

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Ingeniería Química



Tesis de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE RECUBRIMIENTOS SOBRE ALEACIONES BASE TITANIO DE USO BIOMÉDICO

Alejandra Leonor Martínez

Bahía Blanca

Argentina

2023

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Departamento de Ingeniería Química



Tesis de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE RECUBRIMIENTOS SOBRE ALEACIONES BASE TITANIO DE USO BIOMÉDICO

Alejandra Leonor Martínez

Bahía Blanca

Argentina

2023

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ciencia y Tecnología de los Materiales, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), dependiente del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre agosto de 2017 y abril de 2023, bajo la dirección de la Dra. Silvana Beatriz Saidman y el Dr. Daniel Omar Flamini.

Alejandra Leonor Martínez



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

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

AGRADECIMIENTOS

A mi directora, la Dra. Silvana Beatriz Saidman y a mi codirector, el Dr. Daniel Omar Flamini por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo de Tesis y por dirigirme durante estos años con absoluta dedicación tanto a nivel profesional como personal.

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

A la Dra. Lorena I. Brugnoni por su colaboración y conocimientos brindados para el desarrollo de este trabajo de Tesis.

A todos los integrantes del Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), especialmente a Paula y Melisa por haberme brindado su amistad y apoyo profesional.

A mi familia, por ser mi sostén en este camino.

Alejandra Leonor Martínez

8 de mayo de 2023

Departamento de Ingeniería Química

Universidad Nacional del Sur

A mis padres, Leonor y Néstor
por el apoyo incondicional

A mi hija Morena y a Eduardo
por su gran amor

RESUMEN

En este trabajo de Tesis se estudiaron distintos recubrimientos biocompatibles sintetizados sobre la aleación Ti-6Al-4V, tanto de manera química como electroquímica, para mejorar el comportamiento frente a la corrosión en medios fisiológicos simulados. Las películas fueron caracterizadas mediante distintas técnicas de superficie y la resistencia a la corrosión fue evaluada empleando diferentes métodos electroquímicos.

En primer lugar, se electrosintetizó potencioestáticamente polipirrol (PPy) con estructura microtubular sobre la aleación Ti-6Al-4V a partir de una solución que contenía salicilato de sodio como dopante. La presencia del polímero evitó la disolución activa de la aleación en saliva artificial modificada. En una etapa posterior y con el fin de desarrollar un recubrimiento antibacterial y anticorrosivo, se empleó la matriz polimérica microestructurada para la inmovilización de especies de Zn. Tanto el recubrimiento de PPy como el de PPy modificado con especies de Zn mostraron actividad antibacterial frente a *S. aureus* y aumentaron la protección frente a la corrosión en saliva artificial modificada.

Por otra parte, se empleó la técnica de anodizado en modo galvanostático para sintetizar óxidos delgados en una solución de Na₂MoO₄. Se estableció el efecto de diferentes parámetros como el pH, el tiempo de anodización y la concentración del anión inhibidor sobre el comportamiento anticorrosivo, para luego ampliar el estudio a electrolitos que contenían NaH₂PO₄ y NH₄VO₃. Independientemente de la solución utilizada, se obtuvieron óxidos compactos y amorfos, sin poros ni grietas. La muestra anodizada en solución Na₂MoO₄ registró el mejor comportamiento frente a la corrosión en solución Ringer.

Asimismo, se sometió a la aleación Ti-6Al-4V a un tratamiento químico con peróxido de hidrógeno. El recubrimiento resultante, constituido mayormente por TiO₂ amorfo, presentó una estructura del tipo barro agrietado. El tratamiento

redujo la cantidad de iones liberados desde la aleación al entorno fisiológico simulado tras los ensayos electroquímicos. La técnica, sin necesidad de un postratamiento térmico, mejoró el comportamiento frente a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V en solución Ringer.

Por último, la aleación modificada mediante oxidación química en H_2O_2 se empleó como sustrato para la electrosíntesis de ZnO. Las condiciones empleadas en la síntesis dieron lugar a la formación de micro y nanoláminas de ZnO con capacidad bactericida frente a las bacterias *S. aureus* y *S. mutans*. Si bien la electrosíntesis de ZnO no brindó al sustrato propiedades anticorrosivas significativas, la combinación del tratamiento de oxidación química en H_2O_2 con la presencia del ZnO, permitió mejorar la protección con respecto a la del sustrato desnudo.

ABSTRACT

In this Thesis work, different biocompatible coatings chemically and electrochemically synthesized onto Ti-6Al-4V alloy were studied to improve the corrosion behavior in simulated physiological environments. The coatings were characterized using different surface techniques and the corrosion resistance was evaluated using different electrochemical methods.

Firstly, microstructured polypyrrole (PPy) films were potentiostatically synthesized onto Ti-6Al-4 V alloy from an aqueous solution containing sodium salicylate as a dopant. The presence of PPy prevented the active dissolution process of the alloy in modified artificial saliva. In order to develop a coating that prevents corrosion and microbial growth on the alloy, the microstructured polymer matrix was later employed to immobilize Zn species. Both PPy and PPy films modified with Zn species showed antibacterial activity against *S. aureus* and increased the corrosion protection in modified artificial saliva.

On the other hand, the anodization technique was employed under galvanostatic mode to synthesize thin oxide films from a Na_2MoO_4 solution. The effect of different parameters such as pH, anodization time and the inhibitor anion concentration on the corrosion behavior was established and the study was then extended to electrolytes containing NaH_2PO_4 and NH_4VO_3 . Compact and amorphous oxides without pores or cracks were obtained regardless of the solution used. The sample anodized in Na_2MoO_4 solution showed the best corrosion behavior in Ringer solution.

Furthermore, the Ti-6Al-4V alloy was subjected to chemical treatment with hydrogen peroxide. The resulting coating consisted mostly of an amorphous TiO_2 oxide with a mud-cracked structure type. The treatment reduced the number of ions released from the alloy to the simulated physiological environment after the electrochemical tests. The technique, without

the need for thermal post-treatment, was enough to enhance the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy in Ringer solution.

Finally, the alloy modified by chemical oxidation in H₂O₂ was used as a substrate for the electrosynthesis of ZnO. The conditions employed in the synthesis resulted in the formation of ZnO micro and nanosheets with bactericidal capacity against *S. aureus* and *S. mutans* bacteria. Although the electrosynthesis of ZnO did not confer significant anticorrosive properties to the substrate, the combination of the chemical oxidation treatment in H₂O₂ with the presence of ZnO improved the protection compared to that of the bare substrate.

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

- “Immobilization of Zn species in a polypyrrole matrix to prevent corrosion and microbial growth on Ti-6Al-4V alloy for biomedical applications”. A.L. Martinez, L.I. Brugnoli, D.O. Flamini, S.B. Saidman. *Progress in Organic Coatings* 144 (2020) 105650.
- “Corrosion resistance improvement of Ti-6Al-4V alloy by anodization in the presence of inhibitor ions”. A.L. Martinez, D.O. Flamini, S.B. Saidman. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 32 (2022) 1896–1909.
- “Enhancing the corrosion behavior of Ti-6Al-4V and Nitinol alloys by simple chemical oxidation in H₂O₂”. A.L. Martinez, M. Saugo, D.O. Flamini, S.B. Saidman. *Materials Chemistry and Physics* 295 (2023) 127069.
- “Role of Salicylate as Dopant in Polypyrrole Matrix Deposited on Biocompatible Substrates”. D.O. Flamini, A.L. Martínez, M. Saugo, M.B. González, A.P. Loperena, I.L. Lehr, L.I. Brugnoli and S.B. Saidman. Book chapter in *Advances in Materials Science Research*. (Nova Science Publishers, Inc.), vol. 64.
- “Electrosynthesis of ZnO nanosheets onto Ti-6Al-4V and Nitinol previously modified through chemical oxidation in H₂O₂”. A.L. Martinez, M. Saugo, L.I. Brugnoli, D.O. Flamini and S.B. Saidman. En redacción.

OBJETIVOS

Objetivo general

El objetivo general de esta Tesis Doctoral es estudiar la formación de distintos recubrimientos sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión en medios fisiológicos simulados y otorgarle propiedades antimicrobianas.

Objetivos específicos

- Estudiar la electrosíntesis de películas de polipirrol sobre la aleación Ti-6Al-4V en presencia de salicilato de sodio como dopante y el monómero de pirrol. Se deberán encontrar las condiciones experimentales (concentración del electrolito (dopante y monómero), pH, técnica electroquímica) que permitan obtener recubrimientos adherentes, químicamente estables y que protejan al sustrato de la corrosión en medios fisiológicos simulados.
- Encontrar el método adecuado que permita la incorporación de las especies de Zn en las películas de PPy y evaluar la actividad antimicrobiana frente a distintas cepas.
- Estudiar el proceso de anodizado de la aleación Ti-6Al-4V en presencia de distintos inhibidores de la corrosión (molibdato, fosfato y vanadato). Se deberán encontrar las condiciones experimentales (concentración del inhibidor, pH, tiempo, técnica electroquímica) que permitan obtener óxidos químicamente estables y que mejoren la resistencia a la corrosión de la aleación en medios fisiológicos simulados.
- Estudiar el proceso de oxidación química en presencia de peróxido de hidrógeno en la aleación Ti-6Al-4V con el fin de obtener óxidos químicamente estables y que mejoren la resistencia a la corrosión de la aleación en medios fisiológicos simulados.

- Inmovilizar especies metálicas de Zn mediante una técnica electroquímica adecuada sobre la superficie de la aleación luego de la oxidación química en solución de peróxido de hidrógeno y evaluar la actividad bactericida.
- Evaluar las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos formados en soluciones fisiológicas simuladas (solución Ringer y saliva artificial modificada) mediante distintas técnicas electroquímicas y a través del análisis de la solución electrolítica.
- Caracterizar los recubrimientos formados mediante distintas técnicas de análisis superficial (difracción de rayos X, espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X, microscopía confocal de barrido laser, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier).

SÍMBOLOS y ABREVIATURAS

Símbolos

ω : frecuencia angular [rpm]

θ_c : ángulo de contacto [°]

θ : ángulo de difracción [°]

ϕ : ángulo de fase [°]

v_b : velocidad de barrido [mV s^{-1}]

b_a : pendientes de Tafel anódica [V dec^{-1}]

b_c : pendientes de Tafel catódica [V dec^{-1}]

C_{dl} : capacitancia de la doble capa

CPE_{dl} : elemento de fase constante de la doble capa (del inglés: constant phase element)

CPE_{film} : elemento de fase constante del óxido (del inglés: constant phase element)

E_{ap} : potencial aplicado [V]

E_{corr} : potencial de corrosión [V]

E_f : potencial final [V]

E_i : potencial inicial [V]

f : frecuencia [Hz]

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

i_{corr} : densidad de corriente de corrosión [$\mu\text{A cm}^{-2}$, mA cm^{-2} o nA cm^{-2}]

i_{pas} : densidad de corriente de pasivación [$\mu\text{A cm}^{-2}$]

I : corriente [μA , mA o nA]

n : parámetro de desviación de la idealidad del elemento de fase constante

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

R_{film} : resistencia del óxido [$\Omega \text{ cm}^2$]

R_{sol} : resistencia de la solución [$\Omega \text{ cm}^2$]

Y_0 : magnitud de elemento de fase constante [$\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$]

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

Z'' : componente imaginario de la impedancia [$\Omega \text{ cm}^2$]

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

Abreviaturas

Ag/AgCl/KCl(sat): electrodo de referencia plata/cloruro de plata saturado

BCC: cristalina centrada en el cuerpo (del inglés: body-centered cubic)

CA: cronoamperometría

CE: contra electrodo

CEE: circuitos electroquímicos equivalentes

CP: cronopotenciometría

ECS: electrodo de calomel saturado

EDX: espectroscopía de dispersión de rayos X

EIS: espectroscopía de impedancia electroquímica (del inglés: electrochemical impedance spectroscopy)

EP: eficiencia de protección

ER: electrodo de referencia

ET: electrodo de trabajo

FTIR: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (del inglés: Fourier transform infrared spectroscopy)

HCP: cristalina hexagonal compacta (del inglés: hexagonal close-packaging)

HSa: ácido salicílico

ICP-AES: espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (del inglés: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)

NaSa: salicilato de sodio

NLs: nanoláminas

NPs: nanopartículas

PANI: polianilina

PC: polímeros conductores

PCA: potencial a circuito abierto

PPy: polipirrol

Py: pirrol

Sa: salicilato

SAM: saliva artificial modificada

SEM: microscopía electrónica de barrido (del inglés: scanning electron microscopy)

UFC: unidades formadoras de colonia

VC: voltamperometría cíclica

XPS: espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (del inglés: X-ray photoelectron spectroscopy)

XRD: difracción de rayos X (del inglés: X-ray diffraction)

ÍNDICE

CAPÍTULO I – Introducción	1
1.1. Breve historia del titanio	2
1.2. Clasificación de las aleaciones de titanio	3
1.2.1. Aleación Ti-6Al-4V	6
1.2.1.1. Usos y aplicaciones de la aleación Ti-6Al-4V	7
1.2.1.1.1. Uso de la aleación Ti-6Al-4V en la industria aeroespacial	7
1.2.1.1.2. Uso de la aleación Ti-6Al-4V en la industria automotriz	8
1.2.1.1.3. Uso de la aleación Ti-6Al-4V en la industria energética	8
1.2.1.1.4. Uso de la aleación Ti-6Al-4V en aplicaciones biomédicas	9
1.2.1.2. Comportamiento de la aleación Ti-6Al-4V frente a la corrosión en medios fisiológicos ...	10
1.2.1.3. Biocompatibilidad	12
1.2.1.4. Tratamientos y modificaciones superficiales sobre la aleación Ti-6Al-4V para mejorar su comportamiento como biomaterial	13
1.2.1.4.1. Tratamientos físicos	13
1.2.1.4.1.1. Arenado	13
1.2.1.4.1.2. Pulido mecánico	14
1.2.1.4.1.3. Deposición física por vapor	14
1.2.1.4.2. Tratamientos químicos	15
1.2.1.4.2.1. Recubrimiento mediante la técnica sol-gel	15
1.2.1.4.2.2. Tratamientos con peróxido de hidrógeno	16
1.2.1.4.2.3. Tratamiento en soluciones ácidas o alcalinas (decapado)	16
1.2.1.4.3. Tratamientos electroquímicos	17
1.2.1.4.3.1. Anodizados	17
1.2.1.4.3.2. Electropulido	20
1.2.1.4.4. Recubrimientos con polímeros conductores	21
1.2.1.4.4.1. Recubrimientos con polipirrol	22
CAPÍTULO II - Procedimiento experimental.....	27
2.1. Introducción.....	28
2.2. Preparación de electrodos.....	28
2.3. Celdas electroquímicas.....	30
2.4. Soluciones empleadas en la síntesis de recubrimientos.....	31
2.5. Soluciones empleadas en ensayos electroquímicos.....	32
2.6. Técnicas electroquímicas.....	33
2.6.1. Cronoamperometría.....	34
2.6.2. Potencial a circuito abierto.....	35
2.6.3. Extrapolación de Tafel.....	35
2.6.4. Polarización potenciodinámica.....	36
2.6.5. Cronopotenciometría.....	37
2.6.6. Voltamperometría cíclica.....	37
2.6.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica	38
2.7. Equipamiento empleado	39
2.8. Técnicas de caracterización.....	40
2.8.1. Microscopía confocal de barrido laser.....	40
2.8.2. Microscopía electrónica de barrido.....	41
2.8.3. Espectroscopia de dispersión de rayos X	42

2.8.4.	<i>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier</i>	43
2.8.5.	<i>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X</i>	43
2.8.6.	<i>Difracción de Rayos X</i>	44
2.8.7.	<i>Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción</i>	45
2.8.8.	<i>Ángulo de contacto</i>	45
2.8.9.	<i>Fuerza de adherencia</i>	46
2.9.	Destilación de pirrol	47
2.10.	Ensayos antimicrobiales	48
CAPÍTULO III - Síntesis de polipirrol microtubular en solución de salicilato de sodio		50
3.1.	Introducción.....	51
3.2.	Síntesis electroquímica de polipirrol.....	52
3.3.	Caracterización de los recubrimientos	56
3.4.	Comportamiento anticorrosivo	59
3.4.1.	<i>Polarización de Tafel</i>	59
3.4.2.	<i>Voltametría de barrido lineal</i>	61
3.4.3.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	62
3.4.4.	<i>Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados</i>	64
3.4.5.	<i>Cronoamperometría a 0,20 V</i>	67
3.4.6.	<i>Efecto pasivante del ion salicilato</i>	70
3.4.7.	<i>Mecanismo de protección del polipirrol</i>	71
3.5.	Conclusiones.....	72
CAPÍTULO IV - Inmovilización de especies de zinc en una matriz de polipirrol		73
4.1.	Introducción.....	74
4.2.	Modificación de la película de polipirrol con especies de zinc.....	75
4.2.1.	<i>Inmovilización de especies de zinc</i>	75
4.2.2.	<i>Ensayos antimicrobiales</i>	76
4.2.3.	<i>Caracterización de las superficies</i>	79
4.2.4.	<i>Evaluación de la protección frente a la corrosión</i>	83
4.2.4.1.	<i>Polarización de Tafel</i>	83
4.2.4.2.	<i>Voltametría de barrido lineal</i>	85
4.2.4.3.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	86
4.2.4.4.	<i>Cronoamperometrías dentro del intervalo de potencial intraoral de oxidación</i>	87
4.2.4.5.	<i>Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados</i>	89
4.3.	Conclusiones.....	91
CAPÍTULO V - Anodizado de la aleación Ti-6Al-4V en presencia de iones inorgánicos inhibidores de la corrosión		92
5.1.	Introducción.....	93
5.2.	Proceso de anodizado.....	94
5.2.1.	<i>Anodizado en solución de molibdato de sodio</i>	94
5.2.1.1.	<i>Variación de la densidad de corriente aplicada y pH de la solución</i>	94
5.2.1.1.1.	<i>Evaluación del comportamiento corrosivo</i>	97
5.2.1.2.	<i>Variación del tiempo de anodizado</i>	100
5.2.1.2.1.	<i>Evaluación del comportamiento corrosivo</i>	101
5.2.1.3.	<i>Variación de la concentración de molibdato de sodio</i>	103
5.2.1.3.1.	<i>Evaluación del comportamiento corrosivo</i>	105

5.2.2.	<i>Anodizado con distintos iones inhibidores de la corrosión</i>	108
5.2.3.	<i>Caracterización de las películas de óxidos</i>	110
5.2.4.	<i>Ensayos de Corrosión</i>	119
5.2.4.1.	<i>Polarización de Tafel</i>	119
5.2.4.2.	<i>Voltametría de barrido lineal</i>	122
5.2.4.3.	<i>Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados</i>	124
5.3.	<i>Conclusiones</i>	129
CAPÍTULO VI - Oxidación química de la aleación Ti-6Al-4V en solución de peróxido de hidrógeno		130
6.1.	<i>Introducción</i>	131
6.2.	<i>Oxidación química de la aleación Ti-6Al-4V en solución de peróxido de hidrógeno</i>	132
6.3.	<i>Caracterización de las películas de óxido</i>	132
6.4.	<i>Reacción de formación del óxido en presencia de peróxido de hidrógeno</i>	139
6.5.	<i>Comportamiento anticorrosivo</i>	140
6.5.1.	<i>Polarización de Tafel</i>	140
6.5.2.	<i>Voltametría de barrido lineal</i>	142
6.5.3.	<i>Cronoamperometría a 0,50 V</i>	143
6.5.4.	<i>Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados</i>	145
6.5.5.	<i>Impedancia electroquímica</i>	148
6.6.	<i>Conclusiones</i>	150
CAPÍTULO VII - Electrosíntesis de óxido de zinc sobre la aleación Ti-6Al-4V modificada en solución de peróxido de hidrógeno		152
7.1.	<i>Introducción</i>	153
7.2.	<i>Síntesis electroquímica de óxido de zinc</i>	154
7.3.	<i>Caracterización de las películas de óxido modificadas con óxido de zinc</i>	156
7.4.	<i>Actividad antibacterial</i>	160
7.5.	<i>Comportamiento anticorrosivo</i>	162
7.5.1.	<i>Polarización de Tafel</i>	162
7.5.2.	<i>Voltametría de barrido lineal</i>	164
7.5.3.	<i>Cronoamperometría a 0,50 V</i>	165
7.5.4.	<i>Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados</i>	168
7.5.5.	<i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i>	170
7.6.	<i>Conclusiones</i>	172
CAPÍTULO VIII - Conclusiones y perspectivas futuras		173
REFERENCIAS		177



CAPÍTULO

I

CAPÍTULO I

Introducción

1.1. Breve historia del titanio

El titanio es el cuarto metal más abundante en la corteza terrestre [1]. Sin embargo, su historia de producción es relativamente corta.

El titanio fue observado por primera vez en su forma mineral en el año 1789 por William Gregor, un clérigo y mineralogista inglés quien encontró arena negra junto a un arroyo y observó que esta podía ser atraída por un imán [2]. Al analizarla, determinó la presencia de dos óxidos metálicos: óxido de hierro (que explicaba la atracción por el imán) y un 45,25 % de un óxido metálico blanco que no pudo identificar. Luego de seis años, el químico alemán Martin Heinrich Klaproth realizó la identificación de este elemento dentro del óxido y lo denominó titanio, en honor a los titanes de la mitología griega [3]. No fue hasta a principios del siglo XX (1910), que se produjo titanio puro (99,5 %) por primera vez en manos de Matthew Hunter, quien obtuvo titanio calentando TiCl_4 con sodio a alta presión y temperatura en un proceso discontinuo conocido como

proceso Hunter. Luego, en la década de 1930, el proceso fue mejorado y comercializado por William Kroll e implicaba la reducción de $TiCl_4$ con magnesio en una atmósfera de gas inerte para producir lo que se conoce como esponja de titanio [4]. Kroll desarrolló los cimientos de una ruta de extracción práctica y, si bien desde entonces se han producido muchos cambios, esta sigue siendo la técnica básica de extracción que se utiliza [2,5].

En la actualidad, el titanio y sus aleaciones son comercialmente importantes para muchas industrias y su uso experimentó un crecimiento sostenido en el tiempo. Se emplean mayormente en la industria aeroespacial [6,7], biomédica [8–10] y energética [11]. Por ejemplo, el α -titanio comercialmente puro se utiliza en la industria biomédica como material para implantes de ortodoncia y/u ortopédicos debido a su buena biocompatibilidad, excelente resistencia a la corrosión y baja citotoxicidad. En otra aplicación, la aleación Ti-6Al-4V se utiliza en la industria aeroespacial debido a su elevada resistencia mecánica y rigidez, lo que permite reducir el peso y disminuir volumen.

La principal desventaja de las aleaciones de titanio es su elevado costo, que se debe en parte a los costos de extracción y procesamiento de la materia prima [6]. En general, las aleaciones de titanio se utilizan en aplicaciones de alto valor agregado en las que se justifica el alto costo con el rendimiento que se obtiene de las aleaciones.

1.2. Clasificación de las aleaciones de titanio

Las aleaciones de titanio se clasifican en tres categorías de acuerdo a las estructuras cristalinas presentes en el material a temperatura ambiente: alfa (α), beta (β) y alfa-beta ($\alpha+\beta$). Las distintas estructuras son producto de la transformación alotrópica que sufre el titanio a 882 °C [12]. Por debajo de esta temperatura, presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP), conocida como fase α , mientras que a mayor temperatura presenta una estructura

cúbica centrada en el cuerpo (BCC), denominada fase β , que es estable hasta 1670 °C (punto de fusión) [12].

A su vez, los elementos aleantes se clasifican en estabilizadores de la fase α , estabilizadores de la fase β y elementos neutros. Los elementos que estabilizan la fase α favorecen la formación de esta fase en el Ti y, al mismo tiempo, suprimen la formación de otras. Ejemplo de estos son el Al, N, O y C [13]. Los elementos estabilizadores de la fase β son, mayormente, elementos de transición como Fe, V, Mo, Nb y Cr. Mientras que los elementos neutros, como el Zr y Sn, son solubles en ambas fases. La adición de elementos neutros puede provocar la disminución en la velocidad de transformación y/o incremento en la dureza de la aleación sin afectar la temperatura de transformación alotrópica [14]. El parámetro que determina que un elemento sea estabilizador de la fase α , β o neutro, es el grupo del elemento en cuestión, es decir, el número de electrones (e^-) de la capa externa [12]. Los elementos aleantes con un número de e^- en la capa externa por debajo de 4, estabilizan la fase α ; los elementos con 4 e^- son neutros; mientras que los elementos con más de 4 e^- estabilizan la fase β .

Las propiedades de cada fase de Ti difieren mucho entre sí. Las aleaciones de fase α presentan una elevada resistencia a la fluencia, por lo que son adecuadas para aplicaciones a altas temperaturas. Dado que no queda ninguna fase metaestable tras el enfriamiento desde una temperatura elevada, no es posible ninguna modificación importante en términos de microestructura y propiedades mecánicas mediante tratamientos térmicos [15]. Adicionalmente, las aleaciones de fase α presentan un nivel razonable de resistencia mecánica, menor ductilidad que las demás aleaciones de Ti, alto módulo elástico y buena tenacidad a la fractura por lo que suelen ser utilizadas en aplicaciones no estructurales [16].

Las aleaciones de fase β se obtienen cuando se añade al titanio una gran cantidad de elementos estabilizadores β , lo que disminuye la temperatura de la transformación alotrópica del titanio. Este tipo de aleaciones se emplea en

muelles, elementos de fuselaje y tuberías ya que presentan una mayor resistencia a la tracción y a la fatiga que las aleaciones de fase α [12].

Por último, las aleaciones de fase $\alpha+\beta$ se producen mediante la adición de estabilizadores α y estabilizadores β para promover la formación de ambas estructuras de Ti a temperatura ambiente. La popularidad de las aleaciones de fase $\alpha+\beta$ se debe a su excelente resistencia a la fluencia a altas temperaturas, su ductilidad y tenacidad (propiedades provenientes de la fase α) y su elevada resistencia a la tracción y a la fatiga (propiedades provenientes de la fase β). La aleación de fase $\alpha+\beta$ más empleada es Ti-6Al-4V [16].

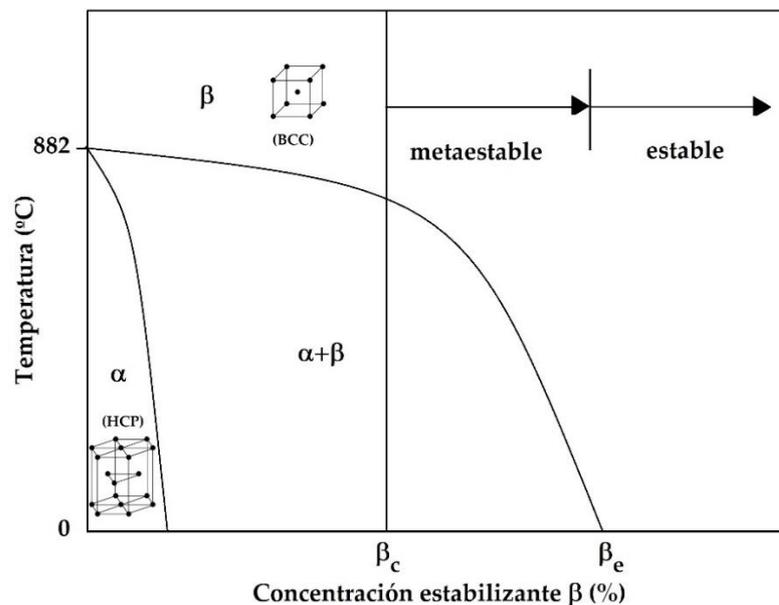


Figura 1.1. Diagrama de fases en función de los elementos estabilizantes isofomorfos β .

La Figura 1.1 ilustra el diagrama de fases estables de acuerdo al contenido de estabilizante β en la aleación. Las composiciones comprendidas entre la concentración crítica de elemento estabilizante (β_c) y la intersección entre la curva de transición β y la intersección del eje x señalado en el gráfico como β_e , se conocen como aleaciones de fase β -metaestables. A partir de composiciones mayores a β_e las aleaciones se consideran de fase β estable.

1.2.1. Aleación Ti-6Al-4V

La aleación Ti-6Al-4V forma parte de las aleaciones de fase $\alpha+\beta$, siendo el aluminio el elemento estabilizante de la fase α y el vanadio el estabilizador de la fase β . Fue obtenida en la década de 1950 por Stanley Abkowitz por la necesidad de la industria militar estadounidense de un material resistente a grandes impactos. Hasta ese momento, las aleaciones binarias Ti-Al con un contenido de Al menor al 2,5 % carecían de la resistencia mecánica necesaria, y aquellas con un porcentaje de Al mayor al 7,5 % no poseían la ductilidad adecuada para su uso. Por su parte, la adición de vanadio mejoraba la resistencia a la tracción y mostraba pocos efectos adversos sobre la ductilidad [12].

Actualmente se la reconoce como la aleación más popular de titanio ocupando el 50 % del mercado de los productos de titanio a nivel mundial [17]. Existen dos calidades para la aleación: Ti-6Al-4V grado 5 y Ti-6Al-4V grado 23 (ELI). La composición de ambas aleaciones se presenta en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Composición de la aleación Ti-6Al-4V de acuerdo a su grado (% p/p) [18].

Grado	Al	V	O	Fe	C	H	N	Ti
5	5,5-6,75	3,5-4,5	$\leq 0,20$	$\leq 0,30$	$\leq 0,08$	$\leq 0,015$	$\leq 0,05$	balanceado
23 (ELI)	5,5-6,5	3,5-4,5	$\leq 0,13$	$\leq 0,25$	$\leq 0,08$	$\leq 0,0125$	$\leq 0,03$	balanceado

La principal diferencia entre los grados de la aleación, es el contenido de elementos intersticiales. La aleación Ti-6Al-4V grado 23 (ELI) presenta un menor porcentaje de elementos intersticiales lo que mejora su ductilidad y resistencia a la fractura [18].

La presencia de las distintas fases cristalográficas le provee a la aleación propiedades interesantes como una alta resistencia a la fractura, bajo módulo elástico, gran resistencia a la corrosión y biocompatibilidad [19–22]. Las

propiedades mecánicas de la aleación de acuerdo al grado que presentan se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades mecánicas de Ti-6Al-4V [23].

Propiedad	Ti-6Al-4V	Ti-6Al-4V
	grado 5	grado 23
Densidad (g cm ⁻³)	4,42	4,43
Dureza (HRC)	36	35
Temperatura de fusión (°C)	1649	1660
Módulo elástico (GPa)	114	114
Resistencia a la tracción (MPa)	860	860
Resistividad eléctrica (μΩ cm)	17	18
Elongación (%)	10	15
Conductividad térmica (W m ⁻¹ K ⁻¹)	7,2	6,7

1.2.1.1. Usos y aplicaciones de la aleación Ti-6Al-4V

1.2.1.1.1. Uso de la aleación Ti-6Al-4V en la industria aeroespacial

Como se mencionó anteriormente, la aleación Ti-6Al-4V fue diseñada inicialmente para aplicaciones estructurales en la industria aeronáutica en los años 50 ya que permitía ahorrar peso debido a la baja densidad que presentaba en comparación al acero. Por otro lado, su buena resistencia mecánica y elevado punto de fusión la convirtió en el reemplazante de determinados componentes formados por aluminio. Actualmente en las aeronaves, se emplea en los motores de turbina de gas para los componentes estáticos y giratorios, en el fuselaje, tren de aterrizaje, alas, empenajes como así también en el piso de galerías y lavatorios. La resistencia a la corrosión que posee esta aleación evita la utilización de pinturas que solo se hace necesaria cuando la aleación se encuentra en contacto con componentes de aluminio o aceros de baja aleación para prevenir la corrosión galvánica [24].

En la industria aeronáutica los materiales compuestos de fibra de carbono y matriz polimérica también son utilizados. Tanto el aluminio como los aceros de baja aleación tienen con el carbono un importante potencial galvánico. Mientras que el titanio es galvánicamente compatible con las fibras de carbono de los compuestos. La elección de la aleación Ti-6Al-4V en estos casos está relacionada a su compatibilidad [24].

1.2.1.1.2. Uso de la aleación Ti-6Al-4V en la industria automotriz

La utilización de la aleación Ti-6Al-4V en la industria automotriz se inició en 1980 en los autos de carrera de fórmula uno, principalmente en las piezas del motor. A pesar del gran interés mostrado por la industria en el material en términos de ligereza, eficiencia de combustible y rendimiento, el alto costo de las piezas hizo que su uso se limite a autos de carrera y de lujo. La aleación se emplea, por lo general, en válvulas y bielas del motor [25,26].

1.2.1.1.3. Uso de la aleación Ti-6Al-4V en la industria energética

La extracción de energía de la corteza terrestre mediante la producción de hidrocarburos y salmueras implica intrínsecamente la contención y manipulación de fluidos extremadamente corrosivos y condiciones de funcionamiento exigentes. Los materiales seleccionados para los componentes de los pozos deben ser de alto rendimiento. La aleación Ti-6Al-4V posee una resistencia a la corrosión adecuada para la mayoría de los componentes de pozos geotérmicos y de hidrocarburos. Los tubos de Ti-6Al-4V pueden encontrarse en cuatro áreas generales de la extracción de energía: en la extracción de energía geotérmica de salmuera, la producción de gas ácido caliente, la producción y perforación de hidrocarburos en aguas profundas y las operaciones especiales de perforación de pozos [11].

Para maximizar la resistencia a la fractura se adiciona 0,1 % p/p de Ru a la aleación para una mayor resistencia mecánica. Además, el agregado de Ru proporciona a la aleación resistencia a la corrosión por tensión y grietas a causa de la presencia de cloruro en agua de mar y/o salmueras agri dulces a temperaturas de hasta 330 °C y pH tan bajo como 2,3 [11].

1.2.1.1.4. Uso de la aleación Ti-6Al-4V en aplicaciones biomédicas

Los biomateriales son materiales artificiales o naturales que se utilizan para restaurar el fallo o sustituir la pérdida de una estructura biológica con el fin de recuperar su forma y función para mejorar la calidad y longevidad de la vida humana [27].

Los biomateriales cumplen distintas funciones en el cuerpo humano, por ejemplo, como válvulas artificiales en el corazón, stents en arterias, implantes de sustitución en hombros, rodillas, caderas, codos, orejas y estructuras dentales [28]. También se emplean como simuladores cardíacos y para reconstrucciones del tracto urinario y digestivo. Entre todos ellos, el mayor número de implantes corresponde a las prótesis de columna, cadera y rodilla. Se calcula que para finales de 2030, el número de prótesis totales de cadera aumentará un 174 % (572.000 intervenciones) y se prevé que las artroplastias totales de rodilla crezcan un 673 % respecto a las intervenciones actuales (3,48 millones de intervenciones) [29].

La aleación Ti-6Al-4V es la aleación de titanio más empleada en implantes corporales [30]. Los distintos implantes de Ti-6Al-4V disponibles en la actualidad se detallan en la Figura 1.2.

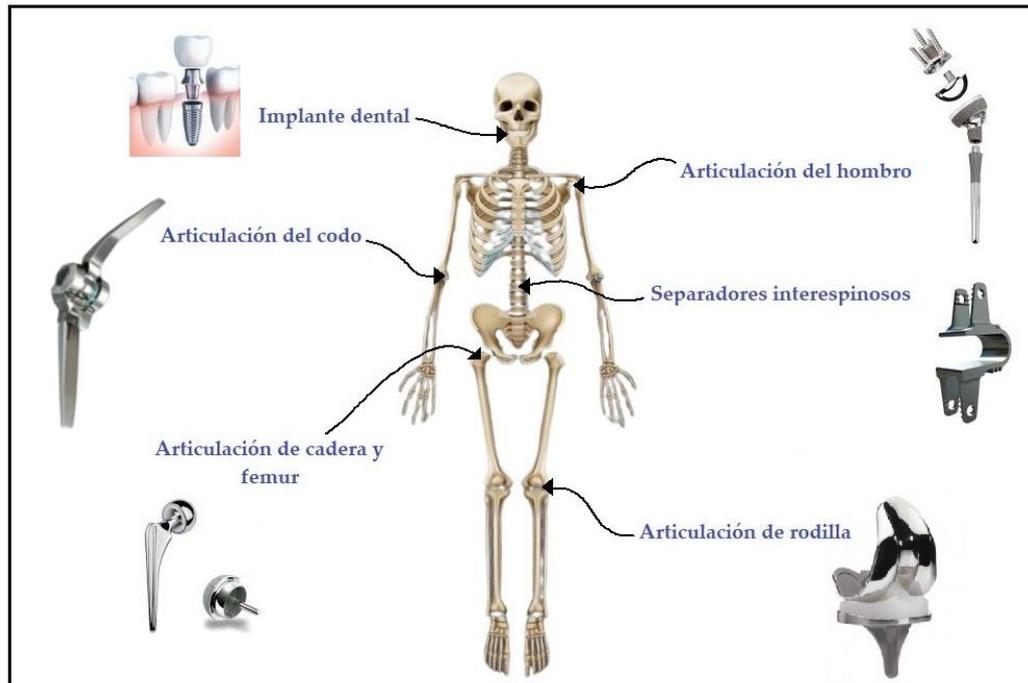


Figura 1.2. Usos de la aleación Ti-6Al-4V como implante corporal.

1.2.1.2. Comportamiento de la aleación Ti-6Al-4V frente a la corrosión en medios fisiológicos

La resistencia a la corrosión de los metales y sus aleaciones es una característica muy importante que afecta su rendimiento como implante. En el caso de la aleación Ti-6Al-4V, sus propiedades anticorrosivas son comparables con la del Ti puro. El Ti tiene una gran afinidad por el oxígeno y una alta reactividad, razón por la cual su superficie siempre se encuentra cubierta por un óxido. Debido a esto, el Ti^0 nunca se encuentra en la superficie exterior del Ti o de sus aleaciones. El óxido formado de manera espontánea sobre el Ti y sus aleaciones se conoce como óxido nativo o natural. Normalmente está compuesto por una capa de TiO_2 de sólo unos nanómetros de espesor, la cual actúa como una película protectora que impide la liberación de iones metálicos hacia los tejidos que lo rodean. El comportamiento anticorrosivo de la aleación Ti-6Al-4V depende fuertemente de la estabilidad del óxido nativo y, si bien existe un acuerdo respecto a las buenas propiedades anticorrosivas que posee la aleación,

la liberación de iones metálicos luego de la implantación en el cuerpo humano es posible. Esto se debe a que el entorno muy complejo, si bien está compuesto principalmente de agua, contiene además moléculas orgánicas, proteínas, aminoácidos, oxígeno disuelto y varios iones como H^+ , Cl^- , HCO_3^- , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , entre otros, combinado con una temperatura cercana a los $37\text{ }^\circ\text{C}$ [19,31]. Entonces la corrosión se convierte en un problema importante que debe tenerse en cuenta, ya que puede provocar el fallo del implante [32].

Existen distintas soluciones para evaluar el comportamiento in vitro de las aleaciones. Estos electrolitos intentan simular el entorno que rodea a los implantes in vivo por lo que poseen distinta composición de acuerdo al lugar del cuerpo donde se encontrará el implante. Los implantes dentales se encuentran en el medio intraoral por lo que sus comportamientos deben evaluarse en salivas artificiales, mientras que los implantes restantes se deben estudiar en soluciones fisiológicas corporales, como por ejemplo, solución de Hank, Ringer, solución salina fosfatada (PBS), entre otras.

En salivas artificiales, la composición afecta fuertemente el comportamiento de la aleación. La adición de fluoruros y el valor de pH pueden provocar un aumento en la velocidad de corrosión originando la disolución de la superficie, corrosión localizada (picado) y la precipitación de productos corrosivos [33–35]. En soluciones corporales la aleación presenta sólo corrosión uniforme [36–39] y el picado solo ocurre a altos potenciales, aproximadamente en 6 V (ECS) [40].

En resumen, la literatura concuerda en que la aleación Ti-6Al-4V posee una buena resistencia a la corrosión, aunque en determinadas condiciones la liberación de iones puede llegar a tener lugar produciendo efectos nocivos sobre la salud.

1.2.1.3. Biocompatibilidad

La biocompatibilidad es un término utilizado para describir la capacidad de un biomaterial para cumplir una función determinada en el organismo provocando una respuesta biológica adecuada en el ambiente que lo rodea [41]. Los biomateriales no deben ser tóxicos ni cancerígenos y, desde el punto de vista químico no deben producir reacciones indeseables con los fluidos corporales.

Específicamente en la aleación Ti-6Al-4V, su principal componente, el titanio, es considerado un material bioinerte por su gran afinidad con el oxígeno que, como se mencionó anteriormente, provoca la formación instantánea de un óxido sobre la superficie del metal. Sin embargo, esta capa de óxido no es resistente desde el punto de vista mecánico ni suficientemente bioactiva para permitir la unión directa entre el implante y el hueso. A lo largo de los años distintas investigaciones indican que los iones de titanio se liberan a los tejidos circundantes del implante y pueden llegar a ser perjudiciales para la salud [42–45]. Aunque la probabilidad es baja, algunos pacientes incluso presentan respuestas postoperatorias compatibles con alergia [46].

Por su parte, el aluminio y el vanadio presentan grandes problemas respecto a la biocompatibilidad. El Al cumple pocas funciones en el cuerpo humano y es tóxico en concentraciones altas. Shaw y colaboradores demostraron la capacidad del elemento de provocar un deterioro de las funciones motoras en ratones y de reducir su capacidad de memoria espacial [47]. Distintos estudios han mostrado una posible relación entre la acumulación de Al y la enfermedad de Alzheimer [48–50]. Por su parte, el V puede tener efectos en la salud tanto positivos como negativos. Por un lado, se reportaron efectos antidiabéticos [51,52] y por otro, se lo asocia con la decoloración del tejido circundante y reacciones inflamatorias que causan dolor e incluso el desprendimiento del implante debido a la osteólisis [49,53–55]. Otros estudios reportan un déficit en el comportamiento neurológico causado por el V [56,57].

En la búsqueda de reducir tales efectos adversos, se ha modificado la superficie de la aleación Ti-6Al-4V con diversos tratamientos y a su vez, se han sintetizado nuevas aleaciones de Ti con elementos aleantes más compatibles con el medio fisiológico, compuestas, por ejemplo, por Ti-Zr-Hf, Ti-Zr-Nb [58–60].

1.2.1.4. Tratamientos y modificaciones superficiales sobre la aleación Ti-6Al-4V para mejorar su comportamiento como biomaterial

Los tratamientos superficiales constituyen la opción más empleada para modificar las propiedades de los metales y sus aleaciones. A lo largo de los años se propusieron diversos tratamientos para modificar la superficie de la aleación Ti-6Al-4V con diversos fines, como por ejemplo, mejorar la biocompatibilidad, otorgarle propiedades antibacteriales, disminuir la liberación de iones provenientes de la aleación al medio fisiológico, entre otros [61–63]. Entre la gran cantidad de métodos existentes para mejorar el comportamiento de la aleación como biomaterial, se pueden mencionar los físicos, químicos y electroquímicos, entre otros.

1.2.1.4.1. Tratamientos físicos

1.2.1.4.1.1. Arenado

El arenado utiliza una corriente de alta velocidad de partículas abrasivas propulsadas por aire comprimido para eliminar los óxidos y contaminantes desfavorables, con el propósito de aumentar la energía superficial, la superficie de adhesión y la rugosidad de la superficie. La superficie resultante presenta una mayor porosidad debido al impacto de las partículas abrasivas [64].

La alúmina (Al_2O_3) es considerado como uno de los abrasivos más utilizados para el arenado debido a su dureza y forma acicular, así como a su bajo costo de producción respecto a otros materiales abrasivos y su comportamiento inerte en el proceso de osteointegración. No obstante, la alúmina puede

fracturarse durante el proceso de arenado, como consecuencia de su naturaleza frágil y la elevada energía cinética del flujo de partículas en el momento del impacto [65].

La técnica de arenado se empleó sobre la aleación Ti-6Al-4V como pretratamiento, pero también se utilizó para mejorar la osteointegración de la aleación [66].

1.2.1.4.1.2. Pulido mecánico

El pulido mecánico se emplea generalmente como una etapa previa a otro tratamiento [67,68]. La técnica permite modificar la rugosidad de las superficies metálicas. Para esto se emplean lijas de papel esmeril de diferentes granulometrías, utilizándolas de mayor a menor granulometría.

El pulido mecánico elimina la capa nativa de la aleación Ti-6Al-4V y proporciona un acabado superficial liso. En determinadas situaciones, es necesario un acabado del tipo espejo, por lo que en estos casos el pulido se realiza con pasta de diamante [69].

1.2.1.4.1.3. Deposición física por vapor

La deposición física de vapor (PVD) es un método de recubrimiento de superficies que requiere vacío. En esta técnica la película de material suele depositarse átomo por átomo sobre un sustrato por deposición de la fase de vapor a la fase sólida [70]. Esta tecnología mejora la durabilidad, aumenta la dureza superficial y permite que el material tratado admita temperaturas de servicio más elevadas.

La técnica PVD presenta varias ventajas ya que pueden utilizarse todos los tipos de materiales inorgánicos y algunos tipos de materiales orgánicos y es un proceso amigable con el medio ambiente en comparación con muchos otros procesos como la galvanoplastia. Sin embargo, la PVD también tiene algunas

desventajas, como por ejemplo, problemas con recubrimientos de formas complejas, alto costo, bajo rendimiento y complejidad del proceso [71].

Diversos recubrimientos se han depositado sobre Ti-6Al-4V a lo largo de los años. El depósito de óxidos como el TiO_2 y de nitruros como TiN, CrN y TiAlN, se encuentran entre las películas más depositadas por PVD ya que mejoran las propiedades mecánicas, la resistencia al desgaste y a la corrosión [72,73].

1.2.1.4.2. Tratamientos químicos

1.2.1.4.2.1. Recubrimiento mediante la técnica sol-gel

El método sol-gel se utiliza para producir películas que contienen diversos óxidos (como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 o ZrO_2), depositados sobre diferentes sustratos inorgánicos (vidrio, metales o aleaciones metálicas) con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión y al desgaste. La técnica permite obtener recubrimientos dentro de un amplio valor de espesores.

El proceso implica varias etapas en el siguiente orden: hidrólisis y policondensación, gelificación, envejecimiento, secado, densificación y cristalización.

En comparación con los procesos convencionales formadores de películas, el método sol-gel permite un mejor control de la composición química y la microestructura de la película a través de una técnica sencilla y utilizando equipo de bajo costo. La temperatura necesaria durante el proceso no es elevada debido a que los precursores pueden mezclarse mejor a nivel molecular en la solución lo que produce un alto grado de homogeneidad en las películas formadas. El método permite en un solo tratamiento, conferir propiedades multifuncionales a la superficie.

La técnica es ampliamente utilizada sobre la aleación Ti-6Al-4V. La misma fue empleada para incorporar distintos óxidos a la superficie [74–76] y distintas

nanopartículas [75,77] con el fin de mejorar la protección a la corrosión, la actividad antibacterial y/o la osteointegración.

1.2.1.4.2.2. Tratamientos con peróxido de hidrógeno

La oxidación química en peróxido de hidrógeno se presenta como un método sencillo, barato y aplicable para la producción en masa que consigue la oxidación del Ti a una temperatura relativamente baja.

En los tratamientos con H₂O₂ se forma un gel poroso de TiO₂ en la superficie de Ti mediante oxidación química. En un paso posterior, el óxido se cristaliza a través de un tratamiento térmico y como resultado, la rugosidad de la superficie aumenta. Varios autores reportaron que el tratamiento con peróxido de hidrógeno favorece la formación de apatita sobre la superficie del implante al entrar en contacto con el medio fisiológico [78,79].

A lo largo de los años, se utilizaron distintas condiciones de oxidación variando el tiempo de inmersión y la concentración de peróxido de hidrógeno con el propósito de mejorar la bioactividad de la superficie de titanio, pero aún no se ha establecido un acuerdo sobre el tiempo óptimo para el tratamiento. Karthega y colaboradores, informaron que el tratamiento de la superficie del titanio utilizando peróxido de hidrógeno al 15 % p/p en presencia de HCl 0,1 M durante 1 hora produjo una capa porosa uniforme de anatasa, con una mejor capacidad de formación de apatita y resistencia a la corrosión que las soluciones al 5 y 25 % p/p [80,81]. Por su parte, Wu utilizó un 30 % p/p de peróxido de hidrógeno en presencia de diferentes iones durante 72 horas sin tratamiento térmico posterior para la formación de anatasa en la superficie de titanio [82].

1.2.1.4.2.3. Tratamiento en soluciones ácidas o alcalinas (decapado)

El decapado consiste en la inmersión de metales y aleaciones en una solución de ácidos o bases fuertes, como por ejemplo, HNO₃, HF, HCl, H₂SO₄ y

NaOH, para remover los óxidos naturales de las muestras. La superficie del material se oxida provocando un aumento del área superficial. El tiempo de decapado es una variable importante en el control del proceso.

El decapado se emplea generalmente como un pretratamiento de las superficies metálicas ya que modifica la textura de la superficie aumentando su rugosidad. Asimismo, diversos estudios demuestran que el tratamiento aplicado sobre la aleación Ti-6Al-4V, aumenta la hidrofiliidad de la superficie y la biocompatibilidad [83,84].

1.2.1.4.3. Tratamientos electroquímicos

1.2.1.4.3.1. Anodizados

El proceso de anodizado u oxidación electroquímica es una técnica de modificación superficial utilizada en metales válvula que permite modificar el espesor, la composición y la morfología de las películas de óxidos. Un metal válvula es un metal liviano que tiende a desarrollar una película de óxido pasivante en presencia de oxígeno que es altamente resistente al pasaje de corriente. En esta categoría se incluye a metales como el Al, Hf, Nb, Ta, Ti, W y Zr [85]. El proceso de anodizado es un método simple, económico y de un solo paso a través del cual se aplica una corriente o voltaje constante entre el electrodo de trabajo (ET) y el contra electrodo (CE) en una celda electroquímica. Particularmente para el titanio y sus aleaciones, en este procedimiento los átomos de Ti se oxidan a su forma iónica Ti^{4+} . Posteriormente, estos cationes se combinan con aniones óxidos presentes en el electrolito para formar una película de óxido sobre la superficie de la aleación.

La técnica se puede clasificar en tres categorías: anodizado tradicional, anodizado en electrolitos fluorados y anodizado de alto voltaje, también conocido como oxidación electrolítica por plasma (PEO).

1.2.1.4.3.1.1. Anodizado tradicional

El anodizado tradicional produce el crecimiento de películas delgadas de óxido, las cuales se caracterizan por ser compactas y presentar coloración sobre la superficie luego del tratamiento. En general, en el anodizado tradicional se sintetizan óxidos amorfos. El electrolito utilizado en el proceso es de gran importancia ya que, al utilizar iones inhibidores de la corrosión, estos pueden incorporarse como parte del óxido incrementando la protección frente a la corrosión [86–88].

1.2.1.4.3.1.2. Anodizado en electrolitos fluorados

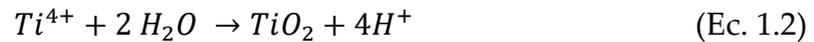
El proceso de anodizado en electrolitos que contienen iones F^- da lugar, bajo las condiciones adecuadas, a la formación de estructuras nanotubulares con una elevada área superficial [89,90].

Existen distintos métodos para la preparación de nanotubos (NTs) de TiO_2 (sol-gel, mediante plantillas, síntesis hidrotérmica, irradiación por microondas, síntesis alcalina) [91], pero la síntesis electroquímica se utiliza mayormente por la controlabilidad y reproducibilidad de sus resultados. A través de las condiciones de anodizado tales como el potencial, tiempo, pH de la solución y electrolito empleado, se pueden controlar parámetros como el diámetro, espesor de pared y altura de las estructuras nanotubulares [92]

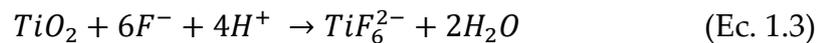
Las condiciones de anodizado para conseguir esta morfología son muy estrictas: el baño electrolítico debe contener iones fluoruro, normalmente entre 0,1 a 3,5 % p/p, los reactivos más utilizados son HF, NaF, KF o $NH_4 F$; el potencial aplicado debe estar comprendido entre 10 y 60 V, siendo normalmente 20 V en electrolitos acuosos y superior en electrolitos orgánicos; la duración del proceso suele ser bastante larga, desde decenas de minutos hasta varias horas [93,94].

Al comenzar el proceso de anodizado, se forma una capa inicial de óxido debido a la interacción de los iones Ti^{4+} superficiales con los iones óxido presentes

en el electrolito (Ec. 1.1 y 1.2). Las reacciones generales [89] para la oxidación anódica del titanio pueden representarse como:



El ion F^{-} es esencial para la formación de la estructura tubular debido a su capacidad para formar complejos de titanio hexafluoro solubles ($[TiF_6]^{2-}$). Además, su radio iónico pequeño los hace aptos para ingresar en la matriz de TiO_2 en crecimiento y ser transportados a través del óxido por el campo aplicado, actuando como agente de disolución del óxido [93] (Ec. 1.3).



La capa de óxido es progresivamente grabada por los iones fluoruro presentes en el electrolito, originando pequeñas picaduras y poros en la capa de barrera compacta [94]. El campo eléctrico conduce a la profundización de los poros, los cuales se transforman luego en huecos.

La presencia de NTs puede reducir significativamente el módulo elástico del Ti [91]. De este modo, se minimiza la diferencia entre el módulo elástico del hueso y del implante. Además, los NTs pueden potenciar la tendencia a la mineralización y mejorar la interacción con la célula osteoblástica en virtud de su topografía superficial, su mojabilidad y la rugosidad de la superficie [95].

1.2.1.4.3.1.3. Oxidación electrolítica por plasma

La PEO, también denominada oxidación por microarco (MAO), es similar al anodizado convencional en términos de equipamiento y procedimiento, pero el voltaje aplicado es sustancialmente más alto [96–98].

En una primera etapa, se forma una capa de óxido uniforme en la aleación de titanio, cuyo espesor aumenta con el incremento del potencial aplicado y crea una barrera dieléctrica compacta que impide que la corriente iónica siga fluyendo a través del propio óxido. Si se supera el potencial de ruptura del óxido, se supera la barrera dieléctrica y el óxido sigue creciendo (ruptura dieléctrica). Dado que el óxido obstruye el flujo de corriente, toda la corriente disponible se concentra en unos pocos puntos débiles del óxido, como defectos o estados de tensión localizados, donde la barrera dieléctrica es menos eficaz: los campos eléctricos alcanzan valores extremadamente altos en estos puntos, hasta provocar la ionización de los átomos y un estado de microplasma localizado. La formación del nuevo material durante la PEO, constituido por el óxido/recubrimiento, se produce bajo la acción de microdescargas de plasma a través del recubrimiento en formación. La presencia de microdescargas implica altas temperaturas y presiones locales, que favorecen la formación de fases cristalinas. La topografía de los óxidos obtenidos se caracteriza por su porosidad, lo que produce mejoras en la mojabilidad y biocompatibilidad de la superficie de la aleación. Por otro lado, la incorporación de especies inhibidoras, mejora también la resistencia a la corrosión del material tratado por esta técnica [85,97,99].

1.2.1.4.3.2. Electropulido

El proceso consiste en la disolución electroquímica controlada de la capa de óxido nativo del material, generalmente mediante la aplicación de un potencial, formando al mismo tiempo una nueva capa de óxido densa, libre de defectos y con una menor rugosidad [100] . El electropulido del Ti y sus aleaciones puede proporcionar superficies limpias, brillantes y lisas con una resistencia a la corrosión notablemente mejorada. Además, el electropulido puede aumentar la homogeneidad y la biocompatibilidad de las superficies metálicas [101].

1.2.1.4.4. Recubrimientos con polímeros conductores

Los polímeros conductores (PCs), también conocidos como polímeros conjugados, son materiales poliméricos que son conductores por naturaleza. La conductividad intrínseca de estos materiales orgánicos, compuestos en su mayor parte por C, H y heteroátomos simples como N y S, se debe a la distribución alternada de enlaces carbono-carbono simples y dobles, lo que se conoce como cadenas conjugadas. Estas cadenas poseen electrones π deslocalizados que se mueven libremente.

Para que un polímero conjugado sea conductor se debe someter a un proceso de dopado, de lo contrario, los polímeros son aislantes o semiconductores con una elevada separación de bandas. El proceso de dopado implica que el PC se oxide o reduzca para incorporar especies aniónicas o catiónicas conocidas como dopantes, y de esta manera, los polímeros se transforman en formas eléctricamente conductoras o dopadas.

Entre los polímeros más estudiados se encuentran la polianilina (PANI), el polipirrol (PPy) y el politiofeno (PTh). Sus estructuras químicas se muestran en la Figura 1.3.

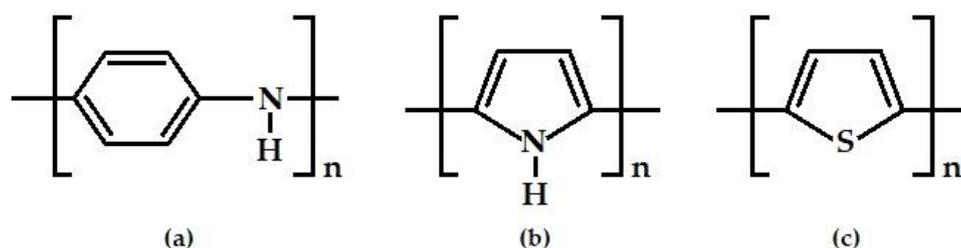


Figura 1.3. Estructura química de (a) PANI, (b) PPy y (c) PTh.

Debido a su bajo costo, baja densidad, flexibilidad mecánica y relativa facilidad de procesamiento, los PCs son empleados en diversas aplicaciones, como por ejemplo, diodos emisores de luz (LED) [102], células solares

fotovoltaicas [103], baterías recargables [104], sensores químicos y bioquímicos [105,106] y como películas protectoras contra la corrosión [107–109].

