

Trabajo de Fin de Grado

**CARACTERIZACIÓN
DE LA CORROSIÓN DEL COBRE
EN MEDIOS FISIOLÓGICOS SIMULADOS
POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

Venulda Sofia Rodrigues Gomes

5° Grado en Farmacia

Curso 2018-2019

Tutor:

Javier Izquierdo Pérez

Departamento: Química

Área de conocimiento: Química Física

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no sería posible sin la tutorización de D. Javier Izquierdo Pérez, al que agradezco encarecidamente su ayuda e implicación durante el desarrollo de este. No fue una tarea fácil, sin embargo, con paciencia y dedicación me orientó hasta alcanzar los objetivos planteados, y con creces. Ha sido un período de mucho aprendizaje.

Me gustaría, también agradecer al Área de Química-Física del Departamento de Química por facilitar los medios y las instalaciones y a SEGAI por el servicio realizado. Me han brindado todas las herramientas necesarias para completar este trabajo satisfactoriamente.

Por último, pero no menos importante, agradecer afectuosamente a mi familia y amigos ya que sin ellos no estaría hoy complacida por estar en la fase final de una etapa académica que hoy culmina. Ellos fueron mis pilares ayudándome a superar todos los altos y bajos que vislumbré estos años. Con su apoyo incondicional contribuyeron a que un sueño se haga realidad.

ÍNDICE

ABSTRACT	5
RESUMEN.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 BIOMATERIALES. DISPOSITIVO INTRAUTERINO DE COBRE	6
1.2 CORROSIÓN	7
1.2.1 Corrosión electroquímica.....	7
1.2.2 Técnicas electroquímicas para estudios de corrosión	8
1.2.2.1 Potencial de circuito abierto.....	8
1.2.2.2 Resistencia de polarización	8
1.2.2.3 Polarización de Tafel	9
1.3.2.4 Polarización cíclica	11
2. OBJETIVOS	12
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	13
3.1 EQUIPOS Y MATERIALES	13
3.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y DE LA DISOLUCIÓN INTRAUTERINA SIMULADA.....	13
3.3 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUIMICA	14
3.4 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS DE POLARIZACIÓN	15
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
4.1 Cu EN IUS. INFLUENCIA DEL pH	16
4.2 Cu EN IUS TRAS 24, 72 Y 170 HORAS DE INMERSIÓN	20
4.3 INSPECCIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA.....	21
4.4 MICROANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.....	23
5. CONCLUSIONES.....	27
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

ABSTRACT

The copper-containing intrauterine device is the reversible long-term contraceptive method most widely used around the World. Both, contraceptive action and side effects are attributed to the Cu^{2+} ions release resulting from a corrosion mechanism.

In order to evaluate the corrosion resistance of copper, an electrochemical study of this metal has been performed in a simulated intrauterine environment (38 °C) at different pH conditions, using polarization techniques and surface analysis. The corrosion products resulting from a prolonged exposure in the simulated solution were also identified by scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectroscopy (SEM-EDX).

The results revealed that, although there is a significant initial release of Cu^{2+} ions, in particular under acidic environment, a layer of copper oxides develops on the surface with the elapse of time, providing anti-corrosive protection. After several days/weeks of immersion in the aggressive solution, this insulating layer, formed by multilayers of patinas with inclusions and ions from the simulated intrauterine solution, offers some protection against further degradation, thereby diminishing but not totally impeding the material degradation and the release of copper.

Keywords: copper intrauterine device, corrosion, electrochemical polarization

RESUMEN

El dispositivo intrauterino de cobre es el método anticonceptivo reversible de larga duración más utilizado a nivel mundial. Tanto la acción anticonceptiva como los efectos secundarios son atribuidos a la liberación de iones Cu^{2+} resultado de un mecanismo de corrosión.

A fin de evaluar la resistencia anticorrosiva del cobre se realizó un estudio electroquímico de la corrosión del metal en entorno intrauterino simulado (38 °C) a diferentes condiciones de pH, utilizando técnicas de polarización y de análisis superficial. La composición de los productos de corrosión tras exposición prolongada en la disolución simulada se identificó mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (SEM-EDX).

A partir de los datos obtenidos se constató que, aunque inicialmente hay una gran liberación de iones Cu^{2+} , en particular en medio ácido, con el tiempo se forma una capa de óxidos en la superficie, más aislante y que le confiere cierta protección. Tras varios días/semanas de inmersión en el medio agresivo, esta capa aislante, formada por multicapas de pátinas con inclusiones de iones de la disolución intrauterina simulada, ofrece cierta protección frente a una posterior degradación, por tanto, disminuyendo, pero no impidiendo totalmente la degradación del material y la liberación de cobre.

Palabras clave: dispositivo intrauterino de cobre, corrosión, polarización electroquímica

1. INTRODUCCIÓN

1.1 BIOMATERIALES. DISPOSITIVO INTRAUTERINO DE COBRE

Los biomateriales son materiales biocompatibles diseñados para interactuar con los sistemas biológicos con un propósito médico. Forman parte de los avances más importantes de la medicina y han contribuido a aumentar la esperanza de vida de forma considerable. Entre ellos está el dispositivo intrauterino de cobre (DIU-Cu), anticonceptivo reversible más utilizado,¹ de larga duración no hormonal. Los modelos actuales consisten en un cuerpo central de plástico en forma de T, rodeado de alambres de cobre (Figura 1, Tabla 1), los cuales determinan el área de este metal expuesta al medio intrauterino, responsable de la función anticonceptiva.



Figura 1. Dispositivos intrauterinos de cobre. Adaptado de Ref.²

DIU comercializados en España			Superficie de cobre (mm ²)	Duración
Descripción				
GOLD T (Cu375+Au)			375	5 años
NOVAPLUS T	380	Ag	380	5 años
(Cu380+Ag)				
NOVAPLUS T	380	Cu	380	5 años
(Cu380)				
NOVAPLUS T	380	Cu	380	5 años
(Cu380)				
MULTILOAD 375			375	5 años
ÁNCORA 375 Cu (Cu375)			375	3-5 años
ÁNCORA	250	Ag	250	3-5 años
(Cu250+Ag)				
ÁNCORA 250 Cu			250	3-4 años
T 200 Ag (Cu200+Ag)			200	3 años
T 200 Cu (Cu200)			200	2-3 años

Tabla 1. DIU-Cu comercializados en España³

El mecanismo de acción anticonceptiva mayoritariamente aceptado se basa en una serie de respuestas resultado de la liberación de Cu²⁺: inflamación del endometrio con aumento de mucosidad cervical, infiltración de leucocitos y fagocitosis de los espermatozoides (acción espermicida).⁴ Esto crea un ecosistema desfavorable para la implantación. Como resultado, pueden producirse efectos adversos como sangrado abundante o dismenorrea,

especialmente durante los primeros meses de uso en los que la liberación de cobre ocurre en mayor extensión.^{3,5,6}

1.2 CORROSIÓN

Dado que la liberación de Cu^{2+} , responsable tanto de la acción anticonceptiva como de los efectos adversos, responde a un mecanismo de corrosión metálica, nos centraremos en el estudio electroquímico de la corrosión del cobre.

1.2.1 Corrosión electroquímica

La corrosión metálica es una reacción electroquímica con el consiguiente deterioro de las propiedades del metal. La corrosión del cobre es espontánea, con velocidad dependiente de varios factores. Como fenómeno electroquímico, es consecuencia de dos semirreacciones, concurrentes en zonas distintas de la superficie bajo mínimas asimetrías (Figura 2):⁷

1. Semirreacción de oxidación (anódica): los átomos del metal se oxidan generando iones positivos solubles, y la superficie del metal se degrada por pérdida de material:



2. Semirreacción de reducción (catódica): los electrones liberados en el ánodo son transferidos a través del material y captados por oxidantes, habitualmente oxígeno disuelto:



Equilibrios de reacciones secundarias resultan en generación de oxi-hidróxidos de cobre, que pueden precipitar formando capas *pasivas* superficiales (pátinas), parcialmente aislantes y capaces de proporcionar cierta protección:



La energía necesaria para separar un electrón del metal determina su afinidad. Asimismo, cuanto menor sea la energía necesaria para que un átomo abandone la red cristalina y se disuelva cediendo electrones, más activo es el metal, y mayor será su tendencia a la corrosión. En caso contrario, el metal será más noble con mayor resistencia anticorrosiva. Esta tendencia puede analizarse a través del potencial eléctrico adquirido por un metal en disolución. Las modificaciones de este potencial como perturbación externa permiten analizar los fenómenos de polarización, muy importantes para conocer la cinética (velocidad) de la corrosión.

