

SINTESIS DE BICAPAS DE CERIO/ACIDO FÍTICO SOBRE ALEACIONES DE Mg. INCORPORACIÓN DE NANOPARTICULAS DE PLATA

A. P. Loperena^(a), I. L. Lehr^(a), M. B. González^(a), L. I. Brugnoni^(b), S. B. Saidman^(a)

^(a)Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC), Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, 8000-Bahía Blanca, Argentina.

^(b)Instituto de Investigaciones Biológicas y Biomédicas del Sur (INBIOSUR), Depto. de Biología, Bioquímica y Farmacia, Universidad Nacional del Sur (UNS), CONICET, 8000-Bahía Blanca, Argentina.

Introducción

El utilización de materiales biodegradables y reabsorbibles, como el magnesio y sus aleaciones, resulta una alternativa prometedora para la sustitución y generación de tejidos debido a que se evita la necesidad de extraer el implante del organismo [1]. Sin embargo, la alta velocidad de degradación de estos materiales en condiciones fisiológicas limita su posible utilización como material para implantes [2]. En los últimos años se han comenzado a estudiar recubrimientos biocompatibles que incrementan la resistencia a la corrosión como por ejemplo aquellos basados en lantánidos [3] o en ácidos orgánicos como el ácido fítico (AF) [4,5]. Por otra parte, la síntesis de nanopartículas metálicas de plata (AgNPs) es ampliamente estudiada en aplicaciones biomédicas e ingenieriles [6,7]. En este trabajo se estudió la generación de bicapas basadas en cerio, molibdato y ácido fítico (RCeMo-AF). El objetivo principal fue modificar estas películas mediante la incorporación de AgNPs para incrementar la resistencia a la corrosión de aleaciones de Mg en solución fisiológica simulada, así como también otorgar al recubrimiento capacidad bactericida.

Procedimiento experimental

Como electrodo de trabajo se emplearon discos de aleación de Mg AZ91D de 0,07 cm² de área expuesta. La superficie del sustrato se pulió mecánicamente con papel esmeril grado 1000 antes de cada experiencia, luego se enjuagó con agua tridestilada. Los potenciales fueron medidos empleando como referencia un electrodo de Ag/AgCl saturado y como contraelectrodo se utilizó una lámina de platino. Las medidas electroquímicas se realizaron en potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT128N y PGSTA204.

El recubrimiento inferior se obtuvo empleando las condiciones establecidas en un trabajo previo RCeMo [7]. La película superior de AF se depositó mediante simple inmersión en una solución que contenía 30 mM AF a 50 °C durante 30 min. Las AgNPs fueron electrosintetizadas sobre los recubrimientos mediante un doble pulso de potencial: E₁ = -0,8 V durante 0,5 s y E₂ = 0,1 V durante 30 s, a partir de una solución conteniendo 0,01 M AgNO₃ y 0,1M KNO₃.

Las propiedades anticorrosivas se evaluaron en una solución fisiológica simulada (Ringer) empleando medidas del potencial de circuito abierto (PCA) en función del tiempo, polarización anódica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Las medidas de impedancia se realizaron en condiciones de PCA, variando la frecuencia de 100 kHz a 10 mHz y siendo la amplitud de la señal 10 mV.

Evaluación de las propiedades anticorrosivas de las bicapas RCeMo-AF y RCeMo-AF/AgNps

