

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

Desarrollo de recubrimientos sol-gel para el
control de la corrosión en aleaciones de
magnesio de uso biomédico



Grado en Ingeniería
Biomédica

Trabajo Fin de Grado

Autora: Carla Arraiza Shakirova

Tutor: Rafael Rodríguez Trías

Tutor: Jose Antonio García Lorente

Pamplona, a 27 de mayo de 2022

upna
Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

*Trabajo de fin de grado aceptado para su presentación en el Congreso Nacional de
Materiales (CNMAT) 2022. (Anexo I)*

Agradecimientos:

*A Adrián por su infinita paciencia,
a mis tutores por ayudarme hasta el final
y siempre a mi familia.*

ÍNDICE

1.	Resumen.....	4
2.	Índice de palabras clave	4
3.	Introducción	4
4.	El magnesio.....	6
4.1.	El magnesio como elemento químico y como nutriente	6
4.2.	Métodos de obtención del magnesio	8
4.3.	Propiedades mecánicas del magnesio.....	9
4.3.1.	Corrosión.....	10
4.3.2.	Aleantes más comunes del magnesio	13
4.4.	Aplicaciones biomédicas del magnesio.....	16
4.5.	Historia del uso del magnesio para aplicaciones biomédicas.....	18
5.	Técnica sol-gel	20
5.1.	Conceptos básicos de la técnica sol-gel	20
5.1.1.	Precursores	21
5.2.	Etapas del proceso.....	22
5.3.	Influencia del pH.....	23
5.4.	Formas de aplicación de los recubrimientos sol-gel.....	24
5.4.1.	Micro-extracción en fase sólida (MEFS)	24
5.4.2.	Pulverizado.....	25
6.	Geles e hidrogeles. elementos que los caracterizan.....	26
6.1.	Composición y creación de los geles. Tipos de geles	26
6.2.	Características de los geles.....	27
6.3.	Hidrogeles	28
7.	Objetivos	31
8.	Metodología experimental.....	31
8.1.	Muestras utilizadas.....	32
8.2.	Recubrimiento por inmersión-extracción.....	32
8.3.	Parámetros y tecnología de estudio	35
8.3.1.	Espesor con microscopio confocal	35
8.3.2.	Rugosidad superficial con microscopio confocal.....	36
8.3.3.	Ángulo de contacto con goniómetro	36
8.3.4.	Corrosión por inmersión con microscopio óptico	38
8.3.5.	Rectas de Tafel con potencióstato	39
9.	Análisis y discusión de resultados obtenidos en láminas de vidrio.....	40
9.1.	Espesor de los recubrimientos.....	40
9.2.	Rugosidad superficial.....	47
9.3.	Estudio de inmersión.....	49
10.	Análisis y discusión de resultados obtenidos en láminas de magnesio	52
10.1.	Rugosidad superficial.....	52
10.2.	Ángulo de contacto.....	55
10.3.	Rectas de Tafel	57
11.	Conclusiones	58
12.	Referencias.....	59

1. RESUMEN

El presente trabajo expone un estudio experimental acerca de la aplicación de recubrimientos creados mediante la técnica sol-gel sobre el magnesio. El propósito es determinar cuál es el recubrimiento que permite ralentizar la alta velocidad de degradación del metal en contacto con el organismo humano, pudiendo de este modo emplearse en aplicaciones biomédicas.

En primer lugar, se presenta una introducción teórica que recopila los aspectos generales del material empleado y de las técnicas llevadas a cabo. A continuación, se procede a la explicación detallada de los ensayos llevados a cabo y fundamentalmente de los parámetros estudiados, pues son los que permiten decidir qué recubrimiento cumple el objetivo establecido. Finalmente, se extraen las conclusiones en base a los resultados obtenidos.

2. ÍNDICE DE PALABRAS CLAVE

Magnesio, biodegradable, corrosión, sol-gel, inmersión-extracción, gel, recubrimiento.

3. INTRODUCCIÓN

La biomedicina es la ciencia centrada en el estudio de diferentes ámbitos relacionados con el ser humano y la salud, desde la biología hasta la medicina, a fin de obtener conclusiones acerca del comportamiento del cuerpo humano a través de un enfoque multidisciplinar, basado en la investigación y la realización de experimentos.

Esta ciencia abarca múltiples ramas médicas, siendo una de las más actuales, debido a su impacto y desarrollo, el diseño de prótesis e implantes médicos, en definitiva, dispositivos con aplicaciones biomédicas. El aumento de la esperanza de vida ha propiciado un incremento en el deterioro de las estructuras internas del organismo humano, desde huesos hasta todo tipo de tejidos.

Una prótesis es un dispositivo médico creado con el objetivo de reemplazar la funcionalidad de una parte del organismo, o para mejorar su función. Asimismo, un implante es una prótesis, tejido o sustancia cuya colocación se realiza con el fin de mejorar el funcionamiento del cuerpo. Puesto que estos dispositivos se encuentran en contacto directo con el organismo humano, tanto de forma interna como externa, es de gran relevancia evitar la aparición de efectos adversos.

En aquellos elementos que se colocan *in vivo*, la biocompatibilidad debe ser un factor fundamental para tener en cuenta. Un material es biocompatible cuando no presenta efectos nocivos ni produce efectos desfavorables dentro del tejido que lo recibe. Asegurar la biocompatibilidad total de un elemento es prácticamente imposible pues, a pesar de la existencia de ensayos y normas encargados de regularlo, en múltiples ocasiones el seguimiento debe ser de por vida y varía en función del individuo que se analiza.

La elección del material de composición del dispositivo biomédico es esencial, con objeto de garantizar, o tratar de garantizar, la biocompatibilidad total. Es preciso conocer sus propiedades mecánicas y elegir aquel elemento cuyas propiedades más se aproximen a las del tejido que se va a reemplazar o al tejido circundante.

El magnesio ha adquirido un interés creciente en el ámbito biomédico, pues es uno de los biomateriales que mejor se adecuan a los requerimientos del cuerpo humano y podrían ofrecer mejores prestaciones, destacando su degradabilidad y biocompatibilidad. Sin embargo, el principal inconveniente que presenta es su alta velocidad de corrosión. Esta produce una rápida degradación que, en muchas aplicaciones, reduce la vida útil del dispositivo. Es por esto por lo que se le aplican recubrimientos que permiten ralentizar la velocidad de degradación.

El proceso de creación de un recubrimiento para un material es complejo, pues existen múltiples métodos para llevarlo a cabo. La elección del procedimiento varía en función de las necesidades y de los resultados que se obtienen. Los recubrimientos sol-gel son una herramienta que ha demostrado muy buenos resultados y que permite crear capas con unas características muy concretas.

La técnica consiste en fabricar una solución que reviste la superficie de una pieza y mejora sus propiedades mecánicas. Este revestimiento, a su vez, se puede aplicar con diferentes procedimientos, destacándose el método de inmersión-extracción o *dip-coating*. Para determinar la técnica más oportuna, es necesario realizar estudios experimentales con el fin de obtener los parámetros que más se amolden a las necesidades de cada aplicación.

Con la finalidad de poder obtener una solución a la problemática de la rápida corrosión del magnesio en contacto con el cuerpo humano, este trabajo presenta un estudio experimental sobre la aplicación de recubrimientos creados con la técnica sol-gel.

Primero, es fundamental conocer el material que se emplea, sus características, recorrido histórico y su interacción con el organismo humano, entre otras propiedades. Una vez

comprendido, se procederá a la descripción de la técnica sol-gel y de todos los parámetros que se ven involucrados en la misma. Este método se aplica sobre los materiales de diversas formas. Aunque la elegida en el trabajo es la técnica de inmersión-extracción, que será detallada, se explican asimismo las diferentes formas de aplicación del método sol-gel.

Una vez conocidos todos los aspectos teóricos, se procede a la descripción de la metodología experimental llevada a cabo. Esta comprende desde el desarrollo de las técnicas aplicadas hasta la explicación de los parámetros estudiados, a fin de poder determinar cuál es el recubrimiento que presenta las propiedades óptimas.

Finalmente, en base a los resultados, se concluye cuál es el recubrimiento seleccionado, argumentando la decisión de acuerdo con los parámetros medidos.

Este trabajo se enmarca en el proyecto ERANET [1].

4. EL MAGNESIO

El magnesio (Mg) es uno de los elementos químicos más abundantes tanto en la corteza terrestre como en el agua marina. Por otro lado, es el cuarto elemento metálico con mayor presencia dentro del organismo humano. Participa en numerosas funciones esenciales, como la síntesis de proteínas o la estabilización celular. Debido a sus características y a su abundancia, es un elemento de gran interés en diversos ámbitos, destacándose la ingeniería de tejidos.

4.1. El magnesio como elemento químico y como nutriente

El magnesio se encuentra en gran cantidad en la naturaleza, siendo uno de los diez metales más abundantes en la corteza terrestre. No se encuentra como metal en su forma pura, sino como parte de compuestos. Las formas más comunes en las que aparece son la dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$), magnesita (MgCO_3), brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) o periclase (MgO).

De entre las propiedades químicas del magnesio, cabe destacar que se trata del duodécimo elemento químico de la tabla periódica, con lo que su número atómico es el 12. Presenta dos electrones en la capa de valencia. Su masa atómica es de 24,305 g/mol y su potencial electroquímico de -2,38V. Este valor de signo negativo indica que el poder reductor es más fuerte que el oxidante. Es el metal más ligero conocido en la industria, con una densidad de 1,8 g/cm³. El magnesio cambia de estado sólido

a líquido a una temperatura de 650°C (punto de fusión), y de líquido a vapor a una temperatura de 1.090°C (punto de ebullición) [2].

Este metal tiene una tonalidad blanca plateada, con baja tenacidad¹ y poco dúctil². Esto se debe a que la tenacidad y la ductilidad están estrechamente relacionadas: cuanto mayor sea la tenacidad de un material, generalmente mayor será su ductilidad [3].

Se trata de un metal altamente reactivo en contacto con el agua y con el ácido clorhídrico (HCl). Destaca la alta capacidad de inflamación del magnesio. Cuando se pule el metal o se da alguna circunstancia que ocasiona la aparición de pequeñas virutas de magnesio, este polvo reacciona con el fuego a temperaturas de 1.250°C , generando una llama blanca difícil de apagar. Las lesiones en el organismo humano pueden ser destructivas.

En cuanto a su estructura cristalina, el magnesio tiene una red hexagonal compacta con pocos planos de deslizamiento. Además, permite asegurar la formación de soluciones sólidas. Los sistemas cristalinos hexagonales compactos son aquellos en los que los átomos se encuentran ordenados ocupando los vértices de un prisma hexagonal regular, uno se sitúa en cada base y tres en un plano horizontal en el centro del prisma (Figura 1). Los átomos están en contacto los unos con los otros, esto es, tienen un empaquetamiento compacto. Esta estructura hace que el magnesio tenga poca resistencia tanto mecánica como plástica.

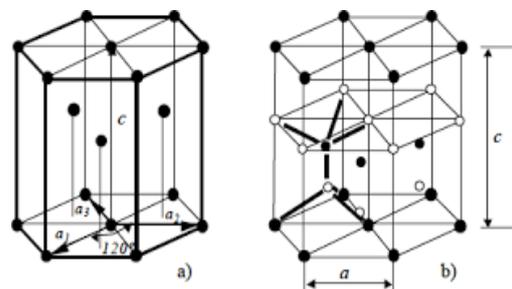


Figura 1, ilustración de una red hexagonal compacta [4].

Ciertos parámetros de red del magnesio se ven modificados e incluso mejorados cuando se da un aumento en la temperatura. A elevadas temperaturas, incrementan los planos de deslizamiento. Además, aumenta también su ductilidad, produciéndose un decremento de su resistencia mecánica. En caso contrario, a temperaturas medias y bajas, el magnesio presenta problemas de fluencia.

¹ Tenacidad: que opone mucha resistencia a romperse o deformarse. [5]

² Ductilidad: dicho de un metal, que admite grandes deformaciones mecánicas sin llegar a romperse. [6]

En cuanto a su presencia en el organismo humano, el magnesio está principalmente localizado en los huesos. Se estima que, en un adulto de 70 kg de peso, entre 21 y 28 gramos son de magnesio [3]. Diariamente se recomienda una ingesta de magnesio de entre 310 mg y 420 mg, en función del sexo y la edad de la persona. Asimismo, desempeña un papel importante en muchas funciones orgánicas. Tiene un papel estructural, puesto que estabiliza cadenas de ADN y ARN. Actúa como fuente de energía, al activar enzimas encargadas de la liberación de glucosa. Es un material fundamental para estimular el crecimiento de nuevo tejido óseo y para promover la incorporación de calcio en los huesos. [7]

4.2. Métodos de obtención del magnesio

El magnesio, al no encontrarse de forma directa en la naturaleza, requiere de la aplicación de procesos físicos y químicos para su extracción. Existen tres vías principales para su obtención.

La electrólisis del cloruro de magnesio es una de las técnicas habituales, debido a ser muy económica. Este método recibe el nombre de “Proceso de Downs” [8], por el uso de celdas de Downs. Estas celdas emplean un ánodo de carbono y un cátodo de hierro. Como electrolito del proceso, se usa cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y carbonato de magnesio ($MgCO_3$), calentados hasta conseguir el estado líquido. De este modo, se consigue buena conducción de la corriente eléctrica. Además, se añade cloruro de calcio y cloruro de bario y estroncio. También es posible añadir fluoruro de magnesio, con el propósito de reducir el punto de fusión del magnesio.

Una vez fundido el cloruro de magnesio, se produce su electrólisis, es decir, se separan los elementos que lo componen. Para ello, se aplica un potencial de 7 voltios. En este proceso, el cloro es liberado en el electrodo positivo, mientras que el magnesio fundido precipita.

Esta técnica permite obtener magnesio con una pureza del 99,5%.

Otro método empleado para la obtención del magnesio es el “Método Pidgeon”. Este se realiza a partir de la dolomita calcinada mezclada con ferrosilicio a temperaturas de 1.100°C. Este segundo elemento se emplea como agente reductor. El carbonato de silicio se tritura y se introduce en hornos rotatorios donde se calcina. El dióxido de carbono originado se saca y queda un producto de dolomita calcinada. A continuación, se pulveriza al introducirse en un molino de cilindros, previo a su

mezcla con el ferrosilicio. Esta mezcla se briquetea y se transporta a hornos de reducción. En estos hornos es donde se libera el magnesio en forma de vapor. La condensación de este vapor permite su retirada del horno para después comprimirse mediante una prensa hidráulica.

El tercer método para la obtención del magnesio es la reducción térmica. La roca que contiene magnesio, sea dolomita, magnesita u otras, es separada por la acción de agentes reductores, generalmente ferrosilicio en polvo. Luego, se calienta en cámaras de vacío a temperaturas de entre 1.000°C y 2.000°C. De este calentamiento, se producen vapores de magnesio que forman cristales tras la condensación. Estos cristales se funden y refinan, a fin de obtener lingotes. En este proceso, es fundamental reducir inmediatamente después del calentamiento la temperatura por debajo de los 1.000°C, para evitar que se vuelva a formar el compuesto inicial.

4.3. Propiedades mecánicas del magnesio

El magnesio, debido a sus características, es uno de los metales con mayor interés para su aplicación en biomedicina por dos razones fundamentales: su similitud en cuanto a propiedades mecánicas con el tejido humano y su biocompatibilidad.

Las propiedades mecánicas son aquellas que describen el comportamiento de cualquier material cuando sobre él se aplican fuerzas. Estas propiedades son la tenacidad, elasticidad, dureza, fatiga y maleabilidad. Exhiben mayor o menor relevancia dependiendo del tipo de material y del uso que se le vaya a dar.

Los metales son generalmente los elegidos para su uso en implantes, debido a su capacidad para soportar cargas, puesto su elevada resistencia a la fractura. Son elementos dúctiles con un alto módulo y límite elástico.

La elasticidad se puede definir como la capacidad que presenta un material para recuperar su forma original cuando cesa el esfuerzo que había producido la deformación. En el magnesio, el módulo de Young, o módulo de elasticidad, es de 45,10 GPa, mientras que el del hueso se encuentra entre 17 y 22 GPa. Aunque estos valores difieren, de entre los materiales metálicos empleados en la biomedicina, es el que tiene valores más próximos.

En la figura 2, se observa la comparación del comportamiento de los módulos de elasticidad de diferentes elementos químicos en función de la temperatura. Tal y como se puede ver, el magnesio es el que presenta un módulo de elasticidad más bajo. Además, la variación de este módulo en base al cambio de la temperatura sólo se da, de forma mínima, a temperaturas muy elevadas que el cuerpo humano no alcanza de forma natural.

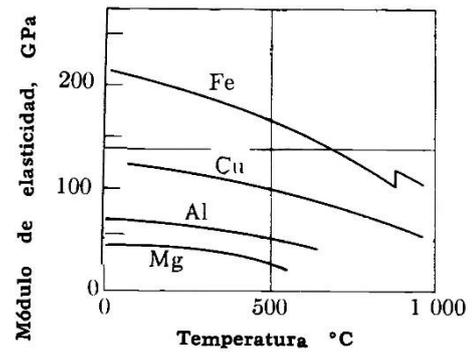


Figura 2, variación de los módulos de elasticidad de diferentes metales en función de la temperatura. [9]

Este bajo módulo de elasticidad hace que sea capaz de absorber energía de forma elástica. De este modo, es un material altamente resistente al rayado y con elevada capacidad de amortiguamiento. De la misma forma, presenta elevada resistencia a la fatiga, con lo que es de gran utilidad en aquellas aplicaciones que impliquen sucesivos ciclos de tensiones relativamente bajas.

