



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN DE TITANIO
(Ti6Al4V) POR POLARIZACIÓN CÍCLICA Y POLARIZACIÓN LINEAL.
EFECTO DEL MEDIO FISIOLÓGICO.**

**PROYECTO DE GRADO PRESENTADO POR:
YOLELBA PAREDES S.**

**TUTORES:
LENYS FERNÁNDEZ
HAIDÉE LUCENA S.**

**MÉRIDA-VENEZUELA
JULIO-2005**



AGRADECIMIENTOS

A Dios y la Virgen por siempre protegerme, darme la fuerza y paciencia para afrontar cada dificultad.

A mi familia, por el apoyo incondicional en cada uno de los momentos de mi vida, en especial a mis padres por los sacrificios hechos para darme siempre lo mejor de ustedes para realizar mis metas.

A mis amigos, aunque algunos no estuvieron físicamente sentí el apoyo de ustedes en todo momento; a Katy, Blanya, Leo e Irma sus visitas me animaban a seguir adelante, Marianita me brindaste tu ayuda cuando más la necesite. Virgi y Tico gracias por el apoyo brindado durante la última etapa del proyecto.

A la Universidad de los Andes por formarme y brindarme la oportunidad de desarrollar mis estudios.

A mis tutores Lenys Fernández y Haydeé Lucena, por su asesoría brindándome su conocimiento y apoyo para el desarrollo del presente proyecto, en especial a la profesora Lenys por permitirme culminar las experiencias en el laboratorio de la Universidad Simón Bolívar y por la colaboración brindada esos días.

A la profesora Felia Zambrano por su disposición y colaboración.

A Oneida Ramírez y Daisy Sosa, técnicos del laboratorio que me hicieron más agradable la estancia en el mismo y me brindaron su apoyo en las experiencias de circuito abierto.

Al Ingeniero Hermán Finol Director del CITEC, por su valiosa colaboración en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Al profesor Víctor García coordinador del LAQUEM y al Sr. Jorge Fernández por su colaboración y disposición inmediata.



CONTENIDO.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.

I.1 Introducción.....	1
IV.1 Definición.....	30
I.2 Objetivos.....	3
IV.2 Tipos de Corrosión.....	30
I.3 Justificación.....	4
IV.3 Variables que afectan la velocidad de Corrosión.....	35
IV.4 Reacciones de oxidación/reducción.....	38

CAPÍTULO II. GENERALIDADES BIOLÓGICAS.

IV.5 Celda Electroquímica.....	39
II.1 Biomateriales.....	5
IV.5.1 Componentes Básicos de una Celda Electroquímica.....	39
II.1.1 Definición y características.....	5
IV.5.2 Tipos de Celdas Electroquímicas.....	40
II.1.2 Clasificación de los Biomateriales.....	6
IV.5.3 Conducción en Celdas Electroquímicas.....	42
II.1.3 Propiedades de los biomateriales.....	10
IV.6 Celdas de Corrosión.....	42
II.2 Generalidades Biológicas del cuerpo humano.....	11
IV.7 Potenciales de Electroodos.....	45
II.2.1 Sangre.....	11
IV.8 Termodinámica del proceso de corrosión.....	46
II.2.1.1 Composición de la Sangre.....	12
IV.9 Técnicas Electroquímicas.....	47
II.2.2 Músculo.....	16
IV.9.1 Polarización.....	47
II.2.3 Hueso.....	18
IV.9.2 Voltametría Cíclica.....	48
II.2.3.1 Composición.....	19
IV.10 Bibliografía.....	52
II.3 Bibliografía.....	21

CAPÍTULO V. ESTUDIO EXPERIMENTAL.

CAPÍTULO III. TITANIO.

V.1 Reactivos y Materiales.....	54
III.1 Generalidades.....	22
V.2 Celda y electrodos.....	36
III.2 Propiedades y Resistencia.....	22
V.3 Medio Electrolytico.....	38
III.3 Obtención del titanio.....	23
V.4 Equipos.....	39
III.4 Aleaciones.....	23
V.5 Limpieza del material de vidrio.....	61
III.5 Aplicaciones.....	24
V.6 Tratamiento del electrodo de trabajo.....	61
III.6 Estudios realizados de las aleaciones de titanio.....	25
V.7 Procedimiento Experimental.....	62
III.7 Bibliografía.....	29
V.8 Estudio de los Medios Electrolyticos.....	63



V.9 Microscopía electrónica.....	63
----------------------------------	----

CAPÍTULO VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

VI.1 Caracterización del sistema electroquímico.....	65
VI.2 Microscopía Electrónica.....	66
VI.3 Caracterización Electroquímica.....	67
VI.3.1 Polarización Lineal.....	67
VI.3.2 Curvas de Tafel.....	72
VI.3.3 Curvas de Polarización Anódica.....	74
VI.3.4 Curvas de Polarización Cíclica.....	77
VI.4 Electrodeposición del veratrol.....	79
VI.5 Deposición del Quitosano.....	83
VI.6 Perfiles de Potencial de la Aleación.....	92
VI.7 Bibliografía.....	95

CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES.

VII.1 Conclusiones.....	96
-------------------------	----

CAPÍTULO VIII. RECOMENDACIONES.

VIII.1 Recomendaciones.....	97
-----------------------------	----



ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1 Prótesis Metálica de Cadera.....	8
Figura 2 Componente Cerámico de Prótesis de Cadera.....	9
Figura 3 Muestra de Sangre.....	12
Figura 4 Glóbulos Rojos.....	13
Figura 5 Glóbulos Blancos.....	14
Figura 6 Plaquetas de la Sangre.....	14
Figura 7 Músculo Visceral.....	16
Figura 8 Músculo Estriado.....	17
Figura 9 Músculo Cardíaco.....	18
Figura 10 Estructura del Hueso.....	20
Figura 11 Módulo de elasticidad del titanio y otros materiales.....	24
Figura 12 Corrosión uniforme.....	31
Figura 13 Corrosión por picadura.....	32
Figura 14 Corrosión intergranular.....	33
Figura 15 Corrosión por esfuerzo.....	33
Figura 16 Efecto del poder oxidante en la velocidad de corrosión.....	35
Figura 17 Efecto de la velocidad del fluido sobre la velocidad de corrosión.....	36
Figura 18 Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión.....	37
Figura 19 Efecto de la concentración del agente corrosivo sobre la velocidad de corrosión.....	38
Figura 20 Celda Galvánica.....	40
Figura 21 Celda de concentración salina.....	41
Figura 22 Celda de aireación diferencial.....	41
Figura 23 Celda Electrolítica.....	42
Figura 24 Curva de polarización Anódica Potenciodinámica de un acero inoxidable 430.....	47
Figura 25 Función de excitación de una onda triangular.....	49



Figura 26 Voltagrama Cíclico.....	49
Figura 27 Celda de un compartimiento para tres electrodos.....	57
Figura 28 Dimensiones del electrodo de Ti6Al4V.....	57
Figura 29 Electrodo de referencia plata/cloruro de plata.....	57
Figura 30 Dimensiones de la pieza de grafito.....	58
Figura 31 Potenciostato/Galvanostato PAR modelo 273.....	59
Figura 32 Multímetro Digital GW modelo GDM-8055.....	60
Figura 33 pHmetro marca metrohm modelo 620.....	60
Figura 34 Estufa marca NAPCO modelo 420.....	60
Figura 35 Balanza Digital.....	61
Figura 36 Esquema del sistema electroquímico.....	63
Figura 37 Microscopio electrónico marca HITACHI modelo S-2500.....	64
Figura 38 Voltagrama Cíclico de un electrodo de platino en ácido sulfúrico a 0,5 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s.....	65
Figura 39 Micrografías del electrodo de la aleación de Ti6Al4V, antes de ser sometido al ensayo de caracterización.....	66
Figura 40 Micrografías del electrodo de la aleación de Ti6Al4V, después de ser sometido al ensayo de caracterización.....	67
Figura 41 Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V sumergida en fluido celular a una velocidad de registro de 0,1 mV/s.....	68
Figura 42 Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V sumergida en sangre sintética a una velocidad de registro de 0,1 mV/s.....	68
Figura 43 Polarización Lineal de la aleación con capa pasiva sumergida en fluido celular a una velocidad de 0,1 mV/s.....	69
Figura 44 Polarización Lineal de la aleación con capa pasiva sumergida en sangre sintética a una velocidad de 0,1 mV/s.....	70
Figura 45 Resistencia a la polarización de la aleación sumergida en fluido celular a una velocidad de 0,1 mV/s.....	71



Figura 46 Resistencia a la polarización de la aleación sumergida en sangre sintética a una velocidad de 0,1 mV/s.....	72
Figura 47 Curva de Tafel de la aleación sumergida en fluido celular a 0,1 mV/s....	73
Figura 48 Curva de Tafel de la aleación sumergida en sangre sintética.....	74
Figura 49 Polarización Anódica de la aleación sumergida en fluido celular a una velocidad de registro de 0,1 mV/s.....	75
Figura 50 Polarización Anódica de la aleación sumergida en sangre sintética a una velocidad de 0,1 mV/s.....	76
Figura 51 Voltametría cíclica de la aleación sumergida en fluido celular a una velocidad de 0,1 mV/s.....	78
Figura 52 Voltametría cíclica de la aleación sumergida en sangre sintética a una velocidad de 0,1 mV/s.....	78
Figura 53 Voltametría Cíclica de la aleación de Ti6Al4V sumergido en la solución de 1-2 dimetoxibenceno en Tetrafluroborato de tetrabutilamonio/Acetonitrilo a 20 mV/s.....	82
Figura 54 Micrografías del electrodo de la aleación de Ti6Al4V recubierto con veratrol, antes de ser sometido al ensayo de caracterización.....	83
Figura 55 Micrografías del electrodo de la aleación de Ti6Al4V recubierto con veratrol, después de ser sometido al ensayo de caracterización.....	83
Figura 56 Unidad repetitiva de la quitina (a) y del quitosano (b).....	85
Figura 57 Micrografía del electrodo recubierto con quitosano sin ser sometido al medio.....	87
Figura 58 Micrografía del electrodo recubierto con quitosano después de ser sometido al medio.....	87
Figura 59 Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V recubierta con quitosano sumergida en fluido celular a una velocidad de registro de 0,1 mV/s.....	89
Figura 60 Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V recubierta con quitosano sumergida en sangre sintética a una velocidad de registro de 0,1 mV/s.....	89



Figura 61 Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V recubierta con quitosano sumergida en sangre sintética sin adición de glicerina a 0,1 mV/s.....	90
Figura 62 Voltametría cíclica de la aleación recubierta con quitosano sumergida en fluido celular a una velocidad de 0,1 mV/s.....	91
Figura 63 Voltametría cíclica de la aleación recubierta con quitosano sumergida en sangre sintética a una velocidad de 0,1 mV/s.....	91
Figura 64 Perfiles de los potenciales del espécimen Ti6Al4V sumergido en fluido celular.....	93
Figura 65 Perfiles de los potenciales del espécimen Ti6Al4V sumergido en sangre sintética.....	94

www.bdigital.ula.ve



ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1 Comparación entre los materiales para implantes.....	10
Tabla 2 Composición del plasma sanguíneo.....	15
Tabla 3 Composición del fluido celular.....	58
Tabla 4 Potenciales de corrosión obtenidos en los ensayos de caracterización.....	70
Tabla 5 Resultados obtenidos en las pruebas de Voltametría Cíclica.....	79
Tabla 6 Potenciales de corrosión obtenidos en los ensayos de caracterización con los que se compara el electrodo sin recubrir y recubierto con quitosano.....	88
Tabla 7 Resultados obtenidos en las pruebas de Voltametría Cíclica con los que se compara el electrodo sin recubrir y recubierto con quitosano.....	92

www.bdigital.ula.ve

RESUMEN.

Esta investigación se fundó en estudiar el comportamiento de un espécimen conformado por una aleación de titanio (Ti6Al4V) utilizada para la construcción de prótesis al ser sometido a fluidos que simulan a los del cuerpo humano. La utilización de técnicas electroquímica como polarización lineal, polarización anódica, voltametría cíclica, permitieron determinar el comportamiento ante la corrosión, a través de la obtención del potencial de corrosión, de picadura, de protección, la corriente de corrosión y las características activas/pasivas del material en estudio. Resultando para la sangre sintética mayor potencial de corrosión, corriente de corrosión y menor potencial de picadura; lo cual se traduce en una mayor agresividad del fluido debido al mayor contenido de iones cloruros. Mientras que en el fluido celular el comportamiento fue inverso, siendo éste medio el menos agresivo.

Con la finalidad de encontrar materiales que aumenten la resistencia a la corrosión se estudió la electrodeposición del poliveratrol y la deposición con quitosano, la electrodeposición con veratrol se llevó a cabo al sumergir la aleación en una solución de veratrol diluido en el electrolito de soporte (terafluoroborato de tetrabutilamonio en acetonitrilo), y sometiendo todas las condiciones a una voltametría cíclica. El recubrimiento en quitosano fue realizado en una solución ácida de quitosano en agua, aplicando un potencial por un tiempo determinado a través de una fuente de poder. Una vez recubierta la aleación (Ti6Al4V) se obtuvieron nuevos especímenes y fueron sometidos al estudio de corrosión. En el caso del electrodo recubierto con veratrol la capa adherida no presentó estabilidad al conectarse a la instrumentación electroquímica y aplicársele un potencial, por otro lado, el electrodo recubierto con quitosano presentó mayor corrosión en fluido celular mientras que en sangre sintética el ataque corrosivo fue menor por la presencia de glicerina en la solución. Sin embargo, el comportamiento de los tres electrodos se comparó mediante las mediciones a circuito abierto obteniéndose mayores potenciales y oscilaciones en el electrodo sin recubrir, los electrodos recubiertos presentaron menores oscilaciones, ya que hay mayor reacción con el medio.



www.bdigital.ula.ve

**CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN.**

INTRODUCCIÓN.

El titanio es uno de los elementos más abundantes en la superficie terrestre pero no se encuentra en estado puro, es un metal blanco, ligero, presenta alto punto de fusión, resistencia mecánica, peso específico bajo (intermedio entre el aluminio y el acero, pero casi tan duro como el diamante), se encuentra en muchos minerales en la corteza terrestre. Se utiliza principalmente en la industria aeroespacial, en la industria química y en aplicaciones médicas, entre otras. De la producción total se destina sólo un 10% para la obtención del titanio en forma metálica, a partir del cual se fabrican aleaciones, resultando la de mayor producción Ti6Al4V debido a que es la más utilizada. El titanio y sus aleaciones se caracterizan por una buena resistencia a la corrosión, gran solidez, poco espesor y un precio relativamente económico. Dada la excelente biocompatibilidad son los materiales predilectos para la fabricación de implantes y es la primera consideración a tener en cuenta para los materiales de algún tipo que deben ser usados en el cuerpo. Algunos efectos de materiales incompatibles incluyen: interferencia con el tejido cerca al implante, interferencia con reacciones sistémicas del cuerpo, transporte y depósito de iones metálicos en sitios selectivos u órganos como por ejemplo el cerebro, los pulmones, el hígado etc.

Cuando se desea construir un implante, sea definitivo o temporal, se deben tener en cuenta ciertos factores que determinan el tipo de reacción de éstos con el organismo, por eso es de suma importancia la selección de los materiales componentes de éste, los cuales deben estar de acuerdo a las exigencias mecánicas, la respuesta toxicológica del cuerpo, la forma del implante o dispositivo, la condición del paciente y la técnica del cirujano. Se dice que un material es biocompatible cuando tiene la capacidad de entrar en contacto con los tejidos y componentes orgánicos y no produce efectos adversos en el cuerpo. Entre los elementos más importantes a considerar para la biocompatibilidad, se encuentran: límite de solubilidad, concentración normal en el organismo, vida media del material en el cuerpo, transporte del material, toxicidad, productos de corrosión, resistencia a la corrosión.



La corrosión se presenta incluso en los materiales inoxidable y a pesar de todas las propiedades que presentan el titanio y sus aleaciones, estos se ven afectados por la misma, consistiendo la corrosión en el deterioro o destrucción de un material debido a los daños causados por el medio al que se encuentra expuesto, la corrosión en materiales metálicos es gobernada por una acción química o electroquímica, mientras que en materiales no metálicos es ocasionada por principios físico-químicos. Sin embargo, es referida a los metales y de acuerdo a la apariencia que el metal adopte se manifiesta de diferentes formas y la velocidad a la que la corrosión tiene lugar es afectada por diferentes factores como la temperatura, la concentración de reactivos y productos, el esfuerzo mecánico, la erosión, etc.

La corrosión es en cierta parte el proceso inverso a la obtención de los metales ya que estos existen en la naturaleza en estado combinado y poseen la energía más baja que en estado metálico, por lo que los metales tienden espontáneamente a reaccionar químicamente para formar compuestos, dichos procesos son generalmente de carácter electroquímico debido a las reacciones que se presentan, ya que el metal posee electrones libres que son capaces de constituir celdas electroquímicas en su interior. Mediante técnicas electroquímicas como Voltametría Cíclica y Polarización Lineal, y el uso de un dispositivo como el potencióstato se puede evaluar el comportamiento o la resistencia a la corrosión de un material sometido a un medio electrolítico en estudio.

OBJETIVOS.

- Caracterizar electroquímicamente el comportamiento de una aleación de titanio (Ti6Al4V) ante la corrosión, al ser expuesta a fluidos que simulan a los del cuerpo humano (fluido celular y sangre sintética).
- Determinar las densidades de corriente de corrosión, potencial de corrosión, potencial de picadura y protección de la aleación de titanio empleada para la construcción de prótesis.
- Comparar los resultados de los materiales antes y después de ser sometidos a los medios electrolíticos en estudio (sangre sintética y fluido celular), por medio de la microscopía electrónica y estudio electroquímico.
- Estudiar la resistencia a la corrosión de la aleación de titanio (Ti6Al4V).
- Comparar las pruebas antes mencionadas, con espécimen de titanio modificado con materiales biocompatibles.

www.bdigital.ula.ve

JUSTIFICACIÓN.

La corrosión constituye un problema de extrema importancia ya que trae consigo pérdidas económicas, derivadas por la necesidad de reponer estructuras corroídas, interrupción en plantas, pérdidas de productos, pérdidas de rendimientos, entre otras.

Este problema no sólo afecta el sector industrial sino que también afecta a la sociedad y la vida humana, ya que en la búsqueda por encontrar materiales resistentes al ataque, destinados a la aplicación de seres vivos se ha impulsado la investigación de los biomateriales, los cuales están destinados a la producción de prótesis con el fin de aumentar la esperanza de vida. Es por este motivo el estudio de las propiedades de materiales que sean compatibles con el cuerpo tanto química, como mecánica y medicamente. La utilización de aleaciones se debe a que estas presentan mayor resistencia a los ataques de los medios corrosivos a temperaturas ordinarias y elevadas, esto se logra si al combinar los elementos que la conforman se consigue la pasividad, otra ventaja de las aleaciones es que pueden fabricarse con el fin de que cumplan un grupo determinado de características.

Es por esta razón el estudio de la aleación de titanio Ti6Al4V ya que presenta una buena resistencia a la corrosión, a la fatiga y a la propagación de grieta, baja densidad, entre otras, esto se resume en alta resistencia y buena procesabilidad.



CAPÍTULO II
GENERALIDADES BIOLÓGICAS.

www.bdigital.ula.ve

II.1 BIOMATERIALES.

II.1.1 Definición y características:

Son materiales creados para una aplicación médica o biológica. Están destinados a ser utilizados en seres vivos, una motivación importante para ello ha sido el hecho de que la esperanza de vida aumente de forma considerable, lo que ha impulsado junto a la mejora de las técnicas quirúrgicas un gran avance en la utilización de prótesis, implantes, sistemas y aparatos médicos que deben trabajar en contacto con los tejidos corporales. [1]

A los biomateriales se les exige que lleven a cabo una función adecuada, y no ocasionen ningún daño al organismo, deben cumplir con las condiciones esenciales de ser biocompatibles, es decir, biológicamente aceptables y asegurar una determinada vida media, estos son factores decisivos a la hora de evaluar los biomateriales, ya que estos materiales tienen que permanecer en contacto con los tejidos vivos, por lo que es imprescindible que posean una buena compatibilidad, es decir, que no se produzcan reacciones no deseadas en la interfaz tejido-material, y que mantengan sus prestaciones durante el tiempo que tengan que estar en servicio. Naturalmente, ese tiempo será muy diferente según la función a que esté destinado un determinado biomaterial y podrán seleccionarse distintos componentes para fabricar un implante, en función de que éste sea provisional o definitivo, teniendo en cuenta tres conceptos claves: biocompatibilidad, biofuncionalidad y biodegradación. [1]

Los materiales también se seleccionan teniendo en cuenta el tipo de aplicación a la que vayan destinados. En general, los materiales sustitutivos de tejidos blandos son diferentes de los sustitutivos de tejidos duros o de los empleados en la fabricación de dispositivos. De hecho, los biomateriales se sintetizan y elaboran específicamente para cada sistema o aparato médico. La optimización de cada pieza o componente en

función del biomaterial utilizado requiere un adecuado diseño biomecánico y geométrico que necesariamente debe ir unido a un procesado.

II.1.2 Clasificación de los Biomateriales:

Se pueden clasificar en biomédicos, los cuales son de origen artificial, como metales, cerámicas, polímeros; y biológicos, los cuales son de origen natural, animal o humano, como colágeno, quitina, etc. [2]

Los biomateriales poliméricos son materiales formados por la unión entre sí de moléculas pequeñas llamadas monómeros que producen grandes moléculas. La unión de los monómeros puede dar lugar a cadenas lineales, a cadenas ramificadas o a redes. Las distintas formas de asociación de los monómeros participan en la determinación de las propiedades del polímero, resultando en una variedad de compuestos y la posibilidad de fabricarlos de distintas maneras, y con facilidad de conformarlos en fibras, tejidos, películas o bloques. Pueden ser tanto naturales como sintéticos y se pueden encontrar formulaciones bioestables, es decir, con carácter permanente, particularmente útiles, para sustituir parcial o totalmente tejidos u órganos lesionados o destruidos y biodegradables, con carácter temporal y con una funcionalidad adecuada durante un tiempo limitado. Este tipo de biomaterial posee diversas aplicaciones como en implantes quirúrgicos, membranas protectoras o en sistemas de dosificación de fármacos. Los principales polímeros empleados en aplicaciones médicas y farmacológicas son: el polietileno de baja densidad (LDPE), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS), el polietileno de alta densidad HDPE, el polipropileno (PP), los poliésteres termorrígidos, los poliuretanos (PU), los acrílicos, el nylon (poliacetato), epoxis y otros (poliacetales, celulósicos, poliésteres termoplásticos, policarbonatos, polisulfonas, siliconas, resinas urea-formaldehído). Sin embargo, presentan desventajas, tales como el calor que se desprende durante la polimerización, que conduce en muchos casos a problemas de citotoxicidad, y a la contracción que sufre una vez endurecido, lo que origina micromovilidad de la

prótesis fijada y, frecuentemente, conduce a problemas de osteolisis y/o desgaste del cemento. [2]

Los biomateriales metálicos están formados por elementos metálicos, sin embargo estos elementos son limitados si se consideran todos los metales que existen. Requieren que sean tolerados por el organismo, por lo que es muy importante la dosis que puedan aportar a los tejidos vivos. Otro requisito también imprescindible es que tengan una buena resistencia a la corrosión, ya que esto es un problema general de los metales, más aún si están inmersos en un medio como es el organismo humano, y a temperaturas del orden de 37°C.

En efecto, metales y aleaciones se utilizan con éxito en diversos implantes, en particular, cuando es imprescindible soportar carga, en ortopedia, especialmente como materiales estructurales en dispositivos para la fijación de fracturas y en sustitución total o parcial de articulaciones, como ocurre en las prótesis de cadera (figura 1), donde se utilizan aleaciones de Co-Cr y Ti-Al-V, pero también para la fabricación de instrumental y en estabilizadores externos, abrazaderas y aparatos de tracción. En el ámbito de la odontología se emplean como arcos de soporte en ortodoncias para prevenir el desplazamiento de la dentadura, en la construcción de puentes y en la realización de implantes y prótesis. Finalmente pueden emplearse en cirugía para prótesis vasculares y válvulas cardíacas e injertos vasculares así como hilo de sutura en cirugía plástica y neurocirugía. [3]

Entre los materiales metálicos más utilizados en la actualidad se destacan los aceros inoxidables tipo AISI 316L, las aleaciones de cobalto y cromo, como Co-Cr ASTM F75, Co-Ni-Cr ASTM F5758, el titanio de pureza comercial, las aleaciones titanio Ti6Al4V, y las aleaciones de plata Ag-Pd-Au. [4]

Un aspecto importante a la hora de seleccionar un material con fines estructurales es considerar que, si bien los tejidos a sustituir tienen la capacidad de autorregenerarse, el biomaterial empleado como sustitutivo carece de ella y, por tanto puede degradarse en el organismo. Los principales procesos degradatorios que provocan fallos en el comportamiento del material son la corrosión, la fatiga, el desgaste y la combinación entre ellos.



