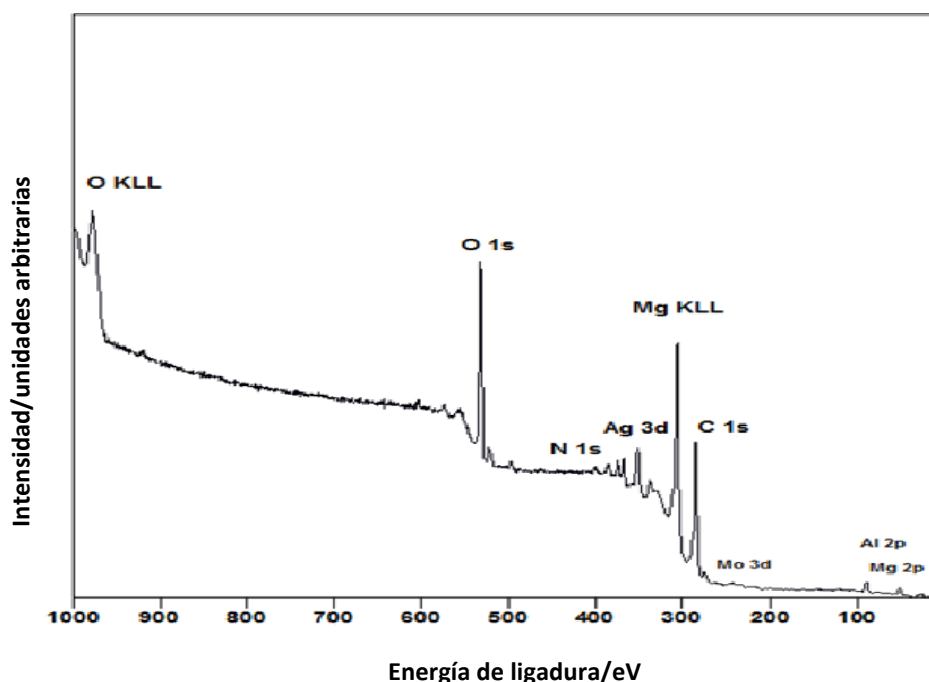


Figura 5.9. Espectro XPS del recubrimiento RMo/PPy_{0,50} -Ag formado sobre la aleación AZ91D.

El espectro de alta resolución del pico N 1s (anillos de pirrol) centrado en 399,2 eV se muestra en la Fig. 5.10B. Este pico se puede deconvolucionar en dos componentes (399,5 eV y 401,2 eV), asociados a las especies -NH- y -N⁺ ¹⁸⁴⁻¹⁸⁶. De acuerdo a la Fig. 5.10C, se observan los picos característicos de Ag 3d_{3/2} (373,5 eV) y Ag 3d_{5/2} (367,7 eV), lo que indica que la Ag está presente en el recubrimiento como plata metálica^{183,187,188}. El espectro de O 1s es presentado en la Fig.5.10D, el pico localizado 531,6 eV es asignado a O=C y el pico a 533,6 eV corresponde a OH-C y agua ligada¹⁹³. Los picos de Mg 2p (E_b ≈ 52 eV) y Mo 3d (E_b ≈ 234 eV) no se muestran debido a que presentan una señal débil y ruidosa. Este resultado probablemente está asociado con la gran cantidad de plata depositada sobre la película de PPy.

Es conocido que el anión Sa tiene un rol importante en la inmovilización de especies de plata dentro del recubrimiento polimérico¹¹⁰. Se ha propuesto que el Sa permite concentrar iones plata en la superficie de la película polimérica¹¹⁰. Esto está asociado a la capacidad del ion Ag⁺ para formar complejos con el Sa mediante la interacción con el grupo carboxilato^{110,190}. Seguidamente los cationes Ag⁺ interaccionan con los segmentos no oxidados del PPy, reduciéndose a Ag⁰. Al mismo tiempo los iones NO₃⁻ del electrolito son incorporados dentro de la matriz polimérica para neutralizar la carga

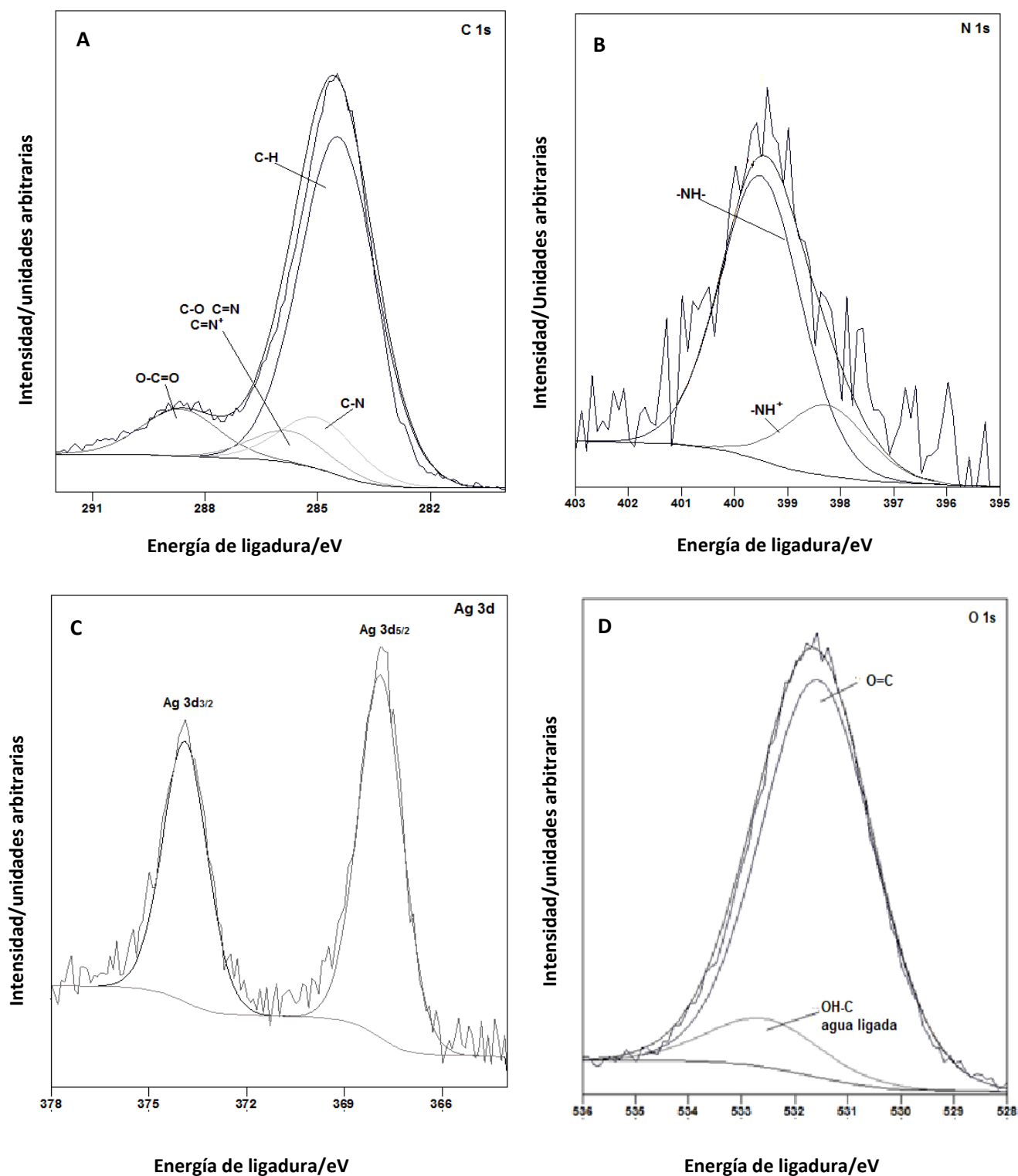


Figura 5.10. Deconvolución de espectros XPS de: (A) C 1s; (B) N 1s; (C) Ag 3d y (D) O1s., correspondientes a la bicapa RMo/PPy_{0,50}-Ag formada sobre el sustrato AZ91D.

5.3.1 Propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble modificado con Ag

Se realizó un seguimiento de la variación del potencial a circuito abierto en función del tiempo con el fin de estimar las propiedades anticorrosivas para la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,50}-Ag y de manera comparativa también se presenta la curva obtenida para el sustrato recubierto con RMo/PPy_{0,50} y la correspondiente al electrodo desnudo en solución de Ringer (Fig. 5.11). En el caso del sustrato recubierto con RMo/PPy_{0,50} (curva b) se observa que el potencial medido al inicio de la inmersión es más negativo (- 1,40 V) que el registrado inicialmente para la aleación desnuda. Luego de 2 horas de inmersión el valor del potencial es más noble que el correspondiente al sustrato desnudo. Después de 7 horas de inmersión, el potencial de corrosión decrece a - 1,48 V, el cual es cercano al potencial de corrosión de la aleación desnuda, lo que indica que la bicapa ya no otorga ningún tipo de protección al sustrato. Para el caso de la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,50}-Ag (curva c) se registró inicialmente un potencial de - 1,16 V, que luego tiende a desplazarse hacia valores más negativos. Después de 8 horas de inmersión se alcanza un valor del potencial de - 1,45 V, el cual es cercano al potencial de corrosión del sustrato desnudo (- 1,50 V). Este resultado sugiere que al modificar el recubrimiento doble RMo/PPy_{0,50} con especies de Ag mejora su capacidad para proteger al sustrato del medio corrosivo.

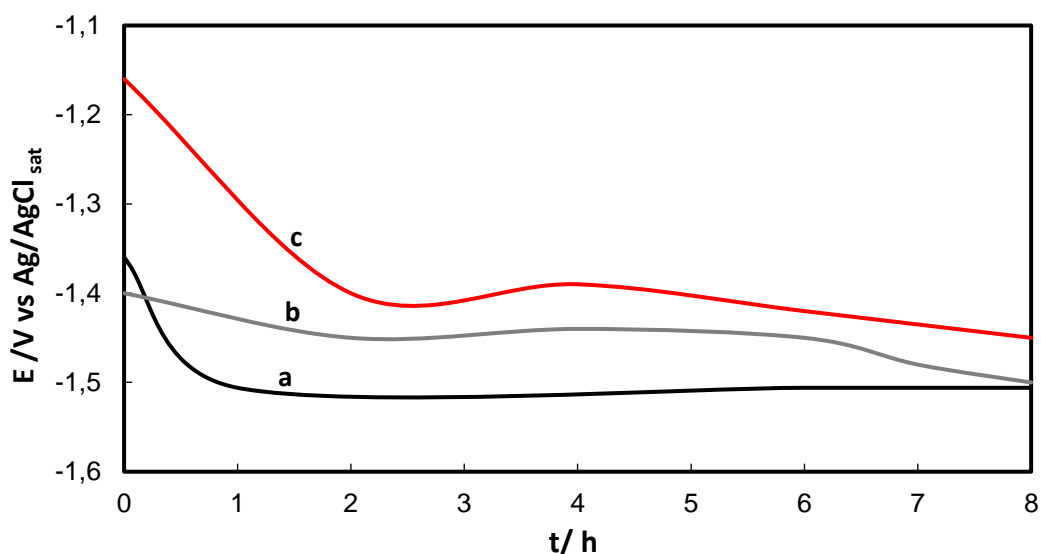


Figura 5.11. Variación del PCA en función del tiempo en solución de Ringer para: (a) aleación desnuda (b) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50} y (c) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,50}-Ag. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,50 M NaSa + 0,50 M Py a 1,15 V durante 1800 s.

Con el fin de confirmar la mejora de la protección frente a la corrosión de la aleación AZ91D, se analizó la cantidad de Mg liberado bajo condiciones de PCA en solución de Ringer durante 5 horas de inmersión para las diferentes muestras (Tabla 5.3). La menor cantidad de Mg liberado corresponde al sustrato cubierto con RMo/PPy_{0,50}-Ag, corroborando su mejor desempeño.

Tabla 5.3. Concentración de iones magnesio liberados en solución de Ringer luego de 5 h de inmersión de la aleación sin recubrir, recubierta con RMo/PPy_{0,50} y recubierta con RMo/PPy_{0,50}-Ag.

Muestra	Mg (mg/L)
<i>AZ91D</i>	3,95
<i>RMo/PPy_{0,50}</i>	2,10
<i>RMo/PPy_{0,50}-Ag</i>	1,23

El grado de protección otorgado por la bicapa RMo/PPy_{0,50}-Ag al sustrato también se evaluó mediante la polarización potencionámica en solución de Ringer. Se obtuvo una mayor protección contra la corrosión de la aleación al incorporar especies de Ag en la bicapa RMo/PPy_{0,50}, ya que la disolución activa de la aleación comienza a potenciales más positivos, como se observa en la Fig. 5.4, curva c. Por otro lado, la película modificada con Ag exhibe un potencial de corrosión más noble y una menor densidad corriente de corrosión que el recubrimiento bicapa sin modificar (Fig. 5.5 y Tabla 5.2). La i_{corr} se reduce aproximadamente en un orden de magnitud.

La mejora en las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble puede deberse en parte al sellamiento de los poros del recubrimiento de PPy_{0,50} con plata metálica. Por otro lado, el valor de la conductividad del RMo/PPy_{0,50}-Ag fue de $1,2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, un orden de magnitud mayor que el RMo/PPy_{0,50} que presenta un valor $1,4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$. Se ha informado que la estructura y la conductividad eléctrica de los polímeros conductores afectan fuertemente sus propiedades anticorrosivas¹⁹¹⁻¹⁹³. Varios estudios demostraron que una película que presenta una estructura abierta proporciona una menor protección contra la corrosión y posee bajos valores de conductividad. Los resultados obtenidos demuestran que la conductividad más alta corresponde al recubrimiento RMo/PPy_{0,50}-Ag el cual presenta a su vez un rendimiento anticorrosivo superior. En cuanto a la adherencia de los recubrimientos como se mencionó en el capítulo IV, la película de PPy_{0,50} no presenta una buena adherencia a la superficie del sustrato. Por el contrario, los recubrimientos RMo/PPy_{0,50} y RMo/PPy_{0,50}-Ag solo pueden quitarse mediante pulido mecánico. La fuerza necesaria para despegar los recubrimientos dobles tiene el mismo orden de magnitud como se muestra en la Tabla 5.1.

Por otro lado, comparando con lo reportado en la bibliografía por otros autores, los resultados obtenidos son prometedores ya que la bicapa modificada con especies de Ag presenta una mejor eficiencia en cuanto a la disminución de la velocidad de corrosión del sustrato. En tal sentido, *Grubac y col*⁹⁸. reportaron una disminución de aproximadamente 50 mAcm^{-2} en la densidad de corriente de corrosión y un desplazamiento de 0,06 V en el E_{corr} hacia valores más nobles para un recubrimiento de PPy sobre una aleación de base Mg. Por otro lado, *Srinivasan y col.* reportaron un desplazamiento de 0,12 V en el E_{corr} hacia valores más positivos y una disminución de aproximadamente un orden de magnitud en la densidad de corriente para la aleación AZ31 recubierta con PPy⁹⁹.

5.3.2 Actividad antibacteriana de las películas de PPy modificadas

Una de las ventajas más importantes de las estructuras dendríticas es su gran área superficial. Por lo tanto, el recubrimiento doble RMo/PPy_{0,50}-Ag puede constituir un biomaterial antimicrobiano efectivo. Para comprobar esto, se investigó la actividad antibacteriana del recubrimiento doble modificado con plata frente a la bacteria Gram negativa (-) *E. Coli* a través de la determinación del diámetro de la zona de inhibición alrededor de los sustratos recubiertos. Cuando un material antibacteriano está en contacto con una cepa bacteriana, se forma un área clara alrededor del mismo que se denomina zona de inhibición¹⁹⁴. Se determinó que el recubrimiento RMo/PPy_{0,50} presenta una zona de inhibición frente a la bacteria *E. Coli* aproximadamente de 5 mm. Sin embargo, cuando el recubrimiento se modifica con plata, este área de inhibición se incrementa notoriamente a 13 mm. Además, los resultados indican que el efecto inhibitorio es prácticamente independiente del tiempo de inmersión de los electrodos recubiertos en solución de AgNO₃. Las propiedades antibacterianas de la película doble modificada con Ag se explican

considerando que los iones plata y partículas de Ag coloidal que son liberados, interactúan con el microorganismo y penetran su pared celular afectando la permeabilidad de la membrana.

5.4 RESUMEN

Se formó potencioestáticamente un recubrimiento de polipirrol microestructurado, estable y adherente sobre la aleación AZ91D previamente anodizada durante 20 s en una solución de molibdato. Este recubrimiento doble es eficaz en retardar la corrosión del sustrato bajo condiciones de PCA en solución de Ringer. Este resultado se explica considerando las propiedades protectoras de la película interna, la habilidad del polímero para mantener el metal en estado pasivo y las características inhibitorias del salicilato.

La bicapa fue modificada mediante la incorporación de partículas de plata bajo condiciones de potencial de circuito abierto. Este recubrimiento doble modificado presenta mejores propiedades de protección contra la corrosión debido a que las partículas de Ag sellan la porosidad de la película polimérica y aumentan su conductividad. La bicapa modificada con Ag también presenta una eficaz actividad bactericida frente a la bacteria Gram negativa (-) *E. Coli*. Por lo tanto, puede concluirse que la bicapa con propiedades antibacterianas es un material prometedor para futuras aplicaciones biomédicas.



Capítulo VI

Electrodeposición de películas de PPy con morfología globular sobre la aleación de magnesio AZ91D previamente anodizada



Capítulo VI

Electrodeposición de películas de PPy con morfología globular sobre la aleación de magnesio AZ91D previamente anodizada

6.1 Introducción

En el Capítulo IV se investigó la electrosíntesis de PPy en presencia de soluciones de salicilato de sodio. En este medio electrolítico se pueden obtener recubrimientos poliméricos que presentan diversas estructuras tales como microtubos rectangulares huecos, microesferas y depósitos con morfología globular, típica del polímero. Se llevaron a cabo estudios para determinar el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos poliméricos, demostrando que la película de PPy con morfología globular presentó un comportamiento anticorrosivo superior en comparación con el recubrimiento de PPy con morfología microtubular.