Por otra parte, el magnesio es muy biocompatible. Los materiales biocompatibles son aquellos creados con el objetivo de o bien reemplazar una parte de un organismo humano o bien desempeñar su papel en contacto directo con un tejido vivo de forma segura. Están diseñados con la finalidad de proveer temporalmente un soporte al organismo humano y, con el paso del tiempo, ir degradándose poco a poco. Es por esto por lo que deben ser, entre otros, resistentes a la corrosión, de modo que este proceso ocurra de forma sincronizada con las necesidades del cuerpo humano. La rápida corrosión del magnesio hace que se degrade antes de que el dispositivo biomédico haya completado su función.

4.3.1. Corrosión

La principal ventaja, y al mismo tiempo inconveniente, que presenta el magnesio, es su velocidad de corrosión. Esto se debe a ser un metal altamente reactivo. El magnesio se ve mínimamente afectado por la presencia de oxígeno en medios acuosos. Sin embargo, la existencia de oxígeno en el aire es un factor muy relevante para la corrosión atmosférica del Mg. [10]

La corrosión [11] es un fenómeno basado en reacciones químicas de oxidación-reducción que modifican las propiedades de un material. Para que se produzca la

corrosión, se necesita una zona cátodica y una zona anódica, un electrolito que actúe de medio conductor y una conexión eléctrica entre ambos electrodos.

La oxidación y corrosión se dan simultáneamente. En el ánodo, se produce la oxidación (reacción química en la que el oxígeno se combina con determinadas sustancias formando óxidos y produciéndose una pérdida de electrones en el material), mientras que en el cátodo se da la reducción (se da una ganancia de electrones por parte de los átomos). La corrosión tiene lugar por la tendencia de los materiales a buscar el estado químico más estable, correspondiente a aquel que tiene menor energía interna.

En el momento de la reacción, se da una cesión de electrones al sistema por parte del ánodo, incrementando así su número de oxidación. Además, se producen cationes que se disuelven en el medio. Es el ánodo el elemento que se corroe. Por otro lado, los electrones desprendidos del ánodo son absorbidos por los aniones del cátodo, disminuyendo su número de oxidación.

4.3.1.1. Tipos de corrosión

Aunque el mecanismo que origina la corrosión sigue la misma reacción química, existen varias formas en las que esta se puede manifestar [12] (Figura 3):

- Corrosión generalizada: el metal se encuentra completamente afectado por la corrosión, prácticamente en su totalidad. Se observa un deterioro homogéneo de la superficie. Es el tipo más común en los metales y sus aleaciones a excepción del acero.

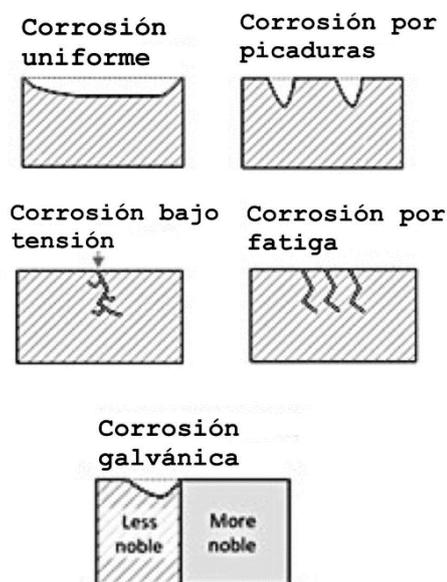


Figura 3, principales tipos de corrosión.[13]

- Corrosión por picaduras o *pitting*: es un tipo de corrosión localizada (se presenta en regiones determinadas del material, dependiendo de las condiciones del entorno y de las características del elemento). Se producen pequeñas fisuras en la superficie, pudiendo llegar a perforar el material.

La corrosión resulta de la ruptura de la película de óxido que recubre el material.

- Corrosión por fisuras o grietas: se trata de otro tipo de corrosión localizada. Las fisuras son zonas estrechas donde hay una concentración de oxígeno inferior, que aumenta la exposición del metal con el electrolito. Estos lugares actúan como ánodo produciendo la corrosión.
- Corrosión galvánica: es también un tipo de corrosión localizada que se produce por el contacto entre dos materiales diferentes cuya diferencia de potencial es muy significativa. Así, la capa pasiva se descompone. Es el material cuyo potencial es inferior el que se corroe.
- Corrosión bajo tensión: es un nuevo tipo de corrosión localizada, donde existen fracturas en la estructura del material. Se producen fisuras con forma agrietada que, de modo similar a la corrosión por fisuras, hace que el material quede expuesto y por ende se corra. Las ramificaciones aumentan de tamaño cuando se aplican sobre ellas esfuerzos.

4.3.1.2. Corrosión en el magnesio

A diferencia de otros tipos de metales, el magnesio presenta un comportamiento anódico, siendo este el responsable de la resistencia a la corrosión. Normalmente, es necesario crear un recubrimiento para el material metálico de modo que se le otorgue esta característica. En la superficie del magnesio, se forma de forma autónoma una capa de óxido de magnesio (MgO) o bien hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$). Se puede formar tanto una única capa de ambos compuestos mezclados o una bicapa de cada uno de estos compuestos de forma individual.

La rápida corrosión del magnesio se debe a dos factores fundamentales. Por un lado, en su superficie se forman películas de óxido no homogéneas ni protectoras. Por otro lado, la presencia de impurezas en el magnesio produce corrosión galvánica (Apartado 4.3.1.1). Sin embargo, los mecanismos de corrosión que actúan en el magnesio no se saben con exactitud. Es conocido que existen diversos factores que varían la respuesta del magnesio a la corrosión.

Por una parte, existen factores metalúrgicos. La existencia de impurezas, principalmente de hierro, níquel y cobre, favorece la aparición de procesos de

micro-corrosión. Si bien es cierto que existe cierta tolerancia a la presencia de impurezas, hay un límite por encima del cual la velocidad de corrosión se dispara. Asimismo, los cambios de fases pueden acelerar o ralentizar la corrosión. Estas variaciones en la fase influyen también en el tamaño de grano. Cabe destacar que, aquellas fases con microestructura fina pueden frenar la corrosión. Generalmente, la adición de aleantes al magnesio acelera la corrosión.

Por otra parte, se aprecia gran influencia del medio en el que se encuentra el magnesio. El pH, la temperatura o la humedad relativa son muy determinantes. Cuando el magnesio se encuentra rodeado por una atmósfera húmeda, se recubre de hidróxido de magnesio que lo protege.

En cuanto a la temperatura, la corrosión aumenta con la temperatura.

Debido a su elevada velocidad de corrosión, son muchos los ensayos y trabajos destinados a la investigación de diferentes posibilidades que permitan ralentizar el proceso de corrosión al mismo tiempo que evitar modificaciones en el magnesio.

4.3.2. Aleantes más comunes del magnesio

Se denomina aleación a la mezcla de dos o más elementos de forma homogénea, es decir, sin posibilidad de distinción individual de los elementos originales. En una aleación, al menos uno de los elementos involucrados es un metal. Las aleaciones se crean a fin de mejorar las propiedades de los materiales que se mezclan.

Las aleaciones de magnesio se designan de acuerdo con el reglamento ASTM (*American Society for Testing Materials*) [14]. Este código se divide en cuatro partes. La primera parte representa los dos elementos principales de la aleación, codificados con dos letras que representan los dos elementos ordenados de forma decreciente con el porcentaje en la aleación. Este código de letras no se corresponde con la nomenclatura de la tabla periódica, sino con uno establecido por la norma. La segunda parte, indica cuál es la cantidad de los dos elementos principales en la aleación, siendo dos números que se corresponden con los porcentajes redondeados. Cabe destacar que los aleantes no superan el 9% de contenido. La tercera parte, hace una diferencia entre las aleaciones diferentes con iguales porcentajes de los elementos principales de la aleación, tratándose de una

letra en función del orden de normalización de las composiciones. La cuarta y última parte indica la forma de fabricación o tratamiento, siendo una letra seguida de uno o dos números. Así pues, por ejemplo, la aleación AZ91D tiene como aleantes principales el aluminio y el zinc con contenidos entorno al 9,5% y al 0,9% respectivamente.

Aunque el magnesio por sí mismo presenta propiedades relativamente buenas, aleado con ciertos materiales tiene propiedades mejores (Figura 4). Uno de los principales inconvenientes del magnesio es que la red hexagonal compacta hace que sea difícil la deformación plástica.

Designación ASTM	Composición Química Nominal	Propiedades de la aleación
AZ91	Al: 9.5, Zn: 0.5, Mn:0.3	Aleación de propósito general
AM50	Al: 5, Mn: 0.3	Apropiada para colado a alta presión
AS41	Al: 4, Zn: 0.3, Si: 1	Buenas propiedades de termofluencia a 150 °C
EZ33	Zn: 2.7, Zr: 0.7, RE: 3.2	Buena colabilidad, soldable, resistente a termofluencia a 250 °C
HK31	Zr: 0.7, Th: 3.2	Buena colabilidad, soldable, resistente a termofluencia a 350 °C
HZ32	Zn: 2.2, Zr: 0.7, Th: 3.2	Similar a HK31
QE22	Zr: 0.7, RE: 2.5, Ag: 2.5	Soldable, alta resistencia a la tensión a 250 °C
QH21	Zr: 0.7, RE: 1, Ag: 2.5, Th: 1	Soldable, alta resistencia a la tensión a 300 °C
WE54	Zr: 0.5, RE: 3.25, Y: 5.1	Alta resistencia mecánica a alta temperatura, buena resistencia a la corrosión, soldable
ZK51	Zn: 4.5, Zr: 0.7	Buena resistencia mecánica a temperatura ambiente y ductilidad.
ZE41	Zn: 4.2, Zr: 0.7, RE: 1.3	Buena resistencia mecánica a temperatura ambiente y colabilidad mejorada.
ZC63	Zn: 6, Mn: 0.5, Cu: 3	Buena resistencia mecánica a alta temperatura y soldable.

Figura 4, propiedades fundamentales de las aleaciones de magnesio más comunes [15]

Los aleantes más comúnmente empleados son el aluminio, el zinc y el manganeso:

➤ Aleaciones de magnesio y aluminio (Mg-Al).

El aluminio es un metal que, de manera individual, es blando y, por ende, fácilmente deformable. Se trata del aleante principal del magnesio, al ser aquel metal que muestra mejores propiedades.

El aluminio presenta una solubilidad muy alta dentro del magnesio, entorno al 12,7%. Cuando se combina magnesio con aluminio, la resistencia a la deformación se ve altamente incrementada, al igual que la dureza. Esto es debido al refinamiento de grano. Además, se crea una aleación con una elevada capacidad para soportar impactos. Cuanto mayor sea la cantidad de aluminio, mayor será la resistencia a la corrosión. Normalmente, las aleaciones presentan un contenido de aluminio entorno al 6% en peso.

Esta aleación se emplea principalmente en la industria automóvil. (Figura 5)

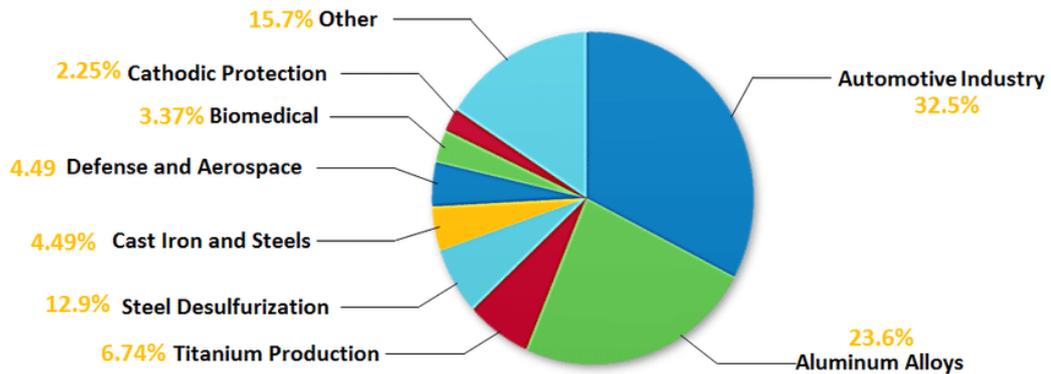


Figura 5, campos de uso de las aleaciones de magnesio [16].

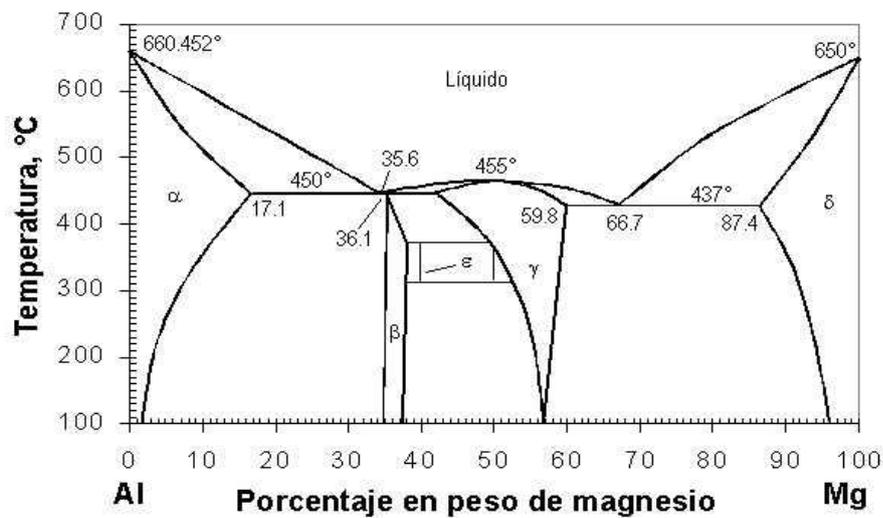


Figura 6, diagrama de fases aluminio-magnesio [17]

En la figura 6, se observa el diagrama de fases del aluminio-magnesio. Cuando el magnesio se presenta en su fase alfa (α), la capacidad de disolución que este tiene del aluminio es muy escasa, con lo que la parte excedente de aluminio estará presente en la forma intermedia. Hasta el 17,1% de magnesio, la solidificación se da del magnesio en el aluminio. Al producirse un descenso de temperatura, disminuye velozmente la solubilidad sólida y se separa la fase beta (β).

➤ Aleaciones de magnesio y zinc (Mg-Zn).

El zinc es un elemento esencial en el cuerpo humano, con lo que no presenta un efecto nocivo para el organismo. De forma similar al aluminio, es uno de los aleantes más comúnmente empleados.

En cuanto a las modificaciones estructurales, Zhang *et al.* [18] investigaron cómo afecta la presencia de zinc a la microestructura. Por un lado, se vio que al

aumentar el contenido de zinc más de un 4% del peso de la aleación, la estructura se transformaba en partículas de tamaño cada vez menor. Conforme el contenido de zinc aumentaba más de ese 4%, se daba la aparición de eutécticos lamelares³ gruesos.

En lo respectivo a las propiedades mecánicas, se vio mejorado el límite elástico alcanzando valores de 58,1 MPa y la elongación se vio aumentada en un 15,8%. Cabe destacar que, al sobrepasar el 4% de contenido de zinc, las propiedades mecánicas volvían a empeorar.

Esta aleación es principalmente empleada para los procesos de fundición a presión, al tratarse de metales ligeros.

➤ Aleaciones de magnesio y manganeso (Mg-Mn):

La adición de manganeso al magnesio tiene varios efectos positivos. Se mejora la resistencia a la corrosión, la capacidad de amortiguación y el comportamiento de fluencia que presenta. Igualmente, se ve mejorada la resistencia a la tracción, a pesar de verse aumentado el límite elástico.

Una característica relevante de esta aleación es la posibilidad de disminuir las impurezas debido a los procesos de precipitación.

El manganeso presenta una solubilidad reducida al entrar en contacto con el magnesio. Es este factor el que limita la cantidad del aleante que se puede añadir. Este valor no excede el 1,5% en peso.

Esta aleación, aunque presenta aspectos mejorados, no es la más empleada debido a su escasa ductilidad y su baja fuerza a temperatura ambiente. Esto se atribuye a su fuerte textura basal y a la microestructura gruesa.

4.4. Aplicaciones biomédicas del magnesio

Si bien es cierto que el magnesio se emplea principalmente en la industria automotora [19], su uso en el área biomédica, aunque es escaso, se está viendo incrementado. La

³ Eutéctico lamelar: se denomina eutéctico a aquella mezcla de múltiples componentes cuyo punto de fusión mínimo se encuentra por debajo del que poseen cada uno de los elementos de manera individual. Lamelar es la característica de aquellos elementos compuestos por láminas.

cualidad de biocompatibilidad que presenta el magnesio hace que tenga múltiples usos en la industria médica.

Una de las aplicaciones en desarrollo con mayor interés en la actualidad es para la fabricación de stents coronarios [20]. Se trata de pequeños dispositivos que permiten la apertura de vasos sanguíneos ocluidos para posibilitar la irrigación correcta de la sangre. Aunque es posible crear los stents de diversos metales y polímeros, se ha visto que el uso de magnesio reduce la aparición de trombosis definitiva. Además, no se han observado variaciones significativas en el diámetro del stent debido a la resistencia radial que ofrece el metal. Sin embargo, el uso del magnesio para estos stents no está consolidado. Los resultados que ofrecen son muy prometedores, pues, a diferencia de las aleaciones típicamente utilizadas para la creación de estos dispositivos (cromo-cobalto, níquel-titanio o aceros inoxidable, entre otros), no causa reestenosis, es decir, evita el desarrollo nuevamente de la obstrucción original. En cambio, la cuestión de su alta reactividad es un aspecto que no permite la consolidación de su uso.