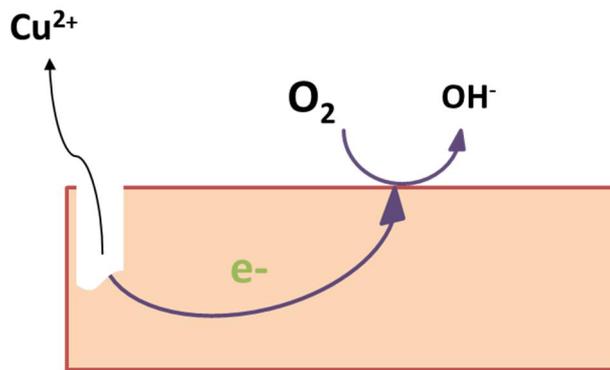


Figura 2. Representación esquemática de la corrosión sobre la superficie del metal

Entre los parámetros experimentales que más influyen en las reacciones anteriores, un aumento de la temperatura supone un aumento en la velocidad de reacción y una mayor tendencia termodinámica a la degradación. Por tanto, la velocidad de degradación de un biomaterial metálico aumenta a la temperatura corporal (38 °C) comparado con la temperatura ambiente. Además, los equilibrios de las reacciones (2) y (3) involucran protones, resultando en una fuerte dependencia de la pasivación con el pH. En general, los metales suelen resistir mejor un pH intermedio o alcalino que un pH ácido al favorecerse la generación de hidróxidos metálicos.⁴ Por último, las capas de óxi-hidróxidos pueden admitir intercalación de iones agresivos como cloruros, que crean tensiones en la red cristalina, quebrándola y exponiendo localmente metal desprotegido.⁷

1.2.2 Técnicas electroquímicas para estudios de corrosión

1.2.2.1 Potencial de circuito abierto

De acuerdo con las reacciones (3) a (5), el potencial del cobre medido frente a un electrodo de referencia varía con la presencia de cobre metálico y sus pátinas. Por tanto, la medida de este potencial respecto a una referencia informará sobre la energía necesaria para mover un electrón hacia el metal, y de cómo varía esta energía mientras se forma la capa pasiva. Este valor de potencial se conoce como potencial de circuito abierto (OCP) o de corrosión (E_{corr}). A potenciales más positivos el cobre tiende a atraer electrones, haciendo que estas reacciones se desplacen hacia la izquierda y aumente la resistencia anticorrosiva; y viceversa.

1.2.2.2 Resistencia de polarización

El potencial aplicado (E) durante una polarización y la intensidad de la corriente (I) resultante son proporcionales según la Ley de Ohm, siendo la resistencia de polarización (R_p) la constante de proporcionalidad.

$$E = R_p * I \quad (6)$$

Para determinar R_p se utiliza un sistema de tres electrodos (electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo) conectados a un potenciostato (Figura 3). El equipo aplica un barrido lineal de potenciales a la muestra (electrodo de trabajo) en las proximidades del OCP ($\pm 0,02$ V). Los electrones fluyen entre muestra y contraelectrodo a través de la disolución y se mide la intensidad de la corriente resultante.

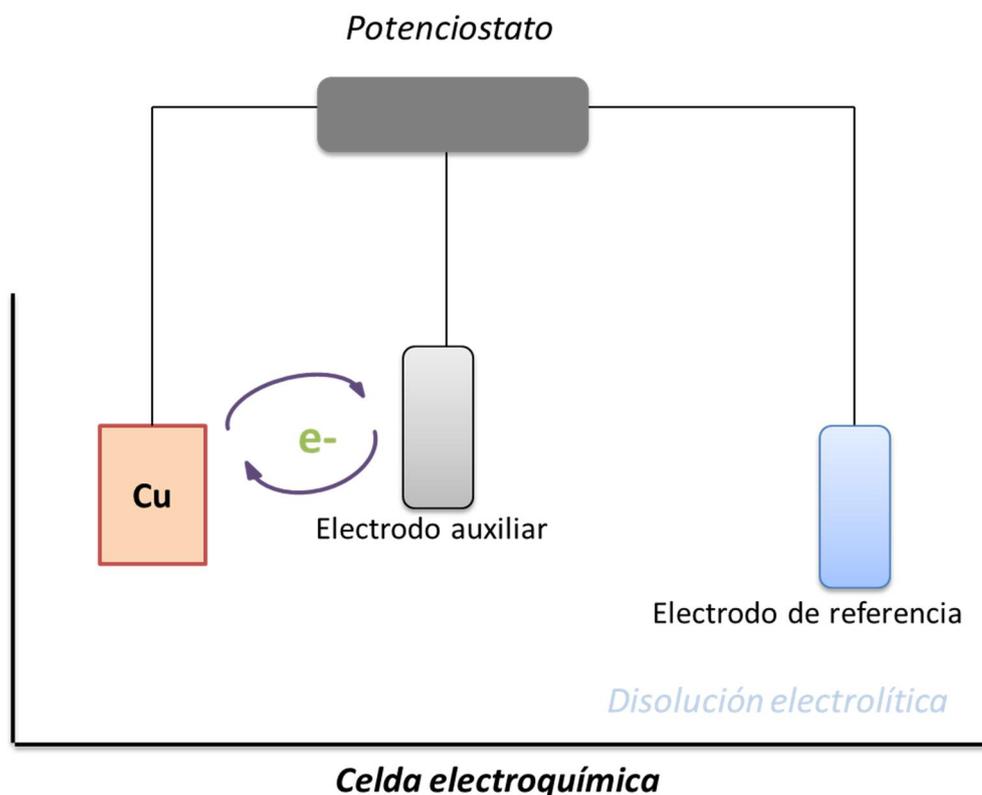


Figura 3. Representación esquemática de la una celda electroquímica

La pendiente de la recta E vs. I permite conocer R_p en las proximidades del OCP (comportamiento similar al espontáneo sin perturbación). Cuanto mayor sea la resistencia al paso de corriente, tanto mayor lo será a cualquier reacción electroquímica como la corrosión.

1.2.2.3 Polarización de Tafel

La velocidad de corrosión (V_{corr}) es mucho más importante que sus parámetros termodinámicos, pues, salvo excepciones, la corrosión es inevitable y sólo cabe desear ralentización. La medida de la corriente de corrosión (I_{corr}) permitiría conocer V_{corr} , pero sólo puede medirse de forma indirecta, ya que en la proximidad del OCP de la muestra la transferencia de electrones ocurre a través del material y no por un circuito externo en el que un amperímetro permitiría cuantificar esta I_{corr} .

Para la determinación indirecta de V_{corr} se emplea el mismo circuito de tres electrodos, aplicando un barrido de potenciales de $\pm 0,2$ V vs. OCP. Al comenzar aplicando $-0,2$ V vs. OCP se detecta una corriente catódica, (se suministran electrones al sistema), inhibiéndose la reacción anódica y favoreciendo la reducción del O_2 (2). Al aproximarse al E_{corr} , la corriente deja de fluir por el circuito externo (tal como ocurre en la situación espontánea), y resulta indetectable. Cuando el potencial sigue aumentando, se detecta una corriente anódica debido a que se están retirando electrones del sistema y por lo tanto favoreciendo la oxidación (1).

La representación gráfica E vs. $\text{Log}(I)$ o E vs. $\text{Log}(j)$, (j = densidad de corriente en A/cm^2) se conoce como representación de Tafel (trazo continuo en la Figura 4). La corriente o densidad de corrosión, I_{corr} ó j_{corr} , se obtiene mediante extrapolación (trazo discontinuo) de las rectas de Tafel que representan la dependencia de los procesos puramente anódicos y catódicos con el potencial (diagrama de Evans). El punto de corte se espera coincidente para $E = E_{corr}$, y proporciona este valor j_{corr} en la condición espontánea.

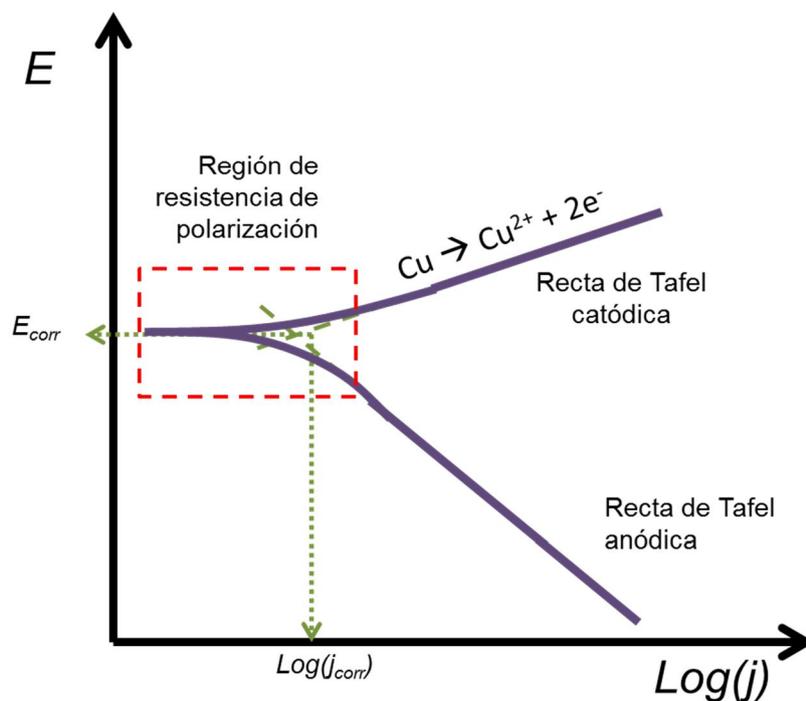


Figura 4. Representación Tafel (trazo continuo) y diagrama de Evans (trazo discontinuo)

Conocida I_{corr} , V_{corr} puede determinarse como masa perdida por unidad de tiempo aplicando las Leyes de Faraday siguiendo la ecuación 7, donde M_{at} es la masa atómica del cobre.