Por otro lado, en el Capítulo V se presentó el estudio sobre la electrodeposición de películas de PPy con una estructura microtubular sobre una primera capa formada mediante un proceso de anodizado de la aleación AZ91D en soluciones de molibdato¹⁰³. El recubrimiento doble presentó un mejor comportamiento anticorrosivo con respecto a la película simple de PPy con morfología microtubular. Esta mejora se asocia a la combinación de características tales como propiedades protectoras de la película interna, la habilidad del polímero para mantener el metal en estado pasivo y las características inhibitorias del salicilato (Sa). La incorporación de partículas de Ag en el recubrimiento doble permitió mejorar las propiedades anticorrosivas de la bicapa y otorgan una buena

actividad antibacteriana frente a la bacteria *E. Coli*.

Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D en este capítulo se presenta un estudio sobre el comportamiento electroquímico de una bicapa constituida por una película interna formada en solución de molibdato, y una película externa de PPy formada a partir de una solución electrolítica de baja concentración de salicilato.

6.2. Resultados

6.2.1 Electroformación de la bicapa sobre el sustrato AZ91D

En primera instancia se realizó un proceso de anodización al sustrato conservando la misma metodología descrita en el capítulo anterior sección 5.2.2. A continuación, sobre el sustrato previamente anodizado se electropolimerizó una película de PPy con morfología globular empleando una solución que contenía 0,10 M NaSa y 0,25 M Py, aplicando un potencial de 0,8 V durante 1800 s, formando así la bicapa. En la Fig. 6.1 se presenta el transitorio i vs t para la electrosíntesis de una película de PPy sobre el sustrato previamente anodizado (curva b) y de manera comparativa, se presenta la curva cronoamperométrica para la formación del recubrimiento simple de PPy_{0,25} sobre el sustrato (curva a). En general, se observa que la respuesta obtenida en la electrosíntesis de la película de PPy_{0,25} sobre la muestra tratada es similar a la curva obtenida para la formación de PPy_{0,5} a partir de altas concentraciones de NaSa sobre el sustrato anodizado (capítulo V, Fig. 5.2). Al finalizar la experiencia, se pudo distinguir sobre la superficie del electrodo previamente anodizado una película negra. A esta bicapa se le nombrará

como $\text{RMO}/\text{PPy}_{0,25}$.

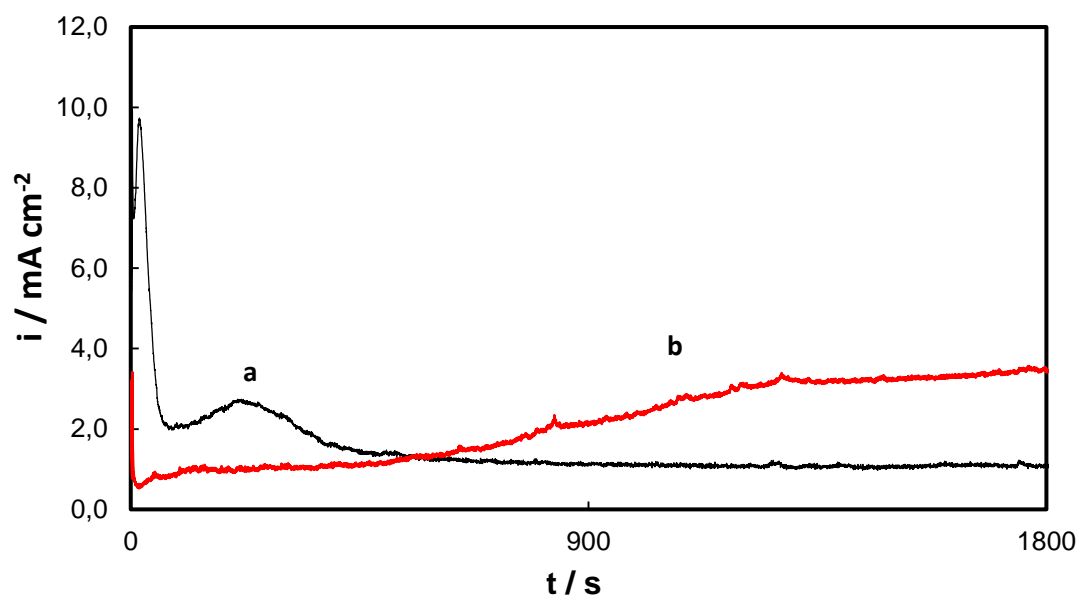


Figura 6.1. Curvas cronoamperométricas obtenidas a 1,0 V durante 1800 s en una solución 0,10 M NaSa y 0,25 M Py durante 1800 para: (a) sustrato previamente anodizado y (b) sustrato desnudo. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na_2MoO_4 a 1,0 V durante 20 s.

Por otro lado, la micrografía SEM de la bicapa presenta una morfología de tipo globular, como se puede observar en la Fig. 6.2.a, aunque en este caso el recubrimiento polimérico es más compacto que la película de PPy obtenida sobre el electrodo sin tratar (Fig. 6.2.b).

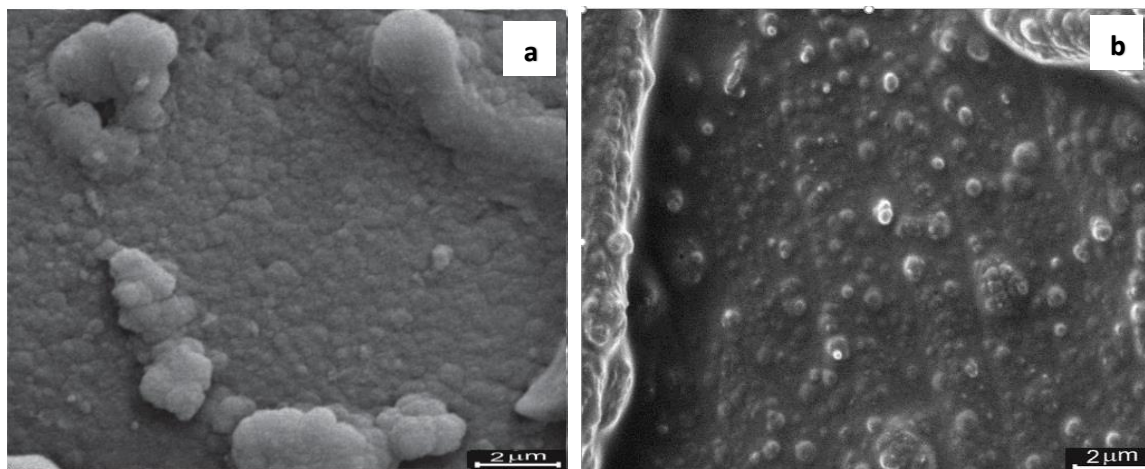


Figura 6.2. Micrográficas SEM de la película de PPy_{0,25} formada sobre: (a) sustrato previamente anodizado y (b) sustrato desnudo. La película externa fue sintetizada en una solución 0,1 M NaSa + 0,25 M Py a 0,8 V durante 1800 s. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s.

6.2.2 Propiedades anticorrosivas de la bicapa RMo/PPy_{0,25}

Con el propósito de evaluar el grado de protección que confiere la bicapa frente al proceso de corrosión del sustrato se llevaron a cabo mediciones de la variación PCA en función del tiempo en solución de Ringer. La curva obtenida para el electrodo recubierto con RMo/PPy_{0,25} y la respuesta del electrodo desnudo se presentan en la Fig. 6.3. En el caso de la muestra recubierta con la bicapa RMo/PPy_{0,25} (curva b) se registró un potencial al inicio de la inmersión de - 1,20 V, y posteriormente un incremento de 0,15 V durante las primeras horas de inmersión. Luego de 30 horas, el potencial de corrosión decrece a - 1,31 V. Sin embargo, este potencial es aún más noble que el de la aleación desnuda. Además, no se evidenciaron signos de daño por corrosión en el electrodo recubierto con

RMo/PPy_{0,25}, indicando que la presencia de la bicapa otorga una eficaz protección al sustrato del medio corrosivo para tiempos prolongados de inmersión.

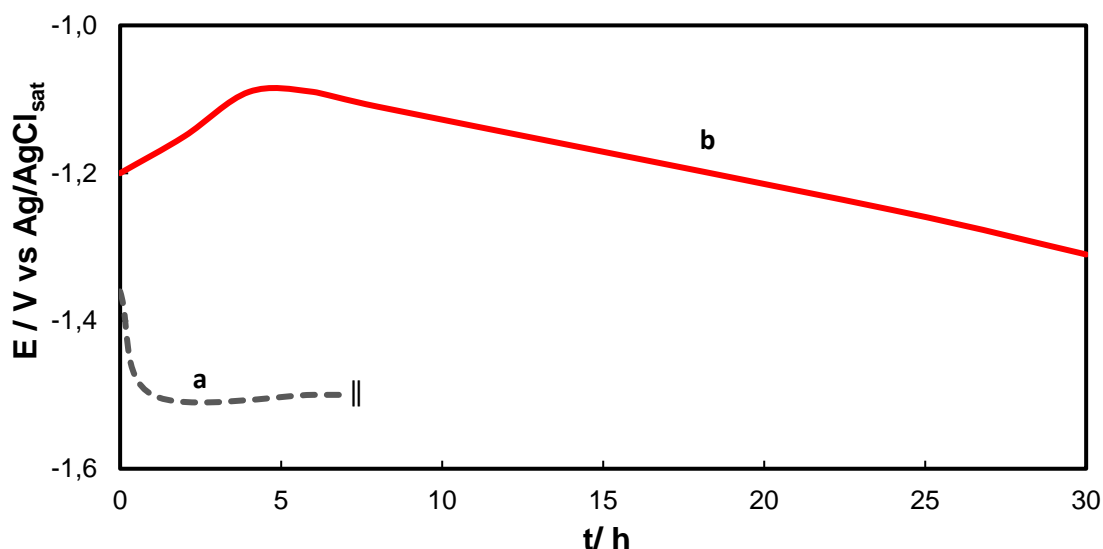


Figura 6.3. PCA en función del tiempo en una solución de Ringer para: (a) aleación desnuda y (b) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25}. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,10 M NaSa + 0,25 M Py a 0,8 V durante 1800 s.

Con el fin de confirmar la protección frente a la corrosión del sustrato por parte de la bicapa, se determinó la concentración de iones magnesio para las muestras recubiertas con RMo/PPy_{0,25} luego de 5 y 8 horas de inmersión en solución de Ringer. Con propósitos comparativos también se presenta la concentración de iones magnesio medida luego de 5 horas de inmersión en solución de Ringer para la aleación desnuda (Tabla 6.1). De acuerdo con estos resultados, se encuentra que la bicapa RMo/PPy_{0,25} permitió disminuir aproximadamente a la mitad la concentración de iones magnesio en solución, lo que corrobora que la presencia de la bicapa reduce la corrosión del sustrato.

Tabla 6.1. Concentración de iones magnesio liberados en solución de Ringer para distinto tiempo de inmersión de la aleación desnuda y para la muestra recubierta con la bicapa.

<i>muestras</i>	<i>tiempo de inmersión (h)</i>	<i>Mg (mg/L)</i>
AZ91D	5	3,90
RMo/PPy_{0,25}	5	1,81
	8	2,10
RMo/PPy_{0,25}-Ag	5	1,81

En la Fig. 6.4 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25} y para el electrodo desnudo en solución de Ringer. En el caso de la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,25} (curva b), se observa que el inicio del aumento de la densidad de corriente se desplaza 0,30 V en dirección positiva con respecto al potencial de disolución registrado para sustrato desnudo (- 1,43 V), lo que corrobora que la bicapa RMo/PPy_{0,25} proporciona protección al sustrato en el medio corrosivo.

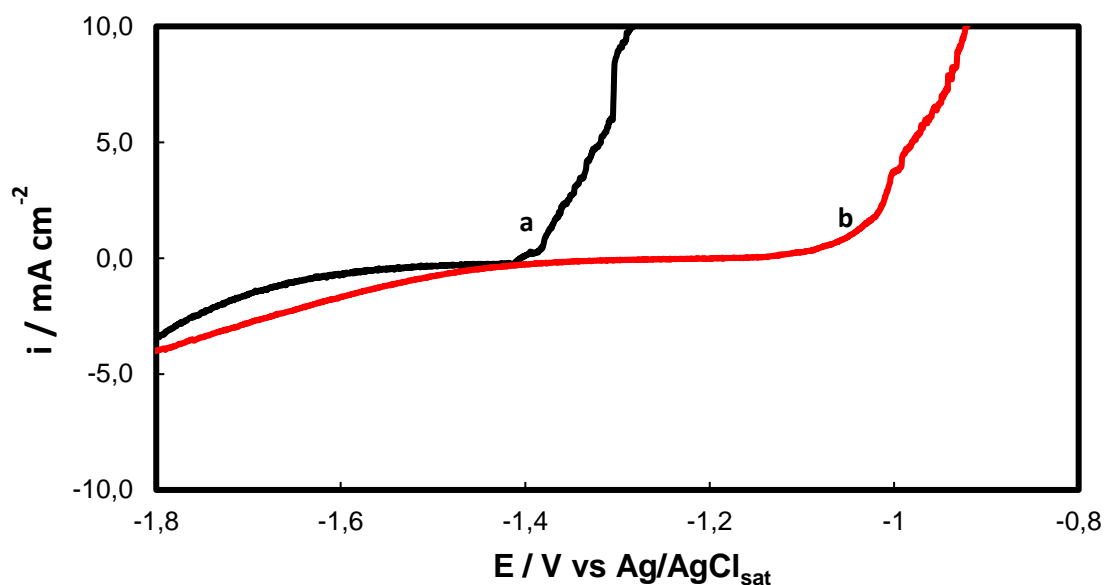


Figura 6.4. Curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D desnuda y (b) recubierta con RMo/PPy_{0,25} y. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,1 M NaSa + 0,25 M Py a 0,8 V durante 1800 s. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Por otra parte, en la Fig. 6.5 se muestra la curva de polarización potenciodinámica de Tafel obtenida para el electrodo recubierto con RMo/PPy_{0,25} en solución de Ringer y de manera comparativa, también se presenta la curva obtenida para el electrodo recubierto con PPy_{0,25} bajo las mismas condiciones experimentales de polarización. En general, las muestras recubiertas con PPy_{0,25} y RMo/PPy_{0,25} presentan un desplazamiento positivo en el potencial de corrosión frente al valor correspondiente a la aleación desnuda (curva a). Sin embargo, al comparar ambas muestras recubiertas, se observa que para el caso del sustrato recubierto con la bicapa RMo/PPy_{0,25} (curva c) presenta un corrimiento en el potencial de aproximadamente 0,2 V hacia valores más nobles y, además una disminución en la densidad de corriente de corrosión en comparación con el sustrato recubierto con la película PPy_{0,25} (curva b). Esto indica que la bicapa

mejora el comportamiento anticorrosivo al compararse con la película de PPy con morfología globular. De todos modos, en la Tabla 6.2 se muestran los valores estimados para los parámetros de corrosión calculados a partir de las curvas experimentales y sus respectivos valores estadísticos. En dicha tabla se encuentran tabulados el potencial de corrosión (E_{corr}), pendientes de Tafel catódica (β_c) y anódica (β_a), y corriente de corrosión (i_{corr}).

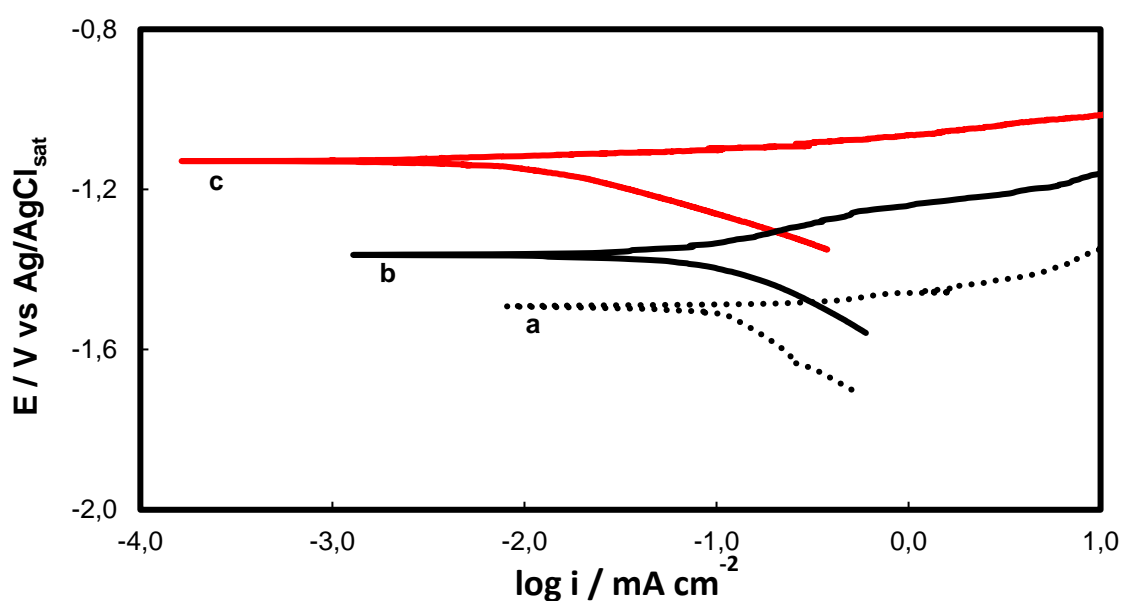


Figura 6.5. Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas en solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D sin recubrir, (b) aleación recubierta con PPy_{0,25} y (c) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25}. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,1 M NaSa + 0,25 M Py a 0,8 V durante 1800 s. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Tabla 6.2. Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación AZ91D desnuda, aleación recubierta con PPy_{0,25} y aleación recubierta con RMo/PPy_{0,5}. De manera comparativa se presentan los valores de los parámetros calculados para el recubrimiento simple de PPy_{0,25}.