El magnesio se emplea también para implantes dentales, en odontología [21]. Al aplicar magnesio en las técnicas de implantología, se promueve la regeneración ósea. El magnesio participa en la generación de calcio y de fosfato que se asemejan a la estructura ósea. La aplicación de una pequeña cantidad de magnesio es suficiente para observar los resultados. Esta utilidad se encuentra aún en desarrollo, pues queda por determinar la cantidad exacta del metal.

Otra aplicación de este metal es en la fabricación de cables metálicos empleados en dispositivos médicos [22]. Aleado con ciertos elementos, adopta gran plasticidad a temperatura ambiente, a la vez que se adapta a los requerimientos de fuerza y resistencia a la fatiga, evitando fracturas. Estas guías se usan principalmente en la colocación de stents.

Se debe tener presente la necesidad de tratar siempre el magnesio, sea para su uso industrial o médico. Es de especial interés el tratamiento mediante el uso de la oxidación electrolítica por plasma (PEO) [23] cuando el magnesio se usa con aplicaciones ortopédicas, otro uso recurrente.

La oxidación electrolítica por plasma es una técnica que, mediante el uso de voltajes elevados, genera un plasma que crea una capa de densidad y dureza altos en la

intercara metal-electrolito. Se caracteriza por crear recubrimientos que protegen especialmente frente a la corrosión y al desgaste, además de ser un método que carece de problemas medioambientales. Además, cuando se aplica la técnica PEO en lugares en contacto con los fluidos internos corporales, se crea apatita, un mineral posible de obtener por vía química, que mejora la bioactividad. Este tipo de técnicas de creación de recubrimientos, al igual que la estudiada en este trabajo, son los que han mostrado resultados más beneficiosos.

Citotoxicidad

El magnesio es un material muy biocompatible. Sin embargo y, tal y como se viene comentando, se corroe con rapidez. Resultado de este proceso, de la reacción catódica, se originan burbujas de hidrógeno [12] que tienen un efecto tóxico dentro del organismo en cuestión. También se liberan iones de magnesio. Sin embargo, estos se eliminan de forma rápida mediante los riñones.

Es posible que, aquellos compuestos que presenten magnesita o dolomita puedan provocar irritaciones en el aparato respiratorio. Esto ocurre al igual que con la inhalación de otros tipos de metales. Se han estudiado casos de trastornos digestivos en empleados de fábricas de magnesio. [15]

Pese a lo previamente mencionado, se puede determinar que el magnesio no es un material tóxico para el organismo. Aunque se encuentre en exceso, su eliminación por vía urinaria es sencilla y rápida.

4.5. Historia del uso del magnesio para aplicaciones biomédicas

El uso de materiales para mejorar la calidad de vida de los seres humanos tiene su inicio en la prehistoria. Ya entonces, los seres humanos empleaban materiales naturales como herramientas para desempeñar sus labores diarias.

En el campo de la medicina, el uso de materiales no biológicos se remonta al antiguo Egipto, a Roma y a Grecia, donde se usaban estos materiales para curar heridas. En Europa, ya en el siglo XVI, se empleaba oro y plata como implantes dentales. Sin embargo, no fue hasta el siglo XIX que el uso de materiales en el campo médico tuvo gran repercusión.

Primeramente, se empleaban implantes metálicos para reparaciones de esqueleto, viendo sus beneficios. Conforme la historia evolucionaba, se fue experimentando con

mezclas de diferentes compuestos, aleando metales, polímeros y cerámicas puros con otros elementos. El empleo de aceros inoxidable permitió la primera cirugía de rodilla.

No fue hasta el siglo XX que el empleo de metales se fue extendiendo, descubriéndose las ventajas en cuanto a biocompatibilidad se refiere de sus aleaciones. Sin embargo, este desarrollo se vio muy afectado por el desconocimiento, que implicaba grandes complicaciones. El primer trabajo acerca de la tolerancia de los implantes metálicos data de 1829. [25]

En 1780, Sir Humphrey Davy [25] descubrió el magnesio como elemento químico. Sin embargo, el uso del magnesio en aplicaciones médicas tuvo lugar más adelante, en 1907, cuando Alain Lambotte lo empleó para prótesis ortopédicas. En este caso, debido a la combinación de diferentes metales, el implante fue rápidamente corroído, produciendo su fallo. Previamente, ya se había observado la similitud del magnesio con el hueso humano en cuanto a propiedades mecánicas.

Tras observarse las ventajas que el magnesio por sí solo había presentado, se continuó estudiando su uso, primero en roedores. Se observó que, para su completa degradación en el medio interno, se requerían de entre 7 y 10 meses. También, se pudo observar las ventajas en cuanto a osteointegración se refiere. [26]

Los ensayos avanzaron rápidamente y, en 1913, Ernest Hey Groves estudió el comportamiento del magnesio en prótesis intramedulares. De nuevo, el tiempo de degradación obtenido era excesivamente pequeño, sin llegar a alcanzarse la consolidación ósea del elemento implantado.

Durante varios años, el estudio del magnesio como material para implantes fue pausado, puesto que no se conseguían los resultados esperados. Además, se observó la formación de burbujas de gas en la superficie debidas a la corrosión. Se pensó que estas burbujas eran las responsables de los procesos de inflamación que se generaban.

Los investigadores no abandonaron el estudio del magnesio como material de implante. Los ensayos se hacían principalmente con magnesio puro. Los dispositivos creados se implantaban en animales y, cuando se obtenían resultados aceptables, se estudiaba su uso en humanos.

Hoy en día, el magnesio como material para implantes médicos continúa siendo estudiado, pues no se tiene un proceso determinado para su utilización. En función del órgano o parte del cuerpo de destino, es necesario adaptar el magnesio de una u otra forma, aleándolo con diferentes metales y someténdolo a diferentes procesos de recubrimiento.

5. TÉCNICA SOL-GEL

Existen múltiples técnicas posibles para el desarrollo de recubrimientos destinados a proteger los dispositivos implantados en el cuerpo humano.

Generalmente, en aplicaciones biomédicas, se crean entornos corrosivos debidas a la exposición y contacto de los biomateriales con los fluidos internos del organismo. A fin de reducir esta corrosión, que implica una degradación temprana, se ha buscado la creación de diferentes tipos de películas delgadas protectoras para los materiales. En este ámbito, la técnica de sol-gel [28] ha demostrado muy buenos resultados.

Un factor fundamental para la aplicación de la técnica sol-gel es la posibilidad de realizar el proceso a bajas temperaturas. La técnica sol-gel es una de las más extendidas en el campo de la biomedicina, debido a la homogeneidad de los resultados, el ahorro energético de proceso y las diversas alternativas que presenta.

5.1. Conceptos básicos de la técnica sol-gel

Los procesos sol-gel son aquellos en los que se da una transición de una fase líquida (sol) hasta una fase sólida (gel), partiendo de precursores.

Se basan en la creación de redes poliméricas inorgánicas conformadas por óxidos metálicos mediante los procesos de hidrólisis y condensación. Estos son los encargados de la transición desde el sol hasta el gel.

Tal y como su nombre indica, los procesos sol-gel requieren de dos componentes esenciales: el sol y el gel. Por un lado, se denomina sol a aquellas partículas sólidas suspendas en un líquido. El sol suele estar formado por agua o una mezcla de agua con ciertos elementos químicos. Por otro lado, se denomina gel a una red tridimensional con poros interconectada que se puede expandir o comprimir, en función de los límites establecidos por el medio que la contiene.

El gel sufre el denominado proceso “gelación”, en el cual este aumenta su rigidez a consecuencia de la formación de grandes cadenas poliméricas o clústeres. Es el proceso de cambio de fase, de líquido a una fase sólida.

La transición entre estado líquido y gel puede darse da varios modos. Se puede dar de forma rápida por el proceso de gelación o, en caso contrario, puede darse de forma lenta, permitiéndose la formación de un estado intermedio, el precipitado gelatinoso.

En términos generales, el proceso sol-gel se inicia mediante la hidrólisis de los precursores. A continuación, se condensan para formar las primeras estructuras poliméricas que constituyen el sol. Finalmente, se da la gelación que produce estructuras o clústeres de mayor tamaño.

5.1.1. Precursores

En el proceso sol-gel, son fundamentales los precursores. Se trata de sustancias indispensables en la creación de otras posteriores mediante una reacción química. Suponen la primera fase del proceso, al mismo tiempo que actúan como sustrato de etapas posteriores. Los precursores más empleados en las reacciones sol-gel son alcóxidos (ROM). Se trata de compuestos formados por un grupo alquilo (R), un átomo de oxígeno (O) y un ion metálico (M) o cualquier otro tipo de catión.

Su elección es esencial, pues de ellos depende la totalidad del proceso. Para la correcta selección del precursor, un factor importante para tener en cuenta es el número de instauración, la resta entre el número de coordinación que presenta un catión y su estado de oxidación.

También, se ha observado que la longitud de la cadena del grupo alquilo es muy influyente en la reacción: cuando las cadenas presentan elevada longitud, la velocidad de la hidrólisis disminuye. Esto se debe al efecto estérico.⁴

Por otro lado, en función del precursor escogido, la velocidad de la reacción varía. Si la reacción se da a alta velocidad, se debe controlar porque es posible que el resultado no sea homogéneo y uniforme.

Existen dos tipos de precursores:

⁴ Efecto estérico: es un efecto descrito en la química orgánica causado por la influencia del volumen de un grupo funcional de una molécula en el curso de una reacción química en la conformación o en las interacciones intermoleculares de una molécula. [29]

1. Precursores orgánicos: son los que se emplean en mayor medida. Es a este grupo al que pertenecen los alcóxidos metálicos. Estos presentan un elevado grado de reactividad.
2. Precursores inorgánicos: pertenecen a este grupo las sales metálicas los silicatos o los aluminatos, entre otros.

Los precursores más empleados son los de silicio, pues presentan una elevada velocidad en la reacción química. De este modo, es posible variar los parámetros de la reacción durante el proceso. De entre los precursores de silicio, destaca el tetraetil ortosilicato (TEOS) y el tetrametil ortosilicato (TMOS).

5.2. Etapas del proceso

Hidrólisis

La primera reacción que tiene lugar en el proceso sol-gel es la hidrólisis. Durante este proceso, se añaden moléculas de agua al alcóxido metálico. Los cationes del metal se disuelven en el agua, con lo que se da un aumento de la carga parcial del hidrógeno. De este modo, la solución de agua adquiere un carácter ácido, a la vez que libera un protón de H⁺.

En la reacción que tiene lugar se da lo siguiente:



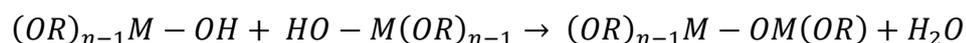
Los hidroxilos se unen con el átomo metálico, con lo que se produce un desplazamiento de las uniones alcoxilo.

La presencia de disolventes permite que la hidrólisis se dé de forma rápida y homogénea. Otro elemento muy influyente es el catalizador. Se trata de sustancias que no se consumen ni modifican durante el proceso pero que producen cambios en la velocidad de una reacción química. Pueden ser positivos, al acelerar la velocidad de una reacción o, por el contrario, negativos, cuando disminuyen la velocidad. Son, por tanto, determinantes en la velocidad de la reacción, tanto de la hidrólisis como de la condensación.

Condensación

La condensación se da inmediatamente posterior a la hidrólisis, o más bien conforme esta está teniendo lugar. Al mismo tiempo que los hidroxilos se forman, reaccionan con otros grupos y se forman polímeros y oligómeros ramificados.

La reacción que se da en el proceso de condensación viene descrita por:



La reacción se da entre dos moléculas parcialmente hidrolizadas. Como resultado de ella, se libera una molécula de agua o de alcohol y se produce la formación de puentes bien de oxígeno o de un hidróxido. De este modo, se crean polímeros de longitud cada vez mayor.

5.3. Influencia del pH

Otro de los elementos que ejercen gran influencia en el proceso es el pH del medio. Tanto la hidrólisis como la condensación se llevan a cabo mediante sustitución nucleofílica catalizada por una base o un ácido.

Cuando el proceso es catalizado por un ácido, con pH inferior a 7, se produce una carga positiva sobre el oxígeno debido a que los hidrogeniones del solvente se ven atraídos por los electrones libres de los átomos de oxígeno del alcóxido de silicio. Esta interacción produce que el silicio muestre mayor susceptión a la hidrólisis. En términos generales, aquellos alcóxidos que no hayan reaccionado se hidrolizan más velozmente que los parcialmente hidrolizados o los condensados.

En este caso, la hidrólisis es más rápida que la condensación, fomentándose la formación de redes poliméricas poco ramificadas.

En caso contrario, cuando el proceso es catalizado por un básico, con pH superior a 7, la reacción de sol-gel se da mediante un proceso concertado. Esto es, en un único paso ocurre la totalidad del proceso, tanto la rotura como la formación de enlaces.

En este caso, la estructura resultante presenta una gran ramificación por la rapidez de la condensación en comparación con la hidrólisis.

5.4. Formas de aplicación de los recubrimientos sol-gel

Los recubrimientos creados por vía sol-gel se pueden aplicar en las superficies de muy diversas formas.

5.4.1. Micro-extracción en fase sólida (MEFS)

La micro-extracción en fase sólida [30] es una técnica rápida y versátil.

El punto clave de la extracción en fase sólida reside en la diferencia de afinidad que presenta una matriz por la fase sólida o líquida de una muestra. Cuando se pone en contacto la matriz con la sustancia de estudio, unos elementos quedan pegados a la matriz mientras que otros pasan a través de ella sin sufrir alteraciones.

Esta técnica incluye muchas ventajas con respecto a otro tipo de métodos, como puede ser la velocidad, simplicidad y la facilidad de preparación. Sin embargo, existen ciertas lagunas que impiden su completa asentación como técnica principal. El uso de la técnica de sol-gel permite solucionar estos problemas, pues es capaz de facilitar la incorporación de componentes orgánicos a estructuras poliméricas inorgánicas. La estructura porosa del sol-gel ofrece un alto área superficial, permitiéndose alteraciones del recubrimiento que ofrecen diversas características.

El procedimiento consta de dos etapas:

1. Absorción/adsorción: la fibra se pone en contacto con la muestra, controlando el tiempo y la temperatura, las condiciones de pH o el volumen de la muestra. Entonces, los analitos migran desde la disolución hasta la fibra, hasta que se produce el equilibrio entre ambos.
2. Desorción: esta etapa depende fundamentalmente del tipo de desorción utilizada, sea térmica o mediante un solvente orgánico. La primera técnica depende de la temperatura y del tiempo, mientras que la segunda depende del tipo de solvente y del volumen del mismo. En esta etapa del proceso, los analitos que habían sido capturados por la fibra se retiran. Es posible que se realice esta etapa de forma térmica o mediante la adición de un disolvente.

Para la aplicación de la micro-extracción en fase sólida mediante la técnica de sol-gel, el recubrimiento se crea en la superficie de una fibra de sílice previamente fundida. Se introduce en una solución con un precursor alcóxido, un polímero sol-gel y un reactivo.

Es posible llevar a cabo la técnica de dos formas diferentes (Figura 7). La forma más común es la inmersión directa de la muestra en la matriz. En caso de tratarse de analitos volátiles que se pretenden sumergir en muestras líquidas o sólidas, se lleva a cabo en espacio de cabeza o headspace.

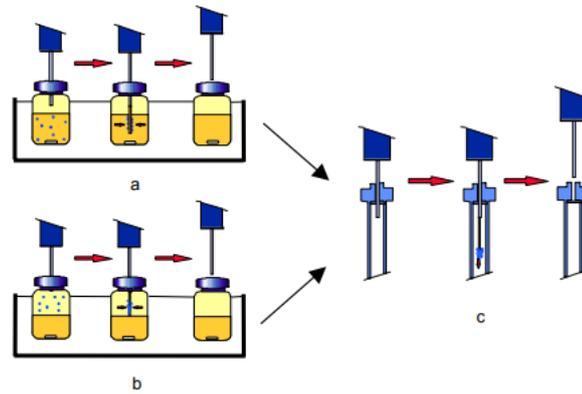


Figura 7, modalidades de aplicación de la MEFS: (a) inmersión directa y (b) headspace. [31]

5.4.2. Pulverizado

El pulverizado o *spray coating* es una técnica consistente en la deposición de partículas en forma de polvo sobre una superficie mediante:

- Aire a presión: es la forma más común de aplicar el pulverizado. El aire comprimido transforma el fluido en una niebla fina que se pulveriza sobre la superficie. El recubrimiento se divide y se ralentiza momentáneamente debido a la resistencia del aire y, antes de alcanzar el objetivo, se transforma en la niebla. En este caso se produce una pérdida de material considerable.
- El uso de ultrasonidos: la vibración generada por las ondas ultrasónicas produce el esparcimiento del fluido sobre la superficie. Cuando la salida del ultrasonido supera la tensión superficial, el fluido precipita formando una niebla. Este tipo de recubrimientos permite crear capas finas y homogéneas, además de tener un desperdicio de material bajo.

- Forma electroestática: el fluido se carga con electricidad estática mediante la aplicación de un alto voltaje. Posteriormente, se transforma en un polvo fino. Este se ve atraído hacia la superficie. Estos recubrimientos se caracterizan por la ausencia de irregularidades.

El uso del pulverizado en la aplicación de los recubrimientos sol-gel ofrece múltiples ventajas en comparación con la técnica de inmersión-extracción, tales como un aumento en la velocidad del proceso de hasta 10 veces, un menor desperdicio de material o la posibilidad de implementarlo en aquellos materiales con corta vida útil. Sin embargo, el coste técnico y de material, además de la complejidad del procedimiento, es mucho mayor.