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} (C/s)}{96500 C/mol e^{-}} \cdot \frac{1 mol Cu}{2 mol e^{-}} \cdot M_{at} (g/mol Cu) \quad (7)$$

1.3.2.4 Polarización cíclica

Si se sigue aplicando una corriente anódica por encima de +0,2 V vs. OCP, el cobre sigue oxidándose y formando Cu^{2+} . Esto puede favorecer la formación de capas pasivas de acuerdo a las reacciones (3-5), alcanzando un régimen de pasividad en el que se estabiliza o disminuye la corriente anódica (Figura 5). Posteriormente puede revertirse el barrido de potencial hacia valores catódicos, lo que resultaría en una corriente menor o mayor que la anterior para el mismo valor de potencial. El primer caso (histéresis negativa) se trata de la situación más favorable, pues el metal corroído recupera su protección al disminuir la agresividad de las condiciones.

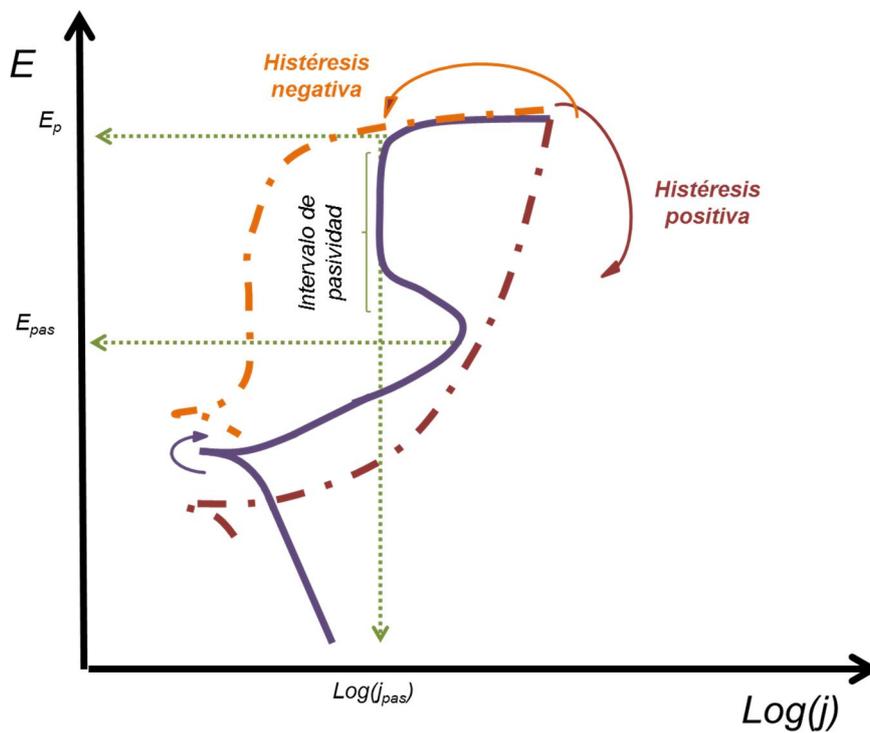


Figura 5. Representación esquemática de la polarización cíclica. Zona de pasivación

2. OBJETIVOS

Los objetivos propuestos son:

1. Caracterizar la resistencia anticorrosiva del cobre bajo cambio químico (pH) en entornos fisiológicos simulados, utilizando técnicas de polarización y observación microscópica.
2. Identificar la composición de los productos de corrosión tras exposición prolongada mediante microscopia electrónica y espectroscopía dispersiva de energía de rayos X (SEM-EDX).

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPOS Y MATERIALES

La Tabla 2 recoge los equipos y materiales utilizados en la parte experimental.

Equipos y Materiales	Casa comercial
Potenciostato PARSTAT 2263	AMETEK (Devon-Berwyn, Pensilvania, EE.UU.)
Microscopio óptico M205C con cámara DF420	Leica (Wetzlar, Alemania)
Abrasivos de SiC	Buehler (Lake Bluff, Illinois, EE.UU.)
Microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss EVO 15 con microanalizador de energías dispersivas de rayos X (EDX) Oxford X-MAX	Zeiss (Oberkochen, Alemania); Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido) <i>Equipos disponibles en el SEGAI-ULL</i>
Electrodo de calomelano saturado (SCE) como electrodo de referencia Malla de platino como contraelectrodo	

Tabla 2. Equipos y materiales utilizados en la parte experimental

3.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y DE LA DISOLUCIÓN INTRAUTERINA SIMULADA

Las muestras objeto de estudio fueron láminas de cobre del 99,99 % de pureza obtenidas de *Goodfellow Inc. (Cambridge, Reino Unido)*, de las cuales se expuso una superficie igual a 78,5 mm². Antes de cada medición, cada muestra fue tratada para asegurar reproducibilidad, que se detallan a continuación (Figura 6). El primer paso consistió en pulido mecánico con pulidora (disco rotatorio), y papel abrasivo en orden decreciente de rugosidad, terminando en papel de grit P4000 (tamaño de grano máximo de 5 μm), obteniendo así una superficie especular.

Posteriormente la muestra se lavó con agua destilada y se sometió a ultrasonidos en etanol 96% durante 5 minutos. Finalmente se lavó con agua destilada y se secó con aire a presión justo antes del montaje de la celda electroquímica.

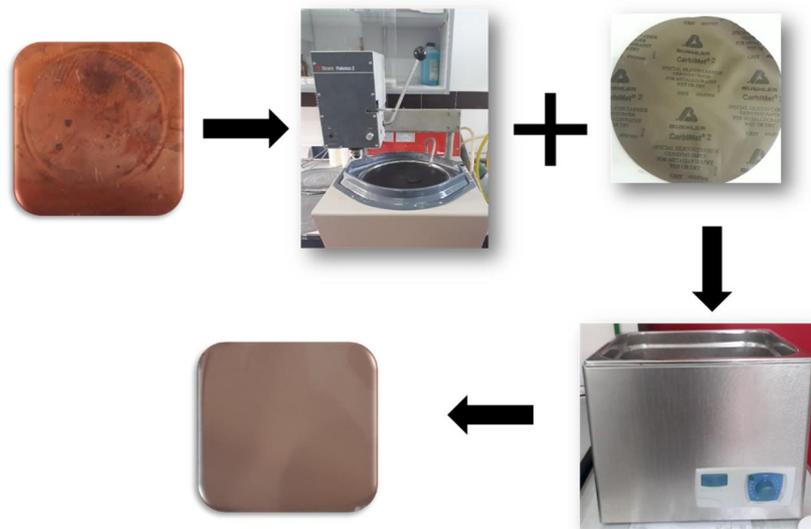


Figura 6. Esquema de la preparación de la muestra, incluyendo pulidora de disco rotatorio y ultrasonidos

La Tabla 3 recoge la composición de la disolución intrauterina simulada (IUS).⁵ Para alcalinizar y acidificar la IUS se utilizaron disoluciones 0,05 M de NaOH y HCl hasta el pH deseado, controlado con pH-metro. Cada uno de dichos medios se preparó en el momento del estudio electroquímico.

Disolución intrauterina simulada	
Compuesto	Concentración (g/L)
N_2HCO_3	0,25
NaH_2PO_4	0,07
$CaCl_2$	0,17
KCl	0,225
NaCl	5
GLUCOSA	0,50
Agua destilada	c.s.p 100 mL
pH~ 7,5	

Tabla 3. Composición de la disolución intrauterina simulada

3.3 MONTAJE DE LA CELDA ELECTROQUIMICA

La celda empleada fue diseñada para incorporar una muestra con superficie expuesta delimitada por una junta tórica, y una camisa que permitía el flujo de agua caliente desde un termostato, controlando la temperatura con sonda termométrica. Los tres electrodos conectados al potencióstato estaban inmersos en disolución (Figura 7).

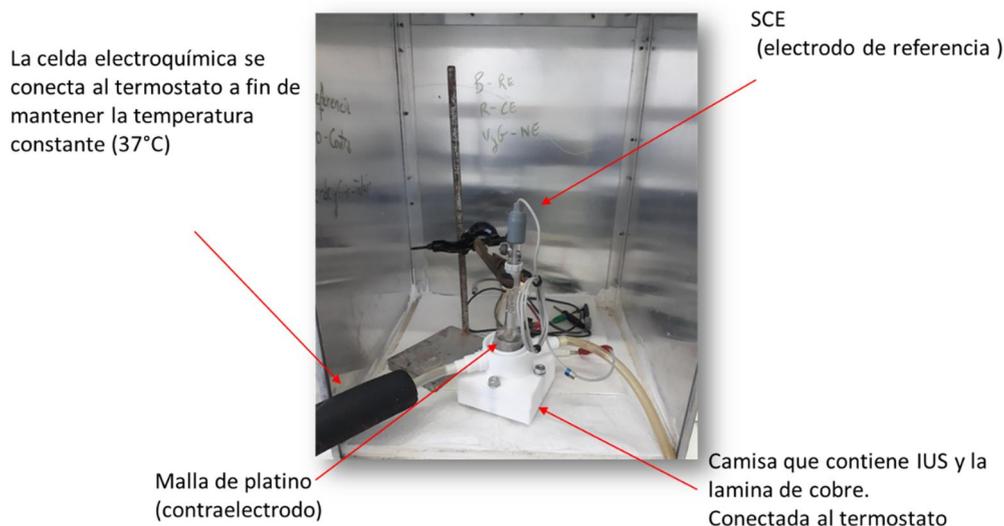


Figura 7. Celda electroquímica de tres electrodos conectada al potenciostato y al termostato.

3.4 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS DE POLARIZACIÓN

Los ensayos electroquímicos llevados a cabo sobre la muestra de cobre y los parámetros experimentales se detallan en la Tabla 4.