1.2.1.4.4.1. Recubrimientos con polipirrol

El PPy es un polímero que se obtiene a partir de la polimerización del monómero de pirrol (Py). El Py es un compuesto aromático, heterocíclico cuya fórmula química es C_4H_5N . En la Figura 1.4 se puede observar que el monómero presenta una deslocalización electrónica debido a la alternancia de enlaces simples y dobles.

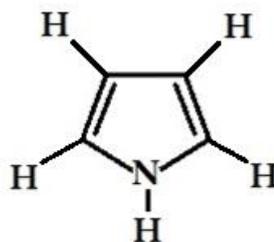


Figura 1.4. Estructura química del Py.

Existen diversas técnicas para sintetizar PPy, las más empleadas durante las últimas décadas son la química y electroquímica. La síntesis química ocurre a través de la reacción entre el monómero y un agente oxidante relativamente fuerte como por ejemplo aniones permanganato [110] o iones férricos [111]. Una vez oxidadas, las unidades de monómero se recombinan unas con otras formando el polímero y el resultado final es un precipitado sólido. Esta síntesis habitualmente se realiza en solución y no requiere de un sustrato. La velocidad de polimerización depende, principalmente, de tres variables de reacción: la concentración del agente oxidante, su naturaleza y la temperatura de reacción [112]. Por su parte, la polimerización electroquímica ocurre cuando un potencial anódico o una densidad de corriente se aplican a un sustrato que se encuentra inmerso en una solución que

contiene el monómero. La polimerización electroquímica es la alternativa más sencilla cuando se desea obtener películas sobre la superficie de un metal. Este método de síntesis permite obtener PCs dopados con el anión seleccionado. Además, el espesor de las películas se puede controlar variando el tiempo y se pueden generar bicapas o multicapas de PCs sobre la superficie de un electrodo con el fin de obtener un material funcionalizado [113].

Por otro lado, la polimerización de PPy asistida por irradiación ultrasónica también despertó recientemente interés de la comunidad científica [114,115]. Otros métodos de síntesis de PPy son la polimerización en fase vapor, el electrospinning, la polimerización en microemulsión, la polimerización mecanoquímica y la fotopolimerización [116]. A fines prácticos solo se explicará con mayor profundidad el método empleado en este trabajo de Tesis: la electrosíntesis.

Si bien no existe un acuerdo respecto al mecanismo de polimerización electroquímica del Py, el de mayor aceptación es el reportado por Díaz y colaboradores [117]. La Figura 1.5. presenta un resumen de este mecanismo.

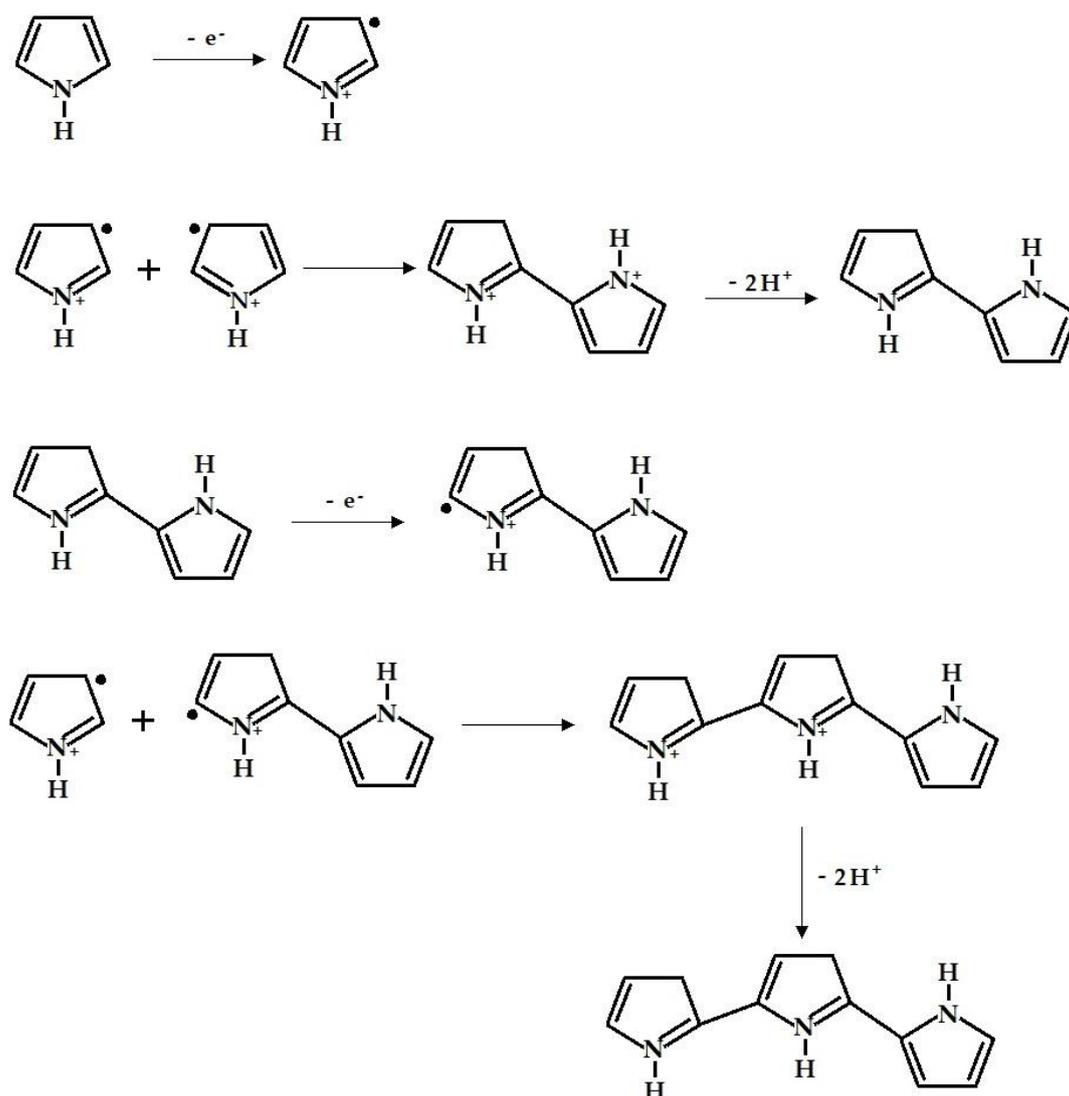


Figura 1.5 Mecanismo propuesto de electropolimerización de Py propuesto por Díaz y colaboradores [117].

En una primera etapa se produce la oxidación del monómero, lo cual ocurre en la superficie del electrodo y genera un catión radical. Luego, dos cationes radicales se acoplan para formar un dicatión. En una tercera etapa, se produce el proceso de estabilización, y la estructura pierde dos protones produciendo un dímero aromático. La reacción continúa con la oxidación del dímero y la producción de un nuevo radical, el cual reacciona con un catión radical de los formados en la primera etapa. De esta manera se obtiene el catión trimérico que, al desprotonarse, genera el trímero. La electropolimerización

continúa con la misma secuencia: oxidación, acoplamiento y desprotonación hasta que el producto final es el polímero.

Es importante notar que el polímero al finalizar el proceso se encuentra en estado oxidado. La cadena final de PPy se encuentra dopada debido a la incorporación de aniones con el fin de mantener el balance de cargas. Se estima que una carga positiva se encuentra deslocalizada cada 3 o 4 unidades monoméricas, y por lo tanto el dopante aniónico abarca esta cantidad de unidades aproximadamente. La estructura del polímero dopado se presenta en la Figura 1.6 donde A^- es el anión del electrolito y n el número de veces que se repiten las 4 unidades monoméricas.

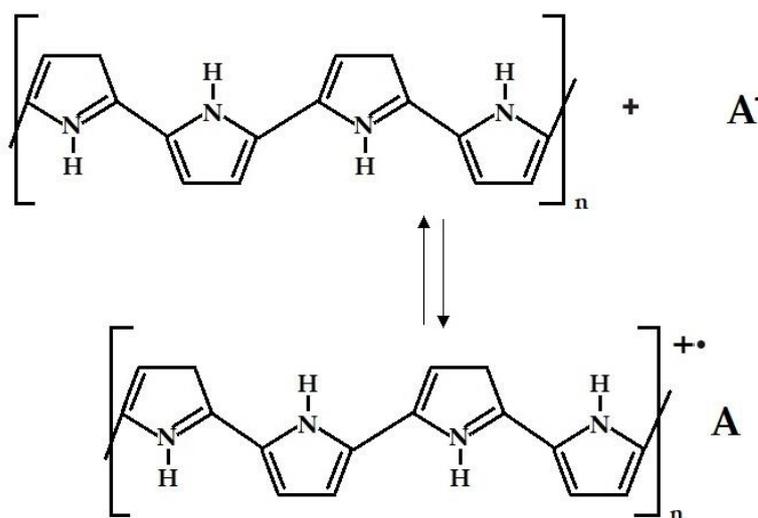


Figura 1.6. Estructura del polímero dopado donde A^- es el anión del electrolito.

Entre las ventajas que presenta el PPy se pueden mencionar la alta conductividad (entre 10^5 y 380 S cm^{-1}), estabilidad en el estado oxidado, interesantes propiedades redox y el alto grado de protección contra la corrosión que puede otorgarle a diferentes materiales metálicos [107,118,119]. En cuanto a la biocompatibilidad, varios estudios han demostrado una buena adhesión, viabilidad y proliferación de diferentes tipos de células sobre PPy [120–122].

Asimismo, se ha reportado que el PPy posee capacidad bactericida [123,124]. Esta propiedad es atribuida a la interacción entre la carga neta positiva de las cadenas del polímero debido a la protonación de los grupos N, con la carga superficial negativa de la pared de la célula bacteriana [125–127]. Todas estas características y el hecho de que el PPy presenta una síntesis relativamente sencilla hacen del polímero un candidato interesante para el recubrimiento de materiales metálicos en aplicaciones biomédicas.



CAPÍTULO

II

CAPÍTULO II

Procedimiento experimental

2.1. Introducción

En este capítulo se especifican las diferentes técnicas electroquímicas utilizadas en la síntesis de los recubrimientos y en la evaluación de los comportamientos anticorrosivos, como así también las técnicas de caracterización de las superficies. Además, se describen algunos procesos puntuales que revisten importancia para llevar a cabo los tratamientos superficiales y se detallan los equipos utilizados y las condiciones de trabajo.

2.2. Preparación de electrodos

En todas las experiencias realizadas se utilizó la aleación Ti-6Al-4V BCR® cuya composición se detalla en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química (% p/p) de la aleación Ti-6Al-4V.

Al	V	C	O	N	H	Fe	Ti
6,1	4,1	0,01	0,12	0,01	0,002	0,11	balanceado

El material se adquirió en dos formas geométricas diferentes: láminas de 1 mm de espesor y varillas cilíndricas de 3 mm de diámetro. Las láminas fueron cortadas en cuadrados de 1 cm de lado y en la forma geométrica especificada en la Figura 2.1 a (corte combinado). Por razones prácticas, las chapas cuadradas fueron empotradas en un soporte de teflón quedando una superficie expuesta de 1 cm² (Fig. 2.1 b). En el caso de las varillas, estas fueron fraccionadas en cilindros de 0,9 cm de largo para luego ser empotrados en un soporte de teflón y sellados con araldite quedando de esta manera una superficie circular expuesta de 0,07 cm² (Fig. 2.2).

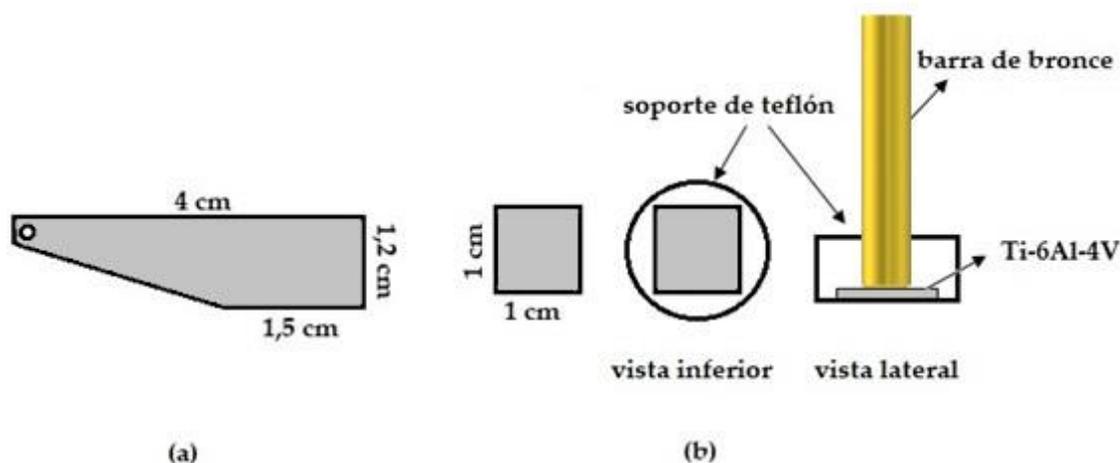


Figura 2.1. Electrodo en forma de láminas (a) chapa de corte combinado, (b) chapa cuadrada.

Para conectar eléctricamente los electrodos empotrados en teflón, se utilizó en ambos casos una barra de bronce roscada en uno de sus extremos que se acoplaba con la aleación dentro de dicho soporte.

En todas las experiencias los electrodos fueron pulidos en forma manual con papel de lija esmeril al agua con un tamaño de grano de 600 hasta 1000, el pulido se realizó siempre en la misma dirección y se rotó 90° al disminuir el tamaño de grano. Una vez finalizado este proceso, la superficie se enjuagó reiteradas veces con agua tridestilada.

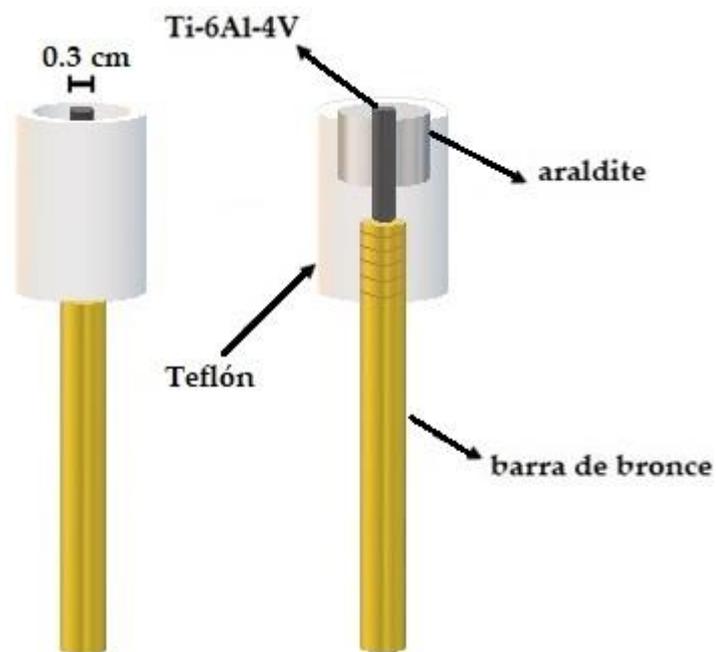


Figura 2.2. Electrodo cilíndrico empotrado en teflón y sellado con araldite.

2.3. Celdas electroquímicas

Los ensayos electroquímicos fueron realizados en dos celdas diferentes dependiendo de los estudios posteriores a los que sería sometida la muestra.

La primera celda consistió en una celda convencional de tres electrodos de 250 mL de capacidad (Fig. 2.3).

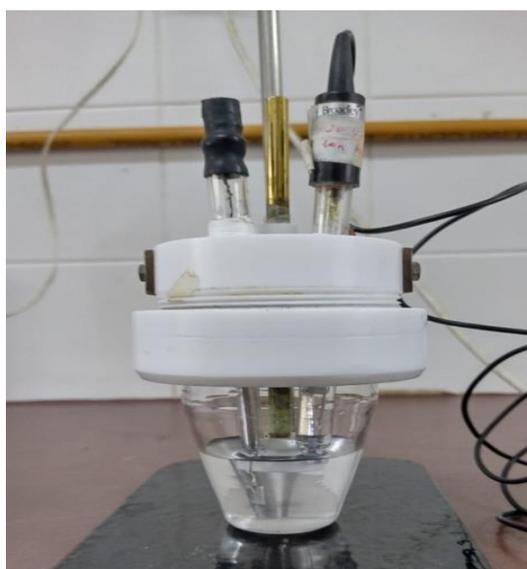


Figura 2.3. Celda convencional de tres electrodos

La segunda fue una celda tipo O-ring de compartimiento único en la cual el electrodo era colocado por el fondo de la celda quedando en dirección perpendicular al CE y al electrodo de referencia (ER) (Fig. 2.4). En este último caso se utilizó la aleación en forma de chapa con el corte combinado. El área en contacto con la solución quedaba determinada por un O-ring de 0,9 cm de diámetro, dando como resultado un área expuesta de $0,34 \text{ cm}^2$ (área medida en el orificio de la celda).

En ambos casos, la aleación Ti-6Al-4V cumplió la función de ET. Se empleó una chapa de platino de 1 cm^2 como CE y, dependiendo de la experiencia, se empleó un ER de calomel saturado (ECS) o de plata-cloruro de plata saturado (Ag/AgCl/KCl(sat)).

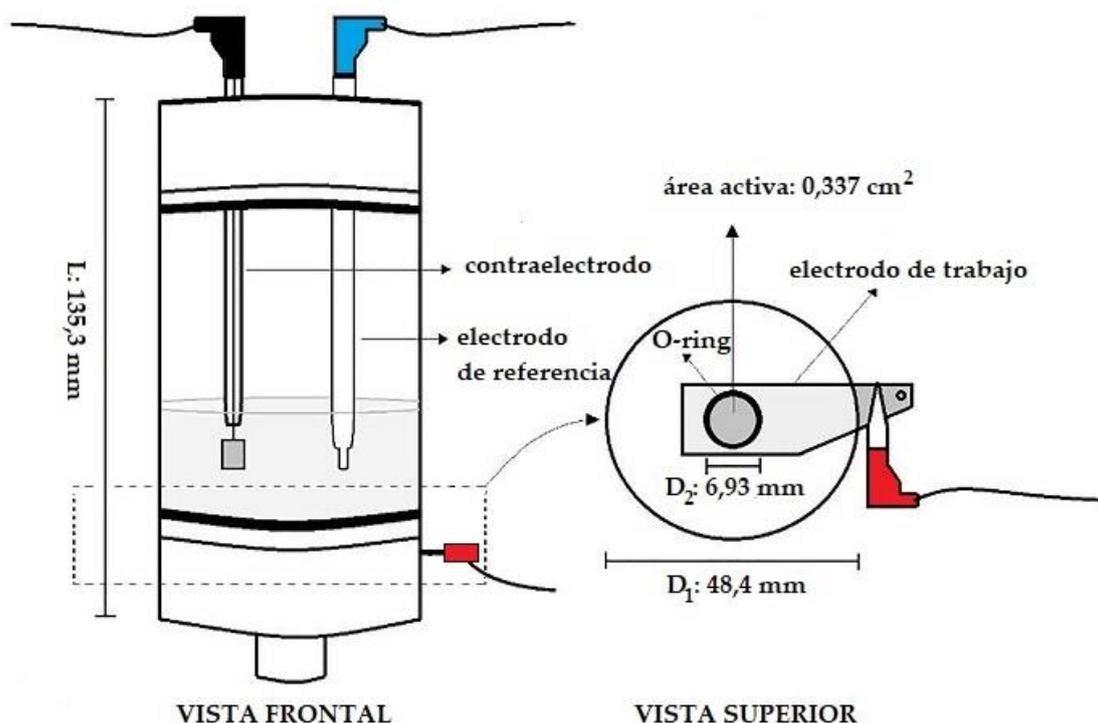


Figura 2.4. Esquema de la celda tipo O-ring de compartimiento único.

2.4. Soluciones empleadas en la síntesis de recubrimientos

Las soluciones utilizadas en la síntesis de los distintos recubrimientos formados fueron siempre preparadas a partir de reactivos de grado analítico y

empleando agua tridestilada. El pH de las soluciones fue ajustado con NaOH o H₃PO₄ dependiendo de la experiencia y para su medición se utilizó un Termo-pHmetro marca Altronix modelo TPX-II. En la Tabla 2.2 se detallan todos los reactivos utilizados en este trabajo de Tesis.

Tabla 2.2. Listado de reactivos empleados en la síntesis de los recubrimientos.

Nombre del reactivo	Fórmula Química	Marca	Pureza
Ácido fluorhídrico	HF	Cicarelli	50,0 %
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	J.T. Baker	85,2 %
Ácido oxálico	C ₂ H ₂ O ₄	Biopack	99,8 %
Bifosfato de sodio	NaH ₂ PO ₄	Anedra	99,5 %
Cloruro de potasio	KCl	J.T. Baker	99,9 %
Fluoruro de sodio	NaF	Anedra	98,6 %
Hidróxido de sodio	NaOH	J.T. Baker	98,3 %
Metavanadato de amonio	NH ₄ VO ₃	Anedra	99,4 %
Molibdato de sodio	Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Cicarelli	99,5 %
Nitrato de zinc	Zn(NO ₃) ₂	Tetrahedron	No especificada
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Anedra	30,5 %
Pirrol	C ₄ H ₄ NH	Aldrich	98,0 %
Salicilato de sodio	C ₇ H ₅ NaO ₃	Sigma	99,5 %
Sulfato de zinc	ZnSO ₄	J.T. Baker	99,9 %

2.5. Soluciones empleadas en ensayos electroquímicos

Las pruebas de corrosión fueron llevadas a cabo en dos soluciones distintas de acuerdo a la aplicación del recubrimiento formado.

Las películas con PPy fueron estudiadas en saliva artificial [128] cuya composición se muestra en la Tabla 2.3. Esta formulación fue modificada con 0,2

% p/p de NaF y se ajustó el pH a un valor de 4 para simular una condición adversa para la aleación desnuda.

Tabla 2.3. Composición química de saliva artificial.

Fórmula Química	Concentración (% p/p)	Marca	Pureza
NaCl	0,04	J. T. Baker	99,9 %
KCl	0,04	J. T. Baker	99,9 %
CaCl ₂ .2H ₂ O	0,06	Aldrich	93,0 %
Na ₂ S.9H ₂ O	5 x 10 ⁻³	Aldrich	98,0 %
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	0,07	Anedra	99,4 %
CH ₄ N ₂ O	0,10	Anedra	99,0 %

Por otro lado, los recubrimientos restantes fueron puestos a prueba en solución Ringer. La solución de Ringer es un medio fisiológico simulado de uso común en estudios del comportamiento corrosivo de distintos metales y aleaciones [69,129,130]. Su composición se detalla en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Composición química de la solución fisiológica de Ringer.

Fórmula Química	Concentración (% p/p)	Marca	Pureza
NaCl	0,860	J. T. Baker	99,9 %
CaCl ₂	0,052	Aldrich	93,0 %
KCl	0,030	J. T. Baker	99,9 %

2.6. Técnicas electroquímicas

A continuación, se detallan las distintas técnicas electroquímicas empleadas tanto para la formación de recubrimientos como para la evaluación de sus comportamientos en las soluciones fisiológicas simuladas.

2.6.1. Cronoamperometría

Esta técnica involucra el estudio de la variación de la corriente en función del tiempo como respuesta a un pulso de potencial. El potencial en un principio se encuentra en un valor inicial (E_i), un valor donde el material no sufre ataque por corrosión, para $t = 0$, instantáneamente el potencial pasa a un nuevo valor (E_{ap}) que se mantiene durante toda la experiencia. Como resultado de esta perturbación, se puede obtener un transiente I vs. t como se muestra en la Figura 2.5 b.

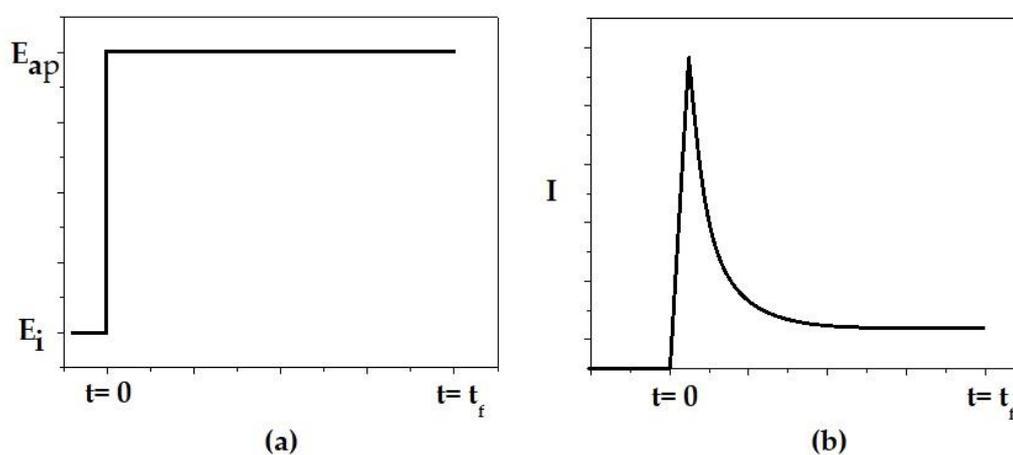


Figura 2.5. Cronoamperometría: (a) pulso de potencial aplicado, (b) respuesta de corriente en función del tiempo.

La cronoamperometría (CA) se utiliza con distintos objetivos: puede utilizarse como método de deposición de distintas especies mediante oxidación [131] o reducción [132] de las mismas sobre distintos sustratos, y para evaluar el grado de protección de un recubrimiento al aplicar un potencial donde se sabe que el sustrato base se deteriora. También se utiliza para detectar la presencia de sustancias y determinar su concentración a través de la intensidad de corriente registrada [133].

En este trabajo de Tesis se utilizó esta técnica para la electrosíntesis de PPy y de PPy modificado con Zn (PPy/Zn), para el depósito de ZnO nano y

microestructurado, y para evaluar el grado de protección alcanzado por todos los recubrimientos formados.

2.6.2. Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto (PCA) es el potencial que se establece entre el electrodo de trabajo y el medio donde se encuentra sumergido, medido respecto a un ER. Como su nombre lo indica, este potencial se mide mientras el circuito se encuentra abierto, es decir, no existe un flujo neto de corriente, y no se aplica un potencial externo. De esta manera, el PCA indica el potencial de corrosión (E_{corr}) cuando el ET se encuentra en el medio corrosivo. Su registro en función del tiempo, es una herramienta muy útil para estimar la estabilidad del sistema.

En este trabajo de Tesis se empleó esta técnica para obtener información del grado de estabilidad alcanzado previo a las polarizaciones Tafel y también para evaluar el grado de protección dado por los diferentes recubrimientos estudiados con respecto a la aleación desnuda en ensayos de inmersión a lo largo de una semana. De esta manera, un recubrimiento sintetizado que registre un E_{corr} más positivo que la aleación desnuda sugiere que la película protege al sustrato.

2.6.3. Extrapolación de Tafel

La extrapolación de Tafel es uno de los métodos de polarización más utilizado para determinar velocidades de corrosión. En primer lugar, se debe monitorear el PCA hasta que el sistema se encuentra estabilizado. A continuación, se realiza un barrido de potencial de $\pm 0,2/0,3$ V a una velocidad de barrido establecida, según sea el caso a considerar, tanto en sentido catódico como anódico a partir del valor de PCA obtenido anteriormente. Como resultado se obtiene un tipo de gráfico E vs. $\log i$ como el que se muestra en la Figura 2.6. A partir de la extrapolación de las ramas catódicas y anódicas hasta el punto de intersección entre las mismas, se puede determinar de manera sencilla diferentes

parámetros cinéticos: la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), E_{corr} y las pendientes de Tafel anódica y catódica (b_a y b_c , respectivamente).

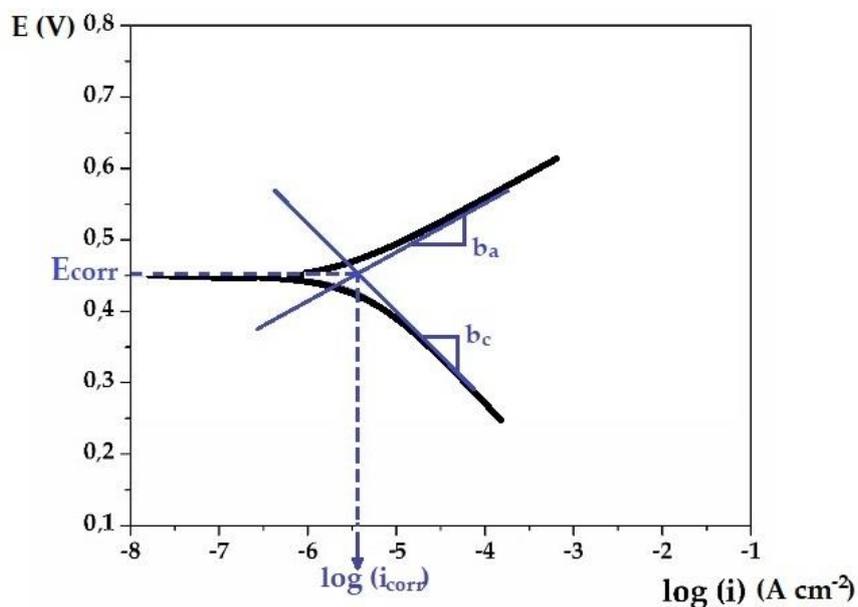


Figura 2.6. Polarización Tafel típica y determinación de i_{corr} y E_{corr} .

En esta Tesis los gráficos de Tafel fueron realizados luego de 1 h de casi estabilización del PCA comenzando en $-0,2$ V y finalizando en $+0,2$ V respecto del PCA con una velocidad de barrido (v_b) de $0,001$ V s^{-1} . Los parámetros de Tafel se obtuvieron mediante la extrapolación de ambas ramas cuando se observó un comportamiento lineal, o a partir de la extrapolación de una sola de ellas y su intersección con el E_{corr} cuando se registró un comportamiento no lineal en alguna de las regiones [134,135].

2.6.4. Polarización potenciodinámica

Al igual que la polarización de Tafel, esta técnica es un método potenciodinámico que abarca un intervalo de barrido más amplio y que puede brindar información sobre la tendencia del sustrato a pasivarse, sufrir corrosión uniforme o localizada según sea el caso considerado.

Las curvas de polarización potenciodinámicas se llevaron a cabo de acuerdo a la información reportada en la literatura ya que los límites del barrido de potencial varían según el material del electrodo y el tipo de solución utilizada.

2.6.5. Cronopotenciometría

Esta técnica consiste en aplicar un valor de corriente constante al electrodo de trabajo y registrar la variación del potencial en función del tiempo.

La cronopotenciometría (CP) se empleó para realizar los anodizados en presencia de distintos inhibidores de la corrosión (Na_2MoO_4 , NaH_2PO_4 y NH_4VO_3).

2.6.6. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es un tipo específico de voltametría, en la que se registra la corriente barriendo el potencial tanto en sentido positivo como negativo entre los límites elegidos. La experiencia comienza en un valor inicial (E_i) y se barre hasta un extremo de corte (E_t). Luego se revierte el sentido de barrido para volver al E_i (Fig.2.7). Este recorrido, se conoce como ciclo y es posible la programación de sucesivos ciclos en una misma experiencia.

La elección de la velocidad de barrido es un parámetro importante en la VC. Por ejemplo, en procesos controlados por difusión (transferencia de carga rápida), el potencial del pico de un proceso reversible es independiente de la v_b , la intensidad del pico es proporcional a la raíz cuadrada de v_b . Mientras que, para un proceso totalmente irreversible, la v_b si influye en el potencial de pico.

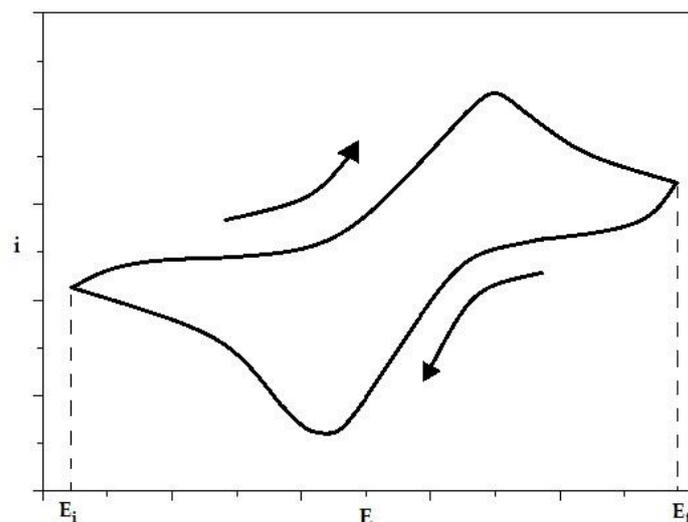


Figura 2.7. Ciclo completo de una voltamperometría cíclica.

La técnica permite obtener información sobre el comportamiento electroquímico del material, específicamente permite predecir los potenciales a los cuales la aleación Ti-6Al-4V se oxida.

2.6.7. Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una herramienta muy útil en investigaciones de protección contra la corrosión [136–138]. El método mide la respuesta del sistema ante una pequeña perturbación sinusoidal de potencial aplicado al electrodo. Este análisis, registra la resistencia eléctrica en corriente alterna (impedancia) de la interfase metal/solución a lo largo un intervalo de frecuencias. Los resultados provistos por EIS permiten determinar la resistencia de la solución y la capacitancia de la doble capa eléctrica en la región de altas frecuencias, y obtener la resistencia a la polarización en la región de bajas frecuencias.

Los datos obtenidos a través de la EIS pueden representarse mediante gráficos de Nyquist y/o Bode. En los diagramas de Nyquist se muestran los valores de la componente imaginaria de la impedancia (Z'') en función de la parte real de la misma (Z'). Por su parte, el diagrama de Bode es un gráfico de doble

eje de ordenadas donde se representa en un primer eje de ordenadas el logaritmo del valor del módulo de la impedancia ($|Z|$) y en un segundo eje, el valor del ángulo de fase (ϕ). Ambas variables se grafican en función de la frecuencia (f).

En general, se suelen utilizar circuitos electroquímicos equivalentes (CEE) para simular los resultados de EIS. En estos, se utilizan elementos tales como capacitancias, resistencias, elementos de fases constantes, entre otros, para representar la interfase electrodo/solución en estudio y obtener los parámetros electroquímicos que caracterizan al sistema.

En este trabajo de Tesis los ensayos de EIS se realizaron en condiciones de PCA y la frecuencia fue barrida desde 10^{-2} hasta 10^5 Hz con una amplitud de señal de 10 mV. Los circuitos equivalentes fueron simulados utilizando el software EIS Spectrum Analyser.

2.7. Equipamiento empleado

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo utilizando los Potenciostatos-Galvanostatos PAR (Princeton Applied Research) modelo 273 A (Fig. 2.8 a), Autolab/PGSTAT204 (Fig. 2.8 b) y Autolab/PGSTAT128N (Fig. 2.8 c). Este último equipo contiene un módulo de EIS FRA32M que permite obtener gráficamente los diagramas de Nyquist y Bode.



Figura 2.8. Potenciostatos-Galvanostatos empleados en los ensayos electroquímicos: (a) PAR (Princeton Applied Research) modelo 273 A, (b) Autolab/PGSTAT204 y (c) Autolab/PGSTAT128N.

2.8. Técnicas de caracterización

Para completar los estudios de las superficies y sus comportamientos frente a la corrosión se emplearon diversas técnicas de caracterización. A continuación, se explicarán brevemente las distintas técnicas utilizadas en este trabajo de Tesis.

2.8.1. Microscopía confocal de barrido laser

El principio de funcionamiento del microscopio confocal se basa en la fluorescencia emitida por las moléculas excitadas de la muestra como consecuencia de la aplicación de un láser de una determinada longitud de onda.

El láser aplicado en la muestra hace que moléculas excitadas emitan fluorescencia a una longitud de onda superior a la aplicada, eliminando además la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. El láser se aplica en forma de barrido, punto por punto, en una pequeña parte del espécimen, que penetra la muestra, obteniendo así imágenes de diferentes planos focales que permiten el análisis tridimensional de las estructuras analizadas.

El uso de la microscopía confocal de barrido laser permitió grandes avances en distintas ramas de la ciencia (biología, medicina, materiales, etc.) ya que permite observaciones a una mayor resolución, contraste y nitidez que la que se puede lograr con la microscopía óptica convencional.

En este trabajo de Tesis, se utilizó la técnica para poder determinar el espesor de los recubrimientos formados. Para esto, se empleó un microscopio confocal de campo amplio marca Zeiss, modelo Smartproof 5. La aleación se utilizó en forma de chapa cuadrada y solo se cubrió con el recubrimiento la mitad de la superficie. Para lograr esto, se pintó con esmalte la mitad que no se deseaba cubrir. Una vez formada la película a la cual se deseaba medir el espesor, se removió cuidadosamente el esmalte con acetona.

Los perfiles de altura obtenidos a partir del barrido de la superficie de los electrodos se procesaron con el software ImageJ para obtener los espesores mediante diferencia entre la altura medida en la zona recubierta y la zona sin tratar.

2.8.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite crear una imagen de la muestra escaneando su superficie con un haz de electrones de baja energía (normalmente de 1 a 30 keV), alcanzando resoluciones en la escala de los nanómetros [139]. Estos microscopios son de gran utilidad para caracterizar las superficies ya que permiten analizar la morfología de los recubrimientos y

determinar los tamaños de las distintas estructuras formadas. El poder de aumento de los microscopios se encuentra condicionado a la longitud de onda del haz con el que se observa el objeto: a menores longitudes de onda, mayor es la resolución que puede obtenerse. Al utilizar electrones acelerados a gran velocidad, y dado que la velocidad es inversamente proporcional a la longitud de onda, estos microscopios alcanzan resoluciones de hasta 10 nm.

Todas las imágenes obtenidas en este trabajo de Tesis fueron tomadas con un SEM modelo EVO 40 XVP (LEO). En general, las muestras no necesitaron una preparación previa, solo en los casos de muestras no conductoras se aplicó un baño de oro en condiciones de vacío para que la acumulación de carga no diese lugar a imágenes distorsionadas.

2.8.3. Espectroscopia de dispersión de rayos X

En general, la espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), se combina con los microscopios de barrido electrónico para proveer información cualitativa y semicuantitativa de la composición elemental de las superficies. Esta técnica permite obtener la composición general de la muestra a través de un mapeo como así también de una zona puntual de la misma.

La muestra es bombardeada con un haz de electrones de alta energía y los rayos X emitidos por la muestra son recogidos por el espectrómetro. La energía de los rayos X generados es característica de la estructura atómica del elemento emisor y, por lo tanto, proporciona los detalles elementales de la muestra [140]. Los rayos X se generan desde aproximadamente 2 μm de profundidad por lo que, dependiendo del espesor del recubrimiento, puede llegar a proveer información del sustrato. Una de sus limitaciones radica en que los elementos que poseen un número atómico por debajo de 11 son difícilmente detectables [141].

2.8.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utiliza para la identificación de materiales orgánicos e inorgánicos utilizando luz infrarroja para escanear las muestras [142]. La técnica permite la identificación de los grupos funcionales dentro de las moléculas. La radiación infrarroja de entre 10000 y 100 cm^{-1} es enviada hacia la muestra donde parte de la radiación es absorbida y otra parte pasa a través de ella [143]. La radiación absorbida de una longitud de onda específica produce cambios en el estado vibracional, rotacional y de estiramiento de las moléculas. La intensidad de las bandas de absorción (% de transmisión) se grafica en función de la frecuencia (cm^{-1}) conformando un espectro que representa la huella molecular de la muestra. Cada molécula tiene un espectro único lo que hace que la técnica de FTIR sea una herramienta valiosa para la identificación química.

En este trabajo de Tesis se utilizó un espectrómetro FTIR-NIR Thermo Scientific Nicolet iS50 para caracterizar los recubrimientos de PPy y PPy/Zn. Para esto, las películas poliméricas fueron raspadas cuidadosamente de la superficie metálica, recolectadas y posteriormente molidas junto con KBr (transparente al IR) para poder ser compactados en una pastilla, que luego se colocó en el portamuestra del equipo para su caracterización.

2.8.5. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es una técnica utilizada en el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición de diferentes superficies. Se basa en la detección de la energía de enlace de los fotoelectrones emitidos por una muestra como resultado de la irradiación con fotones de rayos X [140]. A excepción de hidrógeno y helio, el análisis posibilita la detección de los elementos presentes en la muestra y la determinación de sus estados de oxidación. Los espectros resultantes muestran un conjunto de picos

donde cada pico representa un elemento en un estado de oxidación específico y el área comprendida debajo del pico se relaciona con la cantidad de átomos de ese elemento presentes en la muestra [144].

El análisis de XPS se realizó en un equipo Multitécnica Specs equipado con una fuente dual de Mg/Al y un analizador hemisférico PHOIBOS de 150 mm. Los espectros se obtuvieron con un paso de energía de 30 eV y un ánodo de Al operado a 100 W. La presión durante la medición fue inferior a 2×10^{-6} Pa. Las muestras fueron preparadas sobre las chapas cuadradas de la aleación Ti-6Al-4V de 1 cm². Antes de introducir las muestras al equipo, fue necesario calcinarlas en un horno a 150 °C durante 30 min. Una vez colocadas en los porta muestras, se las sometió a una condición de ultra vacío durante 2 h para luego realizar las mediciones correspondientes. Los espectros obtenidos se analizaron utilizando el software CasaXPS, ajustando los datos experimentales mediante funciones Gaussianas-Lorentzianas y calibrando los resultados respecto al pico C1s ubicado a 285,0 eV.

2.8.6. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica empleada para identificar distintas estructuras cristalinas en sólidos. Un haz de rayos X atraviesa la muestra y los rayos se difractan siguiendo un patrón determinado por la posición, la disposición y el tamaño de los componentes del cristal. Los fotones dispersados, que pueden sufrir interferencias posteriores, dan lugar a un patrón de difracción característico que es específico del material y que permite determinar las características de la estructura cristalina del sólido [143,144].

Los patrones de difracción se obtuvieron a través de un difractómetro Rigaku D-Max III-C, con una radiación Cu K α 1 ($\lambda = 1,54059$ Å) filtrado con un monocromador de grafito. Los espectros se realizaron en un intervalo de ángulo 2θ de 3 a 80°.

2.8.7. Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción

La espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) es una técnica que analiza muestras líquidas y que es utilizada para determinar con gran precisión la composición de una solución e incluso cuantificar la concentración elemental de la misma. Se emplea un nebulizador para conseguir un aerosol de partículas y un atomizador que mediante calentamiento (plasma de argón a 800 °C) produce átomos o iones independientes. Los átomos o iones excitados emiten radiación al relajarse a su estado fundamental y ésta es característica de cada elemento. La cantidad de energía emitida dependerá de la cantidad de átomos presentes de la especie correspondiente [140].

El equipo utilizado para la aplicación de esta técnica fue un espectrofotómetro de emisión ICP-AES 9000 de Shimadzu. Las muestras consistieron en las diferentes soluciones fisiológicas que estuvieron en contacto tanto con la aleación desnuda como con la aleación recubierta durante alguna de las experiencias electroquímicas. Se determinaron también los elementos a cuantificar en la solución fisiológica antes de su uso, para saber si se encontraban presentes como contaminantes.

2.8.8. Ángulo de contacto

La determinación del ángulo de contacto (θ_c), es un procedimiento para establecer de manera cualitativa el carácter hidrófobo o hidrófilo de una superficie. Se basa en la medición del ángulo que se forma cuando una gota de agua entra en contacto con una superficie. Geométricamente, es el ángulo que se forma entre la superficie y la línea tangente al borde la gota (Fig. 2.9).

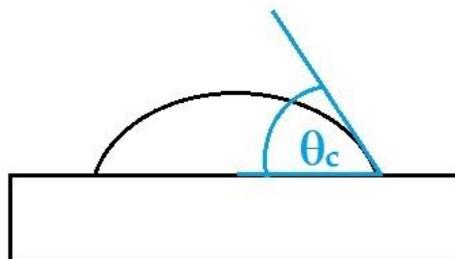


Figura 2.9. Ángulo de contacto (θ_c).

Para determinar la mojabilidad de las superficies formadas, se colocó una gota de 5 μL de agua (medida con micropipeta) y se tomaron fotografías digitales que luego se analizaron con el software ImageJ.

2.8.9. Fuerza de adherencia

La fuerza de adherencia de un recubrimiento es la fuerza necesaria para separar el recubrimiento del sustrato. Una buena adherencia es un requerimiento necesario que influye en las propiedades finales de la muestra.

En las muestras donde fue posible, se midió la fuerza de adherencia utilizando un dinamómetro Mecmesin (BFG 50 N) (Fig. 2.10) y cinta doble faz Scotch® Magic™ Tape 810 (3M). Una cara de la cinta se adhirió a la parte inferior del brazo móvil del dinamómetro mientras que la muestra recubierta se apoyó sobre la base presente en el equipo. Una vez realizado esto, se procedió a descender el brazo hasta que la cara expuesta de la cinta hacía contacto con la muestra. Luego se levantó el brazo lentamente hasta que el recubrimiento se despegó y el dinamómetro registró la fuerza realizada. Además, se observó si el recubrimiento se removió en forma parcial, total o si no era posible removerlo.

Para esta experiencia se utilizaron electrodos en forma de chapa cuadrada de 1 cm^2 de área.



Figura 2.10. Dinamómetro utilizado en los ensayos de fuerza de adherencia.

2.9. Destilación de pirrol

El Py es un compuesto orgánico, aromático y heterocíclico, formado por un anillo de cinco elementos cuya fórmula química es C_4H_5NH . Se oxida fácilmente en contacto con el aire y la luz tornándose de color rojo amarronado. Para evitar esto, siempre se realizó una destilación batch antes de utilizarlo en la electrosíntesis de PPy.

El punto de ebullición del Py es de $129\text{ }^\circ\text{C}$. Para disminuir la temperatura de trabajo se utilizó una bomba de vacío, lo que permitió realizar la destilación en un intervalo de entre 60 y $70\text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, el sistema constaba de una trampa de gases para evitar que parte de los vapores de Py fueran dirigidos hacia la bomba y la dañaran. La trampa consistió en dos piezas de vidrio: un cabezal y un tubo. Los gases ingresaban por el cabezal y rápidamente condensaban y quedaban retenidos en el tubo. Para lograr la condensación, se colocó la trampa dentro de un cilindro de poliestireno expandido conteniendo hielo. Tal como se muestra en la Figura 2.11, se colocaba el Py oxidado en un balón y una vez que

comenzaba la ebullición, los vapores se dirigían hacia el tubo de condensación (refrigerado con agua de red) y el Py destilado se recolectaba en dos balones colocados a la salida del mismo.

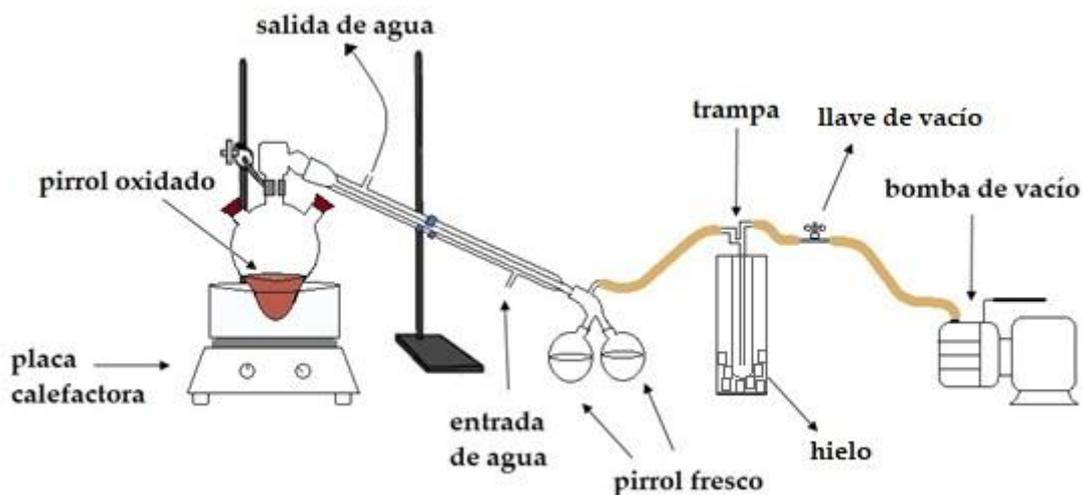


Figura 2.11. Sistema de destilación de Py.

2.10. Ensayos antimicrobiales

La capacidad antimicrobiana de los recubrimientos formados se realizó de acuerdo a la técnica de antibiograma de difusión en disco de Kirby-Bauer [145].

Se estudió la capacidad antimicrobial frente a cepas de las bacterias *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Streptococcus Mutans* (ATCC 25175) y *Escherichia Coli* (ATCC 25922), y de la levadura *Candida albicans* (muestra clínica). El inóculo microbiano se preparó a partir de 20 mL de cultivos madre de una noche en Caldo Tripticasa Soja (TSB, Biokar) para las cepas bacterianas y en caldo de glucosa con cloranfenicol a 37 °C para la levadura. La concentración de los inóculos microbianos se situó en valores del orden de 10^{-6} Unidades Formadoras de Colonia (UFC mL⁻¹), lo que correspondía a una turbidez de 0,5 en el estándar McFarland.

Las pruebas de difusión en agar se realizaron en agar Muller-Hinton (MHA, Britania Laboratories S.A., Argentina) para las cepas bacterianas y en agar

MHA + 2 % glucosa para la cepa de levadura. El procedimiento consistió en verter MHA o MHA + 2 % glucosa en placas de Petri para formar capas de 4 mm de espesor. Cada placa de Petri se extendió con 0,5 mL de inóculo de la cepa esparcido por toda la superficie. Las placas de Petri se dejaban secar durante 10 minutos y después se distribuían muestras de la aleación Ti-6Al-4V recubierta, utilizando la aleación desnuda como muestras de control. La incubación se realizó a 37 °C. Las placas se leyeron después de 24 h para la identificación de la presencia o ausencia de zonas de inhibición. Cuando las zonas de inhibición estaban presentes, se medía su diámetro utilizando un calibre deslizante hasta una resolución de 1 mm. Todas las experiencias se realizaron por duplicado.



CAPÍTULO

III

CAPÍTULO III

Síntesis de polipirrol microtubular en solución de salicilato de sodio

3.1. Introducción

La protección de metales y aleaciones metálicas mediante el depósito de películas formadas por PCs es una temática recurrente en la bibliografía [146,147]. Existen diferentes vías de síntesis de los PCs, siendo la electroquímica una de las más estudiadas debido a que posibilita la formación del polímero sobre el sustrato de interés controlando el espesor de la película mediante la carga consumida. Entre los distintos PCs, el PPy es uno de los más elegidos para la protección de metales y aleaciones metálicas debido a que su síntesis electroquímica es relativamente sencilla, presenta estabilidad y es biocompatible con diferentes tipos de células [148,149]. El dopado del PPy durante su oxidación permite la incorporación de distintos aniones a la matriz polimérica que modifican las propiedades finales del recubrimiento. Existen distintos iones conocidos por ser buenos inhibidores de la corrosión, entre ellos, el salicilato (Sa),

que fue estudiado tanto como inhibidor para distintas aleaciones metálicas como dopante del PPy [150,151]. Las condiciones de síntesis toman mucha relevancia debido a que repercuten en las características finales de la película polimérica, tales como la adhesión al sustrato, la conductividad eléctrica y la morfología. Con respecto a esta última característica, la obtención de grandes áreas superficiales abarca una importante cantidad de investigaciones debido a los potenciales usos en los campos de almacenamiento de drogas, almacenamiento de energía, electrónica, entre otros.

En este capítulo se muestran los resultados de la electrosíntesis de microtubos rectangulares huecos de PPy dopado con Sa sobre la aleación Ti-6Al-4V, su caracterización estructural y morfológica, y la evaluación de las propiedades anticorrosivas en saliva artificial modificada (SAM) con 0,2 % NaF y pH 4. Todos los potenciales de este capítulo se encuentran referidos al electrodo de calomel saturado (ECS).

3.2. Síntesis electroquímica de polipirrol

La síntesis electroquímica del PPy se llevó a cabo en electrodos cilíndricos empotrados en teflón con un área expuesta de 0,07 cm² y en chapas cuadradas de 1 cm² de área empleando el potenciostato-galvanostato PAR modelo 273A. Antes de sumergir el ET, la solución se burbujeó con N₂ durante 15 min para facilitar la homogeneización de la solución y desplazar el O₂ presente dentro de la celda.

Para la obtención de la estructura microtubular del PPy en salicilato de sodio (NaSa), es necesario emplear una solución cuya concentración de Sa sea mayor a 0,1 M [151]. Por esta razón, y basados en resultados anteriormente publicados por nuestro grupo de investigación [124,152], se decidió formar el recubrimiento polimérico a partir de una solución 0,50 M NaSa y 0,25 M Py, aplicando 0,8 V durante 600 s (Fig. 3.1, curva a). Bajo estas condiciones no se logró la polimerización, por lo que se aumentó el potencial aplicado a 0,9 V, pero aun

así no se consiguió la formación del polímero (Fig. 3.1, curva b). En ambos casos, el registro de la densidad de corriente en función del tiempo mostraba un comportamiento del tipo exponencial decreciente, típico de la formación de un óxido.

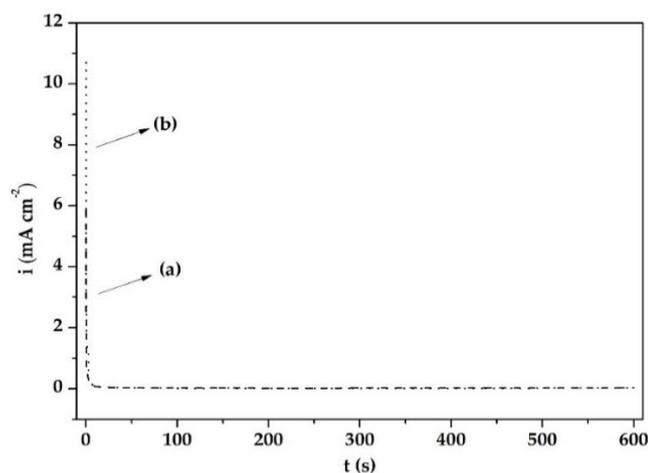


Figura 3.1. Curvas cronoamperométricas obtenidas para la aleación Ti-6Al-4V aplicando un escalón de potencial de (a) 0,8 V y (b) 0,9 V durante 600 s en solución 0,25 M Py + 0,50 M NaSa.

Para evaluar el comportamiento de óxido-reducción del sistema, se decidió realizar una voltamperometría cíclica. Se realizaron 10 ciclados de potencial partiendo de -1,2 V y llegando hasta 1,5 V con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . El primer y último ciclo se pueden observar en la Figura 3.2. El comportamiento registrado es característico de los metales válvula [153–155] y no se observa actividad de óxido-reducción del polímero. El aumento pronunciado de la densidad de corriente alrededor de -0,5 V en la primera etapa del ciclo 1, indica la formación de una película de óxido sobre la aleación. Esta zona es seguida por un tramo de estabilidad típico de una superficie pasivada donde el óxido aumenta su espesor hasta alcanzar el límite anódico establecido. Al invertir el sentido de barrido, se observa una disminución marcada de corriente seguida por un tramo de estabilidad al acercarse al límite catódico tal

como fue reportado por otros autores para los metales válvula pasivados [153]. El pico catódico que se registra al acercarse a -1,2 V probablemente se debe a la reducción de especies secundarias inestables [154]. La disminución de corriente que se observa en el ciclo 10, indica que la superficie de la aleación se encuentra pasivada.

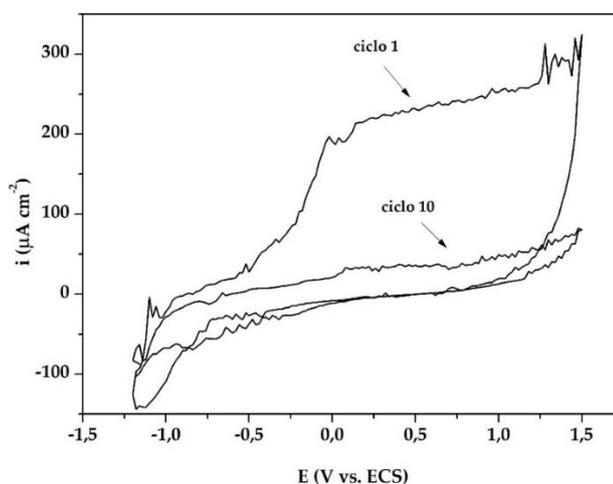


Figura 3.2. Voltamperometría cíclica para la aleación Ti-6Al-4V en solución 0,25 M Py + 0,50 M NaSa. $E_{b,c}$: -1,2 V – $E_{b,a}$: 1,5 V. v_b : 50 mV s^{-1} .

Para lograr la formación de PPy, se decidió aumentar la concentración del monómero en la solución de polimerización a 0,50 M y realizar nuevamente una voltamperometría cíclica. La Figura 3.3 muestra el registro de la densidad de corriente en función del potencial para los ciclos 1 y 10. Se puede observar que el aumento en la concentración del monómero conduce a la aparición de un pico que inicia alrededor de 0,5 V, pico que se corresponde con la oxidación del Py [156]. Al revertir el sentido del barrido, se puede observar que la carga involucrada en la reducción del polímero es muy baja. Con los sucesivos ciclos, continúan apareciendo picos de oxidación cuyas cargas aumentan con respecto al barrido anterior, lo que indica la acumulación de productos poliméricos.