6. GELES E HIDROGELES. ELEMENTOS QUE LOS CARACTERIZAN

Los geles empleados en los recubrimientos sol-gel son sistemas obtenidos a partir de polímeros. Se trata de sistemas coloidales, esto es, compuestos por dos o más fases siendo una por lo menos líquida y otra dispersa. En este caso, la fase continua es sólida y la dispersa es líquida.

6.1. Composición y creación de los geles. Tipos de geles

Los geles son redes de polímeros entrecruzados entre sí que pueden absorber el disolvente debido a la acción de fuerzas de ósmosis, capilaridad o interacciones moleculares entre el polímero y el disolvente. Por un lado, la ósmosis es un movimiento de cualquier disolvente a través de una membrana semipermeable. Por su parte, la capilaridad es la capacidad de un movimiento que incita la subida de una columna de agua dentro de un tubo estrecho por la acción de la tensión superficial en las paredes de este.

Según las uniones que formen los polímeros que constituyen los geles, estos se pueden clasificar en:

1. Geles físicos: son aquellos en los que los polímeros se disponen en una red tridimensional donde las uniones no son totalmente estables. Las uniones se relacionan con la creación y separación del enlace. Así pues, se trata de enlaces débiles, como pueden ser enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van Der Waals.

2. Geles químicos: en este caso, los enlaces son de naturaleza fuerte, covalentes. Si se rompe, se degenera el gel. (Figura 8)

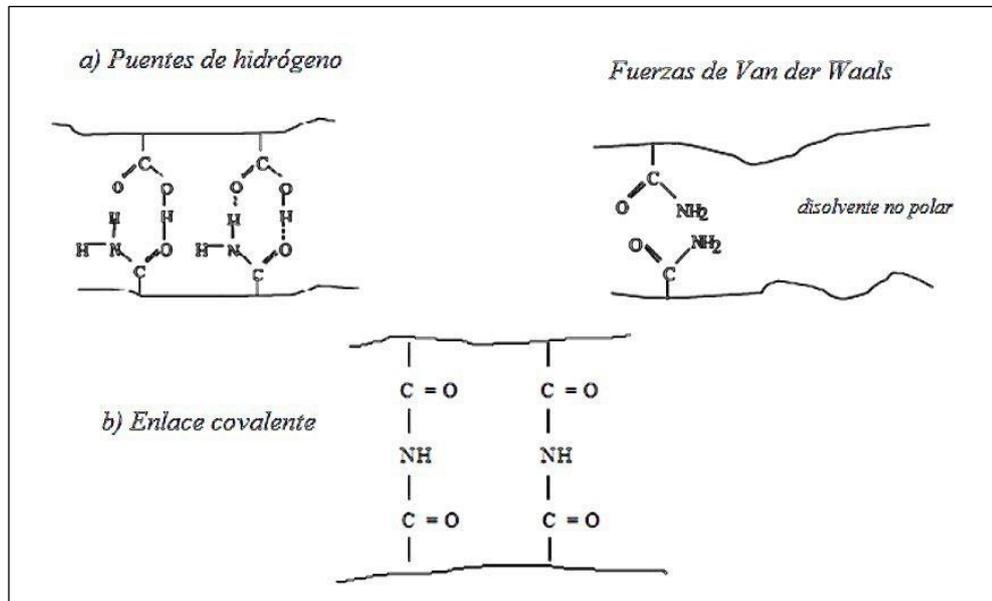


Figura 8, comparación de los enlaces de a) geles físicos y b) geles químicos [32]

Para la creación de un gel, se debe diluir la red tridimensional en un fluido. Este fluido debe presentar buena capacidad para disolver las moléculas que componen la red. El estado gel podría considerarse como el intermedio entre un estado líquido y un estado sólido. Los polímeros se reticularon para formar la red característica.

6.2. Características de los geles.

Los geles presentan propiedades muy características, debido a su composición.

La consistencia suele ser semisólida, aunque puede llegar a ser sólida. Sin embargo, cuando se agitan, adquieren una estructura con mayor fluidez. Por el contrario, cuando permanecen en reposo un tiempo prolongado, recobran su estructura inicial gelificada. Esta variación en la viscosidad se conoce como tixotropía.

Aunque esto depende del polímero seleccionado, suelen ser transparentes. Del mismo modo, en función del polímero de elección, son estables en rangos muy acotados de pH. Es por esto por lo que la elección del polímero es un factor fundamental.

Son materiales elásticos, de modo que pueden retornar fácilmente a su estado inicial una vez ha cesado la fuerza que origina la deformación. Asimismo, se caracterizan por una buena extensibilidad. Esta característica es la que les permite formar películas.

Una característica particular de estos elementos es su capacidad para hincharse. Cuando se encuentran en presencia de agua, aumentan su volumen, pero manteniendo su forma original. Cuando están deshidratados, se denominan xerogel. Cuanto más entrecruzados estén los polímeros que forman el hidrogel, se hincharán menos que aquellos que no lo están.

Es posible, aparte de la introducción de un líquido, la inserción de un gas en el gel. De esta forma, se obtiene un aerogel. Su principal diferencia es que presenta una densidad muy baja, entorno a los 3 mg/cm^3 , y una porosidad superior a la del gel creado con líquidos. (Figura 9).

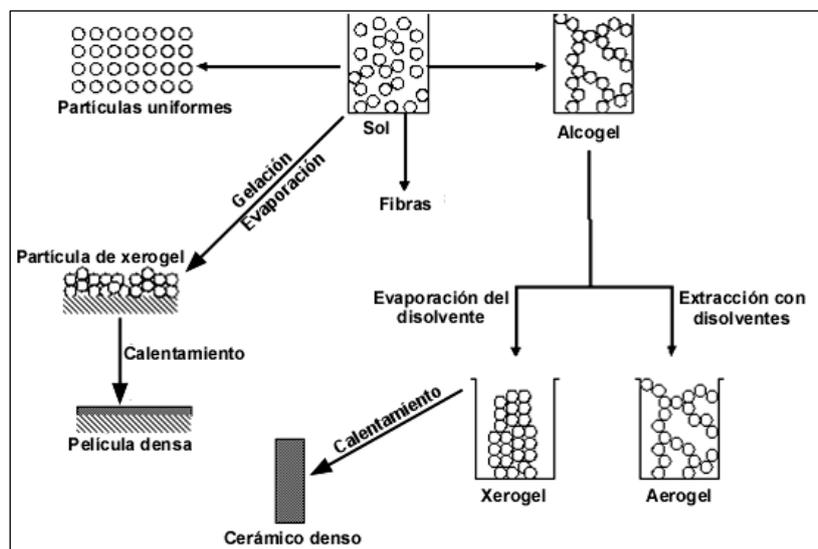


Figura 9, posibilidades de sol-gel en función de las sustancias introducidas para su creación. [33]

6.3. Hidrogeles

Otro tipo de geles, al que es de especial interés prestarles atención, son los hidrogeles [34]. Del mismo modo que los geles, están formados por polímeros y presentan una capacidad de absorción muy elevada, sin disolverse en los líquidos, pues su contenido de agua puede llegar a ser próximo al 99,99% [35]. Es por esto por lo que su nivel de flexibilidad es muy elevado, haciéndolos útiles en múltiples aplicaciones.

Presentan una consistencia altamente elástica, dependiente del monómero de partida que los forma [36]. Al igual que los geles, son blandos, elásticos y se hinchan en presencia de agua. En estos elementos, se ha observado que, en presencia de pequeñas variaciones del pH del medio, los grados de hinchamiento son muy elevados (Figura 10). Del mismo modo, las variaciones de temperatura

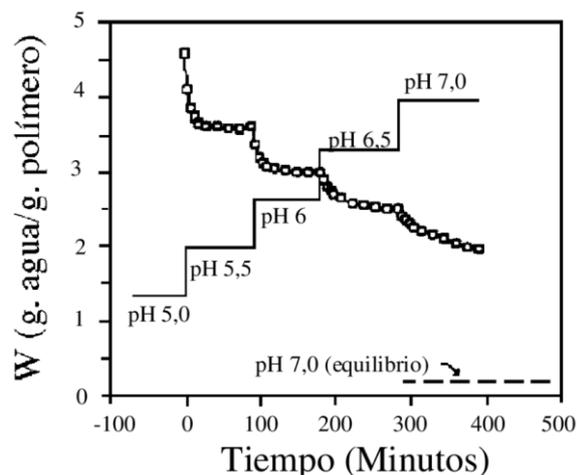


Figura 10, variación del hinchamiento de los hidrogeles en función de los cambios del pH. [37]

condicionan su hinchamiento: a bajas temperaturas presentan buena capacidad de hincharse en el agua, mientras que cuando la temperatura es elevada, esta capacidad disminuye.

Para su creación, se da una reacción de copolimerización y entrecruzamiento, donde se ven involucrados uno o más monómeros simples junto con monómeros multifuncionales. Este es el agente entrecruzante. Se da la unión de los diferentes tipos de monómeros (los simples tienen una masa molecular mucho mayor que los funcionales). Por otro lado, es necesario que exista un sistema que inicie el proceso. Este es el responsable de hacer crecer las cadenas de monómeros.

Clasificación

Es posible clasificar los hidrogeles en base a diferentes aspectos.

Según su origen, podemos distinguir los siguientes tipos:

- Naturales: estos se crean partiendo de polímeros de origen natural como puede ser la proteína. Estos tienen dificultad para controlar sus propiedades en procesos experimentales.
- Sintéticos: se crean partiendo de polímeros artificiales. Dado que su creación es por vía química, sus propiedades son fáciles de recrear y también de trabajar con ellos. Al variar las concentraciones de sus componentes, se pueden obtener resultados muy diversos.
- Híbridos: se generan de la combinación de los dos anteriores.

Según su composición, se pueden clasificar en:

- Homopolímeros: se sintetizan a partir de redes de polímeros reticulados que se originan de un monómero.
- Copolímeros: se emplean dos monómeros para su creación. Ambos se reticulan con un iniciador y un reticulante.

En base a la reticulación, existen los dos mismos grupos que en el caso de los geles (Apartado 6.1).

Usos médicos

Los hidrogeles son ampliamente utilizados en aplicaciones biomédicas, puesto que se ha observado la ausencia de reacciones desfavorables, como puede ser la formación de coágulos, además del elevado contenido acuoso que se asemeja al del organismo humano. Tampoco se ha observado necrosis u otros efectos nocivos como infecciones. Son los hidrogeles los empleados principalmente en la liberación de medicamentos. Su capacidad de hinchamiento y su respuesta al medioambiente los hace idóneos para esta aplicación.

En la oftalmología [38], se emplea en la formación de las lentes para gafas o para el tratamiento de la presbicia. En esta patología, el cristalino se endurece y no puede adaptarse correctamente para enfocar objetos. Se están fabricando cristalinos artificiales a partir de geles que se pretenden inyectar en el ojo de la persona.

En el campo de la odontología [39], se emplean los geles para retirar el material dañado de los dientes evitando causar deterioros en las zonas sanas.

Se emplean también los geles en la creación de prótesis, fundamentalmente cardiacas y mamarias. La ventaja que presentan para esta aplicación es que, cuando el gel ya ha desempeñado su papel, se degrada y se descompone naturalmente por parte del organismo al incluirse en los ciclos habituales de este.

Uno de los usos más novedosos es en la reconstrucción de partes del organismo humano [40]. En este sentido, los geles son capaces de dirigir la forma que tienen las

células madre de crecer y desarrollarse. Así, sirven de ayuda para indicar cómo deben convertirse en células maduras.

Los geles se ven involucrados también en los procesos de *drug delivery* [41]. Al tratarse de compuestos muy sensibles a cambios en la temperatura, son capaces de liberar de forma controlada medicamentos con los que previamente han sido cargados. Es fundamental, para que el tratamiento sea adecuado, que los fármacos sean liberados en la zona afectada, sin producir efectos en las zonas colindantes.

7. OBJETIVOS

Este trabajo presenta tres objetivos fundamentales, uno principal seguido de dos secundarios. Una vez conocidos los conceptos teóricos que intervendrán en su realización, estos se aplicarán con los siguientes propósitos:

1. Determinar cuál es el recubrimiento creado mediante la técnica sol-gel y aplicado con el método de inmersión-extracción que permite ralentizar la degradación del magnesio en el interior del organismo humano.
2. Conocer los parámetros de caracterización de los recubrimientos creados para el análisis, a fin de poder estudiar sus efectos en el cuerpo humano y las repercusiones sobre la respuesta de este ante la presencia de objetos externos.
3. Estudiar posibles líneas de mejora y optimización de la metodología aplicada, a fin de poder ser empleada en aplicaciones biomédicas de forma óptima.

8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El interés de este trabajo se encuentra en estudiar la variación de la corrosión del magnesio a consecuencia de la aplicación de recubrimientos mediante la técnica sol-gel en el metal para su uso en aplicaciones biomédicas. Para la correcta caracterización de las muestras, se han realizado diferentes estudios para poder extraer aquellos parámetros que permitan determinar cuán bueno es el recubrimiento creado.

En primer lugar, se ha realizado el ensayo sobre láminas de vidrio, debido a que se trata de utensilios inertes, accesibles y cuyo coste es inferior al de los discos de magnesio. Cuando se ha analizado cuál es el mejor recubrimiento, este ha sido aplicado a los discos de magnesio, que han sido igualmente estudiados.

8.1. Muestras utilizadas

Las láminas de vidrio utilizadas son portes de microscopio planos de 76x52mm con los bordes acabados a 90°. Se ha empleado vidrio debido a que sus propiedades no alteran los recubrimientos, a diferencia de los metales que presentan múltiples reacciones químicas.

Las muestras de magnesio empleadas son las pertenecientes a las aleaciones MG ZK60A-T5. Estas presentan un contenido del 94% de magnesio. De acuerdo con el reglamento ASTM (Apartado 4.3.2), los principales aleantes son el zinc (Z) con un contenido que oscila entre el 4,8% y el 6,2% y el zirconio (K), cuyo contenido es superior o igual al 0,45%.

Las piezas de magnesio han sido adquiridas en la empresa italiana *Teknosteel*. Se han obtenido mediante barras de 1 metro de longitud con diámetros de 50mm y 75mm. Estas barras han sido torneadas y rectificadas en muestras de 5mm de espesor. Para conseguir un acabado perfecto de las muestras, estas fueron pulidas en dos ocasiones. En primer lugar, se han utilizado discos y paños de desbaste y pulido, con discos de carburo de silicio (SiC) y agua, trabajando con discos de tamaño de grano variable entre 120 y 1.200. Posteriormente, se ha aplicado un segundo pulido con paños de pulido y suspensiones de diamante policristalinas con partículas de 1 y 3 micras. Para evitar la presencia de impurezas, entre ambos pulidos las muestras han sido limpiadas con agua destilada y etanol y secadas al aire. Finalmente, se han limpiado con ultrasonidos con etanol y han sido secadas en aire a temperatura ambiente. Así, la rugosidad de las piezas carentes de recubrimientos es inferior a 0,1 μm .

El agua destilada y el etanol han sido empleados para limpiar las piezas debido a la pureza, a la carencia de electrolitos y de sales minerales del agua destilada, y la capacidad de desinfección del etanol.

8.2. Recubrimiento por inmersión-extracción

El recubrimiento por el método de inmersión-extracción, también denominado *dip-coating*, ha sido el escogido para la aplicación del recubrimiento sol-gel.

El proceso de creación de este tipo de recubrimientos consta de cinco etapas que se realizan de manera consecutiva. En primer lugar, el material que se desea recubrir se sumerge verticalmente en la solución previamente creada (1. Inmersión). A continuación, una vez el material ha sido completamente introducido en la solución, se extrae (2. Comienzo). Conforme el material es extraído de la solución, la capa delgada se deposita en él (3. Deposición). Cuando se extrae en su totalidad, se drena el exceso de solución (4. Drenaje). Finalmente, se evapora el solvente del líquido, dando lugar a la capa delgada definitiva (5. Evaporación) (Figura 11). La duración de cada intervalo y demás parámetros de interés son establecidos y modificados de acuerdo con el objetivo buscado. La técnica de inmersión-extracción es una de las formas de aplicación de los recubrimientos sol-gel.

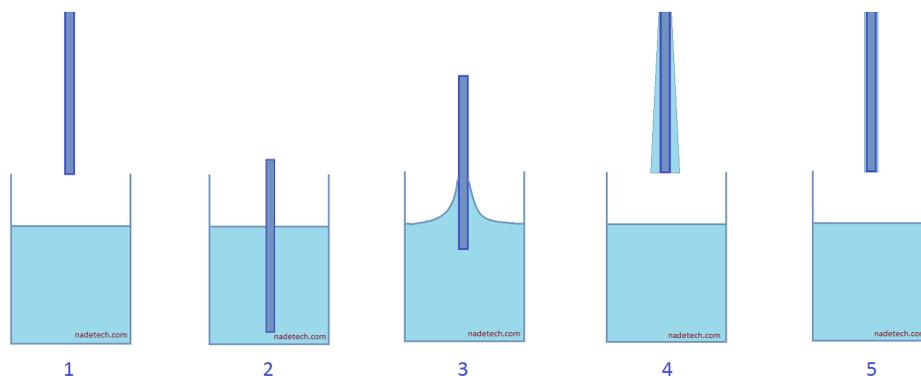


Figura 11, etapas del proceso de inmersión-extracción. [42]

La solución, que actuará de gel, creada para el magnesio y el vidrio, ha sido la misma. Esta, consta de los siguientes componentes (Tabla 1):

PRODUCTO	DESCRIPCIÓN	CANTIDAD	x23	TOTAL
TEOS	Tetraetilortosilicato ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{H}_5)_4$). Es un precursor de silicio que contiene oxígeno usado para procesos de deposición.	7 ml	161 ml	552 ml
GPTMS	Glicidiltrimetoxisilano ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$). Es un precursor	5 ml	115 ml	
Etanol/agua	Se emplea una mezcla de un 70% etanol y un 30% agua	12 ml	276 ml	
Ácido nítrico	HNO_3 . Tiene pH de 1,5.			

