

PASIVACIÓN Y BIOCOMPATIBILIDAD DE CARVACROL ELECTROPOLIMERIZADO SOBRE SUPERFICIE DE COBRE

Marcos Bertuola¹, Claudia A. Grillo¹, Mónica A. Fernández Lorenzo^{1,2}

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

²Facultad de Ingeniería, UNLP, Calle 1 y 47 - (B1900TAG) La Plata, Argentina

mbertuola@inifta.unlp.edu.ar

RESUMEN: En un intento por reducir la contaminación ambiental se ha propuesto el uso de diversos inhibidores de la corrosión amigables con el entorno. En este trabajo se plantea el empleo del carvacrol (Carv), un componente de aceites esenciales de tomillo (*Thymus vulgaris*) y orégano (*Origanum vulgare*). Se estudió comparativamente el efecto del Carv adsorbido (adCarvCu) y electropolimerizado sobre Cu (poliCarvCu), mediante técnicas electroquímicas, espectroscópicas y biológicas. El poliCarvCu presentó mayor capacidad inhibitoria y cuando se exponían discos de poliCarvCu a las células la viabilidad celular era similar al control sin disco de cobre.

PALABRAS CLAVE: Carvacrol, Cobre, Electropolimerización

Se ha reportado que aceites esenciales de diversas plantas y algunos de sus componentes poseen actividad inhibitoria de la corrosión de varios metales [1-4]. Entre ellos el Carv, compuesto fenólico presente en tomillo (*Thymus vulgaris*) y orégano (*Origanum vulgare*), posee actividades antimicrobianas y antioxidantes, pero no se conoce su capacidad de inhibición de la corrosión del cobre (Cu).

Los materiales base Cu tienen una función relevante en la industria. Son utilizados ampliamente como conductores eléctricos, forman parte de sistemas de enfriamiento y de transporte de diversos productos y también, debido a sus propiedades antiincrustantes, se los utiliza en la industria naval. Asimismo, aleaciones con Cu se utilizan en odontología, en dispositivos médicos e instalaciones antimicrobianas en hospitales [5].

El objetivo de este trabajo fue estudiar la inhibición de la corrosión del Cu mediante el uso de Carv adsorbido (adCarvCu) o electropolimerizado (poliCarvCu), evaluando su biocompatibilidad en células de mamíferos.

Se utilizaron electrodos tanto de barra, como de lámina de Cu de alta pureza. Sobre dichos electrodos se realizó la electropolimerización del Carv mediante voltamperometría cíclica (VC) entre 0,3V y 1V (39 ciclos, 50 mV/s de velocidad de barrido) en una celda electroquímica, utilizando electrodo de Calomel saturado y de lámina de platino como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Se empleó como electrolito una solución conteniendo NaOH(0,3M) en H₂O/ EtOH (70:30) + 0,1M de Carv. Los poliCarvCu se secaron por 1h y se rehidrataron en una solución de KCl(4,8 g/l). Por otro lado, se procedió a la adsorción del Carv mediante inmersión de los electrodos en una solución 0,01M de Carv en EtOH durante 24h (adCarvCu).

Se estudió el comportamiento electroquímico de las dos películas formadas sobre la superficie del cobre (poliCarvCu y adCarvCu), mediante barridos lineales de potencial a fin de calcular la corriente de corrosión (*i*_{corr}), el potencial de corrosión (*E*_{corr}) y la eficiencia de inhibición de la corrosión (EI%). Para comprobar la estabilidad de las películas protectoras se realizó VC entre potencial a circuito abierto y 70mV (20 ciclos, 5mV/s de velocidad de barrido) en KCl (4,8 g/l) como electrolito.

La liberación de iones Cu²⁺ de los discos metálicos con y sin tratamientos se determinó mediante espectrometría de absorción atómica (AA), luego de un período de inmersión de 1, 3 y 6 días en KCl (4,8 g/l).

La caracterización de las superficies de Cu tratadas se realizó por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier Reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), para observar grupos funcionales presentes en ambas películas. Además, se estudió la superficie mediante espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Para estudiar la biocompatibilidad de adCarvCu y poliCarvCu, se llevaron a cabo ensayos de viabilidad utilizando células preosteoblásticas de la línea MC3T3-E1. Las células se expusieron en contacto directo por 24h con discos de Cu con y sin tratamiento. Se tiñeron con el colorante Naranja de Acridina y se observaron por microscopía de epifluorescencia. La viabilidad se estimó como porcentaje de área cubierta por células con respecto al control (sin disco de Cu) a distintas distancias del disco metálico (Zona A = 5mm, Zona B = 10mm, Zona C = 18mm) (Figura 1).

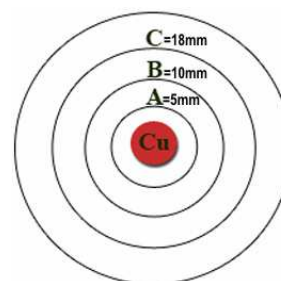


Figura 1. Placa de cultivo esquematizando división de zonas analizadas.

Los resultados muestran que tanto el adCarvCu como el poliCarvCu presentaron *E*_{corr} más anódicos (-188 mV y -178 mV respectivamente) que el Cu sin tratar (*E*_{corr} = -277 mV). Los valores de *i*_{corr} disminuyeron en ambos tratamientos (0,35 μA/cm² para el adCarvCu y

0,50 μA/cm² para el poliCarvCu) con respecto al Cu sin tratamiento (*i*_{corr} = 3,98 μA/cm²). Además, el poliCarvCu mostró un descenso de la densidad de corriente de más de un orden de magnitud. La EI% calculada

al potencial Ecorr fue cercana al 90% para ambos tratamientos. A mayores potenciales (E1% a 300mV) ésta disminuye drásticamente a 16% para el adCarvCu, mientras que para el poliCarvCu su eficiencia fue de 94%.