Muestra	E_{corr} / V	$i_{corr} / mAcm^{-2}$	β_a / V	β_c / V
AZ91D	- 1,501 ± 0,050	0,1050 ± 0,0050	0,045	- 0,293
PPy_{0.25}	- 1,363 ± 0,030	0,0589 ± 0,0050	0,107	- 0,142
RMo/PPy_{0.25}	- 1,150 ± 0,020	0,0174 ± 0,0050	0,055	- 0,128

6.2.3 Medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

La técnica EIE se empleó para continuar con el estudio sobre la protección anticorrosiva del electrodo recubierto con RMo/PPy_{0,25} en solución de Ringer bajo condiciones de PCA. En la Fig. 6.6 se muestran los gráficos de Nyquist de la bicapa para diferentes tiempos de inmersión y de manera comparativa el de la aleación desnuda después de dos horas de inmersión. El diagrama de la aleación desnuda se caracteriza por dos semicírculos aplanados y un semicírculo inductivo (Fig. 6.6.a). El semicírculo inductivo generalmente se interpreta como un signo de la disolución activa del sustrato ya que estaría relacionado con la adsorción y desorción de especies, tales como $Mg(OH)_{ads}^+$, $Mg(OH)_{2ads}$, y Mg_{ads}^+ . La ausencia de este semicírculo inductivo en la región de bajas frecuencias es un indicio de la mejora en la resistencia a la corrosión²¹. Por otro lado, en el caso de la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,25}, se puede observar una respuesta similar en los diagramas de Nyquist para los tiempos de inmersión de 2 (Fig. 6.6.b), 5 (Fig. 6.6.c) y 8 h (Fig. 6.6.d), respectivamente. Dichas respuestas consisten en semicírculos incompletos

aplanados cuyos diámetros disminuyen con el tiempo de inmersión. Sin embargo, la respuesta se modifica para un tiempo de 24 h de inmersión, ya que se aprecia un único semicírculo aplanado cuyo diámetro es aproximadamente la mitad del diámetro inicial (Fig. 6.6.e). No obstante, la impedancia total de la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,25} sigue siendo mucho mayor comparada con la aleación desnuda, indicando que la bicapa es eficaz en disminuir la velocidad de corrosión del sustrato.

Con la finalidad de realizar un análisis más detallado de los diagramas de EIE obtenidos experimentalmente para la muestra desnuda y el sustrato recubierto con la bicapa, se efectuó el modelado mediante un circuito eléctrico equivalente (CEE). El análisis de los datos de impedancia para el caso del electrodo desnudo se realizó mediante el circuito equivalente que se muestra en la Fig. 6.7. Este CEE fue seleccionado a partir de lo reportado en la literatura existente para las aleaciones de magnesio sumergidas en una solución que contiene iones cloruros^{195,196}. Por otra parte, el CEE utilizado para simular el diagrama correspondiente al sustrato recubierto con RMo/PPy_{0,25} se presenta en la Fig. 6.8. Este CCE fue elegido de acuerdo al modelo de circuito equivalente propuesto para un sustrato metálico recubierto con PPy¹⁹⁷. La línea continua indicada en los respectivos diagramas de impedancia muestra el ajuste obtenido para todos los casos. Los datos de la simulación son mostrados en la Tabla 6.3. El modelo simula bien los datos experimentales, considerando que los errores correspondientes al ajuste son menores al 5% para todos los parámetros.

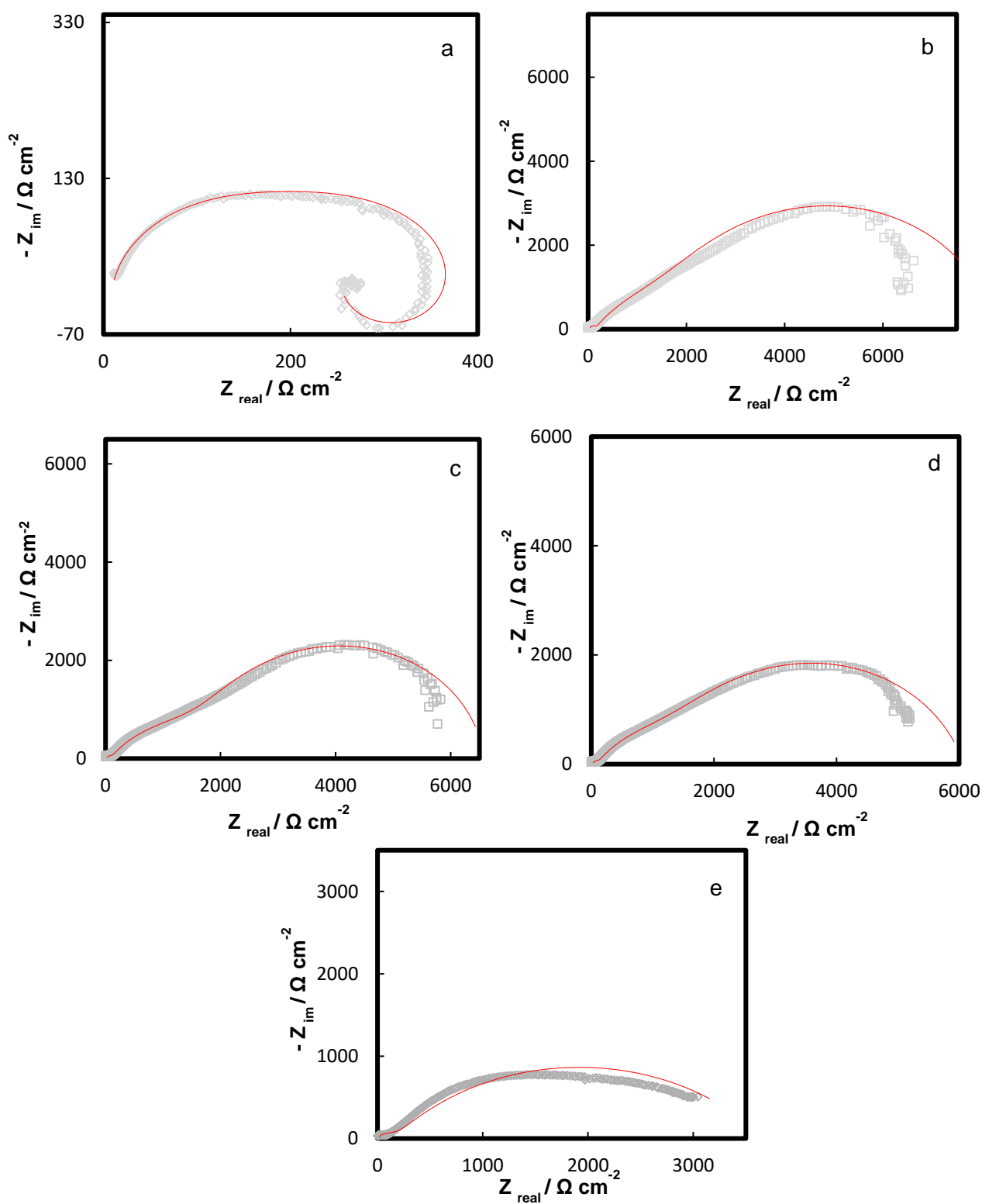


Figura 6.6 (a) Diagrama de Nyquist registrados a PCA para la aleación desnuda luego de 2 h de inmersión en solución de Ringer. Diagrama de Nyquist registrados a PCA para aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25} en solución de Ringer para: (b) 2, (c) 5, (d) 8 y (e) 24 horas de inmersión.

En la Fig. 6.7 se muestra el circuito equivalente propuesto para la aleación desnuda donde: R_s es la resistencia a la solución, CPE_1 y R_1 representan la capacitancia y la resistencia atribuidas a la película de óxido superficial, respectivamente. CPE_2 y R_2 están relacionados con la capacitancia de la doble capa y resistencia de la transferencia de carga entre el metal y el electrolito. La inductancia (L) se asocia a fenómenos de adsorción-desorción de especies en la superficie del electrodo^{17,198}. Cabe mencionar que en el circuito equivalente se hace uso de elementos de fase constante (CPE) cuando los ensayos de EIS difieren de la respuesta ideal que ofrece un capacitor.

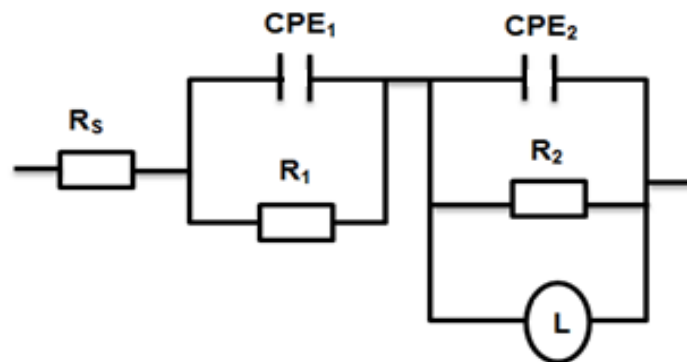


Figura 6.7. Circuito equivalente propuesto para simular los resultados de EIE de la aleación desnuda en solución de Ringer durante 2 horas de inmersión.

El circuito equivalente propuesto para el electrodo recubierto por RMo/PPy_{0,25} se presenta en la Fig. 6.8. Este CEE está compuesto por: R_o es la suma de resistencia de la solución y de la película polimérica. R_1 y C_1 corresponden a la interfase solución/polímero, donde R_1 se asocia a la resistencia de los poros presentes en la película de PPy y C_1 corresponde a la capacitancia del recubrimiento polimérico. CPE_2 y R_2 están relacionados con la transferencia de carga de la reacción

entre la película de PPy_{0,25} y el sustrato. Finalmente, CPE₃ y R₃ representan la interfase entre la película RMo y el sustrato.

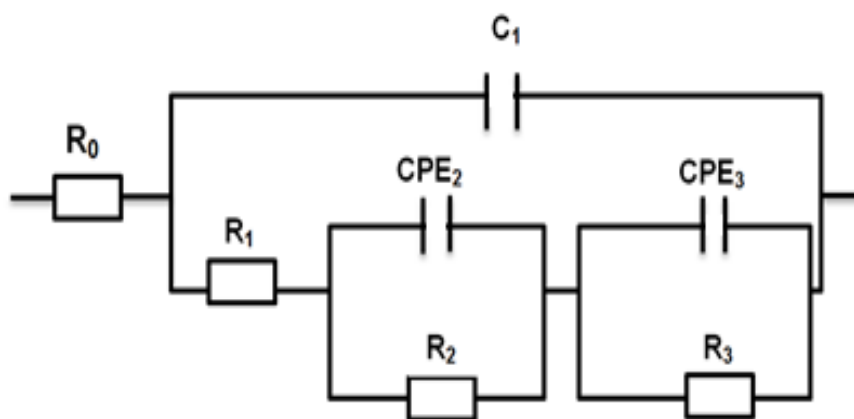


Figura 6.8. Circuito equivalente propuesto para simular los resultados de EIS de los electrodos recubiertos con la bicapa RMo/PPy_{0,25} en solución de Ringer.

Los resultados del modelado de los componentes del CEE de la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,25} se muestran en la Tabla 6.3. De manera comparativa se presentan los valores del modelado del CEE del sustrato desnudo. Se puede observar que los valores simulados de los componentes capacitivos en el CEE de la muestra recubierta por la bicapa permanecen casi constantes con el tiempo de inmersión. Se postula que existe un acoplamiento galvánico entre el polímero y el sustrato que contribuye a oxidar el material metálico formando una película pasiva. La lenta disminución de los valores R₂ con el tiempo podría ser un indicio de que la reacción entre la película PPy y el sustrato no se inhibe. A pesar de que parte de la matriz del polímero se reduce en el acoplamiento galvánico, su resistencia (R₀) permanece inalterada. La disminución de los valores de R₃ se puede interpretar como el resultado de la disolución progresiva de la película RMo¹⁹⁷. Luego de 24 h de inmersión la mayoría de los parámetros exhiben una tendencia similar a

excepción de R_2 cuyo valor aumenta notoriamente. Este resultado podría estar asociado al sellamiento de los poros del polímero con los productos de disolución de la película interna. Los resultados obtenidos sugieren que la anodización en solución de molibdato ayuda a mantener la aleación en un estado más pasivo.

Tabla 6.3. valores de los parámetros del circuito equivalente obtenidos a partir de la simulación de los datos experimentales.

	(h)	R_s $\Omega.cm^2$	R_0 $\Omega.cm^2$	C $F/(S^{n-1})cm^2$	R_1 $\Omega.cm^2$	R_2 $\Omega.cm^2$	CPE_1 $F/(S^{n-1})cm^2$	n	CPE_2 $F/(S^{n-1})cm^2$	n	R_3 $\Omega.cm^2$	CPE_3 $F/(S^{n-1})cm^2$	n	L (H)
AZ91D	2	11,33	---	---	243,6	162,2	2,14E-4	0,79	4,08E-5	0,86	---	---	---	700
	2	---	26,6	6,42E-8	116,97	2145	---	---	2,12E-5	0,64	5645	2,07E-5	0,93	---
RMo/PPy_{0,25}	5	---	24,5	7,14E-8	91,53	2040	---	---	1,98E-5	0,63	4434	3,38E-5	0,95	---
	8	---	26,0	6,35E-8	93,63	1550	---	---	1,98E-5	0,63	4413	3,14E-5	0,83	---
	24	---	12,0	8,28E-8	81,08	3498	---	---	8,74E-5	0,58	77	1,44E-5	0,70	---

6.2.4 Modificación de la bicapa con especies de Ag

Se han reportado trabajos donde la plata metálica puede ser depositada espontáneamente sobre una película de PPy dando como resultado una excelente actividad antibacteriana¹¹⁰. Con el objetivo de otorgarle propiedades bactericidas a la bicapa RMo/PPy_{0,25}, se modificó este recubrimiento incorporando especies de plata. Los electrodos recubiertos con RMo/PPy_{0,25} fueron sumergidos en una solución 0,05 M AgNO₃ durante 4 horas bajo condiciones de PCA. A partir de las

micrografías SEM (Fig. 6.9) se puede observar la presencia de aglomerados de plata en forma de placas y en menor cantidad pequeñas estructuras dendríticas depositadas sobre estos aglomerados. A esta bicapa modificada se la nombrará como RMo/PPy_{0,25}-Ag. Por otro lado, en la Fig. 6.10 se muestra los espectros de difracción de rayos X del sustrato (curva a) y del sustrato recubierto con RMo/PPy_{0,25}-Ag (curva b). En ambas muestras se distinguen los picos de difracción correspondientes a Mg(OH)₂ y Mg. Además, en el espectro de la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,25}-Ag, se observan los picos de difracción asociados al MoO₂ que corresponden a la película interna RMo. También pueden apreciarse los picos de difracción que confirman la presencia de plata metálica.

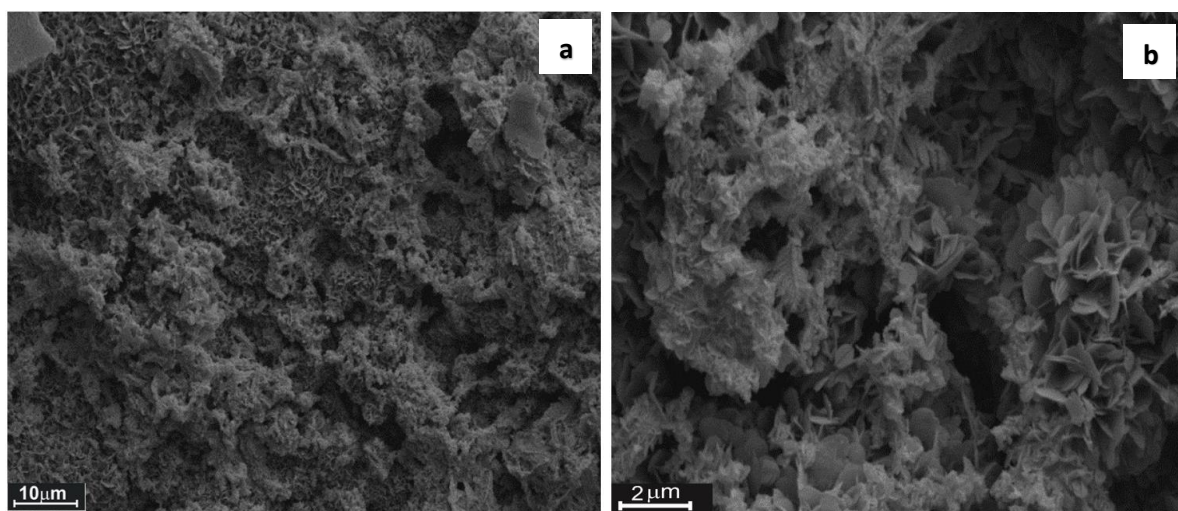


Figura 6.9. Micrografías SEM de la bicapa RMo/PPy_{0,25} luego de la inmersión durante 4 h en una solución 0,05 M AgNO₃ bajo condiciones de PCA, con dos diferentes magnificaciones: (a) 3000x y (b) 18000x. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,10 M NaSa + 0,25 M Py a 0,8 V durante 1800 s.

En el capítulo anterior se indicó que la concentración de iones de plata en la matriz polimérica es dependiente del contenido de Sa debido a la formación de un complejo mediante la interacción del ion Ag^+ con el grupo funcional carboxilato del salicilato. Así, la cantidad de plata depositada en la bicapa $\text{RMo}/\text{PPy}_{0,5}$ (previamente estudiada en el capítulo V) es mayor en comparación con la bicapa $\text{RMo}/\text{PPy}_{0,25}$. Este comportamiento se puede asociar a que la película de PPy con morfología microtubular no solo tiene una mayor cantidad de aniones Sa disponibles, sino que también posee una mayor área superficial en contacto con la solución de AgNO_3 .