Figura 1: Prótesis Metálica de Cadera.

Los biomateriales cerámicos son materiales inorgánicos formados por elementos metálicos y no metálicos unidos principalmente por enlaces iónicos (electrostáticos) y uniones covalentes (electrones compartidos). Los cerámicos suelen tener gran estabilidad química frente al oxígeno, el agua, los medios ácidos, alcalinos y salinos, y los solventes orgánicos. Son muy resistentes al desgaste y generalmente se comportan como buenos aislantes térmicos y eléctricos. Las biocerámicas poseen una buena biocompatibilidad y oseointegración y son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso, por lo que podrían ser los biomateriales ideales. Sin embargo, su carácter rígido y quebradizo limita su empleo a la fabricación de implantes que no requieran soportar cargas, como es el caso de la cirugía del oído medio, en el relleno de defectos óseos tanto en cirugía bucal como en cirugía ortopédica y en el recubrimiento de implantes dentales y articulaciones metálicas (figura 2). No obstante, están investigando activamente en otros posibles campos de utilización como son la fabricación de cementos, basados en fosfato cálcico, la preparación de mezclas bifásicas para obtener componentes minerales del hueso lo más similares a las apatitas biológicas, la ingeniería tisular y por supuesto, la obtención de materiales nanoestructurados semejantes a las estructuras de los tejidos duros. [5]

Los principales dentro de esta categoría son la alúmina (monocristal de óxido de aluminio), el carbón pirolítico, la hidroxiapatita (fosfato de calcio hidratado) y los vitrocerámicos basados en $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ y algunos en MgO y K_2O , (Si: silicio, Ca: calcio, Na: sodio, P: fósforo, Mg: magnesio y K: potasio). Sin embargo, presentan desventajas como la fragilidad, en donde restringe su campo de aplicación.

Los materiales cerámicos que se utilizan en cirugía reconstructiva se pueden clasificar en dos grandes grupos: bioinertes y bioactivos. Los bioinertes tienen una influencia nula o muy pequeña en los tejidos vivos que los rodean, y su principal representante es la alúmina. Los bioactivos pueden enlazarse a los tejidos óseos vivos. Ciertas composiciones de vidrios y vitro-cerámicas poseen esta propiedad, como también la hidroxiapatita y el fosfato tricálcico, ensayados tanto en forma densa como porosa. El fenómeno de la bioactividad es un ejemplo más de la reactividad química del material cerámico con el entorno en el que se encuentra: la solución elegida en ensayos in vitro, y los fluidos fisiológicos en ensayos in vivo. Desde el punto de vista estructural los materiales cerámicos se pueden dividir en sólidos cristalinos, las cerámicas; en sólidos amorfos, los vidrios y en sólidos amorfos con núcleos de cristalización.



Figura 2: Componente Cerámico de Prótesis de Cadera.

A partir de todas las propiedades de los materiales, de sus ventajas y desventajas se puede hacer una comparación la cual se muestra en la tabla 1.

Tabla 1: Comparación entre los materiales para implantes.

MATERIALES	VENTAJAS	DESVENTAJAS	EJEMPLOS
Polímeros: Caucho Silastico Teflón, Dacrón, Nylon	Facilidad de fabricación, baja densidad.	Baja resistencia mecánica, degradación dependiente del tiempo.	Suturas, arterias, venas, maxilofacial: nariz, oreja, maxilar, mandíbula, diente, tendón artificial.
Metales: Acero 316, 316L, Aleaciones de Ti	Resistencia a la tensión bajo, alto impacto, alta resistencia al desgaste, absorción dúctil de alta energía de deformación.	Baja biocompatibilidad, corrosión en ambiente fisiológico, pérdida de propiedades mecánicas con tejidos conectivos blandos, alta densidad.	Fijaciones ortopédicas, tornillos, pines, placas, alambres, varillas intermedulares, clavos, implantes dentales.
Cerámicos: Óxidos de Aluminio Aluminatos de Calcio. Óxidos de Titanio. Carbones	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión.	Resistencia a la tensión en bajo impacto, dificultad de fabricación, baja confiabilidad mecánica, alta densidad.	Caderas protésicas, dientes cerámicos.

II.1.3 Propiedades:

Los materiales utilizados como biomateriales tienen que poseer un carácter bien inerte o tolerable, bien bioactivo, y sus productos de degradación no deben originar toxicidad. Son varios los factores a tener en cuenta en el control de la bioactividad y hay que tener en cuenta la reacción de las células frente a la composición química de la superficie del biomaterial, la forma de dicha superficie (curva, plana), el acabado superficial (liso, rugoso), y la respuesta de la célula frente a las deformaciones que puede sufrir. [1]

Los biomateriales se utilizan tanto para la reconstrucción del organismo, como para darle soporte. Las propiedades de un material implantable dependen de factores biológicos, mecánicos y cinéticos. El campo de los biomateriales, precisamente por su carácter multidisciplinar, obliga a considerar simultáneamente muchos factores.

El que los biomateriales sean tales, implica una composición adecuada no sólo del material implantado, sino también de las partículas liberadas de cualquier implante, como consecuencia de su desgaste y de los productos de degradación a que pueda dar lugar. Pero tanto tolerancia como toxicidad de cualquier sustancia en el organismo humano son función de la concentración en la que se encuentra presente. Esto es un hecho bien conocido en Química Bioinorgánica que estudia los elementos que intervienen en la bioquímica de los humanos, lo que puede relacionarse con la composición que debe tener un determinado biomaterial para que cumpla las normas de no toxicidad. Puede también relacionarse la dosis de cualquier elemento esencial con su respuesta esperada, factor muy importante a la hora de elegir, no sólo la composición, sino la posible concentración de las sustancias que intervienen en el implante, teniendo también en cuenta los productos de degradación a que pueda dar lugar. [5]

II.2 GENERALIDADES BIOLÓGICAS DEL CUERPO HUMANO.

II.2.1 Sangre:

Es una sustancia líquida que circula por las arterias y las venas del organismo. La sangre es roja brillante o escarlata cuando ha sido oxigenada en los pulmones y pasa a las arterias; adquiere una tonalidad más azulada cuando ha cedido su oxígeno para nutrir los tejidos del organismo y regresa a los pulmones a través de las venas y de los pequeños vasos denominados capilares. En los pulmones, la sangre cede el dióxido de carbono que ha captado procedente de los tejidos, recibe un nuevo aporte de oxígeno e inicia un nuevo ciclo. Este movimiento circulatorio de sangre tiene lugar

gracias a la actividad coordinada del corazón, los pulmones y las paredes de los vasos sanguíneos. [6]

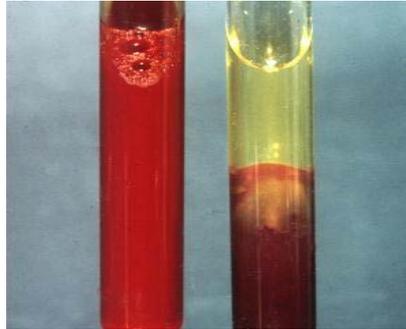


Figura 3: Muestra de Sangre.

II.2.1.1 Composición de la sangre:

En una persona normal sana, el 45% del volumen de su sangre son células, glóbulos rojos (la mayoría), glóbulos blancos y plaquetas. Un fluido claro y amarillento, llamado plasma, constituye el resto de la sangre (figura 3). El plasma, del cual el 95% es agua, medio que facilita la circulación de muchos factores indispensables que forman la sangre, contiene también nutrientes como glucosa, grasas, proteínas, vitaminas, minerales y los aminoácidos necesarios para la síntesis de proteínas. [7]

Un milímetro cúbico de sangre humana contiene unos cinco millones de corpúsculos o glóbulos rojos, llamados eritrocitos o hematíes; entre 5.000 y 10.000 corpúsculos o glóbulos blancos que reciben el nombre de leucocitos, y entre 200.000 y 300.000 plaquetas, denominadas trombocitos. La sangre también transporta muchas sales y sustancias orgánicas disueltas. El nivel de sal en el plasma es semejante al nivel de sal en el agua de mar. Tiene un olor característico y una densidad relativa que oscila entre 1,056 y 1,066. En el adulto sano el volumen de la sangre es una onceava parte del peso corporal, de 4,5 a 6 litros. [7]

Los eritrocitos, o glóbulos rojos de la sangre (figura 4), son los transportadores primarios del oxígeno de las células y de los tejidos corporales. La forma bicóncava del eritrocito es una adaptación que hace que el área superficial, a través de la que intercambia el oxígeno por dióxido de carbono, sea la máxima posible. Su forma y la membrana plasmática flexible del eritrocito, le permite penetrar en los capilares más pequeños. [7]

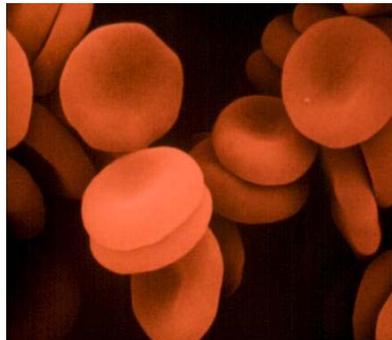


Figura 4: Glóbulos Rojos.

Las células o glóbulos blancos de la sangre (figura 5) son de dos tipos principales: los granulados, con núcleo multilobulado, y los no granulados, que tienen un núcleo redondeado. [7]

Los leucocitos granulados o granulocitos incluyen los neutrófilos, que fagocitan y destruyen bacterias; los eosinófilos, que aumentan su número y se activan en presencia de ciertas infecciones y alergias, y los basófilos, que segregan sustancias como la heparina, de propiedades anticoagulantes, y la histamina que estimula el proceso de la inflamación. [7]

Los leucocitos no granulados están formados por linfocitos y un número más reducido de monocitos, asociados con el sistema inmunológico. Los linfocitos desempeñan un papel importante en la producción de anticuerpos y en la inmunidad celular. Los monocitos digieren sustancias extrañas no bacterianas, por lo general durante el transcurso de infecciones crónicas. [7]

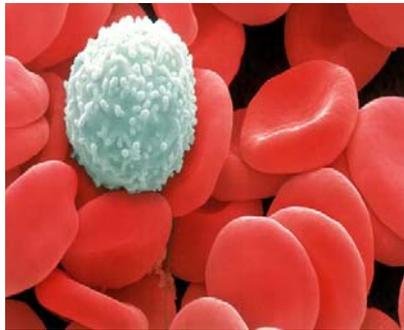


Figura 5: Glóbulos Blancos.

Las plaquetas de la sangre (figura 6) son cuerpos pequeños, ovoideos, sin núcleo, con un diámetro mucho menor que el de los eritrocitos. Circulan sin actividad, unos 250.000 por milímetro cúbico de sangre, hasta que entran en contacto con un vaso sanguíneo dañado. En este punto, las plaquetas se acumulan, se adhieren unas a otras y cierran el vaso. Secretan compuestos químicos que modifican a una proteína córnea de la sangre, el fibrinógeno, de modo que forma una malla de fibras en el lugar dañado. El coágulo se forma cuando quedan atrapadas entre las fibras, plaquetas y células sanguíneas blancas y rojas. La coagulación comienza pocos segundos después de la lesión. El mismo proceso puede producir coágulos indeseables en vasos sanguíneos no dañados. Conforme se destruyen, liberan agentes coagulantes que conducen a la formación local de trombina que ayuda a formar un coágulo, el primer paso en la cicatrización de una herida. [7]

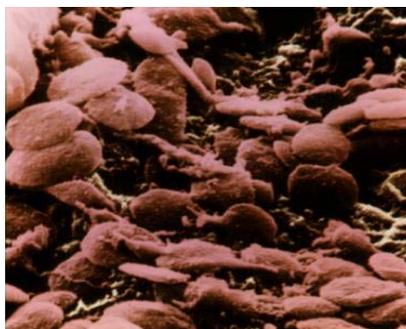


Figura 6: Plaquetas de la Sangre.

El plasma es una sustancia compleja; su componente principal es el agua. También contiene proteínas plasmáticas, sustancias inorgánicas (como sodio, potasio, cloruro de calcio, carbonato y bicarbonato), azúcares, hormonas, enzimas, lípidos, aminoácidos y productos de degradación como urea y creatinina. Todas estas sustancias aparecen en pequeñas cantidades. [6]

Entre las proteínas plasmáticas se encuentran la albúmina, principal agente responsable del mantenimiento de la presión osmótica sanguínea y, por consiguiente, controla su tendencia a difundirse a través de las paredes de los vasos sanguíneos; una docena o más de proteínas, como el fibrinógeno y la protrombina, que participan en la coagulación; aglutininas, que producen las reacciones de aglutinación entre muestras de sangre de tipos distintos y la reacción conocida como anafilaxis, una forma de shock alérgico, y globulinas de muchos tipos, incluyendo los anticuerpos, que proporcionan inmunidad frente a muchas enfermedades. Otras proteínas plasmáticas importantes actúan como transportadores hasta los tejidos de nutrientes esenciales como el cobre, el hierro, otros metales y diversas hormonas. [7]

En la tabla 2, se muestran las concentraciones para los constituyentes inorgánicos del plasma sanguíneo del hombre en condiciones normales. [6]

Tabla 2: Composición del plasma sanguíneo.

Aniones	Concentración (meq/l)	Cationes	Concentración (meq/l)
Bicarbonato	24 - 30	Calcio	4,5 - 5,6
Cloruro	100 - 110	Magnesio	1,6 - 2,2
Fosfato	1,6 - 2,7	Potasio	3,8 - 5,4
Sulfato	0,7 - 1,5	Sodio	132 - 150
Yodo (total)	8 - 15 *	Hierro	50 - 180 *
Yodo (enlazado a proteínas)	6 - 8 *	Cobre	8 - 16
Total	142 - 150	Total	142 - 158

II.2.2 Músculo:

Es un tejido u órgano del cuerpo animal caracterizado por su capacidad para contraerse, por lo general en respuesta a un estímulo nervioso. La unidad básica de todo músculo es la miofibrilla, estructura filiforme muy pequeña formada por proteínas complejas. Cada célula muscular o fibra contiene varias miofibrillas, compuestas de miofilamentos de dos tipos, gruesos y delgados, que adoptan una disposición regular. Cada miofilamento grueso contiene varios cientos de moléculas de la proteína miosina. Los filamentos delgados contienen dos cadenas de la proteína actina. Las miofibrillas están formadas de hileras que alternan miofilamentos gruesos y delgados con sus extremos traslapados. Durante las contracciones musculares, estas hileras de filamentos interdigitadas se deslizan una sobre otra por medio de puentes cruzados que actúan como ruedas. La energía que requiere este movimiento procede de mitocondrias densas que rodean las miofibrillas. Existen tres tipos de tejido muscular: liso, esquelético y cardíaco. [7]

El músculo liso humano, también llamado músculo visceral o involuntario (figura 7), está constituido por células delgadas con forma de huso. Controladas por el sistema nervioso autónomo, las células del músculo liso ayudan a formar la estructura de la piel, los vasos sanguíneos y los órganos internos. [6]

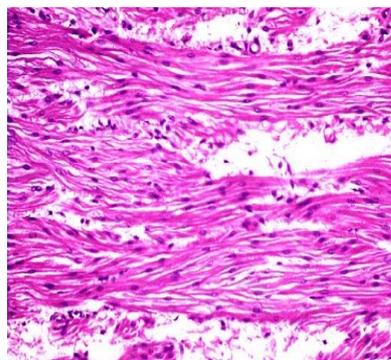


Figura 7: Músculo Visceral.

El músculo visceral o involuntario está compuesto de células con forma de huso con un núcleo central, que carecen de estrías transversales aunque muestran débiles estrías longitudinales. El estímulo para la contracción de los músculos lisos está mediado por el sistema nervioso vegetativo. El músculo liso se localiza en la piel, órganos internos, aparato reproductor, grandes vasos sanguíneos y aparato excretor. [6]

El músculo estriado (figura 8) es aquél que se relaciona con el esqueleto y el movimiento. El tejido muscular estriado, junto con el tejido muscular liso, permanece libre de infecciones debido a su abundante riego sanguíneo. La mayoría de los problemas musculares se deben al esfuerzo excesivo y a la sobrecarga, más que a las infecciones.

Este tipo de músculo está compuesto por fibras largas rodeadas de una membrana celular, el sarcolema. Las fibras son células fusiformes alargadas que contienen muchos núcleos y en las que se observa con claridad estrías longitudinales y transversales. Los músculos esqueléticos están inervados a partir del sistema nervioso central, y debido a que éste se halla en parte bajo control consciente, se llaman músculos voluntarios. La mayor parte de los músculos esqueléticos están unidos a zonas del esqueleto mediante inserciones de tejido conjuntivo llamadas tendones. Las contracciones del músculo esquelético permiten los movimientos de los distintos huesos y cartílagos del esqueleto. Los músculos esqueléticos forman la mayor parte de la masa corporal de los vertebrados. [6]



Figura 8: Músculo Estriado.

El músculo cardiaco (figura 9) es el único músculo que se encuentra sólo en el corazón. Como requiere un aporte constante de oxígeno, el músculo cardiaco muere muy deprisa si se obstruyen las arterias que conducen al corazón. Los ataques cardiacos se producen por los daños que causa un aporte de sangre insuficiente al músculo cardiaco. [6]

Este tipo de tejido muscular forma la mayor parte del corazón de los vertebrados. Las células presentan estriaciones longitudinales y transversales imperfectas y difieren del músculo esquelético sobre todo en la posición central de su núcleo y en la ramificación e interconexión de las fibras. El músculo cardiaco carece de control voluntario. Está innervado por el sistema nervioso vegetativo, aunque los impulsos procedentes de él sólo aumentan o disminuyen su actividad sin ser responsables de la contracción rítmica característica del miocardio vivo. El mecanismo de la contracción cardiaca se basa en la generación y transmisión automática de impulsos. [7]

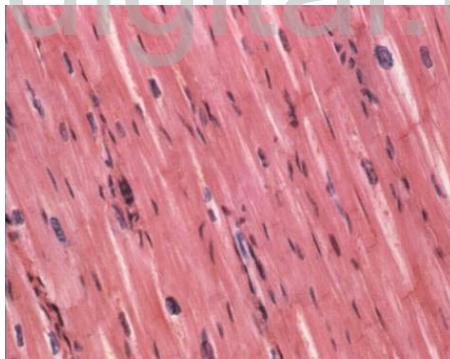


Figura 9: Músculo Cardiaco.

II.2.3 Hueso:

Es un tipo especial de tejido conjuntivo que es rígido y actúa de soporte de los tejidos blandos del organismo. Constituye el componente principal de casi todas las estructuras esqueléticas de los vertebrados adultos, que protegen los órganos vitales,

permiten la locomoción y desempeñan un papel vital en la homeostasis (equilibrio) del calcio en el organismo. Hay una forma cortical y otra trabecular, llamadas respectivamente como hueso compacto y esponjoso (figura 10). Se distingue de otro tipo de tejido conjuntivo duro que recibe el nombre de cartílago. [8]

II.2.3.1 Composición:

Los huesos están compuestos de una intrincada estructura en capas (figura 10) que les proporciona la fuerza del acero y un peso semejante al aluminio. Una red central con cavidades llamada hueso esponjoso proporciona fuerza sin añadir un peso excesivo. Una capa de hueso más denso llamada hueso compacto rodea el hueso esponjoso. El hueso compacto se compone de muchas unidades llamadas osteonas. Las osteonas constan de un canal central rodeado de capas concéntricas muy apretadas llamadas láminas. Cada canal de una osteona aloja vasos sanguíneos y nervios. Una capa final, una delgada membrana llamada periostio, protege el hueso y alberga los nervios y los vasos sanguíneos responsables de detectar el dolor y proporcionar nutrientes al hueso. [8]

El hueso está formado por una mezcla química de sales inorgánicas (65 a 70%) y varias sustancias orgánicas (30 a 35%) y está dotado de dureza y elasticidad. Su dureza procede de sus componentes inorgánicos, siendo los principales el fosfato de calcio y el carbonato de calcio, junto a pequeñas cantidades de fluoruros, sulfatos y cloruros. Su elasticidad deriva de sustancias orgánicas como colágeno y pequeñas cantidades de elastina, material celular y grasas. El hueso compacto aparece como una masa sólida dispuesta en láminas. Contiene cavidades dispersas que albergan, cada una, un osteocito o célula ósea. Los osteocitos se comunican entre sí a través de canales finos que parten de la cavidad y que además podrían desempeñar un papel importante en la nutrición de dichas células. Las láminas del hueso compacto se disponen de forma concéntrica alrededor de unos conductos paralelos al eje longitudinal del hueso llamados conductos de Havers que contienen tejido nervioso y vasos sanguíneos que proporcionan a los huesos nutrientes orgánicos. Están

conectados entre sí, con las cavidades medulares y con el exterior por los denominados canales de Volkman. El hueso esponjoso no contiene canales de Havers. Consiste en un entramado de trabéculas o laminillas óseas que se disponen de forma tridimensional, creando cavidades comunicadas, ocupadas por una red de tejido conjuntivo que recibe el nombre de tejido medular o mieloide. La médula ósea supone de un 2 a un 5% del peso corporal de una persona y está formada por dos tipos de tejidos. La médula ósea amarilla está constituida principalmente por tejido adiposo y la médula ósea roja es un tejido generador de células sanguíneas: glóbulos rojos, glóbulos blancos y plaquetas. La zona externa de los huesos (el hueso cortical), que encierra todos los componentes antes mencionados, está formada por el tejido óseo más compacto y duro, cubierto por una membrana fibrosa vascular que recibe el nombre de periostio. [8]

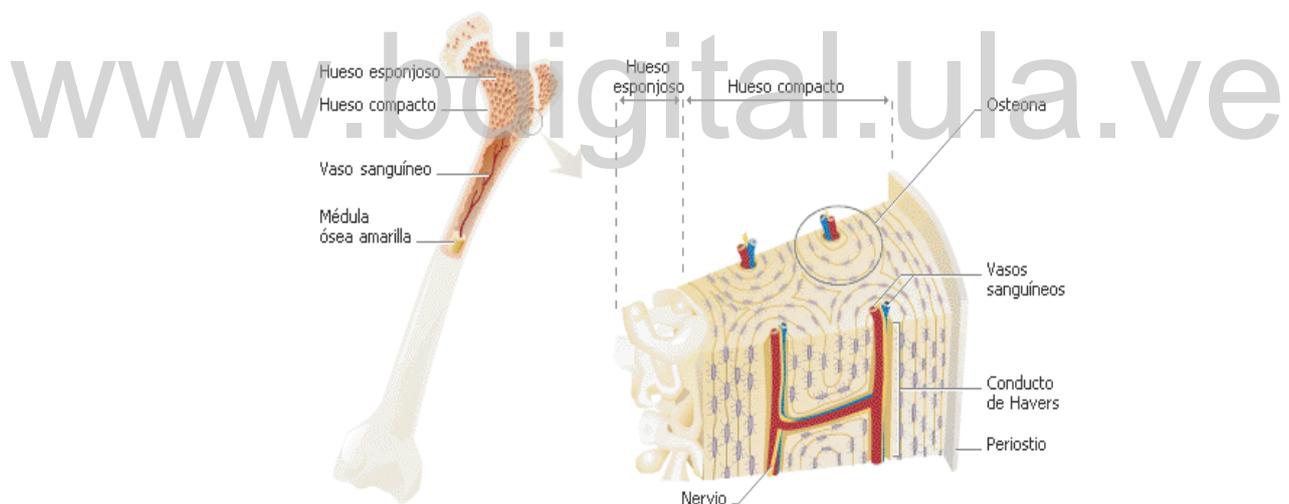


Figura 10: Estructura del Hueso.