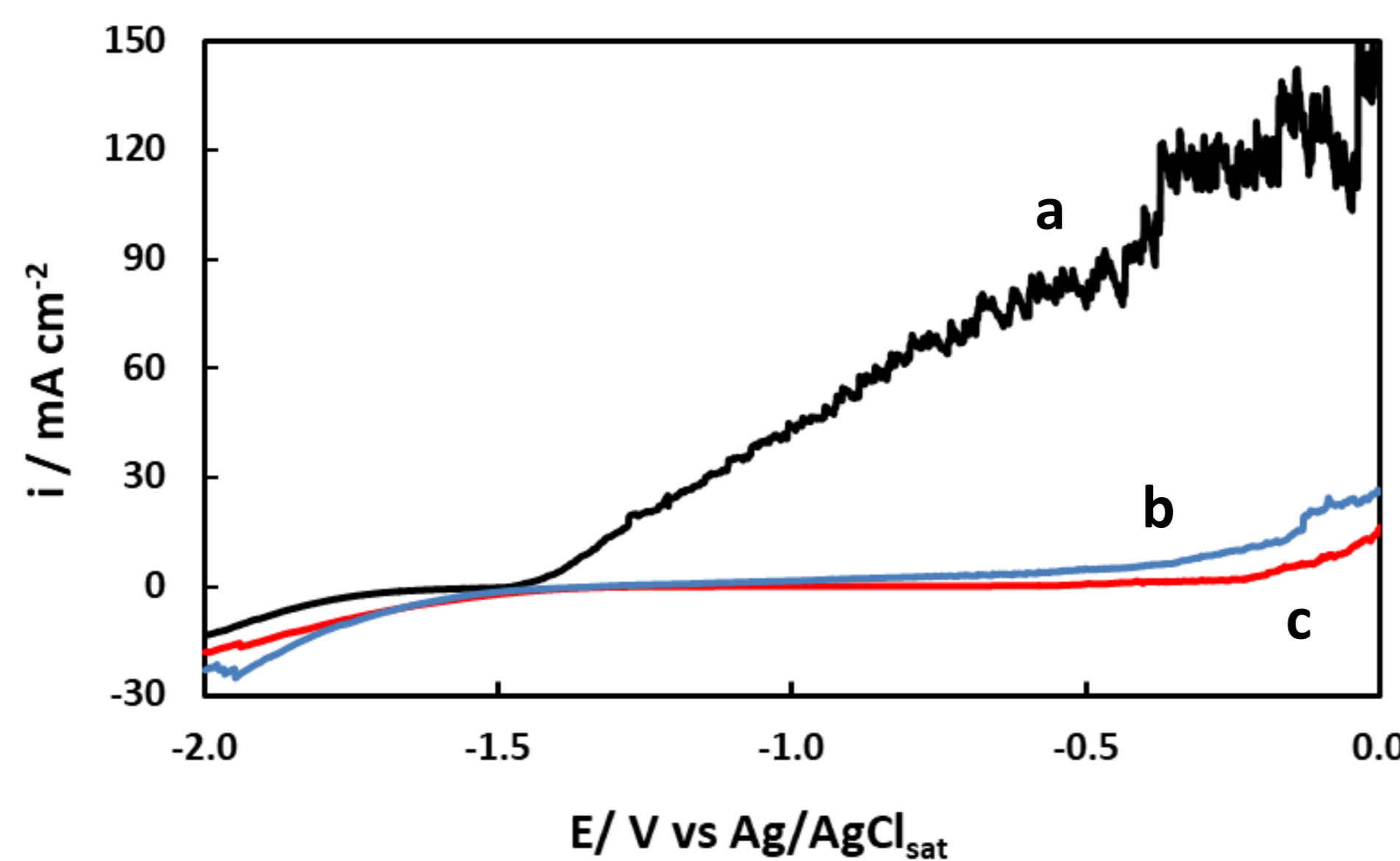


Fig. 1: Polarizaciones anódicas en solución Ringer para: a) AZ91D, b) RCeMo-AF, c) RCeMo-AF/AgNps.

La bicapa RCeMo-AF mejora la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D. La presencia de cerio, molibdato y plata en los recubrimientos disminuye la velocidad de disolución del sustrato en un medio fisiológico simulado.