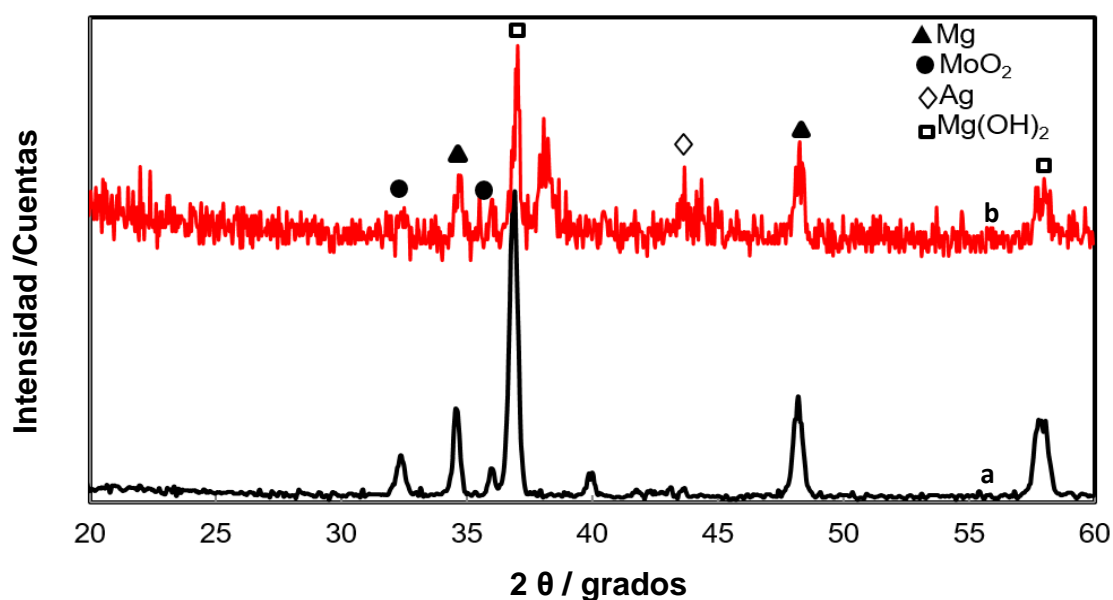


Figura 6.10: Espectro de difracción de rayos x para: (a) aleación AZ91D y (b) bicapa $\text{RMo}/\text{PPy}_{0,25}$ luego de la inmersión durante 4 horas en solución de 0,05 M AgNO_3 bajo condiciones de PCA.

6.2.4.1 Evaluación de la protección frente a la corrosión de la bicapa modificada con Ag

En la Fig. 6.11 se muestra la evolución del PCA en función del tiempo en solución de Ringer para la muestra recubierta con $\text{RMo}/\text{PPy}_{0,25}\text{-Ag}$ y de manera

comparativa también se presenta la curva correspondiente al electrodo recubierto con RMo/PPy_{0,25}. En el caso de la bicapa modificada con Ag (curva a) el potencial registrado inicialmente es de - 1,20 V, luego de 240 minutos desciende a un valor de - 1,37 V. Esta disminución está relacionada con el desprendimiento del depósito de plata de la bicapa. Luego de 1800 minutos se alcanza un potencial de - 1,45 V, un valor similar al de la aleación desnuda AZ91D, indicando que el efecto protector de la bicapa RMo/PPy_{0,25}-Ag disminuye gradualmente con el tiempo. En comparación con la muestra recubierta con la bicapa sin modificar, el recubrimiento doble RMo/PPy_{0,25}-Ag presentó un comportamiento menos noble durante la inmersión. Por otro lado, la cantidad de iones magnesio liberada durante 5 horas de inmersión en solución de Ringer para la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,25}-Ag es prácticamente la misma que la obtenida para el recubrimiento RMo/PPy_{0,25} (1,81 mg/L).

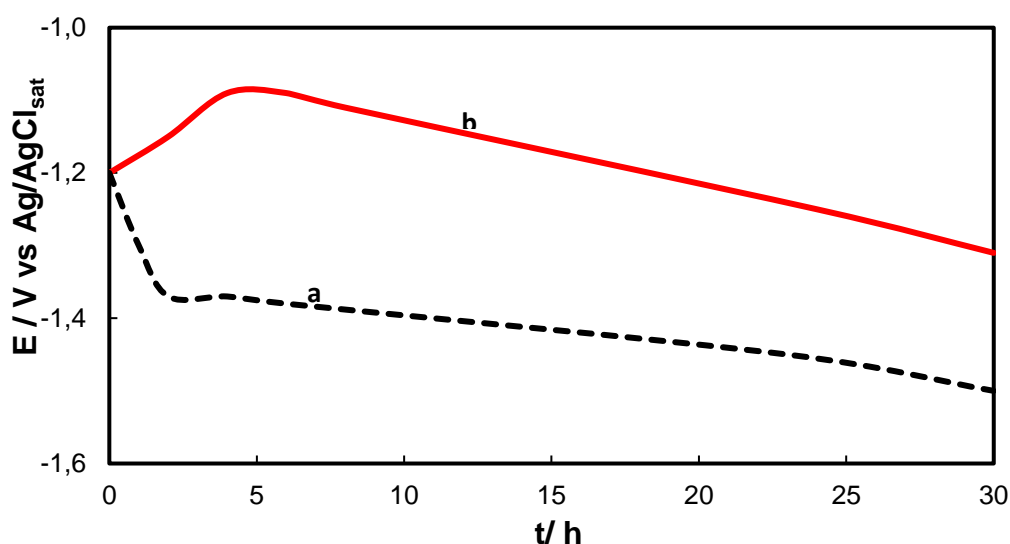


Figura 6.11. PCA en función del tiempo en una solución de Ringer para: (a) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25}-Ag y (b) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25}. La capa interna fue formada en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 20 s. La película externa fue sintetizada en una solución 0,1 M NaSa + 0,25 M Py a 0,8 V durante 1800 s, luego fue inmersa en 0,05 M AgNO₃ durante 4 h bajo condiciones de PCA.

Por otra parte, en la Fig. 6.12 se muestra la curva de polarización potenciodinámica del electrodo recubierto con RMo/PPy_{0,25}-Ag en solución de Ringer. En la misma figura se presenta la curva correspondiente a la muestra recubierta con la bicapa RMo/PPy_{0,25}. En el caso del electrodo recubierto con la bicapa RMo/PPy_{0,25}-Ag (curva a) se aprecia que el inicio del aumento de la densidad de corriente se desplaza 0,28 V en dirección positiva con respecto al potencial registrado para la aleación recubierta con la bicapa (curva b). Esto sugiere que la incorporación de especies de plata a la matriz polimérica modifica notablemente el comportamiento frente a la corrosión del sustrato.

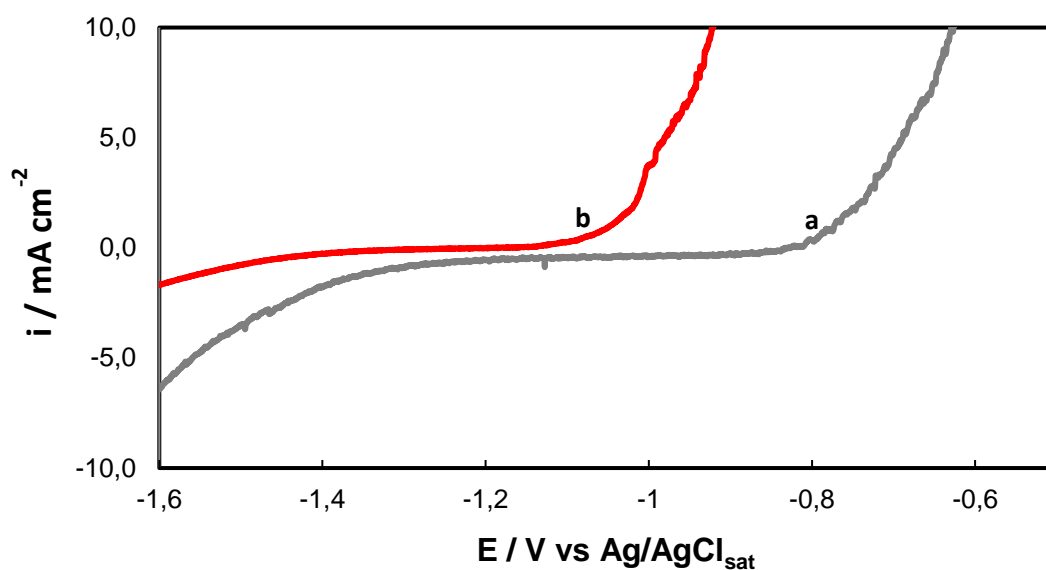


Figura 6.12. Curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer para: (a) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25}-Ag y (b) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25}. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Con el propósito de obtener más información acerca del comportamiento frente a la corrosión de la muestra recubierta con RMo/PPy_{0,25}-Ag, se polarizó potenciodinámicamente y se aplicó el método de extrapolación de Tafel (Fig. 6.13). Las medidas experimentales no fueron reproducibles para las muestras recubiertas con la bicapa modificada con Ag, razón por la cual no se obtuvieron datos concluyentes para este sistema.

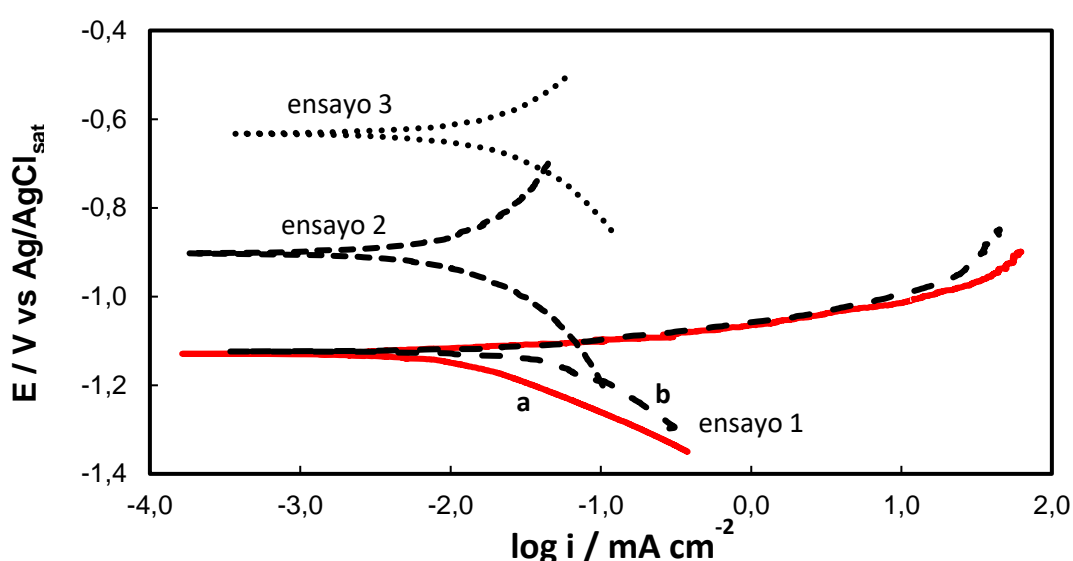


Figura 6.13. Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel en solución de Ringer para: (a) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25} (b) aleación recubierta con RMo/PPy_{0,25}-Ag. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Por otra parte, se evaluó la adherencia al sustrato metálico de la bicapa modificada con Ag (Tabla 6.4). La bicapa RMo/PPy_{0,25}-Ag es compacta, pero su adhesión a la superficie del sustrato es débil en comparación con el PPy_{0,25}, RMo (formado durante 20 s) y RMo/PPy_{0,25}. La disminución de las propiedades anticorrosivas para tiempos prolongados de inmersión en solución de Ringer, así como la irreproducibilidad en algunas medidas podrían ser explicadas considerando la baja adherencia de la bicapa RMo/PPy_{0,25}-Ag al sustrato.

Tabla 6.4. Fuerza de adherencia obtenida para los diferentes recubrimientos después de la prueba de desprendimiento.

muestras	Fuerza Adherencia/N
PPy_{0,25}	16,25
RMo	24,95
RMo/PPy_{0,25}	21,70
RMo/PPy_{0,25}-Ag	12,95

6.2.4.2 Propiedades antimicrobianas del recubrimiento bicapa RMo/PPy_{0,25}-Ag

Se investigó la actividad antibacteriana del recubrimiento bicapa modificado con Ag frente a la bacteria Gram negativa (-) *Escherichia Coli* a través de la determinación del diámetro de la zona de inhibición alrededor del mismo. La muestra recubierta con la bicapa RMo/PPy_{0,25} no presentó actividad antimicrobiana, mientras que el sustrato recubierto con RMo/PPy_{0,25}- Ag exhibió una zona de inhibición con un valor promedio de 14 mm. La presencia de la zona de inhibición indica la liberación de plata al entorno y su posterior efecto antimicrobiano. La actividad bactericida de la bicapa RMo/PPy_{0,25}-Ag podría ser explicada considerando que los iones plata y partículas de plata coloidal presentan un efecto oligodinámico debido a su capacidad para producir un efecto bactericida a concentraciones muy bajas. Esta característica de los iones Ag se debe a su gran reactividad frente a grupos funcionales como tiol, carboxilato, fosfato, hidroxilo, imidazol, indol o amina que forman parte de las enzimas y bases nitrogenadas del ADN y ARN, por lo que esta interacción interfiere en los procesos microbianos causando la muerte de la bacteria¹⁹⁹.

Por otro lado, al comparar la actividad bactericida y las propiedades anticorrosivas de la muestra RMo/PPy_{0,25}-Ag con el recubrimiento doble modificado estudiado en el capítulo anterior (RMo/PPy_{0,50}-Ag) se observa que ambas bicapas presentan excelentes propiedades bactericidas. Sin embargo, en cuanto a las propiedades anticorrosivas, la bicapa RMo/PPy_{0,50}-Ag resulta más estable para tiempos prolongados de inmersión en solución de Ringer que la bicapa RMo/PPy_{0,25}-Ag.

6.3 RESUMEN

En este capítulo se presentó el comportamiento electroquímico de una bicapa constituida por una película interna formada mediante un proceso de anodización en una solución de molibdato y una película externa constituida por PPy con morfología globular. Luego de formar la bicapa se llevaron a cabo los estudios para determinar las propiedades anticorrosivas de las mismas. Los resultados indicaron que la bicapa es estable y protege al sustrato durante largos tiempos de exposición en solución de Ringer.

Por otra parte, se modificó la bicapa incorporando especies de plata en condiciones de PCA. Luego, se llevaron a cabo los estudios para determinar el grado de protección que otorga la bicapa modificada al sustrato. Los resultados experimentales indicaron que el sustrato permanece protegido durante las primeras horas de inmersión en solución de Ringer. Sin embargo, para tiempos prolongados de inmersión esta capacidad de protección disminuyó probablemente por una disminución en la adherencia del recubrimiento a la superficie del sustrato. Por otro lado, la bicapa modificada presentó una eficaz actividad bactericida frente a la bacteria Gram negativa (-) *E. Coli*.



Capítulo VII

**Obtención y
caracterización
electroquímica de un
recubrimiento de
quitosano sobre la
aleación AZ91D
previamente anodizada**



Capítulo VII

Obtención y caracterización electroquímica de un recubrimiento de quitosano sobre la aleación AZ91D previamente anodizada

7.1 Introducción

Como se mencionó en el Capítulo I el quitosano (Q) es uno de los biopolímeros que ha ganado popularidad durante las últimas tres décadas en el campo de la biomedicina y la ingeniería de tejidos debido a su versatilidad, biodegradabilidad, biocompatibilidad, baja toxicidad, propiedades bactericidas y bajo costo^{8,116,200}. Además, este biopolímero ha demostrado ser un inhibidor de la corrosión en aleaciones de magnesio, aún en muy bajas concentraciones y su eficiencia en la inhibición se incrementa con el aumento de su concentración^{115,123,201}. Asimismo, el quitosano puede ser combinado con otros materiales para la formación de recubrimientos constituidos por múltiples capas mejorando la biocompatibilidad y bioactividad de la superficie de los implantes biomédicos de base Mg.

Por otro lado, en el Capítulo III se presentó un estudio sobre el proceso de anodización de la aleación AZ91D en soluciones de molibdato. La película formada durante este proceso presenta buenas propiedades anticorrosivas. Por esta razón, en este capítulo se muestran los primeros intentos de sintetizar un recubrimiento de quitosano sobre el sustrato previamente tratado bajo las condiciones experimentales descritas en el Capítulo III, formando un sistema de bicapas. Las propiedades anticorrosivas de la bicapa se evaluaron en solución de Ringer.

7.2 Resultados

Como se mencionó anteriormente, para concentraciones mayores al 5 % de Q, las películas formadas por inmersión disminuyeron la velocidad de disolución del sustrato AZ91E¹²³. Particularmente en esta Tesis y de acuerdo a la metodología detallada en el capítulo II, sección 2.9.2, se empleó una concentración de quitosano al 10 % p/v para la formación de películas Q sobre el electrodo desnudo. Se obtuvieron recubrimientos de quitosano de diferente espesor (70 y 200 μm). A estas películas se las nombrarán como Q₇₀ y Q₂₀₀, respectivamente.

Con el fin de estimar el grado de protección que confieren los recubrimientos de quitosano de diferente espesor frente al proceso de corrosión, las muestras recubiertas se polarizaron potenciodinámicamente en solución de Ringer. Las curvas obtenidas para ambos sustratos recubiertos se presentan en la Fig. 7.1 y, de manera comparativa, también se presenta la curva obtenida para el electrodo desnudo bajo las mismas condiciones experimentales (curva a). En general, para ambas muestras recubiertas con Q se observa un desplazamiento en el inicio del aumento de la densidad de corriente a potenciales más positivos con respecto al potencial registrado para el electrodo desnudo (- 1,43 V), siendo este desplazamiento mayor para el recubrimiento de mayor espesor. Este resultado evidencia, que el espesor de la película de Q influye en la velocidad de disolución del sustrato.