II.3 BIBLIOGRAFÍA

- 1 Wilson, J. “Biocompatibility and tissue response to implants”. *Anales de Química*, 93. 1997.
- 2 Vallet-Regí, M., (1997). “Introduction to the world of biomaterials”. *Anales de Química*, 93.
- 3 Park, J.B. *Biomaterials Science and Engineering*. Plenum Press, New York. 1984.
- 4 Planell, J.A. Gil, F.J. “Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials”. *Anales de Química*, 93. 1997.
- 5 Vallet-Regí, M. “Biocerámicas”. *Anales de Química*, 99 (2). 2003.
- 6 J.L. Gamble *Chemical Anatomy, Physiology and extracellular fluid* (6a. ed), Harward University, Press Canbridge, Mass 1954.
- 7 Ganong, William. *Fisiología Médica*. Editorial el Manual Moderno, SA. Santa Fé de Bogota – Colombia, 1994.
- 8 Byers, P. D.; Woods, C. G. *The growth, arquitectura and structure of bone*. Eds Londres: Chapman & Hall Medical, 1994.



www.bdigital.ula.ve

**CAPÍTULO III
TITANIO.**

III.1 GENERALIDADES:

El Titanio es un metal blanco plateado, se representa por el símbolo Ti, el número atómico es 27 y es uno de los elementos de transición del sistema periódico, se usa principalmente para preparar aleaciones ligeras y fuertes. El titanio fue descubierto en 1791 (en el mineral menacanita), por el clérigo británico William Gregor, quien le puso el nombre de menaquita. Cuatro años después, el químico alemán Martin Heinrich Klaproth volvió a descubrir el elemento en el mineral rutilo, y le llamó titanio como alusión a la fuerza de los mitológicos titanes griegos. El metal fue aislado en 1910 y fue utilizado por primera vez como un metal estructural en 1952. Ocupa el lugar 9 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre, pero nunca se encuentra en estado puro. [1]

III.2 PROPIEDADES Y RESISTENCIA.

El titanio es un elemento con una alta relación resistencia mecánica-peso, tiene una gravedad de 4.5, punto de fusión de 1668 °C, punto de ebullición de 3287 °C. Su masa atómica es 47,9. Las valencias del titanio son 4, 3 y 2.

Sólo es soluble en ácido fluorhídrico y en ácidos en caliente como el sulfúrico; en ácido nítrico no es soluble ni en caliente. El metal es extremadamente frágil en frío, pero es muy maleable y dúctil al rojo vivo moderado.

El titanio arde con oxígeno a 610 °C formando dióxido de titanio, y con nitrógeno a 800 °C formando nitruro de titanio (TiN). Existe como óxido en los minerales ilmenita (FeTiO_3), rutilo (TiO_2) y esfena ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$).

El titanio es resistente al agua del mar, al cloro húmedo ya que en presencia del seco se puede inflamar, al ácido nítrico, a sales oxidantes, calientes o frías, etc y a los hipocloritos, por el contrario no es resistente al flúor, ácidos oxálicos y fórmicos, álcalis concentrados y calientes, sales fundidas, entre otros. [2]

III.3 OBTENCIÓN DEL TITANIO:

Para obtener el titanio en forma pura, se trata el óxido con cloro, con lo que se obtiene tetracloruro de titanio, un líquido volátil; después se reduce ese líquido con magnesio en una cámara de hierro cerrada para producir titanio metálico. Por último se funde el metal y se moldea en lingotes. A altas temperaturas el titanio se combina con oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, hierro y carbono, por lo que se requieren técnicas especiales para colar y trabajar el metal, que aumentan los costos de producción y es por ello que dicho metal es caro

Para obtener el óxido de titanio se tritura el mineral y se mezcla con carbonato de potasio y ácido fluorhídrico produciendo fluorotitanato de potasio (K_2TiF_6). Éste se destila con agua caliente y se descompone con amoníaco. Así se obtiene el óxido hidratado amoniacal, que se inflama en un recipiente de platino produciendo dióxido de titanio (TiO_2). Para obtener el titanio en forma pura, se trata el óxido con cloro, con lo que se obtiene tetracloruro de titanio, un líquido volátil; después se reduce ese líquido con magnesio en una cámara de hierro cerrada para producir titanio metálico. Por último se funde el metal y se moldea en lingotes. [3]

III.4 ALEACIONES:

Las aleaciones se han utilizado desde la Segunda Guerra Mundial, antes no existía ningún método práctico que permitiera separar el titanio metal de los óxidos reactivos y nitruros.

El titanio a temperatura ambiente posee una estructura cristalina HCP (alfa) la cual se transforma en una estructura FCC (beta) a una temperatura de 883°C, para estabilizar la fase alfa se utilizan elementos como el aluminio y el oxígeno también aumenta la temperatura a la que la fase alfa se transforma en la fase beta, por otro lado elementos como el vanadio y el molibdeno estabilizan la fase beta disminuyendo la temperatura. La aleación de TiAlV es una aleación de alpha+beta, conteniendo el aluminio al 6% y vanadio al 4%. Esta aleación de titanio tiene buenas características

extensibles en la temperatura ambiente, el material recocido tiene una fuerza extensible típica de MPa 1000-1100 (ksi 145-160), en la figura 11 se compara con otros materiales, y una resistencia de arrastramiento útil hasta 300°C de cerca de 570 MPa (ksi 83) para la tensión plástica total 0-1% en 100 horas. El tratamiento de calor dará un extensible mínimo garantizado de MPa 1100 (ksi 160) para los usos tales como los resortes, los pernos u otros sujetadores. La resistencia a la fatiga y a la propagación de grieta es excelente. Como la mayoría de las aleaciones y de los grados titanio, la aleación titanio Ti-6%Al-4%V tiene resistencia excepcional a la corrosión en ambientes del proceso más natural y muchos más industrial. Su densidad de 4,0-4,2 g/cm³ es incluso más baja que la densidad del titanio puro. Puede ser formada o ser forjada fácilmente; muchas operaciones de la soldadura es posible. Esta aleación es la más utilizada ya que combina alta resistencia con buena procesabilidad y baja densidad, incluso densidad menor a la del hierro. [1]

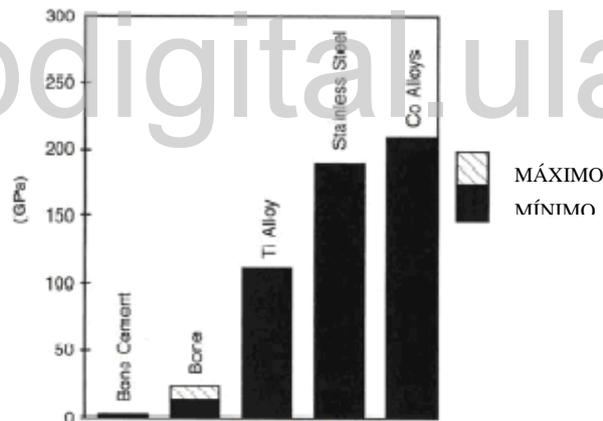


Figura 11: Módulo de elasticidad del titanio y otros materiales.

III.5 APLICACIONES:

Debido a su resistencia y su peso ligero, el titanio se usa en aleaciones metálicas y como sustituto del aluminio. Aleado con aluminio y vanadio, se utiliza en los aviones para fabricar las puertas contra incendios, la capa exterior, los

componentes del tren de aterrizaje, el entubado hidráulico y las protecciones del motor. Los alabes del compresor, los discos y los revestimientos de los motores a reacción también están hechos de titanio. Un avión a reacción de transporte utiliza entre 318 y 1134 kg del metal, y un avión supersónico, que vuela a velocidades entre los 2410 y los 3220 km/h, utiliza entre 14 y 45 toneladas. El titanio se usa ampliamente en misiles y cápsulas espaciales; las cápsulas Mercurio, Gemini y Apolo fueron construidas casi totalmente con titanio. Otras aleaciones comunes de titanio son: el ferrocarbono titanio, que se obtiene reduciendo la ilmenita con coque en un horno eléctrico; el cuprotitanio, que se produce por la reducción de rutilo al que se ha añadido cobre, y el manganotitanio, que se obtiene reduciendo el rutilo al que se ha añadido manganeso u óxidos de manganeso. La relativa inercia del titanio le hace eficaz como sustituto de los huesos y cartílagos en cirugía, así como para las tuberías y tanques que se utilizan en la elaboración de los alimentos. Se usa en los intercambiadores de calor de las plantas de desalinización debido a su capacidad para soportar la corrosión del agua salada. En metalurgia, las aleaciones de titanio se usan como desoxidantes y desnitrógenantes para eliminar el oxígeno y el nitrógeno de los metales fundidos. El dióxido de titanio (conocido como titanio blanco), es un pigmento blanco y brillante que se utiliza en pinturas, lacas, plásticos, papel, tejidos y caucho. [4]

III.6 ESTUDIO DE LAS ALEACIONES DEL TITANIO PARA BIOMEDICINA:

En la búsqueda por encontrar los materiales que cumplan con los requerimientos de aplicación se han adoptado criterios en base a estudios realizados como los que se mencionarán a continuación:

III.6.1 Estudio del comportamiento de la corrosión del titanio y alguna de las aleaciones para biomedicina y aplicaciones de implantes dentales:

Con el fin de estudiar la influencia de diferentes elementos aleados al titanio

para probar la resistencia a la corrosión consideraron las siguientes aleaciones: Ti-10Mo, Ti-10Mo-10Al, Ti-7Al-4.5V, Ti-5Al-4.5V y Ti-5Al-2.5Fe y fueron sometidas bajo condiciones fisiológicas simuladas, utilizando la espectroscopia electroquímica compararon los resultados experimentales con los obtenidos por medio de las técnicas potenciodinámicas y potenciostáticas, todas las mediciones fueron hechas en soluciones de Ringer en pH de 7.8 y a diferentes potenciales (E_{corr} , -650, -500, 0 +200 y 400 mV vs SCE), bajo esas condiciones todas las aleaciones basadas en titanio exhibieron pasividad espontánea, encontrándose que adicionando aluminio se estabiliza la fase alfa y la adición de vanadio, molibdeno y hierro estabilizan la fase beta. El molibdeno incrementa la estabilidad de la película pasiva ampliando el rango pasivo de la aleación, mientras que el enriquecimiento que aporta el aluminio perjudica la pasividad y la resistencia a la corrosión del titanio. [5]

III.6.2 Fractura por el desgaste de la corrosión en nuevas aleaciones de titanio del tipo beta:

Este estudio se basa en el diseño de nuevas aleaciones compuestas de elementos no tóxicos como Nb, Ta, Zr, Mo y Sn utilizando el método de diseño de aleación electrón-d y fabricado en el laboratorio a tamaño de lingotes, estos fueron llevados a cabo con tratamiento termodinámico. El rendimiento de estas aleaciones fueron examinadas por pruebas de tensión y pruebas de desgaste por corrosión en soluciones de Ringer, obteniéndose fuerte tensión y elongación de las aleaciones Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr equivalentes o mayores comparadas con las aleaciones convencionales utilizadas como materiales de implantes. Los módulos de elasticidad de las aleaciones diseñadas son más bajas comparadas con las aleaciones utilizadas en biomedicina tal como Ti6Al4V. El peso perdido y la anchura de la ranura son más bajas que las aleaciones utilizadas. [6]

III.6.3 Corrosión y desgastes en aleaciones de Titanio:

Cuando se consideran aleaciones de titanio para aplicaciones ortopédicas es importante examinar el efecto de la corrosión y el desgaste. Este estudio consiste en

investigar el comportamiento de las aleaciones Ti6Al4V, Ti6Al7Nb y Ti13Nb13Zr en soluciones PBS, esta prueba fue realizada bajo cuatro condiciones para evaluar la influencia del desgaste sobre la corrosión y la corrosión sobre el desgaste, es decir, corrosión sin desgaste, desgaste acelerado, desgaste en medio no corrosivo y desgaste en medio corrosivo. El comportamiento de la corrosión fue investigado usando estudios de polarización cíclica para medir la habilidad de la superficie a repasar la siguiente ruptura de la capa pasiva. Las propiedades de la capa repasada fueron evaluada por medición en los cambios en la dureza de las superficies de las aleaciones. La cantidad de desgaste que ha ocurrido fue evaluado a partir del cambio de peso y las mediciones de la profundidad de la cicatriz de desgaste. Se encontró que en el caso del desgaste sin corrosión el desgaste de la aleación Ti13Nb13Zr fue mayor que en las aleaciones Ti6Al4V, Ti6Al7Nb y que en presencia de proteínas el desgaste de las tres aleaciones es reducido, en la presencia de la corrosión sin desgaste la aleación Ti13Nb13Zr fue más resistente a la corrosión que la aleación Ti6Al7Nb, esta a su vez fue más resistente que la Ti6Al4V sin proteína mientras que en la presencia de proteínas la resistencia a la corrosión de Ti13Nb13Zr y Ti6Al7Nb fue reducida e incrementada la resistencia a la corrosión de Ti6Al4V. En la presencia de la corrosión y el desgaste la resistencia a la corrosión en PSB de Ti13Nb13Zr es más alta que la de Ti6Al4V o Ti6Al7Nb. El desgaste de Ti13Nb13Zr es más bajo que el de Ti6Al4V y Ti6Al7Nb con o sin la presencia de de proteínas en un medio corrosivo. Por lo tanto la degradación en general cuando ambos procesos, corrosión y desgaste están ocurriendo es más bajo para Ti13Nb13Zr y más alto para Ti6Al4V y la presencia de proteínas reduce la degradación de las tres aleaciones. [7]

III.6.4 Evaluación del tratamiento de la superficie de aleaciones de titanio Ti6Al4V:

El titanio y las aleaciones tienen alta fuerza de tensión específica y excelente resistencia a la corrosión, pero no han tenido un amplio uso debido a los altos costos de proceso, en este estudio el propósito es minimizar dichos costos mejorando las propiedades mecánicas por medio del tratamiento de la superficie. Este estudio

presenta una analogía al comportamiento de fatiga desde el punto de vista de microdureza y adhesión. La superficie de la especie se observó sucesivamente por el método durante la prueba y la fuerza de tensión es mejorada alrededor de un 20% por el tratamiento DCL al compararla con una aleación convencional de Ti6Al4V, y aunque el valor de la dureza de esas especies incrementó el límite de la fatiga mejoró. [8]

III.6.5 Correlación entre la unión de parámetros y microestructuras en TIG, plasma y aleaciones de titanio Ti56Al4V a láser soldada:

Las aleaciones de titanio cada vez son más importantes en el crecimiento del sector industrial. La soldadura es uno de los problemas más críticos encontrados en la manufactura de los productos de aleaciones de titanio. En este estudio una comparación aproximada fue utilizada para evaluar la soldabilidad de la aleación de titanio (Ti6Al4V). Fueron utilizados tres procesos llamados gas inerte de Tungsteno (TIG), plasma y soldamiento a láser, y fueron investigados los efectos de los parámetros de proceso en la soldadura y en la microestructura de la soldadura. Los resultados muestran que con un incremento de la corriente de soldadura, el tamaño del grano se incrementa para ambos procesos TIG y plasma de soldadura. El tamaño del grano de la soldadura a láser incrementa con la disminución de la velocidad de soldadura. Al comparar las cantidades de los tres procesos indican que la soldadura a láser produce metales soldados con el tamaño más pequeño de grano y la microestructura más dura. Con la velocidad de enfriamiento rápido asociado a la soldadura a láser un incremento en la dureza ocurre. Los datos obtenidos a partir de los estudios de corriente proporcionan un mejor entendimiento de los efectos de los parámetros de soldadura en microestructura soldadas para los procesos y puede servir de pautas para futuras aplicaciones. [9]

III.7 BIBLIOGRAFÍA.

- 1 William, S. *Fundamentos de Ciencia e Ingeniería de Materiales*. (3ª ed.). Madrid. McGraw-Hill, 1998.
- 2 Uhlig, H. H. *Corrosión y Control de Corrosión*. Nueva York. John Wiley & Sons, Inc. 1963.
- 3 Fontana, M. y Greene, N. *Corrosion Engineering*. New York. McGraw-Hill, 1967.
- 4 Scully, J.C. *Fundamentos de la Corrosión*. Madrid. Alambra. 1968
- 5 González, J. E. G.; Mirza-Rosca, J. C. “Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications”. *Journal of electroanalytical chemistry*, 471 (2): 109-115; 1999.
- 6 Niinomi, M.; Kuroda, D. “Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys”. *Materials Science & Engineering*, 263 (2): 193-199; 1999.
- 7 Martínez, A., Izquierdo-Barba, I., Vallet-Regí, M., (2000). “Bioactivity of a CaO-SiO₂ binary glasses system”. *Chemistry of Materials*, 12: 3080-3088.
- 8 Khan M. A., Williams R. L. “Conjoint Corrosion and Wear in Titanium-Alloys”. *Biomaterials*, 20 (8): 765-772; 1999.
- 9 Rámila A., Padilla, S., Muñoz, B., Vallet-Regí, M., (2002). “A new hydroxyapatite/glass biphasic material: in vitro bioactivity”. *Chemistry of Materials*, 14: 2439-2443.



www.bdigital.ula.ve

**CAPÍTULO IV
CORROSIÓN.**

IV.1 DEFINICIÓN:

La corrosión es la destrucción de un material por acción del medio ambiente. Esta acción puede ser de naturaleza química o electroquímica, ya que la acción física es denominada erosión, aunque puede contribuir a la corrosión.

En los materiales metálicos se denomina corrosión metálica y comprende la corrosión química y electroquímica, en la corrosión química el ataque es producido por sistemas no electrolíticos como gases y vapores a temperaturas que impiden su condensación sobre la superficie metálica o por líquidos no conductores de la corriente eléctrica, mientras que la corrosión electroquímica comprende la corrosión atmosférica en aire húmedo, la producida en suelos y la provocada por medios electrolíticos (agua de mar, soluciones ácidas, sales y álcalis) y por sales fundidas.

En los materiales no metálicos la acción electroquímica no se produce pero si pueden deteriorarse por el ataque químico directo. Como ejemplo se puede citar: el deterioro de polímeros por ataque de solventes orgánicos, los materiales cerámicos a refractarios pueden ser atacados químicamente a altas temperaturas por sales fundidas, etc. [1]

IV.2 TIPOS DE CORROSIÓN:

La corrosión toma muchas formas en las cuales se manifiesta y de acuerdo a la apariencia del metal corroído se clasifica en [2]:

- Corrosión uniforme.
- Corrosión galvánica o entre dos metales.
- Corrosión por picadura.
- Corrosión por grieta.
- Corrosión intergranular.
- Corrosión por esfuerzo.
- Corrosión erosiva.

- Daño por cavitación.
- Corrosión por frotamiento.
- Disolución selectiva o desaleante.

- **Corrosión Uniforme:**

Se caracteriza por una reacción química o electroquímica que ocurre ocasionando un adelgazamiento progresivo y uniforme sobre la totalidad de la superficie metálica expuesta al medio corrosivo ya que no se distinguen áreas en el metal que puedan ser catódicas o anódicas (figura 12). Desde el punto de vista cuantitativo representa la mayor destrucción de los metales. Este tipo de corrosión se aprovecha en varios de los procesos de acabado de metales ya que se puede controlar el ataque en el punto en que la apariencia del metal sea atractiva o haya adquirido una capa deseada de producto de corrosión.

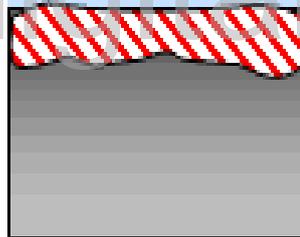


Figura 12: Corrosión uniforme.

- **Corrosión Galvánica:**

Se caracteriza por la disolución acelerada del metal más reactivo que se presenta cuando dos metales o aleaciones diferentes se ponen en contacto en un medio electrolítico estableciéndose una diferencia de potencial que resulta en un flujo de corriente.

- **Corrosión por Picadura:**

Es un ataque corrosivo que produce hoyos o pequeños agujeros en un metal, es muy destructiva si causa la perforación del metal (figura 13). Los agujeros causados por la picadura son frecuentemente difíciles de detectar si están cubiertos por los productos de corrosión y pueden ocasionar fallos repentinos e inesperados. La picadura se inicia en aquellos lugares en los que se produce un aumento en la velocidad de corrosión, requiere un período de iniciación pero una vez que comienza los agujeros crecen a gran velocidad. Las picaduras se encuentran muy separadas pero a veces están tan cercanas que se unen y se convierten en una superficie áspera.

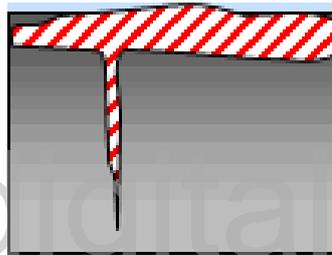


Figura 13: Corrosión por picadura.

- **Corrosión por Grieta:**

Es una forma de corrosión localizada que puede presentarse en grietas o hendiduras y bajo superficies protegidas donde pueden existir disoluciones estancadas. Para que se produzca la grieta debe ser suficientemente estrecha para alojar el líquido, es decir no requiere de una gran abertura solo unos pocos micrómetros. Un ejemplo son las juntas fibrosas que pueden actuar como absorbentes de una solución electrolítica y a la vez mantenerla en contacto con la superficie metálica.

- **Corrosión Intergranular:**

Es un ataque de corrosión localizada o adyacente a los límites de grano de un metal o una aleación debido a la presencia generalmente de impurezas o precipitados en esa región, los cuales poseen diferente potencial con respecto al metal y pueden ser del tipo intermetálicos o compuestos (figura 14).

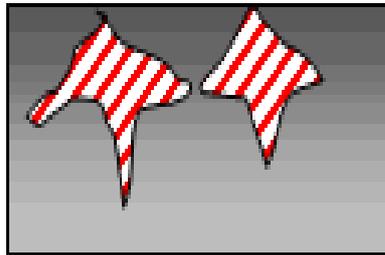


Figura 14: Corrosión intergranular.

- **Corrosión por Esfuerzo:**

Se caracteriza por la ruptura causada por el efecto combinado de esfuerzos de tensión y un entorno específico actuando sobre el metal (figura 15), dicho ataque es pequeño mientras que las grietas aparecen perfectamente localizadas y se propagan a lo largo de la sección del metal, los esfuerzos pueden ser residuales o aplicados.

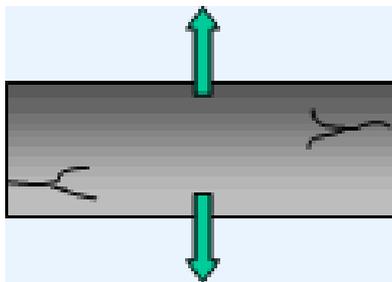


Figura 15: Corrosión por esfuerzo.

- **Corrosión Erosiva:**

Se caracteriza por la aparición sobre el metal de surcos, picaduras y otras configuraciones de daños sobre la superficie del metal y se debe al movimiento relativo de un fluido corrosivo (electrolito) respecto a la superficie del metal. Cuando el movimiento es rápido los efectos del desgaste mecánico y abrasión pueden ser severos.

- **Daño por cavitación:**

Es un tipo de corrosión erosiva causada por la formación e impulsión de burbujas de aire o de vapor que se encuentra cerca de la superficie metálica, la formación de burbujas se debe a cambios de presión en donde el fluido se vaporiza, las burbujas colapsan o se condensan golpeando la superficie del metal, destruyendo las películas pasivantes.

- **Corrosión por frotamiento:**

Es un caso especial de corrosión erosiva en la cual el deterioro ocurre en la atmósfera. Tiene lugar entre la interfase de materiales bajo carga sometidos a vibración y deslizamiento originando surcos o agujeros rodeados de productos resultantes de la corrosión. Los fragmentos de metal entre las superficies de roce están oxidados y algunas capas del óxido están disgregadas por desgaste, por lo tanto hay una acumulación de partículas de óxido que actúan como abrasivo entre las superficies en rozamiento.

- **Disolución Selectiva:**

Es la eliminación preferencial de uno o más elementos de una aleación sólida debido al efecto galvánico entre los diferentes elementos, también se le conoce como

desaleación o desmetalización, al principio no se observan cambios visibles pero la pérdida de uno o más de los elementos deja un material poroso y poco resistente.

IV.3 VARIABLES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN:

Es importante conocer el efecto de las variables que afectan la velocidad de corrosión para poder cambiarlas en la dirección correcta cuando el proceso así lo amerite. [3]

- **Efecto del Oxígeno y otros Oxidantes:**

La adición de oxidantes puede aumentar, disminuir o no afectar la velocidad de corrosión, todo depende del metal y las características del medio. En la figura 16 se observa el efecto que tiene la concentración de los agentes oxidantes sobre la velocidad de corrosión.