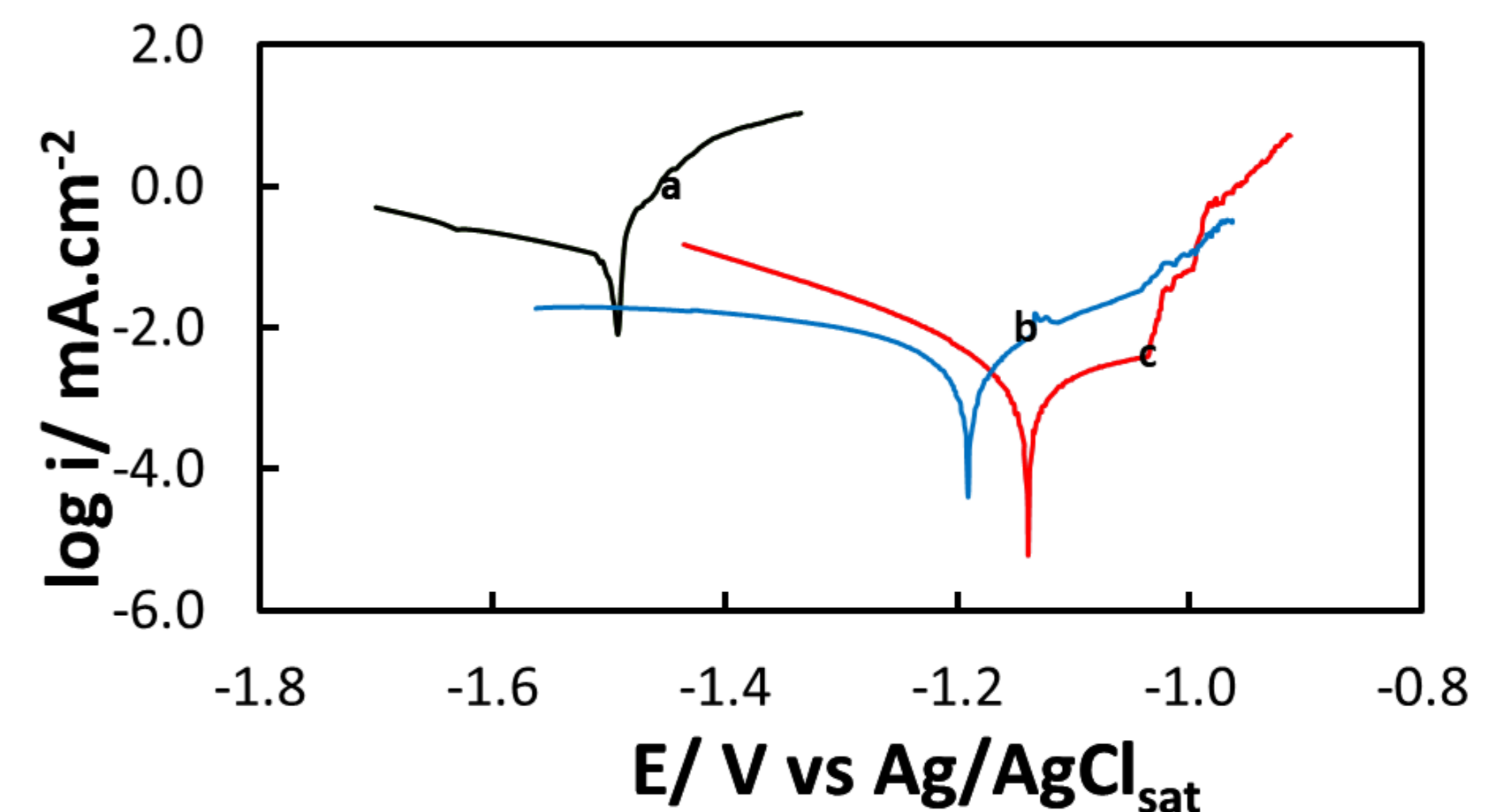


Fig. 2: Polarizaciones de Tafel en solución Ringer para: a) AZ91D, b) RCeMo-AF y c) RCeMo-AF /AgNps.