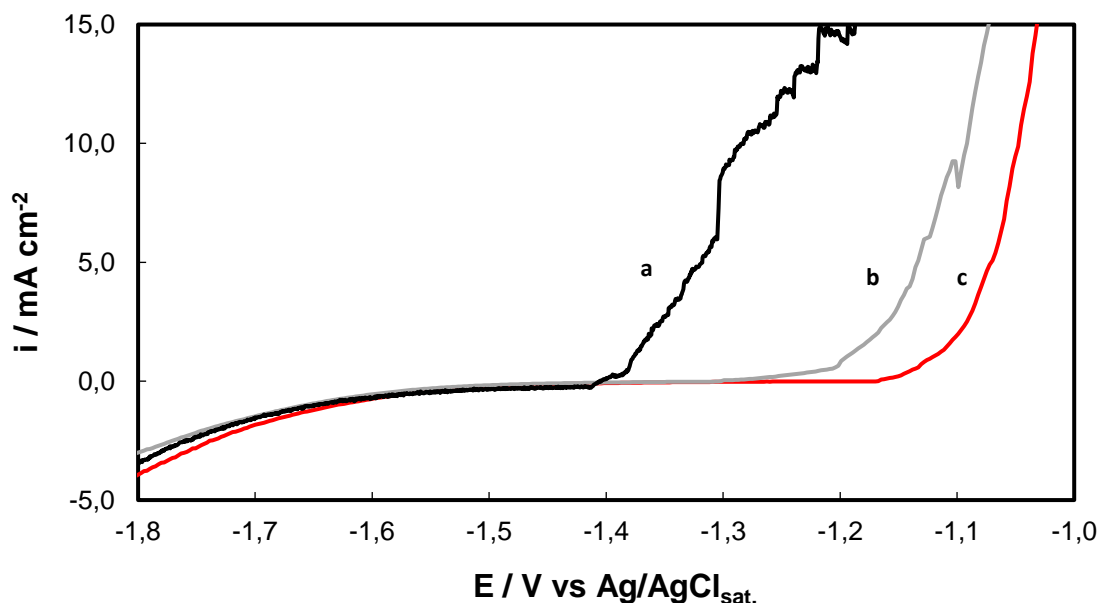


Figura 7.1. Curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D desnuda, (b) aleación recubierta con una película Q₇₀ y (c) aleación recubierta con una película de Q₂₀₀. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Como ya se mencionó anteriormente el quitosano tiene la capacidad de formar hidrogeles. Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales obtenidas a partir de polímeros hidrófilos, naturales o sintéticos, que pueden absorber o retener una cantidad significativa de agua o de fluido biológico. Cabe mencionar, que durante las experiencias se observó que la película de Q se hidrataba en solución de Ringer, formando un hidrogel insoluble adherido a la superficie del sustrato metálico.

Se ha reportado que el pH altera sustancialmente el estado de carga, las propiedades y la adherencia del quitosano a la superficie del sustrato. En soluciones acuosas con valores de pH bajos (ácido o levemente ácido), el quitosano se comporta como un polielectrolito catiónico soluble en agua debido a la protonación de sus grupos amino. mientras que, a valores de pH neutro o levemente alcalino los

grupos amino del quitosano se desprotonan, por consiguiente, el biopolímero se vuelve insoluble²⁰²⁻²⁰⁴. Cuando esto último sucede, se produce un desprendimiento parcial de la película de quitosano de la superficie del sustrato¹²⁵.

Por otro lado, se obtuvieron las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel en solución de Ringer para evaluar la protección anticorrosiva que otorgan las películas de Q de diferente espesor al sustrato metálico. En la Fig. 7.2 se presentan las curvas obtenidas para las muestras recubiertas con Q y de manera comparativa la correspondiente curva del electrodo desnudo en solución de Ringer. En general se observa que las muestras recubiertas con Q presentan un potencial de corrosión (E_{corr}) más positivo y una menor densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en comparación con la aleación desnuda (curva a). El sustrato recubierto con una película Q₂₀₀ (curva c) muestra un desplazamiento mayor en el E_{corr} en comparación con la muestra recubierta con Q₇₀. En la Tabla 7.1. se presentan los valores estimados de los parámetros de corrosión calculados a partir de las curvas experimentales y sus respectivos valores estadísticos.

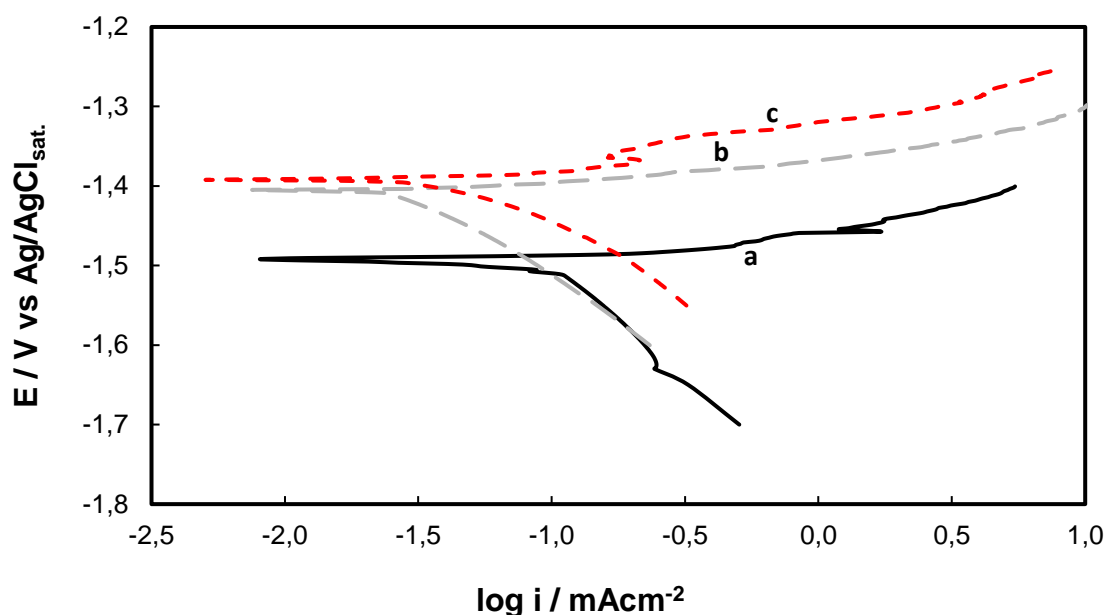


Figura 7.2. Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel en solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D sin recubrir, (b) aleación recubierta con una película Q₇₀ y (c) aleación recubierta con una película Q₂₀₀. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Tabla 7.1. Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica para la aleación desnuda, aleación recubierta con Q de diferente espesor.

Muestra	E_{corr} / V	$i_{corr} / mAcm^{-2}$	β_a / V	β_c / V
AZ91D	$- 1,501 \pm 0,050$	$0,1050 \pm 0,0050$	0,045	- 0,293
Q₇₀	$- 1,488 \pm 0,050$	$0,0671 \pm 0,0050$	0,100	- 0,206
Q₂₀₀	$- 1,399 \pm 0,050$	$0,0631 \pm 0,0050$	0,067	- 0,200

De acuerdo a estos resultados se puede concluir que las películas de Q no otorgan un grado de protección significativo. Algunos autores han reportado que debido al carácter hidrófilico del quitosano, este biopolímero presenta limitaciones en su eficiencia como película tipo barrera entre el medio corrosivo y la superficie

del metal^{130,209}.

7.2.1 Formación de la bicapa sobre el sustrato AZ91D

De acuerdo a los resultados obtenidos se seleccionó la película de mayor espesor para la formación de la bicapa debido a que la muestra recubierta con Q₂₀₀ presenta un mayor desplazamiento en el E_{corr} hacia valores más nobles que el electrodo recubierto con Q₇₀. Con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión del sustrato, el recubrimiento Q₂₀₀ se formó luego de realizar un proceso de anodización al sustrato bajo las mismas condiciones experimentales descritas en el Capítulo III, es decir en una solución 0,25 Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 2700 s, formando así un recubrimiento doble. A este recubrimiento doble se lo nombrará como RMo/Q₂₀₀. Por otro lado, como se mencionó anteriormente (Capítulo III) la morfología que presenta la película RMo sobre el sustrato metálico es agrietada (Fig. 7.3a). Sin embargo, al aplicar el Q en estado líquido sobre la superficie del electrodo anodizado es de esperarse que este llene las grietas de la película interna, disminuyendo así la rugosidad. En la Fig. 7.3b se muestra en la imagen SEM de la superficie de la bicapa la cual es lisa, homogénea, sin la presencia de grietas.

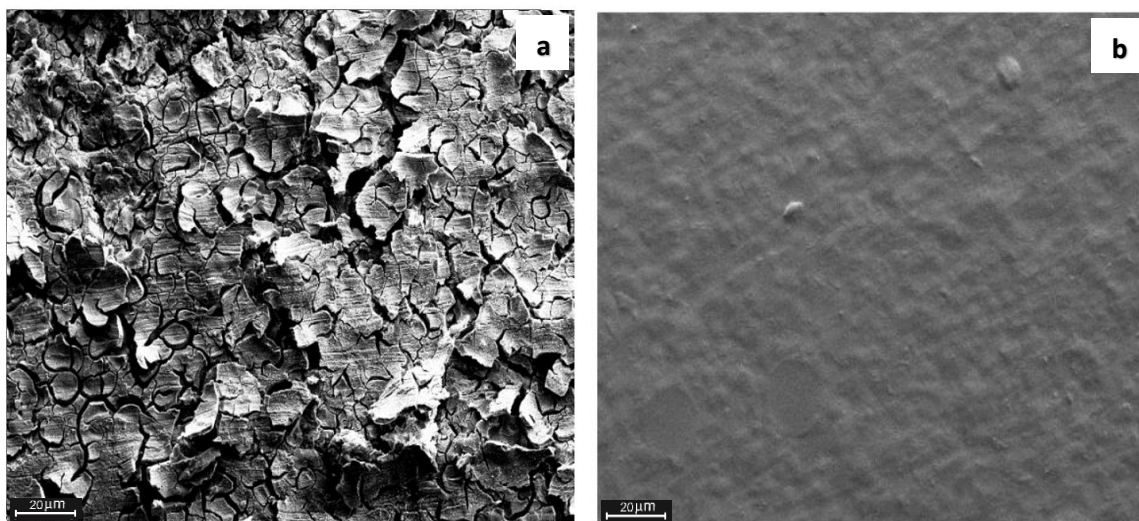


Figura 7.3. (a) Micrografía SEM de la película RMo con una magnificación de 600x. (b) Micrografía de la superficie de la película de Q sobre el sustrato previamente anodizado.

Se realizó un seguimiento de la variación del potencial a circuito abierto en función del tiempo con el fin de estimar las propiedades anticorrosivas para la aleación AZ91D recubierta con la bicapa RMo/Q₂₀₀. De manera también comparativa se presenta la curva obtenida para el sustrato recubierto con Q₂₀₀ y la correspondiente al electrodo desnudo en solución de Ringer (Fig. 7.4). Para el caso del sustrato recubierto con Q₂₀₀ (curva b) se observa que el potencial medido al inicio de la inmersión es de - 1,39 V, un valor más negativo que el potencial registrado inicialmente para la aleación desnuda (curva a). No obstante, se debe tener en cuenta que el potencial para la aleación desnuda se desplaza inmediatamente hacia valores más negativos (-1,50 V), mientras que el potencial registrado para la muestra recubierta con Q se mantiene constante luego dos horas de inmersión. En el caso del electrodo recubierto con la bicapa RMo/Q₂₀₀ (curva c) se registró inicialmente un potencial de - 1,20 V, pero luego de una hora decreció hasta un valor - 1,42 V, el cual es cercano al potencial de corrosión del sustrato al

inicio de la inmersión.

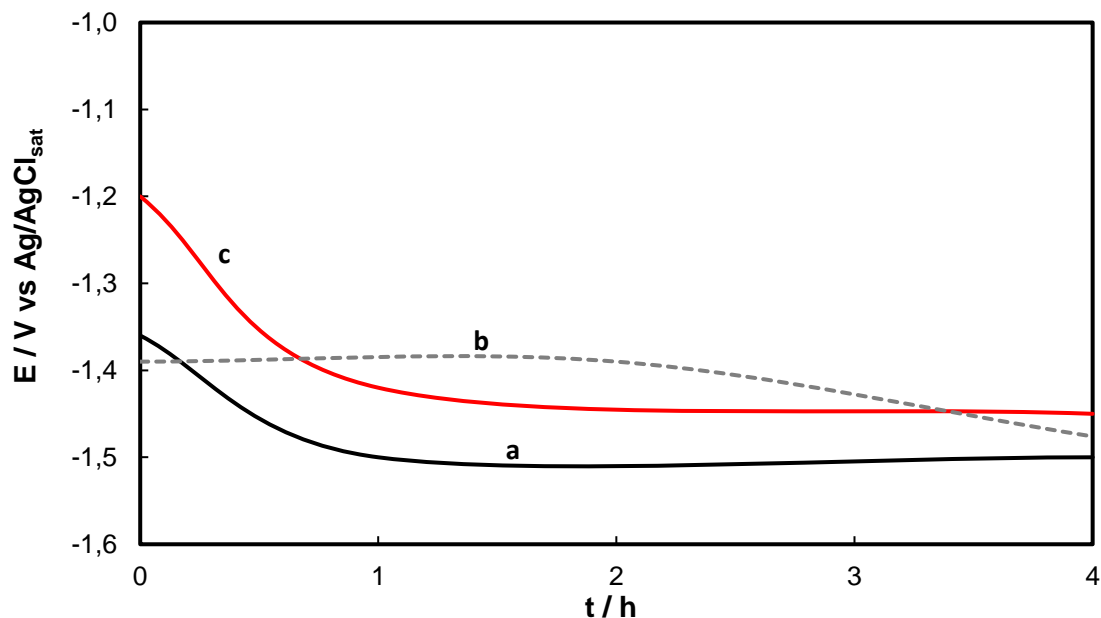


Figura 7.4. Variación del PCA en función del tiempo en una solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D sin recubrir, (b) aleación recubierta con Q₂₀₀ y (c) aleación recubierta con RMo/Q₂₀₀.

Para verificar el grado de protección otorgado por la bicapa RMo/Q₂₀₀, la muestra recubierta fue polarizada potenciodinámicamente en solución de Ringer (Fig. 7.5). De manera comparativa también se presenta la curva obtenida para el sustrato recubierto con Q₂₀₀ y la correspondiente al electrodo desnudo. Para el caso de la muestra recubierta con RMo/Q₂₀₀ (curva c) se aprecia un desplazamiento en el potencial de disolución a valores más nobles que el observado para el electrodo recubierto con Q₂₀₀ (curva b) y el sustrato desnudo (curva a). Esto evidencia que la presencia de la bicapa retarda notablemente la disolución del sustrato.

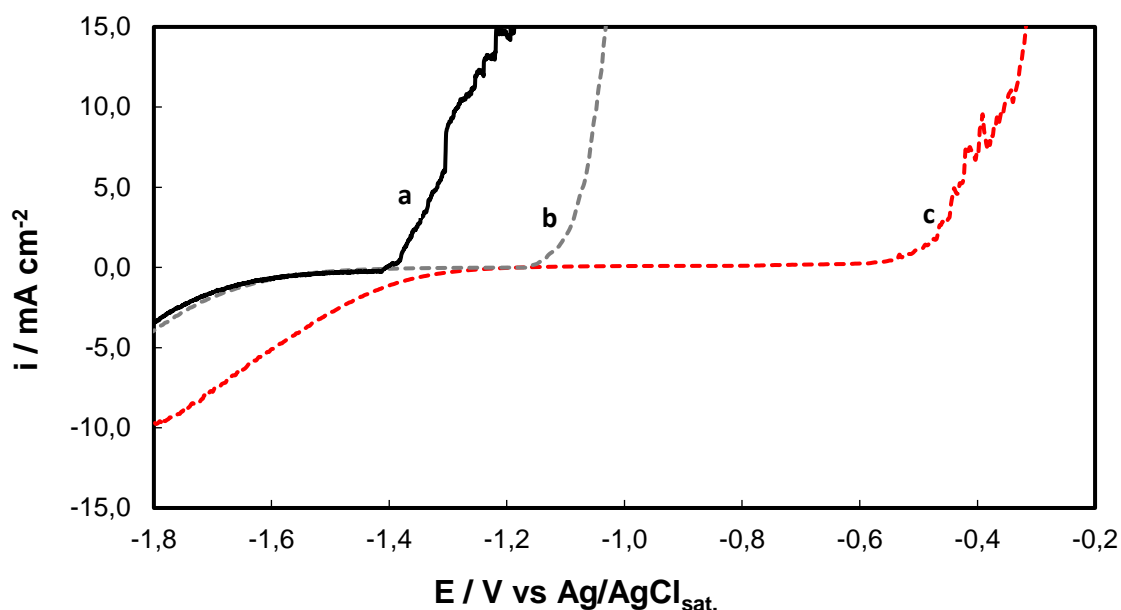


Figura 7.5. Curvas de polarización potenciodinámica en solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D desnuda, (b) aleación recubierta con una película Q_{200} y (c) aleación recubierta con una película de RMo/ Q_{200} . La velocidad de barrido fue de $0,001 \text{ Vs}^{-1}$.

Por otro lado, en la Fig. 7.6 se muestran las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel obtenidas para el sustrato recubierto con bicapa RMo/ Q_{200} en solución de Ringer y de manera comparativa se presenta la curva correspondiente al electrodo recubierto con Q_{200} y de la muestra recubierta con RMo. Para el caso del electrodo recubierto con RMo/ Q_{200} (curva c) se observa un corrimiento en el potencial de corrosión hacia valores más nobles y una disminución en la densidad de corriente, en comparación con la muestra recubierta con Q_{200} (curva b) y el sustrato desnudo (curva a). Sin embargo, al comparar esta misma curva con la correspondiente al sustrato recubierto con RMo (curva d) se aprecia que el potencial de corrosión es menos noble y, además, que la densidad de corriente es similar a la reportada en el capítulo III para el sustrato anodizado.