Las medidas se realizaron a pH neutro (pH = 7,5), alcalino (pH = 10) y ácido (pH = 4) por triplicado para comprobar la influencia de esta variable sobre la corrosión del cobre. Adicionalmente, se estudió el efecto de la exposición prolongada en medio neutro hasta 24, 72 y 170 horas, para lo cual las muestras se sumergieron en IUS en estufa a 37°C. Al final de cada exposición se realizaron los mismos ensayos electroquímicos. También se identificó la composición de los productos de corrosión mediante SEM-EDX en cobre expuesto 1 día, 3 días y 8 semanas.

Técnica electroquímica	Parámetros experimentales
1. <i>Potencial de circuito abierto</i>	Medida del potencial sin perturbación aplicada a la muestra durante 1 hora.
2. <i>Polarización lineal</i>	Intervalo de potencial: $\pm 0,02$ V vs. OCP Velocidad de barrido: $0,1660 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
3. <i>Polarización Tafel + cíclica</i>	Intervalo de potencial: desde $-0,2$ V vs. OCP hasta $1,2$ V vs. SCE. Barrido revertido hasta $-0,2$ V vs. OCP o hasta obtención de corrientes catódicas Velocidad de barrido: $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Tabla 4. Técnicas electroquímicas y los correspondientes parámetros experimentales

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Cu EN IUS. INFLUENCIA DEL pH

La Figura 8 refleja la evolución del OCP medido en IUS en los medios estudiados. Los valores estabilizados tras una hora de exposición se recogen en la Tabla 5 junto con sus desviaciones estándar. Los potenciales menos nobles se obtuvieron bajo inmersión en medio neutro, con mayor variabilidad entre muestras, lo que refleja menor control sobre la formación de la capa pasiva. En cambio, la tendencia observada en medio alcalino siempre demuestra disminución inicial progresiva del OCP hasta un valor estable reproducible. El medio ácido proporciona un potencial ligeramente más noble, con una evolución más dinámica.

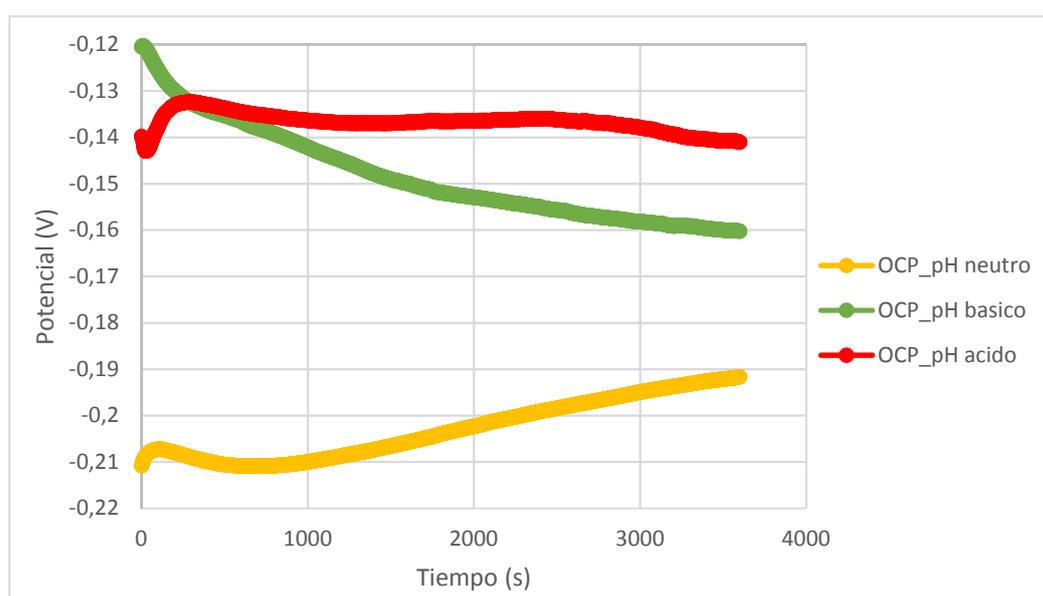


Figura 8. Potencial de circuito abierto del Cu en IUS a pH neutro, ácido y básico

Medio	OCP (V)
pH neutro	-0,203 ± 0,027
pH básico	-0,169 ± 0,008
pH ácido	-0,141 ± 0,013

Tabla 5. Valores medios de OCP tras una hora de exposición en cada uno de los medios estudiados

Finalizada la medida del OCP se procede con la técnica de polarización lineal, que apenas altera la superficie del material. Los resultados se muestran en la Figura 9, a partir de cuyas pendientes en torno a $j = 0$ puede obtenerse R_p (Tabla 6).

Estos datos son inferiores a los obtenidos en otros medios fisiológicos más agresivos.^{8,9} Los resultados muestran gran incertidumbre, aceptable para sistemas dinámicos bajo procesos corrosivos (en particular cuando no hay un control sobre el pH). Aun así, se observa claramente que en medio básico R_p es mayor a pesar de no exhibir el potencial más noble, por lo que la capa de oxi-hidróxidos formada en este medio se opone más a la transferencia de electrones (menor tendencia a la corrosión). En cambio, en medio ácido se dificulta la formación de esta capa protectora, dejando la superficie del metal más expuesta a la oxidación.

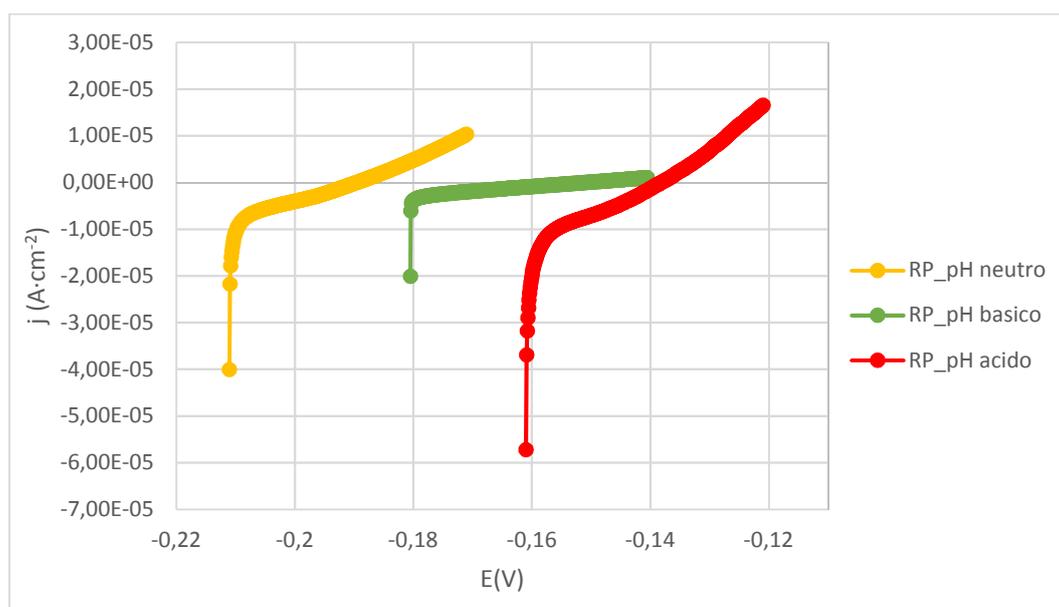


Figura 9. Polarización lineal pH neutro, ácido y básico

Medio	R_p ($k\Omega$) · cm^2
pH neutro	$3,2 \pm 1,5$
pH básico	13 ± 4
pH ácido	$1,1 \pm 0,2$

Tabla 6. Valores medios de la RP del Cu en cada uno de los medios estudiados

Los datos iniciales de j medidos en el intervalo de $\pm 0,2$ V vs. OCP durante la polarización cíclica nos permiten realizar un análisis de Tafel (Figura 10). El valor de j_{corr} obtenido por extrapolación en el punto de corte de las tangentes en $E = E_{corr}$ (ejemplo en Figura 11) representa la corriente generada espontáneamente como resultado de la corrosión. La corriente de corrosión resultante se muestra en la Tabla 7 para cada medio. Se observa una alta incertidumbre en los valores calculados, indicativo de un proceso altamente dependiente de factores externos durante las primeras horas. Los resultados en medio neutro son más reproducibles, proporcionando valores similares a los encontrados en la bibliografía.⁸⁻¹⁰

Extrapolando la superficie de la muestra utilizada (78,5 mm²) a las áreas expuestas por un DIU-Cu convencional (200–350 mm²), la velocidad de liberación de cobre equivalente estaría en los 130-228 µg/día, relativamente alta comparada con datos publicados, pero debe tenerse en cuenta que se está midiendo tras una hora de inmersión, cuando la liberación aún es acelerada. Es patente que la pasivación en medio alcalino reduce significativamente la velocidad del proceso, proporcionando un valor de 40–71 µg/día; y por el contrario, la tendencia termodinámica más favorable en medio ácido no es suficiente para ralentizar el proceso, pudiendo llegar a una velocidad de 300 µg/Cu con un DIU-Cu convencional.