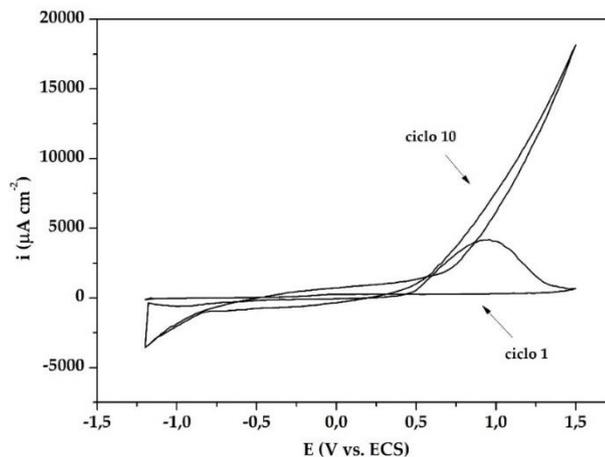


Figura 3.3. Voltamperometría cíclica para la aleación Ti-6Al-4V en solución 0,50 M Py + 0,50 M NaSa. $E_{b,c}$: - 1,2 V – $E_{b,a}$: 1,5 V. v_b : 50 mV s⁻¹.

Una vez lograda la formación de PPy empleando una solución 0,50 M NaSa + 0,50 M Py y con el objetivo de obtener estructuras microtubulares, se procedió a realizar polarizaciones potencioestáticas a diferentes potenciales: 0,8; 0,9 y 1,2 V durante 600 s (Fig. 3.4). A simple vista, la superficie resultante luego de realizar la polimerización de Py a 0,8 V solo alcanzó a cubrir una parte de la superficie total y la Figura 3.4 (curva a) muestra que el incremento en la densidad de corriente ocurre recién a los 200 s. Por su parte, las aleaciones tratadas a mayores potenciales alcanzaron una cobertura total del área expuesta a la solución. Los transientes de los electrodos tratados a 0,9 V y 1,2 V (Fig. 3.4, curva b y c, respectivamente) muestran un aumento constante de la densidad de corriente. Las curvas b y c presentan un incremento en la densidad de corriente durante los primeros 100 y 20 s, respectivamente y a partir de allí continúa el aumento, pero a una velocidad menor. Se puede apreciar que, al aumentar el potencial aplicado, la velocidad de incremento de la densidad de corriente crece. Resultados previos muestran que los transientes obtenidos para la electroformación de PPy microtubular sobre distintos sustratos metálicos presentan un pico en la densidad de corriente durante los primeros 20/25 s de síntesis seguido de un aumento en la densidad de corriente pero a una velocidad

menor [151]. Así, el comportamiento observado para la aleación Ti-6Al-4V es diferente.

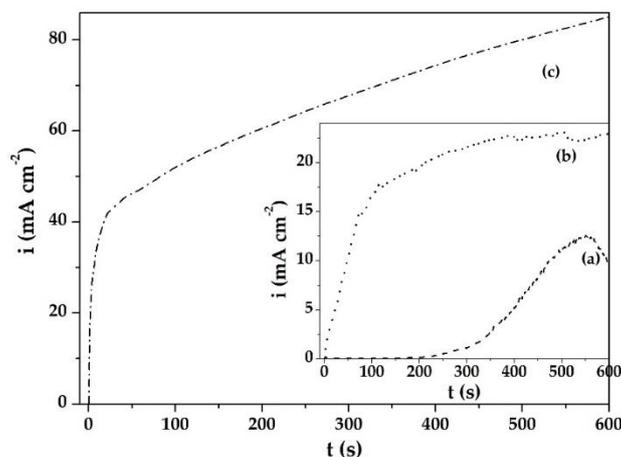


Figura 3.4. Curvas cronoamperométricas obtenidas para la aleación Ti-6Al-4V aplicando un escalón de potencial de (a) 0,8 V, (b) 0,9 V y (c) 1,2 V durante 600 s en solución 0,50 M Py + 0,50 M NaSa.

3.3. Caracterización de los recubrimientos

Los recubrimientos formados sobre la aleación Ti-6Al-4V se caracterizaron mediante SEM. Las imágenes obtenidas para las películas obtenidas a 0,9 y 1,2 V se muestran en las Figuras 3.5 y 3.6, respectivamente. Se puede observar que bajo ambas condiciones se obtienen microtubos rectangulares huecos de PPy. La superficie recubierta con PPy formado a 0,9 V (Fig. 3.5) se encuentra compuesta por grupos de microtubos con distintas orientaciones, con pocos grupos perpendiculares a la superficie. Por su parte, el polímero formado a 1,2 V presenta microtubos agrupados con menor área transversal rectangular y un crecimiento mayormente perpendicular a la superficie de la aleación Ti-6Al-4V. De esta manera, a pesar de que los transientes registrados durante la formación del polímero no muestran la forma característica de las curvas reportadas para el crecimiento de microtubos de PPy en presencia del ion Sa [151,157], se logró obtener la estructura buscada.

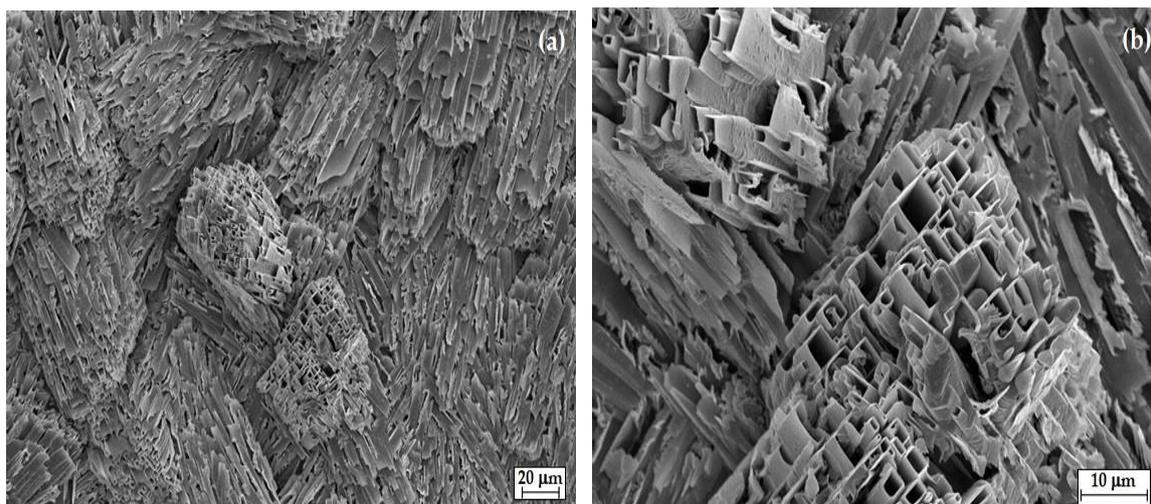


Figura 3.5. Imágenes SEM del recubrimiento de PPy obtenido a 0,9 V con distintas magnificaciones: (a) 1000x y (b) 3600x.

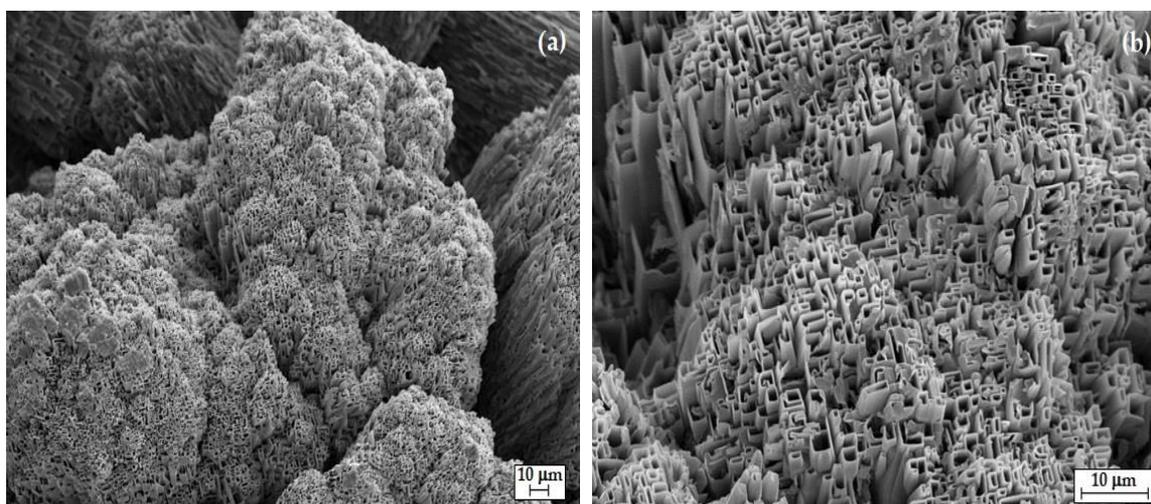


Figura 3.6. Imágenes SEM del recubrimiento de PPy obtenido a 1,2 V con distintas magnificaciones: (a) 1000x y (b) 3600x.

Los microtubos de PPy dopados con Sa fueron sintetizados por primera vez sobre acero inoxidable 316 L [131]. El gran área específica de esta nueva morfología y sus potenciales aplicaciones llevó a que se estudiara minuciosamente las causas de la formación de esta microestructura [151]. El mecanismo de formación de PPy microtubular sostiene que la estructura tubular está asociada a un molde. Este molde está constituido por cristales de ácido salicílico (HSa) que se forman debido a la protonación del anión Sa cuando ocurre un descenso del pH local en la interfase. Esto da lugar a la cristalización de HSa

por la baja solubilidad de este ácido en agua. La acidificación del medio es causada por la liberación de H^+ durante la polimerización ya que, como se mencionó anteriormente, por cada monómero polimerizado se liberan dos H^+ . Cabe mencionar que la disminución de la densidad de corriente en el transiente de formación del PPy, se atribuye a la precipitación de los cristales de HSa que no son conductores. Conforme la polimerización avanza, el pH se mantiene bajo y continúa la precipitación de HSa. Estos cristales se van acumulando formando las estructuras microtubulares y el PPy con morfología globular se va depositando en las paredes externas de los microtubos. Por lo tanto, el anión Sa cumple la función de dopante y de molde para el depósito de microtubos rectangulares. En el caso del depósito de PPy sobre la aleación Ti-6Al-4V, si bien no se registra el descenso en la densidad de corriente asociado con la precipitación de HSa, se observa un cambio en la velocidad de incremento de la misma que se podría corresponder con la precipitación de dichos cristales.

Por otro lado, una buena adherencia al sustrato es una condición deseable para los recubrimientos que influye fuertemente en las características finales de la muestra. Para cuantificar la fuerza de adherencia, se empleó un dinamómetro Mecmesin (BFG 50 N) y cinta doble faz Scotch® Magic™ Tape 810 (3M). La adhesión del PPy formado a 1,2 V fue muy buena y solo pudo ser removido mediante pulido mecánico. Al intentar medir la fuerza, no se logró despegar el polímero del sustrato, solo se consiguió despegar la capa más externa del recubrimiento. La fuerza media medida en estos casos fue de 49,13 N. Al comparar los valores obtenidos con los reportados para el PPy dopado con aniones Sa en Nitinol, se observa que los valores son superiores para la aleación Ti-6Al-4V [158]. Por su parte, la fuerza media medida para el PPy obtenido a 0,9 V fue de 18,30 N. En este caso el recubrimiento fue removido en una porción del electrodo quedando expuesta la superficie de la aleación, aunque no se despegó la totalidad de la película.

Al evaluar las características morfológicas y la fuerza de adherencia de los recubrimientos obtenidos a 0,9 y 1,2 V, se decidió continuar los estudios solo con el PPy sintetizado a mayor potencial. A partir de este momento, la película obtenida a 1,2 V se nombrará en el texto como PPy_{1,2}.

3.4. Comportamiento anticorrosivo

Se realizaron distintas experiencias para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V modificada con PPy_{1,2} en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 a temperatura ambiente. Los resultados se comparan con un electrodo desnudo de la aleación Ti-6Al-4V, que había sido previamente pulido como se explicó en la sección 2.2.

3.4.1. Polarización de Tafel

Se registraron las curvas de polarización de Tafel para la muestra recubierta y la aleación desnuda. Previamente, se midió el PCA durante 1 h para verificar la cuasi estabilidad del sistema y se procedió con la polarización a partir de $\pm 0,2$ V alrededor al PCA.

La Figura 3.7 muestra los valores de PCA medidos durante el tiempo establecido. El potencial de corrosión de la aleación Ti-6Al-4V cae abruptamente inmediatamente luego de la inmersión en SAM alcanzando los - 1,075 V y demostrando que la presencia de F⁻ sumado al medio ácido, disminuyen severamente la resistencia a la corrosión de esta aleación. Por otro lado, se observa un desplazamiento mayor a 1 V para la muestra recubierta con PPy_{1,2} respecto de la aleación desnuda. Este potencial representa el valor de equilibrio del acoplamiento galvánico del sustrato y la película de PPy [159].

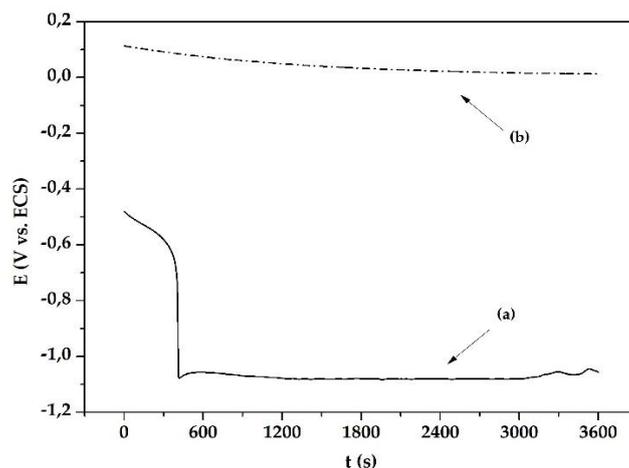


Figura 3.7. Registro de PCA en función del tiempo en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda y (b) recubierta con PPy_{1,2}.

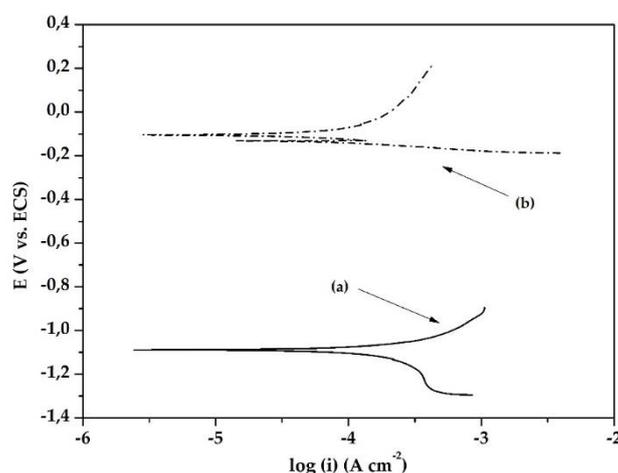


Figura 3.8. Polarización de Tafel obtenida en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda y (b) recubierta con PPy_{1,2}. vb: 1 mV s⁻¹.

En cuanto a las curvas de polarización de Tafel (Fig. 3.8), se puede ver que, si bien el E_{corr} se desplaza más de 1 V en sentido anódico, la disminución en la i_{corr} no es significativa respecto del electrodo desnudo. Los valores determinados para las extrapolaciones se observan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Parámetros obtenidos de las extrapolaciones de Tafel

Muestra	E_{corr} (V vs. ECS)	i_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (V dec ⁻¹)	b_c (V dec ⁻¹)
Ti-6Al-4V	- 1,085	0,239	0,194	0,004
Ti-6Al-4V/PPy _{1,2}	- 0,132	0,134	0,541	0,103

La i_{corr} que se establece en presencia del polímero se discutió ampliamente en distintas publicaciones [150,160,161]. Se reportan muchos casos sobre otras aleaciones metálicas donde, si bien los electrodos recubiertos desplazan el E_{corr} hacia valores más nobles, la densidad de corriente aumenta respecto a la del sustrato metálico. Este comportamiento se atribuye a que la película de PPy electrosintetizada es electroactiva y existe una interacción galvánica con el sustrato que da lugar a la oxidación del sustrato y a la reducción del polímero [162]. Por lo tanto, la disminución poco significativa de la i_{corr} que se registró para Ti-6Al-4V, no implica una escasa protección del polímero.

3.4.2. Voltametría de barrido lineal

Se registró la voltametría de barrido lineal del electrodo recubierto en el intervalo de potencial comprendido entre - 1,2 a 2,5 V y se la compara con el comportamiento de la aleación desnuda previamente pulida.

La curva de polarización de la muestra desnuda presenta un pico activo alrededor de - 0,75 V (Fig. 3.7, curva a) asociado al proceso de despasivación que ocurre como consecuencia de la acción combinada de los iones fluoruros y el valor de pH de la solución [33,163]. Luego, al avanzar hacia potenciales más positivos, se observa una zona de pasivación con una densidad de corriente de 0,85 mA cm⁻² y oscilaciones a partir de 1 V que se deben al desprendimiento de Cl₂ y O₂ (inserto de la Fig. 3.7, curva a) [164]. Por otro lado, el recubrimiento de PPy_{1,2} produce un desplazamiento notable del potencial de corrosión hacia valores más nobles. Este corrimiento, sumado a la ausencia del pico activo en los

electrodos recubiertos con PPy_{1,2} (Fig. 3.7, curva b) sugiere una buena protección del recubrimiento contra las especies corrosivas. El aumento en la densidad de corriente a partir de 0,7 V se relaciona con la oxidación y sobreoxidación del PPy [165,166].

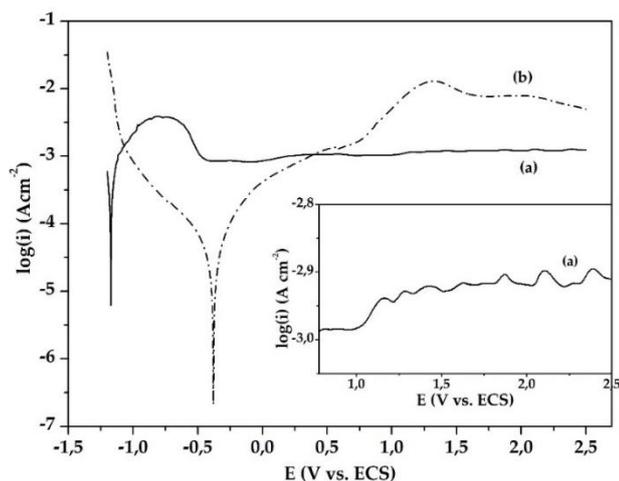


Figura 3.7. Voltametría de barrido lineal registrada en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda y (b) recubierta con PPy_{1,2}. E_i: -1,2 V – E_f: 2,5 V. v_b: 1 mV s⁻¹. Se incluye un inserto de la aleación Ti-6Al-4V desnuda en la región de potenciales comprendidas entre 0,75 y 2,5 V.

3.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se puede obtener más información sobre el comportamiento electroquímico de los electrodos recubiertos mediante mediciones de EIS en condiciones de PCA. El gráfico de Nyquist de la aleación Ti-6Al-4V desnuda presenta dos bucles capacitivos y uno inductivo (inserto de la Fig. 3.8)). Este resultado experimental coincide con el obtenido por otros autores [33,136]. El comportamiento capacitivo está relacionado con la reacción de transferencia de carga del metal y la disolución del óxido natural de TiO₂, y el componente inductivo se atribuye a la adsorción de complejos de fluoruro de titanio y de fluoruro de aluminio en la superficie metálica.

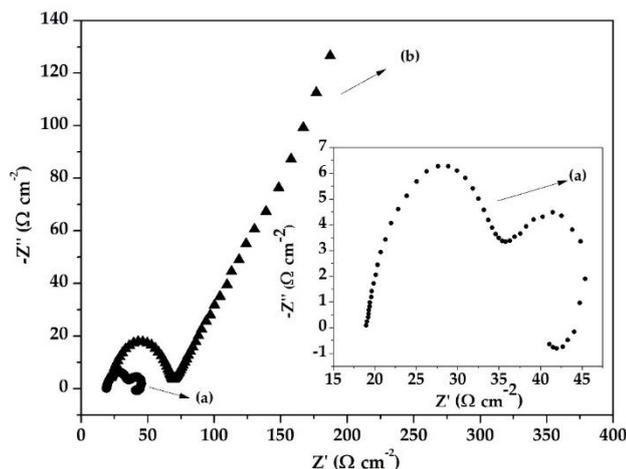


Figura 3.8. Diagrama de Nyquist para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda y (b) recubierta con PPy_{1,2} sumergido en SAM con 0,2% NaF y pH 4 durante 1 h. Se incluye un inserto de la aleación Ti-6Al-4V desnuda.

Al ensayar las muestras recubiertas con PPy_{1,2}, se registró una respuesta completamente diferente a la que se había obtenido para la aleación desnuda. El diagrama de Nyquist, está compuesto por un semicírculo capacitivo en la zona de altas frecuencias, y por una línea recta en la región de bajas frecuencias. Considerando que la reducción de la película de PPy promueve la oxidación del sustrato, el semicírculo a altas frecuencias se puede interpretar como un circuito compuesto por una resistencia a la transferencia de carga de la reacción del polímero (R_{ct}) en paralelo a una capacitancia de óxido-reducción (C_{dl}) según lo reportado por Koene y colaboradores [167]. En general, cuanto mayor es el semicírculo, mayor es la resistencia a la corrosión. Por otro lado, la línea recta a 45° se conoce como impedancia de Warburg semi-infinita [167] y tiene en cuenta la difusión de las cargas móviles en la cadena principal del polímero y de los aniones móviles en el recubrimiento de PPy.

De este modo, al comparar el electrodo tratado frente a la aleación desnuda, se puede observar que la película de PPy ofrece una mejor protección contra la corrosión en SAM. No se observaron bucles inductivos en las muestras recubiertas y la desaparición de este tipo de comportamiento sugiere que no hay

adsorción de iones provenientes del electrolito sobre la superficie recubierta de PPy.

3.4.4. Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados

Se realizó el registro del PCA para tiempos extendidos (Fig. 3.9). La muestra recubierta con PPy presenta valores más nobles que la aleación desnuda. En las primeras 24 h, el PCA del PPy_{1,2} cae para luego mantenerse estable durante las siguientes 72 h. Luego el potencial vuelve a descender, pero los valores registrados resultan más positivos que los correspondientes a la aleación desnuda. Este desplazamiento positivo se mantiene incluso luego de 144 h de inmersión en SAM. La muestra recubierta con PPy_{1,2} finaliza la experiencia en - 371 mV, 563 mV más positivo que la aleación sin tratar, lo que sugiere que la presencia de la capa de polímero ejerce una acción protectora sobre el sustrato.

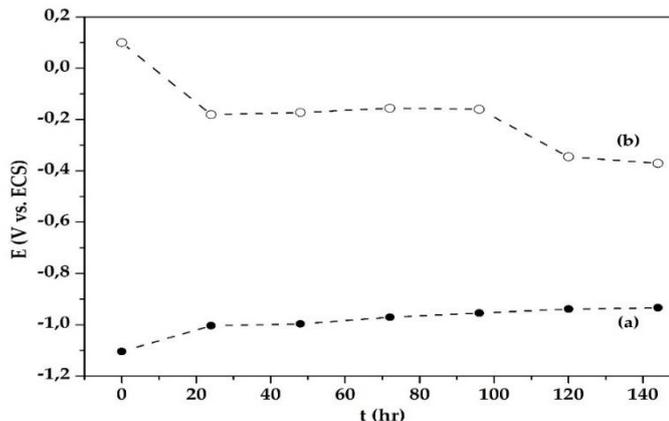


Figura 3.9. Registro de PCA durante 144 h en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda y (b) recubierta con PPy_{1,2}.

Las Figuras 3.10 a y 3.10 b muestran las imágenes SEM de la superficie de la aleación Ti-6Al-4V antes de la inmersión para dos magnificaciones diferentes, donde son fácilmente distinguibles las líneas de pulido mecánico. La Figura 3.10 c presenta el espectro EDX realizado sobre la imagen SEM mostrada en la Fig.

3.10 b. Se puede observar los picos correspondientes a los tres elementos que componen la aleación: titanio, aluminio y vanadio.

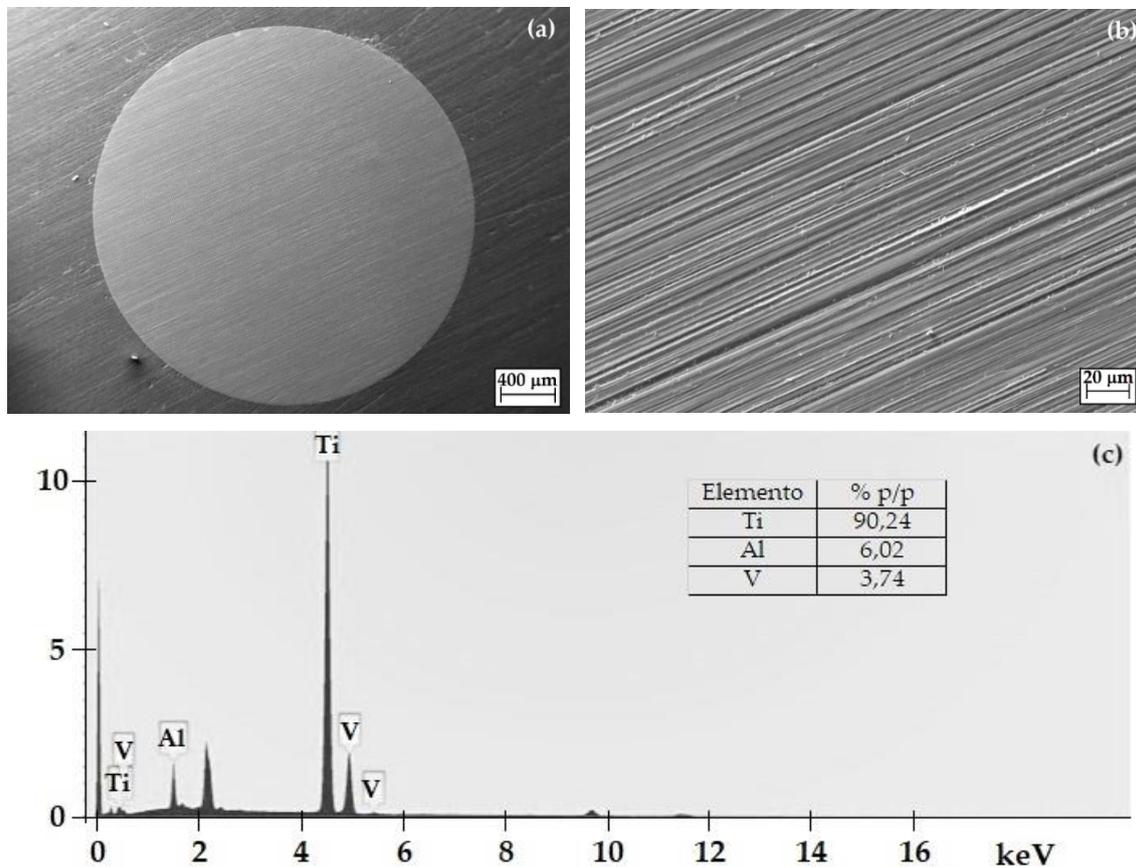


Figura 3.10. Imágenes SEM de la superficie pulida de la aleación Ti-6Al-4V: (a) 66x y (b) 1000x. (c) Espectro EDX de (b).

Por otro lado, las consecuencias de la corrosión en la superficie metálica son fácilmente observables aun para la menor magnificación (66x) (Fig. 3.11 a) al finalizar la experiencia. Al aumentar la magnificación, se distinguen estructuras cúbicas de aproximadamente 12 μm de lado que cubren la totalidad de la superficie (Fig. 3.11 b).

Huang [163] estudió el comportamiento del titanio puro en una solución de NaCl con distintas concentraciones de NaF (0,1 y 1,0 %). Encontró que luego de una inmersión de 8 h y con la concentración de 1,0 % NaF se formaban productos de corrosión similares a los observados sobre la aleación Ti-6Al-4V

(Fig. 3.11 b) y al caracterizarlos por EDX y XPS determinó que estas estructuras correspondían a complejos titanio-fluoruro y aluminio-fluoruro, específicamente a los complejos hexafluorotitanato de sodio (Na_2TiF_6), hexafluorotitanato potasio (K_2TiF_6), hexafluoroaluminato de sodio (Na_3AlF_6) y hexafluoroaluminato de potasio (K_3AlF_6).

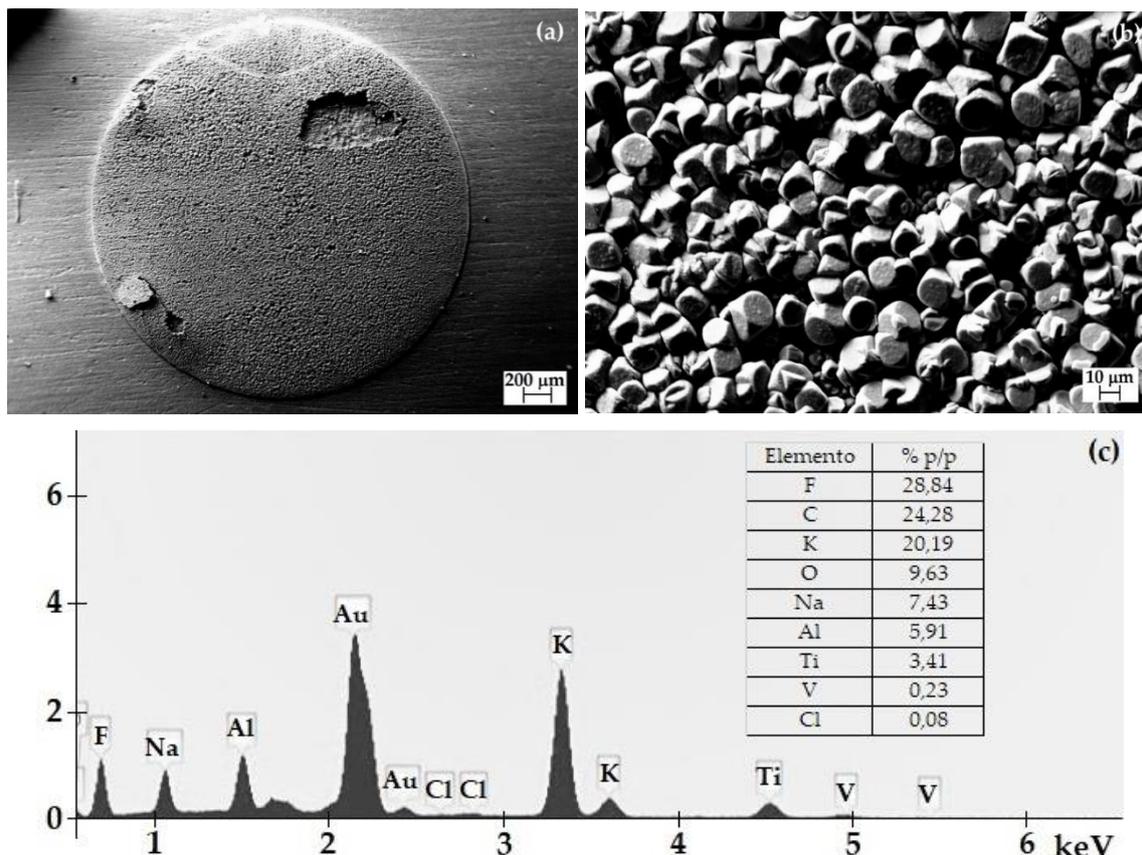


Figura 3.11. Imágenes SEM de la superficie de la aleación Ti-6Al-4V: (a) 66x y (b) 1000x luego de 144 h de inmersión en SAM con 0,2 % NaF y pH 4. (c) Espectro EDX de (b).

El espectro EDX (Fig. 3.11 c) confirma la presencia de cada uno de los elementos que forman los complejos Ti-F y Al-F. El valor de pH y la concentración de iones fluoruros en la solución son los responsables del daño producido sobre la aleación y del proceso de corrosión de la misma, siendo la formación de ácido fluorhídrico (HF), como consecuencia de la presencia de F^- en la saliva acidificada, el principal responsable de la corrosión.

Por el contrario, no se observa ningún cambio en la superficie de la aleación recubierta con PPy_{1,2}. Los microtubos se mantienen intactos luego de la inmersión (Fig. 3.12 a) y libres de las estructuras cúbicas observadas en la aleación desnuda. El espectro EDX (Fig. 3.12 b) muestra señales prominentes de C y O y porcentajes menores al 0,88 % de iones provenientes de la solución y del sustrato base.

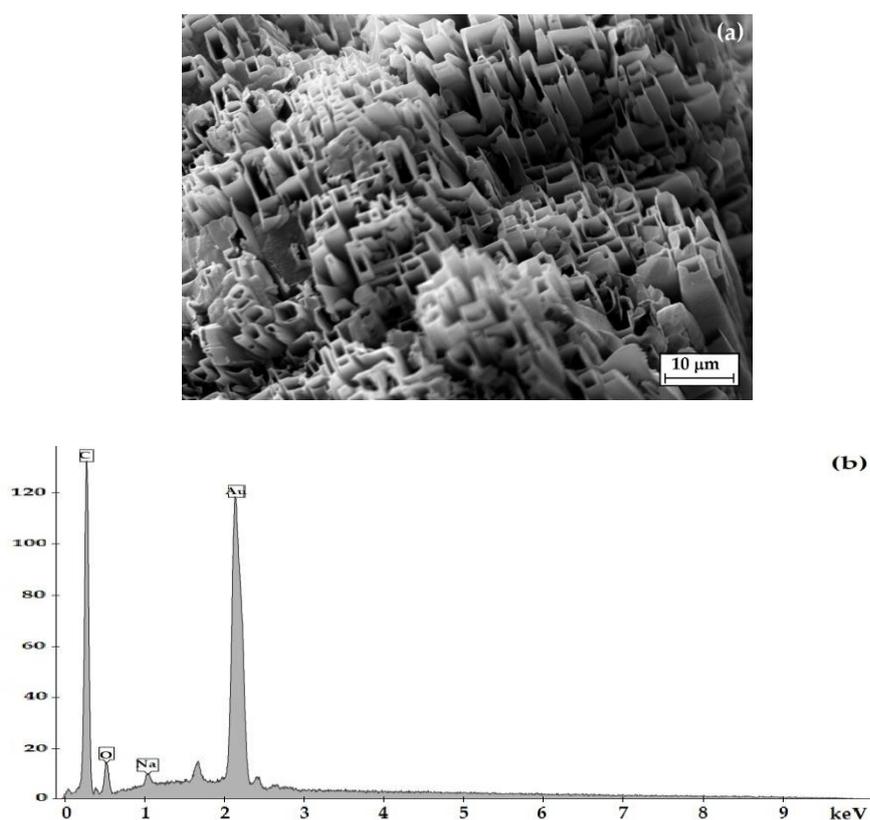


Figura 3.12. (a) Imagen SEM de la superficie de la aleación Ti-6Al-4V recubierta con PPy_{1,2} luego de 144 h de inmersión en SAM con 0,2 % NaF y pH 4. (b) Espectro EDX de (a).

3.4.5. Cronoamperometría a 0,20 V

Asimismo, se realizaron ensayos potencioestáticos dentro del intervalo de potencial de oxidación intraoral. Eisenbrandt [168] fue el primero en reportar que el potencial de óxido-reducción de saliva colectada variaba entre - 0,017 y 0,152 V. En su estudio, el potencial de la saliva se determinó con un electrodo de oro-

platino y en paralelo se midió el pH. A partir de ese momento, diversos estudios informaron distintos intervalos de potenciales [169,170]. Actualmente, es ampliamente aceptado el intervalo informado por Ewer y Greener [168], quienes reportaron que el intervalo de potencial de oxidación se encuentra comprendido entre - 0,058 y 0,212 V. Basados en la información precedente, se realizaron estudios cronoamperométricos en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 a 0,20 V . Los resultados proveen una comparación del comportamiento frente a la corrosión entre la aleación desnuda y la recubierta con PPy_{1,2} en el potencial intraoral. Las densidades de corriente registradas para ambas muestras aumentan en el inicio de la experiencia y rápidamente disminuyen hasta un valor donde se mantiene prácticamente constante (Fig. 3.13). Se puede observar que para la muestra recubierta de PPy_{1,2} la densidad de corriente se mantiene en 85 $\mu\text{A cm}^{-2}$, mientras que la aleación desnuda registra en promedio un valor de 1150 $\mu\text{A cm}^{-2}$, lo que indica que la muestra recubierta con el polímero posee mejores propiedades anticorrosivas en el potencial que se establece en el entorno intraoral.

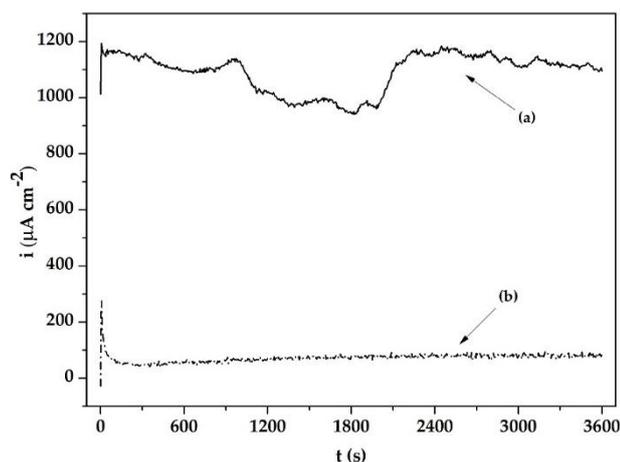


Figura 3.13. Curvas i vs. t obtenidas en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 aplicando 0,20 V durante 1 h para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda y (b) recubierta con PPy_{1,2}.

Para complementar los resultados obtenidos de las polarizaciones potencioestáticas, se observaron las superficies de los electrodos mediante SEM y

se cuantificó por ICP-AES la cantidad de iones liberados a la solución de prueba luego de esta experiencia.

En la Tabla 3.2 se puede ver que, si bien la concentración de Al no se redujo, las concentraciones de Ti y V liberado disminuyeron con la presencia del polímero en dos y un orden de magnitud, respectivamente.

Tabla 3.2. Concentración de iones liberados luego de la CA a 0,20 V.

Muestra	Ti (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)	V (mg L ⁻¹)
Ti-6Al-4V	1,060	0,074	0,025
Ti-6Al-4V/PPy _{1,2}	0,035	0,075	0,003

La Figura 3.14 muestra las superficies del electrodo desnudo y del recubierto con PPy_{1,2} luego de la polarización. La aleación desnuda presenta signos de corrosión y se puede ver que el ataque comienza en las líneas de pulido donde aparecen pequeñas picaduras y productos de corrosión (Fig. 3.14 a y b) debido al ataque de los iones F⁻ presentes en el medio. Además, se aprecian estructuras cubicas distribuidas uniformemente sobre la superficie de la aleación. Si bien este tipo de producto de corrosión se había detectado en la superficie de la aleación Ti-6Al-4V luego de una semana de inmersión en condiciones de PCA en SAM con 0,2 % NaF y pH 4, los cubos obtenidos en esta experiencia son de menor tamaño (5 μm de lado) y están presentes en menor cantidad que los observados en la Figura 3.11.

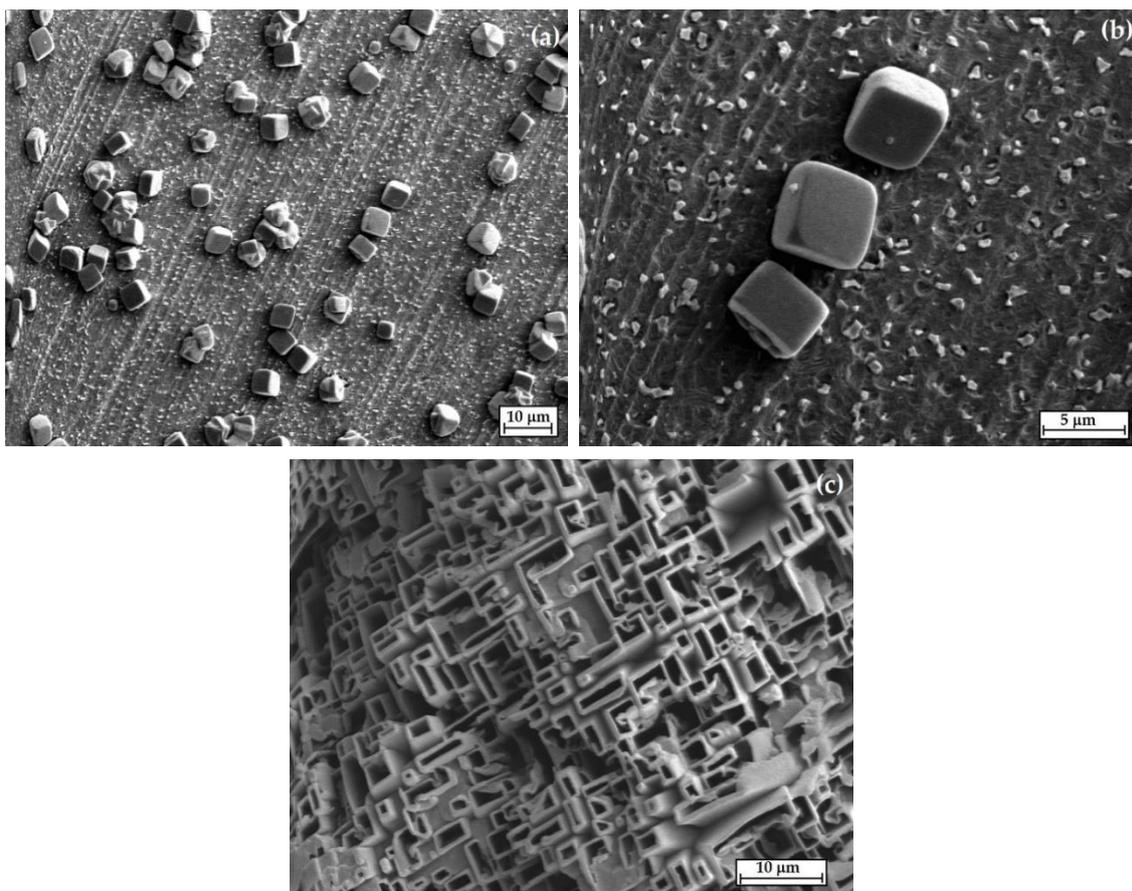


Figura 3.14. Imágenes SEM obtenidas luego de la CA a 0,20 V durante 1 h en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda a baja magnificación (1000x), (b) magnificación del área atacada (3600x) de (a) y (c) recubierta con PPy_{1,2}.

Por otro lado, los electrodos recubiertos con PPy_{1,2} permanecieron intactos. La Figura 3.14 c demuestra que los microtubos rectangulares huecos de PPy no presentan evidencia de degradación sobre sus paredes.

3.4.6. Efecto pasivante del ion salicilato

Para determinar si efectivamente existe un efecto pasivante del ion Sa para la aleación Ti-6Al-4V, se registraron curvas de polarización del sustrato desnudo en SAM con distintas concentraciones de NaSa (Fig. 3.15). Se puede observar que la presencia del ión Sa en la solución desplaza el E_{corr} hacia valores más nobles y a su vez disminuye la densidad de corriente de pasividad (i_{pas}). Por otro lado, a partir de una concentración de 0,25 M se puede observar que el pico de disolución

activa desaparece. Estos resultados muestran que el Sa presente en la matriz polimérica ciertamente contribuye en la mejora del comportamiento frente a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V.

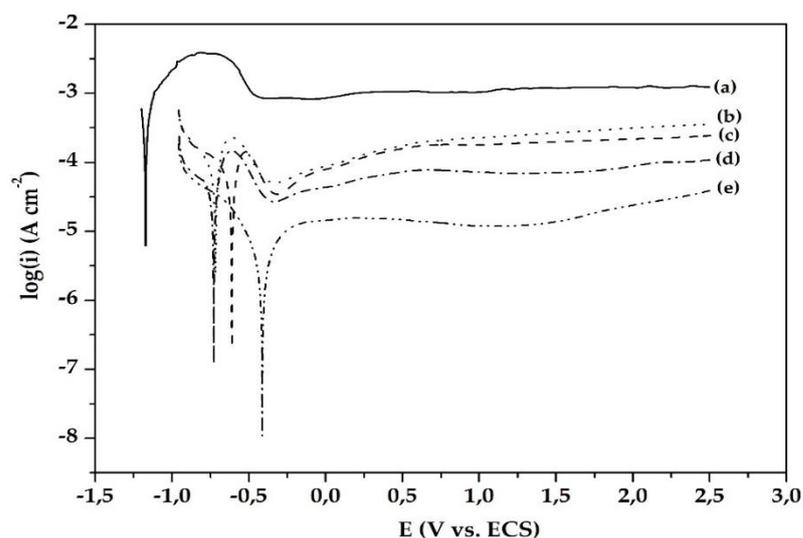


Figura 3.15. Voltametría de barrido lineal registrada para la aleación Ti-6Al-4V en SAM con 0,2 % NaF, pH 4 y (a) 0 M NaSa, (b) 0,05 M NaSa, (c) 0,10 M NaSa y (d) 0,25 M NaSa. Ei: -1,2 V – Ef: 2,5 V. vb: 1 mV s⁻¹.

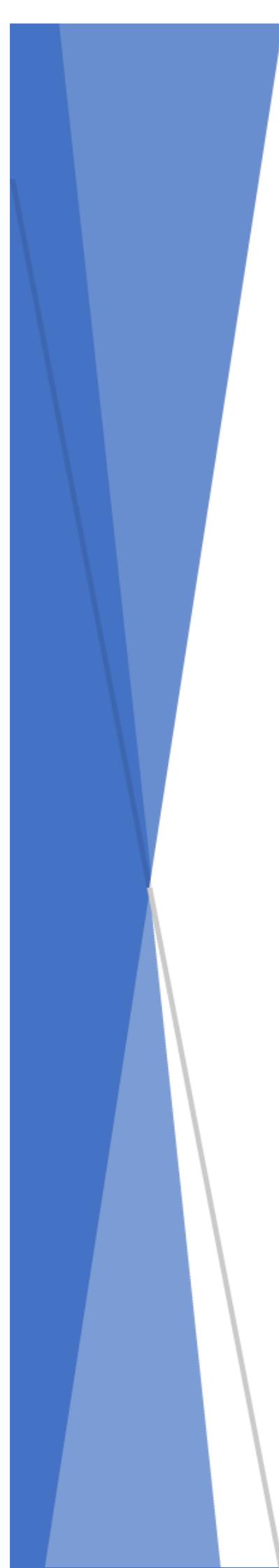
3.4.7. Mecanismo de protección del polipirrol

El conjunto de los resultados obtenidos a partir de las distintas técnicas empleadas indica un buen comportamiento anticorrosivo del recubrimiento PPy_{1,2} en el medio ácido conteniendo iones fluoruros. Este buen desempeño podría estar relacionado con la interacción galvánica formada entre la superficie metálica y el polímero que contribuye a la estabilización de la capa pasiva [171]. El mecanismo de protección galvánica considera que la película en su estado conductor puede sufrir una reacción de reducción y actuar como un eficiente oxidante. El sustrato metálico se oxida produciendo una capa de óxido pasiva en la interfaz polímero/metal. Por otra parte, el recubrimiento de PPy al reducirse libera parte de los aniones Sa inmovilizados en la matriz polimérica. Como se mencionó anteriormente, el Sa es conocido por ser inhibidor de la corrosión de

diferentes metales [172,173]. En el caso de la aleación Ti-6Al-4V también lo es (Fig. 3.15). Así, la liberación del anión también contribuye a la mejora en la protección contra la corrosión.

3.5. Conclusiones

Se logró electrosintetizar PPy microtubular sobre Ti-6Al-4V a partir de una solución de NaSa. Como se observó en las polarizaciones, el recubrimiento polimérico logró suprimir el pico de disolución activa que presentaba la aleación desnuda. Además, se obtuvo protección a tiempos largos de inmersión y no se observaron productos de corrosión sobre la superficie al finalizar la experiencia. Por otro lado, se analizó el comportamiento de la aleación dentro del intervalo de potencial de oxidación intraoral y se obtuvo una disminución en la densidad de corriente y una baja en las concentraciones de iones Ti y V liberados al medio fisiológico. Todos los resultados electroquímicos fueron consistentes con las imágenes SEM y los espectros EDX. La protección obtenida se atribuye a la acción combinada del efecto pasivante del anión Sa y la interacción galvánica establecida entre el PPy y la superficie metálica.



CAPÍTULO

IV

CAPÍTULO IV

Inmovilización de especies de zinc en una matriz de polipirrol

4.1. Introducción

A lo largo de los años, diversas investigaciones han descrito la formación del PPy modificado con metales de transición y sus óxidos [174–176], nitruros [177] y varios agentes inorgánicos con propiedades antimicrobianas [178]. Por otro lado, se ha reportado que el Sa es capaz de formar nuevos complejos con distintos iones a través de la interacción del grupo carboxilato [179,180].

Una de las fallas más importantes que pueden presentar los implantes es el desarrollo de infecciones. Las mismas poseen altas tasas de morbilidad y mortalidad, y grandes costos de hospitalización [181]. Los biofilms bacterianos han desarrollado una gran resistencia a los antibióticos lo que dificulta su erradicación [182]. Distintos agentes inorgánicos han sido estudiados como alternativas a los antibióticos. Tanto las sales simples como los complejos de cationes metálicos antibacterianos son fármacos eficaces contra un amplio espectro de patógenos. Entre ellos es posible citar al zinc, un material amigable con el medio ambiente y de baja toxicidad [183] que ha sido probado contra

diferentes microorganismos [184–186]. Se ha demostrado que las especies de Zn favorecen el proceso de cicatrización de heridas tras la implantación [187].

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para lograr la inmovilización de especies de Zn sobre una matriz microtubular de PPy y su efecto sobre los microorganismos *Candida albicans* y *Staphylococcus aureus*, considerados dentro de los patógenos más comunes que afectan el comportamiento de los biomateriales. La inmovilización de especies de Zn se obtuvo luego de probar distintos métodos, los cuales serán citados a posteriori. Todos los potenciales de este capítulo se encuentran referidos al electrodo de calomel saturado (ECS).

4.2. Modificación de la película de polipirrol con especies de zinc

4.2.1. Inmovilización de especies de zinc

Con el propósito de inmovilizar especies de Zn en la matriz microtubular de PPy se implementaron dos métodos. El método N° 1, consistió en sintetizar los recubrimientos de PPy de manera análoga al procedimiento detallado en el capítulo II para obtener PPy_{1,2}. Luego, los electrodos fueron sumergidos en una solución de ZnSO₄ (0,10 y 0,50 M) durante 24 h bajo condiciones de PCA. Una vez transcurrido el tiempo, se retiraron las muestras de la solución y se enjuagaron con agua tridestilada. Las películas formadas con el método N° 1 se identificarán en el texto como 1PPy/Zn_{0,10} y 1PPy/Zn_{0,50}. Por otro lado, en el método N° 2 las especies de Zn se incorporaron a la solución de polimerización. Para esto, se aplicó 1,2 V durante 600 s en una solución que contenía 0,50 M NaSa + 0,50 M Py + x M ZnSO₄ (x = 0,10 o 0,25). Una vez transcurrida la polarización, los electrodos se enjuagaron con agua tridestilada y se dejaron secar a temperatura ambiente. Los transientes obtenidos durante la polimerización se muestran en la Figura 4.1 y serán discutidos más adelante. Las muestras

obtenidas por el método N^o 2 se mencionarán en el texto como 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25}, respectivamente.

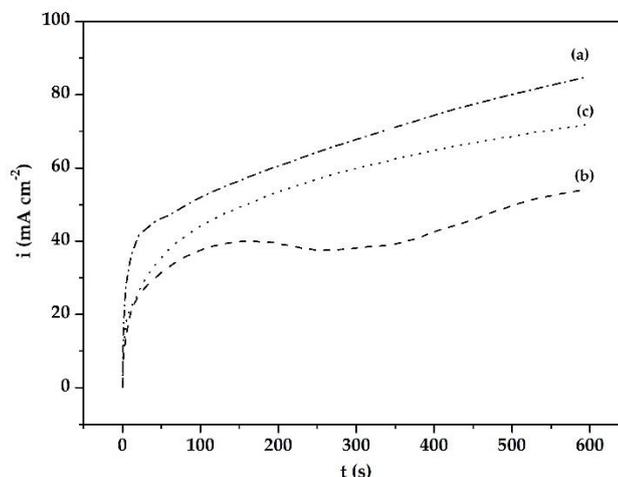


Figura 4.1. Cronoamperometrías realizadas sobre la aleación Ti-6Al-4V aplicando 1,2 V durante 600 s en 0,50 M NaSa + 0,50 M Py + x M ZnSO₄ donde (a) x = 0, (b) x = 0,10 y (c) x = 0,25.

4.2.2. Ensayos antimicrobiales

Se estudió la actividad antimicrobiana de los recubrimientos obtenidos a través de ambos métodos frente a una cepa clínica de *Candida albicans* y una cepa de *Staphylococcus aureus*.

Candida albicans es un hongo unicelular gram positivo. Dentro de la familia de hongos, es una levadura y un constituyente común del microbioma humano que coloniza de forma persistente la cavidad oral, gastrointestinal y genitourinaria [188]. Se la clasifica como un hongo oportunista porque normalmente sólo causa enfermedades en personas inmunodeprimidas o cuya flora natural se ha visto alterada. Las infecciones causadas por *C. albicans* suelen aparecer en la piel o en la membrana mucosa, siendo la cavidad oral uno de los lugares más comunes [189]. Por su parte, *S. aureus* es una bacteria gram positiva que tiene un gran impacto en la salud humana. Es una bacteria que puede

provocar una amplia gama de infecciones que incluyen desde infecciones de la piel y los tejidos blandos hasta la endocarditis [190,191].

Para determinar la capacidad antimicrobiana de los recubrimientos, se realizaron pruebas de difusión en agar que se presenta como uno de los métodos más populares para determinar la actividad antimicrobial de un agente microbiano [192]. Este método, es aplicado en materiales que son solubles y capaces de difundir en el entorno que lo rodea [193].

Con el objetivo de obtener una mejor interpretación de los resultados experimentales, los ensayos se realizaron con la aleación Ti-6Al-4V y con el electrodo recubierto con PPy_{1,2} como pruebas de control. Ninguna de las muestras presentó resultados positivos frente a *C. albicans*. En cambio, frente a *S. aureus* se obtuvo inhibición. Los halos de inhibición obtenidos en este último caso se observan en la Figura 4.2. La aleación Ti-6Al-4V no presenta propiedades bactericidas, mientras que la presencia de PPy_{1,2} produce un halo de inhibición de 14 mm de diámetro (Fig. 4.2 a). La actividad antibacteriana del PPy frente a *S. aureus* ya había sido reportada [123,158]. Diferentes autores atribuyen la capacidad bactericida del PPy a la interacción entre la carga neta positiva de las cadenas del polímero debido a la protonación de los grupos N, con la carga superficial negativa de la pared de la célula bacteriana [125–127]. Al mismo tiempo, el Sa que actúa como dopante del PPy se presenta como un agente quelante de cationes divalentes. Esto puede producir una distorsión de la carga superficial de las membranas celulares de las bacterias que dificulta la absorción de nutrientes, la adherencia y la formación de biopelículas ya que produce alteraciones tanto morfológicas como fisiológicas [194].

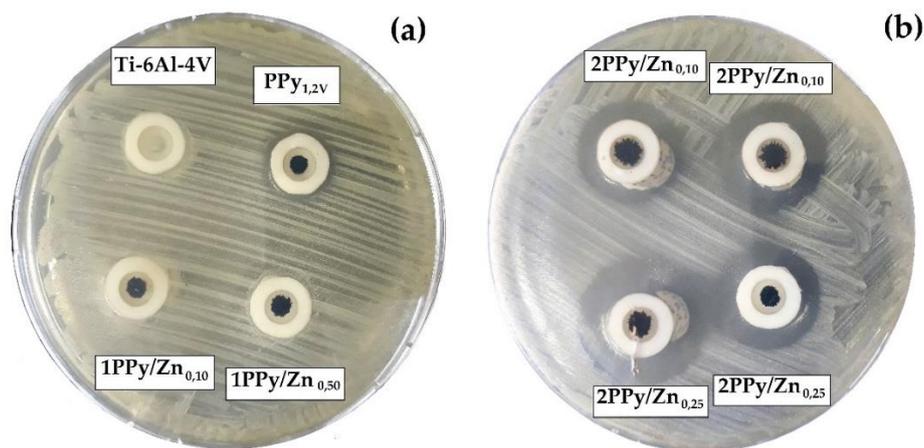


Figura 4.2. Halos de inhibición obtenidos frente a *S. aureus*: (a) placa de Petri conteniendo: Ti-6Al-4V pulido y las muestras PPy_{1,2V}, 1PPy/Zn_{0,10} y 1PPy/Zn_{0,50}, (b) placa de Petri conteniendo: muestras 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25}.

De acuerdo a los resultados negativos obtenidos para las muestras formadas por el método N° 1 (Fig. 4.2 a), se puede inferir que las especies de Zn no se incorporaron en la matriz polimérica, probablemente debido a que el mecanismo de depósito metálico a expensas de la oxidación del PPy, se ve impedido dado el potencial estándar de reducción negativo del zinc.

Por otro lado, los resultados antibacteriales obtenidos en los recubrimientos de PPy formados por el método N° 2, muestran un incremento en la capacidad inhibitoria con el aumento en la concentración de ZnSO₄ en solución. Para las muestras 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25}, se obtuvieron halos de inhibición de 22 y 26 mm de diámetro, respectivamente (Fig. 4.2 b). Por lo tanto, de acuerdo a la capacidad antibacterial de los recubrimientos, se pueden ordenar de la siguiente manera: PPy_{1,2} < 2PPy/Zn_{0,10} < 2PPy/Zn_{0,25}.

Diversas publicaciones indican el efecto inhibitor del zinc contra distintas bacterias [184–186]. Uno de los mecanismos antimicrobianos propuestos sostiene que la capacidad bactericida del zinc podría atribuirse a la interferencia de los iones Zn²⁺ con los sistemas enzimáticos de las bacterias al desplazar a los iones de magnesio, que son cruciales para las actividades enzimáticas bacterianas [195].