En la Tabla 7.2 se muestran los valores estimados para los parámetros de corrosión calculados a partir de las curvas experimentales y sus respectivos valores estadísticos. Cabe mencionar, aunque no hay una diferencia significativa en la i_{corr} de la muestra recubierta con la bicapa RMo/Q₂₀₀ y el sustrato previamente anodizado, la presencia del quitosano en esta bicapa otorga la posibilidad de modificar esta matriz polimérica con diversas especies las cuales no solo pueden mejorar sus propiedades anticorrosivas, sino también sus propiedades bactericidas.

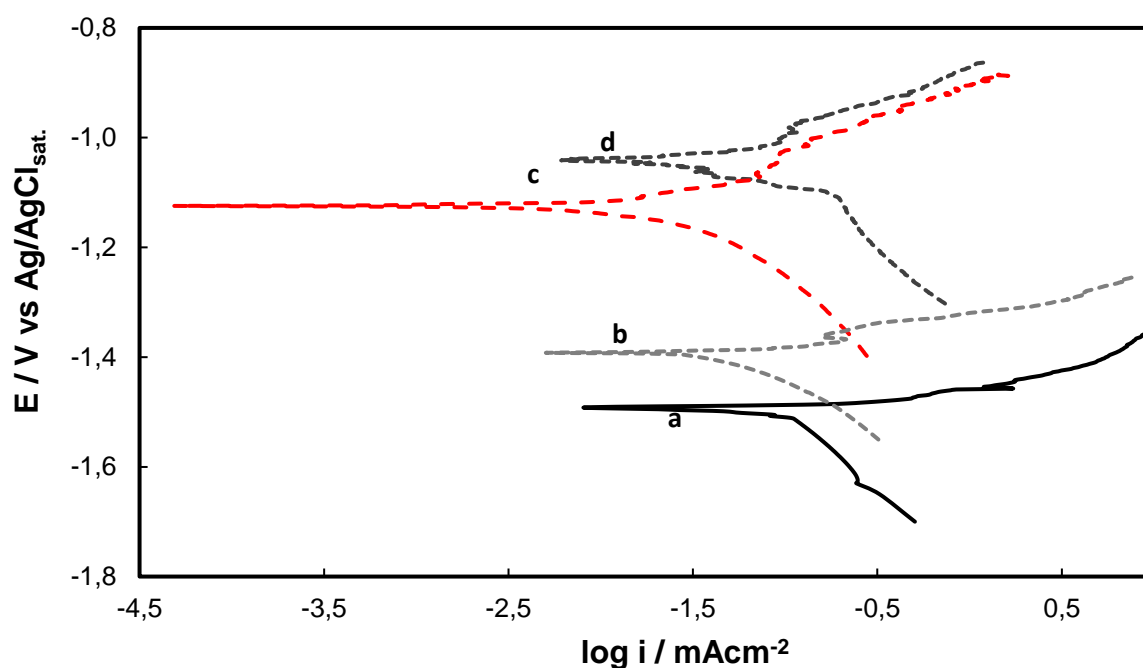


Figura 7.6 Curvas de polarización potenciodinámica de Tafel en solución de Ringer para: (a) aleación AZ91D sin recubrir, (b) aleación recubierta con Q₂₀₀ (c) aleación recubierta con RMo/Q₂₀₀ y (d) aleación recubierta con RMo. La velocidad de barrido fue de 0,001 Vs⁻¹.

Tabla 7.2. Parámetros electroquímicos calculados a partir de las curvas de polarización potenciodinámica para: la aleación desnuda, aleación recubierta con Q₂₀₀, aleación recubierta con RMo/Q₂₀₀ y el sustrato previamente anodizado.

Muestra	E_{corr} / V	$i_{corr} / mAcm^{-2}$	β_a / V	β_c / V
AZ91D	- 1,501 ± 0,050	0,1050 ± 0,0050	0,045	- 0,293
Q₂₀₀	- 1,399 ± 0,030	0,0631 ± 0,0050	0,067	- 0,200
RMo/Q₂₀₀	- 1,148 ± 0,030	0,0240 ± 0,0050	0,178	- 0,204
RMo	- 1,044 ± 0,020	0,0165 ± 0,0050	0,092	- 0,061

Con el fin de verificar los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica de Tafel se realizaron ensayos electroquímicos mediante EIE. En la Fig. 7.7 se presentan las curvas de impedancia de la muestra recubierta con RMo/Q₂₀₀ sumergida en solución de Ringer para diferentes tiempos de inmersión y de manera comparativa también se exhibe la respuesta obtenida para el electrodo recubierto con RMo y del sustrato desnudo, luego de 5 min de inmersión. En general, se asume que la resistencia a la polarización (R_p) corresponde a los diámetros de los semicírculos capacitivos, por consiguiente, a mayor diámetro, mayor resistencia frente a la corrosión. Para el caso de la muestra recubierta con RMo/Q₂₀₀ (curva c) se aprecia que el diámetro de los semicírculos capacitivos es mayor en comparación con la muestra sin recubrir (curva a) y con la muestra anodizada previamente (curva b). Este resultado indica que la bicapa RMo/Q₂₀₀ retarda el proceso de disolución del sustrato. Sin embargo, cuando se incrementa el tiempo de inmersión a 2 h la respuesta es diferente para la muestra recubierta con la bicapa (curva d) donde se aprecia una resistencia a la polarización

(Rp) similar a la muestra previamente anodizada. De acuerdo a estos resultados se puede concluir que para tiempos prolongados de inmersión la bicapa disminuye su capacidad de proteger al sustrato del medio corrosivo.

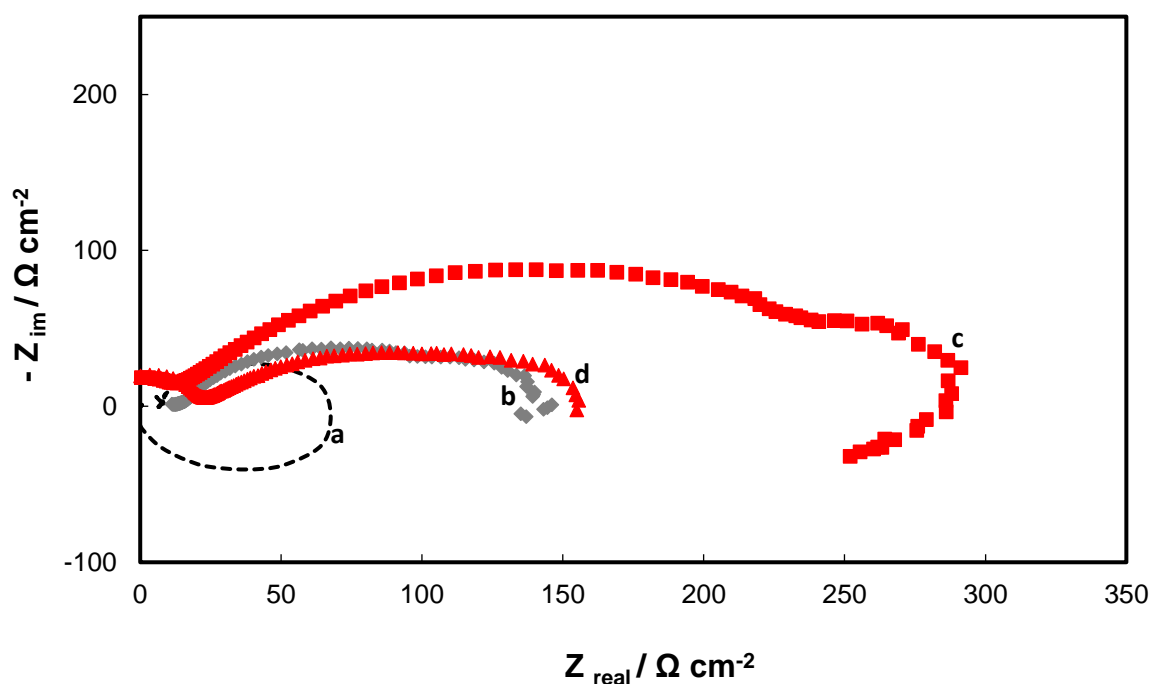


Figura 7.7. Diagramas de Nyquist registrados a PCA en solución de Ringer luego de 5 min de inmersión para: (a) aleación sin recubrimiento, (b) aleación recubierta con RMo, (c) aleación recubierta con RMo/Q₂₀₀, y (d) aleación recubierta RMo/Q₂₀₀ luego de 2 horas de inmersión.

Cabe mencionar que las características morfológicas y la fuerza de adhesión de los recubrimientos de Q dependen en gran medida de la técnica empleada para generar el recubrimiento y del pretratamiento superficial del sustrato¹²⁰. Por esta razón, se evaluó la adherencia de la película de quitosano al sustrato previamente anodizado y al sustrato sin anodizar (Tabla 7.3). La película de quitosano presentó una mayor fuerza de adherencia a la aleación desnuda en comparación al sustrato previamente anodizado. Además, la película de Q₂₀₀ no se despegó completamente de la superficie de la aleación desnuda. Estos resultados

evidencian que la adhesión de la película de quitosano a la superficie del sustrato anodizado es débil.

Se ha reportado que el quitosano tiene la capacidad de formar complejos con el Mg^{2+} durante el proceso de disolución del sustrato de base Mg en medios acuosos que contienen quitosano¹²⁵. Como se mencionó anteriormente, el Mg tiende a oxidarse en medio acuoso formándose una película de $Mg(OH)_2$ sobre la superficie del sustrato. Esta película se disuelve en la solución de ácido acético al 1% que contiene quitosano formando un complejo insoluble $Mg(II)-Q$ sobre la superficie de la muestra. Por otra parte, también se debe considerar la interacción de grupos funcionales amino del quitosano con la superficie del sustrato (fenómeno de adsorción). En síntesis, tanto la formación del complejo $Mg(II)-Q$ como la adsorción de las moléculas de quitosano en la superficie del sustrato, explica la buena adherencia de la película quitosano.

Tabla 7.3. Fuerza de adherencia obtenida para la película de quitosano sobre la aleación previamente anodizada y para la aleación desnuda.

Muestra	Fuerza de Adherencia/ N
Q ₂₀₀	22,90
RMo/Q ₂₀₀	12,05

7.2.2 Propiedades antimicrobianas de la bicapa RMo/Q₂₀₀

Se han reportado numerosas investigaciones sobre la acción microbiológica del quitosano y sus derivados frente a bacterias tanto Gram positivas y como Gram negativas²⁰⁶⁻²⁰⁹. Por tal motivo se evaluó la capacidad antimicrobiana de la película

de Q₂₀₀ y de la bicapa RMo/Q₂₀₀ frente a la bacteria Gram negativa (-) *E. Coli* a través de la determinación del diámetro de la zona de inhibición alrededor de los sustratos recubiertos. Se determinó que ambas muestras recubiertas no presentan zona de inhibición frente a la bacteria *E.Coli*. Este resultado concuerda con lo reportado por varios autores en cuanto a que la zona de inhibición no aparece cuando se emplea el método de difusión en agar para la determinación de la actividad antimicrobiana de las películas de Q. La ausencia del halo de inhibición se debe a la incapacidad de este biopolímero de difundir en el medio (agar) lo que imposibilitaría el contacto directo de las bacterias con los grupos activos del biopolímero²¹⁰⁻²¹³.

7.3 Modificación de los recubrimientos dobles con Ag

Con el objetivo de modificar el recubrimiento doble RMo/Q₂₀₀ con especies de Ag y evaluar su capacidad antibacterial, los electrodos recubiertos con RMo/Q₂₀₀ fueron sumergidos en una solución 0,02 M AgNO₃ durante 45 min bajo condiciones de PCA. Se obtuvo un depósito plateado en la película de Q como se muestra en la Fig. 7.8. Sin embargo, cuando la película de Q se deshidrató, esta se desprendió totalmente de la superficie del electrodo anodizado. Por esta razón se descartó este método para la modificación del recubrimiento doble.

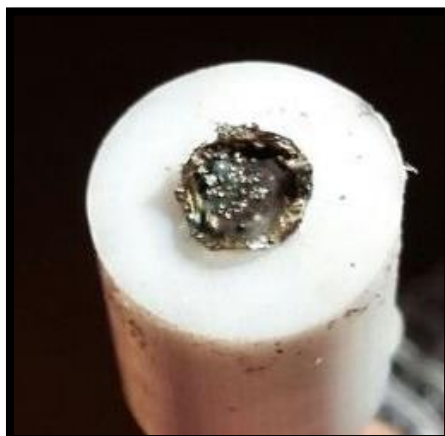


Figura 7.8. Fotografía de la bicapa RMo/Q₂₀₀ luego de la inmersión durante 45 min en solución 0,02 M AgNO₃ bajos condiciones de PCA.

Por otra parte, es conocido que el quitosano puede ser empleado como un agente reductor para la formación de nanopartículas de plata en condiciones alcalinas²¹⁴. Por esta razón, se trató de sintetizar nanopartículas de Ag en la solución de quitosano con el fin de mejorar el grado de protección que otorga la bicapa al sustrato y, además, potenciar sus propiedades antibacterianas frente a la bacteria *E. Coli*. Se preparó la solución de quitosano de acuerdo a la metodología descrita en el capítulo II sección 2.8.2. Luego, a 3,5 mL de la disolución de Q se adiciono 0,50 mL de una solución 17 mM AgNO₃ (recién preparada) y 0,4 mL de una solución 5,6 mM NaOH. Seguidamente se mezcló la solución bajo agitación magnética por 1 h a temperatura ambiente y finalmente se dejó expuesta a la luz solar durante 2 h. Al finalizar este procedimiento se observó un cambio en la coloración de la solución de Q de color amarillo claro a marrón oscuro como se muestra en la Fig. 7.9. De acuerdo con algunos autores este cambio de color en la solución de quitosano indica la formación de nanopartículas de plata en la disolución²¹⁴⁻²¹⁷.



Figura 7.9. Fotografía de: (a) solución de quitosano sin nanopartículas de Ag y (b) solución de quitosano con nanopartículas de Ag.

Por otro lado, se realizó el estudio de las propiedades bactericidas de la bicapa RMo/Q₂₀₀ modificada con Ag frente a la bacteria *E. Coli* a través de la determinación del diámetro de la zona de inhibición alrededor de los mismos utilizando el método Kirby-Bauer. El resultado demostró que la bicapa modificada con Ag presentó una zona de inhibición con un valor promedio de 12 mm (Fig. 7.10.a). Además, se puede observar que luego de quitar las muestras recubiertas, en las zonas de contacto entre la bicapa y la superficie del agar no hubo crecimiento de la bacteria (Fig. 7.10.b). La actividad antibacteriana del recubrimiento bicapa modificado con Ag frente a la bacteria Gram negativa (-) se debe a las especies de Ag que interactúan con las proteínas que constituyen la membrana celular y, además, con compuestos que contienen fósforo, como el ADN bacteriano²¹⁷.

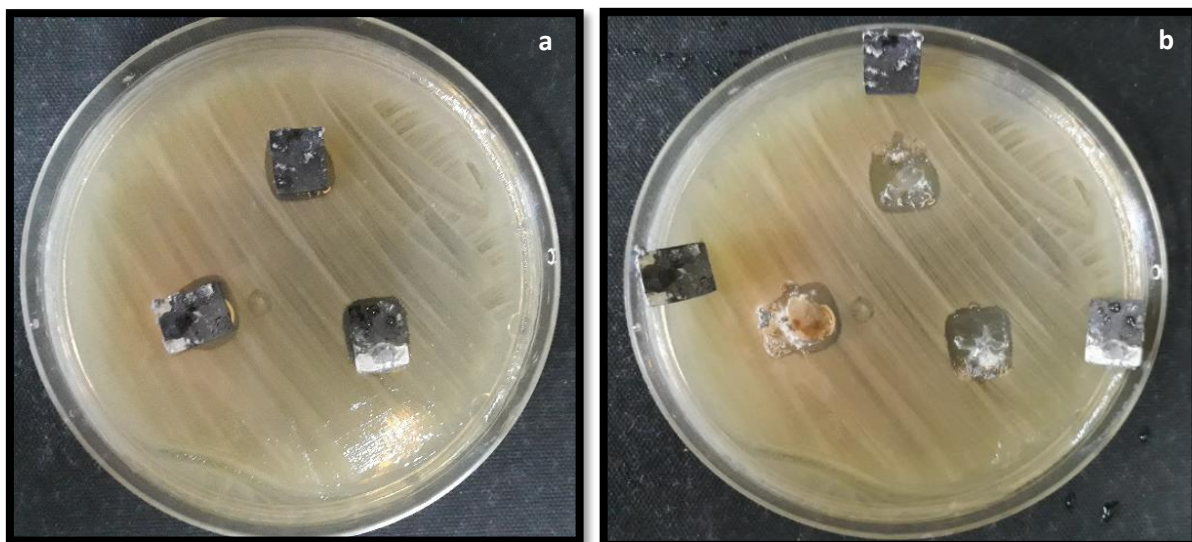


Figura 7.10. Fotografías del cultivo de la bacteria *E.Coli* donde fueron colocados las muestras recubiertas con RMo/Q₂₀₀ modificó con Ag. (a) con las muestras sobre el agar y (b) luego de retirar las muestras del agar.

7.4 Resumen

En este capítulo se presentó el comportamiento electroquímico de una bicapa constituida por una película interna formada mediante un proceso de anodización en una solución 0,25 M Na₂MoO₄ a 1,0 V durante 2700 s y una película externa de quitosano con un espesor de 200 µm. La bicapa presenta una superficie lisa y homogénea. Se llevaron a cabo los estudios para determinar el grado de protección que otorga el recubrimiento doble. Los resultados experimentales indicaron que la bicapa presentó un comportamiento anticorrosivo similar a la película interna generada por el proceso de anodización. Esto puede deberse a que la película de quitosano tiene escasa adherencia a la película interna RMo. Por otro lado, se intentó modificar la bicapa incorporando especies de plata en condiciones alcalinas. La bicapa modificada presentó una excelente actividad antibacteriana frente a la bacteria Gram negativa (-) *E.coli*.