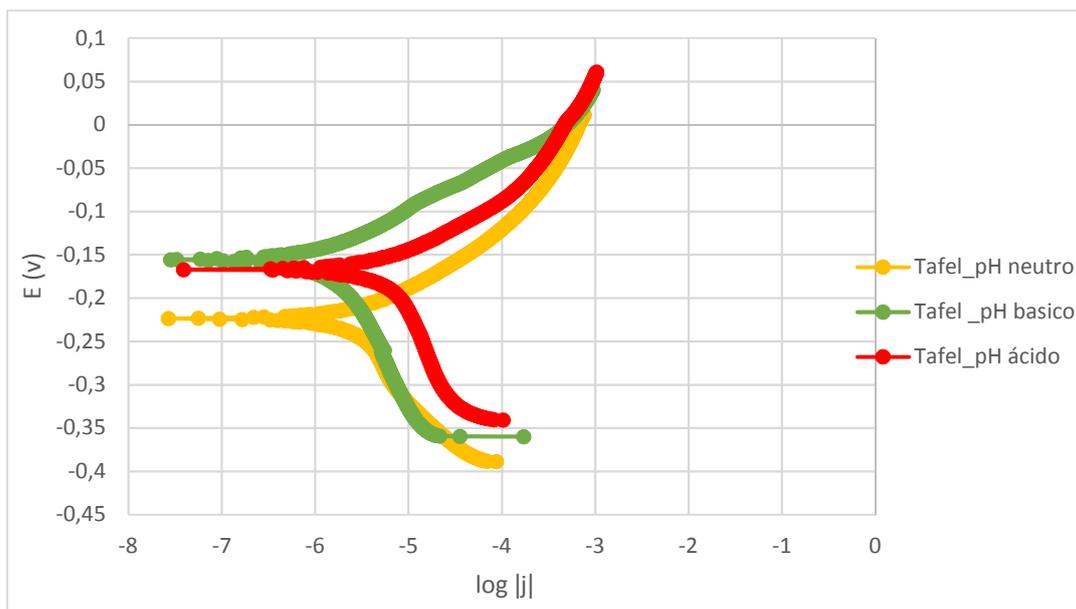


Figura 10. Polarización de Tafel a pH neutro, ácido y básico

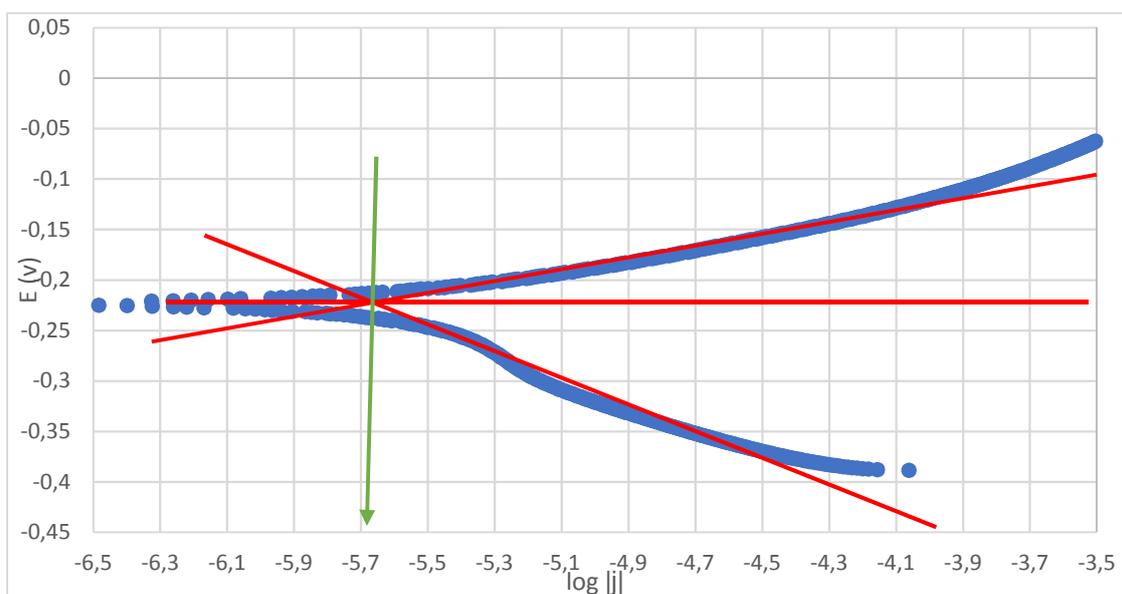


Figura 11. Extrapolación de I_{corr} de la recta de Tafel a pH neutro

Al incrementar los valores de potencial de corrosión hacia condiciones más oxidantes, el cobre sigue oxidándose y simultáneamente se forma una capa oxi-hidróxidos en la superficie que le confiere cierta protección, estabilizándose los valores de corriente (Figura 12). Esto ocurre con todas las muestras en torno a 0,2 V vs. SCE en extensión similar, pero además hay una pasivación clara con disminución de la corriente hasta los valores de j_{pasiv} a partir de E_{pasiv} indicado en la Tabla 7. Esta pasivación está favorecida en medio alcalino, mientras que condiciones neutras y ácidas producen resultados similares entre sí. Al revertir el proceso, las corrientes detectadas durante el barrido catódico son menores, reflejando la reconstrucción de la capa pasiva que ralentiza la degradación (histéresis negativa). Los valores de $E_{repasiv}$ en la tabla indican el potencial bajo el cual se inhibe de nuevo la oxidación del cobre, siendo muy similares en los tres casos y por encima del anterior OCP.

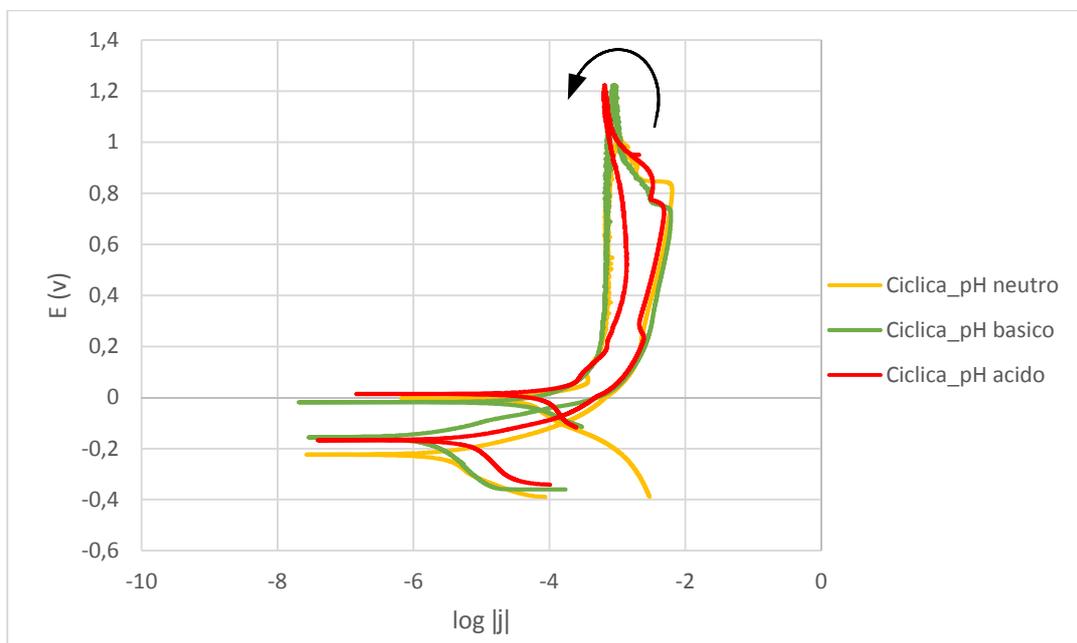


Figura 12. Polarización cíclica a pH neutro, ácido y básico

Medios	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pasiv} (V)	j_{pasiv} (A/cm^2)	$E_{repasiv}$ (V)
pH neutro	$2,29 \pm 0,32$	0,81	0,0064	-0,004
pH básico	$0,712 \pm 0,475$	0,648	0,0056	-0,023
pH acido	$2,99 \pm 1,75$	0,85	0,0057	0,025

Tabla 7. Valores medios de potencial y corriente de pasivación y de repasivación obtenidos para los medios neutro, ácido y básico

4.2 Cu EN IUS TRAS 24, 72 Y 170 HORAS DE INMERSIÓN

El estudio del tiempo de inmersión en medio neutro está representado en las Figuras 13 y 14. La Tabla 8 recoge los parámetros correspondientes.