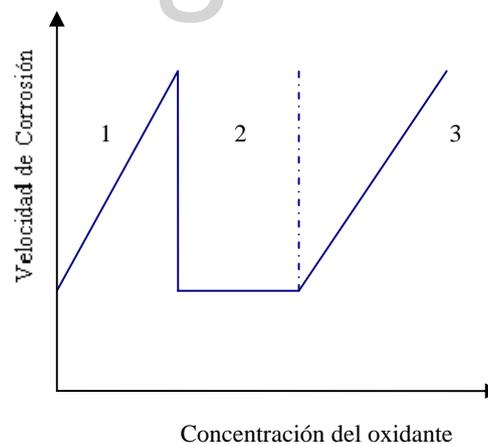


Figura 16: Efecto del poder oxidante en la velocidad de corrosión.

La zona (1) corresponde al comportamiento activo de cualquier metal, con incremento de la velocidad de corrosión a medida que aumenta el poder oxidante. La

zona (2) corresponde a una zona de transición en donde la pasividad se logra cuando la concentración del oxidante alcanza un valor suficiente para separar al metal de su medio y reducir la velocidad de corrosión, esto se logra para metales con comportamiento activo-pasivo. En la zona (3) el metal se encuentra en el estado transpasivo, originado al continuar incrementando la concentración del oxidante. El conocimiento de la zona en la cual se encuentra el metal en estudio permite saber en que dirección se debe variar la concentración.

▪ **Efecto de la Velocidad:**

De igual forma está influenciada por el metal y las características del medio, así dependiendo de cómo se controle la corrosión se pueden tener diferentes comportamientos al variar la velocidad del fluido. En la figura 17 se observa que la curva (A) es para sistemas en los cuales la corrosión es controlada por procesos de difusión, mientras que si es controlada por procesos de polarización por activación le corresponde la curva (B) y si los metales se pasivan por una barrera protectora formada por capas de productos de corrosión, la curva (C) es la correspondiente.

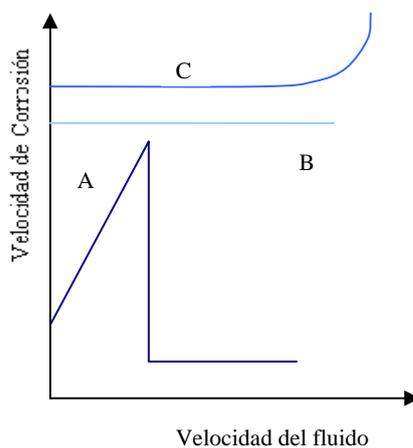


Figura 17: Efecto de la velocidad del fluido sobre la velocidad de corrosión.

- **Efecto de la Temperatura:**

Un incremento de la temperatura trae consigo aumento de la velocidad de corrosión, efecto que se observa en la curva (A) de la figura 18.

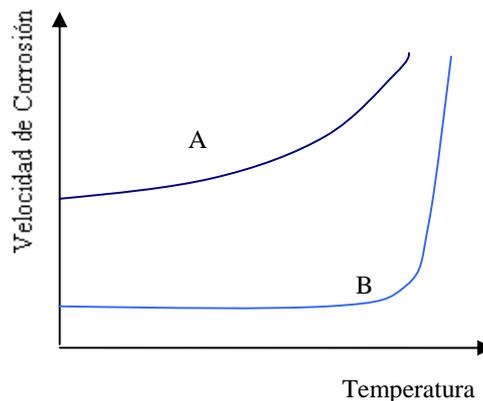


Figura 18: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de corrosión.

Sin embargo puede presentarse el caso de materiales en estados pasivo que en cierto rango la temperatura no tiene ninguna influencia sobre la velocidad hasta un punto en el cual se presenta un rápido incremento como se indica en la curva (B) figura IV.7 debido al paso al estado transpasivo, donde es fácilmente corroído.

- **Efecto de la Concentración del Agente Corrosivo:**

La concentración del agente corrosivo afecta al material dependiendo del estado en el que se encuentre (figura 19), si el estado es pasivo no es afectado durante un rango amplio y para altos valores de la concentración es que llega a ejercer algún efecto (curva A), mientras que para materiales activos (curva B) un aumento de la concentración de H^+ aumenta la velocidad de corrosión hasta un punto en el cual disminuye ya que la ionización del ácido se reduce a altas concentraciones.

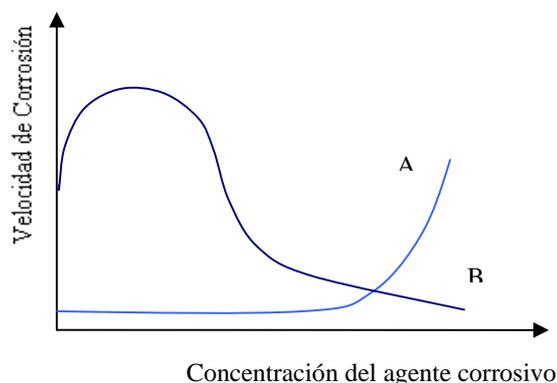


Figura 19: Efecto de la concentración del agente corrosivo sobre la velocidad de corrosión.

▪ **Efecto del Contacto de dos Metales Diferentes:**

Al estar en contacto dos materiales diferentes en presencia de un medio corrosivo se puede producir un incremento en la velocidad de corrosión, si uno de los materiales es inerte (electrodo catódico) éste no se disolverá y aportará su superficie para que la reacción catódica ocurra, la cual requiere un número de electrones que provendrán de la reacción anódica de la disolución del material que no es inerte (electrodo anódico). En ausencia del material inerte la reacción anódica sería mucho más lenta y por consiguiente la velocidad de corrosión sería menor. También sería desfavorable si el área catódica es grande y el área anódica es pequeña, ya que al aplicar cierta cantidad de corriente, la densidad de corriente es mucho más grande para el electrodo anódico pequeño por lo que se corroerá mucho más rápido.

IV.4 REACCIONES DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN:

Las reacciones oxidación/reducción son aquellas en las que se produce una transferencia de electrones de una sustancia a otra, también denominadas reacciones redox. La sustancia que cede electrones es denominada agente reductor o de

reducción y por lo tanto se oxida, mientras que la sustancia que gana electrones se denomina agente oxidante o de oxidación y se reduce, a cada consumo o generación de electrones le corresponde una semirreacción y se producen simultáneamente ya que nunca quedan electrones libres.

Las reacciones oxidación/reducción pueden llevarse a cabo físicamente en dos formas, una es por el contacto directo entre el oxidante y el reductor en un recipiente adecuado y la otra es en la que los reactivos están en compartimientos distintos. [1]

IV.5 CELDA ELECTROQUIMICA:

Es un dispositivo en el que se puede medir los potenciales para estudiar los equilibrios de oxidación/reducción conformados por las semirreacciones.

IV.5.1 Componentes Básicos de una Celda Electroquímica:

- **Ánodo:**

Es el electrodo en el que se lleva a cabo la reacción de oxidación, denominada reacción anódica y puede generalizarse como disolución del metal.

- **Cátodo:**

Es el electrodo en el que se lleva a cabo la reacción de reducción. Generalmente este electrodo no se corroe pero puede sufrir daños bajo ciertas condiciones como exceso de hidrógeno, condiciones muy alcalinas, etc.

- **Electrolito:**

Es una solución en la que se encuentra sumergido los electrodos y es capaz de conducir electricidad. Un electrolito también puede ser un sólido conductor de iones.

- **Conexión Eléctrica:**

Es un conductor metálico que conecta el cátodo con el ánodo, cerrando el circuito eléctrico y permitiendo el flujo libre de electrones.

IV.5.2 Tipos de Celdas Electroquímicas:

- **Celda Galvánica:**

Consiste en dos electrodos sumergidos en el mismo electrolito (figura 20), son capaces de convertir energía química en energía eléctrica y abastecer una fuente externa. Las reacciones en los electrodos ocurren espontáneamente y producen un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo a través de un conductor eléctrico, cuando uno de los componentes químicos responsable de estas reacciones se agota la celda se muere ya que no es capaz de abastecer la fuente externa.

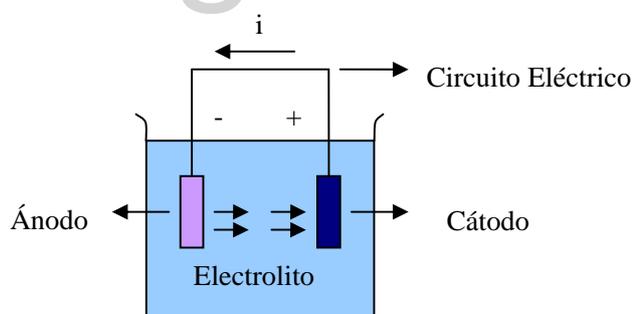


Figura 20: Celda Galvánica.

- **Celda de Concentración:**

Consiste en dos electrodos del mismo metal sumergido en soluciones de diferentes composiciones. Existen dos clases de este tipo de celda, la denominada

celda de concentración salina, en donde los electrolitos se encuentran a diferentes concentraciones y las reacciones que se llevan a cabo tienden a llevar las soluciones a la misma concentración (figura 21); y la denominada celda de aireación diferencial, en la que el electrolito que rodea a un electrodo esta aireado por una inyección de aire (cátodo) y el otro esta desaireado (ánodo), produciendo la diferencia de concentración de oxígeno una diferencia de potencial la cual da origen al flujo de corriente (figura 22). Este tipo de celda es la causa de los daños intensos localizados en las ranuras y también inician las picaduras [3].

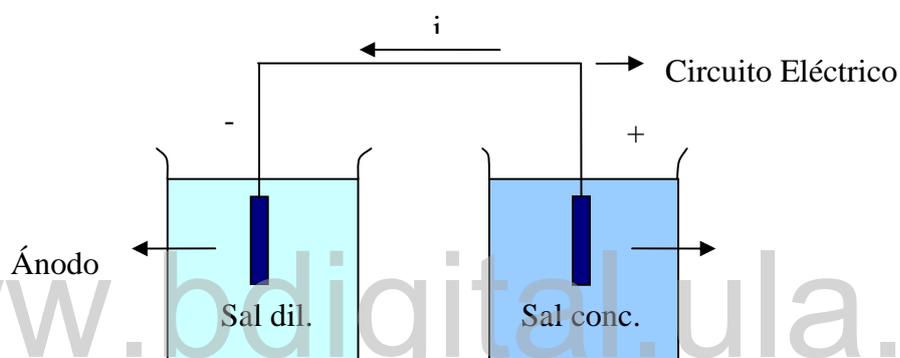


Figura 21: Celda de concentración salina.

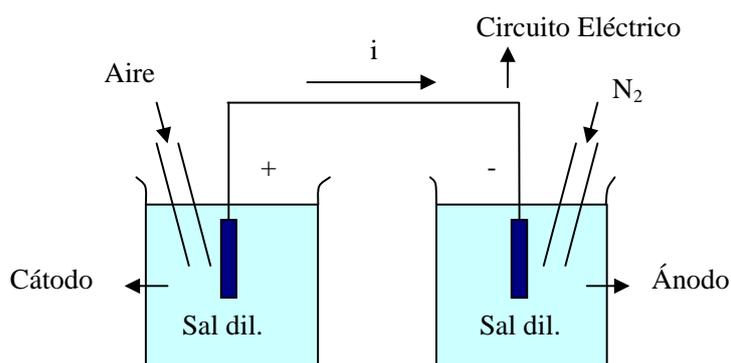


Figura 22: Celda de aireación diferencial.

- **Celda Electrolítica:**

Es una celda que requiere una fuente externa de energía eléctrica para que pueda funcionar, mientras que las celdas galvánicas almacenan energía eléctrica éstas celdas la consumen (figura 23).

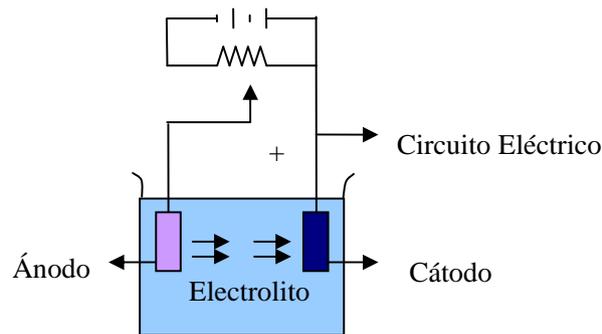


Figura 23: Celda Electrolítica.

IV.5.3 Conducción en Celdas Electroquímicas:

En una celda electroquímica la corriente se transmite por tres mecanismos:

- Los electrones conducen la electricidad dentro de los electrodos así como en el conductor externo.
- Los aniones y cationes conducen la corriente dentro de la celda.
- La reducción en el cátodo y la oxidación en el ánodo, proporcionan el mecanismo por el cual la conducción iónica en la solución se acopla con la conducción de electrones en los electrodos.

IV.6 CELDA DE CORROSION:

La celda de corrosión es un dispositivo que permite el estudio de la corrosión en los metales, esta consta de tres electrodos, medidores de voltaje y corriente y una fuente de poder. A continuación se define cada uno de estos componentes:

- **Electrodo de Trabajo:**

Es el electrodo donde se forma la reacción analítica (ánodo), es decir la oxidación del metal, esta constituido por el material a estudiar, puede tener cualquier forma o tamaño y es construido por varias formas, uno de los métodos simple es montar una pequeña cantidad de especie en una resina que se endurece al frío. Los diseños disponibles comercialmente son en forma cilíndrica y en forma de disco.

- **Electrodo Auxiliar o Contraelectrodo:**

Se utiliza para conducir la corriente en el circuito a investigar, no afecta la reacción en el electrodo de trabajo. En este electrodo ocurre el proceso de reducción o consumo de electrones liberados en el ánodo. No es requerido para mediciones de potencial. Usualmente se utiliza una pieza de carbón, pero puede ser cualquier material que no introduzca iones contaminantes al electrolito. El platino y el oro pueden ser utilizados, sobre todo cuando hay problemas de espacio.

- **Electrodo de Referencia:**

Es un electrodo que esta presente para proporcionar un punto estable contra el potencial del electrodo de trabajo el cual puede ser medido; es decir, mantener un potencial estable al paso de corriente. El electrodo de referencia ideal posee un potencial que se conoce con exactitud, es constante y completamente insensible a la composición del electrolito, puede ser relativamente fácil de ensamblar a partir de materiales y sustancias química disponibles, una vez preparado debe ser resistente, estable, con potencial invariable sobre un largo período de tiempo y fácil de usar. Los tres requisitos esenciales son reversibilidad, reproducibilidad y estabilidad. Consiste en tres partes principales: un elemento interno, una solución que constituye el electrolito del puente salino y una superficie que permita un flujo lento y controlado de la solución hacia una muestra bajo una carga hidrostática donde se realiza una

conexión eléctrica con los otros componentes de la celda electroquímica. Entre los electrodos de referencia se encuentra el electrodo de Calomelano y el electrodo de Plata/Cloruro de Plata.

- **Circuito Externo:**

El circuito externo puede ser variado considerablemente, los componentes esenciales se describen a continuación:

- **Medidor de Corriente:**

Es un dispositivo capaz de medir miliamperios o preferiblemente microamperios.

- **Medidor de Voltaje:**

Es un dispositivo que no debe consumir corriente durante la medición, por lo tanto debe contener una alta resistencia del orden de los giga-ohmios. Generalmente se utiliza un potenciómetro para este propósito ya que posee una buena precisión.

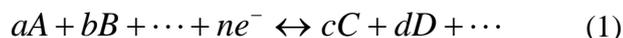
- **Fuente de Poder:**

Sirve para conducir el electrodo de trabajo de manera que la reacción deseada en la celda ocurra. Un instrumento típico es el potencióstato, el cual aplica un potencial predeterminado al electrodo de trabajo así la medición de la corriente de la celda puede ser realizada, esto se realiza variando la corriente en el contraelectrodo hasta cualquier valor que sea necesario para mantener el valor colocado del potencial del electrodo de trabajo.

IV.7 POTENCIALES DE ELECTRODOS:

El potencial de una celda electroquímica es la diferencia entre dos potenciales de electrodo o de semiceldas, uno asociado a la semirreacción en el cátodo y el otro a la semirreacción en el ánodo. Por lo tanto, el potencial de electrodo es el potencial de una celda electroquímica en donde el ánodo es el electrodo de estudio y el cátodo es el electrodo estándar de hidrógeno. El potencial estándar de electrodo es el potencial de electrodo cuando las actividades de todos los reactivos y productos son la unidad y se calcula en base al hidrógeno ya que es imposible medir los potenciales absolutos debido a que todos los aparatos de medida miden diferencias de potencial, por lo tanto es considerado el electrodo de hidrógeno H_2 como una semicelda de referencia frente a la cual se comparan todas las demás. [6]

El electrodo estándar de hidrógeno (EEH) es un electrodo de gas común, puede actuar como ánodo o como cátodo por lo cual es considerado reversible y depende de la semicelda en la que se encuentre, cuando actúa como ánodo el hidrógeno se oxida a iones hidrógeno y cuando actúa como cátodo los iones hidrógeno se reducen a hidrógeno. El potencial de un electrodo de hidrógeno depende de la temperatura y de las actividades del ión hidrógeno y del hidrógeno molecular en la solución; sin embargo se le asigna un valor de cero voltios a todas las temperaturas. El efecto de la concentración sobre el potencial de electrodo se puede apreciar considerando la ecuación (1) mediante la ecuación de Nerst (ecuación 2). [6]



$$E = E^\circ - \frac{R^*T}{n} \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots} \quad (2)$$

IV.8 TERMODINÁMICA DEL PROCESO DE CORROSIÓN:

La corrosión puede ser regida por las leyes establecidas por la física y la química. Un metal sólo podrá corroerse, o sea, pasar a un estado más oxidado, cuando sea inestable con respecto a los productos formados por su corrosión. Esta inestabilidad puede preverse en términos energéticos. [7]

La termodinámica permite realizar los balances de energía que permitirán predecir el comportamiento; es decir, si aparecerá o no la tendencia a la corrosión. La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la energía libre. Se pueden presentar tres casos:

- La energía libre es positiva. El metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común (hierro, aluminio, cinc).
- La energía libre es positiva, pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece inatacado aparentemente. Se dice que el metal está pasivo.
- La energía libre es cero o negativa. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales y no es posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

De acuerdo a los aportes de la termodinámica se puede prever el comportamiento de un determinado metal en un medio ambiente dado. Así si el sistema formado por el metal y el medio ambiente posee una energía libre positiva, es posible que tenga lugar la corrosión. [7]

La presencia simultánea de agua (electrolito) y oxígeno (oxidante) hacen prácticamente inevitable la corrosión en estas condiciones para la mayoría de los metales más utilizados (hierro, aluminio, cinc, etc.). La reacción de oxidación en el sistema formado presenta una energía libre positiva. [7]

IV.9 TECNICAS ELECTROQUÍMICAS.

IV.9.1 POLARIZACIÓN:

En el estudio del comportamiento de un material sometido a un medio corrosivo en el cual se presenta un proceso de oxidación y reducción es necesario forzarlo a que actúe como ánodo o cátodo, esto se logra polarizando el material al aplicarle un voltaje de manera que asuma un potencial diferente del potencial de corrosión (E_{corr}), definido como el potencial al cual la velocidad de oxidación es igual a la velocidad de reducción y es asumido por un material que se encuentre en contacto con un medio corrosivo y no este conectado con ninguna instrumentación electroquímica, permitiendo estudiar cada uno de los procesos y generando una respuesta de corriente neta, por lo tanto, se obtiene una medida de polarización potenciodinámica. Al graficar la función de logaritmo de la corriente versus el potencial aplicado se obtiene la curva de polarización potenciodinámica (figura 24).

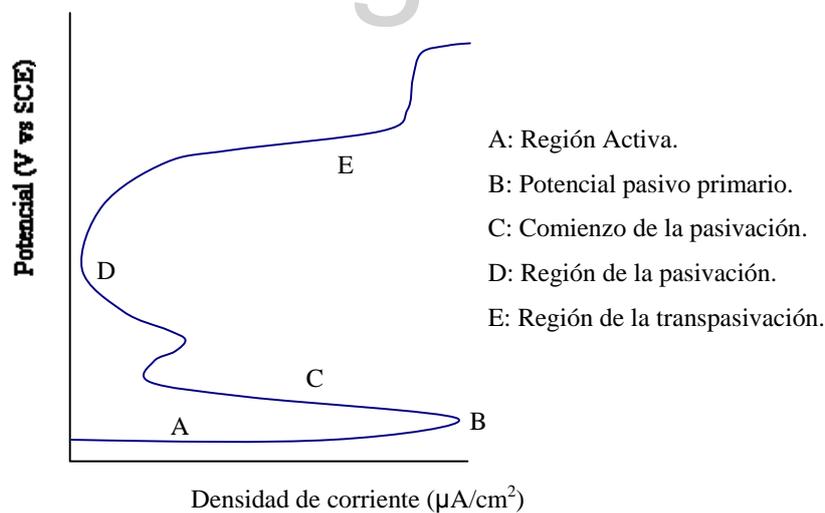


Figura 24: Curva de polarización Anódica Potenciodinámica de un acero inoxidable

430.

En la región A el material metálico se corroe a medida que el potencial se hace más positivo. En la región B cesa el incremento en la velocidad de corrosión y comienza el decline de la pasivación. En la región C la corriente desciende a medida que una película pasiva se forma sobre el material. En la región D hay un pequeño cambio a medida que el potencial aumenta. En la región E la película de pasivación comienza a romperse, formando la región de transpasivación. Por medio de ésta curva se puede obtener útil información como la región de potencial sobre el cual el material permanece pasivo, la velocidad de corrosión en la región pasiva, indica la habilidad del material para pasivarse protegiéndose el mismo contra un ataque agresivo del medio ambiente que lo rodea, y permite la identificación de combinaciones material-medio ambiente ideales o deseables y para predecir como el material se comporta cuando se expone a un medio ambiente particular. [8]

Las medidas de Polarización Potenciodinámica, se obtienen a través de varias técnicas como Coulombimetría, Polarización catódica y anódica, Polarización lineal, Polarización cíclica y Cronoamperometría.

IV.9.2 VOLTAMETRÍA CÍCLICA:

En el estudio de las reacciones electroquímicas la voltametría cíclica es una técnica electroanalítica muy efectiva y versátil, es usualmente el primer experimento que se realiza en dicho estudio ya que permite una rápida observación del comportamiento redox en un rango amplio de potencial. [9]

Esta técnica consiste en aplicar al electrodo de trabajo, que se encuentra sumergido en una solución no agitada, un potencial y variarlo linealmente con el tiempo a partir de un valor inicial en el cual la reacción en el electrodo no ha ocurrido hasta un limite predeterminado donde la reacción de oxidación o reducción ha tomado lugar, denominado potencial de interrupción, en este punto la variación es invertida y se realiza el barrido hasta el valor inicial cumpliéndose así el primer ciclo (figura 25), típicamente la velocidad de barrido es de 20V/s a 100 V/s; luego es posible repetir la variación de potencial y obtener múltiples ciclos entre los cuales

presentan muy poca diferencia, sin embargo, los cambios que aparecen son claves para obtener información del mecanismo de reacción. [10]

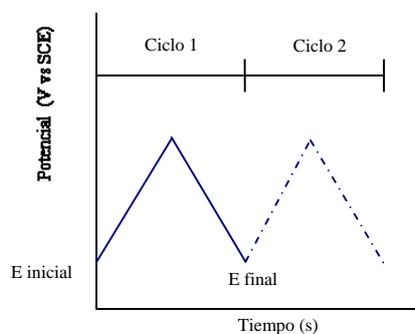


Figura 25: Función de excitación de una onda triangular.

El potencial del electrodo de trabajo es controlado con un electrodo de referencia y es considerado como una señal de excitación y la variación lineal toma una forma triangular (figura 25), denominado onda triangular.

Simultáneamente la respuesta de corriente es medida en condiciones de difusión controlada y de transferencia de masa durante el registro del potencial y es trazada como una función del potencial aplicado obteniéndose así el voltograma cíclico (figura 26).