La interacción del Zn^{2+} con la superficie celular se atribuye a la carga positiva del compuesto de zinc y a la carga negativa general de la membrana bacteriana [196]. Estas cargas opuestas se atraen creando fuerzas electrostáticas, lo que da lugar a un fuerte enlace iónico entre el zinc y la superficie bacteriana. Adicionalmente, una vez que el Zn^{2+} se une a la membrana bacteriana, puede provocar un aumento de la permeabilidad de la misma, lo que resulta en una mayor probabilidad de que los iones metálicos entren en la célula, rompiendo así la integridad de la membrana celular y provocando la muerte celular [197].

De acuerdo a los resultados antibacteriales obtenidos frente a *S. aureus*, se continuó el estudio solo empleando el recubrimiento obtenido por el método N° 2.

4.2.3. Caracterización de las superficies

Los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados por SEM. Las imágenes obtenidas para las muestras 2PPy/ $Zn_{0,10}$ y 2PPy/ $Zn_{0,25}$ se pueden observar en la Figura 4.3 a y b, respectivamente. En el capítulo II, se obtuvo PPy con estructuras microtubulares huecas a partir de una solución de Sa (Fig. 3.5 y 3.6), pero la incorporación de $ZnSO_4$ a la solución de polimerización produce una estructura microtubular bastante distorsionada. Se observa que los microtubos no poseen forma rectangular y que sobre ellos se formaron depósitos irregulares.

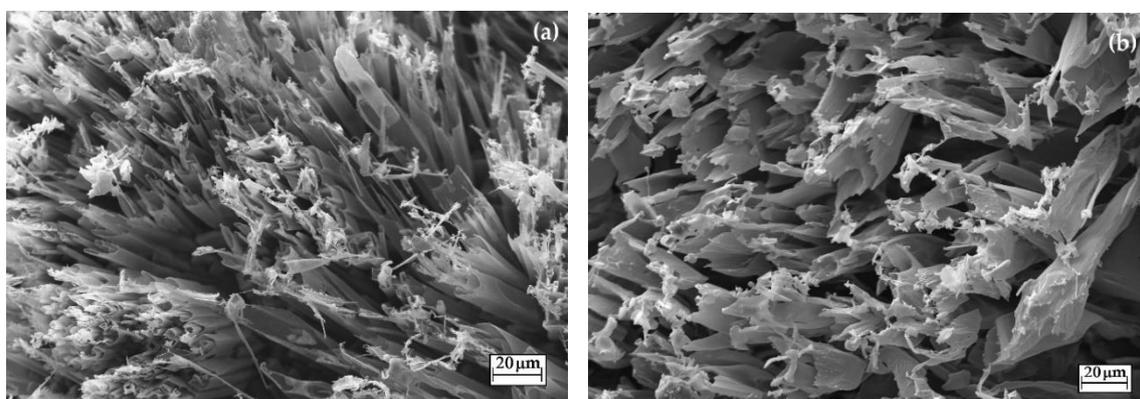


Figura 4.3. Micrografías obtenidas para las muestras 2PPy/ $Zn_{0,10}$ y 2PPy/ $Zn_{0,25}$.

Los depósitos formados podrían ser precipitados de salicilato de zinc ($\text{Zn}(\text{Sa})_2$). Para determinar la viabilidad de la formación de $\text{Zn}(\text{Sa})_2$ se prepararon volúmenes iguales de soluciones 2 M NaSa y 1 M ZnSO_4 . Al mezclar las dos soluciones se comenzó a observar la formación de un precipitado. Por otro lado, se estimó la solubilidad del $\text{Zn}(\text{Sa})_2$: se necesitaron 400 partes de disolvente (agua tridestilada) para disolver 1 parte de soluto. Entonces, el $\text{Zn}(\text{Sa})_2$ puede clasificarse como un compuesto poco soluble, ya que su solubilidad se encuentra dentro del rango 100 - 1000 partes de disolvente por parte de soluto [198]. Por lo mencionado anteriormente, la formación de los depósitos en la parte superior de los microtubos de PPy podría atribuirse a la precipitación del $\text{Zn}(\text{Sa})_2$ durante el proceso de electropolimerización.

La presencia de ZnSO_4 en la solución de polimerización produce la precipitación de ZnSa_2 en simultaneo con la formación de cristales de H₂SA, lo que alteraría el crecimiento normal de los microtubos rectangulares huecos de PPy.

Las superficies obtenidas se analizaron mediante mapeo elemental por EDX. Los espectros confirman la presencia de especies de Zn (Fig. 4.4) y se observa una distribución homogénea a lo largo de toda la superficie.

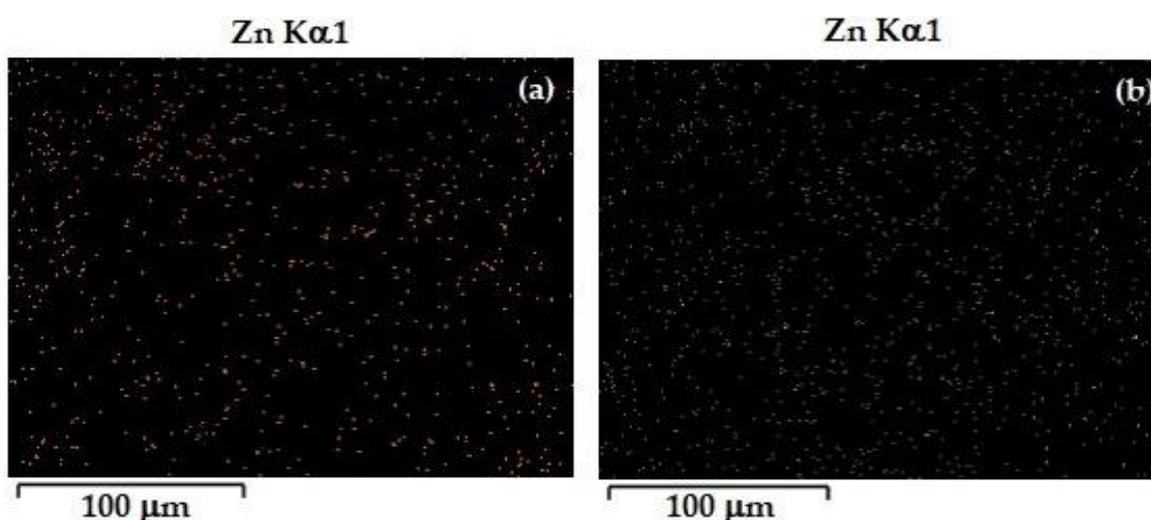


Figura 4.4. Mapeo elemental realizado por EDX de Zn $K\alpha$ para las muestras (a)

2PPy/ $\text{Zn}_{0,10}$ y (b) 2PPy/ $\text{Zn}_{0,25}$.

La composición química de los recubrimientos PPy/Zn que se obtuvieron a través del mapeo elemental por EDX (en % p/p) se puede observar en la Tabla 4.1. La concentración de Zn en ambos recubrimientos resulta similar.

Tabla 4.1 Composición química de la superficie caracterizada mediante mapeo elemental por EDX (% p/p).

Muestra	C	O	S	Zn	Na	N
2PPy/Zn _{0,10}	37,12	35,71	8,37	4,03	2,39	12,37
2PPy/Zn _{0,25}	54,20	32,09	4,55	3,99	2,21	2,97

Para caracterizar la estructura del recubrimiento con especies de Zn, se decidió analizar una de las muestras mediante la técnica de FTIR. Debido a que la técnica admite únicamente polvos, la película 2PPy/Zn_{0,25} se quitó cuidadosamente de la superficie metálica, se recolectó y posteriormente se molió el material obtenido junto con KBr (transparente a IR) para formar una pastilla por prensado para caracterizar la muestra. El espectro obtenido se observa en la Figura 4.5.

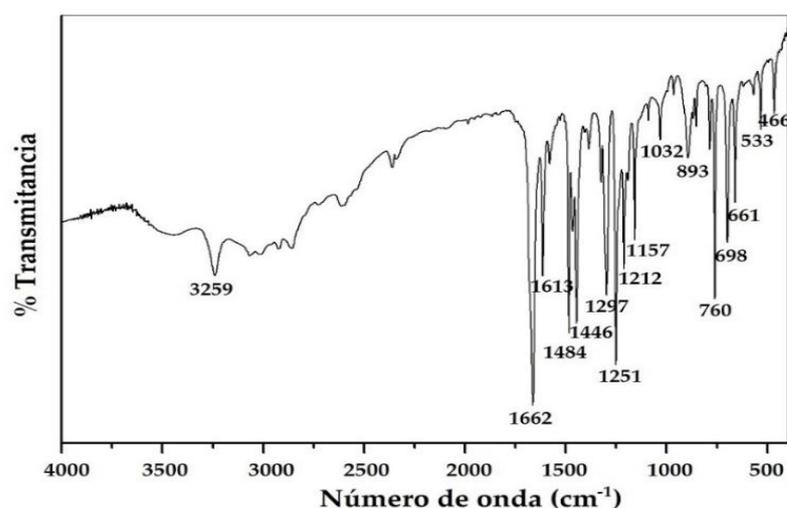


Figura 4.5. Espectro FTIR (KBr) obtenido para la muestra 2PPy/Zn_{0,25}.

La asignación de las bandas (Tabla 4.2) se realizó considerando estudios vibracionales previos del PPy y del Sa. En el espectro resalta la fuerte absorción de las bandas de HSa [199] cristalizado dentro de las paredes de las estructuras de PPy. Las bandas correspondientes al Sa aparecen en números de onda muy similares que los que se reportaron para el recubrimiento de PPy formado en NaSa [151]. No se observan diferencias entre los espectros de PPy/Zn y el PPy.

Tabla 4.2. Asignación de bandas del espectro FTIR para la muestra 2PPy/Zn_{0,25}.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Asignación*
3239	v(OH)
1662	v(CO)
1446	v(CC)
1325	v(C(OH))
1297	v(CC)
1251	v(C-OH) ⁺
	v(C-COOH)
	v(C-COOH)
1032	δ(CH)
760	γ(CH)
698	δ(CCC)

* v: estiramiento, δ: flexión en el plano, γ: flexión fuera del plano

Por último, se midió la fuerza de adherencia existente entre los recubrimientos y la aleación Ti-6Al-4V. Las fuerzas promedio para las muestras 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25} fueron de 34,38 y 32,80 N, respectivamente. Al compararlas con la obtenida para PPy_{1,2} se observa una disminución, pero al cotejarla con la fuerza de adherencia del PPy microtubular dopado con Sa sobre otros materiales [124] se puede concluir que los valores obtenidos son mayores.

4.2.4. Evaluación de la protección frente a la corrosión

Luego de incorporar especies de Zn en el recubrimiento, se evaluó la protección de las nuevas películas en SAM con 0,2 NaF % y pH 4 a temperatura ambiente y se determinó cómo afecta la presencia de las nuevas especies al comportamiento corrosivo.

4.2.4.1. Polarización de Tafel

Se registraron las curvas de polarización de Tafel para ambas muestras recubiertas con PPy/Zn y se compararon con las medidas registradas para el electrodo desnudo y el recubierto con PPy sin modificar. En un principio, se registró el PCA durante 1 h (Fig. 4.6). El valor obtenido para la aleación recubierta con PPy/Zn es más positivo con respecto al registrado para la muestra recubierta solo con PPy. A su vez, no se aprecian diferencias significativas entre las distintas concentraciones empleadas de ZnSO₄ ya que al finalizar la experiencia las muestras 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25} registraron un PCA de 0,145 y 0,156 V, respectivamente. Las curvas de Tafel (Fig. 4.7) muestran un aumento en la i_{corr} para las muestras modificadas con PPy/Zn respecto a la aleación desnuda. En el caso de 2PPy/Zn_{0,10} la i_{corr} registrada fue 5 veces mayor que la correspondiente al sustrato desnudo y la muestra 2PPy/Zn_{0,25} registró una i_{corr} 7 veces mayor respecto al sustrato desnudo. Los parámetros calculados se presentan en la Tabla 4.2. La disminución en la protección anticorrosiva podría deberse a la presencia de SO₄²⁻ en el recubrimiento. Se ha demostrado que sobre otras aleaciones de Ti, el anión no provoca un desplazamiento positivo del E_{corr} de la aleación desnuda [178]. Esto podría explicar la reducción en la protección frente a la corrosión de las muestras recubierta por PPy/Zn en comparación con PPy. Como se mencionó anteriormente, cuando el PPy se sintetiza a partir de una solución que contiene NaSa y SO₄²⁻, parte del polímero se encuentra dopado con SO₄²⁻. Este ion no aporta ningún beneficio a la protección contra la corrosión de la aleación

subyacente. Por otro lado, cabe destacar que el aumento en la i_{corr} de las muestras puede deberse también a la interacción galvánica existente entre el polímero y el sustrato como se mencionó en la sección 3.4.1. No obstante, es preciso señalar que la presencia de especies de Zn mejora notablemente las propiedades antibacterianas del recubrimiento.

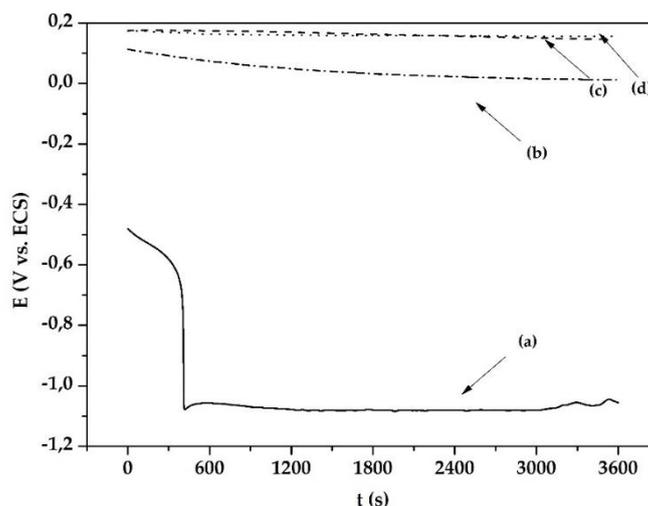


Figura 4.6. Registro del PCA en función del tiempo en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda, y recubierta con (b) PPy_{1,2}, (c) 2PPy/Zn_{0,10} y (d) 2PPy/Zn_{0,25}.

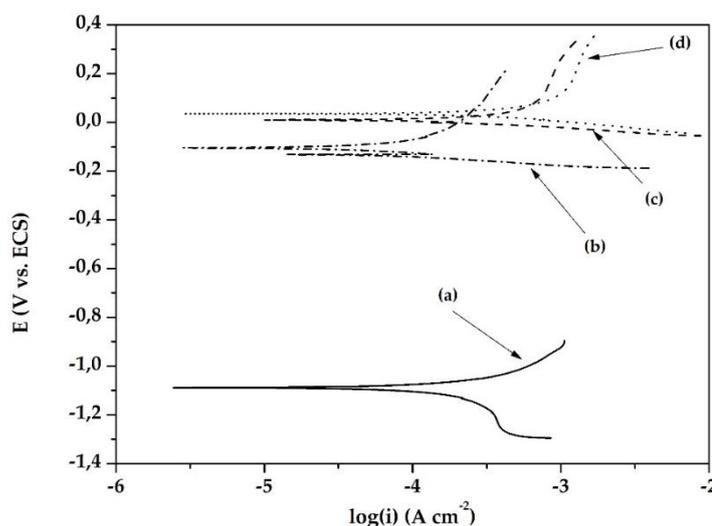


Figura 4.7. Polarización de Tafel obtenida en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda, y recubierta con (b) PPy_{1,2}, (c) 2PPy/Zn_{0,10} y (d) 2PPy/Zn_{0,25}. v_b : 1 mV s⁻¹.

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos a partir de las extrapolaciones de Tafel.

Muestra	E_{corr} (V vs. ECS)	i_{corr} (mA cm⁻²)	b_a (V dec⁻¹)	b_c (V dec⁻¹)
Ti-6Al-4V	- 1,085	0,239	0,194	0,004
Ti-6Al-4V/ PPy _{1,2}	- 0,132	0,134	0,541	0,103
Ti-6Al-4V /2PPy/Zn _{0,10}	0,019	0,643	1,325	0,008
Ti-6Al-4V/ 2PPy/Zn _{0,25}	0,010	0,986	1,443	0,009

4.2.4.2. Voltametría de barrido lineal

A su vez, se registró la voltametría de barrido lineal de la aleación recubierta con 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25}, entre - 1,5 y 2,5 V (Fig. 4.8). Los comportamientos de las muestras recubiertas con PPy y modificadas con especies de Zn son intermedios entre los correspondientes a la aleación desnuda y la recubierta sólo con PPy. Si bien los recubrimientos 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25} registran un corrimiento positivo en el E_{corr} respecto de la aleación Ti-6Al-4V desnuda, estos no resultan ser superior a los valores registrados para la muestra recubierta de PPy_{1,2}. Cabe mencionar que el pico de disolución activa que presenta la aleación desnuda, no se observa en las muestras recubiertas con PPy/Zn. Todo lo mencionado anteriormente sugiere que los recubrimientos tienen un efecto tipo barrera frente al medio corrosivo. Los picos anódicos observados a potenciales más positivos se asocian con la oxidación y sobreoxidación de la película de PPy [166].

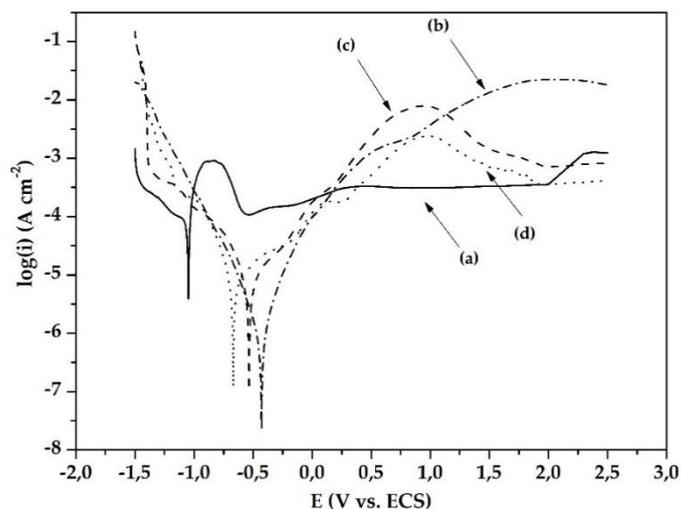


Figura 4.8. Voltametría de barrido lineal realizada en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda, y recubierta con (b) PPy_{1,2}, (c) 2PPy/Zn_{0,10} y (d) 2PPy/Zn_{0,25}. E_i: -1,5 V – E_f: 2,5 V. v_b: 1 mV s⁻¹.

4.2.4.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Se sometió a las muestras electropolimerizadas con PPy/Zn a estudios de EIS y se las comparó con la muestra solo recubierta con PPy_{1,2}. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.9.

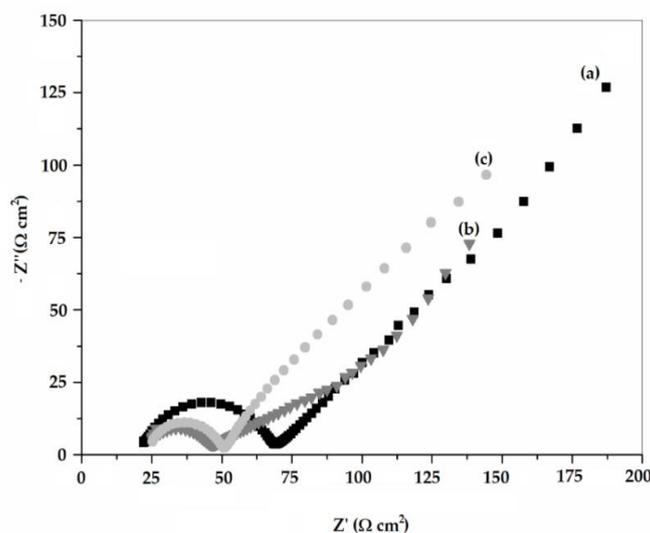


Figura 4.9. Diagrama de Nyquist para la aleación Ti-6Al-4V recubierta con (a) PPy_{1,2}, (b) 2PPy/Zn_{0,10} y (c) 2PPy/Zn_{0,25} sumergida en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 durante 1 h.

Se observa que la adición de especies de Zn no altera el comportamiento en la solución de SAM con 0,2 % NaF y pH 4 ya que tanto 2PPy/Zn_{0,10}, como 2PPy/Zn_{0,25} presentan un semicírculo capacitivo a altas frecuencias y una impedancia de Warburg semi-infinita a bajas y medias frecuencias. Si bien, el módulo de la impedancia es menor para las muestras modificadas con PPy/Zn que para las recubiertas con PPy_{1,2}, los valores son mayores que los registrados para la muestra desnuda. Además, al no presentar ningún bucle inductivo, se puede decir que la adición de especies de Zn a la matriz polimérica no impide la protección frente a la corrosión del sustrato.

4.2.4.4. Cronoamperometrías dentro del intervalo de potencial intraoral de oxidación

Se realizaron cronoamperometrías en el intervalo de potencial intraoral de oxidación, seleccionando un valor de 0,20 V. Los ensayos tuvieron una duración de 1 h y los resultados se pueden observar en la Figura 4.10.

Los resultados proporcionan una comparación del comportamiento corrosivo entre el electrodo desnudo, el recubierto con PPy_{1,2} y los que fueron modificados con PPy/Zn. Las i_{pas} registradas fueron 1150, 85, 65 y 35 $\mu\text{A cm}^{-2}$ para Ti-6Al-4V desnudo, recubierto con PPy_{1,2}, 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25}, respectivamente. Estos resultados muestran que la presencia de Zn no produce un deterioro en la protección que ya era provista por el polímero en el potencial de oxidación intraoral, sino que disminuye aún más la densidad de corriente registrada, siendo la corriente más baja la registrada para la muestra 2PPy/Zn_{0,25}.

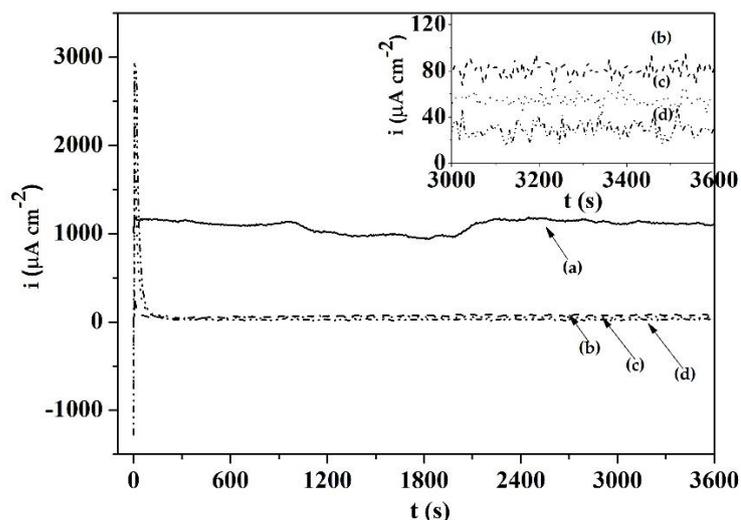


Figura 4.10. Cronoamperometrías realizadas a 0,2 V en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 durante 1 h para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda, y recubierta con (b) PPy_{1,2}, (c) 2PPy/Zn_{0,10} y (d) 2PPy/Zn_{0,25}. Se incluye un inserto para todos los recubrimientos de la aleación Ti-6Al-4V en el periodo comprendido entre 3000 y 3600 s.

Asimismo, se utilizó la técnica de ICP-AES para cuantificar las concentraciones de Ti, Al, V y Zn que se liberaron durante la experiencia. La Tabla 4.3 muestra que la concentración de Ti se reduce por la presencia del PPy/Zn y que, a pesar de que se detectaron bajas concentraciones de Al y V para la aleación desnuda, la concentración de V se reduce aún más con la presencia de los recubrimientos. Por otro lado, se puede ver que el electrodo recubierto con 2PPy/Zn_{0,25} liberó una mayor cantidad de Zn²⁺ que 2PPy/Zn_{0,10}. Este hecho, sumado a la mayor capacidad antibacterial que se obtuvo por el método de Kirby-Bauer, sugieren que se inmovilizó una mayor cantidad de Zn²⁺ en este tipo de recubrimiento. Si bien los resultados del mapeo por EDX indicaban que ambas películas, 2PPy/Zn_{0,10} and 2PPy/Zn_{0,25}, contenían un 4 % p/p de Zn, se debe tener en cuenta el carácter semicuantitativo del análisis y que la técnica resulta muy precisa para los elementos ligeros que constituyen el polímero como el C, N, O.

Tabla 4.3. Concentración de iones liberados luego de la CA a 0,20 V.

Muestra	Ti (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)	V (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
Ti-6Al-4V	1,060	0,074	0,025	-
Ti-6Al-4V/2PPy/Zn _{0,10}	0,135	0,060	0,005	0,095
Ti-6Al-4V/2PPy/Zn _{0,25}	0,135	0,060	0,005	0,133

La Figura 4.11 exhibe las superficies de las películas 2PPy/Zn_{0,10} y 2PPy/Zn_{0,25} luego de las cronoamperometrias realizadas en SAM con 0,2 % NaF y pH 4. Se puede observar que ambas superficies preservan una gran cantidad de los depósitos de Zn(Sa)₂, aún luego de la experiencia y que no se observan los productos de corrosión cúbicos típicos de la corrosión de la aleación en SAM.

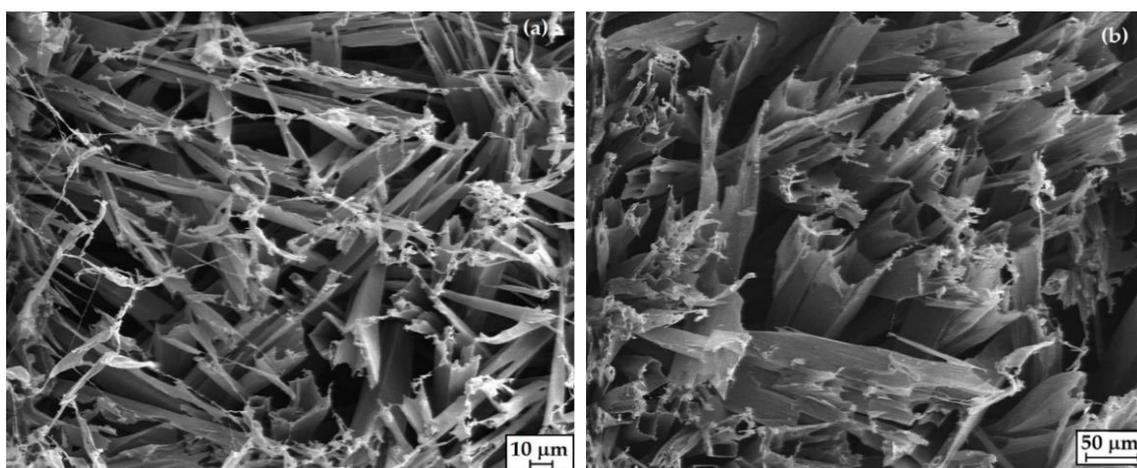


Figura 4.11. Imágenes SEM obtenidas luego de la CA a 0,20 V durante 1 h en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V recubierta con: (a) 2PPy/Zn_{0,10} y (b) 2PPy/Zn_{0,25}.

4.2.4.5. Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados

La última experiencia electroquímica que se realizó fue el seguimiento de PCA durante 144 h (Fig. 4.12). Se puede observar que durante las primeras 30 h de inmersión, las muestras recubiertas tanto 2PPy/Zn_{0,10} como 2PPy/Zn_{0,25} se mantuvieron en valores más positivos que el resto de las muestras estudiadas.

Luego de ese período, los electrodos modificados con PPy/Zn establecieron un potencial comprendido entre la aleación desnuda y la recubierto con PPy_{1,2}, finalizando la experiencia con valores muy similares.

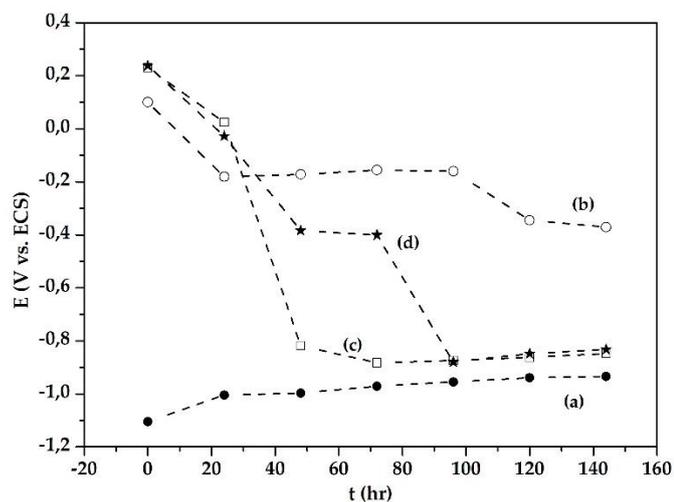


Figura 4.12. Registro de PCA durante 144 h en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda, y recubierta con (b) PPy_{1,2}, (c) 2PPy/Zn_{0,10} y (d) 2PPy/Zn_{0,25}.

Las imágenes SEM obtenidas para los electrodos recubiertos con PPy/Zn luego de esta experiencia (Fig. 4.13) muestran que la matriz polimérica permanece intacta luego de la inmersión, aunque los depósitos de Zn(Sa)₂ que inicialmente estaban presentes se disolvieron en la solución de SAM.

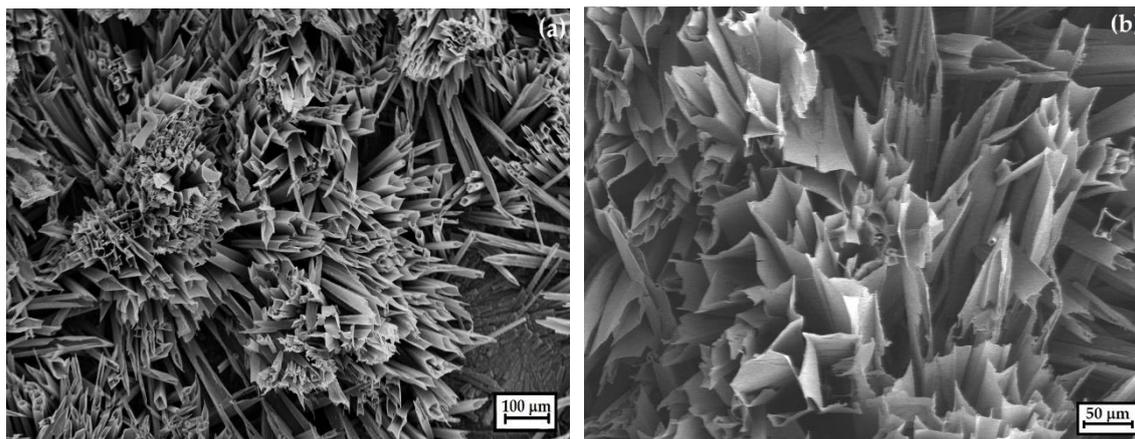


Figura 4.13. Imágenes SEM obtenidas luego de inmersión en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 durante 144 h para las muestras: (a) 2PPy/Zn_{0,10} y (b) 2PPy/Zn_{0,25}.

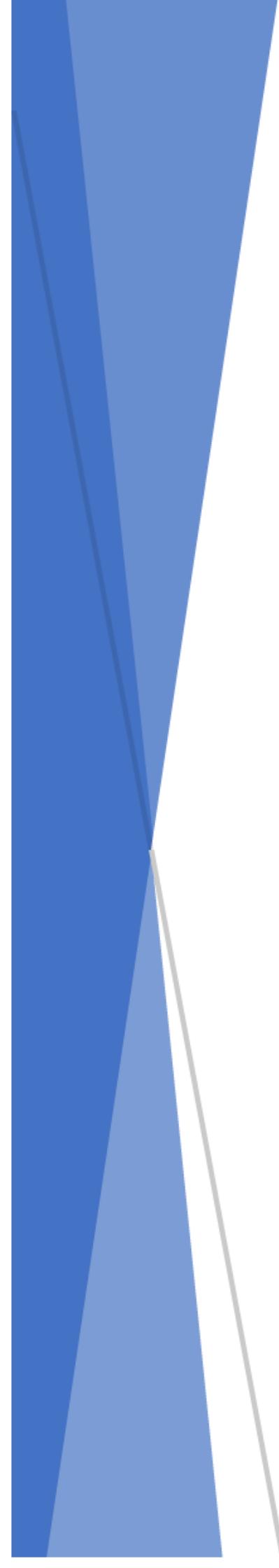
4.3. Conclusiones

Se logró la inmovilización electroquímica de especies Zn sobre una matriz microtubular de PPy. Los resultados obtenidos demuestran que las películas compuestas por PPy y Zn, fueron capaces de proteger a la aleación del ataque de los iones fluoruros en saliva acidificada.

Los estudios cronoamperométricos realizados a 0,20 V demostraron que la película formada a partir de una solución 0,25 M de ZnSO₄ que contiene al monómero del PPy registró la i_{pas} más baja. La adición de especies de Zn a la matriz polimérica no causó un descenso significativo en la protección frente a la corrosión, sino que los recubrimientos PPy/Zn fueron capaces de establecer un potencial mucho más noble que el registrado para la aleación desnudo durante las 144 h que duró el ensayo.

Las películas formadas presentaron propiedades antibacteriales frente a la bacteria *Staphilococcus aureus* pero no frente a la levadura *Candida albicans*.

Respecto a las medidas de impedancia electroquímica, no se observa una mejora para las muestras recubiertas con PPy/Zn respecto de PPy sin modificar. Esto se puede atribuir al incremento de la velocidad de reacción del proceso redox del polímero debido a la estructura menos compacta que presenta la matriz polimérica sintetizada en presencia de iones Zn²⁺.



CAPÍTULO

V

CAPÍTULO V

Anodizado de la aleación Ti-6Al-4V en presencia de iones inorgánicos inhibidores de la corrosión

5.1. Introducción

El proceso de anodizado es una técnica de modificación superficial que se emplea para alterar el espesor, la composición y morfología de la capa de óxido de metales y sus aleaciones [200,201]. Es un método económico, simple y de un solo paso que consiste en aplicar un voltaje o corriente constante entre el ET y el CE dentro de una celda electroquímica.

Particularmente para el Ti y sus aleaciones, este procedimiento provoca que los átomos metálicos se oxiden a iones Ti^{4+} que luego se combinan con

aniones óxido presentes en el electrolito para formar la nueva capa de óxido que crece progresivamente [202,203].

Investigaciones previas reportaron que determinados iones inorgánicos son capaces de pasivar la superficie del titanio en soluciones de ácido sulfúrico y clorhídrico [204,205]. También se reportan casos de protección en ambientes fisiológicos simulados [88,206].

En este capítulo se muestran los resultados de la anodización sobre la aleación Ti-6Al-4V en tres soluciones diferentes que contienen iones conocidos por ser inhibidores de la corrosión. Se presenta también la caracterización de los electrodos modificados y su comportamiento frente a la corrosión en solución Ringer. Todos los valores de potenciales de este capítulo se encuentran referidos al ECS.

5.2. Proceso de anodizado

5.2.1. Anodizado en solución de molibdato de sodio

5.2.1.1. Variación de la densidad de corriente aplicada y pH de la solución

Antes de ser sometidos al tratamiento, los ET se pulieron de forma mecánica con papel de lija esmeril al agua hasta un acabado de grano 1000 y se enjuagaron reiteradas veces con agua tridestilada. Luego se introdujeron inmediatamente a la celda electroquímica.

En un principio, y basados en resultados publicados por el grupo para el Nitinol [206], se anodizó de manera potenciostática en una solución 0,50 M de molibdato de sodio (Na_2MoO_4), el cual es un conocido inhibidor de la corrosión de distintos materiales metálicos. En este y todos los casos se empleó un electrodo de disco rotante con un controlador de velocidad de rotación para evitar la acumulación de burbujas sobre la superficie del electrodo debido a la reacción de desprendimiento de O_2 que ocurre en simultáneo con el crecimiento del óxido. La velocidad de rotación utilizada en todos los casos fue de 500 rpm. Los

potenciales aplicados fueron 1; 1,5 y 2 V durante 1 h, respectivamente. Bajo estas condiciones no fue posible obtener el crecimiento de un nuevo óxido. Luego de una búsqueda bibliográfica exhaustiva se llegó a la conclusión que el anodizado a bajos potenciales no era posible sobre Ti-6Al-4V debido a que el comportamiento de este material se encuentra dentro de la categoría de metales válvula.

Debido al límite propio en los valores de potencial que pueden ser aplicados con los equipos disponibles en nuestro laboratorio, se decidió realizar los anodizados en modo galvanostático, utilizando una solución 0,50 M Na_2MoO_4 cuyo valor de pH se ajustó a 12 y luego a 2, empleando soluciones de NaOH y H_3PO_4 , respectivamente. Los valores de densidad de corriente ensayados fueron 0,36 y 0,71 mA cm^{-2} ya que eran los valores mínimos que permitían obtener una cobertura total de la superficie. Los transientes obtenidos se observan en las Figuras 5.1 y 5.2, respectivamente.

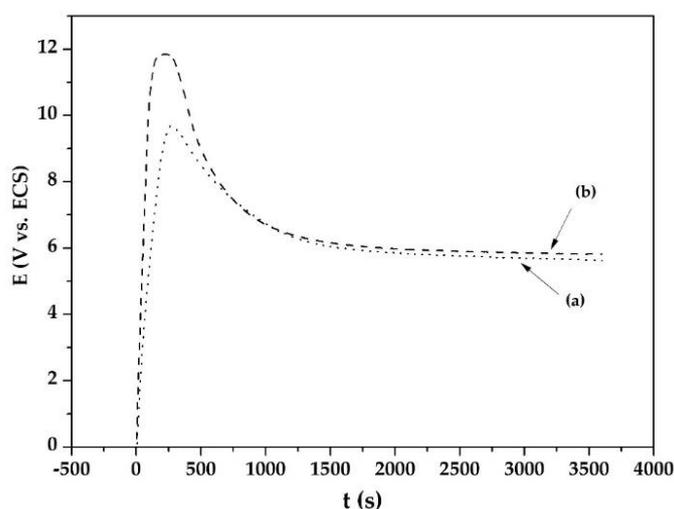


Figura 5.1. Anodizado de la aleación Ti-6Al-4V en solución 0,50 M Na_2MoO_4 de pH 12 aplicando (a) 0,36 mA cm^{-2} y (b) 0,71 mA cm^{-2} .

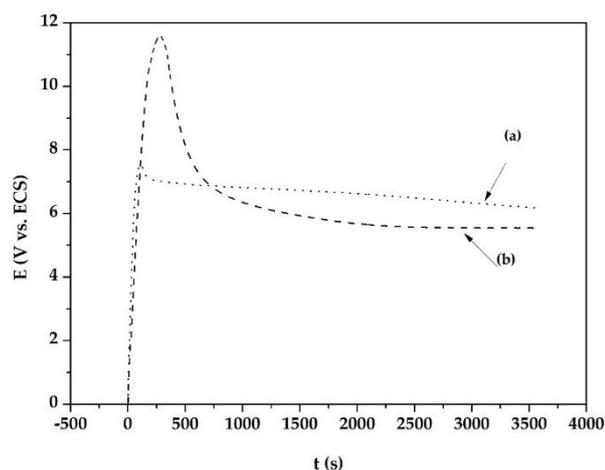


Figura 5.2. Anodizado de la aleación Ti-6Al-4V en solución 0,50 M Na_2MoO_4 de pH 2 aplicando (a) $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ y (b) $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$.

El aumento inicial en el potencial se atribuye al crecimiento del óxido barrera, y la pendiente de la curva indica la velocidad de formación de la película. Cuanto mayor es la pendiente, más alta es la velocidad de formación del óxido. Se puede observar que a mayor densidad de corriente, más rápida es la formación del óxido barrera. Luego de alcanzar el máximo, se observa un decrecimiento en el valor de potencial que se corresponde con la pérdida de espesor como consecuencia de la nucleación de poros. Finalmente, en la región de estado estacionario, la película anódica aumenta su espesor uniformemente con el tiempo. Luego del tratamiento en la solución alcalina, se observó que la superficie de todos los electrodos presentaba un color dorado metálico. La coloración observada en la superficie se debe a la interferencia entre la luz y la capa de óxido. Distintos estudios demostraron que estos colores dependen del espesor del óxido formado [3,10]. Los electrodos sometidos a anodizado a $0,36$ y $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ en solución $0,50 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ de pH 12 se nombrarán en el texto como Ti-6Al-4V_{0,36,pH12} y Ti-6Al-4V_{0,71,pH12}, respectivamente.

Durante los anodizados en medio ácido se observó la formación de una sustancia color azul que se producía sobre la superficie del electrodo y

precipitaba en el fondo de la celda electroquímica (Fig. 5.3). Esto se debe a que, en medio ácido, el molibdeno puede oxidarse dando lugar a especies que forman una solución de azul de molibdeno donde el Mo tiene una valencia que varía entre V y VI y el anión $\text{Mo}_6\text{O}_2^{16-}$ se puede convertir en la especie dominante [207]. Las muestras anodizadas en medio ácido a 0,36 y 0,71 mA cm^{-2} también presentaron un color dorado en la superficie. Las mismas se nombrarán en el texto como Ti-6Al-4V_{0,36,pH2} y Ti-6Al-4V_{0,71,pH2}, respectivamente.



Fig. 5.3. Precipitación de especies poliméricas de Mo.

5.2.1.1.1. Evaluación del comportamiento corrosivo

Se evaluó el comportamiento de los óxidos formados en solución Ringer a temperatura ambiente mediante distintas técnicas electroquímicas.

Se realizaron las polarizaciones de Tafel para las muestras anodizadas y se compararon con la aleación desnuda. Previamente, se midió el PCA durante 1 h para verificar la estabilidad del sistema y establecer el valor a partir del cual polarizar $\pm 0,2$ V respecto de dicho potencial.

La Figura 5.4 muestra que todos los electrodos anodizados registraron un potencial más positivo que la muestra desnuda, siendo la sintetizada a una densidad de corriente de 0,71 mA cm^{-2} en solución 0,50 M Na_2MoO_4 de pH 12 la que finalizó la experiencia con el valor más noble (0,509 V). El gráfico sugiere que

las muestras anodizadas en solución de pH alcalino tendrían un mejor desempeño en solución Ringer.

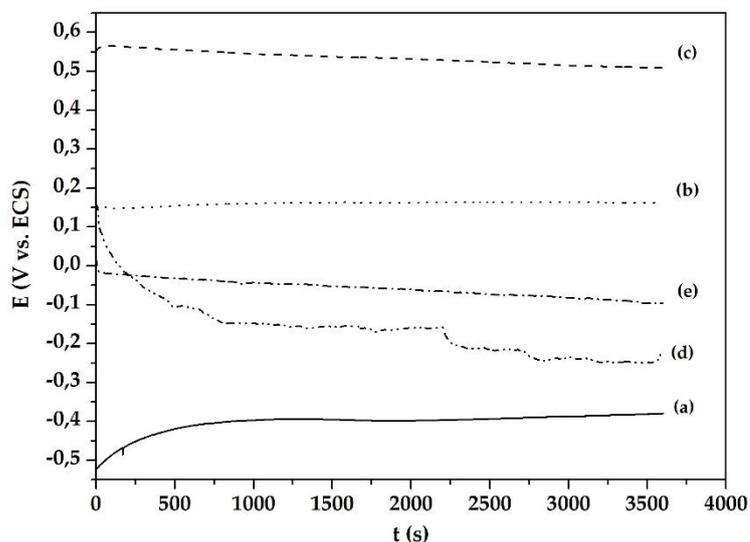


Figura 5.4. Registro de PCA en función del tiempo obtenido en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda, anodizada a (b) $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 12), (c) $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 12), (d) $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 2) y (e) $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 2).

Por su parte, las curvas de polarización de Tafel (Fig. 5.5) siguieron las tendencias registradas en el PCA. Los parámetros obtenidos de las curvas se presentan en la Tabla 5.1. Se observa que las muestras formadas en solución ácida poseen i_{corr} mayores a las registradas para la aleación desnuda, mientras que las muestras anodizadas en solución alcalina presentan valores mayores respecto al sustrato desnudo.

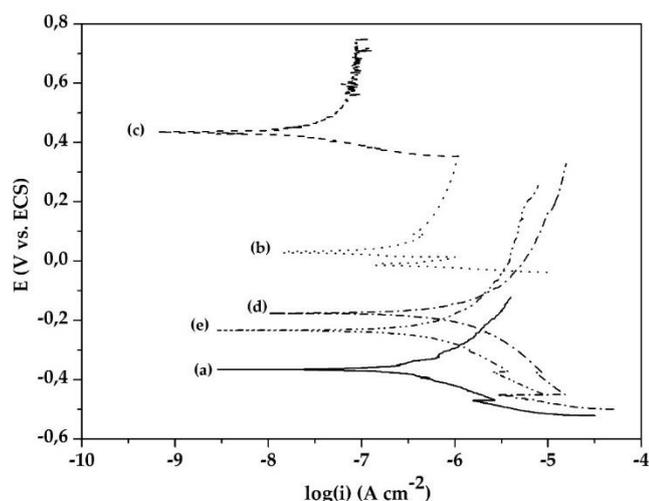


Figura 5.5. Polarización de Tafel obtenida en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda, anodizada a (b) $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 12), (c) $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 12), (d) $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 2) y (e) $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 2). υ_b : 1 mV s^{-1} .

Tabla 5.1. Parámetros obtenidos a partir de las extrapolaciones de Tafel.

Muestra	E_{corr} (V vs. ECS)	i_{corr} (mA cm^{-2})	b_a (V dec^{-1})	b_c (V dec^{-1})
Ti-6Al-4V	- 0,36	478	1,12	0,78
Ti-6Al-4V $_{0,36,\text{pH}12}$	0,02	367	1,89	0,15
Ti-6Al-4V $_{0,71,\text{pH}12}$	0,41	7,5	∞	0,23
Ti-6Al-4V $_{0,36,\text{pH}2}$	- 0,20	2238	1,50	0,87
Ti-6Al-4V $_{0,71,\text{pH}2}$	- 0,26	871	1,23	0,55

Para comparar el comportamiento de los anodizados a distintos pH, se realizó el seguimiento de PCA durante 168 h en solución Ringer para la muestra que presentó el mejor desempeño a pH 12 y la correspondiente a pH 2. Los resultados se pueden observar en la Figura 5.6.

Al comenzar la experiencia, ambos electrodos tratados establecieron un valor de potencial mucho más noble que el de la aleación desnuda (0,50 y 0,43 V para pH 2 y 12, respectivamente). Luego el valor de ambas muestras descendió

por las siguientes 48 h. A partir de este momento la muestra tratada en solución ácida registró un valor de potencial más negativo que el correspondiente a la aleación desnuda y finalizó la experiencia con un E_{corr} de -0,620 V. Por su parte, la aleación anodizada en solución alcalina, registró un aumento luego de las primeras 48 h, y se mantuvo con valores más positivos que los de la aleación desnuda durante toda la experiencia, finalizando la misma con un valor de -0,056 V.

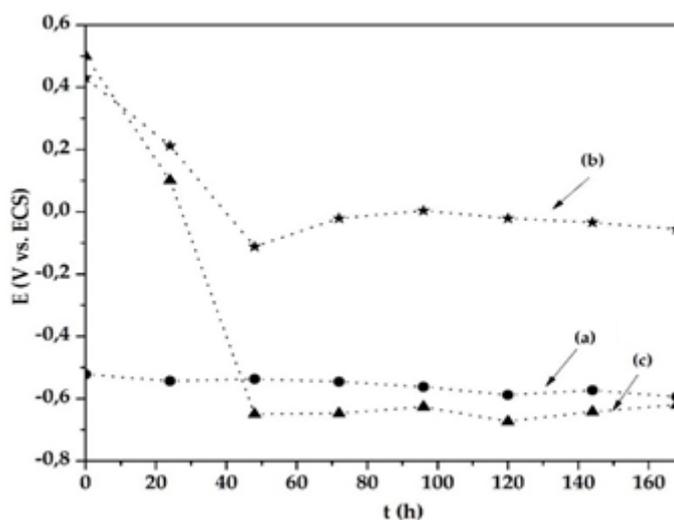


Figura 5.6. Registro del PCA durante 164 h en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V (a) desnuda, (b) anodizada a $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 12) y (c) Ti-6Al-4V anodizada a $0,36 \text{ mA cm}^{-2}$ (pH 2).

Basados en las curvas de polarización de Tafel y el seguimiento de PCA en el tiempo, se puede observar que la muestra anodizada a $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ y pH 12 tiene un mejor comportamiento anticorrosivo que las restantes.

5.2.1.2. Variación del tiempo de anodizado

Para estudiar el efecto del tiempo de anodizado en la protección frente a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V en solución Ringer a temperatura ambiente,

se decidió realizar el tratamiento durante 15, 30 y 60 min en solución 0,50 M Na_2MoO_4 de pH 12 aplicando $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$. Se decidió emplear este electrolito y valor de densidad de corriente debido a que la muestra tratada bajo estas condiciones registró la mejor respuesta electroquímica hasta el momento. Los electrodos tratados durante los tiempos establecidos se nombrarán en texto como $\text{Ti-6Al-4V}_{15 \text{ min}}$, $\text{Ti-6Al-4V}_{30 \text{ min}}$ y $\text{Ti-6Al-4V}_{60 \text{ min}}$.

5.2.1.2.1. Evaluación del comportamiento corrosivo

La Figura 5.7 muestra el registro del PCA durante 1 h previo a realizar la polarización de Tafel. Se puede observar que, si bien todas las muestras anodizadas sugieren protección frente a la corrosión respecto del sustrato desnudo, el PCA más positivo es el que registra la muestra anodizada durante 60 min.

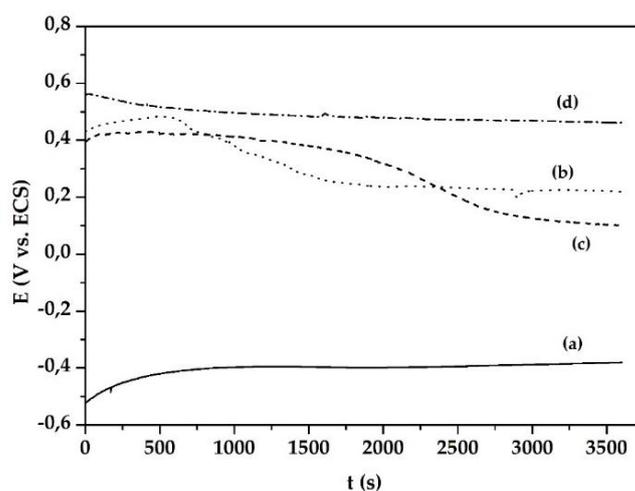


Figura 5.7. Registro de PCA en función del tiempo obtenido en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda y anodizada en solución 0,50 M Na_2MoO_4 de pH 12 durante (b) 15 min, (c) 30 min y (d) 60 min, respectivamente.

Al observar las curvas de polarización de Tafel (Fig. 5.8), se ve que las muestras anodizadas a menor tiempo desplazan el E_{corr} hacia valores más nobles, pero no modifican de manera significativa la i_{corr} . Los parámetros obtenidos a

partir de estas curvas se encuentran detallados en la Tabla 5.2. Estos resultados sugieren que un tiempo de anodizado de 60 min es el mínimo requerido para obtener un óxido que mejore significativamente el comportamiento frente a la corrosión de la aleación Ti-6Al-4V en solución Ringer.

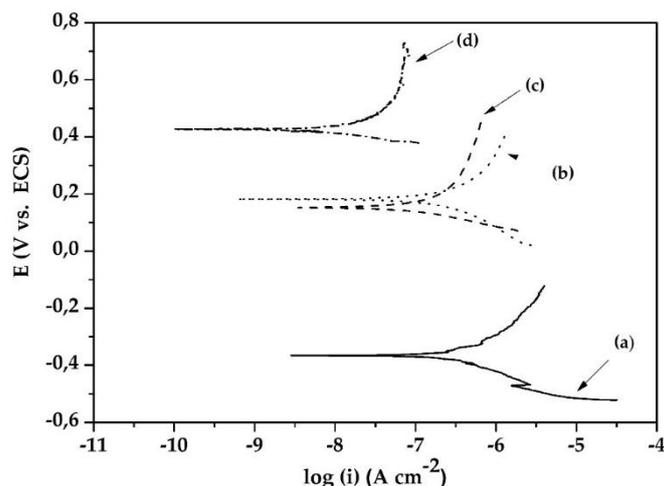


Figura 5.8. Polarización de Tafel obtenida en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda y anodizada en solución 0,50 M Na_2MoO_4 de pH 12 a $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ durante (b) 15 min, (c) 30 min y (d) 60 min. v_b : 1 mV s^{-1} .

Tabla 5.2. Parámetros obtenidos a partir de las extrapolaciones de Tafel.

Muestra	E_{corr} (V vs. ECS)	i_{corr} (nA cm^{-2})	b_a (V dec^{-1})	b_c (V dec^{-1})
Ti-6Al-4V	-0,36	478	1,12	0,78
Ti-6Al-4V _{15 min}	0,15	417	1,73	0,52
Ti-6Al-4V _{30 min}	0,16	237	1,97	0,21
Ti-6Al-4V _{60 min}	0,41	7,5	∞	0,23

Por último, se registró la voltametría de barrido lineal para las diferentes muestras (Fig. 5.9). Se puede observar que la muestra anodizada durante el mayor tiempo es la que presenta la i_{pas} más baja.

El conjunto de resultados obtenidos, sugiere que el óxido formado durante 60 min, constituye una barrera efectiva contra la corrosión en solución Ringer. El aumento en el tiempo del tratamiento se traduce en un aumento en el espesor del óxido resultante.

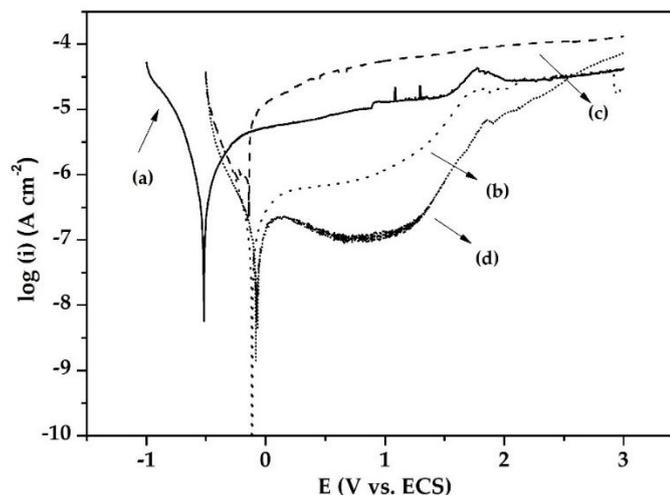


Figura. 5.9. Voltametría de barrido lineal realizada en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda y anodizada en solución 0,50 M Na_2MoO_4 de pH 12 a $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ durante (b) 15 min, (c) 30 min y (d) 60 min. $E_i: -1,0 - E_f: 3,0 \text{ V}$. $v_b: 1 \text{ mV s}^{-1}$.

5.2.1.3. Variación de la concentración de molibdato de sodio

Para analizar el efecto de la concentración del ion molibdato en la protección anticorrosiva en solución Ringer a temperatura ambiente, se prepararon óxidos a partir de distintas soluciones: 0,10; 0,25; 0,50 y 1,0 M Na_2MoO_4 cuyo pH fue ajustado a 12 mediante el agregado de una solución concentrada de NaOH.

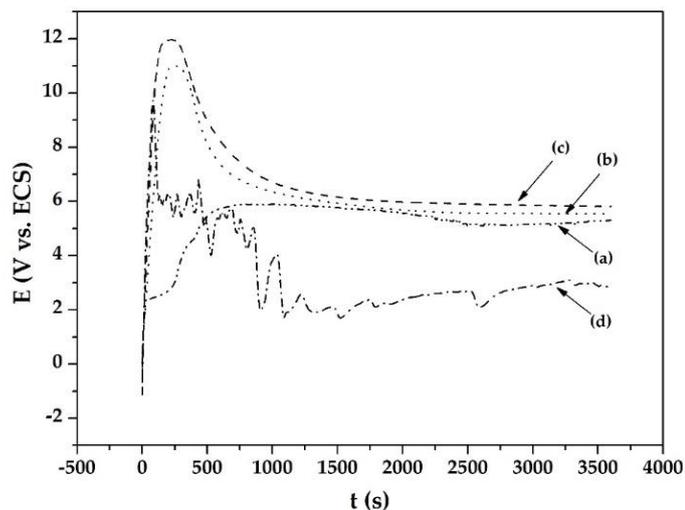


Figura 5.10. Anodizado de la aleación Ti-6Al-4V aplicando $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 3600 s en solución $x \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ de pH 12, para $x =$ (a) 0,10, (b) 0,25, (c) 0,50 y (d) 1,0.

En la Figura 5.10 se observa que para la menor concentración de MoO_4^{2-} se alcanza rápidamente en los primeros segundos un potencial de 2 V, luego disminuye la velocidad de crecimiento y se estabiliza en un valor cercano a los 6 V a partir de los 500 s. La superficie del electrodo presentó un color lila muy claro al finalizar el anodizado.

En el otro extremo, empleando la mayor concentración de MoO_4^{2-} se alcanza un potencial máximo de 9,75 V, pero a los pocos segundos desciende hasta los 6 V. A partir de allí, la disminución de potencial continúa de manera irregular hasta los 1100 s donde adquiere un valor cercano a los 2 V y se mantiene en ese potencial durante el tiempo restante de síntesis. Durante este proceso de anodizado, la solución viró a un color blanco. Esto puede deberse a la formación de óxido de molibdeno (VI), $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [208] que, al avanzar el procedimiento fue desapareciendo, probablemente debido a la tendencia de esta especie a redisolverse como ion molibdato en soluciones básicas [209].

5.2.1.3.1. Evaluación del comportamiento corrosivo

En un primer paso, se registró el PCA durante 1 h (Fig. 5.11) y posteriormente se realizó una polarización de Tafel (Fig. 5.12).