Capítulo VIII

Conclusiones y perspectivas futuras



Capítulo VIII

Conclusiones y perspectivas futuras

8.1 Conclusiones

La anodización a bajos potenciales de la aleación de magnesio AZ91D en solución que contiene molibdato permitió obtener una película adherente que está constituida por óxidos e hidróxidos de magnesio y óxidos de Mo(VI) y Mo(IV). La película generada mediante el proceso de anodizado protegió al sustrato durante largos periodos de inmersión en solución de Ringer debido a la incorporación de especies de Mo durante el tratamiento. Por otro lado, se modificó las películas anodizadas con especies de Ag y se estudió la acción bactericida frente a la bacteria Gram negativa (-) *Echerichia Coli* (*E. Coli*). Los resultados demostraron que la película modificada presentó inhibición frente a la bacteria sin que se afecten sus propiedades anticorrosivas.

Por otro lado, se estudió la electrodeposición de películas de PPy de manera potencioestática sobre el sustrato AZ91D a partir de soluciones neutras de NaSa, debido a que en este medio electrolítico se pasiva el sustrato. Las películas de PPy depositadas presentaron diversas estructuras de acuerdo a la concentración de NaSa empleada. Se obtuvieron películas de morfología microtubular y recubrimientos con morfología globular a partir de una solución con alta y baja concentración de Sa, respectivamente. Además, se estudió la capacidad de las películas de PPy para proteger al sustrato frente al proceso de corrosión en solución de Ringer. Los resultados demostraron que el recubrimiento con morfología globular es más protector que el recubrimiento morfología con

microtubular. Este resultado puede ser explicado teniendo en cuenta que la película con morfología globular es más compacta y adherente a la superficie del sustrato que la película con morfología microtubular, la cual presenta una estructura abierta que permite que el medio corrosivo penetre hacia el sustrato.

Por otra parte, con la finalidad de obtener una película de PPy con morfología microtubular pero que a su vez presente una alta capacidad de protección frente a la corrosión, se electrosintetizó un recubrimiento de PPy microestructurado sobre la aleación AZ91D previamente anodizada durante 20 s en una solución de molibdato. La bicapa generada fue adherente y eficaz en retardar el proceso de corrosión del sustrato. Este resultado se explica considerando las propiedades protectoras de la película interna, la habilidad del polímero para mantener el metal en estado pasivo y las características inhibitorias del salicilato. Por otro lado, al modificar la bicapa con especies de plata, se estudió la acción bactericida frente a la bacteria *E. Coli*. Los resultados demostraron que la bicapa modificada presentó una excelente actividad antibacteriana. Se demostró también que este recubrimiento modificado presentó excelentes propiedades de protección contra la corrosión debido a que las partículas de Ag sellan la porosidad de la película polimérica.

En una etapa posterior se sintetizó una bicapa constituida por una película interna formada mediante un proceso de anodización en una solución de molibdato, y una película externa de PPy con morfología globular para proteger al sustrato AZ91D frente a la corrosión. Luego se llevaron a cabo los estudios para determinar las propiedades anticorrosivas del recubrimiento doble. Los resultados indicaron que la bicapa es estable y protege al sustrato durante largos tiempos de exposición en solución de Ringer. Por otro lado, al modificar la bicapa con especies de plata,

los resultados obtenidos demostraron una baja adherencia a la superficie del sustrato y al evaluar sus propiedades anticorrosivas, se determinó que para tiempos prolongados de inmersión disminuye su capacidad de proteger al sustrato. Sin embargo, esta bicapa modificada exhibió una excelente actividad antimicrobiana frente a la bacteria *E. Coli*. Por otro parte, la bicapa cuya película externa de PPy presenta una morfología microtubular exhibió una mayor cantidad de plata depositada que la bicapa con morfología globular. Esto se debe a que la estructura microtubular presenta un alto contenido de Sa disponible y posee además una mayor área superficial. Se demostró también que la bicapa con morfología microtubular modificada con especies de plata es más estable para tiempos prolongados de inmersión en solución de Ringer.

Finalmente se depositó una película de quitosano con un espesor de 200 μm sobre la aleación previamente anodizada AZ91D en soluciones de molibdato a bajos potenciales. La bicapa exhibió una superficie lisa y homogénea, sin embargo, la película externa presentó escasa adherencia a la superficie del sustrato anodizado. Luego se llevaron a cabo las experiencias para estudiar las capacidades protectoras de la bicapa frente a la corrosión del sustrato y se determinó que exhibió un comportamiento anticorrosivo similar a la película interna generada mediante el anodizado. Por otro lado, se intentó modificar la película externa que constituye a la bicapa (quitosano) incorporando especies de plata en condiciones alcalinas y se estudió la acción bactericida frente a la bacteria *E. Coli*. Los resultados demostraron que la bicapa modificada presentó una excelente actividad antibacteriana.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de Tesis se puede proponer las siguientes actividades futuras:

- Caracterizar las películas de quitosano modificadas con nanopartículas de Ag sintetizadas bajo condiciones alcalinas mediante técnicas de análisis de superficies tales como SEM, XPS, XRD.
- Intentar mejorar la adherencia de la película de quitosano al sustrato anodizado mediante un agente de unión.
- Intentar mejorar la eficiencia del quitosano como película tipo barrera entre el medio corrosivo y el metal mediante la modificación de su matriz polimérica.
- Introducir en la película de quitosano modificada otros agentes bactericidas como el Cu. Una vez modificados los recubrimientos, ellos pueden ser empleados como portadores inteligentes de sustancias activas para dispositivos biomédicos.
- Evaluar la actividad antibacteriana de las películas de quitosano utilizando el método del medio de cultivo líquido (medición de la turbidez del medio de cultivo en referencia a la escala MacFarland).



Referencias



1. H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, *Acta Biomater.*, 8 (2012) 2442.
2. G.L. Song, Z. Shi, Anodization and corrosion of magnesium (Mg) Alloys. En: G.L. Song, *Corrosion prevention of magnesium Alloys* (págs. 232-273). U.S.A, Elsevier (2013).
3. S. Mu, J. Du, H. Jiang, W. Li, *Surf. Coat. Technol.*, 254 (2014) 364.
4. J.E. Gray, B. Luan, *J. Alloy Compd.*, 336 (2002) 88.
5. N. Yi, M. Abidian, *Conducting polymers and their biomedical applications*. En: L. Poole-Warren, R. Green, P. Martens, *Biosynthetic Polymers for medical* (págs. 243-276). Australia, Elsevier (2016).
6. H. Khatoon, S. Ahmad, *J. Ind. Eng. Chem.*, 53 (2017) 1.
7. C.I. Awuzie, *Mater. Today*, 4 (2017) 5721.
8. R.A.A. Muzzarelli, *Carbohydr. Polym.*, 76 (2009) 167.
9. Q. Chen, G.A. Thouas, *Mater. Sci. Eng., R* 87 (2015) 1.
10. S.E. Moulton, M.D. Imisides, R.L. Sherpherd, G.G. Wallace, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 3608.
11. S. Geetha, C.R. Rao, M Vijayan, D.C. Trivedi, *Anal. Chim. Acta*, 568 (2006) 119.
12. R. Balint. N.J. Cassidy, S.H. Cartmell, *Acta Biomater.*, 10 (2014) 2341.
13. S.B. Park, E. Lih, K.S. Park, Y.K. Jounga, D.K. Han, *Prog. Polym. Sci.*, 68 (2017) 77.
14. C. Giuliani, M. Pascucci, C. Riccucci, E. Messina, M. Salzano de Luna, M. Lavorgna, G. M. Ingo, G. Di Carlo, *Prog. Org. Coat.*, 122 (2018)138.
15. J. González-Carrasco, *Metals as bones reapiir materials*. En: J. Planell, *Bone Repair Biomaterials* (págs. 154-193) España, Elsevier (2009).
16. M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias, *Biomater.*, 27 (2006) 1728.
17. T. Ishizaki, Y. Masuda, K. Teshima, *Surf. Coat. Technol.*, 217 (2013) 76.
18. G. Song, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 1696.
19. Y. Xin, T. Hu, P.K. Chu, *Acta Biomater.*, 7 (2011) 1452.
20. M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G Johansson, *Prog. Mater Sci.*, 89 (2017) 92.
21. G. Song, A. Atrens, X. Wu, B. Zhang, *Corros. Sci.*, 40 (1998) 1769.
22. A.D. Forero, I.L. Lehr, S.B Saidman, *J. Alloys Compd.*, 702 (2017) 338.
23. H.R. Bakhsheshi-Rad, M.H. Idris, M.R. Abdul-Kadir, A. Ourdjini, M. Medraj, M. Daroonparvar, E. Hamzah, *Mater. Des.*, 53 (2014) 283.

24. S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, S. Jaiswal, *Mater. Sci. Eng., C* 68 (2016) 948.
25. M.M. Avedesian, H. Baker, Eds, *Magnesium & magnesium alloys*, ASM International (1999) 432.
26. J. Jia, Y. Xu, Y. Yang, C. Chen, W. Liu, L. Hu, J. Luo, *J. Alloys Compd.*, 721 (2017) 347.
27. M. Haghsheenas, *J. Magnes. Alloys*, 5 (2017) 189.
28. N.T. Kirkland, N. Birbilis, M.P. Staiger, *Acta Biomater.*, 8 (2012) 925.
29. G.S. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.*, 9 (2007) 298.
30. M. Navarro, A. Michiardi, O. Castaño, J.A. Planell, *J. Royal Soc. Interface*, 27 (2008) 1137.
31. R. Radha, D. Sreekanth, *J. Magnes. Alloys*, 5 (2017) 286.
32. R.K.S. Raman, S. Jafaria, S.E. Harandi, *Eng. Fract. Mech.*, 137 (2015) 97.
33. Y.F. Zheng, X. Gu, F. Witte, *Biodegradable metals*, *Mater. Sci. Eng., R*. 77 (2014) 1.
34. M. Liu, A. Atrens, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 602.
35. B.A. Shaw (2003) *ASM Handbook, Volume 13A Corrosion: Fundamentals*.
36. H.A. Briceño, L.F. Caceres, J.C. Joya, J.D. Barajas, F. Viejo, A.E. Coy, *Rev. Colomb. Mat.*, 5 (2013) 256.
37. S. Thomas, N.V. Medheker, G.S. Frankel, N. Birdlis, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 19 (2015) 85.
38. G. Song, A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.*, 5 (2003) 837.
39. G.L. Maker, J. Kruger, *Int. Mater. Rev.*, 38 (1993) 138.
40. G.M. Francisco, C. Aparicio, J.M. Manero, D. Rodriguez, A.A. Domenech, J.M. Arandes, J.A. Planell, *Aleaciones ligeras*. Barcelona, Universidad Politecnica de Catalunya (2001).
41. G.E. Jai Poinern, S. Brundavanam, D. Fawcett, *Am. J. Biomed. Eng.*, 2 (2012) 218.
42. Z. Rong–Chang, Z. Jin, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16 (2006) 763.
43. R. Zeng, W. Dietzel, F. Witte, N. Hort, C. Blawert, *Adv. Eng. Mater.*, 10 (2008) 3.
44. L.J. Liu, M. Schlesinger, *Corros. Sci.*, 51 (2009) 1733.
45. G. Song, *Adv. Eng. Mater.*, 7 (2005) 563.
46. G.L. Kotler, D.L. Hawke, E.N. Aqua, *Light Metal Age*, 34 (1976) 20.
47. J.E. Hillis, *Surface Engineering of Magnesium Alloys*. ASM Handbook, Vol. 5, *Surface Engineering*, ASM International (1995).
48. M. Abulsain, A. Berkani, F.A. Bonilla, Y. Liu, M.A. Arenas, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Bailey, T.C.Q. Noakes, K. Shimizu, H. Habazaki, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 899.

49. A. Makhoulouf, Intelligent stannate-based coatings of self-healing functionality for magnesium alloys. En: A. Tiwari, L. Hidara, J. Rawlins, Intelligent Coatings for Corrosion Control (págs. 537-554). U.S.A, Elsevier (2014).
50. A.A. Nazeer, M. Madkour, J. Mol. Liq., 253 (2018) 11.
51. A.E. Hughes, Self-Healing coatings. En: G. Li, H. Meng, Recent Advances in smart self-healing polymers and composites (págs. 211-241). Los Angeles, California, Elsevier (2015).
52. K. Kamaraj, V. Karpakam, S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Electrochim. Acta, 56 (2011) 9262.
53. G. Paliwoda-Porebska, M. Stratmann, M. Rohwerder, K. Potje-Kamlonh, Y. Lu, A.Z. Pich, H.J. Adjer, Corros. Sci., 47 (2005) 3216.
54. C.K. Mittal, T. Met. Finish India, 4 (1995) 227.
55. J.A. Gonzales Fernandez, Oxidación anódica, coloración y sellado del aluminio. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión (págs. 461-484). Madrid, Consejo superior de investigaciones científicas (1984).
56. Z. Shi, G. Song, A. Atrens, Corros. Sci., 48 (2006) 1939.
57. H.M. Villullas, E.A. Ticianelli, V.A. Macagno, E.R. Gonzales, Electroquímica, fundamentos y aplicaciones en un enfoque interdisciplinario, Universidad Nacional de Córdoba (2000).
58. C. Blawert, W. Dietzel, E. Ghali, G. Song, Adv. Ing. Mater., 8 (2006) 511.
59. S.A. Salman, A. Azhar, M. Okido, Anodization of Magnesium (Mg) alloy to improve corrosion resistance. En: G. Song, Corrosion prevention of magnesium Alloys (págs. 197-227). U.S.A, Elsevier (2013).
60. P. Kurze, D. Banerjee, Gieherei-Praxis, No. 11/12, (1996) 211.
61. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina, Corros. Sci., 50 (2008) 1796.
62. C. Lemaitre, A.A. Moneim, R. Djoudjou, B. Baroux, G. Beranger, Corros. Sci., 34 (1993) 1913.
63. R.W. Kapp, Molybdenum. En: P. Wexler, Reference Module in Biomedical Sciences Encyclopedia of Toxicology, (págs. 383-388). U.S.A, Elsevier (2014).
64. X. Li, S. Deng, H. Fu, Corros. Sci., 53 (2011) 2748.
65. Y. Yingwu, Z. You, H. Liang, Anti-Corros. Methods M., 60 (2013) 307.
66. C.M. Zhao, Y.W. Yao, Y. Zhou, Trans. Inst. Met. Finish., 91 (2013) 330.

67. L. Pezzato, K. Brunelli, E. Napolitani, M. Magrini, M. Dabalà, *Appl. Surf. Sci.*, 357 (2015) 1031.
68. E. McCafferty, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010) 543.
69. T.H. Le, Y. Kim, H. Yoon, *Polymer*, 9 (2017) 150.
70. C. Chiang, C. Fincher, Y. Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Luis, G. Gao, A. Macdiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 36 (1977) 578.
71. M.C. Turhan, M. Weiser, M.S. Killian, B. Leitner, L. Virtanen, *Synthetic Met.*, 161 (2011) 360.
72. N. Hall, *Chem. Commun.*, 7 (2003) 1.
73. T.W. Graham Solomons, C.B. Fryhle, S.A. Snyder, *Organic Chemistry*, U.S.A, John Wiley & Sons Inc. (2017).
74. P. Kar, *Doping in conjugated polymers*. New Jersey, U.S.A, John Wiley & Sons Inc. (2013).
75. L. Dai, *Conducting Polymers*. En: L. Dai, *Intelligent Macromolecules for Smart Devices* (págs. 41-76). Akron, U.S.A, Springer Science & Business Media (2006).
76. G.P. Evans, *The electrochemistry of conducting polymers*, En: H. Geriches, C.W. Tobias, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, VCH, Weinheim (1990).
77. N.K. Guimard, N. Gómez, C.E. Schmidt, *Prog. Polym. Sci.*, 32 (2007) 876.
78. A.J. Hackett, J. Malmström, J. Travas-Sejdic, *Prog. Polym. Sci.*, 70 (2017) 18.
79. J. Roncalli, *Chem. Rev.*, 1 (1997) 173.
80. S.A. Cambell, Y. Li, S. Breakspear, F.C. Wals, J.R. Smith, *Transaction of the IMf* 85 (2007) 237.
81. J. Goding, R. Green, P. Martens, L.P. Warren, *Conducting polymers for optimising the neural interface*. En: D. Hutmacher, W. Charzanowski, *Biointerfaces: where Material Meets Biology* (págs. 192-218). Wales, Australia, Royal Society of Chemistry (2014).
82. F. Ferrero, L. Napoli, C. Torin, A. Varesano, *J. Appl. Polymer. Sci.*, 102 (2006) 4121.
83. S.H. Wang, J.M. Seo, I.Y. Jeon, Y.B. Park, J.B. Baek, *Conducting polymer-based carbon nanotube composite: preparation and applications*. En: D. Tasis, *Carbon Nanotube-Polymer Composites* (págs. 1-17). Greece, the Royal of Chemistry (2013).
84. S. Iqbal, S. Ahmad, *J. Ind. Eng. Chem.*, 60 (2018) 53.
85. M.H. Naveen, N.G. Gurudatt, Y.B. Shim, *Appl. Mater. Today*, 9 (2017) 419.
86. M. Ramirez Andreu, *Intercambio ionico durante el proceso redox en el Sistema de polipirrol perclorato de litio*, Universidad Politecnica de Cartagena (2008).