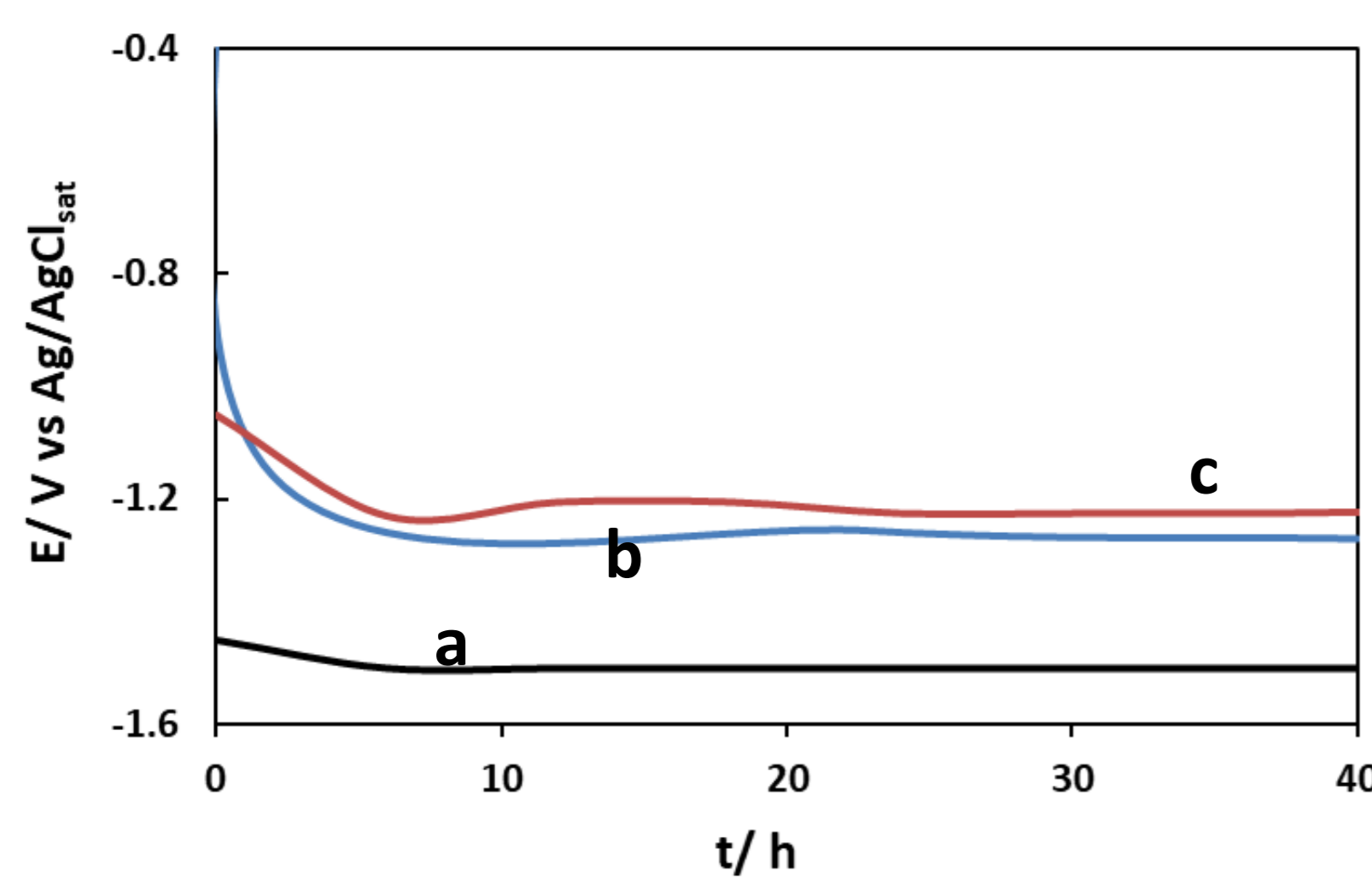


Fig. 3: Valores del PCA en solución Ringer para: a) AZ91D, b) RCeMo-AF y c) RCeMo-AF/AgNps.