Tabla 1, composición de la solución creada para el recubrimiento sol-gel.

Tal y como se observa, se ha multiplicado por 23 cada una de las cantidades de los compuestos, para que así las muestras introducidas en las probetas puedan ser completamente cubiertas.

Una vez creada, la solución se mezcla para conseguir una estructura homogénea. En la solución, los precursores son el TEOS y el GPTMS. Para su correcta conservación y evitar cambios en su composición interna, se conserva en el refrigerador.

Para la inmersión-extracción, se ha empleado el equipo *ND-R ROTATORY DIP COATER* de la empresa *Nadotech Innovations*. Es un aparato que permite, previo ajuste de los parámetros, la realización de las etapas del proceso de inmersión-extracción de forma automática. Se establece una velocidad de inmersión de 500 mm/min. La velocidad de extracción es de 80 mm/min. Es una velocidad controlada y, fundamentalmente, constante. De este modo, se evitan posibles irregularidades en una misma inmersión. Se mantiene la muestra 60 segundos inmersa a una profundidad de 80mm.

Se recubren los discos de magnesio y las láminas de vidrio con diferentes capas y a distintas temperaturas. Tras la aplicación de cada capa, se realiza el proceso de curado. Este, es un proceso químico en el cual la película adhesiva formada cristaliza. Durante este proceso, la densidad de la red reticulada aumenta progresivamente.

El curado se ha llevado a cabo en un horno estufa modelo HD-230 de la empresa *Hobersal*. Este admite temperaturas de hasta 1.200°C, aunque las máximas alcanzadas en este trabajo han sido de 300°C. Por un lado, las láminas de vidrio se han recubierto con 1, 3 y 5 capas con un curado a 120°C y a 300°C. El curado de 300°C ha sido aplicado exclusivamente en las probetas recubiertas con una capa. Esto se debe a que, sobre estas muestras, se hicieron pruebas para estudiar la variación de algunos de los parámetros de interés (rugosidad, espesor, apariencia de la muestra...) en función de la temperatura. Dado que no se observaron cambios considerables, se tomó como temperatura de curado para el resto de muestras, tanto de vidrio como de magnesio, 120°C. Esta temperatura supone un ahorro de tiempo de enfriamiento entre las deposiciones y, consecuentemente, una optimización del proceso. Asimismo, la aplicación de una temperatura más elevada puede ocasionar defectos en la superficie que alteren los estudios.

Los elementos permanecen en el horno durante 2 horas para el curado, independientemente de la temperatura.

8.3. Parámetros y tecnología de estudio

Para la correcta caracterización de todos los recubrimientos creados, es necesaria la determinación de los valores de ciertas características que permiten determinar la calidad del recubrimiento creado. Las imágenes y tablas de los apartados posteriores, a excepción de aquellos que se indica, son de elaboración propia.

8.3.1. Espesor con microscopio confocal

El espesor de un recubrimiento es un parámetro fundamental en el tratamiento de superficies. Es la magnitud más pequeña de un cuerpo tridimensional, al mismo tiempo que relaciona la masa y el volumen de un fluido o de un cuerpo.

Este parámetro es determinante, pues es responsable del retraso en la aparición de fisuras por corrosión. De esta forma, el progreso de la corrosión se ralentiza.

Para conocer el espesor de todas las muestras estudiadas, se ha empleado el equipo *Smart* de la compañía *Sensofar*. Se trata de un microscopio confocal. La microscopía confocal es una técnica que utiliza un láser como fuente de luz y un colimador de orificio delimitante para eliminar la posible luz desenfocada. Se ha establecido una resolución de 20x, pues de este modo se puede observar definidamente el área de interés.

Para conocer el espesor, se ha rasgado una pequeña fracción de la pieza. Así, se arranca el recubrimiento, pero, utilizando piezas de plástico con menor dureza que la del vidrio, no se ralla el material.

Se debe tener en cuenta que el espesor del recubrimiento no puede ser cualquiera se desee. Al tratarse de dispositivos que se colocarán en el interior del organismo, no deben ocupar mucho espacio. Aunque los recubrimientos tienen un espesor de apenas micrómetros, debe ser controlado. Generalmente, se recomienda que el espesor máximo se encuentre entre las 100 y las 125 micras.

8.3.2. Rugosidad superficial con microscopio confocal

Otro parámetro fundamental para caracterizar la superficie es la rugosidad o textura. Todas las superficies presentan cierto grado de rugosidad. Ninguna superficie se encuentra sin imperfecciones.

Cuanto mayor sea el valor de rugosidad, más imperfecciones presentará el elemento, dependiendo del tipo de acabado que tenga.

La rugosidad se puede medir en un área o en una superficie. La rugosidad superficial ofrece información más completa.

Para la medición de la rugosidad, se ha empleado nuevamente el microscopio confocal *Smart*. Es necesario ajustar ciertos parámetros en la medición. La señal obtenida de forma directa a través del microscopio presenta ruido, ondulaciones y formas que distorsionan la información referente a la textura. Esta información debe ser suprimida para poder obtener datos reales acerca de la característica de interés, de acuerdo con la norma ISO 25718 [43]. Para la supresión de las ondulaciones y de las formas, es necesario aplicar un filtro paso alto (frecuencia de corte de 2,5 μm), pues estos elementos presentan longitudes de onda elevadas. Para la eliminación del ruido, se requiere aplicar filtros paso bajo (frecuencia de corte de 0,25 μm), ya que abarca longitudes de onda pequeñas. Esta combinación de filtros permite obtener solo la rugosidad de la superficie.

8.3.3. Ángulo de contacto con goniómetro

El ángulo de contacto es un parámetro que permite caracterizar las propiedades de humectabilidad, es decir, la velocidad con la que un líquido se derramará sobre una superficie; la hidrofobicidad, esto es, la habilidad de un material de repeler el agua de su superficie; y la biocompatibilidad de los materiales. Se trata del ángulo que adquiere un líquido al entrar en contacto con un sólido.

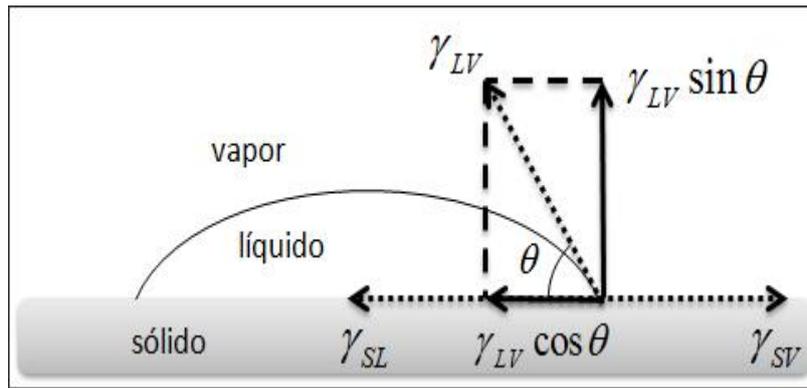


Figura 12, parámetros que caracterizan el ángulo de contacto [44]

El ángulo (Figura 12) depende de las tensiones superficiales del sólido (γ_{SV}), la tensión superficial del líquido (γ_{SL}) y de la tensión interfacial sólido-líquido (γ_{LV}). Así pues, se puede caracterizar mediante la siguiente ecuación: $\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$. Al aumentar la tensión superficial del sólido y disminuir la del líquido y la interfacial, o combinando estas adecuadamente, se consigue una disminución del ángulo de contacto y un aumento de la humectabilidad.

Es posible distinguir entre varios casos diferentes. Por un lado, cuando las fuerzas de adherencia son suficientemente altas, el líquido se extiende sobre la superficie al verse atraído por esta. Se trata de superficies hidrófilas, en las que el ángulo de contacto es inferior a los 90° . Cuando, en caso contrario, el ángulo es superior a los 90° , la superficie repele al líquido, tratándose de superficies hidrófobas. En los casos extremos, cuando el ángulo es mucho inferior a los 90° o cuando es muy superior a los 90° , sin superar los 120° , se trata de superficies super-hidrófilas y super-hidrófobas, respectivamente. (Tabla 2)

SITUACIONES	ÁNGULO (θ)	MORFOLOGÍA DE LA GOTA
Súper-hidrófilo	$\theta < 10^\circ$	Muy aplanada
Hidrófilo	$10^\circ < \theta < 90^\circ$	Aplanada
Hidrófobo	$90^\circ < \theta < 120^\circ$	Circular
Súper-hidrófobo	$\theta > 120^\circ$	Circular casi esférica

Tabla 2, diferentes situaciones en función del ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto en las superficies recubiertas se ha llevado a cabo mediante un goniómetro digital, el equipo CAM 100 de la marca KSV NIMA. (Figura 13). Un goniómetro es un aparato diseñado para este fin. El equipo

consiste en una cámara, una aguja y una pantalla que permite visualizar los resultados. Se coloca la pieza a estudiar sobre una placa. Una vez se ha ajustado la altura, para poder visualizar la muestra en la pantalla, se deposita la gota a través de una fina aguja que permite que este caiga sobre la superficie. La cámara permite observar la imagen.



Figura 13, equipo CAM 100 de KSV MINA [45]

El equipo se encarga de medir los ángulos derecho e izquierdo de una gota depositada sobre una superficie y hacer la media entre estas dos medidas, resultando esto en la medida del ángulo de contacto.

8.3.4. Corrosión por inmersión con microscopio óptico

Para estudiar la posible aparición de corrosión en los recubrimientos creados, las láminas de vidrio son sumergidas en la solución de Hank durante una semana completa.

La solución de Hank o HBSS, por sus siglas en inglés *Hank's Balanced Salt Solution* [46], es un medio de cultivo estándar ampliamente empleado en la investigación biomédica. Es una solución que contiene sales inorgánicas y un carbohidrato como fuente de energía.

Se trata de una solución levemente básica, con un pH que oscila entre 7,2 y 8. Presenta un contenido elevado de iones de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , PO_4^{3-} y Cl^- . Su osmolaridad es de aproximadamente 300 mOm/l. Este valor es muy relevante, pues la osmolaridad necesaria para preservar las células se encuentra entre los 230 y los 400 mOm/l. Estas características son las responsables de que la solución de Hank sea ampliamente empleada en trabajos biomédicos, por asemejarse a las propiedades internas del organismo humano. Además, no presenta toxicidad.

Puesto que las características de este compuesto son muy parecidas a las del organismo humano, permite realizar estudios y poder recrear las condiciones a las que se pueden exponer los recubrimientos.

La observación de posibles cambios en el recubrimiento por la reacción de la solución de Hank ha sido observada de forma visual mediante el microscopio óptico *Olympus BX60M*.

8.3.5. Rectas de Tafel con potenciostato

La obtención de las rectas de Tafel [47] permiten determinar también la calidad del recubrimiento. Es una representación que se obtiene de forma experimental y relaciona la velocidad con la que se da una reacción química con el sobrepotencial. Este último hace referencia a la diferencia de potencial, medido en voltios, entre una semirreacción y el potencial observado de forma experimental en la reacción de oxidación-reducción.

Para la determinación de la pendiente de la recta (Figura 14), es posible aplicar la siguiente expresión: $\eta = \pm A * \log_{10}\left(\frac{i}{i_0}\right)$. En esta expresión, η es el sobrepotencial a calcular, A la pendiente de Tafel medida en voltios, i la intensidad de la corriente e i_0 la densidad de corriente de intercambio. El signo negativo se corresponde con la reacción catódica y el signo positivo con la reacción anódica.

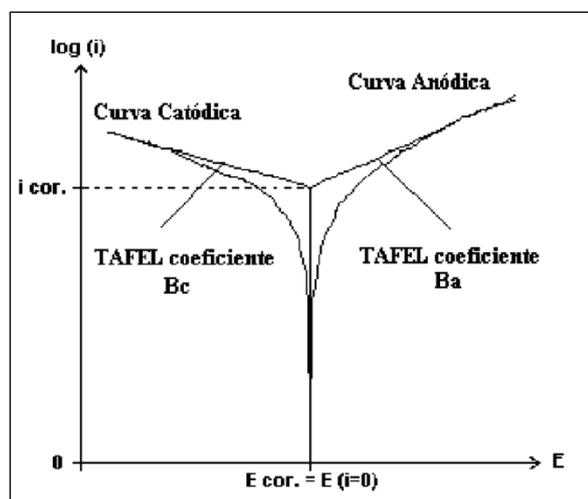


Figura 14, parámetros relevantes en las rectas de Tafel [48]

Esta ecuación establece que la tasa a la que se transfiere la masa del electrodo es mucho mayor que la velocidad a la que se da la reacción, además de que esta reacción viene condicionada por la velocidad de la reacción química más lenta.

Cuando la reacción se asocia a un proceso catódico, la pendiente de Tafel será negativa. En caso contrario, cuando se asocia a un proceso anódico, la pendiente de Tafel será positiva.

La medición de las pendientes de Tafel se ha realizado mediante un circuito consistente en el potenciostato perteneciente a las series N de la empresa *Autolab*, conectado con un ordenador que recoge la señal y la analiza a través del software

NOVA 2.1. La conexión se llevó a cabo con tres electrodos: un electrodo de tierra, un electrodo de trabajo que suministra la tensión a la probeta con la solución y un tercer electrodo conectado a la parte metálica de la muestra que mide la tensión.

Primero, es necesario que se dé una etapa de estabilización del potenciostato. Este tiempo, de acuerdo con varios informes, ha sido de 6 minutos. Durante este tiempo, se observa la evolución de la tensión en la muestra al aplicarse el potencial. Una vez transcurrido este tiempo, y previamente ajustado el ratio de escaneado, es decir, cuántos puntos de miden por segundo, se obtiene la representación gráfica de la evolución de la densidad de corriente en función del potencial, la curva de Tafel de interés.

El programa ofrece una serie de valores, de los que se debe prestar atención fundamentalmente a dos de ellos. Por un lado, se busca que la densidad de corriente sea la menor posible. De este modo, la resistencia a la corrosión es mayor. Por otro lado, el valor del potencial debe ser lo más positivo posible. De esta forma, la corrosión del elemento comienza más tarde en el tiempo al tratarse de un metal noble.

9. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS EN LÁMINAS DE VIDRIO

Una vez se tienen las muestras correctamente recubiertas y terminadas, se procede a estudiar los parámetros que resultan de interés a fin de determinar la calidad de los recubrimientos y poder determinar cuál es el adecuado. El estudio de las características en las láminas de vidrio permitirá establecer cuál es el idóneo para su uso en los discos de magnesio. Se presentan a continuación los valores obtenidos para la totalidad de las muestras empleadas.

9.1. Espesor de los recubrimientos

En la tabla 3, se muestran las medidas del espesor de los recubrimientos de las láminas de vidrio curadas a 120°C para los tres tipos estudiados: recubrimiento con una, tres y cinco capas. Se ha estudiado el valor del espesor en diferentes muestras y se ha obtenido la media junto con la desviación estándar. Posteriormente, se presenta una

gráfica (Figura 15) que estudia la relación lineal entre el número de capas y el espesor del recubrimiento.

Número de capas (120°C)	Espesor (μm)
1	$0,98 \pm 0,1$
3	$3,01 \pm 0,13$
5	$6,88 \pm 0,54$

Tabla 3, valores de los espesores de las láminas de vidrio curadas a 120°C

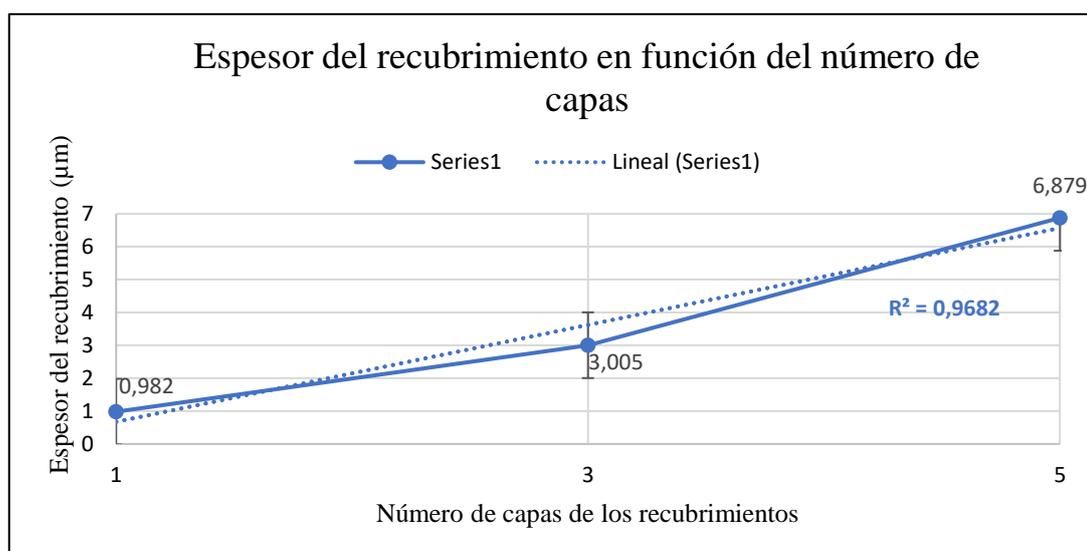


Figura 15, relación lineal entre espesor del recubrimiento y número de capas

Existen varios puntos a comentar con respecto a los valores obtenidos. Tal y como es esperable, el grosor del recubrimiento es mayor al aumentar el número de capas. De acuerdo con la representación, podemos observar que la relación lineal es muy próxima a una línea recta. Esto es un indicador de que el espesor de las diferentes capas es muy similar, con lo que no se observan grandes variaciones en los espesores de una capa a otra. Además, el coeficiente de determinación, $R^2 = 0,9682$, es muy próximo a la unidad. Este coeficiente, cuanto más se aproxime a 1, indica que mejor es el ajuste del modelo.