Todas las muestras anodizadas sugieren un mejor comportamiento frente a la corrosión respecto del sustrato desnudo. El potencial más positivo lo presenta la muestra anodizada en 0,50 M Na_2MoO_4 , ya que finalizó la experiencia con un potencial de 0,534 V. Las muestras anodizadas en 0,10, 0,25 y 1,0 M registraron un PCA de 0,364, 0,301 y 0,410 V, respectivamente.

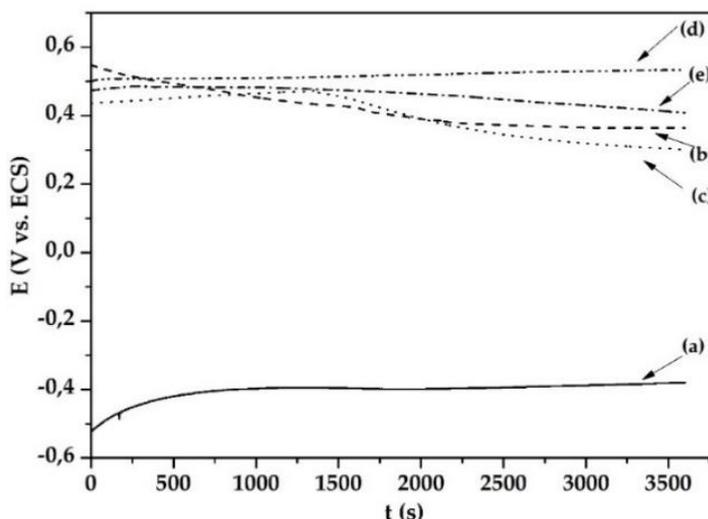


Figura 5.11. PCA en función del tiempo en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V:

(a) desnuda y anodizada a $0,71 \text{ mA cm}^2$ en solución $x \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ de pH 12, para

$x =$ (b) 0,10, (c) 0,25, (d) 0,50 y (e) 1,0.

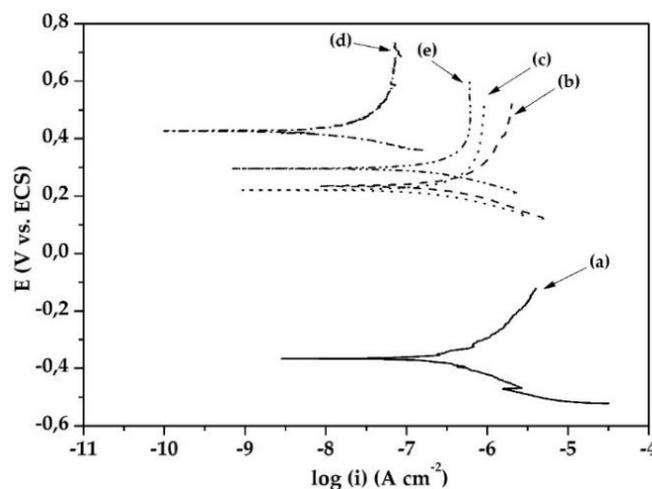


Figura 5.12. Polarización de Tafel en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda y anodizada a $0,71 \text{ mA cm}^2$ en solución $x \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ de pH 12, para $x =$ (b) 0,10, (c) 0,25, (d) 0,50 y (e) 1,0. ν_b : 1 mV s^{-1} .

Al observar la Figura 5.12, se puede inferir que, si bien todas las muestras anodizadas presentan un E_{corr} más positivo respecto del electrodo desnudo, la curva b registra una i_{corr} superior a la del sustrato desnudo y las muestras anodizadas en 0,25 y 1,0 M (curvas c y e) no disminuyen significativamente la i_{corr} . Por otro lado, la curva d registra una disminución en la i_{corr} cercana a los dos órdenes de magnitud al ser comparada con la obtenida para el sustrato desnudo.

Tabla 5.3. Parámetros obtenidos a partir de las extrapolaciones de Tafel.

Muestra	E_{corr} (V vs. ECS)	i_{corr} (nA cm ⁻²)	b_a (V dec ⁻¹)	b_c (V dec ⁻¹)
Ti-6Al-4V	-0,36	373	1,12	0,78
Ti-6Al-4V _{0,10Mo}	0,23	562	1,62	0,32
Ti-6Al-4V _{0,25Mo}	0,23	199	∞	0,25
Ti-6Al-4V _{0,50Mo}	0,41	7,5	∞	0,23
Ti-6Al-4V _{1,0Mo}	0,29	182	∞	0,24

Por último, para obtener una comparación de los valores de i_{pas} , se realizaron polarizaciones entre -1,0 y 3,0 V en solución Ringer. En la Figura 5.13

se puede observar que todas las muestras tratadas presentan una disminución en sus i_{pas} , pero el mayor decrecimiento lo muestra el electrodo anodizado en 0,50 M que registra una disminución de dos órdenes de magnitud respecto a la aleación desnuda.

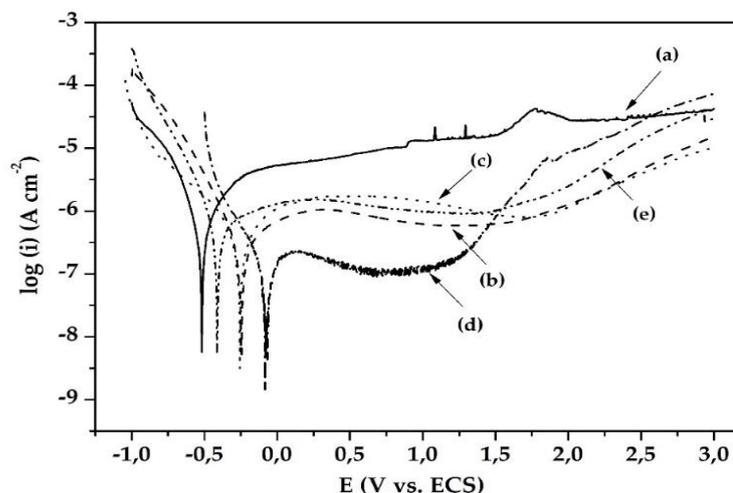


Figura 5.13. Voltametría de barrido lineal en solución Ringer para la aleación Ti-6Al-4V: (a) desnuda y anodizada a $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ en solución $x \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ de pH 12, para $x =$ (b) 0,10, (c) 0,25, (d) 0,50 y (e) 1,0. $E_i: -1,0 - E_f: 3,0 \text{ V}$. $v_b: 1 \text{ mV s}^{-1}$.

Luego de variar distintos parámetros tales como la densidad de corriente, el pH de la solución de anodizado, la concentración del ion inhibidor y el tiempo de tratamiento, se puede concluir que las mejores respuestas anticorrosivas se obtuvieron para la muestra anodizada a $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ en una solución $0,50 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ de pH 12. A partir de estos resultados, se amplió el estudio empleando esta muestra y se utilizaron estas mismas condiciones para comparar el efecto de otros iones inhibidores de la corrosión.

5.2.2. Anodizado con distintos iones inhibidores de la corrosión

Luego de realizar distintos estudios preliminares, y con el objetivo de hallar los mejores resultados respecto a la inhibición de la corrosión, se realizó un estudio más profundo del anodizado empleando una solución 0,50 M Na_2MoO_4 a pH 12 aplicando $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ y se extendió la investigación a otros dos electrolitos: 0,50 M NaH_2PO_4 y 0,025 M NH_4VO_3 , ajustando el pH a 12. Los electrodos tratados se nombrarán en el texto como Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, Ti-6Al-4V_{0,50P} y Ti-6Al-4V_{0,025V}, respectivamente. Es importante aclarar que la diferencia en las concentraciones de las soluciones electrolíticas se debe al límite de solubilidad de NH_4VO_3 .

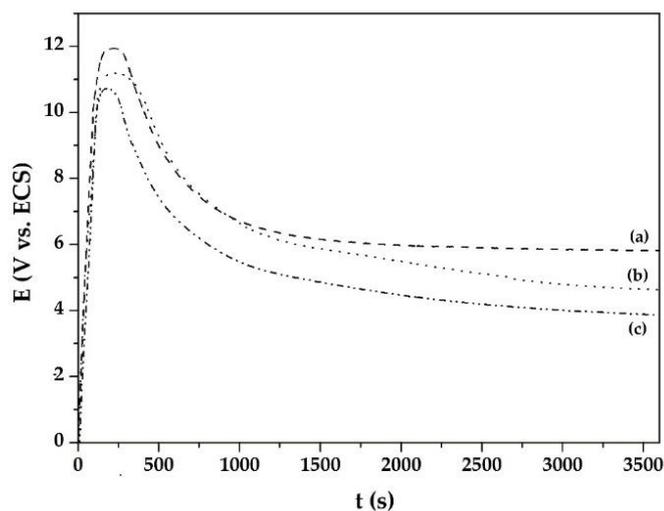


Figura 5.14. Anodizado de la aleación Ti-6Al-4V aplicando $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 1 h en solución (a) 0,50 M Na_2MoO_4 , (b) 0,50 M NaH_2PO_4 y 0,025 M NH_4VO_3 de pH=12.

La Figura 5.14 muestra las curvas E vs. t obtenidas durante el proceso de anodizado. Independientemente del electrolito utilizado, se observa el mismo tipo de comportamiento. Como se mencionó anteriormente, la pendiente de la recta en el inicio del tratamiento, está relacionada con la velocidad de formación de los óxidos. Las distintas pendientes se calcularon mediante una regresión

lineal empleando la herramienta de análisis de datos disponible en el programa OriginPro 8. Los resultados se muestran en la Tabla 5.4. Se puede ver que los valores son ligeramente diferentes, siendo el más alto el correspondiente a la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo}. Por lo tanto, las diferentes velocidades de crecimiento de los óxidos se pueden ordenar de la siguiente manera: Ti-6Al-4V_{0,50Mo} > Ti-6Al-4V_{0,50P} > Ti-6Al-4V_{0,025V}.

Tabla 5.4. Velocidad de crecimiento de los óxidos obtenidos a partir de las curvas de anodizado.

Muestra	Pendiente (V s ⁻¹)	Error estándar
Ti-6Al-4V _{0,50Mo}	0,108	1,41 x 10 ⁻³
Ti-6Al-4V _{0,50P}	0,099	3,61 x 10 ⁻³
Ti-6Al-4V _{0,025V}	0,096	8,73 x 10 ⁻³

Luego del anodizado, las muestras se enjuagaron con agua tridestilada y se secaron a temperatura ambiente.

Los distintos colores obtenidos en las superficies se muestran en la Figura 5.15. Cuando la aleación Ti-6Al-4V se anodizó en la solución que contenía iones molibdato, se formó una superficie dorada metálica (Fig. 5.15 a); un dorado más oscuro se obtuvo cuando el tratamiento se realizó en solución de fosfato de sodio (Fig. 5.15 b); y un color violeta-azulado se formó cuando la superficie del electrodo se modificó en la solución de vanadato (Fig. 5.15 c).

Como se mencionó anteriormente, diversos estudios demostraron que el color del óxido de titanio depende principalmente del espesor del óxido formado. A partir de los colores obtenidos en las superficies de las muestras, se puede inferir que el óxido formado en solución de vanadato presentaría un mayor espesor. Sin embargo, la composición química del óxido puede variar el índice

de refracción. Sul y colaboradores obtuvieron óxidos que presentaban distintos colores superficiales para espesores muy similares [210].

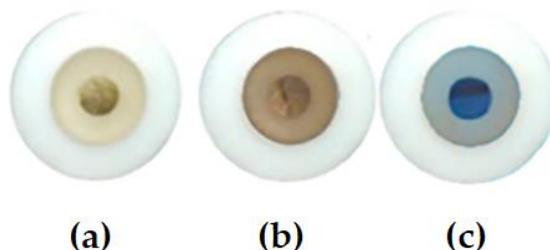


Figura 5.15. Colores obtenidos en las superficies de la aleación Ti-6Al-4V luego del proceso de anodizado a $0,71 \text{ mA cm}^{-2}$ durante 1 h utilizando distintas soluciones a pH

12: (a) $0,50 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$, (b) $0,50 \text{ M NaHPO}_4$ y (c) $0,025 \text{ M NH}_4\text{VO}_3$.

5.2.3. Caracterización de las películas de óxidos

Los óxidos formados se caracterizaron empleando distintas técnicas superficiales.

Con el objetivo de calcular el espesor de los óxidos formados, se estudiaron las muestras con un microscopio confocal. Para esta experiencia, se utilizó el electrodo en forma de chapa cuadrada de 1 cm^2 de área y solo se anodizó la mitad de la superficie de los electrodos. A partir de las imágenes ópticas obtenidas, se obtuvieron y se superpusieron un total de 20 perfiles lineales de altura de la zona de la interfase electrodo desnudo/anodizado (Fig. 5.16). Se observó un aumento en la altura en la zona anodizada. Por lo tanto, se estimó el espesor de los óxidos formados mediante la diferencia existente entre la altura promedio obtenida en la zona tratada y la altura promedio de la zona que se encontraba pulida mecánicamente. Los valores obtenidos fueron $5,31$, $4,52$ y $4,04 \text{ }\mu\text{m}$ para las muestras Ti-6Al-4V $_{0,50\text{Mo}}$, Ti-6Al-4V $_{0,50\text{P}}$ y Ti-6Al-4V $_{0,025\text{V}}$, respectivamente. Estos resultados, en conjunto con los colores superficiales obtenidos luego del proceso de anodizado, sugieren que a pesar de que se

observaron diferentes colores en las superficies anodizadas, no existe una diferencia significativa entre los espesores. Esto se corresponde con lo reportado por Sul y colaboradores [210] quienes indicaron que el color resultante puede ser diferente dependiendo del electrolito empleado y su concentración.

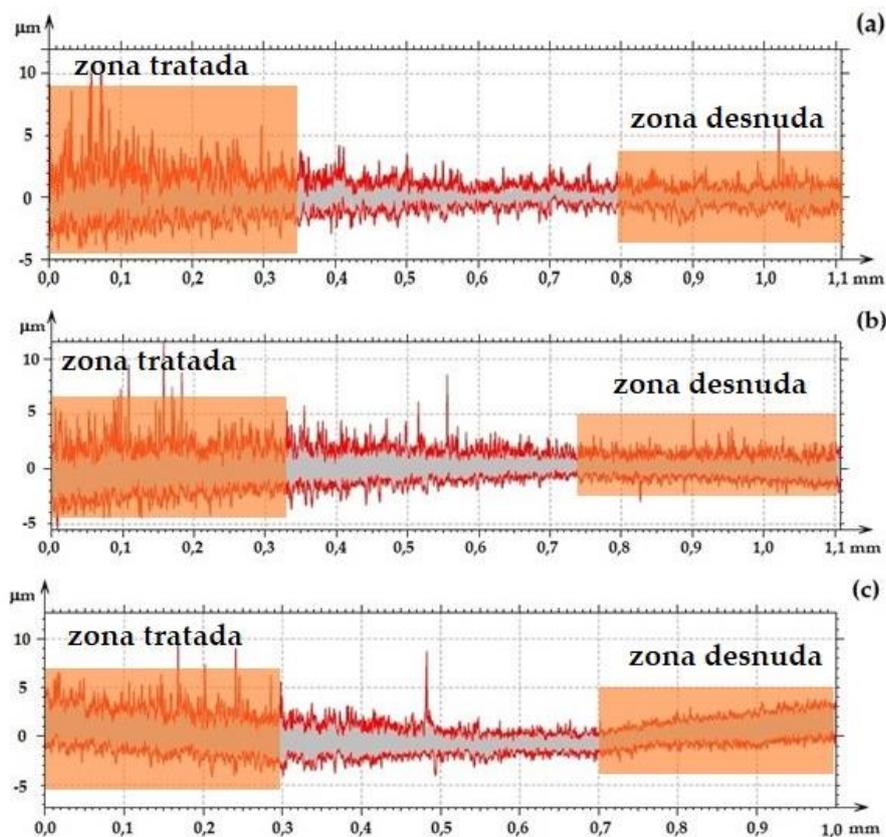


Figura 5.16. Perfiles lineales de altura obtenidos en la zona de interfase electrodo desnudo/anodizado para las muestras (a) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (b) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (c) Ti-6Al-4V_{0,025V}.

Por otro lado, los óxidos formados se caracterizaron con XRD (Fig. 5.17). En todas las muestras, los espectros resultantes muestran picos que corresponden a la aleación de titanio. La muestra Ti-6Al-4V_{0,025V} presenta dos picos de rutilo en 62,84° y 65,44°, mientras que la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} registró, además, un tercer pico muy pequeño de rutilo en 43,84°. Respecto a la muestra Ti-6Al-4V_{0,50P},

no se detectaron picos correspondientes a algún óxido de titanio cristalino. Distintos estudios reportaron que los fosfatos estabilizan la estructura amorfa del TiO_2 [202,211]. De acuerdo a la información publicada, los óxidos de TiO_2 depositados mediante la mayoría de los métodos a baja temperatura presentan una estructura amorfa [203,212]. La cristalización de las películas usualmente se alcanza a través de la formación de depósitos a elevadas temperaturas o por un proceso posterior de recocido [210,213].

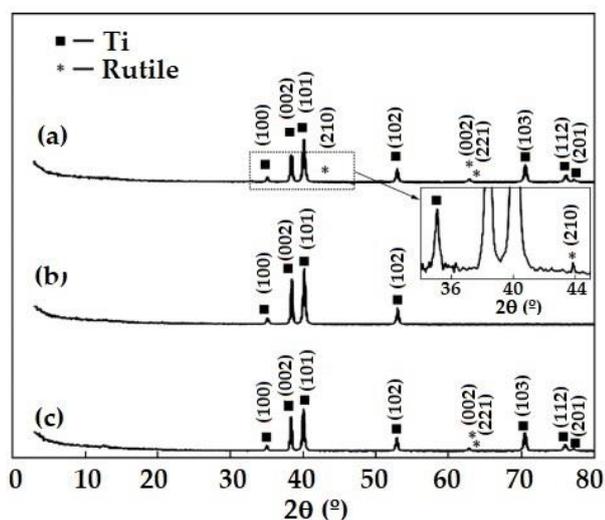
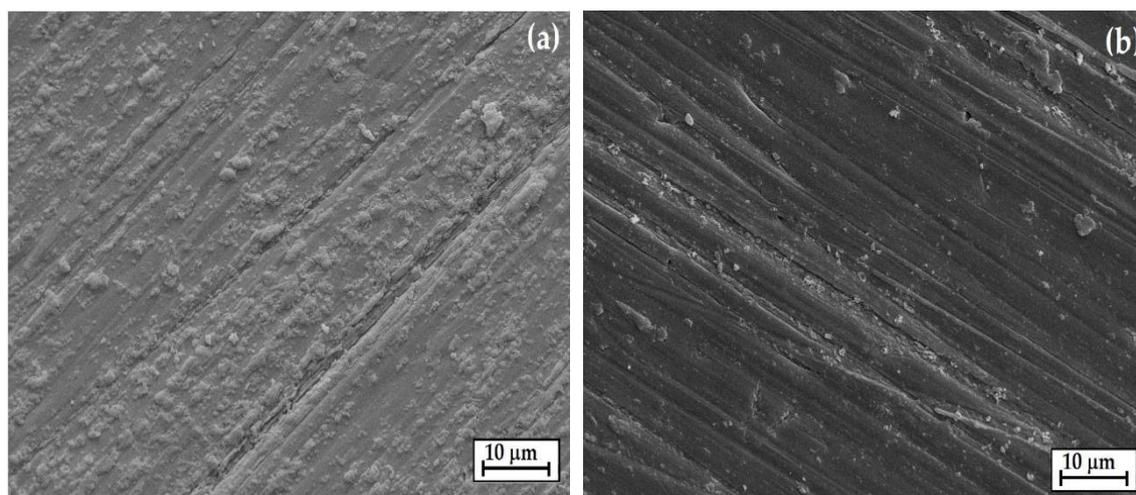


Figura 5.17. Espectro XRD obtenidos para las muestras (a) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (b) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (c) Ti-6Al-4V_{0,025V}. Se incluye un inserto de la zona magnificada del pico (210).

Considerando los resultados de XRD, los valores de potencial alcanzados durante el proceso de anodizado y la baja intensidad de las señales de rutilo, se puede sugerir que los tres óxidos formados se encuentran mayormente formados por TiO_2 amorfo. Las pequeñas señales de rutilo presentes en las muestras Ti-6Al-4V_{0,50M} y Ti-6Al-4V_{0,025V} pueden estar relacionadas a la nucleación de cristales en la matriz amorfa [210]. Los picos de los espectros de difracción fueron

asignados de acuerdo a la ficha de JCPDS N° 00-044-1294 y 01-073-2224 para titanio y rutilo, respectivamente.

Para caracterizar la morfología de los óxidos formados y compararla con la superficie de la aleación sin tratar, se realizó un análisis empleando SEM. La Figura 5.18 muestra las imágenes de SEM de las superficies de la aleación Ti-6Al-4V antes y después del proceso de anodizado. Tal como se mostró en la Figura 3.10 b, la aleación desnuda presenta líneas paralelas correspondientes al pulido mecánico aplicado con lija esmeril para remover el óxido natural y preparar la superficie para su posterior tratamiento electroquímico. Luego del anodizado, se observa un cambio en la morfología (Fig. 5.18). Las distintas películas anódicas presentan una superficie suavizada que logran cubrir las líneas de pulido mecánico. Los óxidos se extienden a lo largo de toda la superficie de los electrodos y no presentan grietas. Se observa una morfología más compacta para la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} respecto de las muestras Ti-6Al-4V_{0,50P} y Ti-6Al-4V_{0,025V}.



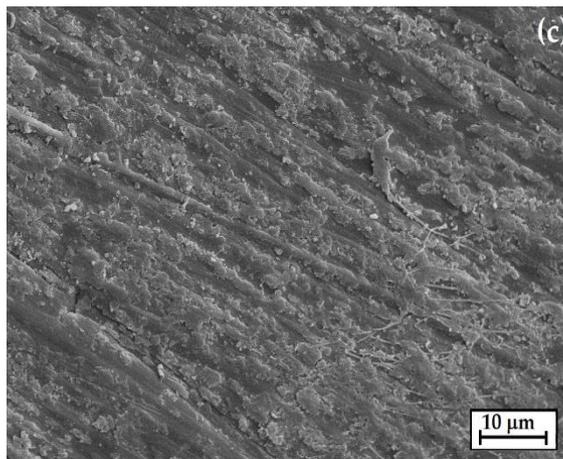


Figura 5.18. Imágenes SEM de las muestras (a) Ti-6Al-4V_{0,50}Mo, (b) Ti-6Al-4V_{0,50}P y
(c) Ti-6Al-4V_{0,025}V.

El análisis general de EDX (Fig. 5.19) de las imágenes SEM, revela que los óxidos están mayormente compuestos por los elementos Ti y O. Se observa que las muestras tratadas presentan las mismas señales que el electrodo desnudo (Ti, O, Al y V (Fig. 3.10 c)) pero con una mayor intensidad para la señal de O (Fig. 5.19 a-c). La técnica no detectó Mo, P o V. Esto se puede deber a que la concentración de los elementos inhibidores se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica y/o a que parte de la señal puede provenir del seno de la aleación cuando el recubrimiento es delgado [139].

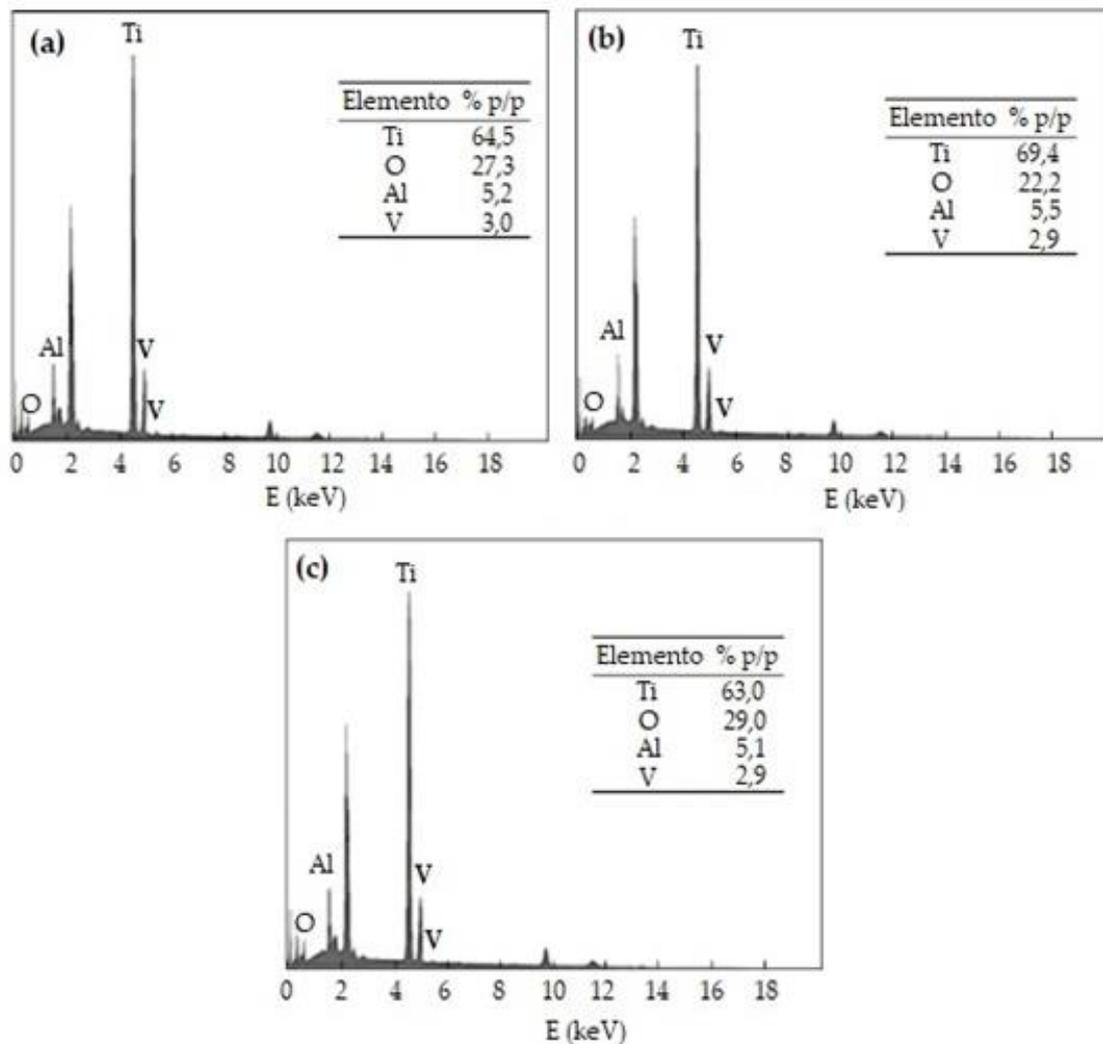


Figura 5.19. Espectros EDX de las imágenes SEM de las muestras (a) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (b) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (c) Ti-6Al-4V_{0,025V}.

Por último, se empleó la técnica de XPS para determinar la composición química de las muestras anodizadas. Para lograr un análisis completo, también se obtuvo el espectro de la aleación Ti-6Al-4V desnuda.

El espectro de la aleación sin tratamiento revela la presencia de Ti, Al, V y O (Fig. 5.20, curva a). Por otro lado, se puede observar que la superficie de la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} está compuesta por Ti, O, Al y Mo (Fig. 5.20, curva b),

mientras que las muestras Ti-6Al-4V_{0,50P} (Fig. 5.20, curva c) y Ti-6Al-4V_{0,025V} (Fig. 5.20, curva d) solo presentan picos correspondientes a Ti, V y O.

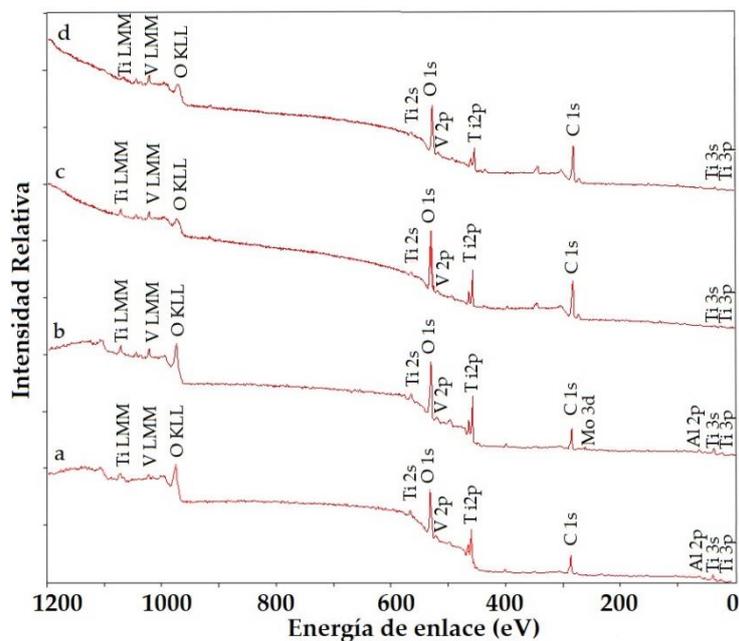


Figura 5.20. Espectros generales de XPS para (a) la aleación Ti-6Al-4V pulida, y de las muestras (b) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (c) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (d) Ti-6Al-4V_{0,025V}.

Se realizaron los espectros de alta resolución para los elementos de las muestras anodizadas y se compararon con los de la aleación desnuda (Fig. 5.21).

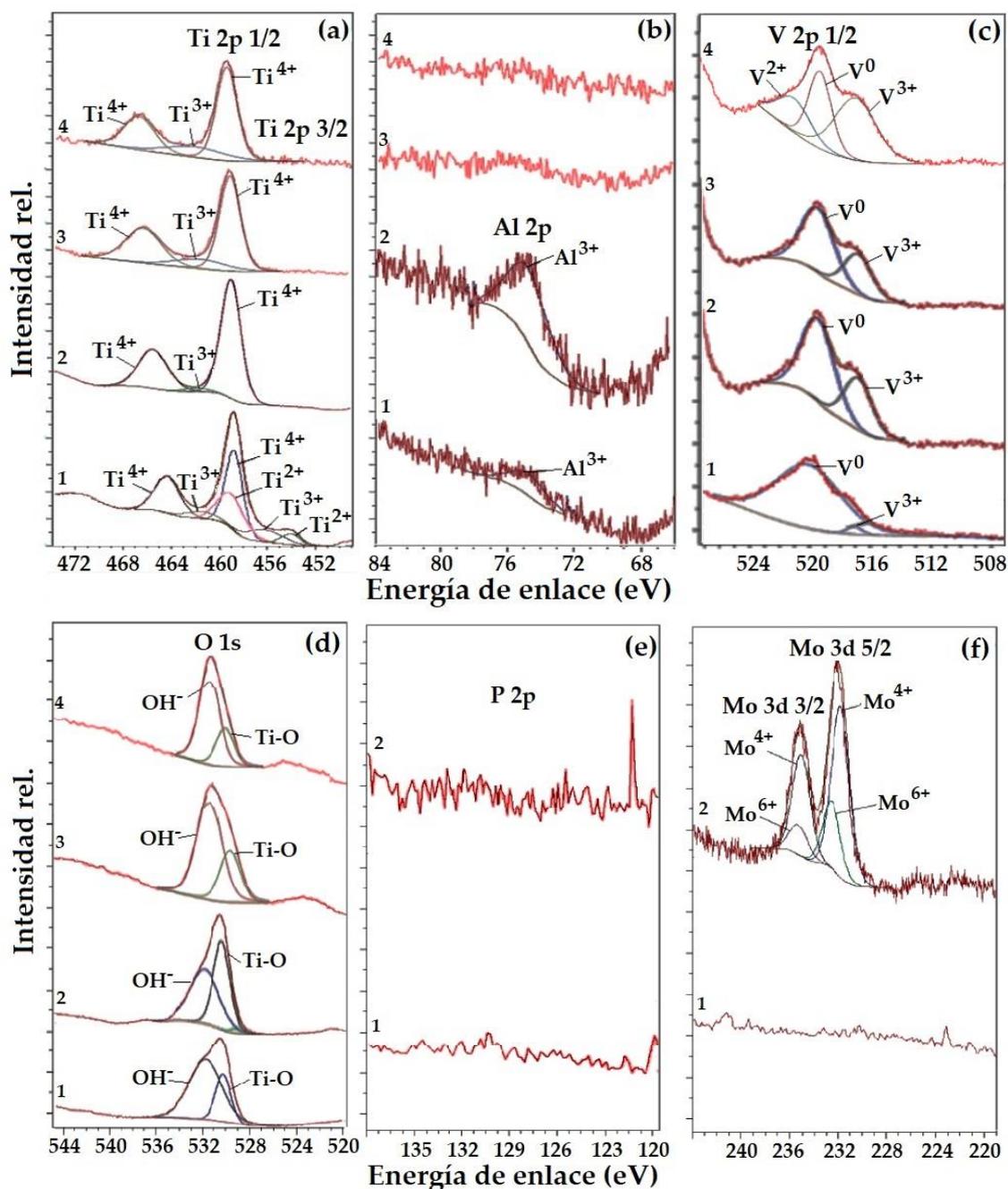


Figura 5.21 Espectro XPS de alta resolución realizados en la región (a) Ti 2p, (b) Al 2p, (c) V 2p, (d) O 1s, (e) P 2p y (f) Mo 3d.

La Figura 5.21 a (espectro 1), muestra la deconvolución de la señal Ti 2p previo al proceso de anodizado. Se observan dos picos los cuales corresponden a los niveles de los orbitales 2p 3/2 (energía de enlace 453,9 eV) y 2p 1/2 (energía de enlace 459,6 eV). El ajuste de los picos indica la presencia de tres especies

oxidadas: Ti^{2+} (454,9 y 459,9 eV), Ti^{3+} (457,0 y 462,1 eV) y Ti^{4+} (459,4 y 465,3 eV). Estos resultados concuerdan con los datos reportados de otras publicaciones [214,215]. Luego del proceso de anodizado, para la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} (Fig. 5.21 a, espectro 2), desaparece la señal de TiO y disminuye la intensidad de Ti₂O₃. Se obtuvieron resultados similares para las muestras Ti-6Al-4V_{0,50P} y Ti-6Al-4V_{0,025V} (Fig. 5.21 a, espectro 3 y 4) con una señal ligeramente superior para Ti^{3+} respecto a la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo}.

Respecto al aluminio (Fig. 5.21 b), se observa un pico en 74,9 eV en el espectro de la muestra desnuda y de la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, que corresponde a Al^{3+} formando parte de Al₂O₃ [214]. Al comparar ambas curvas, se aprecia una mayor intensidad del pico en la muestra anodizada. No se detecta ningún pico correspondiente a especies de Al para las muestras Ti-6Al-4V_{0,50P} o Ti-6Al-4V_{0,025V}. Ninguna de las muestras presenta señales correspondientes al aluminio metálico [216].

El espectro de alta resolución tomado en la región de V 2p para la aleación desnuda (Fig. 5.21 c, espectro 1), muestra un pico a 519,86 eV y una pequeña señal a 516,8 eV. El primer pico no se corresponde con óxidos de vanadio debido a que las energías de enlace para estas especies deberían ser más bajas. De acuerdo a lo reportado por otros autores [217], la señal puede atribuirse a una pequeña cantidad de V metálico. Por su parte, el segundo pico se asigna a V₂O₃ [214,218]. Una vez anodizadas las muestras (Fig. 5.21 c, espectro 2, 3 y 4), se observa un aumento en la intensidad de la señal de V^{3+} . Específicamente para la muestra Ti-6Al-4V_{0,025V}, también se detecta un pico en 521,4 eV que puede corresponder a V^{2+} [219].

La Figura 5.21 d (espectro 1) muestra la deconvolución del espectro de O 1s para la aleación desnuda. El análisis de los resultados refleja la presencia del óxido natural debido a la exposición al aire atmosférico y exhibe dos subpicos: el

primero relacionado al enlace Ti-O (530,6 eV) y el segundo debido a los grupos OH⁻ (531,6 eV). La presencia de los grupos hidroxilo se debe a que el óxido metálico reacciona espontáneamente con las moléculas de agua para formar hidróxidos [217,220]. Luego del proceso de anodizado, ambas señales son nuevamente detectadas y para la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} (Fig. 5.21 d, espectro 2) se observa una pequeña señal en 529,9 eV correspondiente al enlace Al-O [215].

De acuerdo a la literatura [221,222], un pico en 133,8 eV indica la incorporación de especies de fosfato en la película de óxido, el espectro de la muestra Ti-6Al-4V_{0,50P} no presenta ningún pico en la región correspondiente al P 2p (Fig. 5.21 e, espectro 2).

Por último, el espectro realizado en la zona del molibdeno indica la incorporación de especies de Mo en el óxido durante el proceso de anodizado (Fig. 5.21 f, espectro 2). Las energías de enlace en 232,44 y 235,57 eV corresponden a Mo⁶⁺ formando parte de trióxido de molibdeno (en la forma MoO₃·H₂O) y los picos en 231,52 y 234,72 eV son atribuibles a Mo⁴⁺ constituyendo dióxido de molibdeno (en la forma de MoO(OH)₂) [223]. Este resultado confirma la incorporación de Mo en la capa de óxido formada durante el proceso de anodizado.

5.2.4. Ensayos de Corrosión

Con el fin de determinar si los óxidos obtenidos le brindan protección al sustrato frente a la corrosión, se realizaron diferentes pruebas electroquímicas en solución Ringer a temperatura ambiente.

5.2.4.1. Polarización de Tafel

Antes de realizar la polarización de Tafel, se midió el PCA durante 1 h para las tres muestras anodizadas y se compararon con la aleación desnuda (Fig.

5.22). El sustrato pulido registró el valor más bajo, finalizando la experiencia con un potencial de - 0,380 V. Por otro lado, las muestras correspondientes a Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, Ti-6Al-4V_{0,50P} y Ti-6Al-4V_{0,025V} presentaron un desplazamiento del potencial hacia valores más positivos, con valores de potencial finales de 0,534, 0,407 y - 0,159 V, respectivamente. Estos resultados sugieren la formación de una película de óxido protector durante el proceso de anodizado en todos los casos analizados.

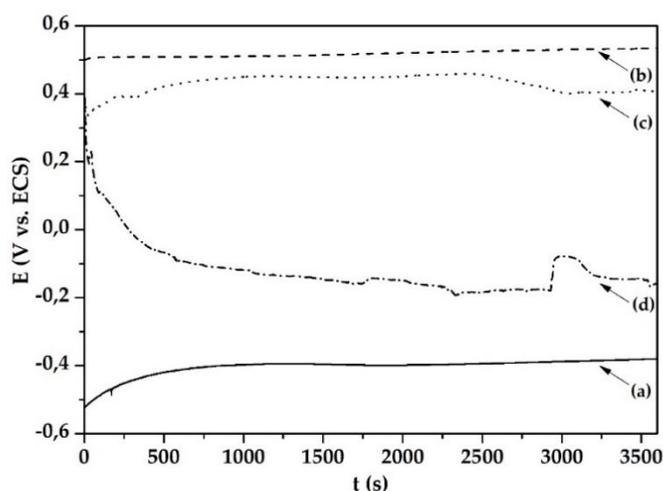


Figura 5.22. Registro de PCA en función del tiempo obtenido en solución Ringer para (a) la aleación Ti-6Al-4V desnuda, y para las muestras (b) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (c) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (d) Ti-6Al-4V_{0,025V}.

Las curvas de Tafel para la muestra desnuda y las diferentes muestras anodizadas se pueden observar en la Figura 5.23. Los parámetros obtenidos de las curvas de Tafel se presentan en la Tabla 5.5. Todos los electrodos tratados presentan un desplazamiento del E_{corr} hacia valores más positivos respecto de la aleación desnuda. El mayor cambio lo registra la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} (Fig. 5.23, curva b) con una diferencia de 0,77 V respecto del sustrato desnudo (Fig. 5.23, curva a). También se observa un descenso en los valores de i_{corr} en los casos

de las muestras Ti-6Al-4V_{0,50Mo} y Ti-6Al-4V_{0,50P}, siendo el primero el que presenta los mejores resultados. Por otro lado, la muestra Ti-6Al-4V_{0,025} presenta la i_{corr} más alta, indicando que el óxido formado no contribuye a la pasivación de la aleación como si lo hacen los otros óxidos.

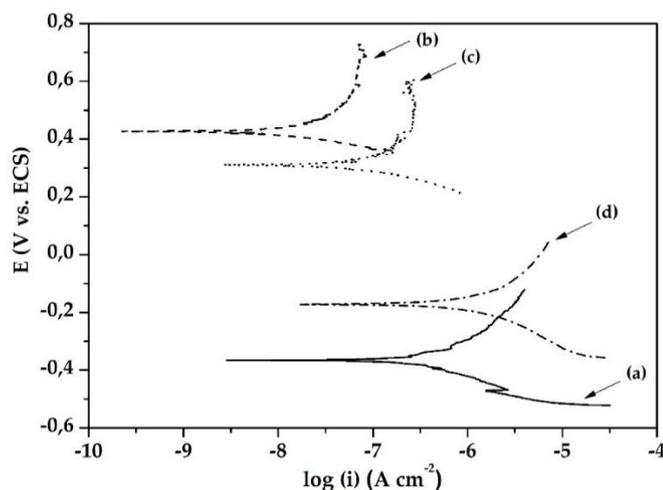


Figura 5.23. Polarización de Tafel obtenida en solución Ringer para (a) la aleación Ti-6Al-4V desnuda, y para las muestras (b) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (c) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (d) Ti-6Al-4V_{0,025V}.

Tabla 5.5. Parámetros obtenidos a partir de las extrapolaciones de Tafel.

Muestra	E_{corr} (V vs. ECS)	i_{corr} (nA cm ⁻²)	b_a (V dec ⁻¹)	b_c (V dec ⁻¹)
Ti-6Al-4V	-0,36	373	1,12	0,78
Ti-6Al-4V _{0,50Mo}	0,41	7,5	∞	0,23
Ti-6Al-4V _{0,50P}	0,31	83,2	∞	0,40
Ti-6Al-4V _{0,025V}	-0,16	1178	1,16	0,94

Una comparación de los resultados obtenidos para la aleación desnuda en solución Ringer con datos publicados en la literatura resulta difícil debido a que la i_{corr} de las aleaciones de titanio depende, entre otros aspectos, de la preparación de la superficie [224]. A pesar de esto, los parámetros de la aleación desnuda están de acuerdo con los reportados por otras investigaciones [225,226].

Los valores de las pendientes catódicas indican que la reducción del oxígeno tiene lugar en la superficie metálica. Los valores de las pendientes anódicas de la aleación Ti-6Al-4V y la muestra Ti-6Al-4V_{0,50P} son similares. Sin embargo, para las muestras Ti-6Al-4V_{0,50Mo} y Ti-6Al-4V_{0,025V}, se observa un comportamiento no lineal debido a la pequeña zona de disolución activa y la pasivación alcanzada por la aleación en la región anódica al formarse el óxido. En estos casos particulares la pendiente anódica tiene un valor infinito. El método de extrapolación de Tafel es válido aun si solo una de las ramas de la curva de polarización se encuentra bajo control de activación. En estos casos, considerando el comportamiento obtenido, el valor de la i_{corr} se estimó por extrapolación de la recta correspondiente a la rama catódica en el E_{corr} [134,135].

5.2.4.2. Voltametría de barrido lineal

La Figura 5.24 muestra las curvas de polarización para las muestras anodizadas y la aleación sin tratamiento. Tanto para el electrodo desnudo y los anodizados, la rama anódica de las curvas presenta una transición del comportamiento activo al pasivo. Las densidades de corrientes de pasivación obtenidas para las muestras Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, Ti-6Al-4V_{0,50P} y Ti-6Al-4V_{0,025V} fueron 99, 1565 y 1125 nA cm⁻², respectivamente. Luego de la zona de pasividad, todas las densidades de corrientes comienzan a aumentar debido a las reacciones de desprendimiento de O₂ y Cl₂ que ocurren aproximadamente a 1,5 V [164]. A pesar de realizar las polarizaciones hasta un potencial de 3,0 V, no se detecta un potencial de ruptura de la capa pasiva.

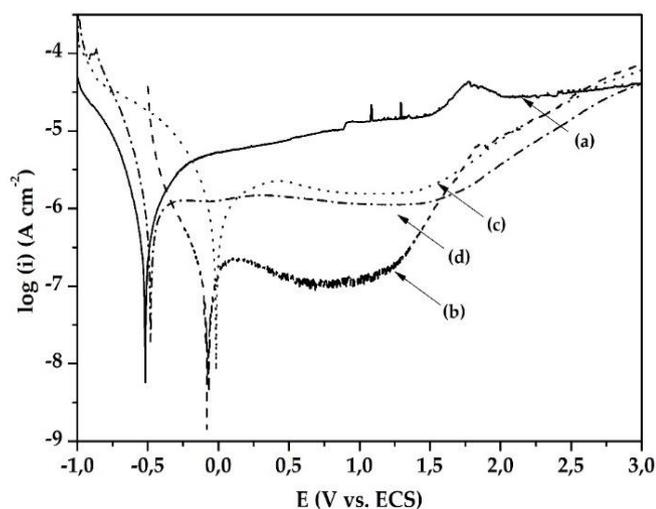


Figura 5.24. Voltametría de barrido lineal en solución Ringer para (a) la aleación Ti-6Al-4V desnuda, y para las muestras (b) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (c) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (d)Ti-6Al-4V_{0,025V}. E_i: - 1,0 V – E_f: 3,0 V. ν_b : 1 mV s⁻¹.

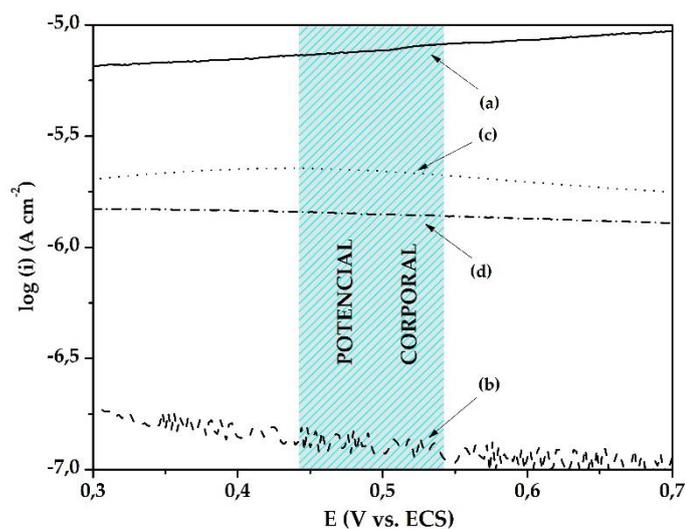


Figura 5.25. Zona magnificada de la Figura 5.24 en el intervalo de potencial comprendido entre 0,3 y 0,7 V.

Velten y colaboradores [227] definieron el intervalo de potencial comprendido entre 0,443 y 0,543 V como la zona correspondiente al potencial corporal, donde se define el potencial de oxidación-reducción del fluido corporal. Se observa que en esa región (Fig. 5.25), la densidad de corriente de las muestras anodizadas es más baja que la correspondiente a la aleación desnuda. Para lograr

un estudio más minucioso, se realizaron mediciones cronoamperométricas aplicando un potencial de 0,543 V durante 1 h en solución Ringer (Fig. 5.26). Los resultados muestran una comparación del comportamiento frente a la corrosión de los electrodos. La aleación desnuda registra la densidad de corriente más alta, terminando la experiencia con un valor de $15 \mu\text{A cm}^{-2}$. Por su parte, las superficies anodizadas presentan densidades de corriente por debajo de $4 \mu\text{A cm}^{-2}$, siendo la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} la de menor valor ($1,3 \mu\text{A cm}^{-2}$), demostrando así una mejor resistencia a la corrosión en el intervalo de potencial corporal.

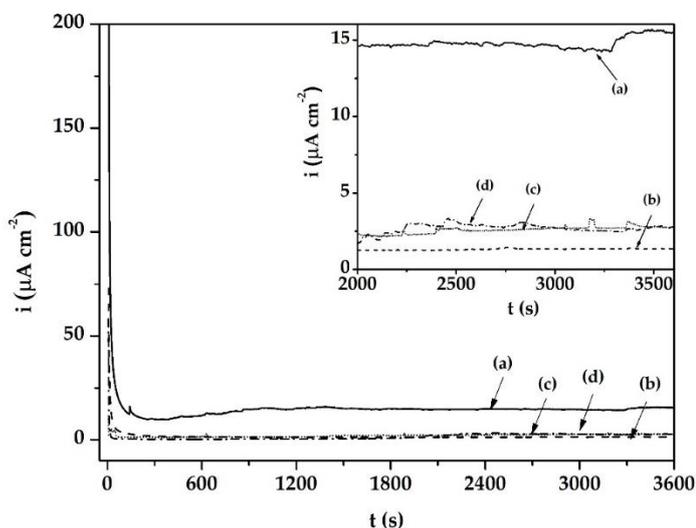


Fig. 5.26. Curvas i vs. t obtenidas en solución Ringer aplicando 0,543 V durante 1 h para (a) la aleación Ti-6Al-4V desnuda, y para las muestras (b) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (c) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (d) Ti-6Al-4V_{0,025V}. Se incluye un inserto de la zona magnificada de las curvas cronoamperométricas en el periodo comprendido entre 2000 y 3600 s.

5.2.4.3. Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados

Para completar el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los electrodos, se monitoreó el PCA durante 168 h (Fig. 5.27). Los cambios en los valores de PCA en función del tiempo en un medio agresivo se pueden utilizar para estimar el grado de protección de los recubrimientos formados sobre el

sustrato. La muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} permanece protegida durante toda la experiencia, finalizando la misma con un voltaje de - 0,056 V. Por otro lado, las muestras Ti-6Al-4V_{0,50P} y Ti-6Al-4V_{0,025V} presentan un desplazamiento del valor de PCA en sentido anódico durante las primeras horas (relacionado con el mecanismo de protección anódica), pero luego del primer día de inmersión, cae abruptamente hasta alcanzar un valor de potencial cercano al de la aleación desnuda. Particularmente, los resultados correspondientes a la muestra Ti-6Al-4V_{0,50P} permanecen por debajo del potencial de la aleación desnuda durante 4 días. Finalmente, luego de 168 h de inmersión, las muestras Ti-6Al-4V_{0,50P} y Ti-6Al-4V_{0,025V} registran un potencial de - 0,414 y - 0,404 V, respectivamente.

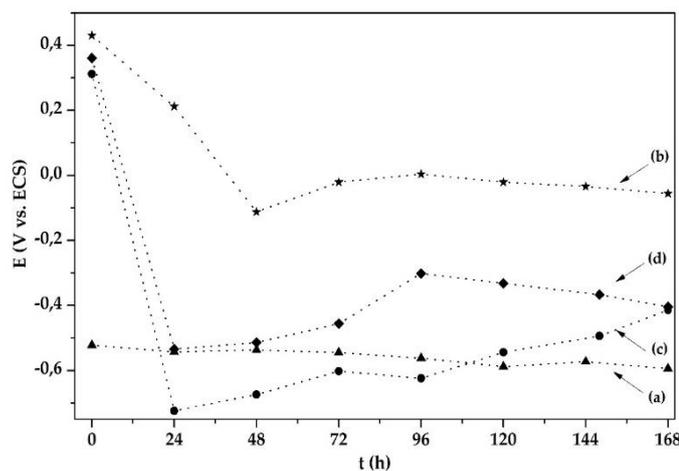


Fig. 5.27. PCA en función del tiempo en solución Ringer durante 168 h para (a) Ti-6Al-4V desnudo, y para las muestras (b) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (c) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (d) Ti-6Al-4V_{0,025V}.

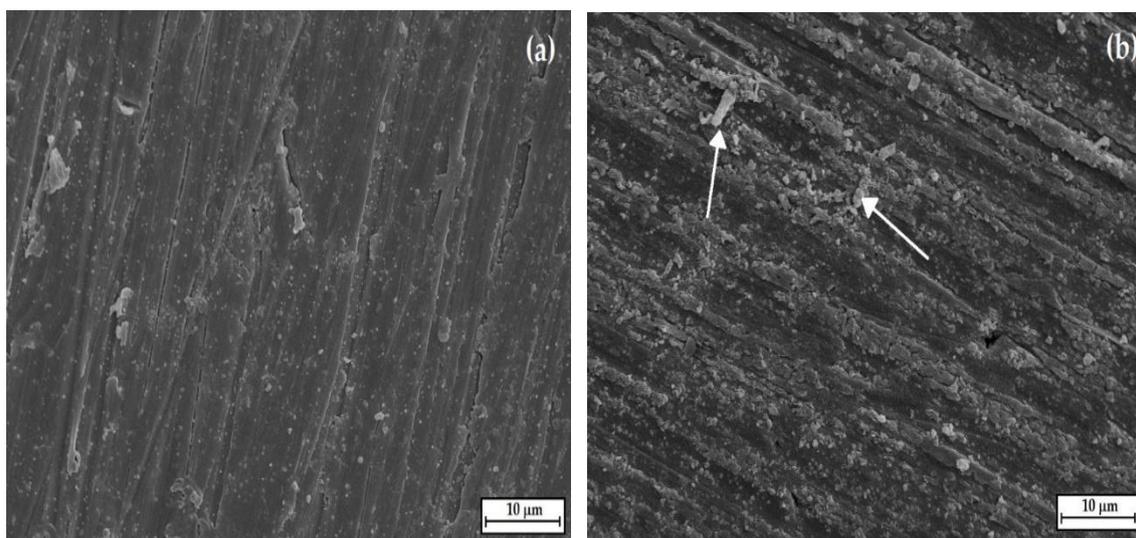
Para cuantificar analíticamente la protección frente a la corrosión de los recubrimientos, se determinaron las concentraciones de los iones metálicos liberados durante la medición del PCA empleando la técnica de ICP-AES (Tabla 5.6). Ninguna de las muestras liberó cantidades significativas de iones metálicos.

Se puede comprobar que los iones de Mo, P y V fueron incorporados en la película de óxido durante el proceso de anodizado debido a que los tres elementos fueron detectados en solución Ringer mediante el análisis.

Tabla 5.6. Concentraciones de iones liberados luego de 168 h al PCA en solución Ringer.

Muestra	Ti	Al	V	Mo	P
Ti-6Al-4V	< 0,007	< 0,005	0,006	-	-
Ti-6Al-4V _{0,50Mo}	< 0,007	< 0,005	0,002	0,214	-
Ti-6Al-4V _{0,50P}	< 0,007	< 0,005	0,004	-	0,067
Ti-6Al-4V _{0,025V}	< 0,007	< 0,005	0,028	-	-

Por otro lado, los óxidos formados e inmersos en solución Ringer durante 168 h se caracterizaron mediante SEM y EDX. Las imágenes SEM de cada electrodo se presentan en la Figura 5.28. Se puede observar la ausencia de grietas en los distintos recubrimientos. Además, se pueden distinguir nuevos depósitos (indicados con flechas) en la superficie de las muestras tratadas (Fig. 5.28 (b, c, y d)).



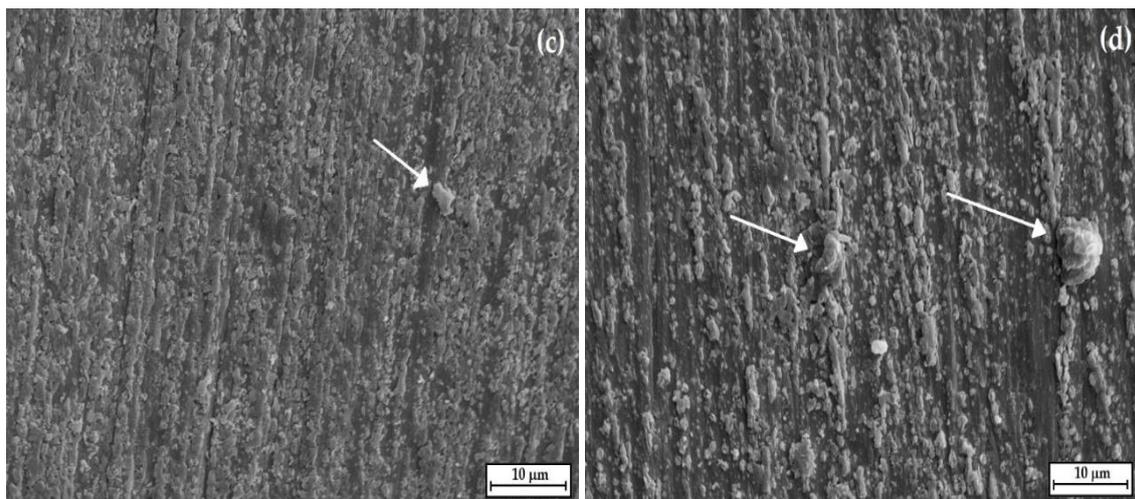


Figura 5.28. Imágenes SEM correspondientes a (a) la aleación Ti-6Al-4V desnuda, y para las muestras (b) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (c) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (d) Ti-6Al-4V_{0,025V} luego de 168 h de inmersión en solución Ringer.

Para poder establecer la naturaleza de los depósitos formados durante el período de inmersión, se realizó un análisis EDX (Fig. 5.29). Se detectaron diferentes elementos: Na, K y Ca, los cuales se identificaron para la muestra Ti-6Al-4V_{0,50P}, y Na, Cl y Ca en el caso de la muestra Ti-6Al-4V_{0,025V}. La incorporación de los iones mencionados es posible debido a la presencia de puentes OH que se forman sobre la superficie de titanio durante la hidroxilación. Estos puentes se encuentran muy polarizados y se favorece el intercambio con los cationes disponibles en el entorno [228,229]. Los iones cloruro presentes en la solución Ringer pueden adsorberse en la superficie de la aleación, lo que da lugar a la formación del complejo quimisorbido $[\text{TiCl}_4]^{4-}$ [228,230]. La presencia del complejo de cloro evidencia la disolución de la película de TiO_2 . Por otro lado, la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} sólo presenta las señales de Ti, Al, V y O. La ausencia de cloro indica una buena resistencia a la corrosión. En conclusión, se sugiere que los depósitos observados en la imagen SEM de Ti-6Al-4V_{0,50Mo} están constituidos por TiO_2 mientras que para las muestras Ti-6Al-4V_{0,50P} y Ti-6Al-4V_{0,025V}, los depósitos también contienen iones procedentes de la solución Ringer.