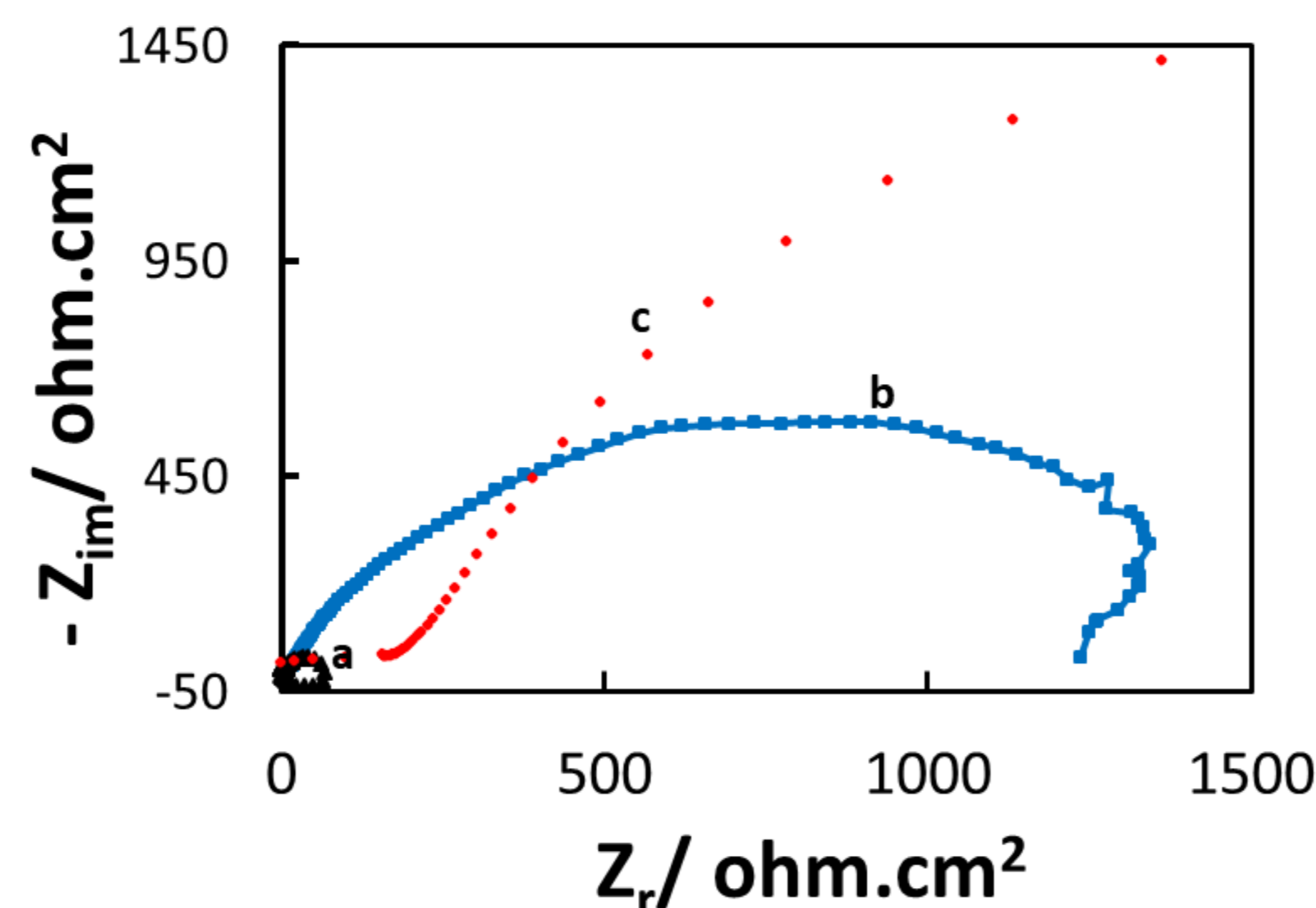


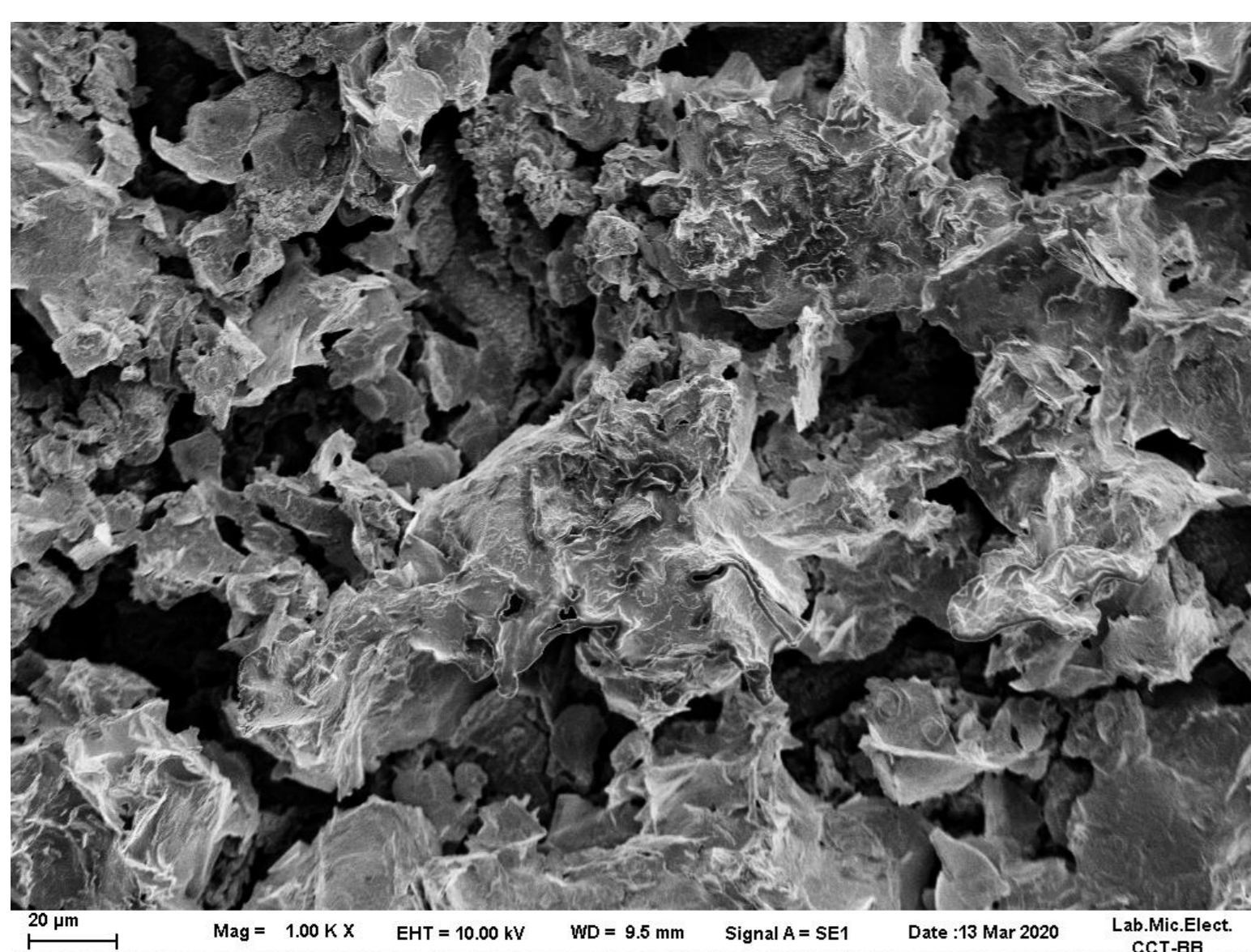
Fig. 4 Diagramas de Nyquist bajo condiciones de PCA obtenidos luego de 5 minutos de inmersión en solución de Ringer: a) AZ91D, b) RCeMo-AF y c) RCeMo-AF /AgNps.