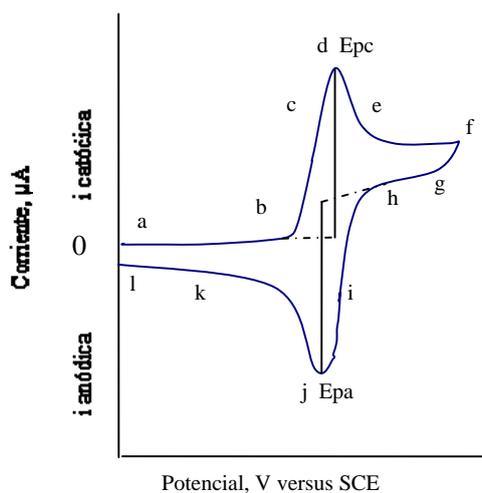


Figura 26: Voltograma Cíclico.

Al aplicar el potencial la corriente de respuesta es el punto (a) y pasa solo la corriente residual, cuando el potencial es suficientemente negativo para reducir la especie la corriente catódica comienza a circular y es indicada en (b) incrementándose rápidamente hasta (d) en el cual se presenta un máximo y es afectada la reducción debido a la disminución de la concentración de especie que se está reduciendo en la superficie del electrodo, ahora controlada por difusión con la consecuente disminución de la corriente (e), en el punto (f) se invierte la dirección del barrido y la elevación final se debe a la descarga del electrolito de soporte, la caída en (g) se debe a la inversión de la corriente capacitativa, luego la corriente catódica continúa el proceso de reducción en la vecindad del electrodo hasta (h) a partir del cual el estado de difusión continua se convierte en el factor de control disminuyendo la corriente al punto (i) en donde se encuentra la corriente residual capacitativa, una vez que el electrodo llega a ser fuertemente oxidante debido al producto de la reducción éste puede ser oxidado causando una corriente anódica (j) controlada por la difusión, luego la corriente disminuye en (k) por el agotamiento del producto de la reducción, en (l) el barrido del voltaje se invierte nuevamente. [12]

La voltametría cíclica es caracterizada por los potenciales de pico anódico y catódico y las corrientes de pico anódico y catódico. El voltagrama cíclico permite identificar si una pareja redox es electroquímicamente reversible (ambas especies intercambian rápidamente electrones con el electrodo de trabajo) al medir la diferencia entre los pico de potenciales anódico y catódico la cual debe ser menor de 70mV y es independiente de la velocidad de registro, estos sistemas reversibles se les puede aplicar la ecuación (3), y la expresión del pico de corriente corresponde a la ecuación (4). Mientras que en los sistemas irreversibles (intercambio lento de las especies redox con el electrodo de trabajo) la diferencia de potencial de pico anódico y catódico excede los 70mV y es dependiente de la velocidad de registro.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0.059}{n} \quad (3)$$

En una reacción reversible la expresión de corriente pico (I_p) viene dada por la ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_p = 3 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot C \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (4)$$

En una reacción irreversible la ecuación es:

$$I_p = 2,75 \cdot 10^{-5} \cdot n(\alpha n_\alpha)^{1/2} \cdot C \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (5)$$

En donde:

n: Número de electrones transferidos.

A: Área del electrodo de trabajo

C: Concentración de la solución, mol/cm³

D: Coeficiente de difusión, cm²/s.

v: Velocidad de barrido, v/s.

α : Coeficiente de transferencia, el cual es un factor de simetría que generalmente se forma igual a 0.5.

$n\alpha$: Número de electrones transferidos antes y durante la etapa determinante de la reacción.

Para medir con exactitud las corrientes de pico se debe establecer la línea base correcta, la cual no es fácil determinar debido a que el pico puede ser un poco más ancho dificultando la determinación del pico, a veces es mejor reportar el potencial a la mitad de la altura de pico ($E_{p/2}$).

Adicionalmente esta técnica puede ser utilizada para determinar las áreas de electrodos y determinar problemas asociados con el diseño de nuevas celdas electroquímicas.

IV.10 BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Uhlig, H. H. *Corrosión y Control de Corrosión*. Nueva York. John Wiley & Sons, Inc., 1963
- 2 William, S. *Fundamentos de Ciencia e Ingeniería de Materiales*. (3ª ed). Madrid. McGraw-Hill, 1998.
- 3 Andrés, J. “Guía de Prevención y Control de la Corrosión”. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela. 1996.
- 4 Miranda, S. “Guía de Corrosión Electroquímica”. Universidad de los Andes. Mérida – Venezuela. 1987.
- 5 Skoog, D y West, D. *Química Analítica*. (6ª ed.) México. McGraw-Hill, 1995.
- 6 Hobart, W. *Métodos Instrumentales de Análisis*.
- 7 Trenttheway, K. *Corrosion for Students of Science and Engineering*. John Wiley and Son inc., New York. 1998.
- 8 Fernández, L. “Corrosión I Medidas de Polarización Potenciodinámicas ”. Universidad de los Andes. Mérida- Venezuela. 2001.
- 9 Kissinger, P. y Heineman, W. “Cyclic Voltametry”. *Journal of Chemical Education*.60 (9): 702-706; 1983.
- 10 Mabbott, G. “An Introduction to Cyclic Voltametry”. *Journal of Chemical Education* 60 (9): 697-701; 1983.



11 Evans, D. "Cyclic Voltametry". *Journal of Chemical Education*.60 (4): 290-292; 1983.

12 Ewing G. *Métodos Instrumentales de Análisis Químicos*. México, Mc Graw-Hill, 1978.

www.bdigital.ula.ve



www.bdigital.ula.ve

**CAPÍTULO V
ESTUDIO EXPERIMENTAL.**

V.1 REACTIVOS Y MATERIALES:

Especificaciones y propiedades más importantes de los reactivos utilizados:

- **Ácido Sulfúrico**

Fórmula Molecular: H_2SO_4

Peso Molecular: 98,08 g/gmol

Pureza: 95-97%

- **Ácido Nítrico**

Fórmula Molecular: HNO_3

Peso Molecular: 63,01 g/gmol

Pureza: 65%

- **Ácido Clorhídrico**

Fórmula Molecular: HCl

Peso Molecular: 36,46 g/gmol

Pureza: 37%

- **Cloruro de Potasio**

Fórmula Molecular: KCl

Peso Molecular: 74,551 g/gmol

- **Cloruro de Sodio**

Fórmula Molecular: NaCl

Peso Molecular: 58,4425 g/gmol

- **Fosfato dibásico de sodio**

Fórmula Molecular: Na_2HPO_4

Peso Molecular: 98,08 g/gmol



- Fosfato monobásico de potasio (Fosfato dihidrógeno potasio)

Fórmula Molecular: KH_2PO_4

Peso Molecular: 136,086 g/gmol

- Glucosa

Fórmula Molecular: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Peso Molecular: 180,16 g/gmol

- Glicerina

Fórmula Molecular: $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CHOH}$

Peso Molecular: 92,1 g/gmol

Pureza: 98%

- Acetonitrilo

Fórmula Molecular: $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$

Peso Molecular: 41,05 g/gmol

- Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio

Fórmula Molecular: $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$

Peso Molecular: 331,87 g/gmol

- 1,2-dimetoxibenceno (veratrol)

Fórmula Molecular: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$

Peso Molecular: 138,16 g/gmol

- Hidróxido de Sodio

Fórmula Molecular: NaOH

Peso Molecular: 40 g/gmol

Materiales:

- Teflón
- Vaso Precipitado
- Balón aforado
- Termómetro
- Papel absorbente
- Jeringas estériles
- Pipetas
- Alambre de Cobre
- Lijas de diferentes granometrías (200, 600, 1200 y 2000)
- Mangueras finas
- Cautín
- Alambre de estaño
- Paños para pulir
- Pinzas metálicas
- Propipeta
- Varillas de vidrio
- Agitador Magnético
- Tamíz Molecular
- Alúmina
- Guantes
- Caimanes

V.2 CELDA Y ELECTRODOS:

La celda utilizada en cada uno de los experimentos de voltametría cíclica, polarización lineal, polarización anódica y resistencia a la polarización está constituida por un compartimiento con una chaqueta de calentamiento (figura 27)



Figura 27: Celda de un compartimiento para tres electrodos.

- **Electrodo de trabajo:**

Constituido por el espécimen en estudio (Ti6Al4V) de forma cilíndrica y cuyas dimensiones se pueden apreciar en la figura 28.

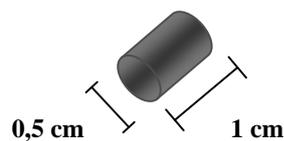


Figura 28: Dimensiones del electrodo de Ti6Al4V

- **Electrodo de referencia:**

Lo constituyó un alambre de plata sumergido en una solución saturada de cloruro de potasio, las características del mismo se pueden observar en la figura 29. Dicho electrodo asume un potencial estable que sirve como una referencia para el potencial aplicado al espécimen.



Figura 29: Electrodo de referencia plata/cloruro de plata (No comercial).

- **Electrodo auxiliar o contraelectrodo:**

Consistió en una pieza de carbón (grafito), es un electrodo inerte que sirve co-

mo una fuente o fondo para los electrones para permitir mediciones de corriente y así poder cerrar el circuito del sistema en estudio (figura 30).



Figura 30: Dimensiones de la pieza de grafito.

VI.3 MEDIO ELECTROLÍTICO:

- **Sangre sintética:**

Solución salina al 0,9% p/v de cloruro de sodio, preparada con 50% en volumen de agua ultra pura y 50% en volumen de glicerina, la cual se adiciona para darle a la solución una viscosidad semejante a la sangre ($\mu = 4,125$ Cp) y utilizándose en los ensayos de caracterización de los metales que son empleados en la elaboración de implantes.

- **Fluido celular:**

Constituido por una solución con igual composición (tabla 3) de las células musculares ya que este fluido simula el músculo esquelético.

Tabla 3: Composición del fluido celular.

Fluido Celular (g / Lt H₂O)	
NaCl	8,0
KCl	0,2
Na ₂ HPO ₄	1,15
KH ₂ PO ₄	0,2
Glucosa	1,0

VI.4 EQUIPOS:

- **Potenciostato:**

Es un instrumento electrónico que realiza dos funciones principales: controla la diferencia potencial entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, imponiendo un potencial aplicado (E_{APP}) y mide el flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo, además hace disponibles esos valores de potenciales y corrientes para posteriores análisis ya que se encuentra acoplado a una computadora.

El equipo es un Potenciostato/Galvanostato marca EG&G modelo 273 y se encuentra ilustrado en la figura 31.



Figura 31: Potenciostato/Galvanostato PAR modelo 273.

- **Multímetro:**

Es un dispositivo que se utiliza para medir voltaje, corriente y resistencia, existe el analógico y el digital, el utilizado en las experiencias de circuito abierto es digital marca GW modelo GDM-8055 (figura 32). Se identifica principalmente por un panel numérico para leer los valores medidos, no presenta escala que es común en los analógicos. Posee un selector de función y un selector de escala.



Figura 32: Multímetro Digital GW modelo GDM-8055.

- **pHmetro:**

Utilizado para medir el pH de las soluciones, marca metrohm modelo 620. La celda de medida consistió en un electrodo indicador de vidrio y un electrodo de referencia de calomelano.



Figura 33: pHmetro marca metrohm modelo 620.

- **Estufa:**

Es un equipo utilizado para eliminar el exceso de agua en los materiales de vidrio empleados, es marca NAPCO modelo 420 (figura 34).



Figura 34: Estufa marca NAPCO modelo 420.

- **Balanza Analítica:**

La balanza analítica es uno de los instrumentos de medida más usados en laboratorio y de la cual dependen básicamente todos los resultados analíticos. Las balanzas analíticas modernas, que pueden ofrecer valores de precisión de lectura de 0,1 µg a 0,1 mg, están bastante desarrolladas de manera que no es necesaria la utilización de cuartos especiales para la medida del peso, ya que traen incorporado un juego de ventanillas para aislar el efecto del ambiente que lo rodea (figura 35).



Figura 35: Balanza Digital

VI.5 LIMPIEZA DEL MATERIAL DE VIDRIO:

Previo a cada una de las experiencias realizadas tanto la celda como el material volumétrico se lavaron con agua y jabón, luego se enjuagaron con agua ultra pura y fueron sumergidos en una solución sulfonítrica (1:1 H₂SO₄:HNO₃), permaneciendo en dicha solución durante 30 minutos para eliminar las impurezas, una vez sacados de la solución se sometieron a lavados consecutivos con agua de baja conductividad (18MΩ) y posteriormente fueron llevados a la estufa para ser secados a una temperatura de 45°C.

VI.6 TRATAMIENTO DEL ELECTRODO DE TRABAJO:

Cada una de las muestras de la aleación de Ti6Al4V fue sometida a un

proceso de pulimento con el fin de obtener una superficie uniforme, este consistió en pasar la pieza por varias lijas de diferentes granometrías, comenzando con la de 200 y aumentando hasta llegar a la de 2000 (la más fina), y en cada una realizando movimientos curvilíneos en forma de ocho hasta lograr la homogeneidad, luego es lavado para eliminar residuos de metal y lija que hayan podido quedar en la superficie del espécimen, por último es pasado por un paño humedecido con una solución de alúmina y realizando los mismos movimientos hasta obtener una superficie brillante.

VI.7 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

- Se prepararon los medios electrolíticos (sangre sintética y suero fisiológico) con la composición antes mencionada.
- Se encendió el termostato para que el baño alcance la temperatura constante de 37°C.
- Se esterilizaron los electrodos mediante un lavado con abundante agua, luego la superficie fue desengrasada con acetona, finalmente lavados con abundante agua ultra pura para eliminar la acetona y secados con papel absorbente.
- Se adicionó dentro de la celda 8ml de una de las soluciones y se fijó la tapa con teflón.
- Se introdujeron los electrodos en la celda a través de los orificios que contiene la tapa.
- Se conectaron a la chaqueta de la celda las mangueras de circulación de agua provenientes del baño termostatizado a 37°C y se esperó hasta que alcance las condiciones del baño la solución dentro de la celda.
- Se conectó la celda al potenciostato a través de la celda dummy.
- Se encendió la computadora y el potenciostato, a través de la cual se suministran los datos necesarios para la aplicación de cada una de las técnicas electroquímicas y se comenzaron las mediciones.

La figura 36 esquematiza el sistema electroquímico para el ensayo correspondiente.

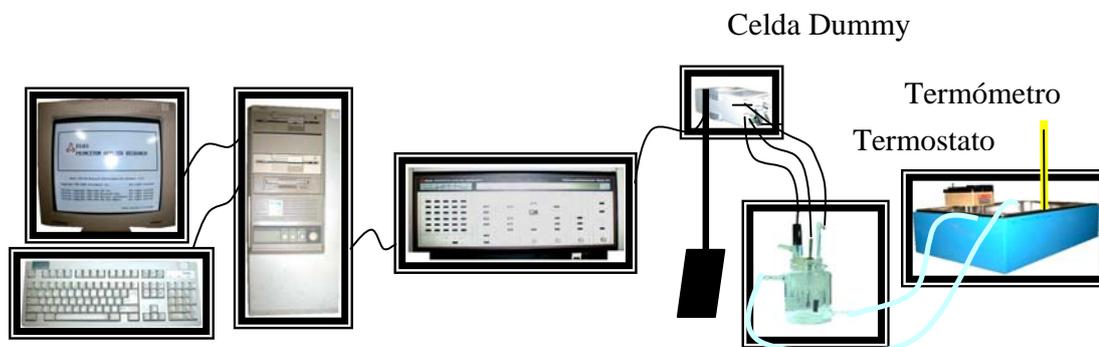


Figura 36: Esquema del sistema electroquímico.

VI.8 ESTUDIO DE LOS MEDIOS ELECTROLÍTICOS:

- **Medición del pH**

Una vez preparadas las soluciones electrolíticas se les midió el pH, mediante un pHmetro marca metrohm modelo 620 con un electrodo de vidrio, previamente el equipo fue calibrado con soluciones buffer de $\text{pH} = 7$ y $\text{pH} = 4$.

VI.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA:

Las características morfológicas del material en estudio antes y después de ser sometidas al medio, fueron observadas en un microscopio electrónico marca HITACHI modelo S-2500 (figura 37), el cual proporciona una ganancia substancial en resolución debido al uso de un haz de electrones de alta energía. La superficie del material se puede observar por las imágenes de microscopía electrónica y se obtienen debido al barrido del haz de electrones generando la topología.



Figura 37: Microscopio electrónico marca HITACHI modelo S-2500.

www.bdigital.ula.ve



CAPÍTULO VI
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

www.bdigital.ula.ve

VI.1 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ELECTOQUÍMICO:

Este ensayo fue realizado para evaluar el funcionamiento general de la celda. El sistema consistió en una placa de platino como electrodo de trabajo, una pieza de grafito como electrodo auxiliar y el electrodo de referencia constituido por Ag/AgCl. El medio electrolítico fue una solución de ácido sulfúrico al 0,5 M adicionada a la celda, y una vez completados los componentes fueron sometidos a una voltametría cíclica desde un potencial $E_1 = -200$ mV hasta $E_2 = 1310$ mV. En la figura 38 se puede observar la respuesta de la corriente en función del potencial aplicado, describiendo así cada una de las zonas características: I representa la zona de adsorción-desorción de hidrógeno, II es la zona de la doble capa y III la zona formación y reducción de óxidos de platino. Los picos 1 y 2 representan la desorción de hidrógeno, en 3 se presenta la formación de óxidos de platino, en el pico 4 se aprecia el inicio de la evolución de oxígeno gaseoso, en 5 es la reducción de óxidos de platino, en los picos 6 y 7 la adsorción de hidrógeno y finalmente el pico 8 evolución de hidrógeno.

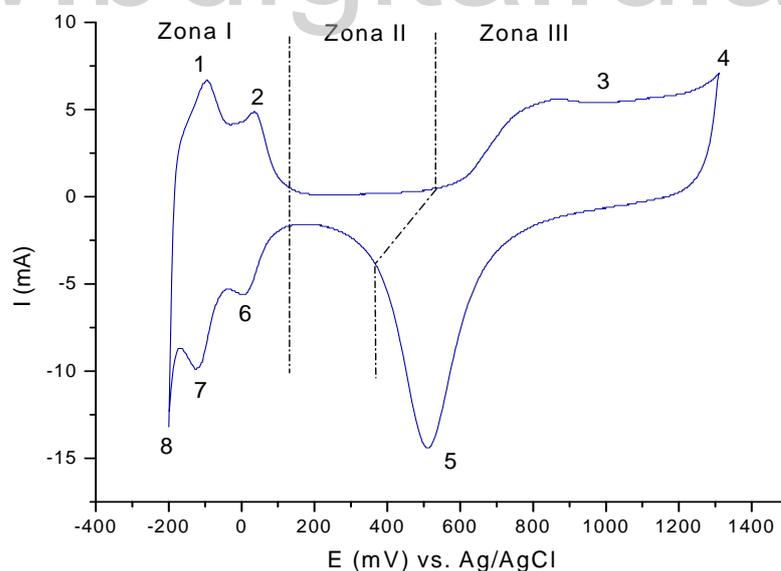


Figura 38: Voltagrama Cíclico de un electrodo de platino en ácido sulfúrico 0,5 M a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

VI.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA:

Las imágenes de microscopía electrónica fueron obtenidas en el Laboratorio de Análisis Químico y Estructural de Materiales (LAQUEM) en la unidad de microscopía electrónica de barrido-EDX para determinar con mayor detalle la superficie de cada una de las muestras, las cuales se pueden observar al hacer aumentos de 1000x y 10000x. La estructura de la superficie de la aleación de titanio sin recubrir antes de ser sometida al medio más corrosivo es totalmente homogénea y uniforme (figura 39 (a)). A un mayor aumento (figura 39 (b)) las partículas que se observan son consecuencia de la aleación y algunas líneas consecuencia del pulimento.

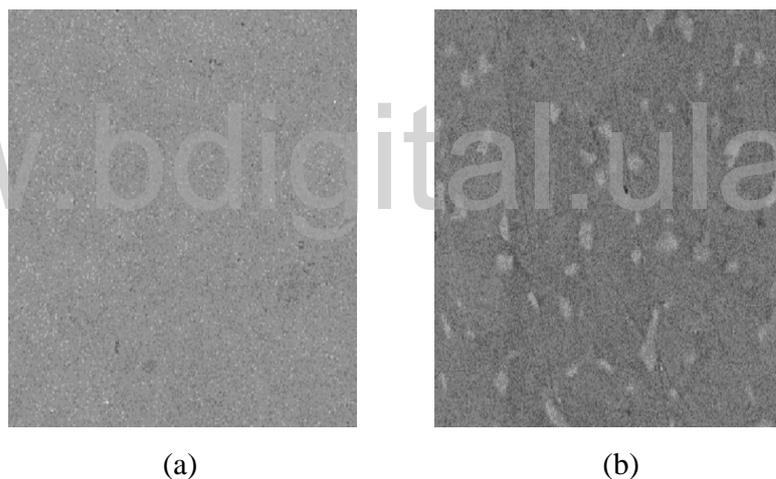


Figura 39: Micrografías del electrodo de la aleación de Ti6Al4V, antes de ser sometido a polarización cíclica en sangre sintética, con un factor de multiplicación de 1000 (a) y de 10000 (b).

Al someter el espécimen a la polarización cíclica en sangre sintética se observa en la figura 40 (a) y (b) que el material presenta deposiciones y el ataque en forma de picaduras muy pequeñas (c), es por esta razón que sólo se tomaron las micrografías en dicho medio, y donde se evidencia la resistencia a la corrosión de la

aleación Ti6Al4V, debido a la formación de una capa de óxido que lo recubre y a la vez lo protege del ataque corrosivo.

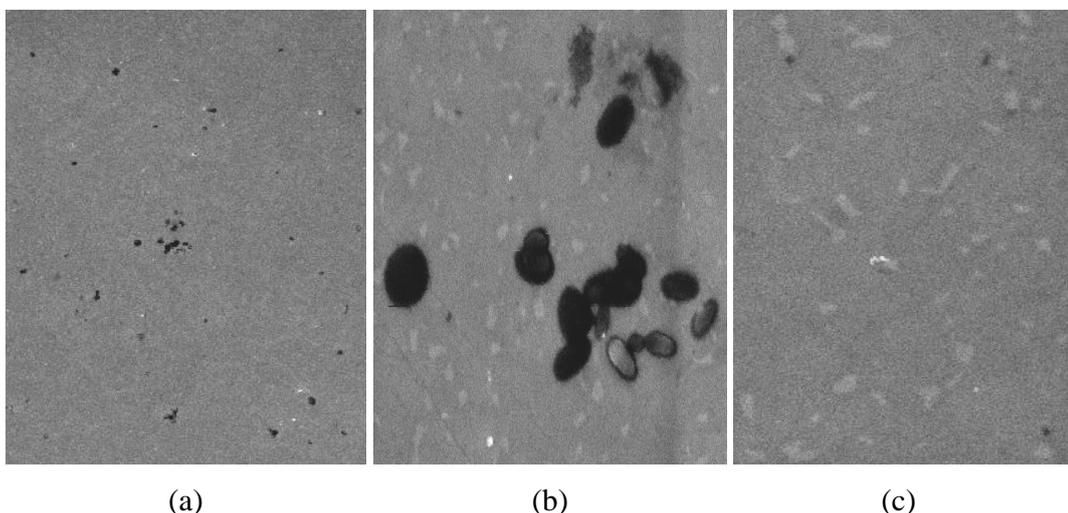


Figura 40: Micrografías del electrodo de la aleación de Ti6Al4V, después de ser sometido a la Polarización cíclica en sangre sintética, con un factor de multiplicación de 1000 (a) y de 10000 (b y c).

VI.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA:

VI.3.1 POLARIZACIÓN LINEAL:

Esta técnica es usada para medir el potencial de corrosión (E_{corr}), el cual es el potencial de equilibrio asumido por el espécimen cuando el flujo de corriente neta es igual a cero, es decir la corriente anódica es igual en magnitud a la corriente catódica. La gráfica se obtiene haciendo un barrido desde potenciales catódicos a potenciales anódicos en un amplio rango de potenciales y la curva generada es el potencial aplicado en función de la densidad de la corriente medida. [1]

En la figura 41 se presenta el comportamiento de la aleación sumergida en fluido celular cuando es sometida a una fuerte polarización, se puede observar el valor del potencial en el cual la densidad de corriente se anula obteniendo así el

potencial de corrosión, $E_{\text{corr}} = -0,082$ V. El comportamiento en sangre sintética se puede observar en la figura 42, donde el $E_{\text{corr}} = -0,298$ V.