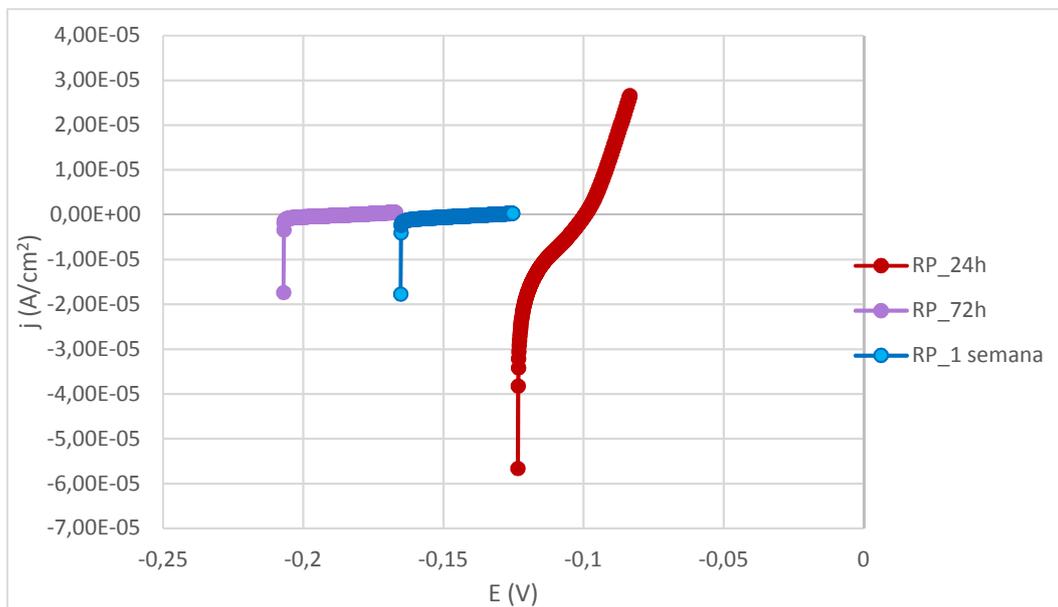


Figura 13. Polarización lineal

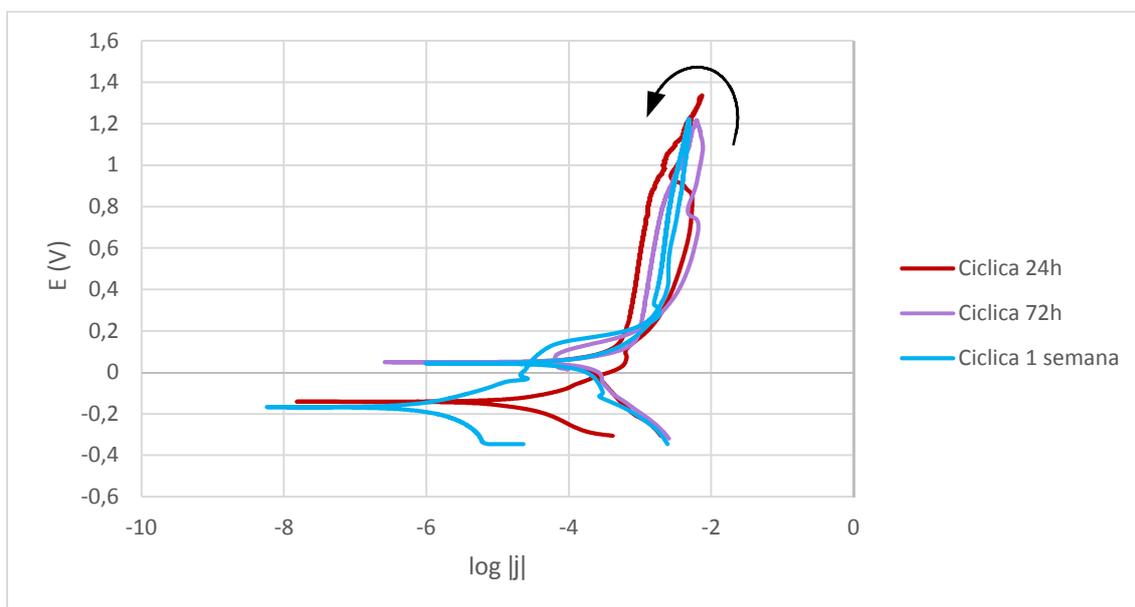


Figura 14. Polarización cíclica

	1h	24h	72h	170h
E_{corr} (V)	$-0,203 \pm 0,027$	-0,10	-0,23	-0,15
R_p ($k\Omega \cdot cm^2$)	$3,2 \pm 1,5$	0,53	33	33
j_{corr} ($\mu A/cm^2$)	$2,28 \pm 0,32$	12,6	0,631	0,631
V_{corr} ($\mu g/día$)	130 – 228	700 – 1200	36 – 63	36 – 63

Tabla 8. Parámetros experimentales obtenidos tras las medidas electroquímicas de polarización del Cu tras 24h, 72h y 170h de inmersión en IUS a 37°C

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto el aumento de resistencia anticorrosiva por formación de capa pasiva: tras 3 días y 1 semana de inmersión, R_p es mucho mayor y disminuye notablemente V_{corr} hasta valores más similares a los encontrados en la bibliografía.⁸⁻¹⁰

4.3 INSPECCIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Al final de cada medición, cada muestra se observó bajo microscopía óptica para detectar posibles alteraciones locales. Ninguna medida de polarización sugirió corrosión por picaduras estables, manifestable como aumento abrupto de la corriente. Esto concuerda con la observación de corrosión generalizada en todas las muestras expuestas tras una hora de exposición (Figuras 15-17). No obstante, la formación de picaduras que no se estabilizan y vuelven a pasivarse no puede descartarse. La superficie de productos de corrosión formada tras tiempos prolongados también parece proteger las muestras de este picado.

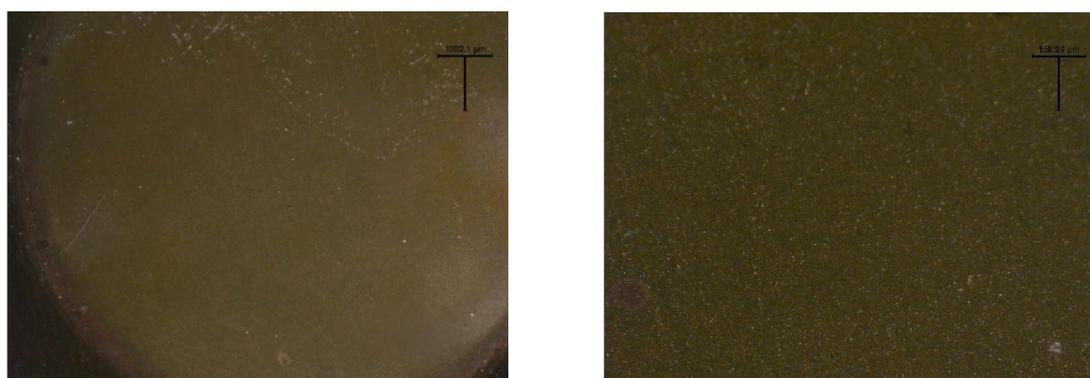


Figura15. Cu en IUS a pH neutro. Se observa corrosión generalizada, no se ven picaduras.

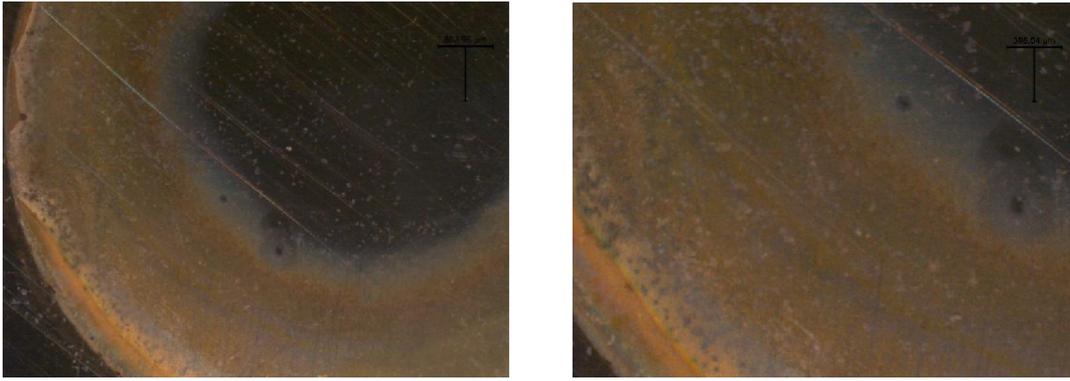


Figura 16. Cu en IUS a pH básico. Se observa corrosión generalizada mayoritaria en la región del metal próxima a la junta tórica por menor presencia de oxígeno.

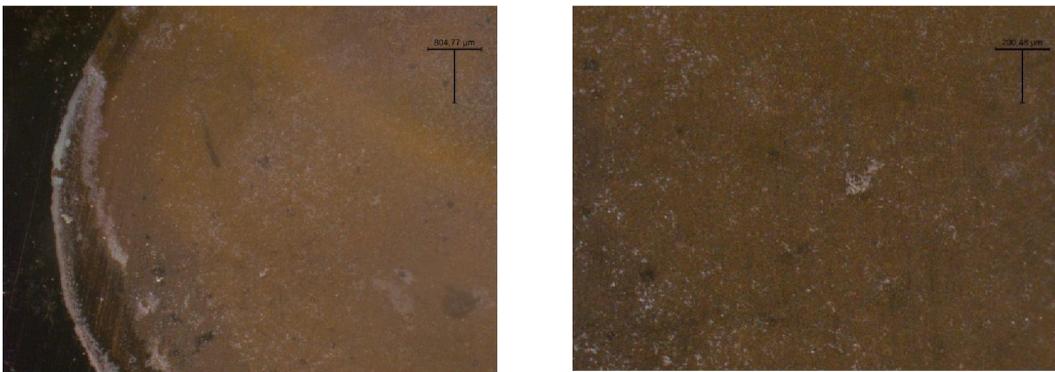


Figura 17. Cu en IUS a pH ácido.

Las muestras expuestas tiempos prolongados muestran un recubrimiento denso de productos de corrosión resultado también de corrosión homogénea (Figuras 18-20).



Figura 18. Cu tras 24h de inmersión en IUS.