Muestra	E _{corr} (V vs. Ag/AgCl _{sat})	i _{corr} (mA*cm ²)
AZ91D	-1,501 ± 0,04	0,105 ± 0,005
RCeMo-AF	-1,205 ± 0,03	0,0015 ± 0,0005
RCeMo-AF/AgNps	-1,138 ± 0,03	(2,25 ± 0,02) × 10 ⁻⁴

Tabla 1: Valores del potencial y densidad de corriente de corrosión obtenidos a partir de los gráficos de Tafel.

El incremento del valor de la impedancia total para ambos recubrimientos, además de una menor disminución del módulo de impedancia con el tiempo confirman la superior eficiencia anticorrosiva en medio fisiológico.

Morfología de las bicapas



La morfología de los recubrimientos se caracteriza por la presencia de estructuras agrietadas tipo «mud-cracked».

Evaluación de las propiedades antibacteriales de las bicapas

La actividad antibacterial contra la bacteria Gram negativa *E. coli* se evaluó mediante la determinación del diámetro de la zona de inhibición para todas las películas formadas. Las bicapas con AgNps (RCeMo-AF/AgNps) presentaron un halo de inhibición de 9 mm ± 1mm. Sin embargo, las bicapas sin modificar no mostraron actividad antibacterial.

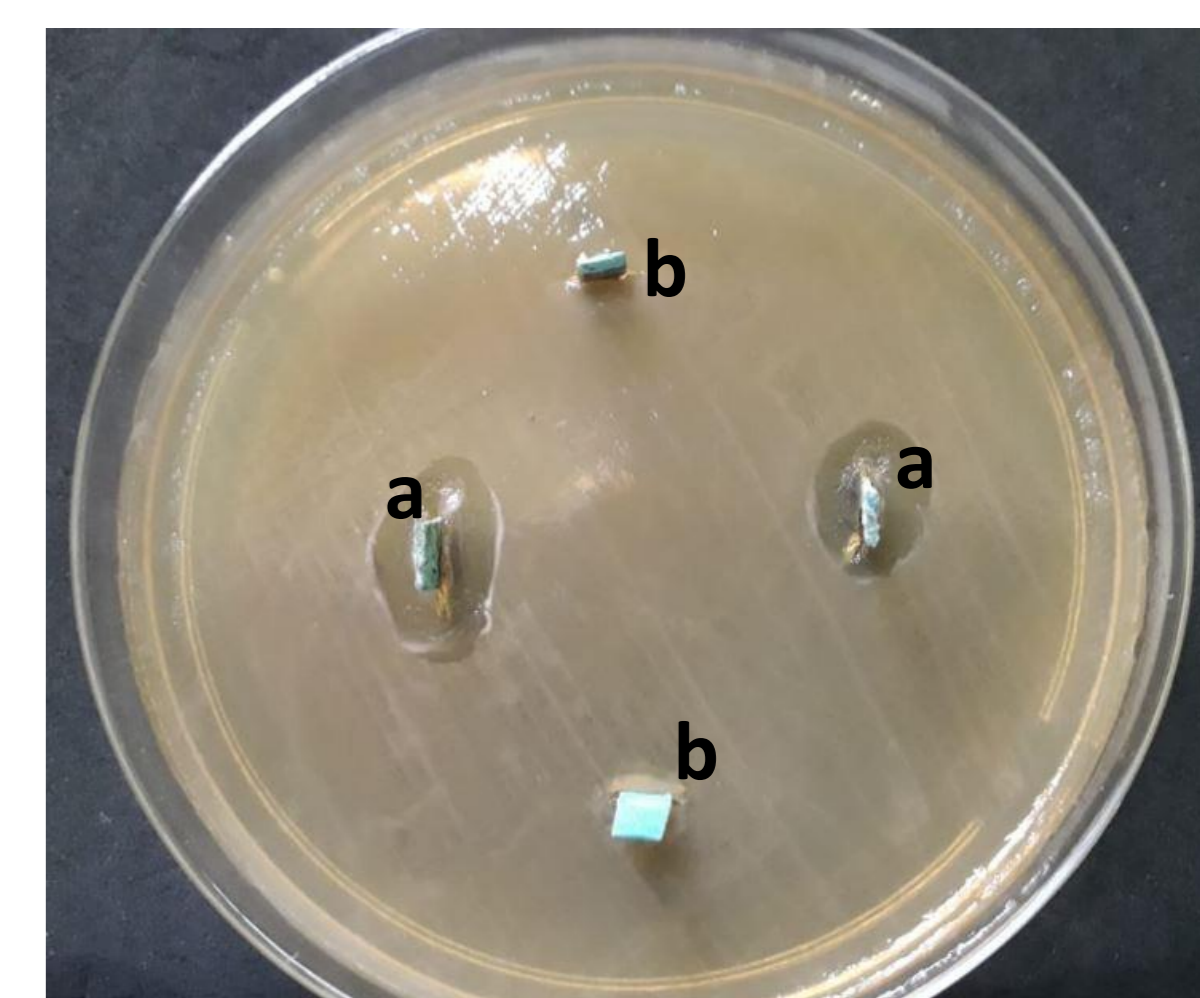


Fig. 6: Fotografía del halo de inhibición de la bicapa RCeMo-AF/AgNps (a) contra la bacteria *E. coli*. b) muestras control (bicapa sin modificar).

Conclusiones

La bicapa presenta mejores propiedades anticorrosivas que la película simple. La incorporación de AgNps mejora la eficiencia anticorrosiva de la bicapa sin modificar, además de inhibir el crecimiento de la bacteria *E. coli*. La composición de la solución y el tiempo de tratamiento para la deposición de la película de AF condicionan su comportamiento anticorrosivo.