En la tabla 4, se observan los valores de espesor correspondientes a las seis láminas recubiertas con una capa, tres curadas a 120°C y las otras tres curadas a 300°C. Por otro lado, en la figura 16, se presenta un diagrama de barras con los valores de los espesores de las seis piezas recubiertas con una capa a diferentes temperaturas.

	Piezas curadas a 120°C	Piezas curadas a 300°C
Espesor (μm)	$0,62 \pm 0,07$	$0,98 \pm 0,1$

Tabla 4, espesor de láminas de vidrio recubiertas con 1 capa curadas a 120° y a 300°.

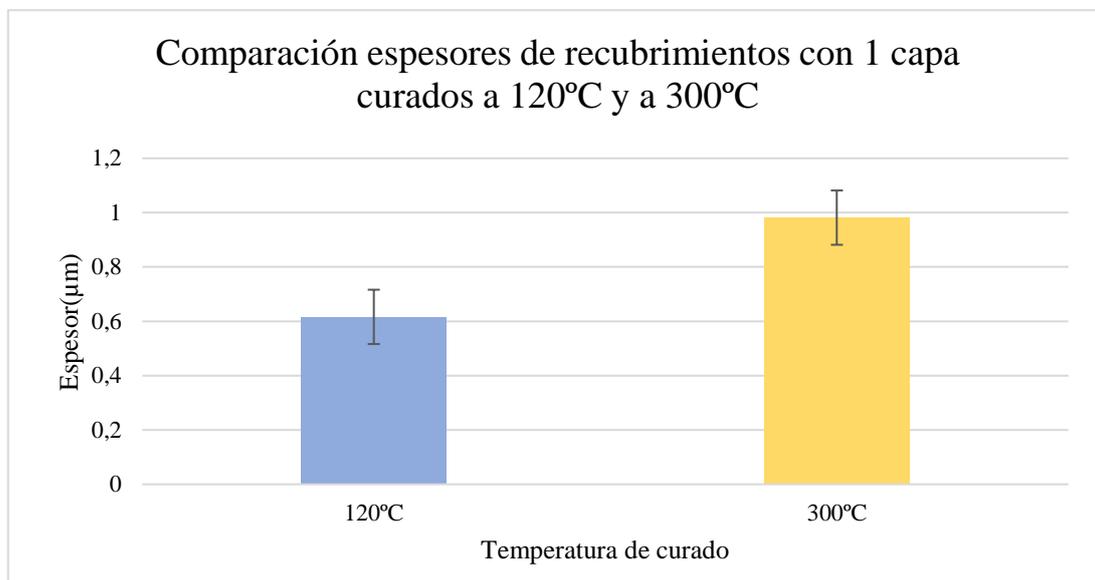


Figura 16, comparación del espesor de láminas recubiertas con 1 capa curadas a 120°C y a 300°.

Es apreciable que, al aumentar la temperatura de curado, aumenta del mismo modo el espesor del recubrimiento medido. El resultado obtenido puede resultar contradictorio de acuerdo con varios estudios que afirman que el espesor disminuye de manera lineal con la temperatura. Cuando se produce un aumento en la temperatura, se da una disminución en la porosidad. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran lo contrario. Esto se debe a que, en este estudio, las variaciones de temperatura no son suficientemente altas como para observar lo comentado.

Se muestran a continuación las imágenes correspondientes a la topografía de las láminas estudiadas y su correspondiente valor obtenido de rugosidad. Para la visualización, se ha considerado una imagen de cada una de las láminas estudiadas (Figuras 17-24). En el recubrimiento de 3 capas (Figuras 17, 18), se puede observar claramente la diferencia en las tres capas tras el arranque. En el recubrimiento de 5 capas (Figuras 23, 24), se observa el incremento de las irregularidades al aumentar el número de capas.

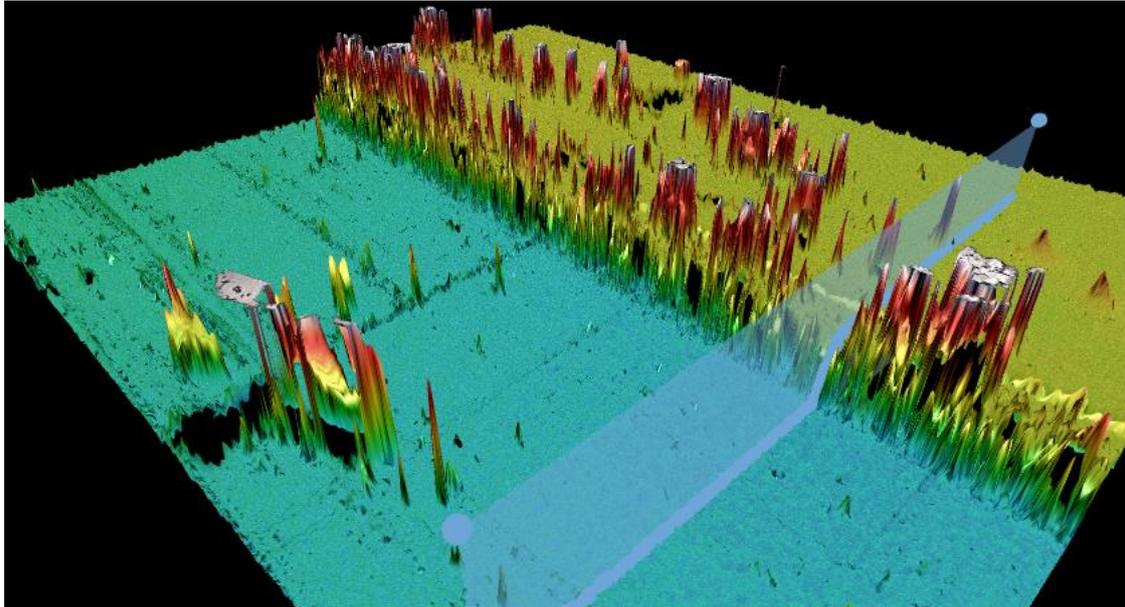


Figura 17, topografía de la superficie tras arrancar parte del recubrimiento de una lámina cubierta con una capa curada a 120°C.

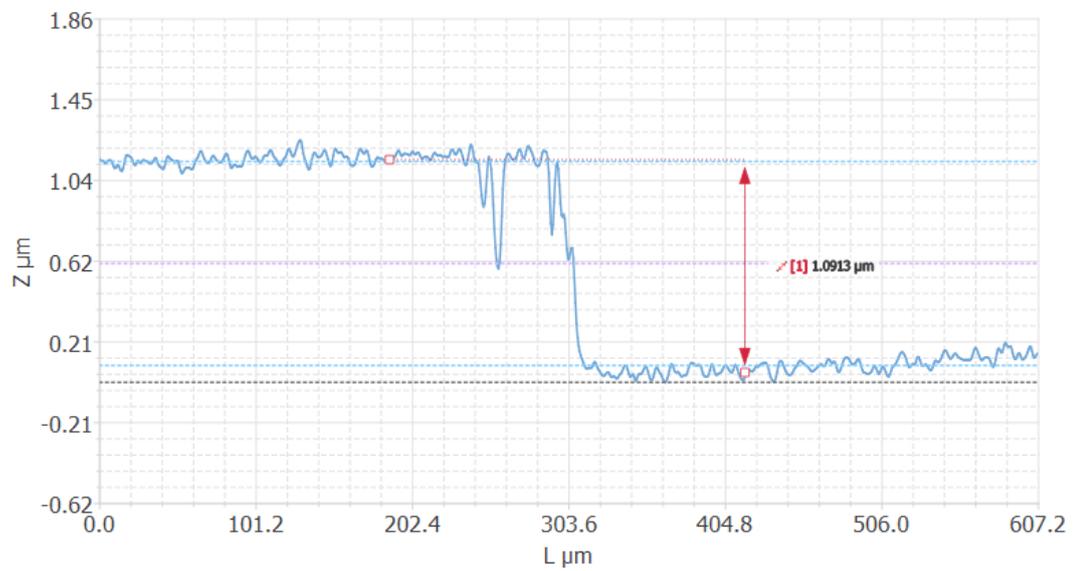


Figura 18, perfil topográfico del recubrimiento arrancado de una lámina cubierta con una capa curada a 120°C.

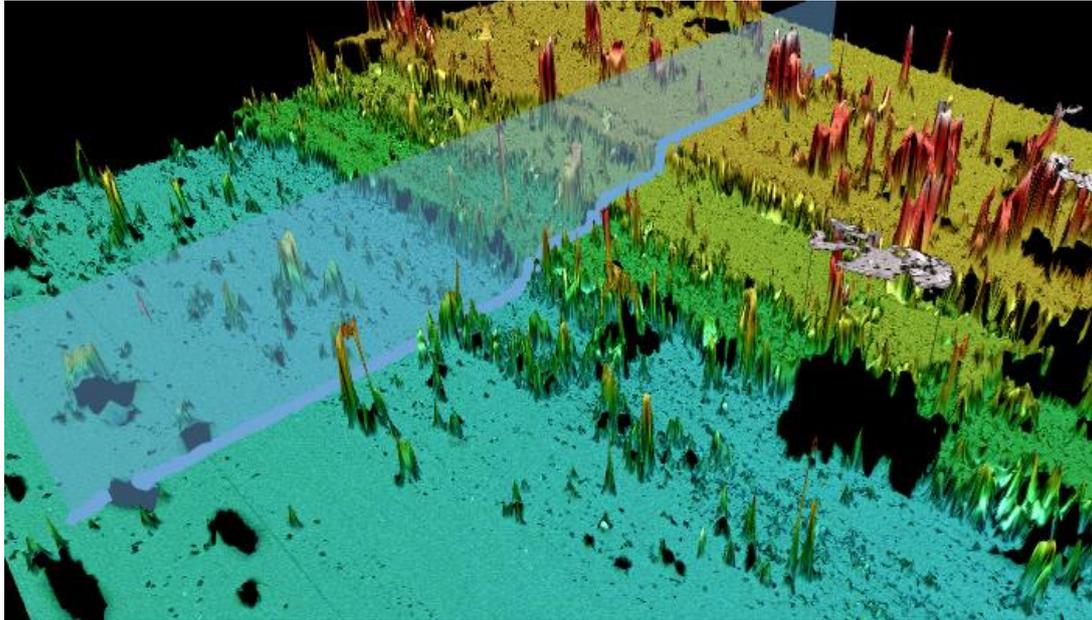


Figura 19, topografía de la superficie tras arrancar parte del recubrimiento de una lámina cubierta con tres capas curadas a 120°C. Son apreciables de forma clara las tres capas de forma individual.

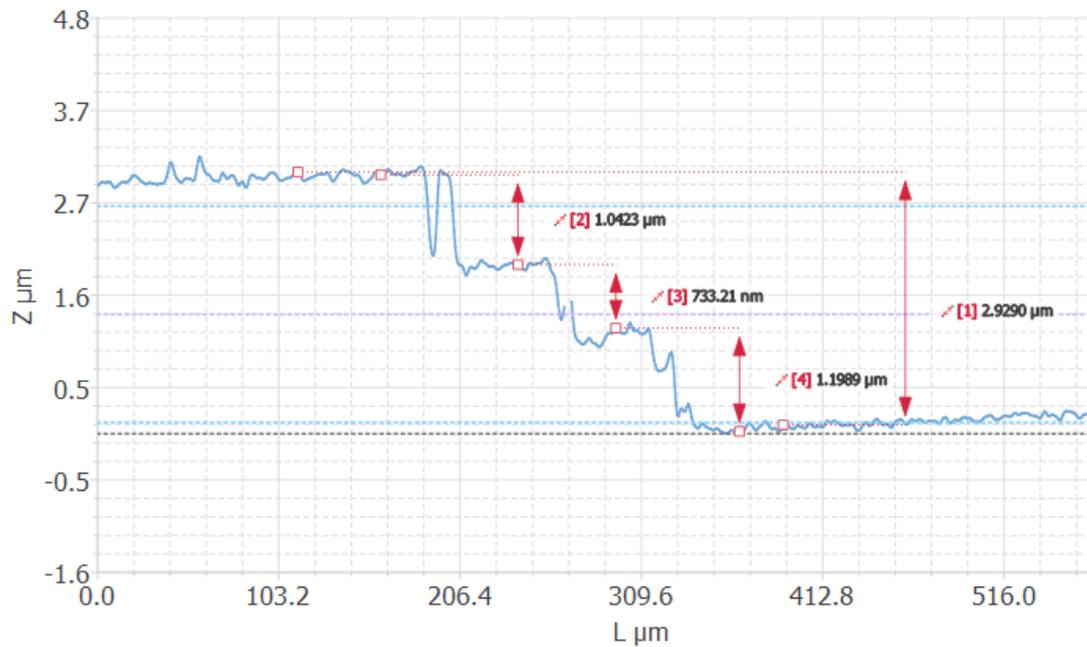


Figura 20, perfil topográfico del recubrimiento arrancado de una lámina cubierta con tres capas curadas a 120°C. En este caso, son apreciables de forma clara las tres capas de forma individual.

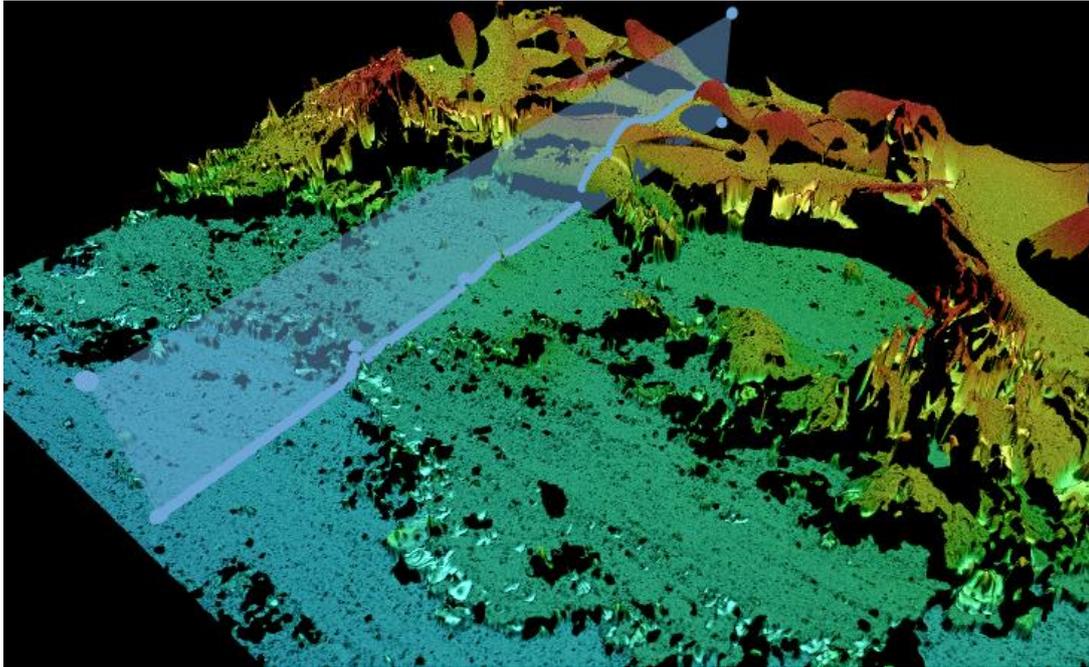


Figura 21, topografía del recubrimiento arrancado de una lámina cubierta con cinco capas curadas a 120°C. Se aprecia la irregularidad de la última capa.

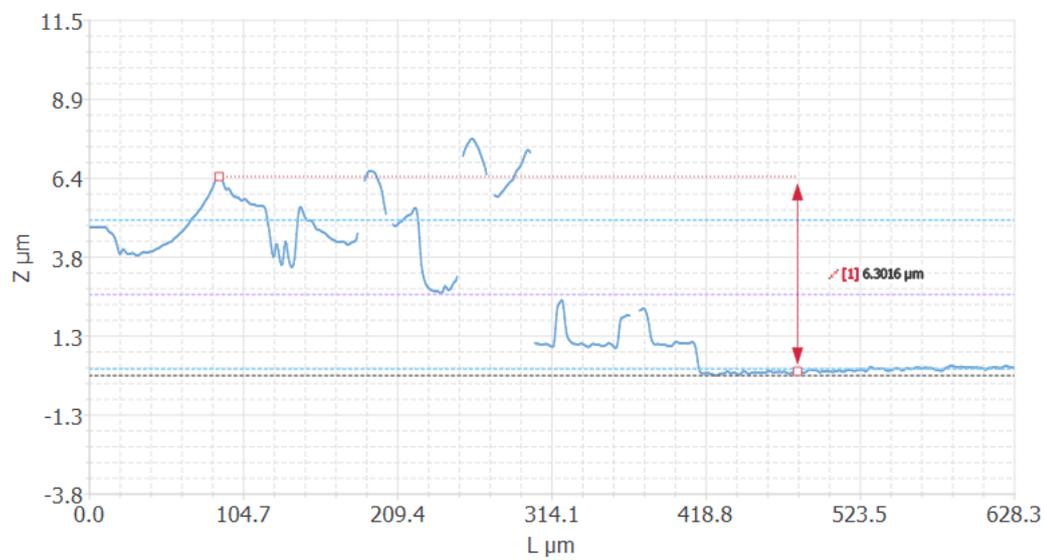


Figura 22, perfil topográfico del recubrimiento arrancado de una lámina cubierta con cinco capas curadas a 120°C. Se observa la irregularidad de la última capa.