Figura 19. Cu tras 72h de inmersión en IUS



Figura 20. Cu tras 170h de inmersión en IUS

4.4 MICROANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Cada una de las muestras expuestas en tiempo prolongado fue lavada con agua destilada y secada con aire comprimido para cuantificar la composición superficial de la capa pasiva en, al menos, 4 regiones distintas, muy diferentes en apariencia y composición. Los resultados promedio están representados en la Tabla 9 (se omiten incertidumbres cuando no hay datos suficientes para determinarla). Se evidencia una menor presencia de cobre en la superficie, especialmente tras 3 días de exposición, y la formación de depósitos de carbono, fósforo y calcio, presumiblemente en forma de carbonatos y fosfatos de calcio, pero también posiblemente con carbono proveniente de la glucosa. La presencia de oxígeno sugiere también formación de óxidos de cobre, mientras que los cloruros apenas son detectables.

Las imágenes SEM tras 1 día de inmersión muestran picaduras que dejan cobre puro descubierto, así como depósitos que además revelaron leve presencia de cloruro. Pudieron observarse zonas con depósitos poligonales de óxidos de cobre (Figura 21)

Elemento	% atómico		
	1 día	3 días	8 semanas
C	-	33,3 ± 9,3	24,6 ± 4,78
O	27,3 ± 8,1	23,4 ± 3,5	26,0 ± 10,7
P	1,69	2,39 ± 0,26	0,46
Cl	0,39 ± 0,15	0,06	0,28 ± 0,14
Ca	1,25	2,20 ± 0,25	0,88
Cu	69,1 ± 10,7	38,4 ± 6,16	47,7 ± 13,9

Tabla 9. Composición promedio de las muestras expuestas entre 1 día y 8 semanas, estimada por SEM-EDX.

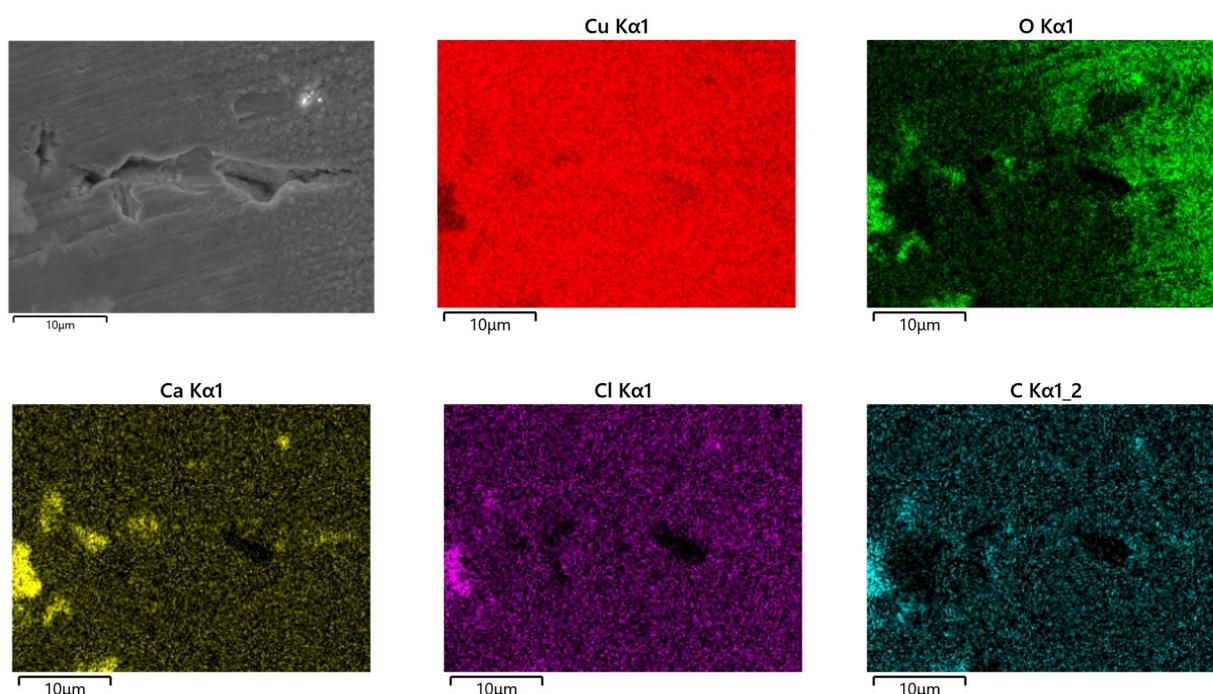


Figura 21. Imagen SEM y mapas EDX mostrando los componentes detectados en una región ilustrativa de la muestra expuesta 1 día.

Tras 3 días de inmersión se observan menos picaduras y depósitos, al irse formando una capa de óxido de cobre sobre toda la superficie. La Figura 22 muestra una película homogénea de pátinas de óxidos, fosfatos y carbonatos, con algún depósito esporádico. Otras regiones denotaron presencia de capas de diferente composición (mayoritariamente óxido o mayoritariamente carbonatos y fosfatos), sugiriendo la formación de dos tipos de capas superficiales (Figura 23)

Tras 8 semanas de inmersión toda la lámina está cubierta de una capa densa de óxidos de poca adherencia. La Figura 24 muestra a la izquierda una zona cubierta de productos de corrosión, y a la derecha una región en la que estos productos se han desprendido, dejando una zona compuesta casi exclusivamente por cobre.

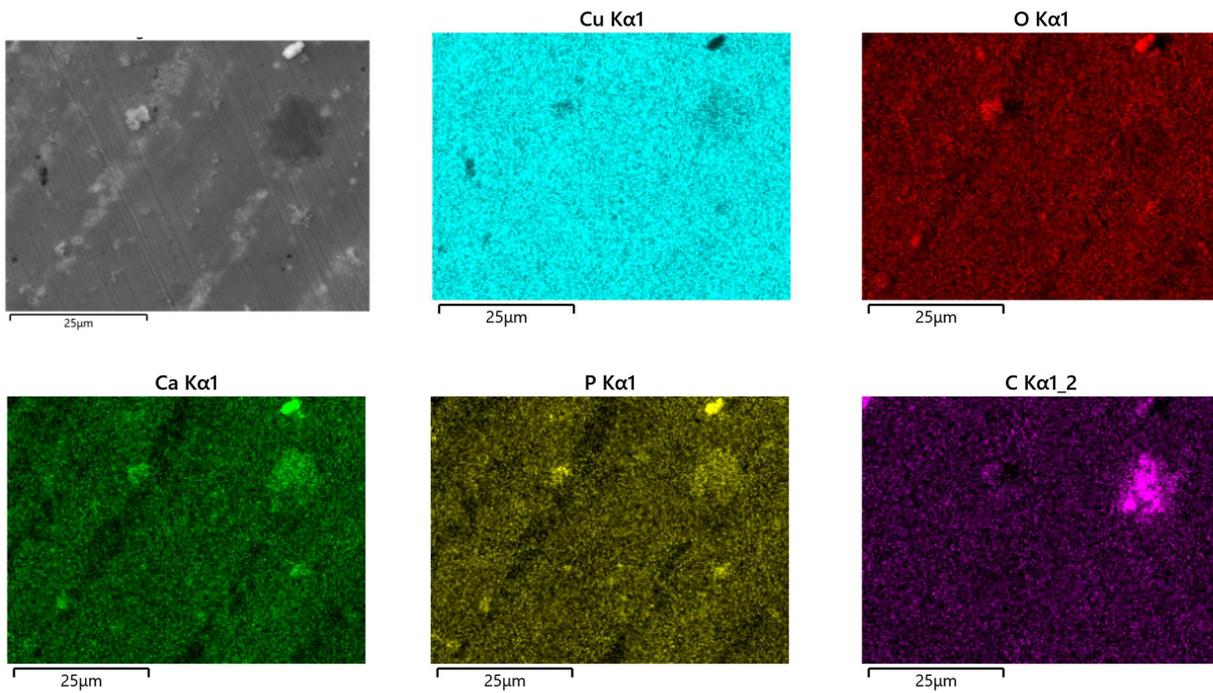


Figura 22. Imagen SEM y mapas EDX mostrando los componentes detectados en una región poco afectada de la muestra expuesta 3 días.

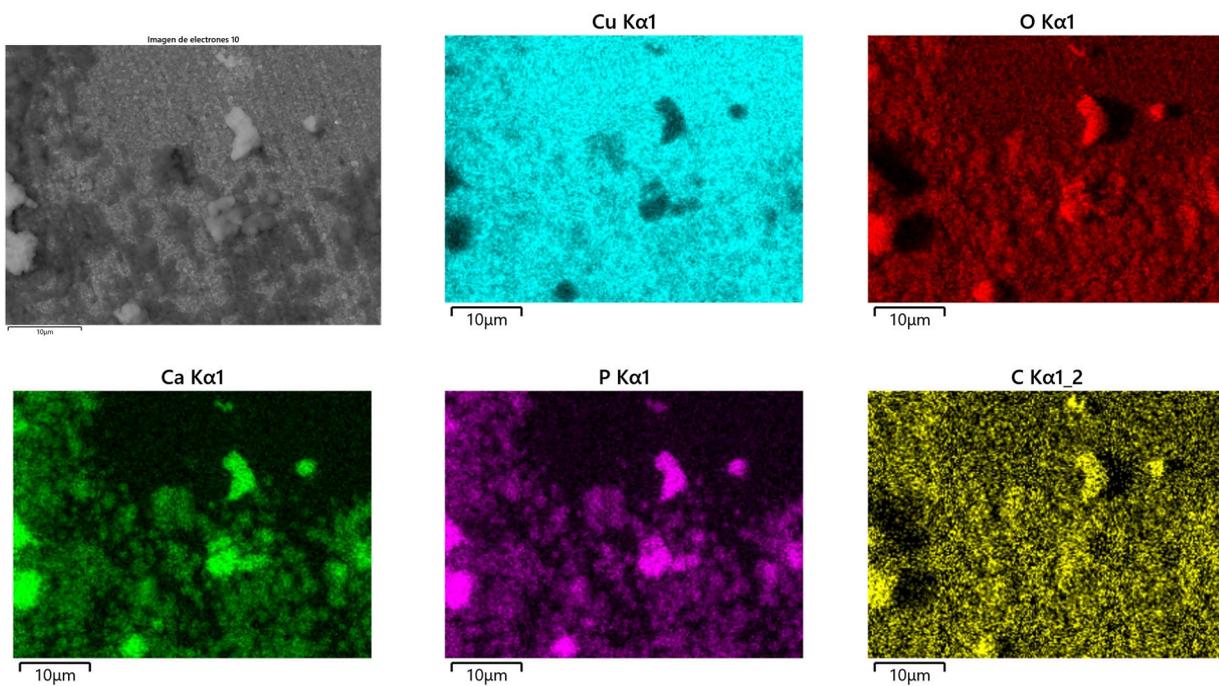


Figura 23. Imagen SEM y mapas EDX mostrando los componentes detectados en una región heterogénea de la muestra expuesta 3 días.