El incremento en la resistencia a la corrosión de las bicapas modificadas se puede atribuir tanto a la presencia de precipitados insolubles como el fitato de Mg y óxidos de Ce³⁺ y Ce⁴⁺.

Agradecimientos

Al aporte financiero realizado por la Secretaría de Ciencia y Técnica - UNS (PGI 24/M159), por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCYT PICT-2015-0726) y por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - CONICET (PIP-112-201101-00055).

Referencias

- [1] Bommala, V.K., Krishna, M.G., Rao, C.T. *J. Magnes. Alloys*, **2018**, *7*, 72-79.
- [2] Staiger, M., Pietak, A., Huadmai, J., Dias, G. *Biomaterials*, **2006**, *27*, 1728-1734.
- [3] Loperena, A.P., Lehr, I.L., Saidman, S.B. *Cerium Oxide- Applications and Attributes*, Intechopen, **2018**.
- [4] Gupta, R.K., Mensah-Darkwah, K., Sankar, J., Kumar, D., *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **2013**, *23*, 1237-1244.
- [5] Jiang, S., Cai, S., Zhang, F., Xu, P., Ling, R., Li, Y., Yangyang, J., Xu, G., *Mat. Sci. Eng. C.*, **2018**, *91*, 218-227.
- [6] Majumder M., Chakraborty A.K., Biswas B., Chowdhury A., Mallik B., *Synth. Met.*, **2011**, *161*, 1390-1399.
- [7] Vimala K., Mohan Y.M., Sivudu K.S., Varaprasad K., Ravindra S., Reddy N.N., Padma Y., Sreedhar B., MohanaRaju K., *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **2010**, *76*, 248-258.