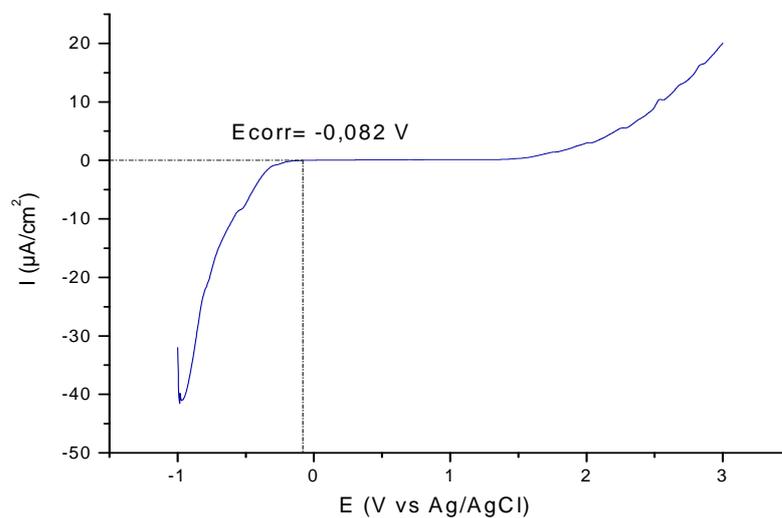


Figura 41: Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V sumergida en fluido celular a una velocidad de registro de 0,1 mV/s.

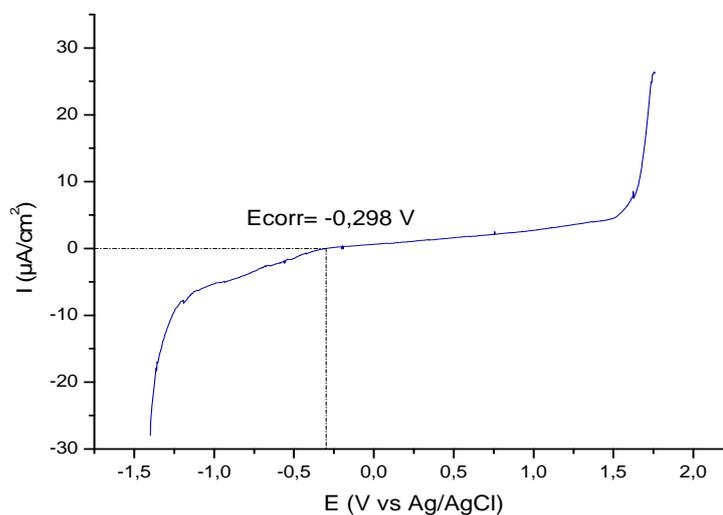


Figura 42: Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V sumergida en sangre sintética a una velocidad de registro de 0,1 mV/s.

Al comparar el potencial de corrosión en ambas soluciones se obtuvo que el medio más agresivo para el material fue la sangre sintética, lo que era de esperarse ya que posee mayor cantidad de iones cloruros Cl^- , los cuales son más corrosivos y aceleran el ataque.

El titanio reacciona con el ambiente a una velocidad muy rápida, se ha encontrado la formación de una capa de óxido de 10 \AA en una milésima de segundo [2], es por ello que para ver la influencia de dicha capa en el material de estudio, fue sometido la aleación Ti6Al4V a los ensayos de corrosión, para así determinar el potencial de corrosión al estar expuesta al medio ambiente un mayor tiempo (3 horas) y poder comparar con los potenciales determinados anteriormente, donde la aleación estuvo en contacto con el ambiente un menor tiempo (1 minuto). El comportamiento en cada una de las soluciones electrolíticas se puede apreciar en las figuras 43 y 44.

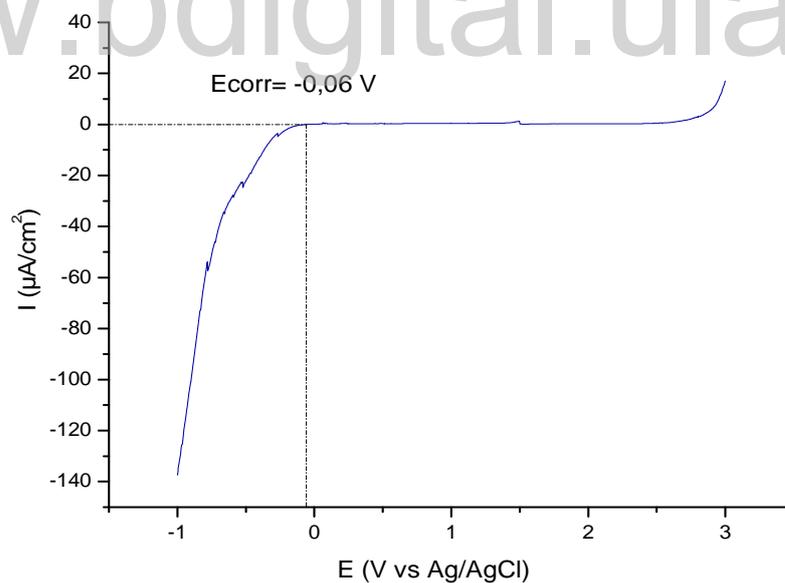


Figura 43: Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V al ser expuesta al ambiente durante 3 horas sumergida en fluido celular a una velocidad de $0,1 \text{ mV/s}$.

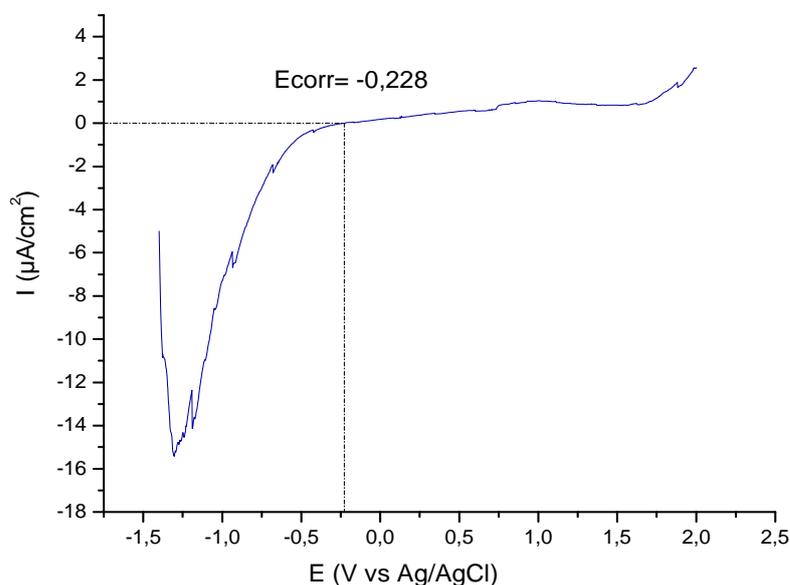


Figura 44: Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V con capa pasiva al ser expuesta al ambiente durante 3 horas sumergida en sangre a velocidad de 0,1 mV/s.

En la tabla 4 se encuentran los valores de los potenciales de corrosión obtenidos experimentalmente en las condiciones de estudio, para la aleación con capa de óxido expuesta al ambiente a un menor y mayor tiempo, observándose para ambas soluciones la disminución en el potencial, debido a la propiedad de dicha capa pasiva de proteger al material y hacerlo menos susceptible a la corrosión.

Tabla 4: Potenciales de corrosión obtenidos en los ensayos de caracterización.

Medio Electrolítico	E _{corr} de la aleación con capa pasiva (V) (t = 1 min)	E _{corr} de la aleación con capa pasiva (V) (t = 3 horas)
Sangre Sintética	-0,298	-0,228
Fluido Celular	-0,082	-0,06

Esta técnica a la vez permite determinar la resistencia a la polarización (R_p), la cual está definida como la resistencia del espécimen a la oxidación durante la aplicación de un potencial externo. Esto se logra aplicando un tramo lineal ± 20 mV alrededor de E_{corr} , y de igual forma la curva del gráfico es el potencial aplicado contra la densidad de la corriente medida. R_p es determinado calculando la inclinación de la región lineal del gráfico. La técnica para determinar R_p posee dos ventajas respecto a las curvas de Tafel: primero, la medida de R_p toma un tiempo mucho más corto para hacerlo; segundo, la técnica de R_p expone el espécimen a potenciales menores, y así no cambia la superficie del espécimen significativamente. El valor de R_p produce información cualitativa ya que evalúa la habilidad de un material de resistir la corrosión. Es la manera más fácil para caracterizar varios materiales según sus valores de R_p , asumiendo que todas las muestras son de igual área superficial. [1]

Los gráficos para cada uno de los sistemas se proporcionan en las figuras 45 y 46 y se obtienen los valores de R_p , presentándose el mayor valor en fluido celular lo que representa una mayor resistencia a la corrosión y menor velocidad de corrosión.

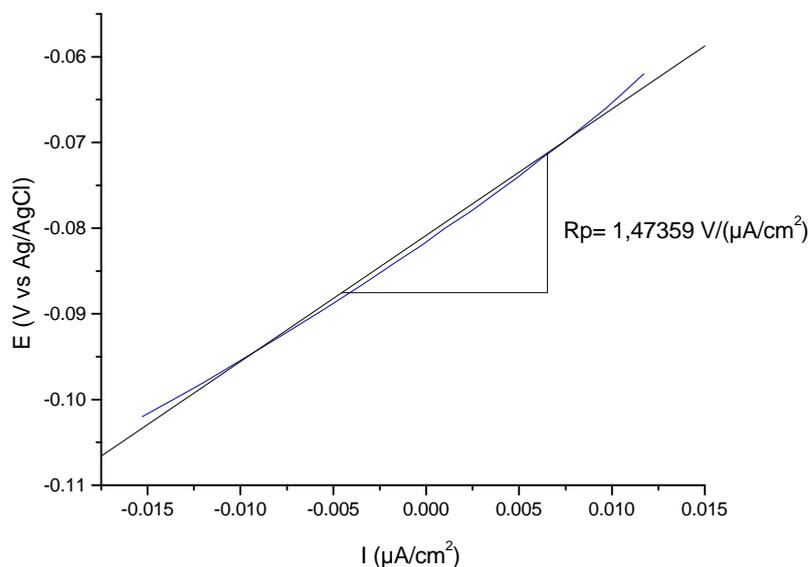


Figura 45: Resistencia a la polarización de la aleación sumergida en fluido celular a una velocidad de 0,1 mV/s.

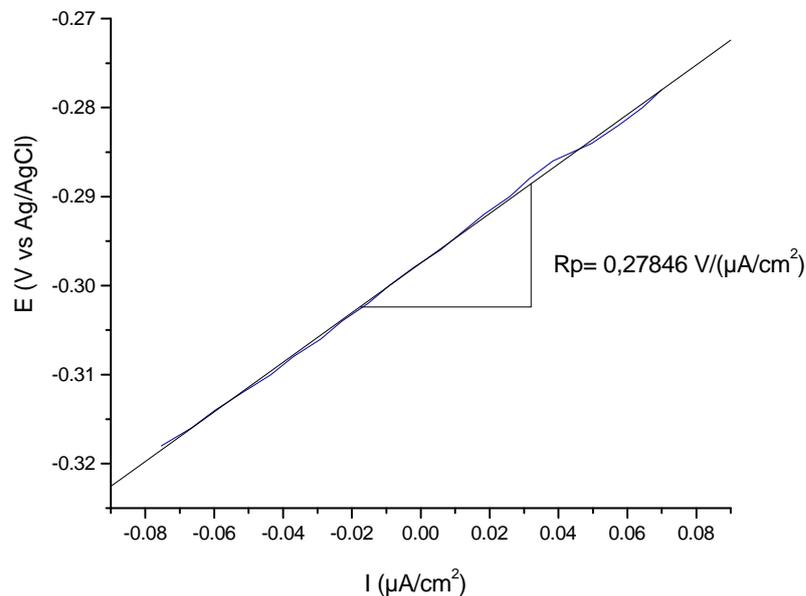


Figura 46: Resistencia a la polarización de la aleación sumergida en sangre sintética a una velocidad de 0,1 mV/s.

VII.3.2 CURVAS DE TAFEL:

Es una técnica usada para medir la corriente de corrosión (I_{corr}) y a partir de este valor la velocidad de corrosión puede ser calculada. Un gráfico de Tafel puede proporcionar directamente el valor de I_{corr} o puede producir las constante de Tafel, tanto la anódica como la catódica y a partir de ellas se puede determinar la corriente. El gráfico se genera empezando el registro desde potenciales catódicos, pasando por el potencial de corrosión hasta potenciales anódicos y se obtiene la respuesta en la corriente, la curva resultante es un gráfico del potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente medida. Para determinar el valor de I_{corr} se sobrepone una línea recta a lo largo de la porción lineal de la curva anódica o catódica y se extrapola a través de E_{corr} , el punto de intersección en E_{corr} da el valor de I_{corr} . El potencial de corrosión es aquel en el cual ocurre el cambio de la densidad de corriente catódica a corriente anódica. [1]

La respuesta del sistema en fluido celular al aplicar esta técnica se presenta en la figura 47, donde se puede observar que las porciones lineales de las curvas catódicas y anódicas no se interceptan, por lo tanto se utilizó la porción catódica ya que es más estable para determinar I_{corr} , resultando en un valor de $0,1\mu A/cm^2$. El hecho que ambas curvas no presenten simetría se debe a que la reacción anódica no es consistente con el modelo simple en que la técnica es basada, ya que es un material que se pasiva y probablemente otros mecanismos más complejos estén afectado la reacción.

En la figura 48 se observa el comportamiento de la aleación en sangre sintética, de igual forma que en el caso del fluido celular se determinó la corriente de corrosión, arrojando el valor de $0,3469\mu A/cm^2$. Al comparar los valores de I_{corr} se corrobora el hecho de que la sangre sintética es el medio más agresivo ya que a mayor valor en la densidad de corriente representa una mayor velocidad de corrosión, debido a que se relacionan proporcionalmente. Por lo tanto la densidad de corrosión es un indicador de la corrosión que sufre un material por centímetro cuadrado de superficie.

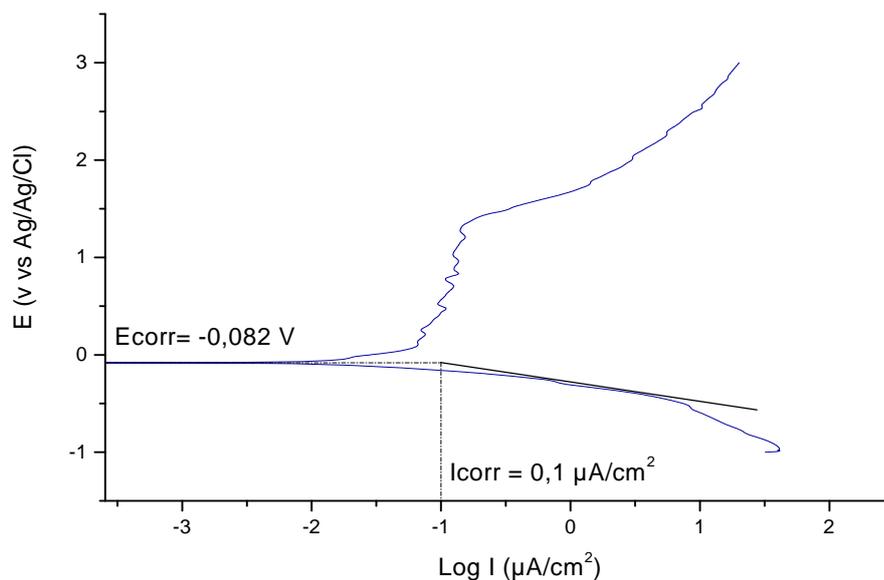


Figura 47: Curva de Tafel de la aleación sumergida en fluido celular a $0,1\text{ mV/s}$.

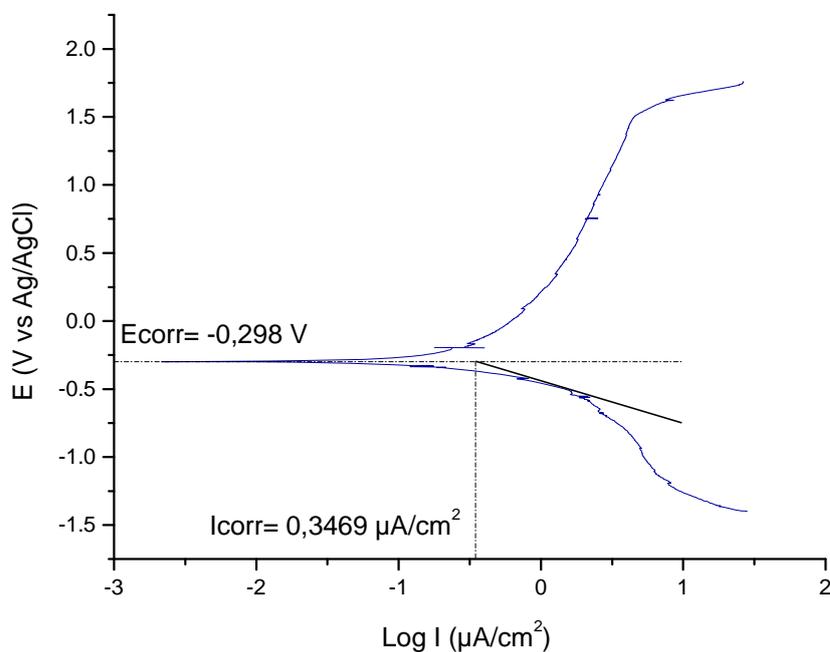


Figura 48: Curva de Tafel de la aleación sumergida en sangre sintética.

VI.3.3 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA:

Las características activas/pasivas de un sistema metal-solución se pueden lograr mediante una polarización anódica, la cual consiste en aplicar un barrido de potencial comenzando desde el potencial de corrosión hasta un potencial bastante positivo. El gráfico es el potencial aplicado contra el logaritmo de la densidad de corriente medida y la forma global de la curva es una indicación del comportamiento de la corrosión del espécimen en el medio electrolítico de prueba. Se puede determinar si el material se pasiva en la solución, si la pasivación es espontánea o si requiere de la polarización para inducir la pasivación. [1]

El comportamiento activo-pasivo de la aleación Ti6Al4V en fluido celular y sangre sintética se muestran en las figuras 49 y 50 respectivamente. Las gráficas están definidas por tres regiones que permiten el estudio activo-pasivo del material.

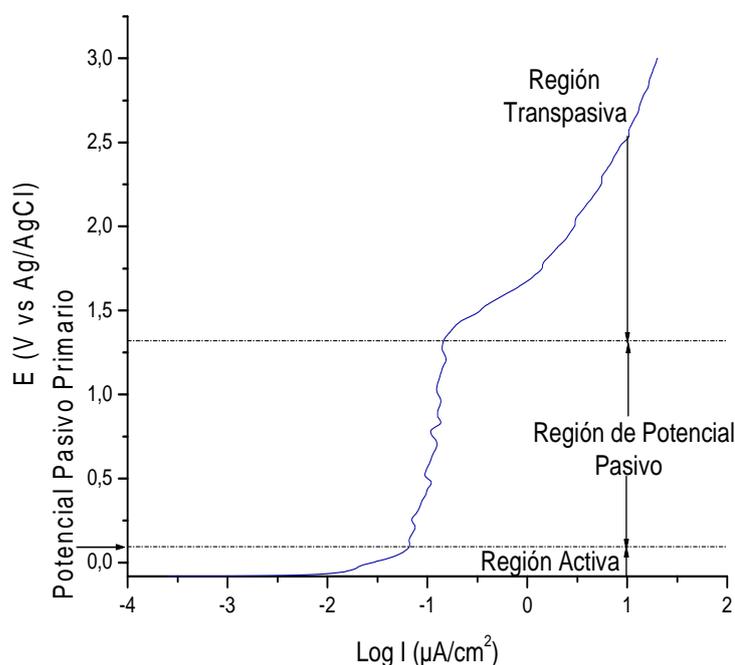


Figura 49: Polarización Anódica de la aleación sumergida en fluido celular a una velocidad de registro de 0,1 mV/s.

En la figura 49 se ilustra la tendencia de la pasivación del material, sin exhibir la tradicional transición activa-pasiva, debido a que la capa de óxido pasiva es muy uniforme y protectora. El potencial pasivo primario (E_{pp}) es de 0,094 V, cuya proximidad al potencial de corrosión confirma la tendencia a pasivarse, entre estos dos potenciales se encuentra la región activa, en esta región el material se corroe por el ataque del medio electrolítico a medida que el potencial se hace más anódico, consecutivamente una película pasiva se forma sobre el material que lo protege del medio al cual se encuentra expuesto, generando la región pasiva que abarca desde E_{pp} hasta $E_1 = 1,32$ V, donde el cambio en la corriente es muy pequeño a medida que aumenta el potencial, una vez que la película pasiva comienza a romperse el material comienza a corroerse originándose la región transpasiva, la cual se aprecia por el aumento pronunciado en la corriente a partir de E_1 .

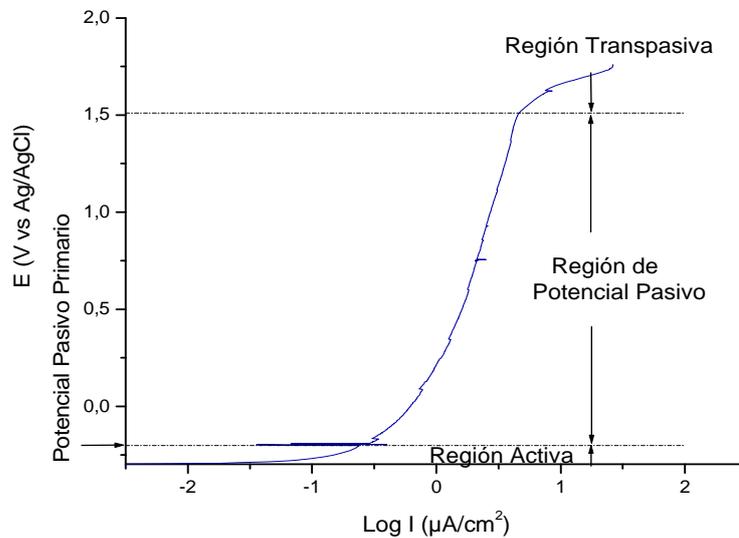


Figura 50: Polarización Anódica de la aleación sumergida en sangre sintética a una velocidad de 0,1 mV/s.

El comportamiento en sangre sintética es similar (figura 50), la región activa se encuentra entre $E_{corr} = -0,298 \text{ V}$ y $E_{pp} = -0,202 \text{ V}$, la región pasiva va desde E_{pp} hasta $E_1 = 1,51 \text{ V}$ y a partir de este valor comienza la región transpasiva. El valor de la corriente correspondiente al potencial pasivo primario indica que tan rápido se pasiva el material, es decir, mientras menor sea el valor de la corriente el espécimen se pasiva más rápido, por lo tanto al comparar en ambos fluidos se obtiene que el menor valor se consigue en el fluido celular por ende, en este se pasiva con mayor rapidez, sin embargo al comparar el rango de potenciales en la región pasiva se obtiene que es mayor para la sangre sintética, lo que indicaría que la película pasiva sería más estable pero se presenta el hecho que en ese rango ésta presenta mayor variación en la corriente, lo que es indicativo del rompimiento de la capa pasiva.

VI.3.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA:

Esta técnica mide las tendencias de picaduras de un espécimen en un sistema dado de metal-solución, en este experimento se aplica un potencial E_1 y se hace el barrido en dirección positiva hasta un potencial E_2 en donde ocurre un aumento grande en la corriente, a partir de dicho valor se invierte el barrido en dirección negativa, el gráfico resultante es el potencial aplicado contra la densidad de corriente medida. El potencial de picadura (Epic) es el potencial en el cual la corriente aumenta repentinamente. Una vez que ocurre la picadura al continuar el registro e invertirse éste rastreará un ciclo de histéresis. El potencial de protección (Epro) es el potencial donde el ciclo cierra en el registro inverso. [1]

El potencial de picadura para la aleación en fluido celular como medio electrolítico se puede apreciar en la figura 51, la cual suministra un valor de 1,8 V y un potencial de protección de -0,19 V. De acuerdo a la ubicación del potencial de protección respecto al potencial de picadura, se determina si el material tiende a picarse, si la tendencia es grande o si simplemente no habrá tendencia a picarse. En el caso del fluido celular el potencial de protección es más negativo que el potencial de picadura por lo tanto la picaduras ocurren, a potenciales por debajo del potencial de protección las picaduras no ocurren, entre el potencial de protección y el de picadura las picaduras formadas pueden propagarse pero nuevas picaduras no aparecerán y por encima del potencial de picadura el espécimen sufre corrosión por picadura.