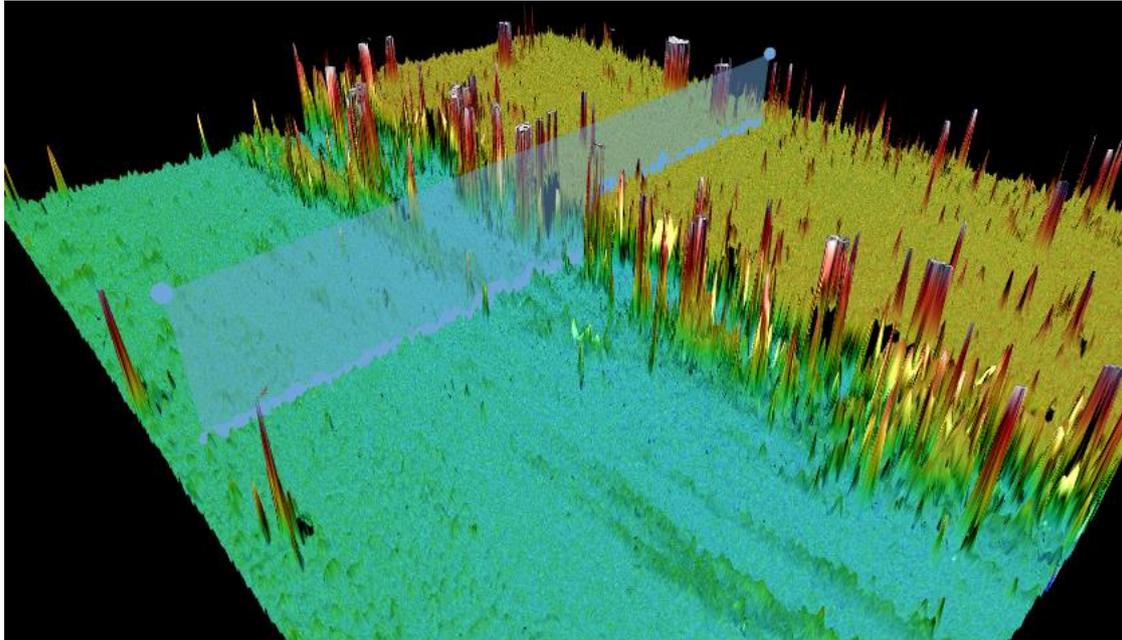


Figura 23, topografía del recubrimiento arrancado de una lámina cubierta con una capa curada a 300°C. Se aprecia la irregularidad de la superficie.

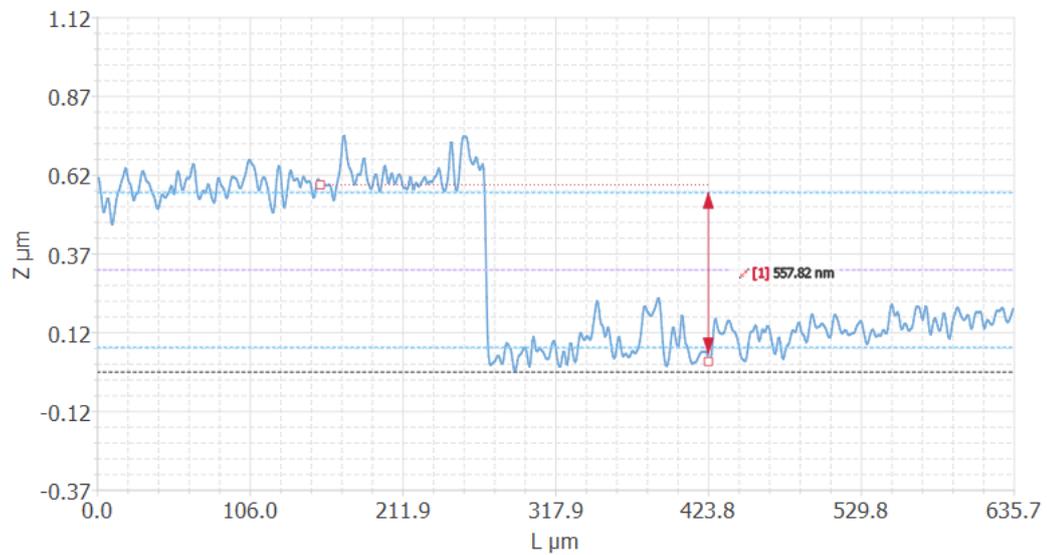


Figura 24, topografía del recubrimiento arrancado de una lámina cubierta con una capa curada a 300°C. Se aprecia la irregularidad de la superficie.

Estas imágenes comparten varios aspectos comunes. Se observan diferentes coloraciones en los recubrimientos, correspondientes a la altura de los puntos. En las zonas próximas a donde se ha arrancado el recubrimiento, se ven coloraciones rojizas. Aquí, la altura es mayor porque el recubrimiento arrancado se ha desplazado a los bordes, quedando a modo de resto.

En los recubrimientos de varias capas, se puede observar que el arranque se ha ido llevando las capas de forma individual, con lo que se pueden apreciar las distintas capas que componen el recubrimiento.

El recubrimiento no ha sido arrancado de forma uniforme, con lo que la medición se ha hecho en línea recta entre un punto donde no se haya quitado el recubrimiento y una zona donde se observe que sí, prescindiendo de aquellos picos que puedan alterar los resultados.

9.2. Rugosidad superficial

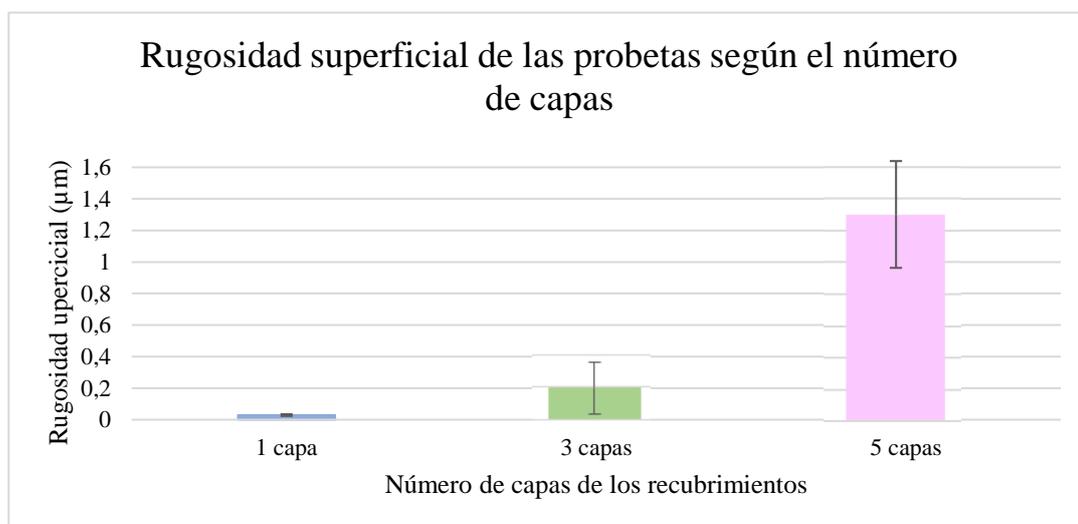
La rugosidad superficial (S_a) se ha medido en tres puntos diferentes de cada una de las probetas (Tabla 5). Esto se debe a que, en una misma pieza, se pueden dar valores diferentes de rugosidad en función de la zona que se estudie, pues se mide la característica en áreas pequeñas y los acabados pueden diferir.

Conforme el número de capas aumenta, la rugosidad de los recubrimientos también. Esto se debe a que las capas superiores se crean sobre las inferiores. Si la primera capa presenta ciertas irregularidades, las superiores también, además de aportar otras heterogeneidades nuevas (Figura 25). Cabe destacar que ciertos valores obtenidos han sido suprimidos al no ser reflejo de la realidad, pues no se ajustaban al rango. Esto ha podido ser por la presencia de defectos en la superficie o de sustancias contaminantes.

Además de medirse la rugosidad superficial, también se ha medido la amplitud media (S_z), la rugosidad media cuadrática (S_q), la profundidad de nivelación (S_p) que establece la distancia entre el pico más elevado y la línea media, y la profundidad máxima del valle del perfil (S_v). Estos parámetros permiten caracterizar la rugosidad.

Nº. capas	Sa (μm)	Sq (μm)	Sz (μm)	Sp (μm)	Sv (μm)
1 (120°C)	0,03 \pm 0,006	0,04 \pm 0	2,48 \pm 1,54	1,76 \pm 1,55	0,71 \pm 0,03
3	0,19 \pm 0,16	0,29 \pm 0,18	3,45 \pm 1,76	2,10 \pm 1,68	1,35 \pm 0,29
5	1,30 \pm 0,33	2,16 \pm 0,8	30,64 \pm 17,59	22,61 \pm 12,84	8,04 \pm 5,20
1 (300°C)	0,04 \pm 0,01	0,05 \pm 0,02	1,26 \pm 0,34	0,52 \pm 0,28	0,74 \pm 0,08

Tabla 5, parámetros de rugosidad de las láminas recubiertas con 1, 3 y 5 capas.



Las rugosidades de la primera capa se mantienen relativamente constantes y los

Figura 25, rugosidad superficial de las láminas recubiertas con 1, 3 y 5 capas curadas a 120°C.

valores obtenidos son próximos a la media, observable en el bajo valor de la desviación estándar. En la tercera capa se observan diferencias y en la quinta los valores difieren en gran medida los unos de los otros, tal y como se observa en el valor de error obtenido.

Se debe tener en cuenta que la rugosidad se ve también muy influenciada por la presencia de cualquier partícula que pueda existir en la superficie del material, sea polvo u otro tipo de partículas.

En la tabla 5, se muestran asimismo los valores medios de rugosidad de los recubrimientos de una sola capa curados a 300°C. Se observa que la media es mayor en los recubrimientos a 300°C que en los de 120°C. La rugosidad tiende a aumentar de forma directa con la temperatura: a mayor temperatura, mayor es también la rugosidad. Aunque en este caso la diferencia es poco apreciable, si la variación de

temperatura hubiera sido superior, se observarían cambios más significativos en los valores de rugosidad.

En cuanto al resto de parámetros de rugosidad medidos, se han obtenido los valores esperados. Los recubrimientos de 5 capas son los que presentan mayores amplitudes medias, pues al aplicar un número de capas más elevado, las irregularidades generan mayores altitudes; tienen una profundidad de nivelación superior debido a que el recubrimiento contiene un gran número de irregularidades en comparación con aquel de una sola capa; y la profundidad máxima del valle alcanzada es la máxima medida, debido nuevamente a las heterogeneidades.

Los valores de rugosidad influyen mucho la corrosión. Tal y como se ha visto (Apartado 4.3.1.1), la presencia de fisuras o valles favorece la evolución de la corrosión. Así pues, cuanto menor sea la rugosidad, menor será la corrosión. Sin embargo, es interesante tener cierto grado de rugosidad pues, de este modo, es posible aumentar el ángulo de contacto (Apartado 8.3.3)

Se muestran en el anexo II todas las imágenes topográficas correspondientes a la rugosidad de los diferentes recubrimientos. De estas imágenes, existen algunos puntos a comentar. Se observa que, al aumentar el número de capas, la rugosidad del recubrimiento aumenta también. En la primera capa no existen apenas irregularidades notables. Sin embargo, al crear el recubrimiento de 3 capas, se aprecian surcos muy variables. En el recubrimiento de 5 capas, es apreciable la diferente morfología del recubrimiento. Esto es consecuencia de lo previamente comentado.

9.3. Estudio de inmersión

Una porción de las probetas recubiertas ha sido sumergida en la solución de Hank. De este modo, es posible observar si se produce variaciones en el recubrimiento al entrar en contacto el material con el líquido que se asemeja a las condiciones del organismo.

El estudio se ha realizado mediante el microscopio óptico, cuyos parámetros han sido ajustados de forma manual y particular para cada una de las piezas estudiadas, aunque el objetivo empleado ha sido de 10x en todos los casos.

Se ha observado, que el recubrimiento con 5 capas no ha experimentado cambios, pues no se observan variaciones entre las áreas sumergidas y las no sumergidas. Sin embargo, en el resto de los recubrimientos se han observado variaciones. A continuación (Figuras 26-29), se observa la comparación observada entre la zona sumergida de los recubrimientos y la no sumergida.

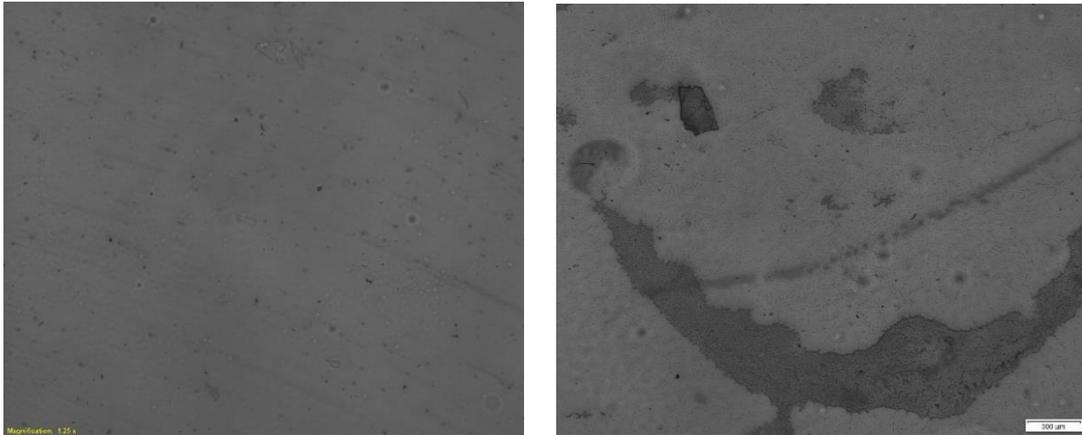


Figura 26, comparación de la reacción del recubrimiento de 1 capa curado a 120°C sin ser sumergida (izquierda) vs cuando se ha sumergido (derecha) en la solución de Hank. Se observan cambios la totalidad de la lámina.

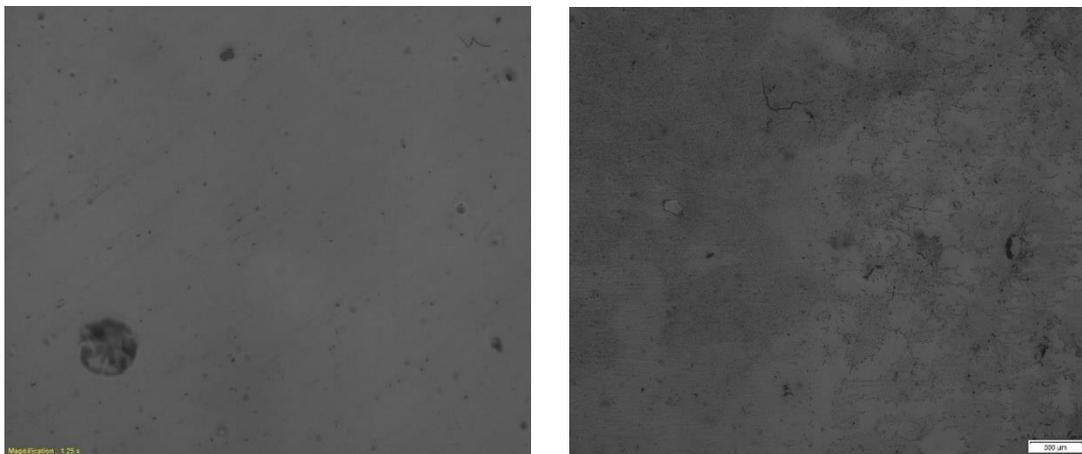


Figura 27, comparación de la reacción del recubrimiento de 1 capa curada a 300°C sin ser sumergida (izquierda) vs cuando se ha sumergido (derecha) en la solución de Hank. Se observan cambios toda la lámina.