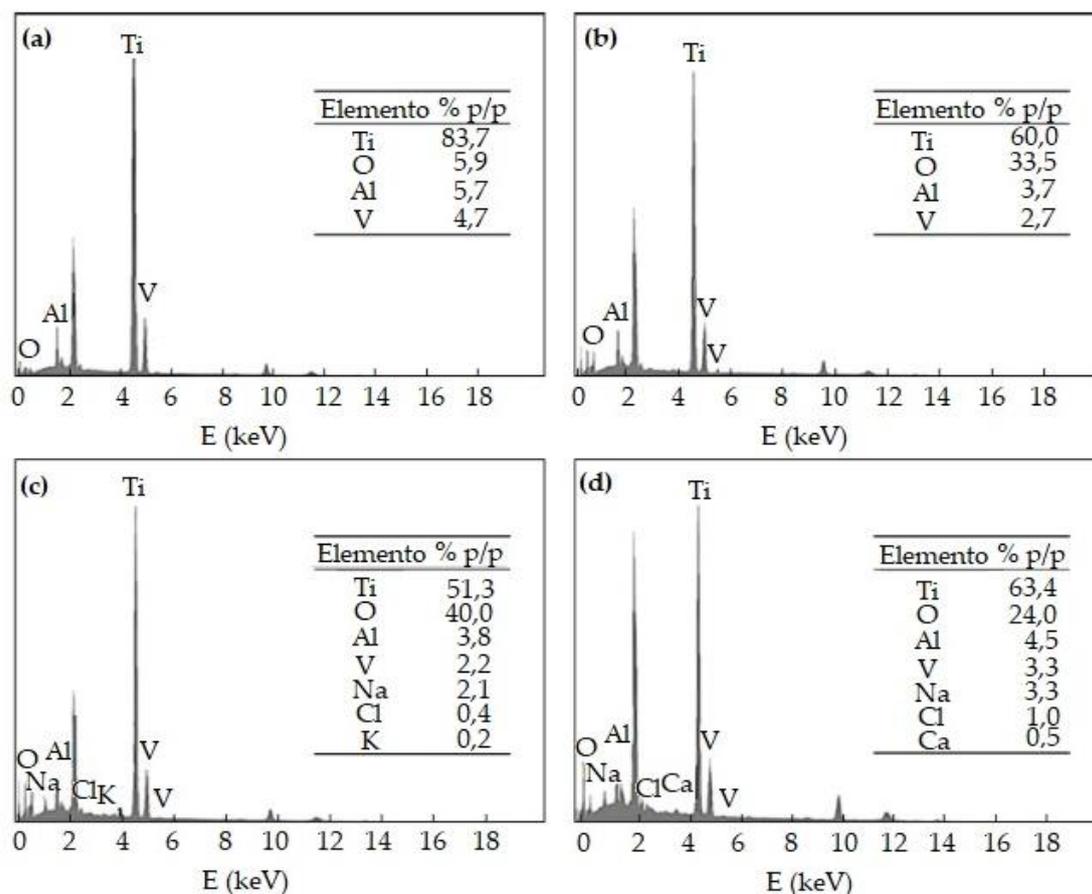


Figura 5.29. Espectros EDX de las imágenes SEM correspondientes a (a) la aleación Ti-6Al-4V desnuda, y para las muestras (b) Ti-6Al-4V_{0,50Mo}, (c) Ti-6Al-4V_{0,50P} y (d)Ti-6Al-4V_{0,025V} luego de 168 h de inmersión en solución Ringer.

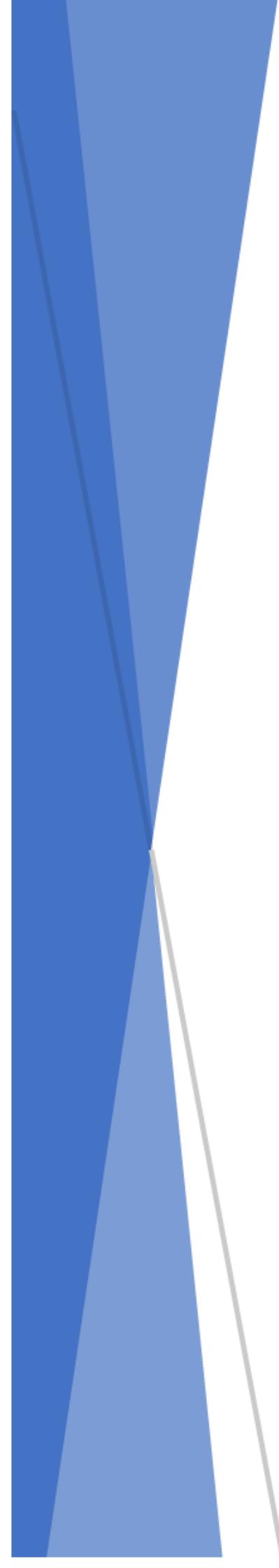
Los buenos resultados obtenidos para la muestra Ti-6Al-4V_{0,50Mo} se deben al hecho de que el Mo es un conocido inhibidor de la corrosión para varios metales y aleaciones [231,232]. La incorporación de Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺ en la capa de óxido mejora el comportamiento frente a la corrosión de la aleación, ya que estas especies inhiben la adsorción de los iones Cl⁻ presente en la solución fisiológica previniendo así la disolución del sustrato base. El anión reduce la corriente de pasivación y extiende el intervalo de pasividad de la superficie.

5.3. Conclusiones

Se logró sintetizar óxidos compactos de manera galvanostática sobre la aleación Ti-6Al-4V. Luego de variar distintos parámetros, se obtuvieron óxidos de bajo espesor que logran cubrir la totalidad de la superficie. La muestra Ti-6Al-4V_{0,50M} presentó una morfología más compacta que los restantes.

Los principales constituyentes de las tres muestras anodizadas son Ti y O. Mediante XRD se confirmó el carácter amorfo de los óxidos de titanio. La incorporación de Mo, V y P se detectó a través de estudios sobre la liberación de iones mediante un análisis de ICP-AES.

Respecto a la protección frente a la corrosión, la presencia de los iones inhibidores en las distintas soluciones empleadas en los anodizados, provoca un desplazamiento del E_{corr} hacia valores más positivos, y específicamente, para las muestras Ti-6Al-4V_{0,50M} y Ti-6Al-4V_{0,50P}, también produce un descenso en la i_{corr} . Las cronoamperometrías realizadas en la zona correspondiente al potencial corporal demuestran que la densidad de corriente más baja la presenta la muestra Ti-6Al-4V_{0,50M}. Este óxido es capaz de proteger a la aleación en solución Ringer por al menos durante 168 h, sin que se depositen productos de corrosión. Las diferentes especies de molibdeno, Mo^{4+} y Mo^{6+} , que se incorporan en la capa de óxido están relacionadas con la mejora en los resultados anticorrosivos que presenta la muestra Ti-6Al-4V_{0,50M}, ya que estas especies inhiben la adsorción de los iones Cl^- presente en la solución fisiológica previniendo así la disolución del sustrato base.



CAPÍTULO

VI

CAPÍTULO VI

Oxidación química de la aleación Ti-6Al-4V en solución de peróxido de hidrógeno

6.1. Introducción

A lo largo de los años se han propuesto y ensayado diversas modificaciones sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V [233,234], entre las cuales se pueden mencionar a los tratamientos térmicos [235], anodizados [86] y el decapado químico [83]. Un procedimiento muy utilizado para modificar la superficie del Ti es el tratamiento químico con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) [236,237] a través del cual se forma un gel poroso de TiO_2 en la superficie del Ti mediante oxidación química y en la que el óxido posteriormente se cristaliza por medio de un tratamiento térmico. Como resultado, aumenta la rugosidad de la superficie y mejora la resistencia a la corrosión [81,238]. Tras una búsqueda bibliográfica, se encontró que, aunque en varias investigaciones se aplicaba esta

técnica a la aleación Ti-6Al-4V [80], estos trabajos se centraban en la caracterización y las aplicaciones de los óxidos formados más que en la protección contra la corrosión [239–243].

En este capítulo se recopilan los resultados obtenidos luego de estudiar en profundidad la protección frente a la corrosión en solución Ringer que proporcionan los óxidos crecidos en la superficie de la aleación a través de la oxidación química en H_2O_2 . Se demostrará que una simple y rápida oxidación química en H_2O_2 , sin ningún tratamiento térmico posterior, es suficiente para proveer una buena protección contra la corrosión a la aleación Ti-6Al-4V.

En este capítulo todos los potenciales están referenciados al electrodo de Ag/AgCl/KCl(sat).

6.2. Oxidación química de la aleación Ti-6Al-4V en solución de peróxido de hidrógeno

Antes de realizar la oxidación química, la muestra se pulió mecánicamente con lija esmeril hasta un acabado de grano 1000, se desengrasó mediante ultrasonido en acetona y se enjuagó abundantemente con agua tridestilada. Para eliminar el óxido residual tras la abrasión mecánica, la aleación se sumergió en una solución de ácido oxálico al 5 % p/p a 80 °C durante 2 h, luego se la sometió a un baño ultrasónico en agua tridestilada y se dejó secar al aire. Posteriormente, la muestra se sumergió en una solución de H_2O_2 (30% v/v) durante 1 h a 80 °C para la formación de la película de óxido.

6.3. Caracterización de las películas de óxido

Como se mencionó en la sección 6.2, previo a la oxidación química en H_2O_2 , las muestras fueron sometidas a un decapado químico en una solución de ácido oxálico para remover el óxido natural presente en la superficie. Luego de este paso, la superficie de la aleación mostró un color gris claro opaco. Esta

muestra se nombrará en el texto como Ti-6Al-4V_{ox}. Luego del pretratamiento, el electrodo fue sumergido en la solución de H₂O₂. Durante la inmersión, se observó un desprendimiento constante de burbujas de O₂ en la superficie de la aleación debido a la reacción de descomposición del H₂O₂ [244]. Además, la solución de H₂O₂ se tornó de color amarillo como consecuencia de la liberación de Ti⁴⁺ proveniente del sustrato [81,238]. Al finalizar el tratamiento la aleación Ti-6Al-4V presentó una superficie completamente negra y opaca a la vista. La muestra químicamente oxidada se denominará Ti-6Al-4V_{H₂O₂}.

El espesor del óxido formado se estimó utilizando un microscopio confocal. Para esto, sólo se oxidó químicamente la mitad de la superficie del electrodo, constituida por una chapa cuadrada de 1 cm². A partir de las imágenes ópticas (no mostradas aquí) se obtuvieron y superpusieron un total de 20 perfiles lineales de altura de la interfase superficie oxidada químicamente/superficie desnuda y se observó un aumento en la altura en la zona tratada. El espesor del óxido entonces se calculó como la diferencia entre los valores medios entre las zonas tratadas y no tratadas señaladas en color naranja en la Figura 6.1, lo que arrojó un espesor de 1,9 μm para el óxido formado.

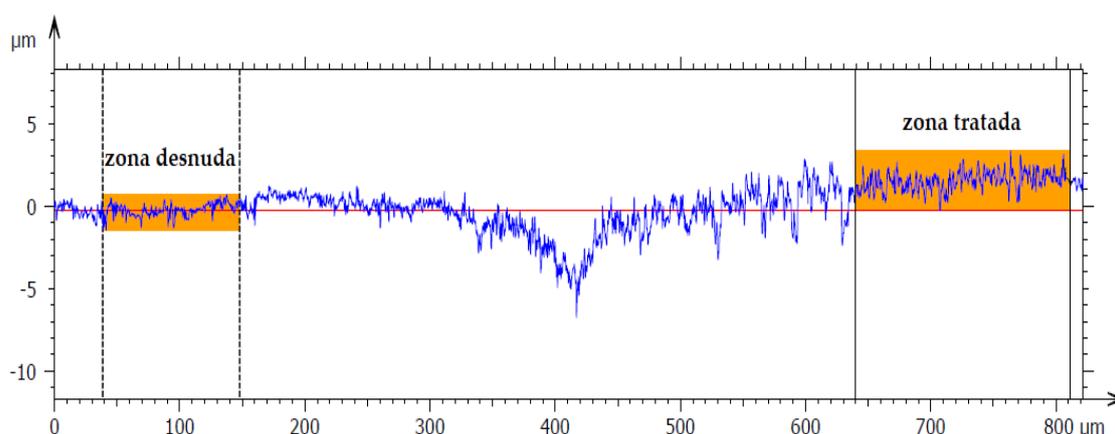


Figura 6.1. Perfil lineal de altura obtenido en la zona de interfase electrodo desnudo/tratado para la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂}.

Se realizó un análisis mediante SEM de la muestra oxidada químicamente y se lo comparó con la superficie desnuda. Tras el pretratamiento en ácido oxálico y como resultado del ataque químico a la superficie, se puede observar en la Figura 6.2 a, una topografía similar a la estructura de un panal de abejas. Este tipo de estructura presenta microporos cuyo tamaño varía entre 0,8 a 7 μm . Tras el ataque con ácido oxálico, el sustrato presenta mayor área superficial. Como ya propusieron otros autores, el aumento de la rugosidad superficial mejora la fuerza de unión entre la matriz de aleación y la capa de óxido [84,245]. Tras la oxidación química, la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂} (Fig. 6.2 b) presenta una estructura del tipo barro agrietado, constituida por un óxido no poroso.

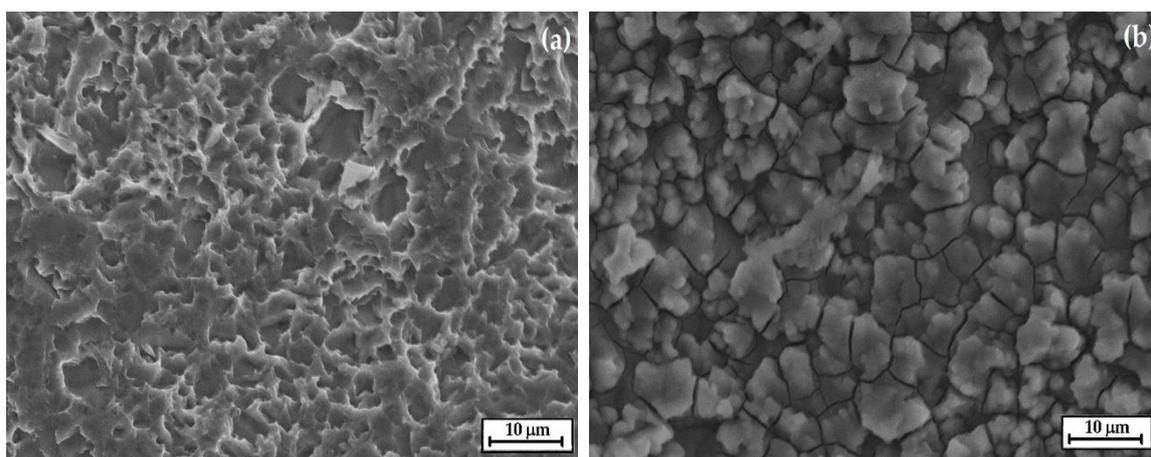


Figura 6.2. Imágenes SEM de las muestras (a) Ti-6Al-4V_{OX} y (b) Ti-6Al-4V_{H₂O₂}.

El análisis general mediante espectros EDX de las imágenes SEM mostradas en la Figura 6.2, revela que el pretratamiento (Fig. 6.3 a) efectivamente eliminó la capa natural de óxido debido al alto porcentaje de Ti y el bajo contenido de O. Por otro lado, luego de la inmersión en H₂O₂ (Fig. 6.3 b), se observa un descenso en la cantidad de Ti y un aumento en la cantidad de O, lo que indica que la superficie se encuentra recubierta por una película de óxido de titanio.

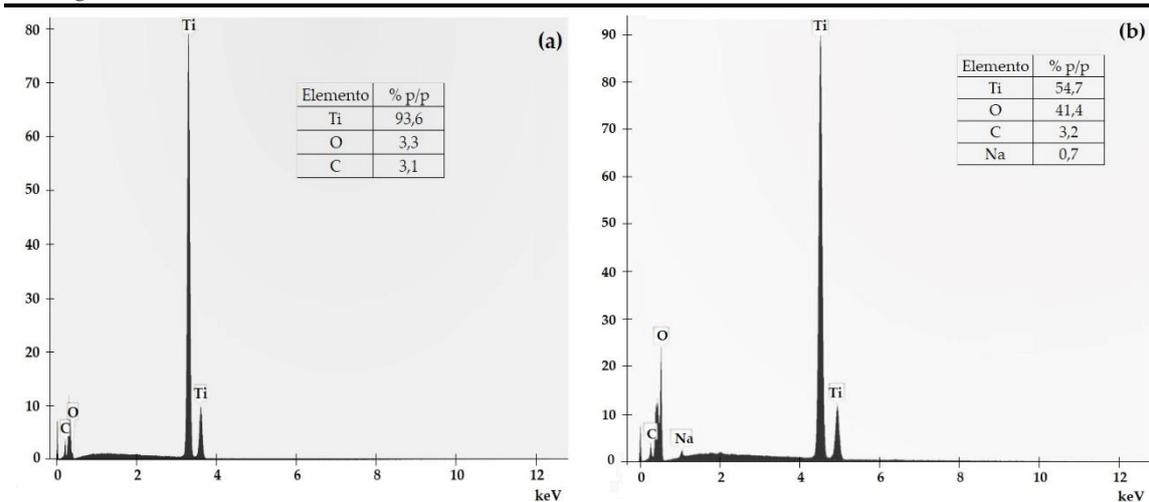


Figura. 6.3. Espectros EDX para las muestras (a) Ti-6Al-4VO_x y (b) Ti-6Al-4VH₂O₂.

Para estudiar de manera más detallada los óxidos formados, se obtuvo el espectro XRD para la muestra oxidada químicamente y se lo comparó con el correspondiente a la aleación desnuda (Fig. 6.4). El espectro obtenido a partir de la aleación desnuda muestra que los picos se corresponden con los componentes de la aleación. Por su parte, los resultados obtenidos para Ti-6Al-4VH₂O₂ muestran, además de las señales correspondientes al Ti metálico, un pico en 59,1° asociado con el V₂O₃ [246] y una pequeña señal de rutilo en 41,15°. Esta última señal se puede atribuir a la formación de cristales que pueden nuclearse en la matriz amorfa del TiO₂ [210,213]. Cuando este tratamiento se aplicó sobre Nitinol [247], se obtuvieron pequeñas señales polimórficas de TiO₂.

En este punto, es importante recordar que todos los trabajos anteriormente publicados en los que el Ti y sus aleaciones se oxidan químicamente en una solución de H₂O₂ reportan la formación de un gel amorfo de TiO₂, que luego es sometido a un tratamiento térmico para obtener alguna forma cristalina del óxido, ya sea rutilo o anatasa [80,237,238,248]. Considerando que en el espectro XRD los picos predominantes provienen del sustrato, que el pico de rutilo es pequeño y ancho, lo cual indica un bajo grado de cristalización en el óxido formado, y que tras la oxidación química la muestra no es sometida a una etapa

de tratamiento térmico, puede sugerirse entonces que el óxido está formado mayoritariamente por óxido de titanio amorfo.

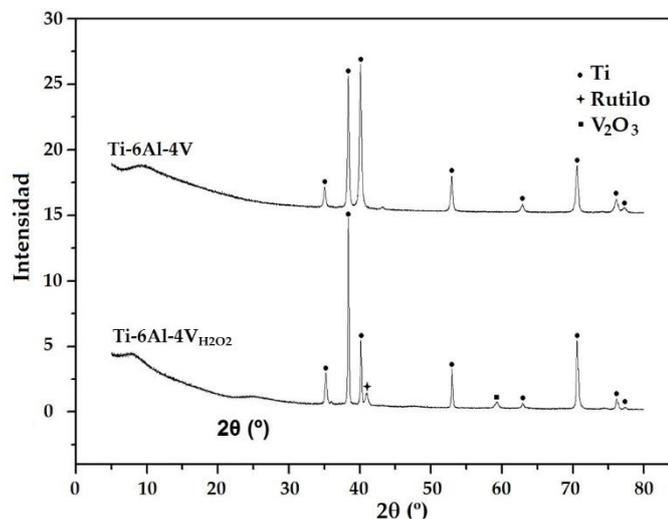


Figura 6.4. Espectros XRD obtenidos para las muestras Ti-6Al-4V desnuda y Ti-6Al-4V_{H2O2}.

Para determinar la naturaleza química del óxido, se realizó un análisis mediante XPS. El espectro general se puede observar en la Figura 6.5. Los resultados exhiben señales de Ti, V y O. Los picos correspondientes al Al y sus óxidos deberían presentarse en el intervalo de energía comprendido entre 71,5 y 75,6 eV [214,216], pero no se detectaron estas señales. La señal del C1s se observa aproximadamente a los 285 eV y se debe mayormente al C proveniente de la contaminación atmosférica [249] y al equipo utilizado [250].

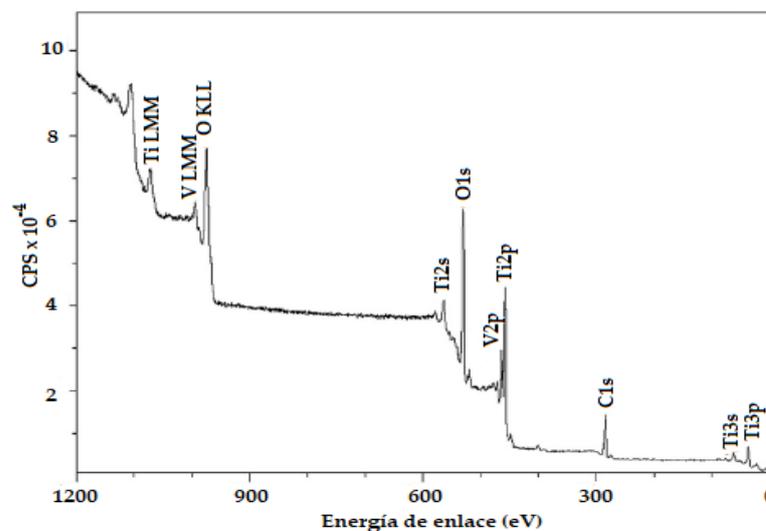


Figura 6.5. Espectro general de XPS obtenido para la muestra Ti-6Al-4VH₂O₂.

El espectro de alta resolución se analizó para cada elemento relevante. La deconvolución realizada para la señal Ti2p se presenta en la Figura 6.6 a, allí se observa el doblete Ti2p 1/2 y Ti2p 3/2. Estos picos se encuentran a 464,26 y 458,59 eV, respectivamente, y son consistentes con la presencia de Ti⁴⁺ formando TiO₂, ya que para este óxido la distancia entre picos debe ser cercana a 5,7 eV [251]. Cabe mencionar que la señal del Ti metálico no se detectó en la muestra. Este último debería aparecer en valores cercanos a 454 eV.

La señal de V también se deconvolucionó. Debido a que el O se encuentra en la superficie, las regiones V2p y O1s fueron analizadas en conjunto para obtener un ajuste preciso de los picos (Fig. 6.6 b). La región V2p revela un pequeño pico en 518,38 eV y un segundo en 520,40 eV. El primer pico corresponde a V₂O₃ [214,218], mientras que la segunda señal se atribuye a una pequeña cantidad de V metálico [217]. Respecto al pico del O, la deconvolución presenta dos subpicos relacionados al enlace Ti-O (530,12 eV) y al grupo OH- (531,71 eV). La presencia de grupos hidroxilos se debe a la reacción espontánea del óxido con las moléculas de agua que da lugar a la formación de hidróxidos

[217,220]. No se obtuvo señal de Al, lo que puede sugerir que su concentración en el óxido se encuentra por debajo del límite de detección del equipo.

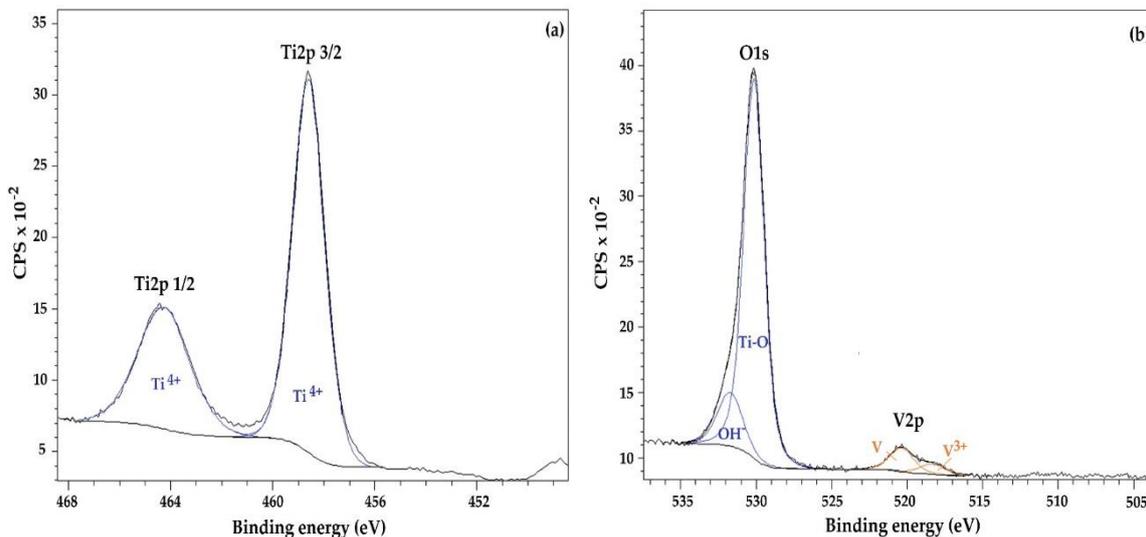


Figura 6.6. Espectros de alta resolución de XPS obtenidos para la muestra Ti-6Al-4VH₂O₂ correspondiente a la zona: (a) Ti 2p y (b) O1s-V2p.

Los resultados de XPS muestran que la superficie de la aleación se encuentra cubierta mayoritariamente por una capa compuesta mayormente por TiO₂ con pequeñas cantidades de V₂O₃.

Por último, se evaluó el carácter hidrófobo/hidrofílico de la muestra tratada. Como se mencionó anteriormente, la mojabilidad de la superficie es un factor importante relacionado a la biocompatibilidad de las aleaciones. La hidrofiliidad de la muestra tratada se analizó mediante mediciones del ángulo de contacto (Tabla 6.1).

Tabla 6.1. Ángulo de contacto medido para las diferentes muestras.

Muestra	Ángulo de contacto (°)
Ti-6Al-4V	75
Ti-6Al-4VH ₂ O ₂	45

Los resultados muestran que el ángulo de contacto medido para Ti-6Al-4V_{H₂O₂} es inferior al de la aleación pulida lo que constituye una característica favorable dado que se ha informado que las superficies hidrofílicas podrían facilitar el crecimiento y la adhesión celular [252,253] y, en consecuencia, aumentaría la probabilidad de éxito del dispositivo implantado. El aumento de la hidrofiliidad de la aleación químicamente oxidada podría atribuirse a la presencia del óxido formado [254]. La estructura de barro agrietado que se observó por SEM mejora el comportamiento hidrofílico de la muestra tratada [255,256]. Ti-6Al-4V_{H₂O₂} posee una capa de óxido con mayor rugosidad que la aleación desnuda, lo que puede estar relacionado con la disminución en el valor del ángulo de contacto registrado luego del tratamiento [257].

6.4. Reacción de formación del óxido en presencia de peróxido de hidrógeno

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a través de las técnicas de XRD y XPS, las posibles reacciones químicas que ocurren durante la oxidación química en solución de H₂O₂ se detallan a continuación. De acuerdo con lo propuesto por Sun y Wang [240], en un primer paso, el Ti de la capa superficial más externa reacciona con el H₂O₂ para formar TiO₂ y liberar burbujas de H₂ (Ec. (6.1)). En forma simultánea ocurre la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno (Ec. (6.2)). Posteriormente, parte del TiO₂ formado se hidroliza en la solución de H₂O₂ (Ec. (6.3)) y el Ti⁴⁺ liberado a la solución se oxida al reaccionar con el peróxido de hidrógeno, dando lugar a la formación de ácido pertitánico (Ec. (6.4)), que es de color amarillo y concuerda con lo observado a simple vista durante la oxidación química de la aleación, tal como se muestra en la Figura 6.7.





Fig. 6.7. Formación de ácido pertitánico durante la oxidación química de la aleación Ti-6Al-4V en solución de H_2O_2 .

6.5. Comportamiento anticorrosivo

Se realizaron distintas experiencias para evaluar el comportamiento frente a la corrosión en solución Ringer para la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂} a temperatura ambiente. Los resultados se compararon con los obtenidos para la aleación desnuda, la cual había sido previamente pulida tal como se especificó en la sección 6.2.

6.5.1. Polarización de Tafel

Se realizó la polarización de Tafel para la muestra recubierta y la aleación desnuda. Previamente, se midió el PCA durante 1 h para verificar la cuasi estabilidad del sistema y proporcionarle al procedimiento el valor a partir del cual polarizar $\pm 0,2$ V respecto de dicho potencial (Fig. 6.7).

La aleación desnuda registra un valor de - 0,336 V luego de los 3600 s de inmersión, mientras que Ti-6Al-4V_{H₂O₂} muestra un desplazamiento de 0,634 V hacia valores positivos respecto del sustrato desnudo, finalizando la experiencia con 0,298 V.

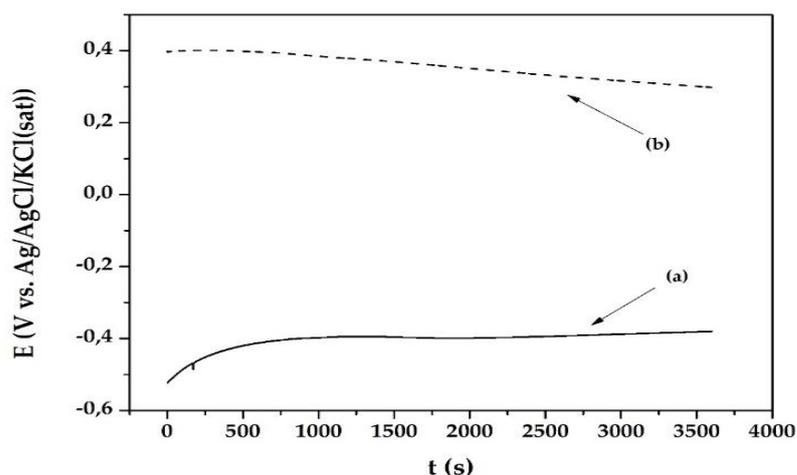


Figura 6.7. Registro de PCA en función del tiempo en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V y (b) Ti-6Al-4V_{H2O2}.

Por su parte, las curvas de polarización de Tafel obtenidas tras las mediciones del PCA se muestran en la Figura 6.8. Como se puede apreciar en la Tabla 6.2, la presencia del óxido produce un corrimiento positivo en el valor de E_{corr} de 0,580 V. Al comparar los valores de i_{corr} , se observa una disminución de un orden de magnitud para la muestra Ti-6Al-4V_{H2O2} en comparación con la muestra desnuda, lo cual indica que el óxido formado proporciona protección contra la corrosión al sustrato. Adicionalmente, se cuantificó la eficiencia de protección (EP) de las diferentes muestras utilizando la Ecuación 6.5:

$$EP = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i}\right) \times 100 \% \quad \text{Ec. (6.5)}$$

donde i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión de la muestra químicamente oxidada e i es la densidad de corriente de corrosión de la aleación no tratada.

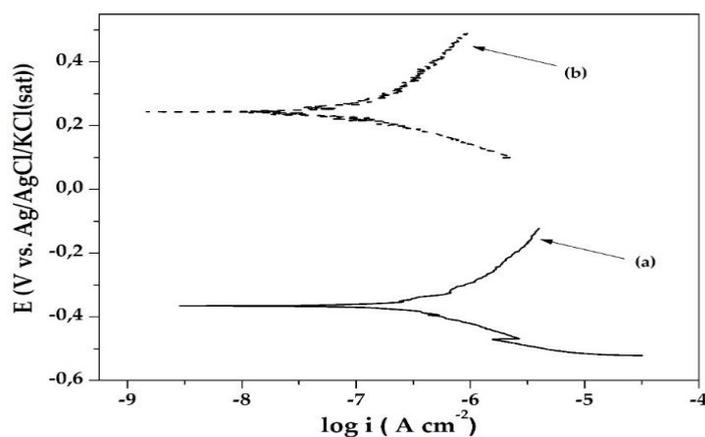


Figura 6.8. Polarización de Tafel obtenida en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V y (b) Ti-6Al-4VH₂O₂. ν_b : 1 mV s⁻¹.

Tabla 6.2 Parámetros obtenidos de las extrapolaciones de Tafel

Muestra	E_{corr} (V vs. Ag/AgCl/KCl(sat))	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	b_a (V dec ⁻¹)	b_c (V dec ⁻¹)	EP (%)
Ti-6Al-4V	-0,36	0,373	0,16	-0,13	-
Ti-6Al-4VH ₂ O ₂	0,22	0,023	0,16	-0,06	93,8

6.5.2. Voltametría de barrido lineal

Se realizó la voltametría de barrido lineal en solución Ringer para ambas muestras (Fig. 6.9). Se puede observar que el electrodo desnudo exhibe el comportamiento de una superficie pasivada, con una i_{pas} de 26 $\mu\text{A cm}^{-2}$. Alrededor de 1,5 V se observa un aumento en la densidad de corriente que se puede relacionar a las reacciones de desprendimiento de O₂ y Cl₂ que ocurren a partir de este voltaje [164]. Por su parte, la muestra Ti-6Al-4VH₂O₂ presenta una densidad de corriente en continuo aumento con valores más bajos que la muestra sin tratar. A partir de 1,0 V deja de aumentar y se estabiliza en un valor similar a la i_{pas} del sustrato desnudo. Al mismo tiempo, la muestra tratada presenta un corrimiento en el E_{corr} hacia valores más nobles.

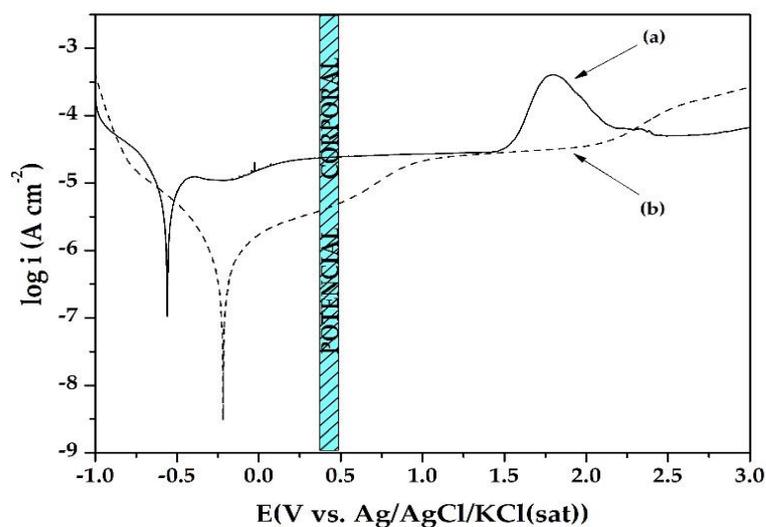


Figura 6.9. Voltametría de barrido lineal registrada en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V y (b) Ti-6Al-VH₂O₂. E_i: -1,0 V - E_f: 3,0 V. ν_b : 1 mV s⁻¹.

Por otro lado, se puede observar que en la zona correspondiente al potencial corporal (resaltada en celeste en la Fig. 6.9), la muestra tratada presenta una menor densidad de corriente. Para poder entender con mayor profundidad este comportamiento, se realizaron los estudios que se presentan en el apartado 6.5.3.

6.5.3. Cronoamperometría a 0,50 V

Para evaluar el comportamiento electroquímico de la aleación tratada en la zona biológicamente segura correspondiente a la zona de potencial corporal, se aplicó un potencial de 0,50 V a la muestra sumergida en solución Ringer. La respuesta de i vs. t se muestra en la Figura 6.10. El potencial seleccionado fue aplicado durante 12 h para evaluar el comportamiento de la aleación con y sin tratamiento.

La forma de las curvas obtenidas sugiere que ambas superficies están cubiertas por un óxido pasivo [40,258]. La respuesta potencioestática de la aleación desnuda presenta pequeños picos que pueden observarse en el inserto de la Figura 6.10, esto podría indicar que la muestra está sufriendo corrosión por

picado metaestable [40]. Estos picos no aparecen en la curva obtenida para la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂}, en donde se puede observar que el tratamiento en solución de peróxido de hidrógeno reduce la densidad de corriente de 1,80 a 0,07 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

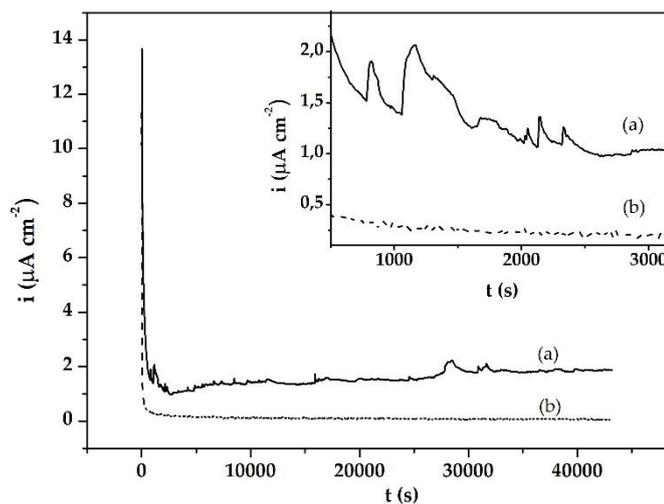


Figura 6.10. Cronoamperometrías registradas al aplicar 0,50 V durante 12 h en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V y (b) Ti-6Al-4V_{H₂O₂}. Se incluye un inserto con los picos de densidad de corriente obtenidos para Ti-6Al-4V en el periodo comprendido entre 500 y 1500 s.

Luego de esta experiencia, y para corroborar la información obtenida a partir de la Figura 6.10, se obtuvieron imágenes SEM de las superficies resultantes y se cuantificó mediante ICP-AES la concentración de los iones liberados en la solución fisiológica (Tabla 6.3). En el caso del Ti-6Al-4V sin tratamiento (Fig. 6.11 a), la aplicación de un potencial de 0,50 V a la aleación produce un aumento del espesor de la capa de óxido natural, ya que como se mencionó anteriormente, el valor del potencial aplicado se encuentra dentro de la zona pasiva. Sin embargo, la superficie parece haber sufrido algún daño, lo que podría ser el resultado de la corrosión por picaduras metaestables y se corresponde con los pequeños picos detectados en la CA. En el caso de

Ti-6Al-4V_{H₂O₂} (Fig. 6.11 b), no se observaron cambios, pero el análisis EDX detectó pequeñas señales de Ca, P y K. Estos cationes pueden ser adsorbidos debido a los puentes OH formados en la superficie del óxido cuando esta se puso en contacto con la solución de Ringer [229]. Los resultados de ICP-AES muestran que no hay diferencia en la cantidad de iones liberados ya que ambas muestras, Ti-6Al-4V y Ti-6Al-4V_{H₂O₂}, se encuentran en un estado pasivo.

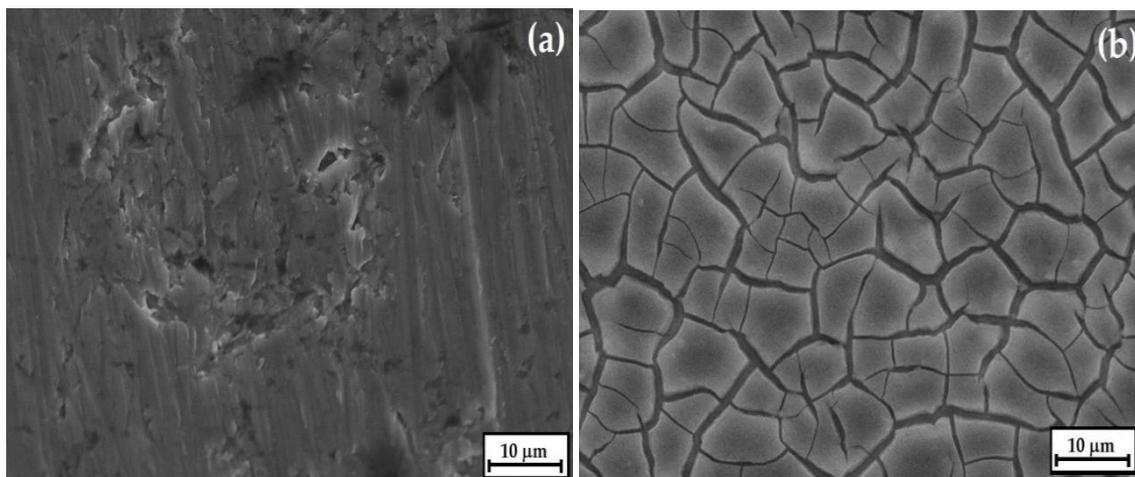


Figura 6.11. Imágenes SEM de las superficies al aplicar 0,50 V durante 12 h en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V y (b) Ti-6Al-VH₂O₂.

Tabla 6.3. Cuantificación de iones liberados luego de 12 h en solución Ringer aplicando 0,50 V.

Muestra	Ti (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)	V (mg L ⁻¹)
Ti-6Al-4V	< 0,010	< 0,002	0,002
Ti-6Al-4V _{H₂O₂}	< 0,010	< 0,002	< 0,002

6.5.4. Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados

Se midió el cambio en el valor del PCA para tiempos prolongados. Este estudio, brinda información sobre la estabilidad del sistema en contacto con un medio agresivo. En general, se registra un corrimiento positivo en el valor de PCA, cuando el recubrimiento es protector [87]. La Figura 6.12 muestra los

valores de PCA medidos para la aleación sin tratar y tratada durante una semana de inmersión en solución de Ringer. En el caso de la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂}, el valor de PCA permanece más positivo que para la muestra desnuda durante todo el período de inmersión. La muestra químicamente oxidada permanece con un valor de PCA casi constante durante las primeras 48 h, luego se registra un aumento del valor hasta las 96 h, donde alcanza un voltaje estable y finaliza la experiencia con 0,509 V. Luego de 144 h, se observa una diferencia de 1,058 V entre las muestras que indicaría un efecto protector del óxido formado.

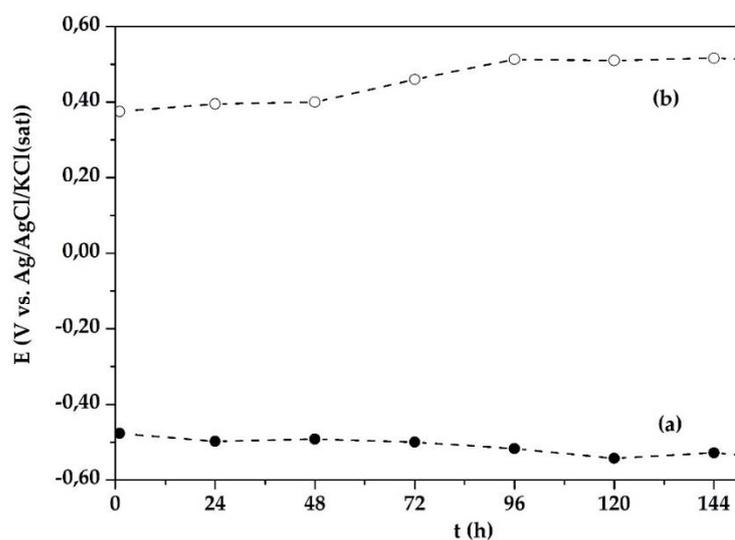


Figura 6.12. Registro de PCA durante 144 h en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V y (b) Ti-6Al-VH₂O₂.

Las imágenes SEM de la aleación desnuda y oxidada químicamente luego de la inmersión durante 144 h en solución Ringer se muestran en la Figura 6.13. Las líneas de abrasión que estaban presentes en la aleación de Ti-6Al-4V sin tratar antes de la inmersión aún son visibles (Fig. 6.13 a), pero en menor medida debido a la película de óxido formada sobre la superficie de la aleación durante el período de inmersión [88]. Esto fue confirmado por los resultados de EDX, que muestran un aumento en el contenido de O luego de la experiencia. Por otro lado, no se observan cambios significativos en la topografía de la muestra

Ti-6Al-4V_{H2O2} (Fig. 6.13 b), pero el análisis EDX nuevamente detectó pequeñas cantidades de Ca, P y K. Se informó que el catión Ca²⁺ se adsorbe fácilmente en las superficies de Ti y afecta fuertemente la biocompatibilidad del titanio [37,85].

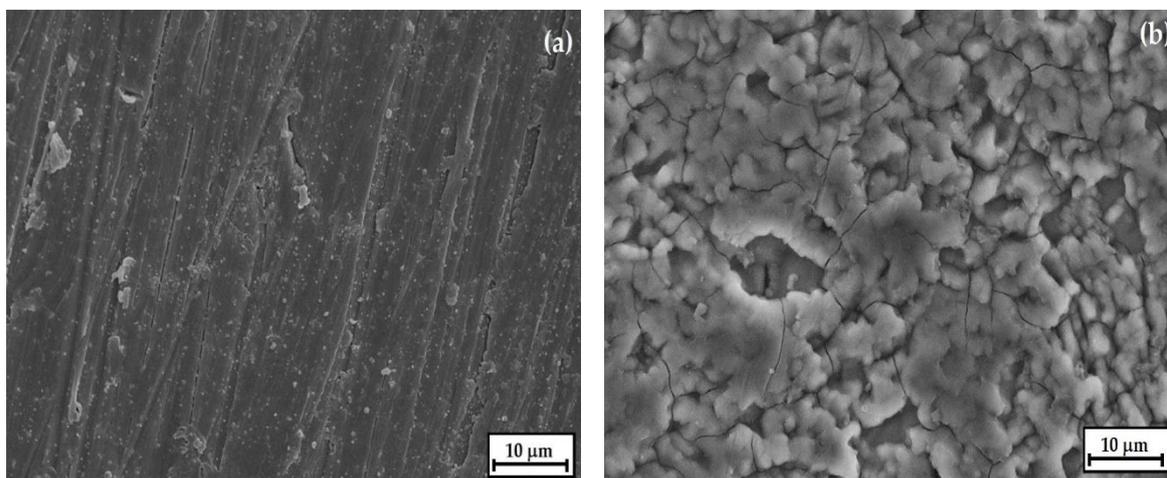


Figura 6.13. Imágenes SEM de las superficies luego de la inmersión a PCA durante 144 h en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V y (b) Ti-6Al-VH₂O₂.

Asimismo, se comparó la cantidad de iones Ti, Al y V liberados por cada muestra luego de una semana de inmersión utilizando la técnica ICP-AES. De esta manera, se obtiene una cuantificación analítica de la protección contra la corrosión de los recubrimientos (Tabla 6.4). Los resultados obtenidos confirman claramente que el desplazamiento positivo del valor PCA se debe a la presencia de una capa protectora de óxido. Específicamente, se observa una disminución significativa en la concentración de iones Ti y V para el caso de la muestra tratada. La concentración liberada de Al es similar en ambos casos. Este resultado indica que a pesar de que la técnica de XPS no pudo detectarlo, el hecho que se libere a la solución fisiológica indica que forma parte del óxido.

Tabla 6.4. Liberación de iones luego de 144 h en solución Ringer.

Muestra	Ti (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)	V (mg L ⁻¹)
Ti-6Al-4V	< 0,050	0,050	< 0,050
Ti-6Al-4VH ₂ O ₂	< 0,010	0,030	< 0,002

6.5.5. Impedancia electroquímica

Finalmente, se empleó EIS para evaluar el proceso de corrosión para la aleación desnuda y de la muestra oxidada químicamente luego de una semana de inmersión en solución Ringer. Los resultados obtenidos para el día 0 y día 7 se presentan en gráficos de Bode (Fig. 6.14).

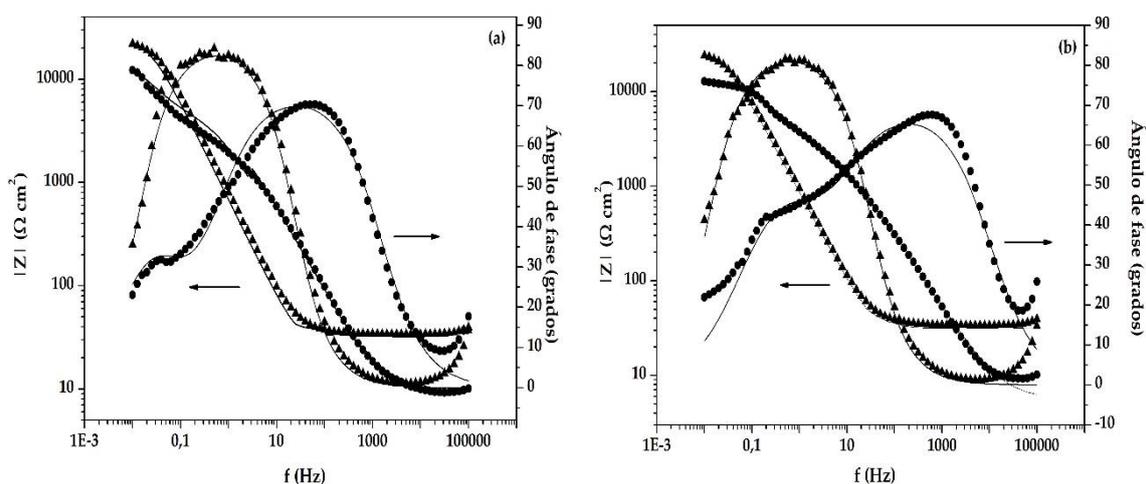


Figura 6.14. Gráficos de Bode para las muestras (●) Ti-6Al-4V y (▲) Ti-6Al-4VH₂O₂, (—) datos simulados correspondientes al (a) día 0 y (b) día 7.

Los cambios en el ángulo de fase y en el módulo de la impedancia involucran modificaciones en el comportamiento electroquímico de la superficie [137]. Los datos experimentales fueron ajustados utilizando un circuito electroquímico equivalente (CEE) como se muestra en la Figura 6.15. Allí, R_{sol} representa la resistencia de la solución, R_{film} la resistencia del óxido, CPE_{film} la capacitancia del óxido, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga y CPE_{dl} es la capacitancia de la doble capa.

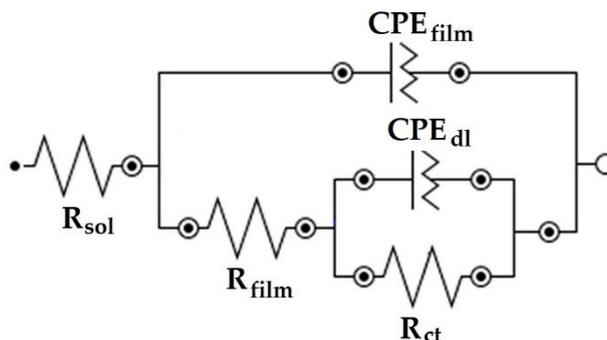


Figura 6.15. Circuito electroquímico equivalente empleado para el modelado de los datos experimentales.

En el ajuste de datos, se emplearon elementos de fase constante (CPE) en lugar de capacitores para contemplar la desviación de la idealidad. La impedancia de CPE se determinó mediante la Ecuación 6.6.

$$CPE = \frac{1}{Y_0(\omega j)^n} \quad \text{Ec. (6.6)}$$

donde Y_0 es la magnitud CPE, ω es la frecuencia angular y n es el parámetro que determina la desviación de la idealidad. Los parámetros de ajuste obtenidos se encuentran enumerados en la Tabla 6.5. Tanto el Ti-6Al-4V tratado como el desnudo presentan un módulo de impedancia independiente de la frecuencia en la zona de bajas y medias frecuencias, que representa la resistencia del electrolito, y una zona lineal con una pendiente próxima a -1, característica de una respuesta capacitiva. Se observa una mejora en la protección contra la corrosión de la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂} en comparación con la aleación desnuda. El aumento del valor del módulo de impedancia y los ángulos de fase cercanos a -90° son representativos de un comportamiento cuasi capacitivo relacionado a la resistencia a la corrosión [91]. Esta respuesta no cambia incluso después de 144 h de inmersión (Fig. 6.14 b). En cuanto al ajuste de curvas, ambos electrodos de Ti-6Al-4V muestran un CEE con dos constantes temporales (Fig. 6.15). El modelo

$[R_s(CPE_{film}[R_{film}(CPE_{dl}R_{ct})])]$ ya se ha utilizado para ajustar la respuesta de impedancia para la aleación Ti-6Al-4V [92,93]. Los parámetros obtenidos demuestran que la aleación Ti-6Al-4V desnuda se vuelve menos protectora con el tiempo, ya que los valores de resistencia y capacitancia disminuyen con el transcurso del mismo. Por el contrario, R_{film} y R_{ct} de la muestra Ti-6Al-4V_{H2O2} son ligeramente mayores tras 144 h de inmersión.

Después de evaluar todos los resultados electroquímicos y compararlos con los datos publicados, se observó que la protección contra la corrosión obtenida mediante esta metodología es tan buena como la conseguida con el método que emplea H₂O₂ seguido de un tratamiento térmico [39,40], sugiriendo que este último paso puede ser prescindible para proteger a la aleación Ti-6Al-4V en solución de cloruros.

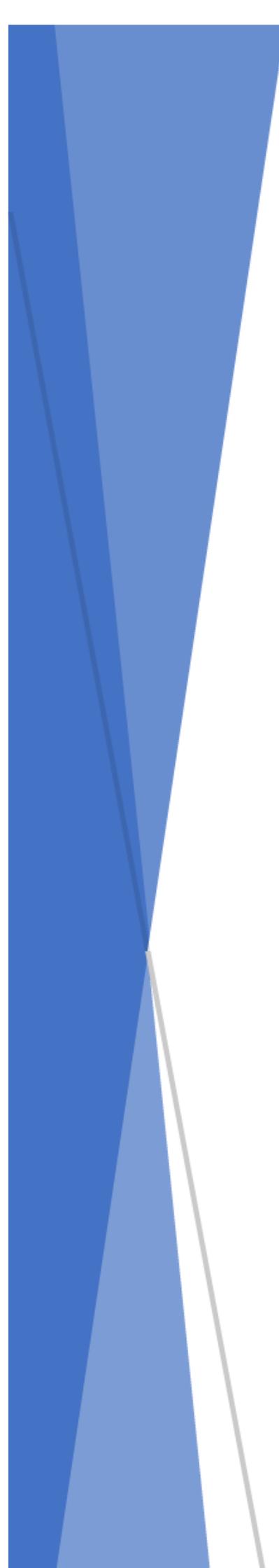
Tabla 6.5. Parámetros obtenidos a partir del CEE.

Muestra	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{film} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{film}		R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl}	
			$Y_{0,film}$ ($\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_{film}		$Y_{0,dl}$ ($\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_{dl}
Ti-6Al-4V (0 h)	6,72	5123	81,6	0,82	13939	561	0,78
Ti-6Al-4V (144 h)	5,66	2641	30,9	0,78	11615	74,6	0,69
Ti-6Al-4V _{H2O2} (0 h)	24,38	24559	355	0,95	1354	480	0,98
Ti-6Al-4V _{H2O2} (144 h)	25,23	27965	290	0,93	1500	498	0,99

6.6. Conclusiones

Se sintetizaron películas de TiO₂ sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V tras someter a las muestras a un tratamiento de oxidación química en una solución de H₂O₂ con temperatura. El análisis morfológico reveló la

presencia de un óxido no poroso con microfisuras con una estructura tipo barro agrietado. Este cambio en la topografía de la superficie permitió aumentar la hidrofiliidad de las muestras, lo que se confirmó mediante las mediciones del ángulo de contacto. El análisis XPS demostró que el óxido formado está compuesto principalmente por TiO_2 . Mediante la técnica de XRD se corroboró esta composición y se pudo determinar que las capas de TiO_2 formadas presentan carácter amorfo, con una pequeña fracción de una fase cristalina de rutilo. Las distintas pruebas electroquímicas realizadas en solución Ringer permiten concluir que la capa de óxido formada protege a la aleación de la corrosión. En particular, la cantidad liberada de iones nocivos, Al y V, se redujo significativamente, incluso después de ser sometidas a un potencial muy positivo durante un largo periodo de tiempo. Así pues, una simple oxidación química en H_2O_2 es suficiente para hacer crecer una capa protectora de TiO_2 en la superficie de la aleación Ti-6Al-4V, sin necesidad de un tratamiento térmico adicional.



CAPÍTULO

VII

CAPÍTULO VII

Electrosíntesis de óxido de zinc sobre la aleación Ti-6Al-4V modificada en solución de peróxido de hidrógeno

7.1. Introducción

En la actualidad existe un gran interés por las nanopartículas (NPs) metálicas y sus óxidos. El paso de la micro a la nano escala implica un aumento en el número de partículas por unidad de masa, lo que provoca que los nanomateriales se comporten de manera diferente a los convencionales [259]. En relación a las potenciales aplicaciones biológicas, las NPs constituyen una plataforma muy atractiva debido a que las propiedades de la superficie pueden diseñarse para el reconocimiento biomolecular, la administración de fármacos, para actuar como agentes antimicrobiales y biosensores [260].

Entre los diversos agentes inorgánicos disponibles, el zinc se presenta como un material amigable con el medio ambiente y de baja toxicidad, el cual se

utiliza ampliamente como ingrediente activo para aplicaciones dermatológicas en cremas, lociones y ungüentos [261]. Asimismo, entre la gran variedad de NPs que se sintetizaron en las últimas décadas (Ag, Au, TiO₂, Cu, CuO), las compuestas por óxido de zinc (ZnO) resultan atractivas debido a las diversas morfologías que se pueden obtener y a la capacidad antimicrobiana que presentan frente a un amplio espectro de virus y bacterias [185,262,263].