La respuesta generada por el sistema al ser sometido a sangre sintética se puede observar en la figura 52, donde se obtiene un potencial de picadura de 1,5 V y un potencial de protección de -0,34 V, el comportamiento respecto a las picaduras es análogo debido a que se presenta la misma situación, es decir, el potencial de protección es más negativo que el potencial de picadura, llevándose a cabo la corrosión por picaduras.

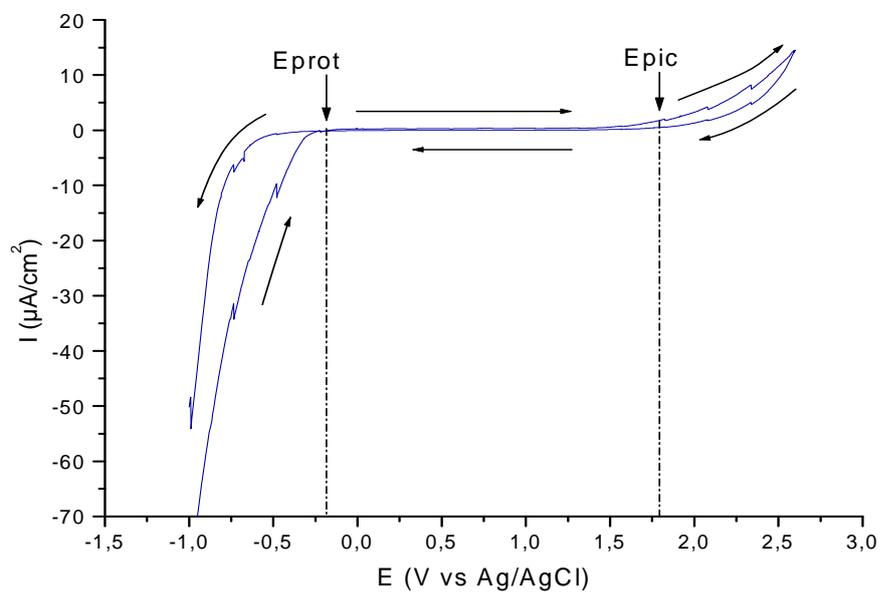


Figura 51: Voltametría cíclica de la aleación sumergida en fluido celular a una velocidad de 0,1 mV/s.

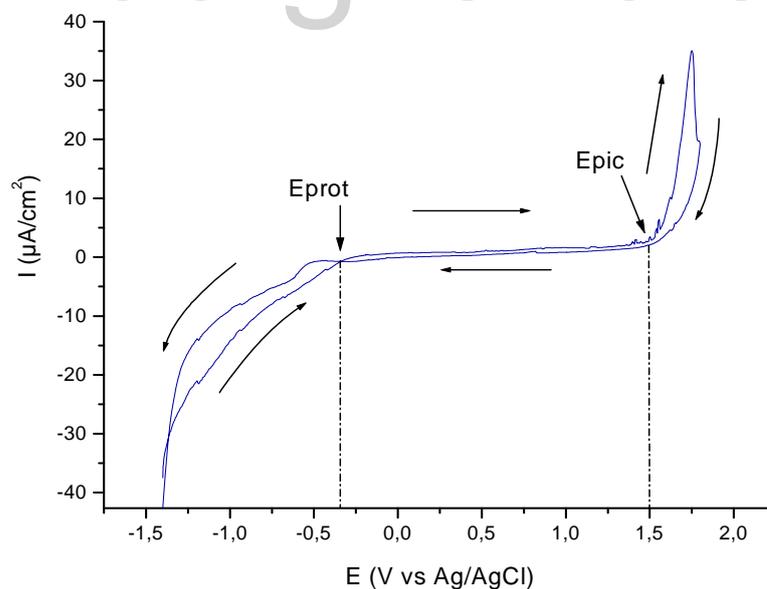


Figura 52: Voltametría cíclica de la aleación sumergida en sangre sintética a una velocidad de 0,1 mV/s.

Al comparar las curvas para los dos medios electrolíticos en estudio se puede observar que en la sangre sintética la tendencia a las picaduras es mayor, debido al tamaño del ciclo de histéresis, ya que el área es un indicativo de la tendencia a la formación de picaduras, mientras mayor sea el ciclo la tendencia es mayor, igualmente al comparar los potenciales de picadura, los cuales se encuentran reportados en la tabla 5, se obtiene que el menor valor lo presenta la aleación sumergida en sangre sintética, por lo tanto en éste medio el material es más susceptible a la corrosión por picadura.

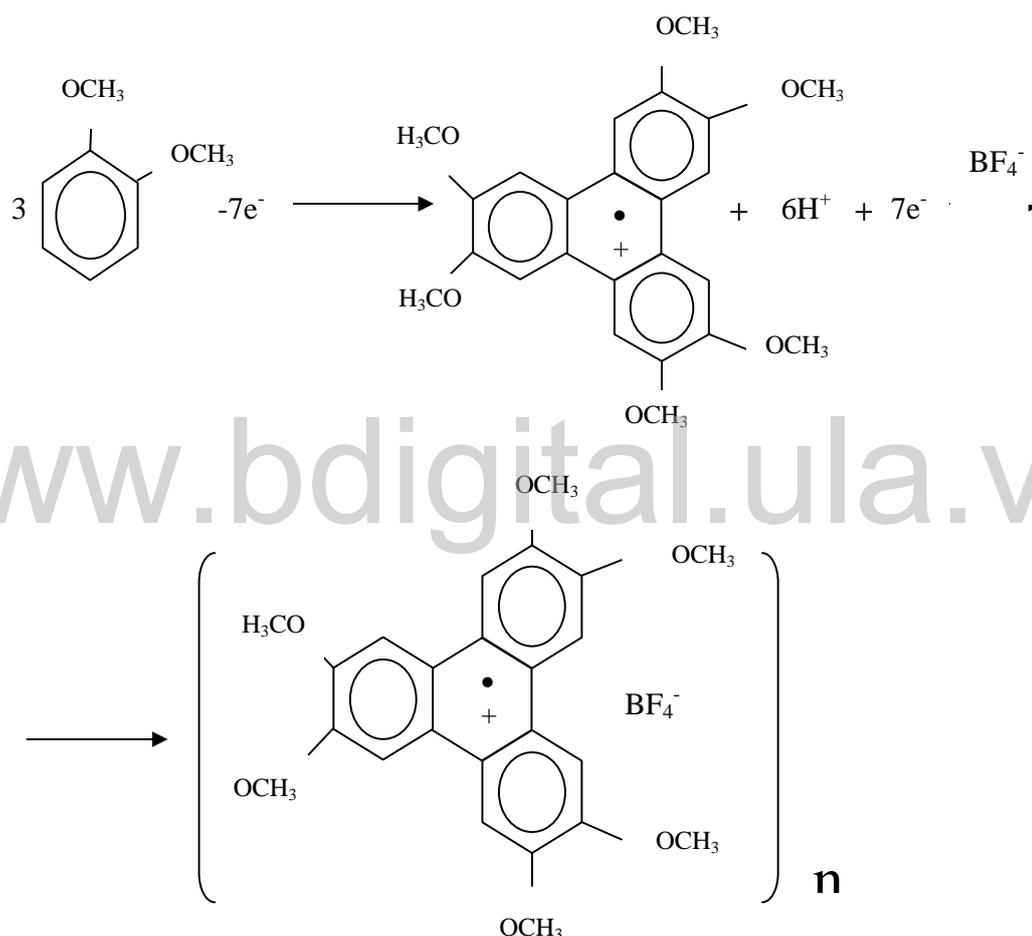
Tabla 5: Resultados obtenidos en las pruebas de Voltametría Cíclica.

Medio Electrolítico	Epic de la aleación (V)	Epro de la aleación (V)
Sangre Sintética	1,5	-0,34
Fluido Celular	1,8	-0,19

VI.4 ELECTRODEPOSICIÓN DEL VERATROL:

Últimamente se han desarrollado estudios de la transformación de compuestos orgánicos en polímeros a través de técnicas electroquímicas, exhibiendo propiedades conductoras, por lo que han sido denominados polímeros conductores. La evaluación voltamétrica del sistema electrolítico, generalmente es el inicio de la parte experimental, necesiéndose de un estricto control de las variables electroquímicas. Dentro del grupo de polímeros conductores se encuentra el poliveratrol, el cual es un polímero biocompatible y se obtiene mediante la oxidación de veratrol en acetonitrilo y tetrafluoroborato de tetrabutilamonio como electrolito de soporte en el material que se desea recubrir, ocurre la formación de un intermediario de color rojo que conduce a la deposición sobre el electrodo de trabajo de un material conductor de color verde. La oxidación del veratrol presenta una transferencia electrónica inicial seguida por un paso químico acoplado, siendo los pasos iniciales en el mecanismo de reacción.

Ocurre la formación inicial del radical catión del veratrol y un posterior acoplamiento de especies para una subsecuente etapa de deprotonación. Reacciones posteriores conducen a la generación del catión radical hexametoxitriifenileno (HMTF), el cual está formado por tres unidades de veratrol, es la unidad repetitiva que asociada con el anión del electrolito de soporte y unida por fuerzas electrostáticas o de Van Der Waals conforman el poliveratrol:

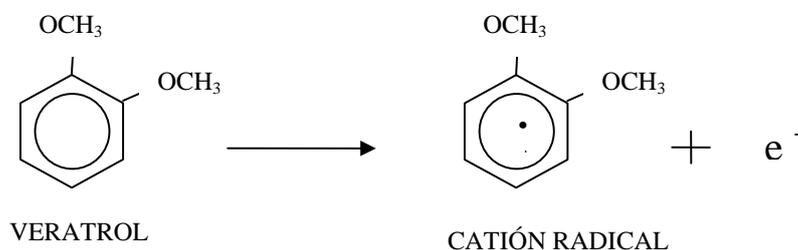


El arreglo secuencial de las unidades repetitivas conduce a la formación de fibrillas. [3]

El proceso en general involucra formación instantánea de núcleos ocurre seguida de un crecimiento tridimensional de fibrillas verdes orientadas aleatoriamente. [4]

Con el objetivo de encontrar un material que permita aumentar la resistencia a la corrosión se estudió el efecto del poliveratrol en el espécimen de estudio para conocer su comportamiento frente a los medios electrolíticos. El sistema estuvo conformado por el electrodo de trabajo que consistió en una aleación de Ti6Al4V, un electrodo de referencia Ag/AgCl y el contraelectrodo un espiral de platino. El electrolito de soporte se preparó a una concentración de 0,1 M, adicionando en 100 ml de acetonitrilo 3,31 g de tetrafluoroborato de tetrabutilamonio. La concentración del veratrol en el electrolito de soporte fue de 0,1 M, obtenida al hacer un barrido del volumen adicionado a la celda y el cual arrojó que a mayor cantidad de veratrol, la solución se satura y es imposible la formación del polímero, mientras a concentraciones por debajo de 0,1 M la deposición no era completa en el área de estudio. La velocidad de barrido fue variada a 100 mV/s, 50 mV/s y 20 mV/s, con lo que se obtuvo una mejor deposición a 20 mV/s. El número de ciclos utilizados fueron 3, igualmente obtenido por la variación del número de ciclos.

En todas las experiencias se mantuvo un estricto control de la humedad, mediante la utilización de tamices moleculares y todas las condiciones fueron sometidas a una Voltametría Cíclica en un rango de potencial de 0 V a 3,5 V para determinar las condiciones óptimas, en la figura 53 se puede apreciar la respuesta a dichas condiciones, a partir del potencial $E_1 = 2,5$ V una especie roja es observada difusionando de la superficie del electrodo al volumen de solución, que ha sido previamente identificado como el catión radical del veratrol, la reacción de formación es:



A ese mismo potencial se genera el monocatión radical HMTF el cual no se aprecia durante el experimento. Cuando el ciclismo sobre el rango de potencial

continúa, un depósito verde crece en la superficie del electrodo cubriéndolo completamente, ya que desde $E_1 = 2,5$ V a $E_2 = 3,5$ V la velocidad de reacción de generación del catión radical es mayor. El prepico de oxidación que se desarrolla se debe a la adsorción de una monocapa electroactiva.

A medida que aumenta el número de ciclos la corriente disminuye, por lo tanto el material depositado no es conductor, lo que no concuerda con los resultados obtenidos en trabajos realizados, pero dichos estudios se han hecho empleando el platino como material del electrodo de trabajo, lo cual indica la influencia del soporte en las propiedades del material depositado.

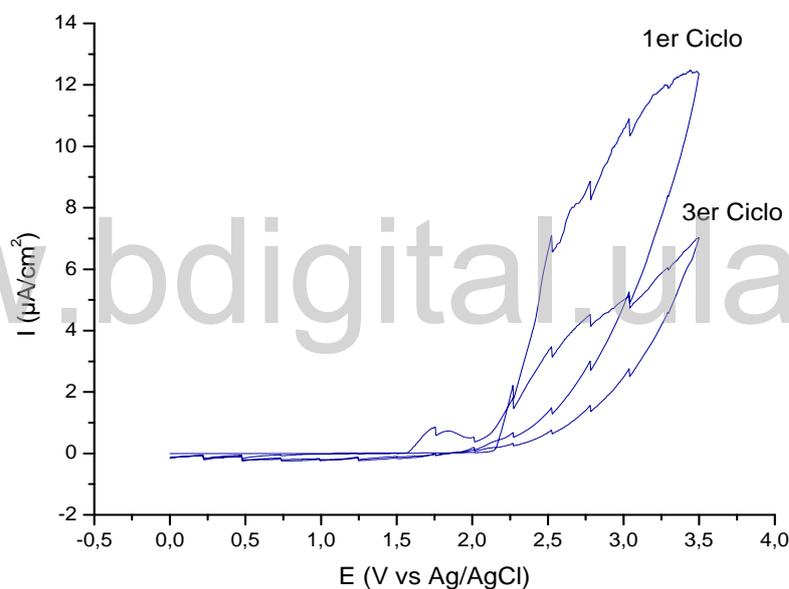


Figura 53: Voltametría Cíclica de la aleación Ti6Al4V sumergido en la solución de 1-2 dimetoxibenceno en Tetrafluroborato de tetrabutilamonio/Acetonitrilo a 20 mV/s.

Una vez que se cubre completamente el electrodo se obtiene una nueva superficie. La figura 54 ilustra la micrografía del electrodo después de la electrodeposición del poliveratrol, en ella se observa como el electrodo se ha recubierto uniformemente por fibrillas dispuestas en forma aleatoria.

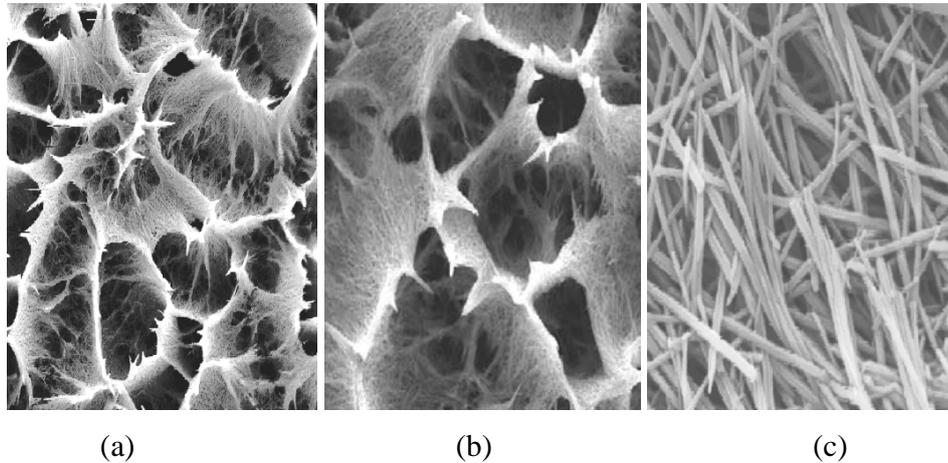


Figura 54: Micrografías del electrodo de la aleación de Ti6Al4V recubierto con poliveratrol, antes de ser sometido a los medios electrolíticos, con un factor de multiplicación de 500 (a), 1000 (b) y 10000 (c).

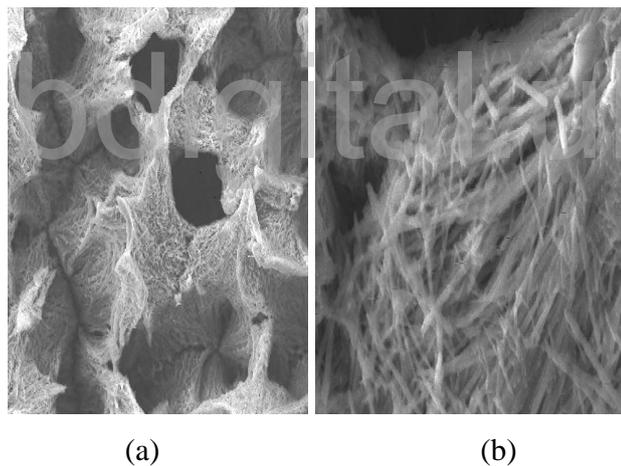


Figura 55: Micrografías del electrodo de la aleación de Ti6Al4V recubierto con veratrol, después de ser sometido al ensayo de circuito abierto en sangre sintética, con un factor de multiplicación de 1000 (a) y 10000 (b).

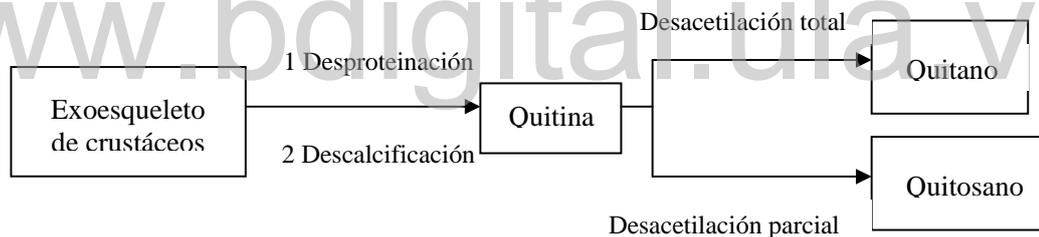
En la figura 55 se observa el efecto del medio (sangre sintética) al haber estado sometido durante cinco días a las pruebas de circuito abierto, observándose degradación en el polímero.

El estudio de corrosión no se completo debido a que el espécimen recubierto

no resistió la aplicación de potencial mediante una instrumentación electroquímica con la consecuente caída del mismo

VI.5 DEPOSICIÓN DEL QUITOSANO:

Con el fin de encontrar un biopolímero que presente propiedades adecuadas y compatibilidad con el organismo se ha estudiado el quitosano. Éste polímero es un polisacárido rico en amina se encuentra en las paredes celulares de algunos hongos, la principal fuente de producción es la hidrólisis de la quitina en medio alcalino, usualmente hidróxido de sodio o de potasio a altas temperaturas, la quitina se encuentra en la concha de los crustáceos, formando parte del exoesqueleto de los insectos y en las paredes celulares de muchos hongos, levaduras, algas y es el segundo polisacárido en abundancia después de la celulosa. En el siguiente esquema se encuentran los pasos elementales en la obtención del quitosano:



La desacetilación completa de la quitina produce un material totalmente soluble en medio ácido conocido como quitano; sin embargo, cuando la deacetilación es incompleta se crea una mezcla de cadenas que tienen distintas proporciones de unidades $\beta(1-4)$ -2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa y $\beta(1-4)$ -2-amino-2-desoxi-D-glucosa, cuya relación depende de las condiciones de reacción y que, obviamente, genera materiales con distintas propiedades denominados quitosanos. La diferencia en las propiedades de estos materiales puede llegar a ser notable. Las estructuras químicas del quitano y el quitosano se muestran en la figura 56, donde se puede observar la presencia de grupos amino los cuales permiten la posibilidad de realizar amplias modificaciones. [5]

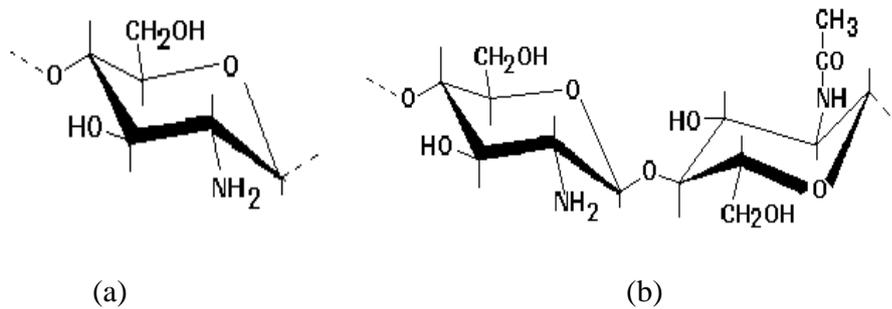


Figura 56: Unidad repetitiva de la quitina (a) y del quitosano (b).

Entre los usos del quitosano se encuentran aplicaciones cromatográficas, intercambiadores de iones, absorción de iones de metales pesados y absorción de ácidos, fabricación de electrodos específicos para metales, membrana de hemodiálisis, suturas biodegradables, sustituyentes artificiales de la piel, agente cicatrizante en quemaduras, sistemas liberadores de fármacos, liberación de insulina, transporte de agentes anticancerígenos, tratamiento de tumores (leucemia), control del virus del SIDA, recubrimiento de semillas para su conservación durante el almacenamiento, sistemas liberadores de fertilizantes, aditivo para alimento de animales, en formulación de pesticidas, espumas de afeitar, cremas para la piel y el cuerpo, adelgazantes (existe una amplia variedad de productos comerciales que ofrecen al polímero como atrapador de grasas en el estómago), en la industria del papel, textil, alimentaria (soporte para inmovilización de enzimas en la producción de maltosa, espesante en alimentos, agente de oxidación controlada, agente preservante), como agente floculante, agente coagulante, en tratamientos de flotación para la remoción de aceite de pescado en agua, agentes filtrantes para piscinas y spas, remoción de metales, remoción de surfactantes, etc. [5]

Las propiedades fisicoquímicas del quitosano son únicas ya que los grupos primarios aminos tienen valores del pKa aproximadamente de 6,3. A pH debajo del pKa, la mayoría de los grupos aminos son protonados que hacen del quitosano un polielectrolito catiónico soluble en agua. La solubilidad en agua del quitosano es única como otros polisacáridos unidos (celulosa y quitina) son insolubles. A pH mayores que el pKa, los grupos aminos del quitosano están desprotonados, y este

polímero llega a ser insoluble. La solubilidad del quitosano dependiente del pH es atractiva porque permite el proceso de las soluciones acuosas mientras un aumento modesto en el pH para neutralizar permite que el quitosano sea formado en varias formas (membranas y películas). Un rasgo adicional es que los grupos aminos del quitosano le confiere propiedades nucleofílicas a este polímero. Específicamente, los grupos aminos desprotonados tienen un par de electrón desactivado que puede sufrir la reacción. [6]

En este estudio examinamos la posibilidad de depositar en la superficie de un electrodo de la aleación de titanio el quitosano como una respuesta a un voltaje aplicado y consistió en preparar una solución ácida de quitosano a 1% w/v en agua y adicionando a la solución pequeñas cantidades de ácido clorhídrico para mantener el pH cerca de 3, después el material no disuelto fue filtrado y a la solución se le ajustó el pH a 5 por adición de pequeñas cantidades de una solución de hidróxido de sodio a 1 M. Una vez preparada la solución los electrodos fueron sumergidos y conectados a la fuente de poder, en el extremo negativo se conectó el espécimen de estudio y en el positivo un espiral de platino; entre ambos electrodos se aplicó el potencial, a medida que transcurría el tiempo se veía la deposición de una capa delgada y una vez concluido el tiempo los electrodos fueron removidos de la solución, enjuagados con agua ultra pura y secados en la estufa durante tres horas a 40 °C.

Se hicieron variaciones del tiempo entre 30 minutos a 3 horas para el depósito y a mayores tiempo el espesor aumentaba, también se varió el potencial aplicado entre 2 y 3 V. Entre los potenciales de 2,8 a 3 V se requería de menos tiempo pero la uniformidad se perdía por la presencia de burbujas como consecuencia de la liberación de oxígeno; mientras que de 2 a 2,6 el tiempo de deposición era mayor y la capa depositada no se apreciaba, finalmente se obtuvo el espesor de la capa deseada a un potencial aplicado de 2,75 V.