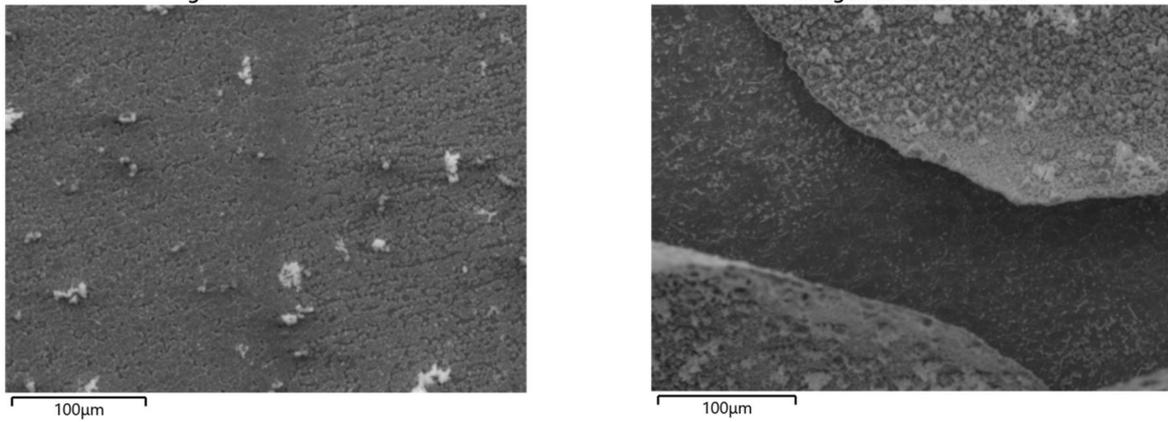


Figura 24. Imágenes SEM de la muestra expuesta 8 semanas.

Varias zonas de la muestra sugerían desarrollo de multicapas intercaladas de diferente composición. Esto pudo corroborarse con la imagen y los datos de composición superficial de la Figura 25, donde se observan 3 capas: la más interna compuesta de cobre y oxígeno, mayoritariamente; la intermedia con mayor presencia de fosfatos y carbonatos de calcio; y una capa más externa de óxido de cobre.

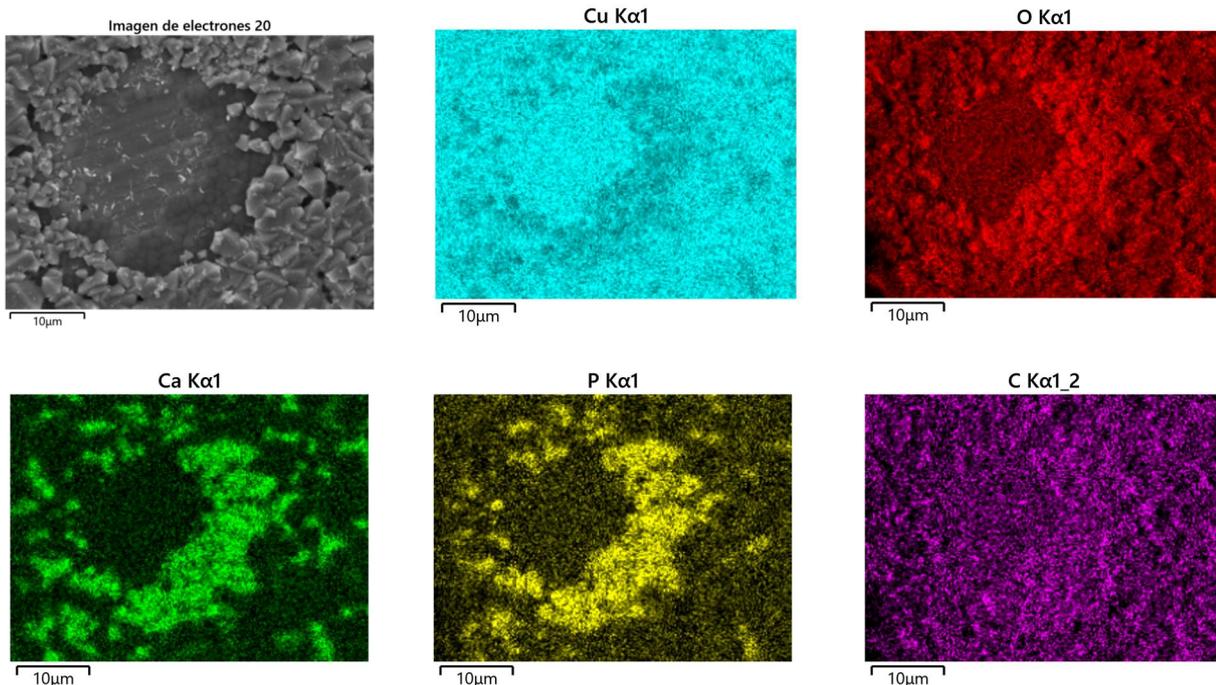


Figura 25. Imagen SEM y mapas EDX mostrando la formación de multicapas tras 8 semanas.

5. CONCLUSIONES

De los datos analizados se desprende que el cobre reacciona con la IUS liberando inicialmente gran cantidad de Cu^{2+} y formando una fina capa de óxido en la superficie. En esta etapa inicial, la pátina formada no es lo suficientemente protectora, particularmente en medio ácido, lo cual puede resultar en un inconveniente ante una respuesta inflamatoria del organismo que promueva acidificación. Con el pasar del tiempo, se van incorporando iones de la IUS a la capa pasiva, produciendo una superficie más resistente al picado. Finalmente, esta capa se cubre de una segunda capa de óxidos sin fósforo, calcio ni carbonato, y se vuelve más protectora y aislante, con lo que la muestra sigue corriéndose, pero más lentamente. No obstante, esta multicapa es poco adherente y ante alteraciones mecánicas puede desprenderse, lo que mantendría la actividad anticonceptiva, pero conduciendo a una liberación de iones metálicos que podrían acumularse en los tejidos.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. d'Arcangues C. Worldwide use of intrauterine devices for contraception. *Contraception*. 2007;75(6):S2–S7.
2. Federación de Asociación de Matronas de España [Sede web]. Madrid: FAME; 2016 [consultado 20 de junio de 2019]. Disponible en: <https://www.federacion-matronas.org/>
3. Martínez Benavides M, Navalón Bonal Z, Labrador Baena R. Anticoncepción Intrauterina. [Internet]. [consultado 20 de junio de 2019]. Disponible en: http://hosting.sec.es/descargas/PS_Anticoncepcion_intrauterina.pdf
4. Wu JP, Pickle S. Extended use of the intrauterine device: a literature review and recommendations for clinical practice. *Contraception*. 2014;89(6):495–503.
5. Arancibia V, Peña C, Allen HE, Lagos G. Characterization of copper in uterine fluids of patients who use the copper T-380A intrauterine device. *Clin. Chim. Acta*. 2003;332(1-2):69–78.
6. Cao B, Zheng Y, Xi T, Zhang C, Song W, Burugapalli K et al. Concentration-dependent cytotoxicity of copper ions on mouse fibroblasts in vitro: Effects of copper ion release from TCu380A vs TCu220C intra-uterine devices. *Biomed. Microdevices*. 2012;14(4):709–720.
7. Otero Huerta E. Corrosión y degradación de materiales. 2ª ed. Madrid: Síntesis; 2012.
8. Fattah-alhosseini A, Imantalab O, Vafaeian S, Ansari G. Corrosion behavior of pure copper surrounded by Hank's physiological electrolyte at 310 K (37 °C) as a potential biomaterial for contraception: An analogy drawn between micro- and nano-grained copper. *J. Mater. Eng. Perform*. 2017;26(8):3739–3749.
9. Gholami M, Mhaede M, Pastorek F, Altenberger I, Hadzima B, Wallmann M et al. Corrosion behavior and mechanical properties of ultrafine-grained pure copper with potential as a biomaterial. *Adv. Eng. Mater*. 2016;18(4):615–623.
10. Zhu J, Xu N, Zhang C. Characteristics of copper corrosion in simulated uterine fluid in the presence of protein. *Adv. Contracept*. 1999;15(3):179–190.