En este capítulo, se muestran los resultados antibacteriales y anticorrosivos luego de sintetizar electroquímicamente ZnO sobre la aleación Ti-6Al-4V previamente oxidada en una solución de H₂O₂ tal como se detalló en el capítulo VI. Este tipo de procedimiento, además de ser relativamente sencillo, brinda control sobre el tamaño y la morfología de las estructuras a obtener a partir de la modificación de parámetros tales como la concentración del electrolito, el potencial aplicado y el tiempo de síntesis.

En este capítulo todos los potenciales se encuentran referenciados al electrodo de Ag/AgCl/KCl(sat).

7.2. Síntesis electroquímica de óxido de zinc

Con el propósito de generar un recubrimiento anticorrosivo y antibacterial, se inmovilizó ZnO sobre la aleación Ti-6Al-4V previamente oxidada en una solución de H₂O₂ tal como se detalló en la sección 6.2. Para la formación del recubrimiento, se utilizó una celda tipo O-ring de compartimiento único utilizando chapas de Ti-6Al-4V cuadradas de 1 cm² de área y chapas de corte combinado con un área expuesta de 0,38 cm² tal como se indicó en la sección 2.2. En base a resultados previos publicados por Pradhan y Leung [264], la deposición electroquímica de ZnO se llevó a cabo bajo control potencioestático aplicando un potencial de - 1,1 V durante 1 o 2 h en una solución compuesta por 0,1 M Zn(NO₃)₂ y 0,1 M KCl. Las muestras obtenidas bajo estas condiciones se

nombrarán en el texto como Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} y Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(2h)}, respectivamente.

La Figura 7.1 muestra las curvas i vs. t obtenidas durante la síntesis de ZnO sobre la aleación oxidada químicamente en H₂O₂. Se puede observar que inicialmente la densidad de corriente aumenta debido al proceso de nucleación del ZnO y luego se estabiliza en un valor aproximado de $-0,19$ mA cm⁻² dando lugar al crecimiento de las mismas [265,266]. En la Figura 7.1 se incluye un inserto para poder apreciar mejor el valor que se registra de densidad de corriente.

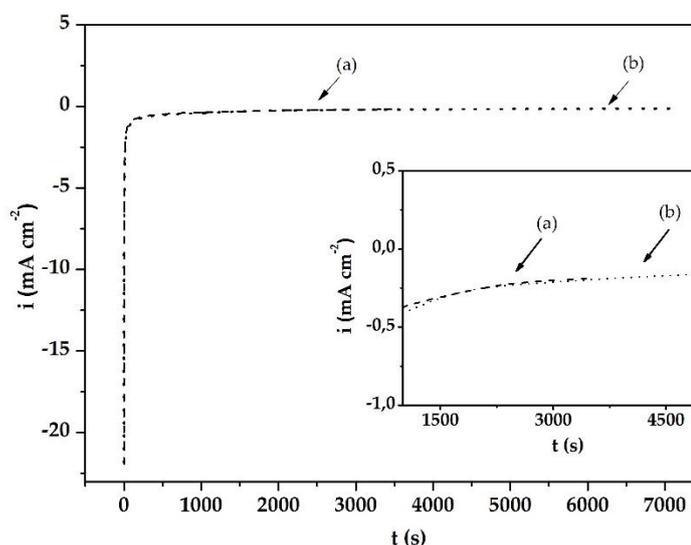
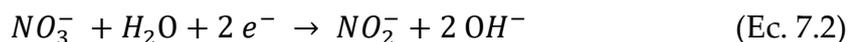
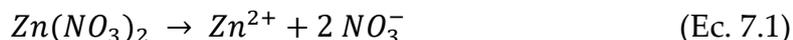


Figura 7.1. Curvas i vs. t obtenidas al aplicar -1.1 V para la formación de ZnO sobre Ti-6Al-4V_{H₂O₂} durante (a) 1 h y (b) 2 h. Se incluye un inserto de la zona magnificada de las curvas cronoamperométricas en el periodo comprendido entre 1000 y 5000 s.

El mecanismo ampliamente aceptado para la formación electroquímica de ZnO a partir de Zn(NO₃)₂ en solución acuosa fue descrito por Izaki y colaboradores [267]. Este sostiene que en una primera etapa ocurre la disociación de Zn(NO₃)₂ (Ec. 7.1), lo que da lugar a iones Zn²⁺ y NO₃⁻. La reducción electroquímica de los iones nitrato produce oxidrilos en las cercanías del electrodo que actúa como cátodo (Ec. 7.2). Los oxidrilos resultantes reaccionan

con los iones de zinc presentes en el electrolito para precipitar $Zn(OH)_2$ en el electrodo a través de la Ec. 7.3, que posteriormente sufre una reacción de deshidratación generándose ZnO (Ec. 7.4).



7.3. Caracterización de las películas de óxido modificadas con óxido de zinc

Las películas de óxido modificadas con ZnO fueron caracterizadas por SEM (Fig. 7.2). Se pueden observar estructuras laminares de tamaño no uniforme orientadas aleatoriamente sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V previamente modificada con H_2O_2 . Las dimensiones de las estructuras laminares se obtuvieron empleando el software Image J. Las estructuras sintetizadas durante 1 h, presentan menor tamaño que las depositadas durante 2 h. Las estructuras de la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} poseen, en promedio, un tamaño de 59 nm de ancho y 1,5 μm de largo, mientras que las estructuras laminares formadas en la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(2h)} presentan distintos tamaños siendo las más grandes de 104 nm de ancho y 4 μm de largo y las más pequeñas de 75 nm de ancho y 2,1 μm de largo.

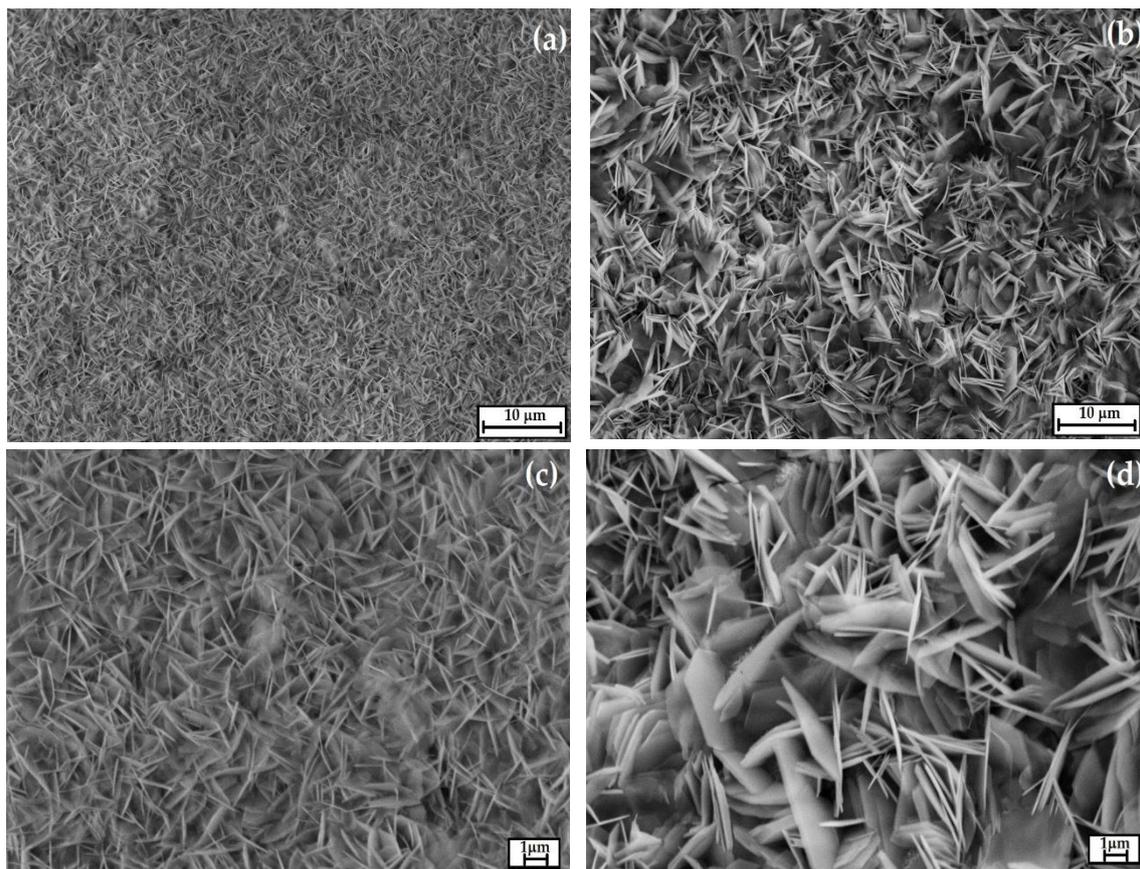


Figura 7.2. Imágenes SEM de las superficies obtenidas a diferentes magnificaciones. para las muestras: (a) Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)} (3600 x), (b) Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(2h)} (3600 x), (c) Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)} (10000 x) y (d) Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)} (10000 x).

El material sintetizado debe ser clasificado para saber si pertenece a la micro o la nanoescala. Los nanomateriales, por ejemplo, se pueden clasificar de acuerdo a sus dimensiones como dimensión cero (0D), de una dimensión (1D), dos dimensiones (2D) y tres dimensiones (3D) [268]. En los nanomateriales 0D, las tres dimensiones de los materiales existen en la nanoescala, como por ejemplo, NPs esféricas de Au, Pd, Pt o Ag [260,269]. En cambio, los nanomateriales 1D tienen una dimensión que se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm y las otras dos dimensiones pertenecen a la microescala. Los nanocables, las nanofibras, las nanovarillas y los nanotubos son diferentes ejemplos de nanomateriales unidimensionales. Por su parte, los nanomateriales 2D poseen dos dimensiones dentro de la nanoescala y una dimensión en la microescala. Las nanopelículas

finas, las multicapas de película fina, las nanoláminas o las nanoparedes son nanomateriales bidimensionales (2D). Por último, en los nanomateriales 3D, no hay dimensiones en la nanoescala y todas las dimensiones están en la microescala aunque se componen de bloques individuales que pueden tener una escala nanométrica (1–100 nm). De acuerdo a esta clasificación, y por lo observado en las imágenes SEM, el procedimiento experimental aplicado durante 2 h produce estructuras que no pertenecen a la nanoescala. Solo la película electrosintetizada durante 1h cumple las especificaciones para ser considerada como parte de los nanomateriales 2D, siendo su estructura la de nanoláminas (NLs) de ZnO.

Por otro lado, el análisis EDX confirma la presencia de Zn y O sobre las superficies de las muestras (Fig. 7.3). La muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(2h)} presenta un mayor porcentaje de Zn (36,3 %) que la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} (23,1 %). Asimismo, se observan señales de Ti y, en menor intensidad, de Cl y K en ambas muestras. La presencia de estos dos últimos elementos se debe a la presencia del electrolito soporte empleado durante la electrosíntesis. Se demostró que la presencia de iones Cl⁻ cumple un papel importante en la obtención de las NLs ya que evita el crecimiento del espesor de las nanoestructuras [270].

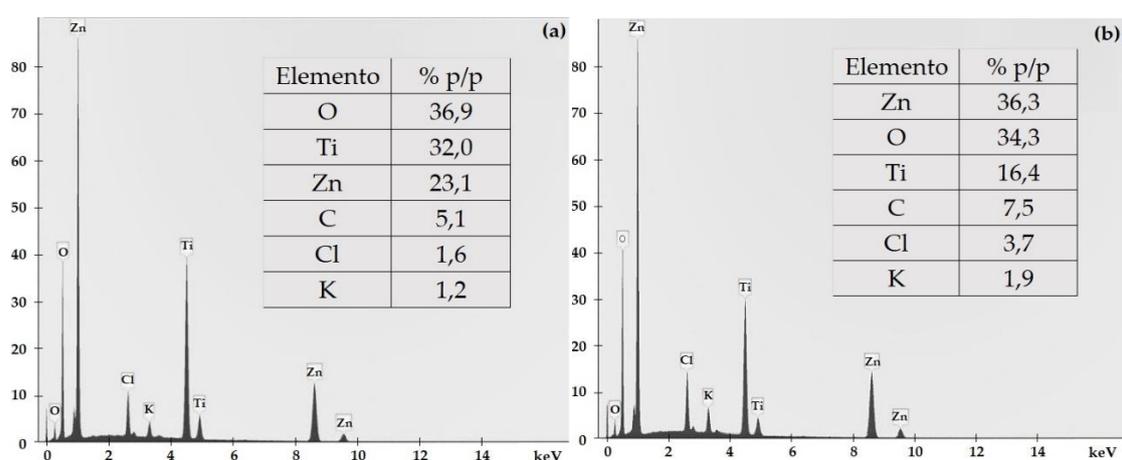


Figura 7.3. Espectros EDX obtenido a partir de las Figuras 7.2 c y d respectivamente.

Con el objetivo de obtener una mejor interpretación de los resultados experimentales, el recubrimiento de ZnO se formó siguiendo el mismo protocolo, pero sobre el sustrato desnudo. Las muestras se denominarán en el texto como Ti-6Al-4V_{ZnO(1h)} y Ti-6Al-4V_{ZnO(2h)}.

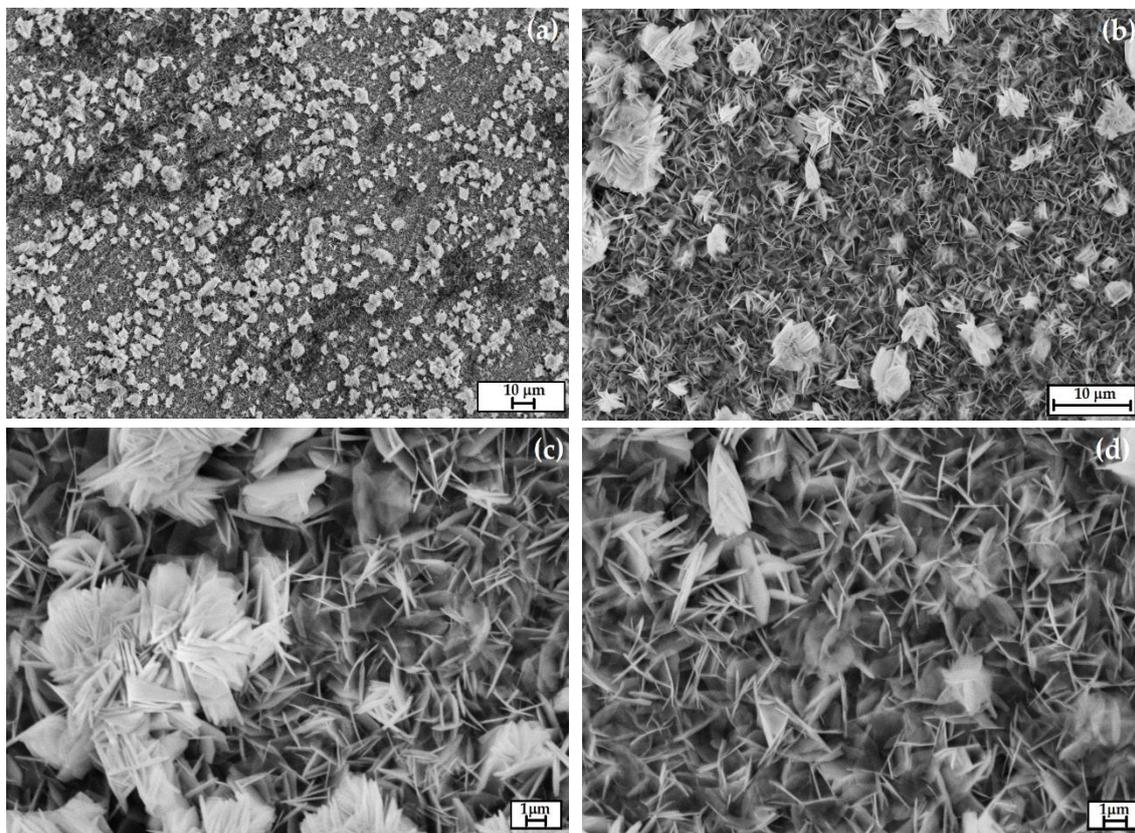


Figura 7.4. Imágenes SEM de las superficies obtenidas a diferentes magnificaciones para las muestras: (a) Ti-6Al-4V_{ZnO(1h)} (3600 x), (b) Ti-6Al-4V_{ZnO(2h)} (3600 x), (c) Ti-6Al-4V_{ZnO(1h)} (10000 x) y (d) Ti-6Al-4V_{ZnO(1h)} (10000 x).

La Figura 7.4 demuestra que la morfología del ZnO en el caso de las muestras previamente tratadas en H₂O₂, se repite en presencia del óxido natural de la aleación Ti-6Al-4V, aunque se observan aglomerados de las láminas a lo largo de todo el recubrimiento.

Por otro lado, la muestra tratada durante 2 h presenta láminas de mayor tamaño. Las estructuras de la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} poseen, en promedio, un tamaño de 60 nm de ancho y 1,7 μm de largo, mientras que las estructuras

laminares formadas en la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(2h)} presentan un tamaño promedio de 91,6 nm de ancho y 1,9 μm de largo.

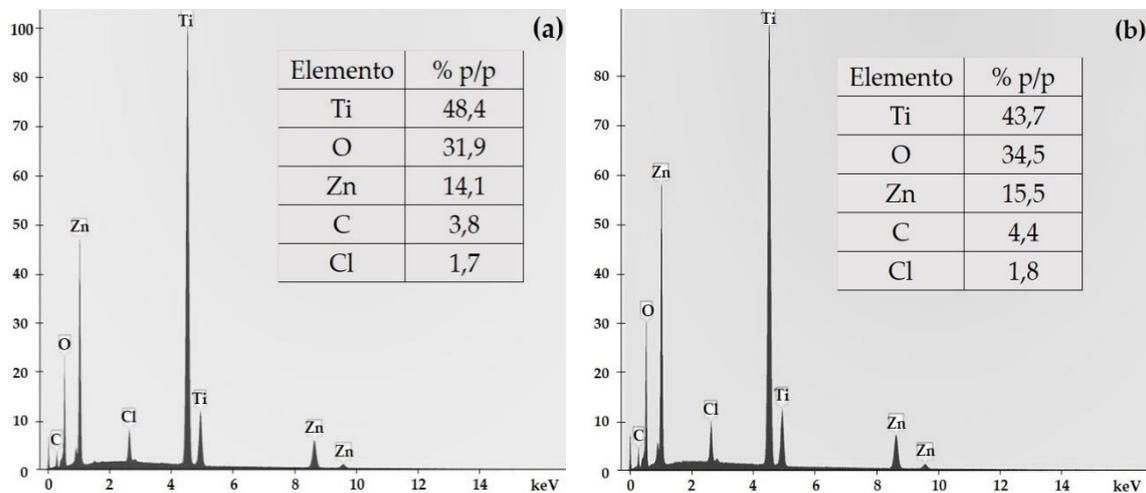


Figura 7.5. Espectros EDX obtenido a partir de las Figuras 7.4 c y d respectivamente.

Los espectros EDX (Fig. 7.5) detectan una menor concentración de Zn para las muestras formadas sobre la aleación desnuda en comparación con las formadas sobre Ti-6Al-4V_{H₂O₂}.

Se puede concluir que el procedimiento experimental descrito en la sección 7.2 permite la formación de láminas en la nanoescala y microescala tanto sobre la aleación desnuda como sobre la tratada en solución de peróxido de hidrógeno.

7.4. Actividad antibacterial

Se estudió la actividad antibacterial de ambos recubrimientos frente a tres cepas bacterianas: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* y *Streptococcus mutans*. Las características de *S. aureus* fue descrita en la sección 4.2.2. Por su parte, *E. coli* es una bacteria gram-negativa que forma parte de la flora intestinal humana [271]. La mayoría de las cepas resultan inofensivas, sin embargo, algunas están implicadas en diversas enfermedades intestinales, como las infecciones del tracto urinario y la bacteriemia. Luego de la *Pseudomonas aeruginosa*, es la segunda causa

más común de infecciones en implantes ortopédicos (20-30%) [272]. Por otro lado, *S. mutans* es una bacteria gram-positiva asociada con las caries en humanos [273]. Este último es un microorganismo que reside en la cavidad bucal y es capaz de sintetizar un homopolímero de glucosa que la ancla a la superficie dental y forma parte de la placa dental [274].

El método utilizado para determinar la actividad antibacterial, se encuentra descrito en la sección 2.9. Los halos de inhibición obtenidos se detallan en la Tabla 7.1. Para un mejor análisis e interpretación de los resultados, se incluyen los valores obtenidos para la aleación Ti-6Al-4V y la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂}. El sustrato desnudo y la aleación químicamente oxidada en H₂O₂ no presentan propiedades antibacteriales frente a las cepas ensayadas. En cambio, las muestras modificadas con ZnO presentan resultados positivos frente a *S. mutans* y *S. aureus*. No se observa una diferencia significativa en la inhibición obtenida para las muestras Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} y Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(2h)} frente a la cepa de *S. mutans* (12 y 13 mm, respectivamente). Por el contrario, se obtuvo una mayor inhibición para la muestra sintetizada durante 2 h cuando el ensayo se realizó con *S. aureus* (20 mm).

La actividad antibacterial del ZnO ya fue reportada [183,263] y tal como se comprobó en los ensayos, es capaz de inhibir la proliferación tanto de bacterias gram-positivas como gram-negativas. Según los mecanismos propuestos [197,275], los iones metálicos liberados por las micro y nanoláminas interactúan con la superficie bacteriana y de esta manera, ingresan al interior de la célula para posteriormente dañar sus componentes internos como las proteínas y ADN.

Tabla 7.1. Halos de inhibición obtenidos frente a E. Coli, S. aureus y S. mutans

Muestra	Halo de inhibición frente a E. coli (mm)	Halo de inhibición frente a S. aureus (mm)	Halo de inhibición frente a S. mutans (mm)
Ti-6Al-4V	0	0	0
Ti-6Al-4V _{H₂O₂}	0	0	0
Ti-6Al-4V _{H₂O₂/ZnO(1h)}	0	15	12
Ti-6Al-4V _{H₂O₂/ZnO(2h)}	0	20	13

Debido a que solo el recubrimiento de ZnO sintetizado durante 1 h presenta dimensiones en la nanoescala, se decidió continuar los estudios únicamente con esta muestra.

7.5. Comportamiento anticorrosivo

Una vez incorporadas las NLs de ZnO, se evaluó el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos en solución Ringer a temperatura ambiente mediante distintas técnicas electroquímicas. Para una mejor comprensión de los resultados, también se incluyen las curvas obtenidas para la aleación desnuda, la muestra oxidada químicamente con H₂O₂ y la aleación recubierta únicamente con ZnO.

7.5.1. Polarización de Tafel

Antes de realizar la polarización de Tafel, se registró el PCA durante 1 h para asegurar la cuasiestabilidad del sistema (Fig. 7.6). Se observa que la presencia de ZnO sobre la aleación no produce un corrimiento significativo en el PCA, mientras que la combinación del óxido formado en solución de H₂O₂ con las NLs de ZnO desplaza el valor 0,48 V en sentido positivo respecto a la aleación desnuda. Este valor es inferior al corrimiento obtenido para la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂} (0,64 V respecto a la muestra desnuda).

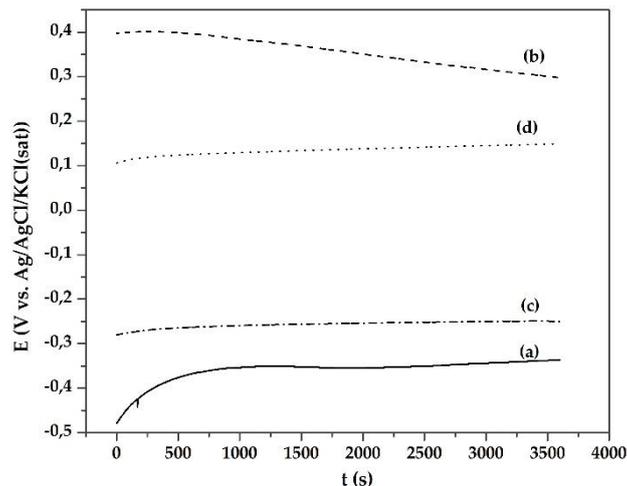


Figura 7.6. Registro del PCA en función del tiempo en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V_{H2O2} (c) Ti-6Al-4V_{ZnO} y (d) Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)}.

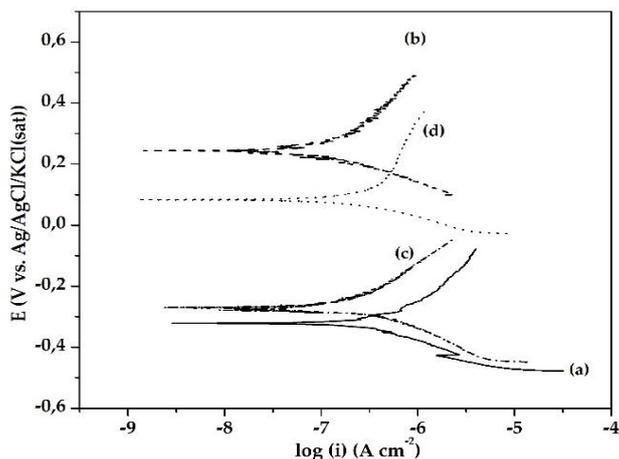


Figura 7.7. Polarización de Tafel obtenida en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V_{H2O2} (c) Ti-6Al-4V_{ZnO} y (d) Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)}.

Las curvas de Tafel se presentan en la Figura 7.7. Se puede apreciar que la tendencia observada en el registro del PCA se mantiene en esta experiencia. Los E_{corr} se desplazan en sentido positivo. Los parámetros de Tafel detallados en la Tabla 7.2, indica que la muestra Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)} registra un corrimiento de 0,44 V respecto al sustrato desnudo, mientras que la muestra Ti-6Al-4V_{ZnO} solo se desplaza 0,13 V. Los valores de i_{corr} exhiben una disminución en la velocidad de corrosión en todas las muestras recubiertas. Mediante el cálculo de la EP (Ec.

(6.5)) descrita en la sección 6.5.1, se observa que la combinación del óxido formado en solución de H₂O₂ con las NLs de ZnO disminuye la protección obtenida solo con el tratamiento en presencia de H₂O₂. Por otro lado, se observa que Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} provee una mayor protección respecto de la película de ZnO per se.

Tabla 7.2 Parámetros obtenidos de las extrapolaciones de Tafel

Muestra	E _{corr} (V vs. Ag/AgCl/KCl(sat))	i _{corr} (μA cm ⁻²)	b _a (V dec ⁻¹)	b _c (V dec ⁻¹)	EP (%)
Ti-6Al-4V	- 0,36	0,373	0,16	- 0,13	-
Ti-6Al-4V _{H₂O₂}	0,22	0,023	0,16	- 0,06	93,8
Ti-6Al-4V _{ZnO}	- 0,23	0,114	0,217	0,112	69,4
Ti-6Al-4V _{H₂O₂/ZnO(1h)}	0,08	0,081	0,241	0,091	78,3

Distintos autores concuerdan en que el grado de protección que puede proveer un recubrimiento de ZnO está fuertemente relacionado con la morfología obtenida, su porosidad y rugosidad [276,277]. Las películas de ZnO porosas y con alta rugosidad proveen una menor protección frente a la corrosión que aquellas compuestas por recubrimientos compactos y lisos. De acuerdo a las distintas fuentes, la morfología esférica es la que mayor protección confiere al sustrato [277].

7.5.2. Voltametría de barrido lineal

Se registró la voltametría de barrido lineal para los electrodos modificados con ZnO en el intervalo de potencial comprendido entre - 1 y - 2 V. En la Figura 7.8 también se incluyen los resultados obtenidos para la aleación desnuda y la muestra oxidada químicamente. El comportamiento que presenta la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂} (aumento de la densidad de corriente seguido de una zona de estabilidad) se repite en el caso de la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} pero se observa

que la i_{pas} es mayor en este último caso ($0,07 \text{ mA cm}^{-2}$). Por otro lado, el E_{corr} se desplaza hacia valores más nobles. Además, la muestra Ti-6Al-4V_{ZnO} presenta el comportamiento de una superficie pasiva, pero registra la i_{pas} más alta de todas las muestras ensayadas ($0,12 \text{ mA cm}^{-2}$).

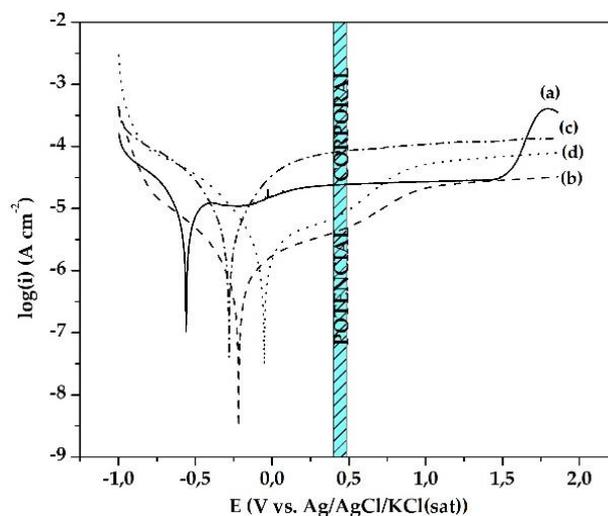


Figura 7.8. Voltametría de barrido lineal registrada en solución Ringer para las muestras (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V_{H2O2} (c) Ti-6Al-4V_{ZnO} y (d) Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)}.

Por otro lado, en el intervalo de potencial correspondiente al potencial corporal (resaltado en celeste en la Fig. 7.8) se observa que la muestra Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)} presenta una densidad de corriente menor a la de la aleación desnuda. No obstante, la muestra Ti-6Al-4V_{ZnO(1h)} registra la densidad de corriente más alta en la zona indicada, demostrando que la presencia de ZnO por sí sola no confiere propiedades anticorrosivas al sustrato.

7.5.3. Cronoamperometría a 0,50 V

Se registró la densidad de corriente al aplicar 0,50 V sobre la muestra modificada con ZnO por un periodo de 12 h. Los resultados se comparan con los obtenidos para las muestras Ti-6Al-4V y Ti-6Al-4V_{H2O2}.

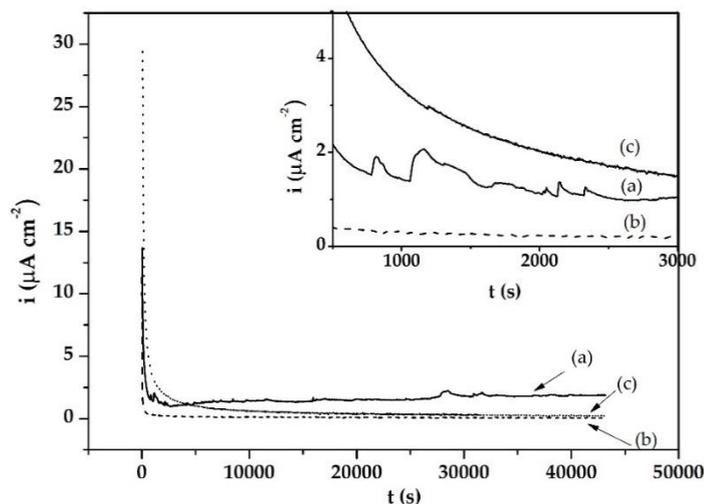


Figura 7.9. Cronoamperometrías registradas al aplicar 0,5 V durante 12 h en solución Ringer para las muestras: (a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4VH₂O₂ y (c) Ti-6Al-4VH₂O₂/ZnO(1h). Se incluye un inserto con los picos de densidad de corriente obtenidos para Ti-6Al-4V en el periodo comprendido entre 500 y 3000 s.

La Figura 7.9 muestra que la tendencia registrada en la voltametría de barrido lineal (Fig. 7.8) se mantiene. La muestra Ti-6Al-4VH₂O₂/ZnO(1h) presenta un valor de i a partir de los 5000 s que es menor al registrado para el sustrato desnudo pero que es levemente mayor que el observado para la muestra Ti-6Al-4VH₂O₂.

Por otro lado, no se observan oscilaciones en la densidad de corriente debido a la presencia de picaduras metaestables como sí registra la aleación desnuda (inserto de la Fig. 7.9, curva a).

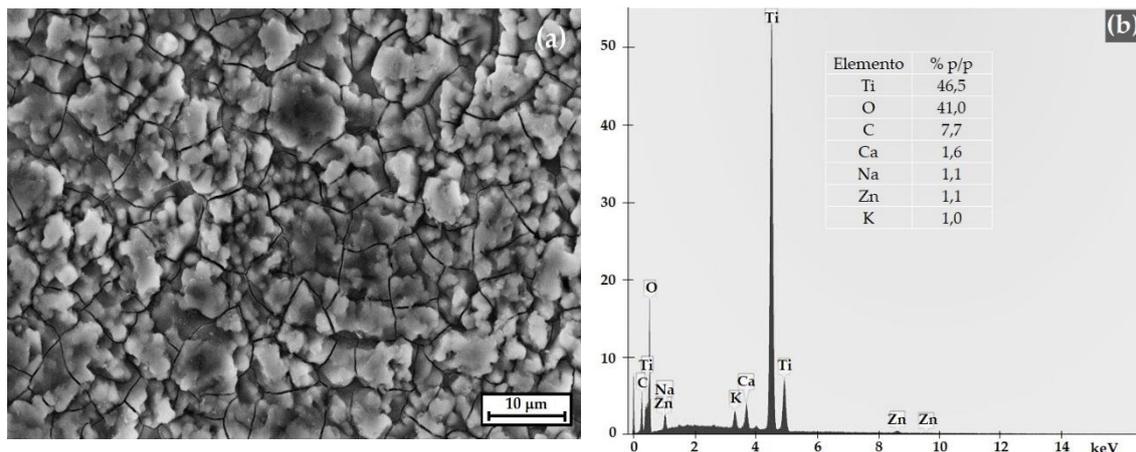


Figura 7.10. (a) Imagen SEM de la superficie de la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} luego de aplicar 0,5 V durante 12 h en solución Ringer, (b) Espectro EDX de la superficie.

En la Figura 7.10 a se observa la superficie de la muestra luego de aplicar 0,5 V durante 12 h. No se observa la presencia de las NLs de ZnO, aunque en el análisis EDX (Fig. 7.10 b) se detecta un pequeño porcentaje de Zn.

Adicionalmente, se cuantificó a través de la técnica ICP-AES la liberación de iones a la solución luego de esta experiencia. La Tabla 7.3 indica, tal como se esperaba, se liberó al medio electrolítico gran parte del Zn presente en la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)}. A su vez, se observa una disminución en la liberación de Ti respecto a las muestras Ti-6Al-4V y Ti-6Al-4V_{H₂O₂}, pero un incremento en la concentración de Al. Esto último implicaría que la presencia de las NLs de ZnO estaría modificando al óxido obtenido en H₂O₂ ya que para la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂} no se registró una liberación significativa de Al.

Durante la formación de ZnO, los OH⁻ liberados al medio podrían provocar una alcalinización local, lo que sumado al campo eléctrico aplicado, provocarían la disolución del Al₂O₃ presente en la capa de óxido [278]. Los iones Al³⁺ por su menor radio iónico (0,053 nm contra 0,074 nm del Zn²⁺) pueden incorporarse a la red sustituyendo a los iones Zn²⁺ u ocupar algún sitio intersticial en la estructura del ZnO [279]. Esto explicaría el aumento en la liberación de iones

Al registrada para Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} luego de la CA, en comparación a Ti-6Al-4V_{H₂O₂}.

Tabla 7.3. Cuantificación de iones liberados luego de 12 h en solución Ringer aplicando 0,50 V.

Muestra	Ti (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)	V (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
Ti-6Al-4V	<0,010	<0,002	0,002	-
Ti-6Al-4V _{H₂O₂}	<0,010	<0,002	<0,002	-
Ti-6Al-4V _{H₂O₂/ZnO(1h)}	<0,002	0,073	<0,002	0,369

7.5.4. Medición del potencial a circuito abierto para tiempos prolongados

Con el objetivo de establecer la estabilidad de los recubrimientos por un tiempo prolongado en contacto con solución Ringer, se registró el PCA durante 144 h. La Figura 7.11 muestra los valores medidos para las muestras Ti-6Al-4V, Ti-6Al-4V_{H₂O₂} y Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)}. Se puede observar que, si bien los valores de las muestras modificadas con ZnO permanecen por debajo de las oxidadas en presencia de H₂O₂, el corrimiento respecto de la aleación desnuda es significativo y presenta estabilidad a lo largo de la experiencia.

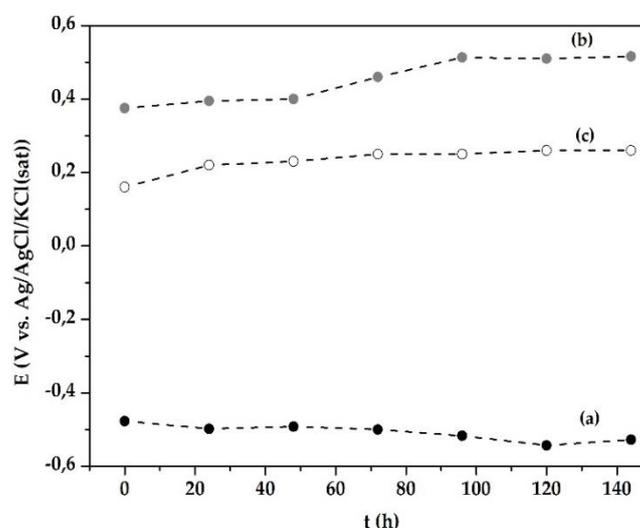


Figura 7.11. Registro de PCA durante 144 h en solución Ringer para las muestras

(a) Ti-6Al-4V, (b) Ti-6Al-4V_{H₂O₂} y (c) Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)}.

Los resultados respecto al comportamiento corrosivo de las muestras indican, hasta el momento, la misma tendencia. De acuerdo al grado de protección en solución Ringer, las superficies se pueden ordenar de la siguiente manera: $\text{Ti-6Al-4V}_{\text{H}_2\text{O}_2} > \text{Ti-6Al-4V}_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}(1\text{h})} > \text{Ti-6Al-4V}$.

La Figura 7.12 a exhibe la superficie de $\text{Ti-6Al-4V}_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}(1\text{h})}$ luego de la inmersión en solución Ringer. No se observa la presencia del ZnO sobre el óxido, pero el análisis EDX (Fig. 7.12 b) detecta un 0,9% de Zn en la película. Asimismo, se observa la presencia de Ca proveniente de la solución Ringer.

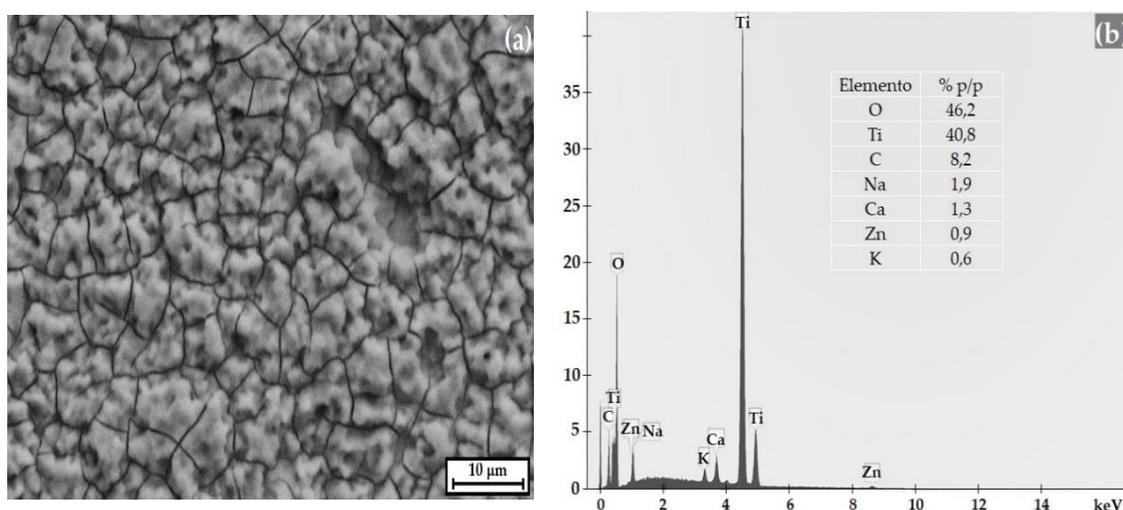


Figura 7.12. (a) Imagen SEM de la superficie de la muestra $\text{Ti-6Al-4V}_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}(1\text{h})}$ luego de la inmersión a PCA durante 144 h en solución Ringer, (b) Espectro EDX de la superficie.

Por su parte, la cuantificación de iones en solución (Tabla 7.4) indica una pequeña disminución en la liberación de iones Ti para la muestra $\text{Ti-6Al-4V}_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnO}(1\text{h})}$ respecto a las muestras Ti-6Al-4V y $\text{Ti-6Al-4V}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, aunque también indica un aumento en la cantidad de iones Al. En cuanto al V, los valores se mantuvieron en concentraciones bajas idénticas a las registradas para la muestra $\text{Ti-6Al-4V}_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Tabla 7.4. Cuantificación de iones liberados luego de 144 h de inmersión en solución Ringer.

Muestra	Ti (mg L ⁻¹)	Al (mg L ⁻¹)	V (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
Ti-6Al-4V	< 0,050	0,050	< 0,050	-
Ti-6Al-4V _{H2O2}	< 0,010	0,030	< 0,002	-
Ti-6Al-4V _{H2O2/ZnO(1h)}	< 0,002	0,066	< 0,002	0,533

7.5.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Para completar la información del comportamiento anticorrosivo del recubrimiento se empleó EIS. Se monitoreó la muestra recubierta durante 144 h en condiciones de PCA en solución Ringer. Los gráficos de Bode se muestran en la Figura 7.13, con fines comparativos también se incluyen los resultados para las muestras Ti-6Al-4V y Ti-6Al-4V_{H2O2}.

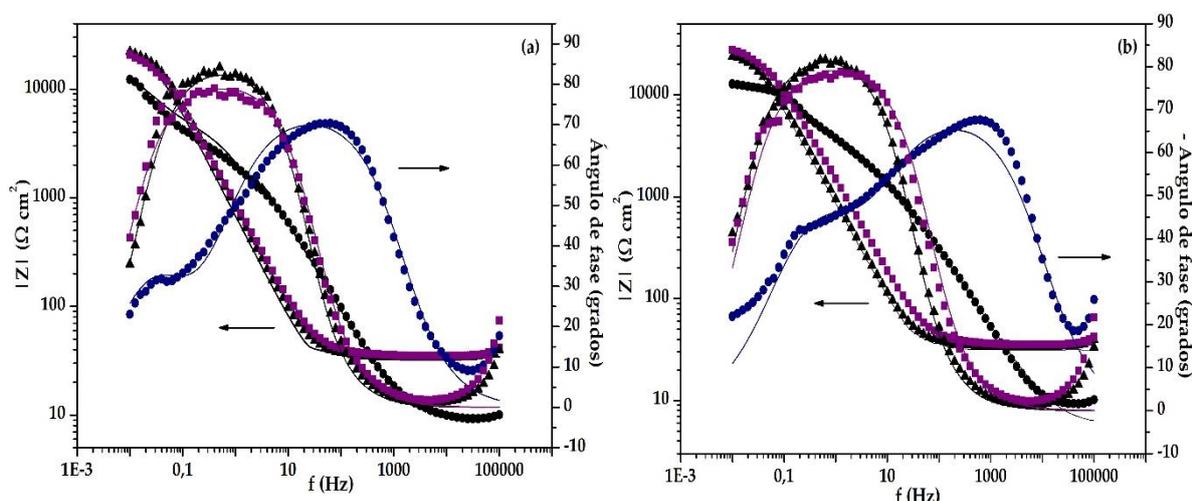


Figura 7.13. Gráficos de Bode para las muestras: (●) Ti-6Al-4V y (▲) Ti-6Al-6Al-4V_{H2O2}, (■) Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)} (—) datos simulados correspondientes al (a) día 0 y (b) día 7.

Los datos experimentales se ajustaron utilizando el CEE detallado en la Figura 6.15, de la sección 6.5.5. Se puede observar que en todas las muestras el

módulo de impedancia es independiente de la frecuencia para altas frecuencias, y este comportamiento se extiende hasta las frecuencias medias para las muestras Ti-6Al-4V_{H2O2} y Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)}. Respecto a los valores de la resistencia de los recubrimientos (R_{film}), ambas muestras recubiertas poseen valores mayores que el registrado para la aleación desnuda. Los valores detallados en la Tabla 7.5 muestran una mayor protección cuando solo se encuentra presente el óxido nativo de TiO₂ o formado por oxidación química en solución de H₂O₂. Los ángulos de fase registrados alrededor de -90° para estas dos muestras, demuestran un comportamiento cuasi capacitivo.

Tabla 7.5. Parámetros obtenidos a partir del CEE

Muestra	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{film} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{film}		R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl}	
			$Y_{0,\text{film}}$ ($\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_{film}		$Y_{0,\text{dl}}$ ($\mu\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	n_{dl}
Ti-6Al-4V (t = 0 h)	6,72	5123	81,6	0,82	13939	561	0,78
Ti-6Al-4V (t = 144 h)	5,66	2641	30,9	0,78	11615	74,6	0,69
Ti-6Al-4V _{H2O2} (t = 0 h)	24,38	24559	355	0,95	1354	480	0,98
Ti-6Al-4V _{H2O2} (t = 144 h)	25,23	27965	290	0,93	1500	498	0,99
Ti-6Al-4V _{H2O2/ZnO(1h)} (t = 0 h)	15,10	19500	289	0,91	7842	90,4	0,96
Ti-6Al-4V _{H2O2/ZnO(1h)} (t = 144 h)	15,01	25072	287	0,91	15452	82,8	0,70

Luego de 144 h de inmersión en condiciones de PCA, el comportamiento de la muestra Ti-6Al-4V_{H2O2/ZnO(1h)} no sufre grandes modificaciones, pero se

registra un incremento de R_{film} con valores levemente superiores a los obtenidos para la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂}. Como se observó en la imagen SEM, no se detectan NLs de ZnO luego de este período de inmersión, lo que explicaría los valores similares obtenidos para ambas muestras.

7.6. Conclusiones

Se logró la síntesis electroquímica de NLs de ZnO sobre la superficie de Ti-6Al-4V previamente modificada por oxidación química en solución de peróxido de hidrógeno. El control del tiempo de síntesis permite la obtención de láminas dentro de la escala nanométrica.

Es importante destacar que tanto la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂} como Ti-6Al-4V no presentan actividad antibacterial frente a ninguna de las cepas ensayadas. Por el contrario, el depósito de NLs de ZnO le otorgó a la muestra Ti-6Al-4V_{H₂O₂/ZnO(1h)} capacidad bactericida frente a las cepas de *S. aureus* y *S. mutans*.

Los ensayos electroquímicos demuestran que la síntesis de la película de NLs de ZnO no otorga una mejora en las propiedades anticorrosivas a la muestra pretratada en solución de H₂O₂. Si bien la electrosíntesis de ZnO no brinda al sustrato propiedades anticorrosivas, al sumar el tratamiento de oxidación química, estas son significativamente superiores a las del sustrato desnudo.



CAPÍTULO

VIII

CAPÍTULO VII

Conclusiones y perspectivas futuras

Se sintetizaron distintos recubrimientos sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V. Las pruebas electroquímicas, la caracterización superficial y del medio electrolítico empleado comprueba el aumento en la protección frente a la corrosión provista por los recubrimientos descritos en este trabajo de Tesis.

En un principio, se electrosintetizó PPy en un electrolito que contenía iones Sa. Los parámetros empleados dieron lugar a la formación de estructuras tubulares, rectangulares y huecas de PPy con excelente adherencia a la superficie de la aleación. Por otro lado, este tipo de recubrimiento brindó protección ante la corrosión a la superficie de la aleación en SAM con 0,2 % NaF y pH 4 como consecuencia de la acción combinada del efecto pasivante del anion Sa y la interacción galvánica entre el PC y la superficie metálica.

En una segunda etapa, se inmovilizaron especies de Zn sobre las estructuras de PPy. Los nuevos recubrimientos mostraron propiedades antibacteriales frente a la bacteria *S. aureus* manteniendo la protección frente a corrosión en el medio fisiológico anteriormente mencionado.

Por otra parte, se logró la incorporación de iones inhibidores de la corrosión mediante la técnica de anodizado. Los óxidos obtenidos resultaron ser de bajo espesor, compactos y protectores frente a corrosión en solución Ringer. Entre los distintos electrolitos y condiciones ensayadas, el anodizado en presencia de iones molibdato y pH alcalino, presentó el mejor comportamiento anticorrosivo.

Luego de sintetizar los recubrimientos anteriormente mencionados mediante técnicas electroquímicas, se optó por emplear un método químico de modificación superficial. La oxidación química de la superficie empleando peróxido de H_2O_2 dio lugar a la formación de un óxido no poroso con una estructura del tipo barro agrietado, compuesto mayormente por TiO_2 amorfo que protegió a la aleación de la corrosión en solución Ringer, reduciendo la cantidad de iones Al y V liberados durante las diferentes experiencias electroquímicas a la que fue sometida la aleación. La superficie modificada por este método, fue luego empleada para el depósito de micro y nanoláminas de ZnO que presentaron propiedades antibacteriales frente a las bacterias *S. aureus* y *S. mutans*.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta aquí, las perspectivas a futuro se relacionan tanto a la mejora de las propiedades de algunos de los recubrimientos estudiados como al avance en el estudio de los materiales en sus aplicaciones biomédicas. Así se pueden proponer las siguientes actividades a futuro:

- Ampliar la caracterización de las películas formada por nanoláminas de ZnO mediante otras técnicas superficiales como XRD y XPS.
- Ampliar el estudio de los recubrimientos modificados con ZnO con la finalidad de encontrar condiciones que permitan la incorporación de propiedades antibacteriales manteniendo buenas propiedades anticorrosivas.
- Avanzar con el estudio de estructuras nanotubulares de TiO_2 (no incluido en este trabajo de Tesis) sobre la aleación de Ti-6Al-4V.

- Modificar las estructuras nanotubulares de TiO₂ mediante la adición de hidroxiapatita para mejorar la osteointegración
- Modificar las estructuras nanotubulares de TiO₂ a través de la incorporación de diferentes nanopartículas metálicas para mejorar propiedades antibacteriales.
- Estudiar la citotoxicidad de los diferentes recubrimientos formados mediante la adhesión, proliferación y diferenciación celular.



Referencias

- [1] S. Zhang, X. Lin, J. Chen, W. Huang, Heat-treated microstructure and mechanical properties of laser solid forming Ti-6Al-4V alloy, *Rare Met.* 28 (2009) 537–544. <https://doi.org/10.1007/s12598-009-0104-5>.
- [2] T.W. Farthing, *Introducing a New Material - the Story of Titanium.*, *Inst Mech Eng Proc.* 191 (1977) 59–73. https://doi.org/10.1243/pime_proc_1977_191_012_02.
- [3] Y.M. Ahmed, K. Salleh, M. Sahari, M. Ishak, B.A. Khidhir, *Titanium and its Alloy*, 3 (2014) 1351–1361.
- [4] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in Medicine*, 2002. <https://doi.org/10.1243/0954411021536432>.
- [5] R.W. Kapp, *Titanium Tetrachloride*, Third Edit, Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00943-X>.
- [6] R.R. Boyer, An overview on the use of titanium in the aerospace industry, *Mater. Sci. Eng. A.* 213 (1996) 103–114. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(96\)10233-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(96)10233-1).
- [7] M. Peters, J. Kumpfert, C.H. Ward, C. Leyens, Titanium alloys for aerospace applications, *Adv. Eng. Mater.* 5 (2003) 419–427. <https://doi.org/10.1002/adem.200310095>.
- [8] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 397–425. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>.
- [9] R.P. Verma, Titanium based biomaterial for bone implants: A mini review, *Mater. Today Proc.* 26 (2020) 3148–3151. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.649>.
- [10] M. Niinomi, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 445–454. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.09.002>.
- [11] R.W. Schutz, H.B. Watkins, Recent developments in titanium alloy application in the energy industry, *Mater. Sci. Eng. A.* 243 (1998) 305–315. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00819-8](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00819-8).
- [12] I. Polmear, D. StJohn, J.F. Nie, M. Qian, *Titanium Alloys*, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099431-4.00007-5>.
- [13] S.K. Nayak, C.J. Hung, V. Sharma, S.P. Alpay, A.M. Dongare, W.J. Brindley, R.J. Hebert, Insight into point defects and impurities in titanium from first principles,

- Npj Comput. Mater. 4 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0068-9>.
- [14] F.N. Ahmad, H. Zuhailawati, A Brief Review on the Properties of Titanium as a Metallic Biomaterials, *Int. J. Electroact. Mater.* 8 (2020) 63–67. www.electroactmater.com.
- [15] M. Wollmann, J. Kiese, L. Wagner, Properties and applications of titanium alloys in transport, *Ti 2011 - Proc. 12th World Conf. Titan.* 2 (2012) 837–844.
- [16] K.K. Sankaran, R.S. Mishra, *Titanium Alloys*, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812068-2.00005-9>.
- [17] C. Zhong, J. Liu, T. Zhao, T. Schopphoven, J. Fu, A. Gasser, J.H. Schleifenbaum, Laser metal deposition of Ti6Al4V-A brief review, *Appl. Sci.* 10 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.3390/app10030764>.
- [18] L. Mashigo, H. Möller, C. Gassmann, Comparison of the mechanical properties of Grade 5 and Grade 23 Ti6Al4V for wire-arc additive manufacturing, *121* (2021) 325–330.
- [19] N. Eliaz, Corrosion of metallic biomaterials: A review, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12030407>.
- [20] S. Nag, R. Banerjee, *Fundamentals of Medical Implant Materials*, *Mater. Med. Devices.* 23 (2018) 6–17. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v23.a0005682>.
- [21] Kulkarni Mukta, Mazare Anca, Schmuki Patrik, Aleš Iglíč, Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications, *Nanomedicine.* 111 (2014) 111–136.
- [22] N. Shayesteh Moghaddam, M. Taheri Andani, A. Amerinatanzi, C. Haberland, S. Huff, M. Miller, M. Elahinia, D. Dean, Metals for bone implants: safety, design, and efficacy, *Biomanufacturing Rev.* 1 (2016) 1–16. <https://doi.org/10.1007/s40898-016-0001-2>.
- [23] A. Mouritz, *Titanium alloys for aerospace structures and engines*, *Introduction to Aerospace Materials*, Woodhead Publishing (2012). <https://doi.org/10.1533/9780857095152.202>.
- [24] V.A.R. Henriques, Titanium production for aerospace applications, *J. Aerosp. Technol. Manag.* 1 (2009) 7–17. <https://doi.org/10.5028/jatm.2009.01010717>.
- [25] A. Naim, R. Kumar, S. Bhatia, A review paper on materials used for

- manufacturing of alloy wheels, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 1136 (2021) 012006.
<https://doi.org/10.1088/1757-899x/1136/1/012006>.
- [26] T. Furuta, *Automobile applications of titanium*, Elsevier Inc., 2019.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815820-3.00006-X>.
- [27] A.J. Festas, A. Ramos, J.P. Davim, *Medical devices biomaterials – A review*, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.* 234 (2020) 218–228.
<https://doi.org/10.1177/1464420719882458>.
- [28] Q. Chen, G.A. Thouas, *Metallic implant biomaterials*, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 87 (2015) 1–57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>.
- [29] L. Zhang, L. Chen, *A Review on Biomedical Titanium Alloys : Recent Progress and Prospect*, 1801215 (2019) 1–29. <https://doi.org/10.1002/adem.201801215>.
- [30] M. Kaur, K. Singh, *Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications*, *Mater. Sci. Eng. C.* 102 (2019) 844–862.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>.
- [31] D.C. Hansen, *Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario*, *Electrochem. Soc. Interface.* 17 (2008) 31–34.
<https://doi.org/10.1149/2.f04082if>.
- [32] B. Aksakal, Ö.S. Yildirim, H. Gul, *Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications*, *J. Fail. Anal. Prev.* 4 (2004) 17–23.
<https://doi.org/10.1361/15477020419794>.
- [33] A. Robin, J.P. Meirelis, *Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of Ti-6Al-4V and Ti-23Ta alloys in artificial saliva*, *Mater. Corros.* 58 (2007) 173–180. <https://doi.org/10.1002/maco.200604004>.
- [34] Q. Qu, Y. He, L. Li, M. Yang, B. Lai, Y. Chen, *Effect of fluorine ion on the corrosion of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 7453–7464.
- [35] I. Milošev, B. Kapun, V.S. Šelih, *The effect of fluoride ions on the corrosion behaviour of Ti metal, and Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V alloys in artificial saliva*, *Acta Chim. Slov.* 60 (2013) 543–555.
- [36] L. Benea, N. Simionescu-Bogatu, *Reactivity and corrosion behaviors of ti6al4v alloy implant biomaterial under metabolic perturbation conditions in physiological solutions*, *Materials (Basel).* 14 (2021).