Al electrodo recubierto antes de ser sometido a las pruebas de corrosión se le estudió la morfología de la superficie a través de microscopía electrónica, como se puede ver en la figura 57 presenta una uniformidad y homogeneidad de la capa depositada.

Después de ser sometido al proceso de corrosión se observa en la figura 58, el ataque en la superficie por la presencia de picaduras muy pequeñas lo cual se aprecia en la imagen de mayor aumento. Se trato de hacer un mejor acercamiento a dicha picadura pero este polímero presenta un comportamiento particular al estar en contacto con el haz de electrones que impide hacer la prueba.

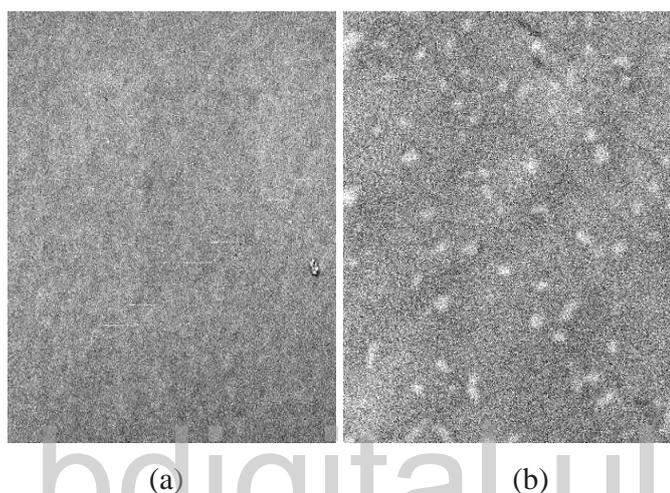


Figura 57: Micrografía del electrodo recubierto con quitosano a 2,75 V durante 1 hora sin ser sometido al medio electrolítico, (1000x (a) y 10000x (b)).

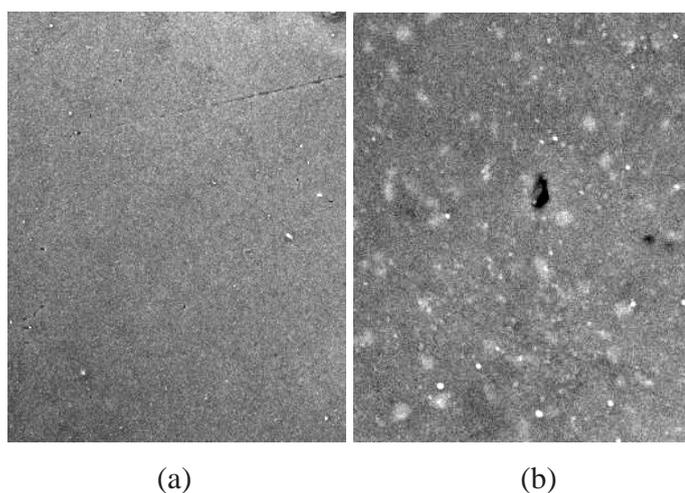


Figura 58: Micrografía del electrodo recubierto con quitosano a 2,75 V durante 1 hora después de ser sometido a sangre sintética, (1000x (a) y 10000x (b)).

El potencial de corrosión se determinó mediante polarización lineal y la respuesta obtenida al ser sometida a cada uno de los medios se observa en las figuras 59 y 60 para el fluido celular y sangre sintética respectivamente; encontrándose que en el caso del fluido celular el electrodo al estar recubierto con quitosano presenta mayor corrosión y es observado al comparar el potencial de corrosión del electrodo recubierto con el electrodo sin recubrir (tabla 6), mientras que al sumergir el electrodo en sangre sintética a pesar de que el contenido de iones cloruros es mayor el ataque corrosivo disminuye, presumiblemente por la presencia de glicerina que es adicionada para aproximar la viscosidad de la sangre, que puede estar reaccionando con el quitosano y formando una película que tenga la capacidad de pasivar el material o contribuya a la degradación del polímero con la consecuente disminución de la película que evitaría el ataque corrosivo contra el material, presentado en el caso del fluido celular el cual no contiene en su composición dicho compuesto. Esto se comprobó preparando la solución con igual contenido de cloruro de sodio pero sin la adición de glicerina y con el electrodo recubierto se aplicó la misma ventana de potencial. La respuesta se presenta en la figura 61, a partir de la cual se obtuvo que el potencial de corrosión es mayor que en el caso del electrodo sin recubrir y recubierto en presencia de glicerina, comprobando así la modificación del polímero en presencia de glicerina. Una vez concluida la prueba la apariencia de la película depositada se tornaba brillante y gelatinosa.

Tabla 6: Potenciales de corrosión obtenidos en los ensayos de caracterización con los que se compara el electrodo sin recubrir y recubierto con quitosano.

Medio Electrolítico	Ecorr de la aleación sin recubrir (V)	Ecorr de la aleación con recubrimiento (V)
Sangre Sintética	-0,298	-0,236
Fluido Celular	-0,082	-0,154

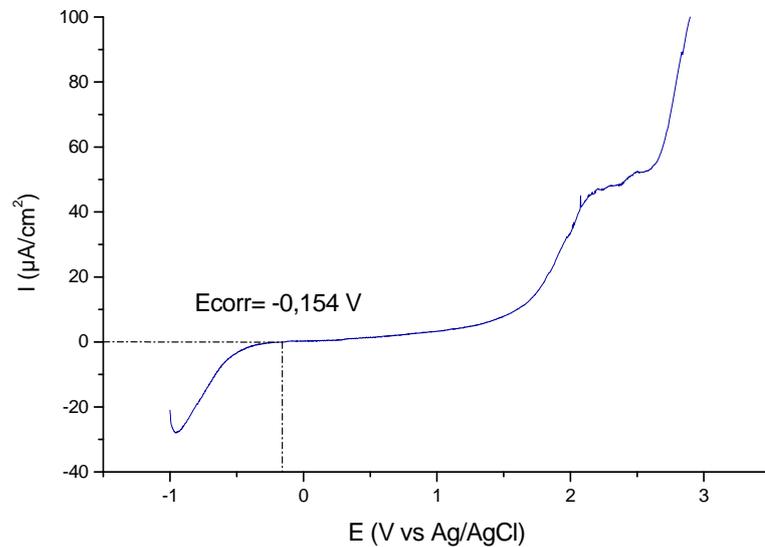


Figura 59: Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V recubierta con quitosano sumergido en fluido celular a $0,1$ mV/s.

www.bdigital.ula.ve

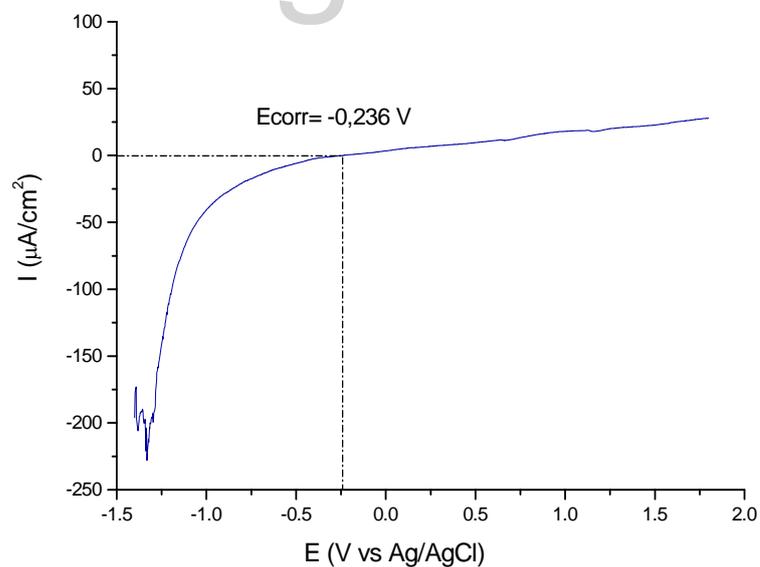


Figura 60: Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V recubierta con quitosano sumergido en sangre sintética a $0,1$ mV/s.

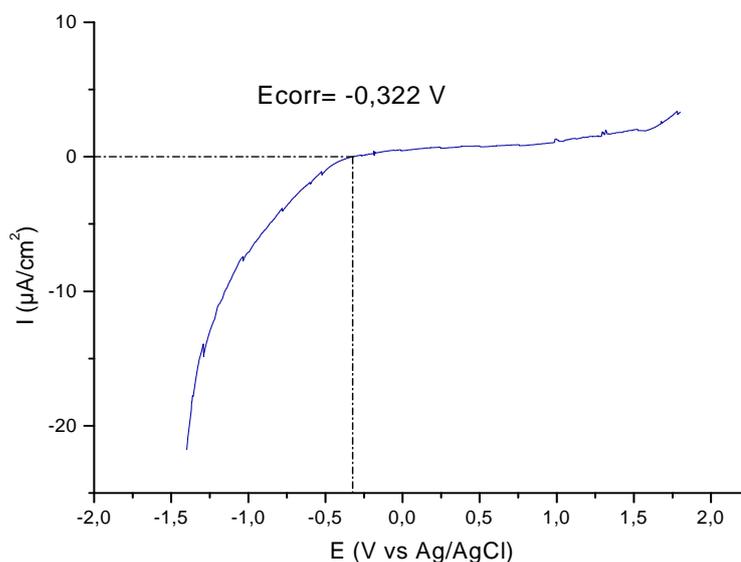


Figura 61: Polarización Lineal de la aleación Ti6Al4V recubierta con quitosano sumergido en sangre sintética sin adición de glicerina a 0,1 mV/s.

El estudio con los electrodos recubiertos se completó mediante la técnica de voltametría cíclica con la cual se determinó el potencial de protección y el potencial de picadura. El comportamiento en cada fluido se muestra en las figuras 62 y 63, a partir de las cuales se obtienen los datos reportados en la tabla 7, en la cual se compara con los valores obtenidos con el electrodo sin recubrir; comprobando en el caso del fluido celular mayor susceptibilidad al ataque al estar recubierto debido a que los potenciales de protección son más negativos, y además el intervalo de potencial en el cual la propagación de picaduras ocurre se incrementa. El potencial de picadura es menor para el electrodo recubierto, lo que indica que las picaduras ocurren más rápido, el cambio es más significativo y el ciclo de histéresis es mayor. En el intervalo de potenciales estudiado en sangre sintética, el electrodo no presenta potencial de picadura por lo tanto el potencial de picadura es mayor que en el caso del electrodo sin recubrir, y el potencial de protección es menor; por lo que se retarda el proceso de formación de picaduras.

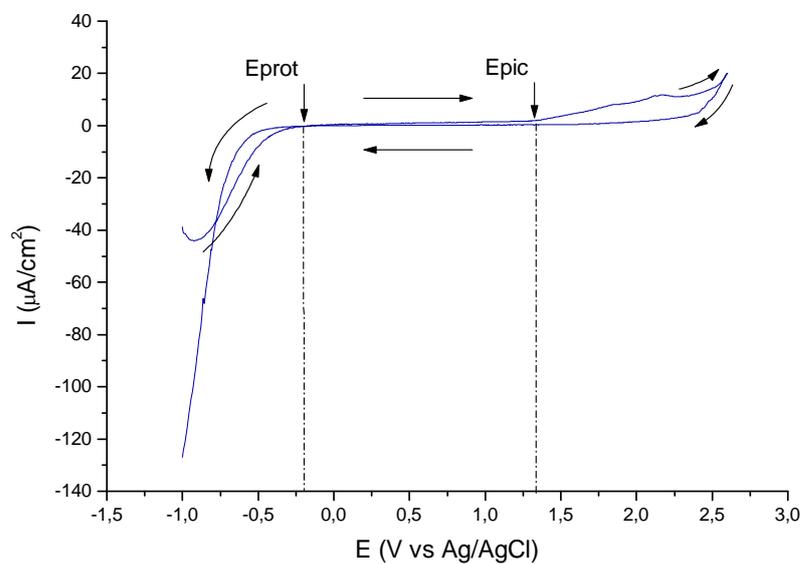


Figura 62: Voltametría Cíclica del electrodo recubierto con quitosano sumergido en fluido celular a 0,1 mV/s.

www.bdigital.ula.ve

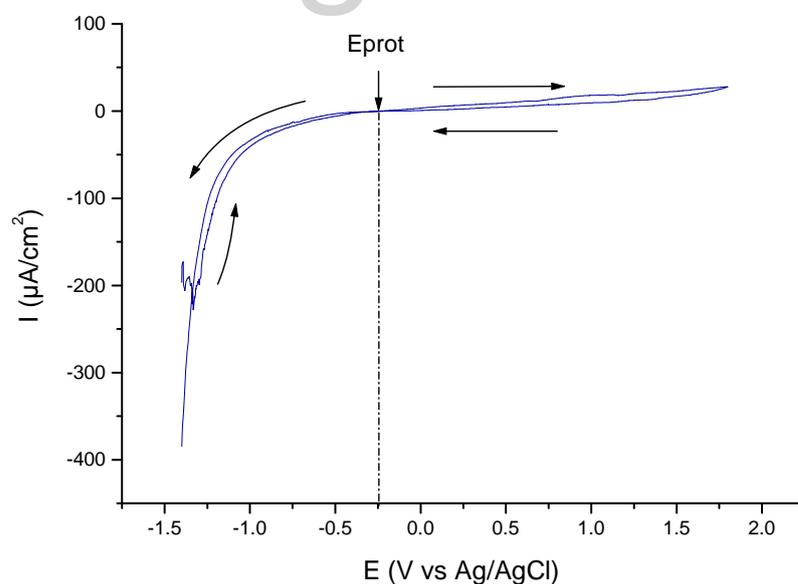


Figura 63: Voltametría Cíclica del electrodo recubierto con quitosano en sangre sintética a 0,1 mV/s.

Tabla 7: Resultados obtenidos en las pruebas de Voltametría Cíclica con los que se compara el electrodo sin recubrir y recubierto con quitosano.

Aleación de Ti6Al4V	Medio Electrolítico	Epic (V)	Eprot (V)
Sin Recubrir	Fluido Celular	1,8	-0,19
	Sangre Sintética	1,5	-0,34
Recubierto con quitosano	Fluido Celular	1,336	-0,20
	Sangre Sintética	-	-0,244

VI.6 PERFILES DE POTENCIAL DE LA ALEACIÓN:

Esta prueba consiste en medir el potencial como producto de la reacción natural entre el metal y la solución a medida que transcurre el tiempo, sin estar sometido a una instrumentación electroquímica externa. El experimento consiste en conectar un multímetro al sistema, el cual esta conformado por el espécimen como electrodo de trabajo y electrodo de referencia de Ag/AgCl, ambos sumergidos en el medio electrolítico. El multímetro mide la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

La respuesta obtenida del espécimen sin recubrir, recubierto con veratrol y recubierto con quitosano en fluido celular y sangre sintética se pueden apreciar en las figuras 64 y 65 respectivamente. En la figura 64 se observa que los valores de potenciales son mayores en la muestra sin recubrir debido a que no presenta la protección que el recubrimiento le confiere, obteniéndose los menores valores para el recubrimiento con quitosano debido a que con dicho recubrimiento las reacciones del metal con el medio son menos propensas a que se lleven a cabo. Es por ello que en la muestra sin recubrir se presentan mayores oscilaciones en el potencial ya que hay mayor reacción con el medio, un aumento en el potencial indica la formación de una

capa de óxido, a su vez dicha capa pasiva al espécimen lo cual se aprecia en el intervalo de tiempo de 1500 a 3000 minutos donde no hay cambios fuertes en el potencial, luego aumentos en el potencial indican la disolución de la capa, repitiéndose el mismo comportamiento pero cada vez el tiempo de duración de la capa pasiva es menor.

En el caso de las muestras sumergidas en sangre sintética (figura 65) el comportamiento es análogo, sin embargo se presenta que para el electrodo recubierto con veratrol los valores de los potenciales son mayores.

Es de hacer notar que para ambos casos los potenciales registrados no fueron mayores que los potenciales de picadura obtenidos anteriormente para cada fluido, por ende la formación de nuevas picaduras no se llevaron a cabo.

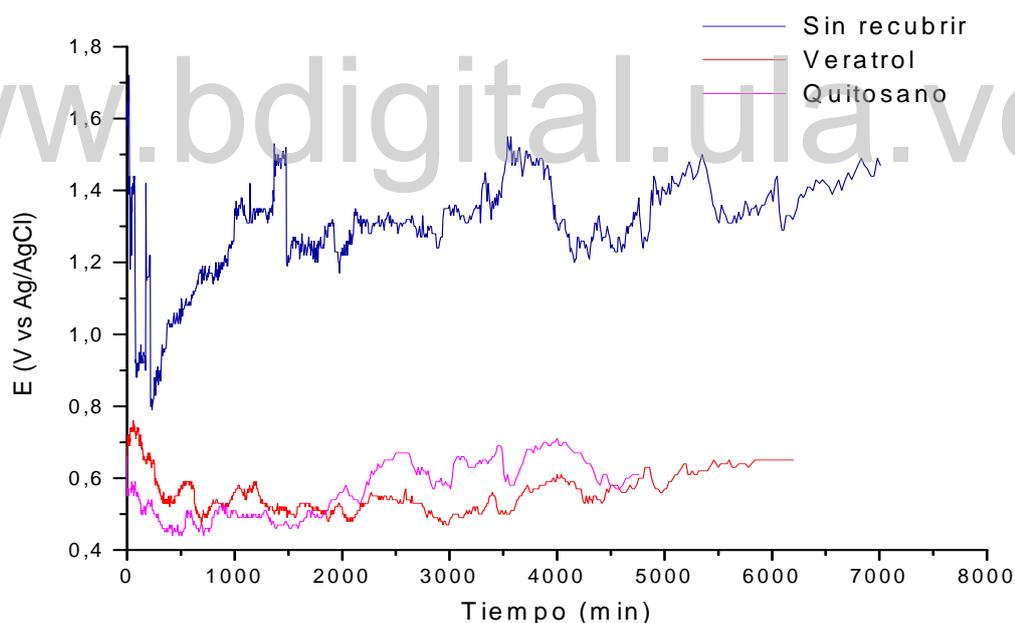


Figura 64: Perfiles de los potenciales del espécimen Ti6Al4V sumergido en fluido celular.

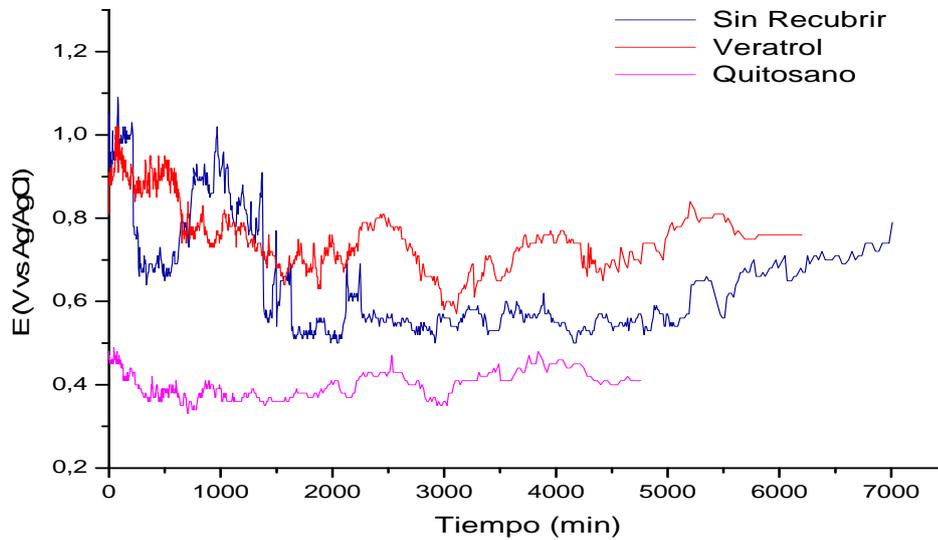


Figura 65: Perfiles de los potenciales del espécimen Ti6Al4V sumergido en sangre sintética.

www.bdigital.ula.ve

VI.7 BIBLIOGRAFÍA.

- 1 “Electrochemistry and corrosion overview and techniques”. *Princeton Applied Research*. Electrochemical Instrument Division. 1-13.
- 2 Folguera A. E., Gilabert S. J., Labaig R. C., Selva O. E. “Utilización del láser en la soldadura de estructuras de titanio”. *SOPRADEN*, XIII (3); 1997.
- 3 Weinhold G. E. “Electrosíntesis de poliveratrol”. Tesis Doctoral en Química Aplicada mención Electroquímica. Universidad de los Andes (ULA). Mérida-Venezuela. 1999
- 4 Márquez P. Olga, Márquez Jairo y Ortíz Reynaldo. “Electrochemical oxidation of 1,2-Dimethoxybenzene. Characteristic and morphology of deposited product”. *J. Electrochem Soc*, 142 (3): 707-712; 1995.
- 5 Lárez Velásquez, Cristóbal. “Algunos usos del quitosano en sistemas acuosos”. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4 (2): 91-109; 2003.
- 6 Li – Qun Wu, Anand P. Gadre, Hyunmin Yi, Mark J. Kastantin, Gary W. Rubloff, William E. Bentley, Gregory F. Payne, and Reza Ghodssi. “Voltage-Dependent Assembly of the Polisaccharide Chitosan onto an Electrode Surface”. *Langmuir*, 18 (22): 8620-8625; 2002.



www.bdigital.ula.ve

- La solución electrolítica más agresiva de las utilizadas en el estudio fue la sangre sintética, lo cual se aprecia por el potencial de corrosión.
- Se forma una capa pasiva de dióxido de titanio en la superficie de estudio que protege el material y lo hace más resistente al ataque del medio al que se encuentra expuesto:

La resistencia a la polarización es mayor en el fluido celular por lo tanto la velocidad de corrosión es menor.

El potencial de picadura es menor en el caso de la sangre sintética lo que indica que es más susceptible a la corrosión por picaduras, presentando mayor área en el ciclo de histéresis.

La corriente de corrosión es mayor en el caso de la sangre sintética corroborando la agresividad del medio ya que es proporcional a la velocidad de corrosión.

- Es posible la electrodeposición del veratrol en la aleación de titanio y su crecimiento es desde la superficie del electrodo, pero es inestable al ser sometida a una instrumentación electroquímica.
- Un voltaje aplicado puede usarse para la deposición de una capa delgada en un electrodo negativo al ser sumergido en una solución de quitosano.
- El espesor de la capa de quitosano puede controlarse por las condiciones de la deposición, como tiempo de deposición, voltaje aplicado, concentración en la solución.
- El recubrimiento con quitosano no es factible ya que no se minimiza el ataque corrosivo de los medios a la superficie del electrodo de estudio, sin embargo en presencia de glicerina el ataque corrosivo disminuye.



CAPÍTULO VIII
RECOMENDACIONES.

www.bdigital.ula.ve

- Automatizar las experiencias de circuito abierto para disminuir los errores a la hora de tomar los datos, conectando al sistema de estudio una tarjeta de adquisición de datos conectada a su vez a una computadora, todo programado bajo una plataforma gráfica.
- Caracterizar electroquímicamente otra aleación de titanio que contenga elementos no tóxicos como el Nb, Ta, Zr, Mo y Sn, y compararla con la estudiada para determinar cual es más resistente a la corrosión al ser sometida en sangre sintética y fluido celular.
- Asegurar un mejor contacto entre el potencióstato y el sistema de estudio, tratando de empotrar el material de estudio en una resina con una conexión fija entre el espécimen y la celda dummy.
- Hacer ensayos de biodegradabilidad, midiendo la evolución de alguna característica del material que va a ser utilizado como biopolímero antes de ser implementado ya que es uno de los requerimientos exigidos.
- Emplear otro componente para recubrir (siliconas, poliamidas, policarbonatos, etc) que sea estables debido a que es la condición que se requiere en los materiales de aplicación permanente y que no sea biodegradable, y si se presentara la degradación estudiar la solubilidad en los fluidos del organismo para ser expulsado sin complicaciones y evitar la permanencia de residuos.
- Sintetizar el recubrimiento de quitosano en presencia de glicerina y evaluar el efecto corrosivo al ser expuesto a los medios electrolíticos de estudios en cada uno de los especímenes estudiados en el laboratorio de transferencia de masa.