87. M.A.G. Namboothiry, T. Zimmerman, F. Coldren, J. Liu, K. Kim, D. Carroll, *Synthetic Met.*, 157 (2007) 580.
88. M. Gerard, A. Chaubey, B. Malhorta, *Biosens. Bioelectron.*, 17 (2001) 345.
89. R. Ravichandran, S. Sundarrajan, J. Venugopal, S. Mukherjee, S. Ramakrishna, *Macromol. Biosci.*, 12 (2012) 286.
90. A. Mirabedini, J. Foroughi, G. Wallace, *RSC Adv.*, 6 (2016) 44687.
91. P.P. Deshpande, N.G. Jadhav, V.J. Gelling, D. Sazou, *J. Coat. Techno. Res.*, 11 (2014) 473.
92. S. Sadki, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 283.
93. A. Diaz, K. Kazanawa, G. Gardini, *J. Chem. Soc. Comm.* (1979) 635.
94. M.C. Turhan, D. Rückle, M.S. Killian, H. Jha, S. Virtanen, *Corrosion* 68 (2012) 536.
95. M.C. Turhan, M. Weiser, H. Jha, S. Virtanen, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 5347.
96. Y.F. Jiang, X.W. Guo, Y.H. Wei, C.Q. Zhai, W.J. Ding, *Synthetic Met.*, 139 (2003) 335.
97. B. Duran, M.C. Turhan, G. Bereketa, A.S. Saraç, *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 104.
98. Z. Grubac, I.S. Roncevic, M. Metikos-Hukovi, *Corros. Sci.*, 102 (2016) 310.
99. A. Srinivasan, P. Ranjani, N. Rajendran, *Electrochim. Acta*, 88 (2013) 310.
100. M. Rohwerder, *Int. J. Mater. Res.*, 100 (2009) 1331.
101. M. Ascencio, M. Pekguleryuz, S. Omanovic, *Corros. Sci.*, 133 (2018) 108.
102. V.T. Truong, P.K. Lai, B.T. Moore, R.F. Muscat, M.S. Russo, *Synthetic Met.*, 110 (2000) 7.
103. A.D. Forero, I.L. Lehr, L.I. Brugnoli, S.B. Saidman, *J. Alloys. Compd.*, 6 (2018) 15.
104. H.N.T. Le, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 105.
105. G. Paliwoda-Porebska, *J. Solid State Electrochem.*, 10 (2006) 730.
106. D.E. Tallman, *J. Solid State Electrochem.*, 6 (2002) 73.
107. J. Han, M. Wang, Y. Hu, C. Zhou, R. Guo, *Prog. Polym. Sci.*, 70 (2017) 52.
108. B.C. Sih, M.O. Wolf, *Chem. Commun.*, (2005) 3375.
109. M. Ignatova, D. Labaye, S. Lenoir, D. Strivay, R. Jerome, C. Jerome, *Langmuir*, 19 (2003) 8971.
110. M.B. González, L.I. Brugnoli, M.E. Vela, S.B. Saidman, *Electrochim. Acta*, 102 (2013) 66.
111. A.E. Jaouhari, A.E. Asbahani, M. Bouaddallaoui, Z. Aouzal, D. Filotas, E.A. Bazzaoui, L. Nagy, G. Nagy, M. Bazzaoui, A. Albourine, D. Hartmann, *Synthetic Met.*, 226 (2017) 15.
112. L. Pozzo, T. Conceicao, A. Spinelli, N. Sharnagl, *Carbohydr. Polym.*, 181 (2018) 71.
113. Y. Ikada, H. Tsuji, *Macromol. Rapid. Commun.*, 21 (2000) 117.

114. Z. Shariatinia, A. Jalali, *Int. J. Biol. Macromol.*, 115 (2018) 194.
115. E. Vunain, A. Mishra, B. Mamba, *Fundamentals of chitosan for biomedical applications*. En: J. Amber, J. Bumgardner, *Chitosan Based Biomaterials* (págs. 3-30). South Africa, Woodhead Publishing (2017).
116. A. Muxika, A. Etxabide, J. Uranga, P. Guerrero, K. de la Caba, *Int. J. Biol. Macromol.*, 105 (2017) 1358.
117. M. Dash, F. Chiellini, R.M. Ottenbrite, E. Chiellini, *Prog. Polym. Sci.*, 36 (2011) 981.
118. L. Fu, A. Wang, F. Lyv, G. Lai, H. Zhang, J. Yu, W. Su, *Bioelectrochemistry*, 121 (2018) 7.
119. S. Ahsan, M. Thomas, K. Reddy, S. Sooraparaju, A. Asthana, I. Bhatnagar, *Int. J. Biol. Macromol.*, 110 (2018) 97.
120. H.V. Ramos Avilez, D.A. Castilla Casadiego, A.L. Vega Avila, O.J. Perales Perez, J. Almodovar, *Production of chitosan coatings on metal and ceramic biomaterials*. En: J. Amber, J. Bumgardner, *Chitosan Based Biomaterials* (págs. 255-293). South Africa, Woodhead Publishing (2017).
121. D. Zujur, J.F. Alvarez-Barreto, *Rev. Mex. Ing. Bioméd.*, 10 (2016) 33.
122. M. Di Martino, M. Sittinger, M. Risbud, *Biomaterials*, 26 (2005) 5983.
123. A.M. Fekry, A.A. Ghoneim, M.A. Ameer, *Surf. Coat. Technol.*, 238 (2014) 126.
124. X.N. Gu, Y.F. Zheng, Q.X. Lan, Y. Cheng, Z.X. Zhang, T.F. Xi, D.Y. Zhang, Z. Li, X. Gu, S. Lou, Y. Zheng, *Biomed. Mater.*, 4 (2009) 044109.
125. A. Francis, Y. Yang, A.R. Boccaccini, *Appl. Surf. Sci.*, 466 (2019) 854.
126. L.Y. Li, L.Y. Cui, R.C. Zeng, S.Q. Li, X.B. Chen, Y. Zheng, M.B. Kannan, *Acta Biomater.*, 79 (2018) 23.
127. J. Caneiro, J. Tedim, S.C.M. Fernandes, C.S.R. Freire, A. Gandini, M.G.S. Ferreira, M.L. Zheludkevich, *ECS Electrochem. Lett.*, 2 (2013) 19.
128. L.C. Córdoba, A. Marqués, M. Taryba, T. Coradin, F. Montemora, *Surf. Coat. Technol.*, 341 (2018) 103.
129. D. Wei, W. Sun, W. Qian, Y. Ye, X. Mac. *Carbohydr. Res.*, 344 (2009) 2375.
130. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons Inc. (2006).
131. K. Honeychurch, *Printed thick-film biosensors*. En: M. Prudenziati, J. Hormadaly, *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensor Electronics and Photonics* (págs. 330-340). Philadelphia, Woodhead Publishing (2012).

132. W. Plieth, *Electrochemistry for Materials Science*, Amsterdam, Elsevier (2008).
133. M.M. Tusi, E.V. Spinacé, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 175 (2010) 551.
134. J.C. Scully, *The fundamentals of corrosion*, Oxford, Pergamon Press., (1975).
135. J.A. Gonzalez Fernandez, *Control de la Corrosion: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*, Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (1989).
136. G.S. Frankel, *J. Test. Eval.*, 42 (2014) 517.
137. J.L. Ortiz, Ó. Olvera, A. Manzano, M. Pérez, *Principios básicos de corrosión y sus prácticas de laboratorio*, México (2009).
138. J. Mendoza Flores, R. Durán Romero, J. Genescá Longueras, *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*, Notas. 6-33.
139. V. Shkirskiy, A.D. King, O. Gharbi, P. Volovitch, J.R. Scully, K. Ogle, N. Birbilis, *ChemPhysChem.*, 16 (2015) 536.
140. D.A. Skoog, R. Stanley, F. Crouch, J. Holler, *Principles of Instrumental Analysis*, New York, McGraw-Hill (2000).
141. M. Ipohorski, P.B. Bozzano, *Cienc. Invest.*, 63 (2013) 43.
142. J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy: Techniques*. New York, Springer (2010).
143. I. Reimer, *Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis*. New York, Springer (1985).
144. P.W. Atkins, L.L. Jones, *Chemical Principles: the quest for insight*, Madrid, W.H. Freeman and Company (2007).
145. P.V. Der Heide, *X-ray photoelectron spectroscopy: an introduction to principles and practices*, New Jersey, Wiley & Sons Inc. (2012).
146. C.P. Poole Jr., F.J. Owens, *Introduction to nanotechnology*, New Jersey, Wiley & Sons Inc. (2003).
147. H. Barros, M.C. Esperanza, M. Wong, V. Mori, *Espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado*. En: M. Litter, M. Armienta, S. Farías, *IBEROARSEN: metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas* (págs. 113-137). Argentina, CYTED (2009).
148. L. Hernandez Hernandez, C. González Perez, *Introducción al análisis instrumental* Barcelona, Editorial Ariel S.A (2002).

149. M.C. Turhan, R. Lynch, M.S. Killian, S. Virtanen, *Electrochim. Acta*, 55 (2009) 250.
150. H.H. Cocolletzi, E.A. Almanza, O.F. Augustin, E.L.V. Nava, E.R. Casselis, *Superficies y Vacío* 22 (2009) 57.
151. J.M. Lagaron, P. Fernández-Saiz, M.J. Ocio, *J. Agric. Food Chem.*, 55 (2007) 254.
152. A.W. Bauer, W.M.M. Kirby, J.C. Sherris, M. Turck, *Am. J. Clin. Pathol.*, 45 (1996) 493.
153. J. Hu, Q. Li, X. Zhong, L. Zhang, B. Chen, *Prog. Org. Coat.*, 66 (2009) 199.
154. Y. Song, D. Shan, R. Chen, E.-H. Han, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 3182.
155. T.M. McEvoy, K.J. Stevenson, *Langmuir*, 19 (2003) 4316.
156. A. Quintana, A. Varea, M. Guerrero, S. Suriñach, M.D. Baró, J. Sort, E. Pellicer, *Electrochim. Acta*, 173 (2015) 705.
157. C.D. Wagner, D.E. Bickham, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST(1989).
158. L. Wang, T. Shinohara, B. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 5807.
159. V.S. Saji, C.W. Lee, *ChemSusChem.*, 5 (2012) 1146.
160. H. Hixson, P.M.A. Sherwood, *Chem. Mater.*, 8 (1996) 2643.
161. M.N. Hull, *J. Electroanal. Chem.*, 38 (1972) 143.
162. A.F. Povey, A.A. Metcalfe, *J. Electroanal. Chem.*, 84 (1977) 73.
163. A. Srinivasan, C. Blawert, Y. Huang, C.L. Mendis, K.U. Kainer, N. Hort, *J. Magnes. Alloy*, 2 (2014) 245.
164. M. Anik, G. Celikten, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 1878.
165. A.D. King, N. Birbilis, J.R. Scully, *Electrochim Acta*, 21 (2014) 394.
166. Y. Zhang, C. Yan, F. Wang, W. Li, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2816.
167. R.O. Darouiche, *N. Engl. J. Med.*, 350 (2004) 1422.
168. K. Zheng, M.I. Setyawati, D.T. Leong, J. Xie, *Coord. Chem. Rev.*, 357 (2018) 1.
169. N. Sheng, T. Ohtsuka, *Prog. Org. Coat.*, 75 (2012) 59.
170. M.B. González, S.B Saidman, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 513.
171. M.B. González, O.V. Quinzani, M.E. Vela, A.A. Rubert, G. Benitez, S.B. Saidman, *Synth. Met.*, 162 (2012) 1133.
172. M. Hatami, M. Saremi, R. Naderi, *Pro. Nat. Sci. Mater.*, (2015) 478.
173. L. Rossrucker, A. Samaniego, J.P. Grote, A.M. Mingers, C.A. Laska, N. Birbilis, G.S. Frankel, K.J.J. Mayrhofer, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) 333.

174. F. Paladini, M. Pollini, A. Sannino, L. Ambrosio, *Biomacromolecules*, 16 (2015) 1873.
175. M. Saugo, D.O. Flamini, L.I. Brugnoli, S.B. Saidman, *Mater. Sci. Eng., C* 56 (2015) 95.
176. M.A. Arenas, L. González Bajos, J.J. de Damborenea, P. Ocón, *Prog. Org. Coat.*, 62 (2008) 79.
177. D.O. Flamini, S.B. Saidman, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 229.
178. V. Annibaldi, A.D. Rooney, C.B. Breslin, *Corros. Sci.*, 59 (2012) 179.
179. S. Bialozor, A. Kupniewska, *Synth. Met.*, 155 (2005) 443.
180. JCPDS, International Center of Powder Diffraction Data: Swarthmore, PA, 1989; Card No. 04-0783.
181. K.F. Babu, P. Dhandapani, S. Maruthamuthu, M.A. Kulandainathan, *Carbohydr. Polym.*, 90 (2012) 1557.
182. C. Wan, J. Li, *Carbohydr. Polym.*, 146 (2016) 362.
183. L. Yuan, C. Wan, X. Ye, F. Wu, *Electrochim. Acta*, 213 (2016) 115.
184. S.W. Huang, K.G. Neoh, E.T. Kang, H.S. Han, K.L. Tan, *J. Mater Chem.*, (8) (1998) 1743.
185. X. Yang, L. Li, S. Shang, G. Pan, X. Yu, G. Yan, *Mater. Lett.*, 64 (2010) 1918.
186. L. Viau, J.Y. Hihn, S. Lakard, V. Moutarlier, V. Flaud, B. Lakard, *Electrochim. Acta*, 137 (2014) 298.
187. B. Horváth, J. Kawakita, T. Chikyow, *Appl. Surf. Sci.*, 384 (2016) 492.
188. C. Wang, S. Zanna, I. Frateur, B. Despax, P. Raynaud, M. Mercier-Boninm, P. Marcus, *Surf. Coat. Technol.*, 307 (2016) 1.
189. L. Ruangchuay, J. Schwank, A. Sirivat, *Appl. Surf. Sci.*, 199 (2002) 128.
190. P.J.G. Goulet, R.F. Aroca, *Can. J. Chem.*, 82 (2004) 987.
191. C.K. Tan, D.J. Blackwood, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 545.
192. A. Olad, M. Barati, H. Shirmohammadi, *Prog. Org. Coat.*, 72 (2011) 599.
193. I.L. Lehr, S.B. Saidman, *Prog. Org. Coat.*, 76 (2013) 1586.
194. C.L. Gallant-Behm, H.Q. Yin, S.J. Liu, J.P. Heggors, R.E. Langford, M.E. Olson, D.A. Hart, R.E. Burrell, *Wound Repair Regen.*, 13 (2005) 412.
195. S. Kaabi Falahieh, S. Nemeth, M. Jen Tan, *Mater. Chem Phys.*, 161 (2015) 185.
196. F. Guadarrama-Muñoz, J. Mendoza-Flores, R. Duran-Romero, J. Genesca, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1820.
197. K. Cysewska, L. Fernández Macía, P. Jasinski, A. Hubin, *Electrochim. Acta*, 245 (2017) 327.

198. M. Jamesh, S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 645.
199. L.S. Nair, C.T. Laurencin, *J. Biomed. Nanotechnol.*, 3 (2007) 301.
200. S. Heise, M. Höhlinger, Y.T. Hernández, J.J.P. Palacio, J.A.R. Ortiz, V. Wagener, S. Virtanen, A.R. Boccaccini, *Electrochim. Acta*, 232 (2017) 456.
201. C. Liangjian, Z. Jun, Y. Kun, C. Chang, D. Yilong, Q. Xueyan, Y. Zhiming, *Rare Metal Mat. Eng.*, 44 (2015) 1862.
202. V. Alemán, A.V. Chadwick, J. He, M. Hess, K. Horie, R.G. Jones, P. Kratochil, I. Meisel, I. Mita, G. Moad, S. Penczek, R.F.T. Stepto, *Pure Appl. Chem.*, 79 (2007) 1801.
203. J. Berger, M. Reist, J.M. Mayer, O. Felt, R. Gruny, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 57 (2004) 35.
204. M. Rinaudo, *Prog. Polym. Sci.*, 31 (2006) 603.
205. O. Lundvall, M. Gulppi, M.A. Paez, E. Gonzalez, J.H. Zagal, J. Pavez, G.E. Thompson, *Surf. Coat. Tech.*, 201 (2007) 5973.
206. F. Devlieghere, A. Vermeulen, J. Debevere, *Int. J. Food Microbiol.*, 21 (2004) 703.
207. Y. Chi, L.Y. Cui, Y.F. Zhou, Z.Z. Hana, X.B. Chen, R.C. Zeng, Y.H. Zou, S.Q. Li, F. Zhang, E.H. Han, S.K. Guan, *Surf. Coat. Tech.*, 344 (2018) 1.
208. W.Z. Yu, Y. Zhang, X. Liu, Y. Xiang, Z. Li, S. Wu, *Mater. Des.*, 139 (2018) 351.
209. E.I. Rabea, *Biomacromolecules* 4 (2003) 1457.
210. L.J.R. Foster, J. Butt, *Biotechnol. Lett.*, 33 (2011) 417.
211. S. Zivanovic, S. Chi, A.E. Draughon, *J. Food Eng.*, 70 (2005) 45.
212. Y. Pranoto, S.K. Rakshit, V.M. Salokhe, *J. Food Sci. Technol.*, 38 (2005) 859.
213. I. Leceta, P. Guerrero, I. Ibarburu, M.T. Dueñas, K. de la Caba, *J. Food Eng.*, 116 (2013) 889.
214. E. Susilowati, Maryani, Ashadi, *Mater. Sci. Eng.*, 349 (2018) 012019.
215. R. Kalaivani, M. Maruthupandy, T. Muneeswaran, A. Hameedha Beevi, M. Anand, C.M. Rakritinan, A.K. Kumaraguru, *Front. Lab. Med.*, 2 (2018) 30.
216. P. Sanpui, A. Chattopadhyay, S.S. Ghosh, *Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011) 218.
217. M. Rai, A. Yadav, A. Gade, *Biotechnol. Adv.*, 27 (2009) 76.