Se observó que la densidad de corriente registrada para adCarvCu en la VC fue cercana a los 2 mA/cm², en el primer ciclo, llegando a 4mA/cm² en el 20º ciclo, lo que indicaría escasa protección de la película adsorbida. Estas altas densidades de corriente fueron similares a las obtenidas con el Cu sin tratamiento. Sin embargo, el poliCarvCu evidenció una densidad de corriente menor a 1µA/cm² durante todos los ciclos de la VC, indicando en este caso que dicha película es estable y protectora en estas condiciones.

Los resultados de AA mostraron una marcada disminución (hasta 10% del valor del control de Cu sin tratamiento, 24h de inmersión) de iones Cu²⁺ liberados por el poliCarvCu, alcanzando un valor de 60% luego de 6 días. Por el contrario, el adCarvCu no mostró diferencias con respecto al Cu sin tratar.

La espectroscopía ATR-FTIR evidenció la presencia de grupos oxhidrilos (banda en 3300 cm⁻¹), y quinonas (especies oxidadas de derivados fenólicos, banda en 1649 cm⁻¹) en adCarvCu. El poliCarvCu mostró espectros de mayor porcentaje de transmitancia, la ausencia de bandas de grupos oxhidrilos (3300, 1457 y 1277 cm⁻¹) y la presencia de quinonas (banda en 1649 cm⁻¹) y uniones éter (1243, 1494, 1617 y 1042 cm⁻¹).

Mediante la técnica de XPS se pudieron comprobar la presencia de dichos grupos funcionales en ambas películas realizando la deconvolución de los picos de la región espectral C1s y O1s. La región correspondiente a los orbitales del Cu2p_{3/2} y Cu2p_{1/2} mostró picos característicos de Cu metálico en adCarvCu, mientras que en poliCarvCu estos picos se ven atenuados, aunque ambas películas presentan picos satélites de Cu²⁺. Podríamos inferir que la película formada por adsorción de Carv posee menor espesor que la lograda mediante electropolimerización, pero ambas presentan especies de Cu²⁺ en la superficie metálica.

Las imágenes de AFM revelaron formación de glóbulos en la superficie de adCarvCu de aproximadamente 15nm de diámetro. El poliCarvCu mostró una superficie menos rugosa con glóbulos de aproximadamente 5nm.

Los ensayos biológicos revelaron una disminución significativa de la viabilidad celular ($p \leq 0,001$) cercana al 70% para el Cu sin tratar en las proximidades del disco (Zona A = 5mm), 35% y 25% para las zonas B y C respectivamente. El adCarvCu evidenció un incremento de la viabilidad con respecto al daño producido por el Cu sin tratar solamente para la zona

C ($p \leq 0,001$). Sin embargo, el poliCarvCu mostró una viabilidad cercana al control de células en todas las zonas analizadas (Figura 2).

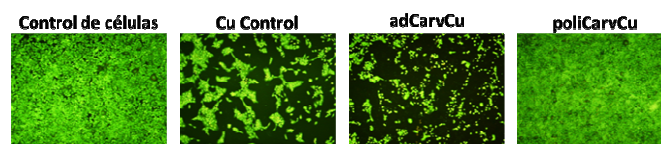


Figura 2. Microfotografías de células MC3T3-E1 con tinción de Naranja de Acridina (Magnificación 40X).

En base a estos resultados, podemos concluir que:

- El poliCarvCu mostró una alta eficiencia de inhibición de la corrosión del Cu y una mayor estabilidad que el Carv adsorbido (VC, Curvas de polarización, AA).
- El poliCarvCu disminuye la citotoxicidad del Cu al disminuir la liberación de iones Cu.
- El poliCarvCu estaría constituido por uniones éter, con compuestos oxidados en forma de quinonas (FTIR y XPS).

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (PICT 2012-1795 BID), CONICET, Universidad Nacional de La Plata, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) por el apoyo económico. Asimismo se agradece la colaboración de los doctores Aldo Rubert, Diego Pissinis y Eduardo Prieto.

REFERENCIAS

- 1 - A. S. Fouda, K. Shalabi, A. A. Idress, "Thymus Vulgaris Extract as Nontoxic Corrosion Inhibitor for Copper and α -Brass in 1 M HNO₃ Solutions"; *Int. J. Electrochem. Soc.*, Volume 9, **2014**, 5126-5154.
- 2 - L. J. Aljinović, V. Gotovac, "Adsorption and corrosion inhibition properties of thymol"; *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 15, **1985**, 767-770.
- 3 - M. Perdicakis, S. Geoffroy, N. Grosselin, J. Bessière, "Application of the scanning reference electrode technique to evidence the corrosion of a natural conducting mineral: pyrite. Inhibiting role of thymol"; *Electrochimica Acta*, Volume 47, **2001**, 211-216.
- 4 - M. A. Ameer, A. M. Fekry, "Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound"; *Progress in Organic Coatings*, Volume 71, **2011**, 343-349.
- 5 - N. Niiyama, T. Sasahara, H. Mase, M. Abe, H. Saito, K. Katsuoka, "Use of Copper Alloy for Preventing Transmission of Methicillin resistant Staphylococcus aureus Contamination in the Dermatology Ward"; *Acta Derm Venereol*, Volume 93, **2013**, 294-300.