- <https://doi.org/10.3390/ma14237404>.
- [37] A. Ravoiu, N. Simionescu, L. Benea, Influence of different concentration of hydrogen peroxide on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy immersed in physiological solution, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 572 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/572/1/012006>.
- [38] O. V. Tkachuk, I.M. Pohrelyuk, R. V. Proskurnyak, J. Guspiel, E. Beltowska-Lehman, J. Morgiel, Electrochemical Behavior of Ti-6Al-4V Alloy in Ringer's Solution After Oxynitriding, *Mater. Sci.* 54 (2019) 542–546. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00215-0>.
- [39] E.S.M. Sherif, S.A. Ragab, H.S. Abdo, Role of vanadium additions on the corrosion mitigation of ti-6al-xv alloy in simulated body fluid, *Metals (Basel)*. 10 (2020) 1–19. <https://doi.org/10.3390/met10070903>.
- [40] Y.W. Cui, L.Y. Chen, P. Qin, R. Li, Q. Zang, J. Peng, L. Zhang, S. Lu, L. Wang, L.C. Zhang, Metastable pitting corrosion behavior of laser powder bed fusion produced Ti-6Al-4V in Hank's solution, *Corros. Sci.* 203 (2022) 110333. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110333>.
- [41] V. Perrotti, A. Piattelli, A. Quaranta, G. Gómez-Moreno, G. Iezzi, *Biocompatibility of Dental Biomaterials*, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100884-3.00001-1>.
- [42] J.X. Wang, Y.B. Fan, Y. Gao, Q.H. Hu, T.C. Wang, TiO₂ nanoparticles translocation and potential toxicological effect in rats after intraarticular injection, *Biomaterials*. 30 (2009) 4590–4600. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.05.008>.
- [43] S. Torgersen, N.R. Gjerdet, E.S. Erichsen, G. Bang, Metal particles and tissue changes adjacent to miniplates a retrieval study, *Acta Odontol. Scand.* 53 (1995) 65–71. <https://doi.org/10.3109/00016359509005948>.
- [44] R.H. Haug, Retention of asymptomatic bone plates used for orthognathic surgery and facial fractures, *J. Oral Maxillofac. Surg.* 54 (1996) 611–617. [https://doi.org/10.1016/S0278-2391\(96\)90644-8](https://doi.org/10.1016/S0278-2391(96)90644-8).
- [45] K.W. Frisken, G.W. Dandie, S. Lugowski, G. Jordan, A study of titanium release into body organs following the insertion of single threaded screw implants into the mandibles of sheep, *Aust. Dent. J.* 47 (2002) 214–217.

- <https://doi.org/10.1111/j.1834-7819.2002.tb00331.x>.
- [46] A. Sicilia, S. Cuesta, G. Coma, I. Arregui, C. Guisasola, E. Ruiz, A. Maestro, Titanium allergy in dental implant patients: A clinical study on 1500 consecutive patients, *Clin. Oral Implants Res.* 19 (2008) 823–835. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2008.01544.x>.
- [47] C.A. Shaw, M.S. Petrik, Aluminum hydroxide injections lead to motor deficits and motor neuron degeneration, *J. Inorg. Biochem.* 103 (2009) 1555–1562. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2009.05.019>.
- [48] P.R. Walker, J. LeBlanc, M. Sikorska, Effects of aluminum and other cations on the structure of brain and liver chromatin, *Biochemistry.* 28 (1989) 3911–3915. <https://doi.org/10.1021/bi00435a043>.
- [49] G. Khadija, A. Saleem, Z. Akhtar, Z. Naqvi, M. Gull, M. Masood, S. Mukhtar, M. Batool, N. Saleem, T. Rasheed, N. Nizam, A. Ibrahim, F. Iqbal, Short term exposure to titanium, aluminum and vanadium (Ti 6Al 4V) alloy powder drastically affects behavior and antioxidant metabolites in vital organs of male albino mice, *Toxicol. Reports.* 5 (2018) 765–770. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2018.06.006>.
- [50] T.P. Flaten, Aluminium as a risk factor in Alzheimer’s disease, with emphasis on drinking water, *Brain Res. Bull.* 55 (2001) 187–196. [https://doi.org/10.1016/S0361-9230\(01\)00459-2](https://doi.org/10.1016/S0361-9230(01)00459-2).
- [51] A.K. Srivastava, Anti-diabetic and toxic effects of vanadium compounds, *Mol. Cell. Biochem.* 206 (2000) 177–182. <https://doi.org/10.1023/a:1007075204494>.
- [52] M. Huang, Y. Wu, N. Wang, Z. Wang, P. Zhao, X. Yang, Is the hypoglycemic action of vanadium compounds related to the suppression of feeding?, *Biol. Trace Elem. Res.* 157 (2014) 242–248. <https://doi.org/10.1007/s12011-013-9882-6>.
- [53] B.C. Costa, C.K. Tokuhara, L.A. Rocha, R.C. Oliveira, P.N. Lisboa-Filho, J. Costa Pessoa, Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation, *Mater. Sci. Eng. C.* 96 (2019) 730–739. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.090>.
- [54] M. Swann, M. Vernon, Staining Around Titanium Alloy Enigma Resistance, *J. Bone Jt. Surg.* 73-B (1991) 534–536.

- [55] B. Moretti, V. Pesce, G. MacCagnano, G. Vicenti, P. Lovreglio, L. Soleo, P. Apostoli, Peripheral neuropathy after hip replacement failure: Is vanadium the culprit?, *Lancet*. 379 (2012) 1676. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(12\)60273-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(12)60273-6).
- [56] M.R. Jaiswal, P.P. Kale, Mini review–vanadium-induced neurotoxicity and possible targets, *Neurol. Sci.* 41 (2020) 763–768. <https://doi.org/10.1007/s10072-019-04188-5>.
- [57] O. Mustapha, B. Oke, N. Offen, A. leena Sirén, J. Olopade, Neurobehavioral and cytotoxic effects of vanadium during oligodendrocyte maturation: A protective role for erythropoietin, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 38 (2014) 98–111. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2014.05.001>.
- [58] S. Hu, T. Li, Z. Su, S. Meng, Z. Jia, D. Liu, A novel TiZrNb medium entropy alloy (MEA) with appropriate elastic modulus for biocompatible materials, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 270 (2021) 115226. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115226>.
- [59] Q. Song, J. Xu, (TiZrNbTa)₉₀Mo₁₀ high-entropy alloy : Electrochemical behavior and passive film characterization under exposure to Ringer’s solution, *Corros. Sci.* 167 (2020) 108513. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108513>.
- [60] Z. Wang, Y. Yan, Y. Wu, Y. Su, L. Qiao, Repassivation and dry sliding wear behavior of equiatomic medium entropy TiZr (Hf, Ta, Nb) alloys, *Mater. Lett.* 312 (2022) 131643. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131643>.
- [61] R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M. Samykano, N.A.C. Lah, S.A.C. Ghani, F. Tarlochan, M.R. Raza, Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review, *Mater. Sci. Eng. C*. 77 (2017) 1261–1274. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.102>.
- [62] A. Nouri, C. Wen, Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials, Elsevier Ltd, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-303-4.00001-6>.
- [63] A. Kurup, P. Dhattrak, N. Khasnis, Surface modification techniques of titanium and titanium alloys for biomedical dental applications: A review, *Mater. Today Proc.* 39 (2020) 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.06.163>.
- [64] M. Multigner, P. Fernandez-Castillo, S. Ferreira-Barragans, G. Gonzalez-Doncel,

- J.L. Gonzalez-Carrasco, Influencia del arenado de la aleacion Ti6Al4V en la dureza subsuperficial y estado de tensiones residuales, *Revista de Metalurgia* 45 (2009) 52-570.
- [65] J.C. Balza, D. Zujur, L. Gil, R. Subero, E. Dominguez, P. Delvasto, J. Alvarez, Sandblasting as a surface modification technique on titanium alloys for biomedical applications: Abrasive particle behavior, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 45 (2013). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/45/1/012004>.
- [66] I. Gradinariu, I. Stirbu, C.A. Gheorghe, N. Cimpoesu, M. Agop, R. Cimpoesu, C. Popa, Chemical properties of hydroxyapatite deposited through electrophoretic process on different sandblasted samples, *Mater. Sci. Pol.* 32 (2014) 578–582. <https://doi.org/10.2478/s13536-014-0241-x>.
- [67] B. Rikhari, S. Pugal Mani, N. Rajendran, Investigation of corrosion behavior of polypyrrole-coated Ti using dynamic electrochemical impedance spectroscopy (DEIS), *RSC Adv.* 6 (2016) 80275–80285. <https://doi.org/10.1039/c6ra09100h>.
- [68] A.M. Fekry, M.A. Ameer, Electrochemistry and impedance studies on titanium and magnesium alloys in Ringer's solution, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 1342–1354.
- [69] I.M. Pohrelyuk, V.M. Fedirko, O. V. Tkachuk, R. V. Proskurnyak, Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy with nitride coatings in Ringer's solution, *Corros. Sci.* 66 (2013) 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.005>.
- [70] E. Zalnezhad, A.A.D. Sarhan, Fuzzy modeling to predict the adhesion strength of TiN ceramic thin film coating on aerospace AL7075-T6 alloy, Woodhead Publishing Limited, 2014. <https://doi.org/10.1533/9780081002254.239>.
- [71] A.S.H. Makhlof, Current and advanced coating technologies for industrial applications, Woodhead Publishing Limited, 2011. <https://doi.org/10.1533/9780857094902.1.3>.
- [72] R. Bahi, C. Nouveau, N.E. Beliardouh, C.E. Ramoul, S. Meddah, O. Ghelloudj, Surface performances of Ti-6Al-4V substrates coated PVD multilayered films in biological environments, *Surf. Coatings Technol.* 385 (2020) 125412. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125412>.
- [73] M. Noori, M. Atapour, F. Ashrafizadeh, H. Elmkhah, G. Gautier di Confiengo, S.

- Ferraris, S. Perero, M. Cardu, S. Spriano, Nanostructured multilayer CAE-PVD coatings based on transition metal nitrides on Ti6Al4V alloy for biomedical applications, *Ceram. Int.* 49 (2023) 23367-23382.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.169>.
- [74] K. Thongsuriwong, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method, *Adv. Powder Technol.* 24 (2013) 275–280.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.07.002>.
- [75] B.K. Mutuma, G.N. Shao, W.D. Kim, H.T. Kim, Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties, *J. Colloid Interface Sci.* 442 (2015) 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.11.060>.
- [76] Y. Sasikumar, K. Indira, N. Rajendran, Surface Modification Methods for Titanium and Its Alloys and Their Corrosion Behavior in Biological Environment: A Review, *J. Bio- Tribo-Corrosion.* 5 (2019) 0. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0229-5>.
- [77] M. Talha, Q. Wang, Y. Ma, Y. Lin, Self-assembled hybrid silane/ZnO coatings for corrosion protection of resorbable magnesium alloy, *Int. J. Adhes. Adhes.* 120 (2022) 103281. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103281>.
- [78] A. Osaka, K. Tsuru, S. Hayakawa, Titania Derived From Combined Chemical and Thermal Treatments of Titanium: In Vitro Apatite Forming Ability, *Phosphorus Res. Bull.* 17 (2004) 130–141. https://doi.org/10.3363/prb1992.17.0_130.
- [79] S.H. Mirdamadi, M. Khodaei, A. Valanezhad, I. Watanabe, F. Nejatidanesh, O. Savabi, Effect of post heat treatment on surface properties of hydrogen peroxide (H₂O₂) treated titanium, *J. Mater. Res. Technol.* 18 (2022) 584–590.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.095>.
- [80] M. Karthega, N. Rajendran, Hydrogen peroxide treatment on Ti-6Al-4V alloy: A promising surface modification technique for orthopaedic application, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2176–2183. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.09.069>.
- [81] M. Karthega, S. Nagarajan, N. Rajendran, In vitro studies of hydrogen peroxide treated titanium for biomedical applications, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 2201–

2209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.11.057>.
- [82] J.M. Wu, Low-temperature preparation of titania nanorods through direct oxidation of titanium with hydrogen peroxide, *J. Cryst. Growth.* 269 (2004) 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.05.023>.
- [83] N. bo Li, S. jun Sun, H. ying Bai, W. hua Xu, G. yong Xiao, X. Chen, J. han Zhao, Y. lin Zhang, Y. peng Lu, Micro/nanoscale multistuctures of oxide layers on Ti6Al4V achieved by acid etching and induction heating for high osteogenic activity in vitro, *Surf. Coatings Technol.* 393 (2020) 125816. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125816>.
- [84] S. Yenyol, N. Bölükbaşı, A.F. Çakir, A. Bilir, T. Ozdemir, Effects of surface modifications with oxalic acid etching and sandblasting on surface topography and biocompatibility of cpTi surfaces, *Biotechnol. Equip.* 27 (2013) 3995–4001. <https://doi.org/10.5504/BBEQ.2013.0006>.
- [85] T.W. Clyne, S.C. Troughton, A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals, *Int. Mater. Rev.* 64 (2019) 127–162. <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492>.
- [86] A.L. Martinez, D.O. Flamini, S.B. Saidman, Corrosion resistance improvement of Ti-6Al-4V alloy by anodization in the presence of inhibitor ions, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 32 (2022) 1896–1909. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(22\)65917-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(22)65917-X).
- [87] D.O. Flamini, M. Saugo, S.B. Saidman, Electrodeposition of polypyrrole on Nitinol alloy in the presence of inhibitor ions for corrosion protection, *Corros. Sci.* 81 (2014) 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.063>.
- [88] A.D. Forero López, I.L. Lehr, S.B. Saidman, Anodisation of AZ91D magnesium alloy in molybdate solution for corrosion protection, *J. Alloys Compd.* 702 (2017) 338–345. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.030>.
- [89] K. Indira, U.K. Mudali, T.N.N. Rajendran, A Review on TiO₂ Nanotubes : Influence of Anodization Parameters , Formation Mechanism , Properties , Corrosion Behavior , and Biomedical Applications, *J. Bio- Tribo-Corrosion.* 1 (2015) 1–22. <https://doi.org/10.1007/s40735-015-0024-x>.
- [90] M. İzmir, B. Ercan, Anodization of titanium alloys for orthopedic applications,

- Front. Chem. Sci. Eng. 13 (2019) 28–45. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1759-y>.
- [91] S.A. Batool, M.S. Maqbool, M.A. Javed, A. Niaz, M. Atiq, U. Rehman, A Review on the Fabrication and Characterization of Titania Nanotubes Obtained via Electrochemical Anodization, (2022) 456–480.
- [92] K. Indira, S. Ningshen, U.K. Mudali, N. Rajendran, Effect of anodization parameters on the structural morphology of titanium in fluoride containing electrolytes, Mater. Charact. 71 (2012) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.06.005>.
- [93] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C.A.G. Å, A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications, 90 (2011) 2011–2075. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.04.007>.
- [94] Y. Yin, Z. Jin, F. Hou, X. Wang, Synthesis and morphology of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation using modified glycerol-based electrolytes, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 2384–2389. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01815.x>.
- [95] A. Hasan, V. Saxena, L.M. Pandey, Surface Functionalization of Ti6Al4V via Self-assembled Monolayers for Improved Protein Adsorption and Fibroblast Adhesion, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03152>.
- [96] H. Cimenoglu, M. Gunyuz, G.T. Kose, M. Baydogan, F. Uğurlu, C. Sener, Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb alloys for biomedical applications, Mater. Charact. 62 (2011) 304–311. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.01.002>.
- [97] A. Sobolev, A. Kossenko, K. Borodianskiy, Study of the effect of current pulse frequency on Ti-6Al-4V alloy coating formation by micro arc oxidation, Materials (Basel). 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12233983>.
- [98] X. Lu, T. Zhang, Y. Lv, X. Zhang, Z. Dong, Corrosion behaviour of micro-arc oxidized titanium in NaCl solution with H₂O₂ and albumin, Mater. Chem. Phys. 276 (2022) 125376. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125376>.
- [99] R. Gabor, M. Doubkova, S. Gorosova, K. Malanik, M. Vandrovcova, L. Cvrcek, K. Drobikova, K. Mamulova Kutlakova, L. Bacakova, Preparation of highly wetttable coatings on Ti-6Al-4V ELI alloy for traumatological implants using micro-arc oxidation in an alkaline electrolyte, Sci. Rep. 10 (2020) 1–16.

- <https://doi.org/10.1038/s41598-020-76448-w>.
- [100] A. Nouri, C. Wen, Introduction to surface coating and modification for metallic biomaterials, Elsevier Ltd, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-303-4.00001-6>.
- [101] R.I.M. Asri, W.S.W. Harun, M. Samykano, N.A.C. Lah, S.A.C. Ghani, F. Tarlochan, M.R. Raza, Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review, *Mater. Sci. Eng. C* 77 (2017) 1261–1274. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.102>.
- [102] J.S. Shin, T.Y. Kim, S.B. Heo, J.A. Hong, Y. Park, S.J. Kang, Improving the performance of quantum-dot light-emitting diodes: via an organic-inorganic hybrid hole injection layer, *RSC Adv.* 11 (2021) 4168–4172. <https://doi.org/10.1039/d0ra10422a>.
- [103] W. Hou, Y. Xiao, G. Han, J.Y. Lin, The applications of polymers in solar cells: A review, *Polymers (Basel)*. 11 (2019) 1–46. <https://doi.org/10.3390/polym11010143>.
- [104] A. Moysowicz, A. Śliwak, E. Miniach, G. Gryglewicz, Polypyrrole/iron oxide/reduced graphene oxide ternary composite as a binderless electrode material with high cyclic stability for supercapacitors, *Compos. Part B Eng.* 109 (2017) 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.10.036>.
- [105] M.Z. Çetin, N. Guven, R.M. Apetrei, P. Camurlu, Highly sensitive detection of glucose via glucose oxidase immobilization onto conducting polymer-coated composite polyacrylonitrile nanofibers, *Enzyme Microb. Technol.* 164 (2023) 110178. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2022.110178>.
- [106] J. Kappen, M. Skorupa, K. Krukiewicz, Conducting Polymers as Versatile Tools for the Electrochemical Detection of Cancer Biomarkers, *Biosensors*. 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/bios13010031>.
- [107] C. Garcia-Cabazon, C. Garcia-Hernandez, M.L. Rodriguez-Mendez, F. Martin-Pedrosa, A new strategy for corrosion protection of porous stainless steel using polypyrrole films, *J. Mater. Sci. Technol.* 37 (2020) 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.071>.
- [108] W. Luo, K. Qi, Y. Qiu, X. Guo, Polypyrrole/zinc bilayer coating on ZK60 magnesium alloy for enhanced corrosion protection in Hank's solution, *Prog. Org.*

- Coatings. 178 (2023) 107507. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107507>.
- [109] M.C. Lin, Y. Wang, R. Wang, X. Zhang, The synergetic effect of tannic acid as adhesion promoter in electrodeposition of polypyrrole on copper for corrosion protection, *Mater. Chem. Phys.* 294 (2023) 126991. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126991>.
- [110] G.V.M. Selvaraj, S. Palraj, K. Maruthan, G. Rajagopal, Synthesis and Characterization of Polypyrrole Composites for Corrosion Protection of Steel, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 1524–1537. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [111] Y. Tan, K. Ghandi, Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization, *Synth. Met.* 175 (2013) 183–191. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.05.014>.
- [112] S. Bahraeian, K. Abron, F. Pourjafarian, R.A. Majid, Study on synthesis of polypyrrole via chemical polymerization method, *Adv. Mater. Res.* 795 (2013) 707–710. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.795.707>.
- [113] M.A. Rahman, P. Kumar, D.S. Park, Y.B. Shim, Electrochemical sensors based on organic conjugated polymers, *Sensors*. 8 (2008) 118–141. <https://doi.org/10.3390/s8010118>.
- [114] A. Manickavasagan, R. Ramachandran, S.M. Chen, M. Velluchamy, Ultrasonic assisted fabrication of silver tungstate encrusted polypyrrole nanocomposite for effective photocatalytic and electrocatalytic applications, *Ultrason. Sonochem.* 64 (2020) 104913. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104913>.
- [115] Z. Jiao, Y. Zhang, H. Fan, Ultrasonic-microwave method in preparation of polypyrrole-coated magnetic particles for vitamin D extraction in milk, *J. Chromatogr. A.* 1457 (2016) 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.041>.
- [116] A.L. Pang, A. Arsad, M. Ahmadipour, Synthesis and factor affecting on the conductivity of polypyrrole: a short review, *Polym. Adv. Technol.* 32 (2021) 1428–1454. <https://doi.org/10.1002/pat.5201>.
- [117] A.F. Díaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, (III, *J. Electro.* 129 (1981) 115–132.
- [118] C. García-Cabezón, V. Godinho, C. Pérez-González, Y. Torres, F. Martín-Pedrosa, Electropolymerized polypyrrole silver nanocomposite coatings on porous Ti substrates with enhanced corrosion and antibacterial behavior for biomedical applications, *Mater. Today Chem.* 29 (2023).

- <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101433>.
- [119] W. Luo, K. Qi, Y. Qiu, X. Guo, Polypyrrole/zinc bilayer coating on ZK60 magnesium alloy for enhanced corrosion protection in Hank's solution, *Prog. Org. Coatings*. 178 (2023) 107507. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107507>.
- [120] X. Wang, X. Gu, C. Yuan, S. Chen, P. Zhang, T. Zhang, J. Yao, F. Chen, G. Chen, Evaluation of biocompatibility of polypyrrole in vitro and in vivo, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*. 68 (2004) 411–422. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.20065>.
- [121] B. Lakard, L. Ploux, K. Anselme, F. Lallemand, S. Lakard, M. Nardin, J.Y. Hihn, Effect of ultrasounds on the electrochemical synthesis of polypyrrole, application to the adhesion and growth of biological cells, *Bioelectrochemistry*. 75 (2009) 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2009.03.010>.
- [122] E.M. Stewart, X. Liu, G.M. Clark, R.M.I. Kapsa, G.G. Wallace, *Acta Biomaterialia* Inhibition of smooth muscle cell adhesion and proliferation on heparin-doped polypyrrole, *Acta Biomater.* 8 (2012) 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.07.029>.
- [123] M.B. González, L.I. Brugnoni, M.E. Vela, S.B. Saidman, Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesized in salicylate solutions, *Electrochim. Acta*. 102 (2013) 66–71. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.116>.
- [124] M. Saugo, D.O. Flamini, L.I. Brugnoni, S.B. Saidman, Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesized onto Nitinol alloy. Corrosion protection and antibacterial activity, *Mater. Sci. Eng. C*. 56 (2015) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.06.014>.
- [125] W. Zhou, L. Lu, D. Chen, Z. Wang, J. Zhai, R. Wang, G. Tan, J. Mao, P. Yu, C. Ning, Construction of high surface potential polypyrrole nanorods with enhanced antibacterial properties, *J. Mater. Chem. B*. 6 (2018) 3128–3135. <https://doi.org/10.1039/c7tb03085a>.
- [126] F.A.G. Da Silva, J.C. Queiroz, E.R. Macedo, A.W.C. Fernandes, N.B. Freire, M.M. Da Costa, H.P. De Oliveira, Antibacterial behavior of polypyrrole: The influence of morphology and additives incorporation, *Mater. Sci. Eng. C*. 62 (2016) 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.067>.
- [127] M. Science, U. Federal, F. Univasf, Antibacterial activity of polypyrrole-based

- nanocomposites : R a mini-review R, 5169 (2020) 1–9.
- [128] H.R. Baboian, *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation* 764 Seiten, ASTM, Philadelphia, USA, 1995.
- [129] M. Jamesh, S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution - Long term evaluation by EIS, *Corros. Sci.* 53 (2011) 645–654.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.011>.
- [130] S.A. Naghibi, K. Raeissi, M.H. Fathi, Corrosion and tribocorrosion behavior of Ti/TiN PVD coating on 316L stainless steel substrate in Ringer's solution, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 614–623.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.025>.
- [131] M.B. González, S.B. Saidman, Electrodeposition of polypyrrole on 316L stainless steel for corrosion prevention, *Corros. Sci.* 53 (2011) 276–282.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.021>.
- [132] C. Wei, G. Wu, S. Yang, Q. Liu, Electrochemical deposition of layered copper thin films based on the diffusion limited aggregation, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7.
<https://doi.org/10.1038/srep34779>.
- [133] E. Núñez-Bajo, M.T. Fernández Abedul, *Chronoamperometric determination of ascorbic acid on paper-based devices*, Elsevier Inc., 2020.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815932-3.00008-5>.
- [134] E. McCafferty, Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method, *Corros. Sci.* 47 (2005) 3202–3215.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.05.046>.
- [135] B. Bobic, J. Bajat, Z. Acimovic-Pavlovic, M. Rakin, I. Bobic, The effect of T4 heat treatment on the microstructure and corrosion behaviour of Zn₂₇Al_{1.5}Cu_{0.02}Mg alloy, *Corros. Sci.* 53 (2011) 409–417. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.051>.
- [136] H.H. Huang, T.H. Lee, Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin, *Dent. Mater.* 21 (2005) 749–755. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.01.009>.
- [137] H. Herrera Hernández, A. M. Ruiz Reynoso, J. C. Trinidad González, C. O. González Morán, J. G. Miranda Hernández, A. Mandujano Ruiz, J. Morales

- Hernández, R. Orozco Cruz, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels*, *Electrochem. Impedance Spectrosc.* (2020) 1–35.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.94470>.
- [138] T. Pajkossy, R. Jurczakowski, *Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies*, *Curr. Opin. Electrochem.* 1 (2017) 53–58.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.01.006>.
- [139] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*, *Scanning Microsc. Nanotechnol. Tech. Appl.* (2007) 1–40.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [140] R.W. Welker, *Size Analysis and Identification of Particles*, Elsevier, 2012.
<https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7883-0.00004-3>.
- [141] R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Third Edit, Springer, 2011.
- [142] D.R. Baer, S. Thevuthasan, *Characterization of Thin Films and Coatings*, Third Edit, Elsevier Ltd., 2010. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00016-8>.
- [143] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, S.M. Roopan, *Nanoparticle characterization techniques*, Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00012-5>.
- [144] F.A. Stevie, C.L. Donley, *Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy*, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 38 (2020) 063204. <https://doi.org/10.1116/6.0000412>.
- [145] A.W. Bauer, W.M. Kirby, J.C. Sherris, M. Turck, *Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method.*, *Am. J. Clin. Pathol.* 45 (1966) 493–6.
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/5325707>.
- [146] M. Rohwerder, *Conducting polymers for corrosion protection: A review*, *Zeitschrift Fuer Met. Res. Adv. Tech.* 100 (2009) 1331.
<https://doi.org/10.3139/146.110205>.
- [147] M. Ates, *A review on conducting polymer coatings for corrosion protection*, *J. Adhes. Sci. Technol.* 30 (2016) 1510–1536.
<https://doi.org/10.1080/01694243.2016.1150662>.
- [148] P. Humpolíček, V. Kašpárková, J. Pacherník, J. Stejskal, P. Bober, Z. Capáková,

- K.A. Radaszkiewicz, I. Junkar, M. Lehocký, The biocompatibility of polyaniline and polypyrrole: A comparative study of their cytotoxicity, embryotoxicity and impurity profile, *Mater. Sci. Eng. C*. 91 (2018) 303–310.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.037>.
- [149] K.J. Gilmore, M. Kita, Y. Han, A. Gelmi, M.J. Higgins, S.E. Moulton, G.M. Clark, R. Kapsa, G.G. Wallace, Skeletal muscle cell proliferation and differentiation on polypyrrole substrates doped with extracellular matrix components, *Biomaterials*. 30 (2009) 5292–5304.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.06.059>.
- [150] V. Annibaldi, A.D. Rooney, C.B. Breslin, Corrosion protection of copper using polypyrrole electrosynthesised from a salicylate solution, *Corros. Sci.* 59 (2012) 179–185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.014>.
- [151] M.B. González, O. V. Quinzani, M.E. Vela, A.A. Rubert, G. Benítez, S.B. Saidman, Study of the electrosynthesis of hollow rectangular microtubes of polypyrrole, *Synth. Met.* 162 (2012) 1133–1139. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.05.013>.
- [152] M.B. González, S.B. Saidman, Corrosion protection properties of polypyrrole electropolymerized onto steel in the presence of salicylate, *Prog. Org. Coatings*. 75 (2012) 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.04.015>.
- [153] N. Kovačević, B. Pihlar, V.S. Šelih, I. Milošev, The effect of pH value of a simulated physiological solution on the corrosion resistance of orthopaedic alloys, *Acta Chim. Slov.* 59 (2012) 144–155.
- [154] C.E.B. Marino, E.M. de Oliveira, R.C. Rocha-Filho, S.R. Biaggio, On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1465–1476. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00162-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00162-1).
- [155] A. Mamun, R. Schennach, J.R. Parga, M.Y.A. Mollah, M.A. Hossain, D.L. Cocke, Passive film breakdown during anodic oxidation of zirconium in pH 8 buffer containing chloride and sulfate, *Electrochim. Acta*. 46 (2001) 3343–3350.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00544-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00544-8).
- [156] G.K. Chandler, D. Pletcher, The electrodeposition of metals onto polypyrrole films from aqueous solution, *J. Appl. Electrochem.* 16 (1986) 62–68.
<https://doi.org/10.1007/BF01015984>.

- [157] M. Saugo, L.I. Brugnoni, D.O. Flamini, S.B. Saidman, Immobilization of antibacterial metallic cations (Ga^{3+} , Zn^{2+} and Co^{2+}) in a polypyrrole coating formed on Nitinol, *Mater. Sci. Eng. C*. 86 (2018) 62–69.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.01.009>.
- [158] M. Saugo, D.O. Flamini, L.I. Brugnoni, S.B. Saidman, Silver deposition on polypyrrole films electrosynthesised onto Nitinol alloy. Corrosion protection and antibacterial activity, *Mater. Sci. Eng. C*. 56 (2015) 95–103.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.06.014>.
- [159] G.M. Spinks, A.J. Dominis, G.G. Wallace, D.E. Tallman, Electroactive conducting polymers for corrosion control: Part 2. Ferrous metals, *J. Solid State Electrochem.* 6 (2002) 85–100. <https://doi.org/10.1007/s100080100211>.
- [160] A.D. Forero López, I.L. Lehr, L.I. Brugnoni, S.B. Saidman, Improvement in the corrosion protection and bactericidal properties of AZ91D magnesium alloy coated with a microstructured polypyrrole film, *J. Magnes. Alloy*. 6 (2018) 15–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jma.2017.12.005>.
- [161] D.O. Flamini, S.B. Saidman, Electrodeposition of polypyrrole onto NiTi and the corrosion behaviour of the coated alloy, *Corros. Sci.* 52 (2010) 229–234.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.008>.
- [162] D.O. Flamini, M.I. Valle, M.J. Sandoval, V.L. Massheimer, S.B. Saidman, Electrodeposition study of polypyrrole-heparin and polypyrrole-salicylate coatings on Nitinol, *Mater. Chem. Phys.* (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.01.065>.
- [163] H.H. Huang, Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium, *Biomaterials*. 23 (2002) 59–63.
[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(01\)00079-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(01)00079-5).
- [164] L.O. Berbel, E.D.P. Banczek, I.K. Karoussis, G.A. Kotsakis, I. Costa, Correction: Determinants of corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy dental implants in an *In Vitro* model of peri-implant inflammation (*PLoS ONE* (2019)14:1(e0210530) Doi:10.1371/journal.pone.0210530), *PLoS One*. 14 (2019) 1–17.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0217671>.
- [165] L.F.Q.P. Marchesi, F.R. Simões, L.A. Pocrifka, E.C. Pereira, Investigation of

- polypyrrole degradation using electrochemical impedance spectroscopy, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 9570–9575. <https://doi.org/10.1021/jp2041263>.
- [166] K. Qi, Y. Qiu, Z. Chen, X. Guo, Corrosion of conductive polypyrrole: Effects of continuous cathodic and anodic polarisation, *Corros. Sci.* 69 (2013) 376–388. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.006>.
- [167] L. Koene, W.J. Hamer, J.H.W. De Wit, Electrochemical behaviour of poly(pyrrole) coatings on steel, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 545–556. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9104-9>.
- [168] L.L. Eisenbrandt, Studies on the pH of saliva, *J. Dent. Res.* 23 (1944) 363–374. <https://doi.org/10.1177/00220345440230050801>.
- [169] E.B. Kenney, M.M. Ash, Oxidation Reduction Potential of Developing Plaque, Periodontal Pockets and Gingival Sulci, *J. Periodontol.* 40 (1969) 630–633. <https://doi.org/10.1902/jop.1969.40.11.630>.
- [170] K. Niler, R.I. Holland, Electrochemical potentials of amalgam restorations in vivo, *Eur. J. Oral Sci.* 93 (1985) 357–359. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.1985.tb01981.x>.
- [171] M. Eslami, F. Deflorian, C. Zanella, Electrochemical performance of polypyrrole coatings electrodeposited on rheocast aluminum-silicon components, *Prog. Org. Coatings.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105307>.
- [172] E.A. Batista, M.L.A. Temperini, An in situ SERS and FTIRAS study of salicylate interaction with copper electrode, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 1559–1565. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0357-6>.
- [173] S. Bilgiç, The inhibition effects of benzoic acid and salicylic acid on the corrosion of steel in sulfuric acid medium, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 52–58. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00521-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00521-1).
- [174] Y. Xie, Electrochemical Performance of Transition Metal-Coordinated Polypyrrole: A Mini Review, *Chem. Rec.* 19 (2019) 2370–2384. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800192>.
- [175] J. Hu, M. Li, F. Lv, M. Yang, P. Tao, Y. Tang, H. Liu, Z. Lu, Heterogeneous NiCo₂O₄@polypyrrole core/sheath nanowire arrays on Ni foam for high performance supercapacitors, *J. Power Sources.* 294 (2015) 120–127.

- <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.049>.
- [176] Y. Zhou, Y. Xie, Capacitive performance of ruthenium-coordinated polypyrrole, *New J. Chem.* 41 (2017) 10312–10323. <https://doi.org/10.1039/c7nj01151b>.
- [177] Y. Xie, D. Wang, Supercapacitance performance of polypyrrole/titanium nitride/polyaniline coaxial nanotube hybrid, *J. Alloys Compd.* 665 (2016) 323–332. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.01.089>.
- [178] M. Saugo, L.I. Brugnoli, D.O. Flamini, S.B. Saidman, Immobilization of antibacterial metallic cations (Ga^{3+} , Zn^{2+} and Co^{2+}) in a polypyrrole coating formed on Nitinol, *Mater. Sci. Eng. C* 86 (2018) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.01.009>.
- [179] M.C. Alvarez-Ros, S. Sánchez-Cortés, J. V. García-Ramos, Vibrational study of the salicylate interaction with metallic ions and surfaces, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* (2000). [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00328-0](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00328-0).
- [180] P.J.G. Goulet, R.F. Aroca, Chemical adsorption of salicylate on silver - A systematic approach to the interpretation of surface-enhanced vibrational spectra, *Can. J. Chem.* 82 (2004) 987–997. <https://doi.org/10.1139/v04-075>.
- [181] B.H. Kapadia, R.A. Berg, J.A. Daley, J. Fritz, A. Bhave, M.A. Mont, Periprosthetic joint infection, *Lancet*. 387 (2016) 386–394. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(14\)61798-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(14)61798-0).
- [182] C.D. Owens, K. Stoessel, Surgical site infections: epidemiology, microbiology and prevention, *J. Hosp. Infect.* 70 (2008) 3–10. [https://doi.org/10.1016/S0195-6701\(08\)60017-1](https://doi.org/10.1016/S0195-6701(08)60017-1).
- [183] G. Applerot, N. Perkas, G. Amirian, O. Girshevitz, A. Gedanken, Coating of glass with ZnO via ultrasonic irradiation and a study of its antibacterial properties, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.198>.
- [184] J. Sheng, P.T.M. Nguyen, R.E. Marquis, Multi-target antimicrobial actions of zinc against oral anaerobes, *Arch. Oral Biol.* 50 (2005) 747–757. <https://doi.org/10.1016/j.archoralbio.2005.01.003>.
- [185] M.M. Almoudi, A.S. Hussein, M.I. Abu Hassan, N. Mohamad Zain, A systematic review on antibacterial activity of zinc against *Streptococcus mutans*, *Saudi Dent. J.* 30 (2018) 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.sdentj.2018.06.003>.

- [186] M. Yasuyuki, K. Kunihiro, S. Kurissery, N. Kanavillil, Y. Sato, Y. Kikuchi, Antibacterial properties of nine pure metals: A laboratory study using *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, *Biofouling*. 26 (2010) 851–858. <https://doi.org/10.1080/08927014.2010.527000>.
- [187] S. Kogan, A. Sood, M.S. Garnick, Zinc and Wound Healing: A Review of Zinc Physiology and Clinical Applications, *Wounds a Compend. Clin. Res. Pract.* 29 (2017) 102–106.
- [188] A.D. Hernday, S.M. Noble, Q.M. Mitrovich, A.D. Johnson, *Genetics and molecular biology in Candida albicans*, 2nd ed., Elsevier Inc, 2010. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(10\)70031-8](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(10)70031-8).
- [189] F.J. Dowd, *Candida Albicans Infections*, Elsevier Inc., 2014. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801238-3.04897-2>.
- [190] J.L. Bose, K.W. Bayles, *Staphylococcus aureus*, Elsevier Inc., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374984-0.01473-X>.
- [191] D.J. Hetem, M.B. Ekkelenkamp, S.H.M. Rooijackers, *Staphylococci and Micrococci*, Fourth Edi, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-6285-8.00176-3>.
- [192] M. Balouiri, M. Sadiki, S.K. Ibsouda, Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity : A review, 6 (2016) 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005>.
- [193] E.I. Weiss, M. Shalhav, Z. Fuss, Assessment of antibacterial activity of endodontic sealers by a direct contact test, *Endod. Dent. Traumatol.* 12 (1996) 179–184. <https://doi.org/10.1111/j.1600-9657.1996.tb00511.x>.
- [194] R.E. Polonio, L.A. Mermel, G.E. Paquette, J.F. Sperry, Eradication of biofilm-forming *Staphylococcus epidermidis* (RP62A) by a combination of sodium salicylate and vancomycin, *Antimicrob. Agents Chemother.* 45 (2001) 3262–3266. <https://doi.org/10.1128/AAC.45.11.3262-3266.2001>.
- [195] S. Tavassoli Hojati, H. Alaghemand, F. Hamze, F. Ahmadian Babaki, R. Rajab-Nia, M.B. Rezvani, M. Kaviani, M. Atai, Antibacterial, physical and mechanical properties of flowable resin composites containing zinc oxide nanoparticles, *Dent. Mater.* 29 (2013) 495–505. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.03.011>.

- [196] E. Sánchez-López, D. Gomes, G. Esteruelas, L. Bonilla, A.L. Lopez-Machado, R. Galindo, A. Cano, M. Espina, M. Ettcheto, A. Camins, A.M. Silva, A. Durazzo, A. Santini, M.L. Garcia, E.B. Souto, Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents: An overview, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–43. <https://doi.org/10.3390/nano10020292>.
- [197] S. V. Gudkov, D.E. Burmistrov, D.A. Serov, M.B. Rebezov, A.A. Semenova, A.B. Lisitsyn, A Mini Review of Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles, *Front. Phys.* 9 (2021) 1–12. <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.641481>.
- [198] H. Of, SOLUBILITY DATA for PHARMACEUTICALS, n.d.
- [199] B. Humbert, M. Alnot, F. Quilès, Infrared and Raman spectroscopical studies of salicylic and salicylate derivatives in aqueous solution, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 54 (1998) 465–476. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(97\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(97)00239-4).
- [200] K. Subramani, W. Ahmed, Titanium Nanotubes as Carriers of Osteogenic Growth Factors and Antibacterial Drugs for Applications in Dental Implantology, First Edit, Elsevier Inc., 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-7862-1.00007-9>.
- [201] C. Yao, J. Lu, T.J. Webster, Titanium and cobalt-chromium alloys for hips and knees, *Biomater. Artif. Organs.* (2010) 34–55. <https://doi.org/10.1533/9780857090843.1.34>.
- [202] D. Prando, A. Brenna, M.V. Diamanti, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese, M.P. Pedferri, Corrosion of titanium: Part 2: Effects of surface treatments, *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 16 (2018) 3–13. <https://doi.org/10.5301/jabfm.5000396>.
- [203] M. Pedferri, Titanium Anodic Oxidation: A Powerful Technique for Tailoring Surfaces Properties for Biomedical Applications, TMS 2015 144th Annu. Meet. Exhib. (2015) 515–520. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48127-2_65.
- [204] A.S. Mogoda, Y.H. Ahmad, W.A. Badawy, Corrosion inhibition of Ti-6Al-4V alloy in sulfuric and hydrochloric acid solutions using inorganic passivators, *Mater. Corros.* 55 (2004) 449–456. <https://doi.org/10.1002/maco.200303751>.
- [205] R. Narayanan, S.K. Seshadri, Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V - Structural and corrosion aspects, *Corros. Sci.* 49 (2007) 542–558. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.021>.

- [206] M. Saugo, D.O. Flamini, G. Zampieri, S.B. Saidman, Corrosion resistance improvement of nitinol by anodisation in the presence of molybdate ions, *Mater. Chem. Phys.* 190 (2017) 136–145.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.017>.
- [207] V. Moutarlier, M.P. Gigandet, L. Ricq, J. Pagetti, Electrochemical characterisation of anodic oxidation films formed in presence of corrosion inhibitors, *Appl. Surf. Sci.* 183 (2001) 1–9. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00364-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00364-6).
- [208] M. Theses, C.H. Chi, The anodic dissolution of molybdenum in alkaline solutions, *Electroanalytical Chem. Interfacial Electrochem.* 1 (1969) 121–130.
- [209] J.H. Huang, C. Kargl-Simard, M. Oliazadeh, A.M. Alfantazi, pH-controlled precipitation of cobalt and molybdenum from industrial waste effluents of a cobalt electrodeposition process, *Hydrometallurgy.* 75 (2004) 77–90.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.008>.
- [210] Y.-T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, *Med. Eng. Phys.* 23 (2001) 329–346. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b04442>.
- [211] M. V. Diamanti, F.C. Spreafico, M.P. Pedferri, Production of anodic TiO₂ nanofilms and their characterization, *Phys. Procedia.* 40 (2013) 30–37.
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.12.004>.
- [212] E. Guillén, M. Krause, I. Heras, G. Rincón-Llorente, R. Escobar-Galindo, Tailoring crystalline structure of titanium oxide films for optical applications using non-biased filtered cathodic vacuum arc deposition at room temperature, *Coatings.* 11 (2021) 1–18. <https://doi.org/10.3390/coatings11020233>.
- [213] M.V. Diamanti, M. Ormellese, M.P. Pedferri, Application-wise nanostructuring of anodic films on titanium: a review, *J. Exp. Nanosci.* 10 (2015) 1285–1308.
<https://doi.org/10.1080/17458080.2014.999261>.
- [214] I. Milošev, M. Metikoš-Huković, H.H. Strehblow, Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy, *Biomaterials.* 21 (2000) 2103–2113. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00145-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00145-9).
- [215] C. Martínez, C. Guerra, D. Silva, M. Cubillos, F. Briones, L. Muñoz, M.A. Páez, C.

- Aguilar, M. Sancy, Effect of porosity on mechanical and electrochemical properties of Ti-6Al-4V alloy, *Electrochim. Acta.* 338 (2020) 135858. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135858>.
- [216] B. Vincent Crist, Handbooks of monochromatic XPS spectra, *Handbooks Monochromatic XPS Spectra.* 3 (2005) 43–66.
- [217] T. Sundararajan, U. Kamachi Mudali, K.G.M. Nair, S. Rajeswari, M. Subbaiyan, Surface characterization of electrochemically formed passive films on N ion, *Mater. Trans.* 39 (1998) 756-761.
- [218] M. Hierro-Oliva, A.M. Gallardo-Moreno, M.L. González-Martín, XPS Analysis of Ti6Al4V Oxidation Under UHV Conditions, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 6285–6290. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2570-0>.
- [219] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 887–898. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.086>.
- [220] D. Silva, C. Guerra, H. Muñoz, C. Aguilar, M. Walter, M. Azocar, L. Muñoz, E. Gürbüz, A. Ringuédé, M. Cassir, M. Sancy, The effect of *Staphylococcus aureus* on the electrochemical behavior of porous Ti-6Al-4V alloy, *Bioelectrochemistry.* 136 (2020) 107622. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107622>.
- [221] A. Kar, K.S. Raja, M. Misra, Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 3723–3731. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.008>.
- [222] A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. MacAk, P. Schmuki, Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.03.007>.
- [223] S. Mu, J. Du, H. Jiang, W. Li, Composition analysis and corrosion performance of a Mo-Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy, *Surf. Coatings Technol.* 254 (2014) 364–370. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.044>.
- [224] Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M.E. Nunn, T. Okabe, Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials.* 24 (2003) 213–218. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00293-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00293-4).

- [225] A. Robin, O.A.S. Carvalho, S.G. Schneider, S. Schneider, Corrosion behavior of Ti-xNb-13Zr alloys in Ringer's solution, *Mater. Corros.* 59 (2008) 929–933. <https://doi.org/10.1002/maco.200805014>.
- [226] M.F. López, A. Gutiérrez, J.A. Jiménez, In vitro corrosion behaviour of titanium alloys without vanadium, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 1359–1364. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00860-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00860-X).
- [227] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization, *J. Biomed. Mater. Res.* 59 (2002) 18–28. <https://doi.org/10.1002/jbm.1212>.
- [228] M.B. Radovanović, Ž.Z. Tasić, A.T. Simonović, M.B. Petrović Mihajlović, M.M. Antonijević, Corrosion Behavior of Titanium in Simulated Body Solutions with the Addition of Biomolecules, *ACS Omega.* 5 (2020) 12768–12776. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00390>.
- [229] M. Browne, P.J. Gregson, Surface modification of titanium alloy implants, *Biomaterials.* 15 (1994) 894–898. [https://doi.org/10.1016/0142-9612\(94\)90113-9](https://doi.org/10.1016/0142-9612(94)90113-9).
- [230] J.E.G. González, J.C. Mirza-Rosca, Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, *J. Electroanal. Chem.* 471 (1999) 109–115. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00260-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00260-0).
- [231] A.M. Shams El Din, R.A. Mohammed, H.H. Haggag, Corrosion inhibition by molybdate/polymaliate mixtures, *Desalination.* 114 (1997) 85–95. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(97\)00157-4](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(97)00157-4).
- [232] J.W.J. Silva, E.N. Codaro, R.Z. Nakazato, L.R.O. Hein, Influence of chromate, molybdate and tungstate on pit formation in chloride medium, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2005) 1117–1122. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.02.030>.
- [233] L.C. Zhang, L.Y. Chen, L. Wang, Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys: Technologies, Developments, and Future Interests, *Adv. Eng. Mater.* 22 (2020) 1–37. <https://doi.org/10.1002/adem.201901258>.
- [234] C. Xu, L.Y. Chen, C.B. Zheng, H.Y. Zhang, C.H. Zhao, Z.X. Wang, S. Lu, J.W. Zhang, L.C. Zhang, Improved Wear and Corrosion Resistance of Microarc Oxidation Coatings on Ti–6Al–4V Alloy with Ultrasonic Assistance for Potential

- Biomedical Applications, *Adv. Eng. Mater.* 23 (2021) 1–14.
<https://doi.org/10.1002/adem.202001433>.
- [235] X. Yan, C. Shi, T. Liu, Y. Ye, C. Chang, W. Ma, C. Deng, S. Yin, H. Liao, M. Liu, Effect of heat treatment on the corrosion resistance behavior of selective laser melted Ti6Al4V ELI, *Surf. Coatings Technol.* 396 (2020) 125955.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125955>.
- [236] P. Tengvall, H. Elwing, I. Lundström, Titanium gel made from metallic titanium and hydrogen peroxide, *J. Colloid Interface Sci.* 130 (1989) 405–413.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90117-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90117-3).
- [237] J.M. Wu, S. Hayakawa, K. Tsuru, A. Osaka, Porous titania films prepared from interactions of titanium with hydrogen peroxide solution, *Scr. Mater.* 46 (2002) 101–106. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01207-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01207-6).
- [238] J. Li, X. Liu, Y. Qiao, H. Zhu, J. Li, T. Cui, C. Ding, Enhanced bioactivity and bacteriostasis effect of TiO₂ nanofilms with favorable biomimetic architectures on titanium surface, *RSC Adv.* 3 (2013) 11214–11225.
<https://doi.org/10.1039/c3ra23252b>.
- [239] T. Sun, M. Wang, Characteristics and chemical stability of the bioactive titania layer formed on Ti, Ti-6Al-4V and NiTi SMA through a low temperature oxidation process, *Adv. Mater. Res.* 47-50 PART (2008) 1403–1406.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.47-50.1403>.
- [240] T. Sun, M. Wang, A comparative study on titania layers formed on Ti, Ti-6Al-4V and NiTi shape memory alloy through a low temperature oxidation process, *Surf. Coatings Technol.* 205 (2010) 92–101.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.06.019>.
- [241] G. sheng Shi, L. fei Ren, L. zhi Wang, H. sheng Lin, S. bin Wang, Y. qing Tong, H₂O₂/HCl and heat-treated Ti-6Al-4V stimulates pre-osteoblast proliferation and differentiation, *Oral Surgery, Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endodontology.* 108 (2009) 368–375. <https://doi.org/10.1016/j.tripleo.2009.05.033>.
- [242] Y. Yoneyama, T. Matsuno, Y. Hashimoto, T. Satoh, In vitro evaluation of H₂O₂ hydrothermal treatment of aged titanium surface to enhance biofunctional activity, *Dent. Mater. J.* 32 (2013) 115–121. <https://doi.org/10.4012/dmj.2012-087>.

- [243] M. Khodaei, K. Amini, A. Valanezhad, I. Watanabe, Surface treatment of titanium dental implant with H₂O₂ solution, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 27 (2020) 1281–1286. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2016-1>.
- [244] C.L. Chu, C.Y. Chung, P.K. Chu, Surface oxidation of NiTi shape memory alloy in a boiling aqueous solution containing hydrogen peroxide, *Mater. Sci. Eng. A.* 417 (2006) 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.11.010>.
- [245] D. Qu, J. Hu, L. Shen, W. Zhang, W. Wang, The effect of acid etching process on surface morphology and electrocatalytic capability of RuO₂-IrO₂-TiO₂/Ti anode, *Key Eng. Mater.* 512–515 (2012) 1663–1667. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.1663>.
- [246] B.S. Allimi, S.P. Alpay, D. Goberman, T. Huang, J.I. Budnick, D.M. Pease, A.I. Frenkel, Growth of V₂O₃ thin films on a-plane (110) and c-plane (001) sapphire via pulsed-laser deposition, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2825–2831. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0378>.
- [247] A.L. Martinez, M. Saugo, D.O. Flamini, S.B. Saidman, Enhancing the corrosion behavior of Ti–6Al–4V and Nitinol alloys by simple chemical oxidation in H₂O₂, *Mater. Chem. Phys.* 295 (2023) 127069. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127069>.
- [248] T. Sun, M. Wang, W.C. Lee, Surface characteristics, properties and in vitro biological assessment of a NiTi shape memory alloy after high temperature heat treatment or surface H₂O₂-oxidation: A comparative study, *Mater. Chem. Phys.* 130 (2011) 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.003>.
- [249] D.J. Wever, A.G. Veldhuizen, J. De Vries, H.J. Busscher, D.R.A. Uges, J.R. Van Horn, Electrochemical and surface characterization of a nickel-titanium alloy, *Biomaterials.* 19 (1998) 761–769. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00210-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00210-X).
- [250] X. Cheng, X. Yu, B. Li, L. Yan, Z. Xing, J. Li, Enhanced visible light activity and mechanism of TiO₂ codoped with molybdenum and nitrogen, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 178 (2013) 425–430. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.01.009>.
- [251] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray electron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. (1979) 192.

- [252] Y. Arima, H. Iwata, Effect of wettability and surface functional groups on protein adsorption and cell adhesion using well-defined mixed self-assembled monolayers, *Biomaterials*. 28 (2007) 3074–3082.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.03.013>.
- [253] G. Mani, B. Chandrasekar, M.D. Feldman, D. Patel, C.M. Agrawal, Interaction of endothelial cells with self-assembled monolayers for potential use in drug-eluting coronary stents, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.* 90 B (2009) 789–801. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31348>.
- [254] N. Ohtsu, Y. Hirano, K. Yamaguchi, K. Yamasaki, Surface characteristics, Ni ion release, and antibacterial efficacy of anodized NiTi alloy using HNO₃ electrolyte of various concentrations, *Appl. Surf. Sci.* 492 (2019) 785–791.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.243>.
- [255] Z. Sun, V.F. Pichugin, K.E. Evdokimov, M.E. Konishchev, M.S. Syrtanov, V.N. Kudiiarov, K. Li, S.I. Tverdokhlebov, Effect of nitrogen-doping and post annealing on wettability and band gap energy of TiO₂ thin film, *Appl. Surf. Sci.* 500 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144048>.
- [256] J.I. Ahuir-Torres, J.M. Hernández-López, M.A. Arenas, A. Conde, J. de Damborenea, Synthesis of TiO₂ nanopore arrays by pulsed laser treatment and anodic oxidation, *Surf. Coatings Technol.* 259 (2014) 408–414.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.058>.
- [257] D. Luca, D. Mardare, F. Iacomì, C.M. Teodorescu, Increasing surface hydrophilicity of titania thin films by doping, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 6122–6126. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.011>.
- [258] P. Qin, L.Y. Chen, C.H. Zhao, Y.J. Liu, C.D. Cao, H. Sun, L.C. Zhang, Corrosion behavior and mechanism of selective laser melted Ti₃₅Nb alloy produced using pre-alloyed and mixed powder in Hank's solution, *Corros. Sci.* 189 (2021) 109609.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109609>.
- [259] C. Buzea, I.I. Pacheco, K. Robbie, Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, *Biointerphases*. 2 (2007) MR17–MR71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>.
- [260] V. Harish, D. Tewari, M. Gaur, A.B. Yadav, S. Swaroop, M. Bechelany, A. Barhoum, Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: Bioimaging,

- Biosensing, Drug Delivery, Tissue Engineering, Antimicrobial, and Agro-Food Applications, *Nanomaterials*. 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/nano12030457>.
- [261] A. Król, P. Pomastowski, K. Rafińska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski, Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism, *Adv. Colloid Interface Sci.* 249 (2017) 37–52. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>.
- [262] B. Ramazanzadeh, A. Jahanbin, M. Yaghoubi, N. Shahtahmassbi, K. Ghazvini, M. Shakeri, H. Shafaei, Comparison of Antibacterial Effects of ZnO and CuO Nanoparticles Coated Brackets against *Streptococcus Mutans*., *J. Dent. (Shiraz, Iran)*. 16 (2015) 200–5. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26331150>.
- [263] S.M. Hammad, N.A. El-Wassefy, M.S. Shamaa, A. Fathy, Evaluation of zinc-oxide nanocoating on the characteristics and antibacterial behavior of nickel-titanium alloy, *Dental Press J. Orthod.* 25 (2020) 51–58. <https://doi.org/10.1590/2177-6709.25.4.051-058.oar>.
- [264] D. Pradhan, K.T. Leung, Vertical growth of two-dimensional zinc oxide nanostructures on ITO-coated glass: Effects of deposition temperature and deposition time, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 1357–1364. <https://doi.org/10.1021/jp076890n>.
- [265] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, D. Lincot, Temperature effects on ZnO electrodeposition, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 2239–2248. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.10.007>.
- [266] S. Sun, S. Jiao, K. Zhang, D. Wang, H. Li, S. Gao, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, L. Zhao, S. Su, Morphology and properties of ZnO nanostructures by electrochemical deposition: Effect of the substrate treatment, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 85–88. <https://doi.org/10.1007/s10854-012-0867-6>.
- [267] M. Izaki, T. Omi, Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L3–L5. <https://doi.org/10.1149/1.1837353>.
- [268] B.D. Malhotra, M.A. Ali, *Nanomaterials in Biosensors: Fundamentals and Applications*, Elsevier Inc, 2018. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-44923-6.00001-7>.
- [269] E.Y. Kwon, X. Ruan, L. Wang, Y. Lin, D. Du, B.J. Van Wie, Mesoporous Pd@Pt

- nanoparticle-linked immunosorbent assay for detection of atrazine, *Anal. Chim. Acta.* 1116 (2020) 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.03.045>.
- [270] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, D. Xu, Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 13519–13522. <https://doi.org/10.1021/jp909072m>.
- [271] L. Crémet, A. Broquet, B. Brulin, C. Jacqueline, S. Dauvergne, R. Brion, K. Asehnoune, S. Corvec, D. Heymann, N. Caroff, Pathogenic potential of *Escherichia coli* clinical strains from orthopedic implant infections towards human osteoblastic cells, *Pathog. Dis.* 73 (2015) ftv065. <https://doi.org/10.1093/femspd/ftv065>.
- [272] L. Crémet, S. Corvec, P. Bémer, L. Bret, C. Lebrun, B. Lesimple, A.F. Miegville, A. Reynaud, D. Lepelletier, N. Caroff, Orthopaedic-implant infections by *Escherichia coli*: Molecular and phenotypic analysis of the causative strains, *J. Infect.* 64 (2012) 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.jinf.2011.11.010>.
- [273] C. Badet, B. Richard, *Dental caries*, Third Edit, Elsevier, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.emcnden.2003.11.003>.
- [274] D.A.A. Ala'Aldeen, K.G. Wooldridge, *Bacterial pathogenicity*, Eighteenth, Elsevier Ltd, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-4089-4.00028-7>.
- [275] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seenii, N.H.M. Kaus, L.C. Ann, S.K.M. Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism, *Nano-Micro Lett.* 7 (2015) 219–242. <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0040-x>.
- [276] A. Wozniak, W. Walke, A. Jakóbk-Kolon, B. Ziębowicz, Z. Brytan, M. Adamiak, The influence of ZnO oxide layer on the physicochemical behavior of Ti6Al4V titanium alloy, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 1–19. <https://doi.org/10.3390/ma14010230>.
- [277] R. Saidi, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, M. Kharaziha, The effect of zinc oxide coating morphology on corrosion performance of Ti-6Al-4 V alloys, *J. Alloys Compd.* 883 (2021) 160771. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160771>.
- [278] C. Juli, Comportamiento anódico del aluminio en disoluciones acuosas de ácido propanodioico, (1983) 266.

- [279] E.B. Pollock, R.J. Lad, Influence of dosing sequence and film thickness on structure and resistivity of Al-ZnO films grown by atomic layer deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 32 (2014) 041516. <https://doi.org/10.1116/1.4885063>.