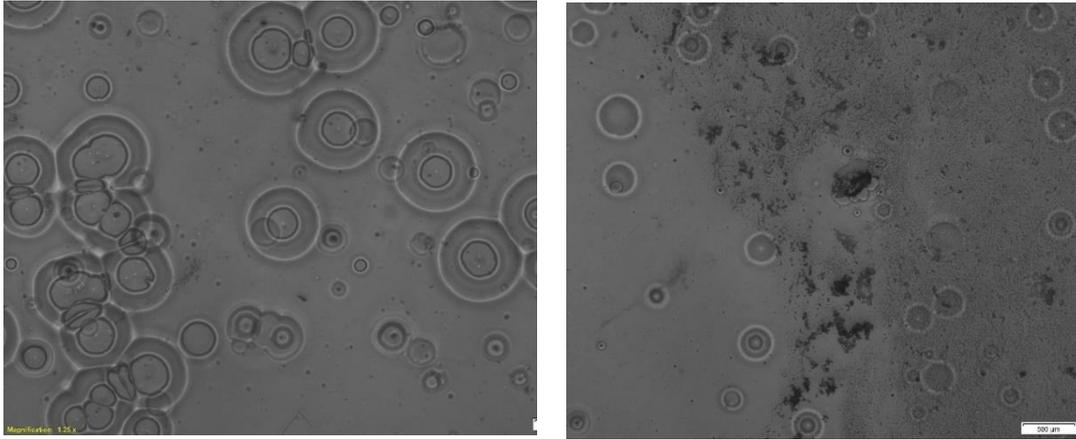


Figura 28, comparación de la reacción del recubrimiento de 3 capas sin ser sumergida (izquierda) vs cuando se ha sumergido (derecha) en la solución de Hank. Se observan cambios en fracciones de la lámina

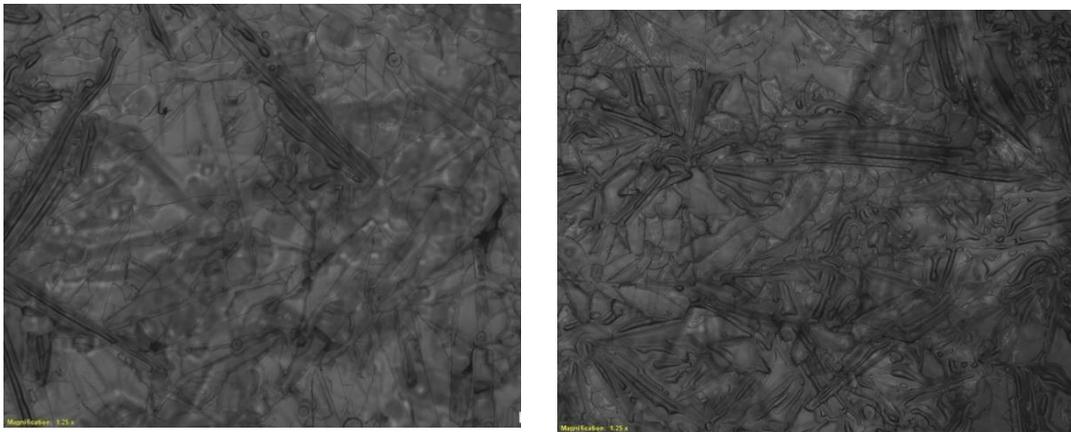


Figura 29, comparación de la reacción del recubrimiento de 5 capas sin ser sumergida (izquierda) vs cuando se ha sumergido (derecha) en la solución de Hank. No se aprecian cambios.

En las imágenes presentadas, es apreciable la variación observada en las láminas con una y tres capas al comparar la zona que no ha sido sumergida en la solución de Hank con la zona que sí ha sido sumergida. Cuando se ha aplicado solo una única capa de recubrimiento, se observa degradación en toda la pieza. Al aplicarse tres capas de recubrimiento, las alteraciones aparecen únicamente en ciertas áreas. Sin embargo, al aplicar cinco capas de recubrimiento, no existen cambios. Así pues, al incrementarse el número de capas, aumenta de igual modo la protección frente a la corrosión.

10. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS OBTENIDOS EN LÁMINAS DE MAGNESIO

Como se ha podido concluir de las medidas llevadas a cabo sobre las láminas de vidrio (Apartado 9), el recubrimiento creado con cinco capas es el que mejores resultados ha mostrado. Es por esto por lo que el estudio llevado a cabo sobre los discos de magnesio ha sido en aquellos recubiertos con cinco capas. De estos, se han estudiado ciertos parámetros que permiten caracterizar el recubrimiento de forma más precisa para su uso en aplicaciones biomédicas. Los parámetros de estudio han sido analizados sobre 6 muestras sin recubrimiento y 6 muestras con recubrimiento. Para una simplificación de los datos, se abrevian las muestras como S1-S6 a aquellas que no han sido tratadas y R1-R6 aquellas a las que se les ha aplicado el recubrimiento.

Se observa a continuación (Figuras 30, 31) dos imágenes obtenidas a través del microscopio óptico del recubrimiento de 5 capas en los discos de magnesio.

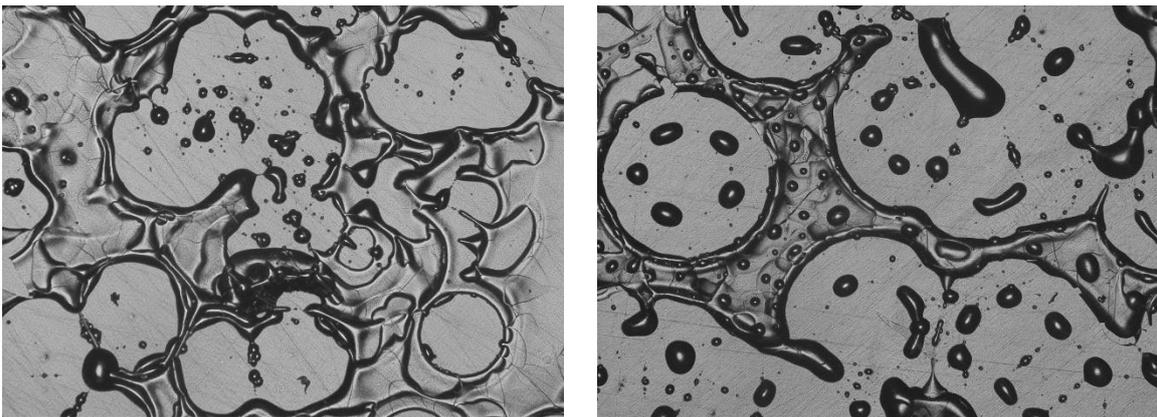


Figura 30, figura 31, visualización del recubrimiento de 5 capas sobre discos de magnesio.

10.1. Rugosidad superficial

La medición de la rugosidad de los recubrimientos en los discos de magnesio se ha obtenido de igual modo que en las láminas de vidrio, con el microscopio confocal. Primero, se ha estudiado la rugosidad de los discos en ausencia de recubrimiento, a fin de poder establecer una comparación. Los discos no se han pulido hasta llegar al efecto espejo. Es por esto que, aún sin tener el recubrimiento (Tabla 6), los valores de rugosidad son considerables.

La rugosidad se ha medido en cada una de las piezas en lugares diferentes, pues debido a la resolución del microscopio, al tomarse zonas pequeñas para medir, los resultados pueden variar en una misma pieza (Tabla 7).

Muestra	Rugosidad Sa (μm) sin recubrimiento
S4	$0,02 \pm 0$
S5	$0,02 \pm 0$
S6	$0,02 \pm 0$
S7	$0,01 \pm 0$
S8	$0,01 \pm 0$
S9	$0,02 \pm 0$

Tabla 6, valores de rugosidad de discos de magnesio sin recubrir

Muestra	Rugosidad Sa (μm) con recubrimiento
R1	$0,32 \pm 0,04$
R2	$0,53 \pm 0,04$
R3	$0,35 \pm 0,18$
R7	$0,36 \pm 0,07$
R8	$0,58 \pm 0,04$
R9	$0,30 \pm 0,17$

Tabla 7, valores de rugosidad de discos de magnesio con recubrimiento de 5 capas

Estos valores han sido analizados gráficamente (Figura 32) a fin de poder estudiar la posible relación de linealidad existente o, en caso contrario, la ausencia de la misma.

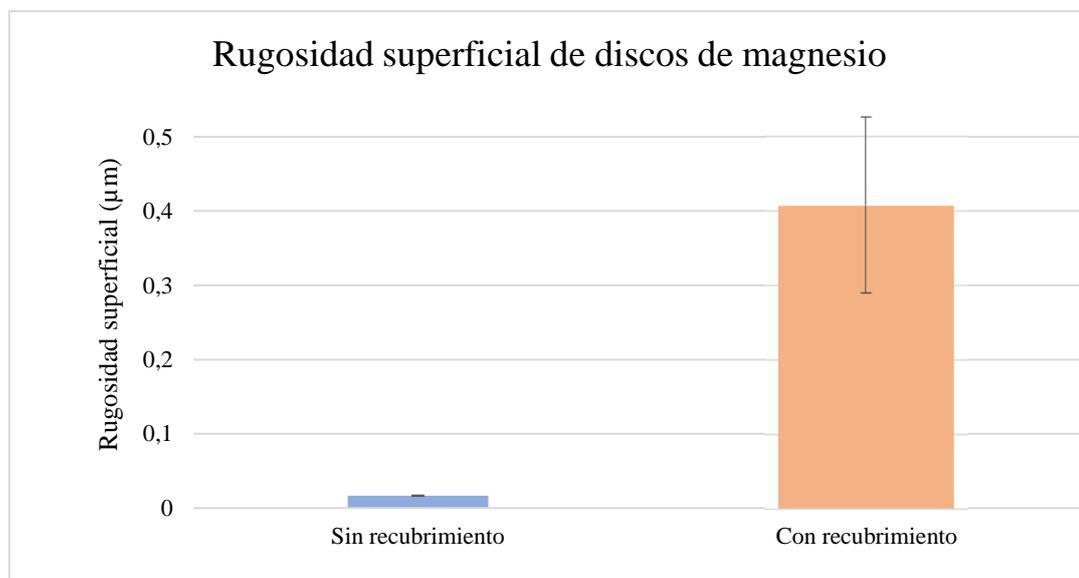


Figura 32, comparación de la rugosidad en discos de magnesio sin y con recubrimiento

También se ha estudiado la variación de la rugosidad de los discos de magnesio tras permanecer 72 horas sumergidos en la solución de Hank, tanto sin recubrimiento (Tabla 8) como con él (Tabla 9). Esta medición se ha realizado sobre tres de las muestras, escogidas de forma arbitraria. De nuevo, se han realizado cinco mediciones sobre cada una de las piezas y se ha calculado la media.

Muestra	Rugosidad superficial (Sa) (μm) sin recubrimiento 72h Hank
S3	$0,44 \pm 0,06$
S4	$0,67 \pm 0,15$
S5	$0,27 \pm 0,03$

Tabla 8, medida de la rugosidad en discos de magnesio sin recubrimiento tras permanecer 72 horas inmersos en la solución de Hank.

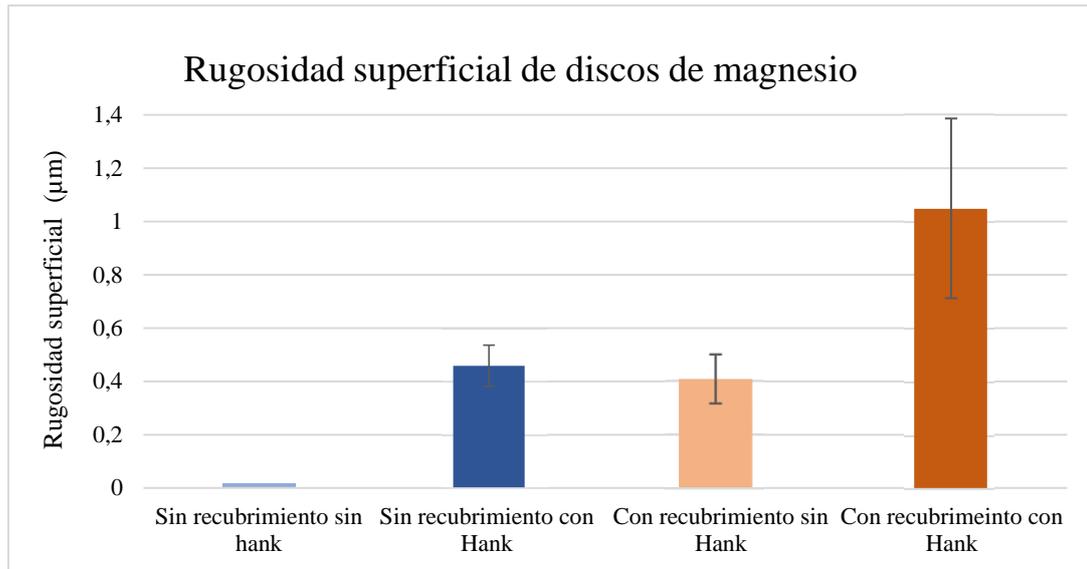
Muestra	Rugosidad superficial Sa (μm) con recubrimiento 72h Hank
R1	$0,89 \pm 0,14$
R2	$1,39 \pm 0,36$
R3	$0,87 \pm 0,51$

Tabla 9, medida de la rugosidad en discos de magnesio con recubrimiento tras permanecer 72 horas inmersos en la solución de Hank.

De estos resultados, varias características pueden ser resaltadas. Por un lado, como es de esperar, al recubrirse los discos, la rugosidad de estos aumenta con respecto a cuando no están tratados. Los discos sin tratar presentan valores de rugosidad considerables, por la razón previamente comentada.

En cuanto a la relación de proporcionalidad de los valores obtenidos, se puede observar la variabilidad de los resultados. En la figura 32, se muestran al igual que los valores medios de la rugosidad, las líneas de error. En los discos de magnesio recubiertos, este error es elevado, debido a la elevada variación de los resultados.

Con lo respectivo a las muestras sumergidas en la solución de Hank, por un lado se observa cómo la rugosidad es mayor en aquellas probetas que han sido sumergidas en la solución de Hank y que tienen el recubrimiento. Esto es lo esperado, pues al tener el recubrimiento la rugosidad obtenida es mayor. Por otro lado, se observa en la figura 33 una gráfica que recoge la comparación de los discos que han sido sumergidos en la solución de Hank y los que no, tanto con recubrimiento como sin él.



La mayor rugosidad es en los discos recubiertos y sumergidos. El resultado obtenido se debe a que la solución de Hank produce una mínima degradación de la superficie,

inicio de un proceso *Figura 33, análisis de la variación de la rugosidad superficial en los discos de magnesio con y sin recubrimiento, tras sumergirse y no en la solución de Hank.*

corrosivo. Este

se produce de forma relativamente homogénea en la pieza y genera irregularidades que se ven reflejadas en el aumento de la rugosidad superficial.

10.2. Ángulo de contacto

Se ha observado que el recubrimiento creado sobre las superficies de magnesio presenta un carácter hidrófilo pues, al depositarse sobre él la gota, esta presenta un ángulo de contacto inferior que al carecer de recubrimiento. (Figuras 34, 35)

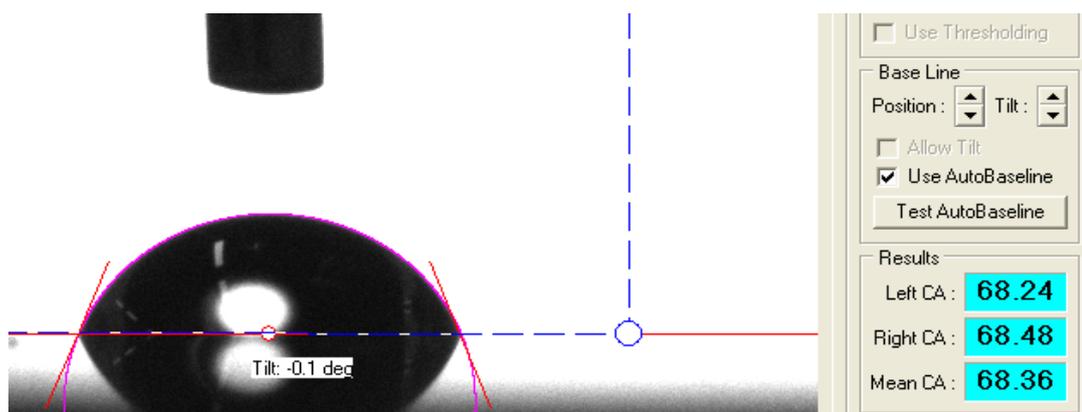


Figura 34, ángulo de contacto medido en la superficie sin recubrimiento

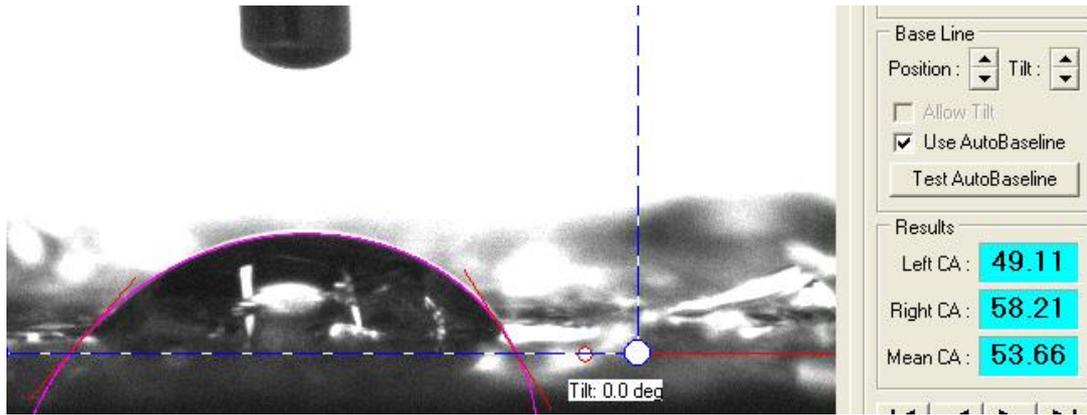


Figura 35, ángulo de contacto medido en la superficie con recubrimiento

Esta situación creada es la esperada. Al aumentar el número de capas del recubrimiento, aumentan las irregularidades de este. Esta característica es la responsable de que la gota de agua depositada se expanda. Cuando la superficie carece de recubrimientos, la gota se deposita en una superficie lisa que no posibilita su extensión. En las medidas obtenidas de los discos estudiados (Tabla 10), lo comentado es lo que se ha podido observar (Figura 36).

Muestra	Ángulo de contacto (°)
S7	68,47 ± 3,1
S8	73,9 ± 3,1
S9	72,3 ± 4,2
R7	54,7 ± 4,4
R8	56,1 ± 4
R9	56,6 ± 6,1

Tabla 10, medida de los ángulos de contacto

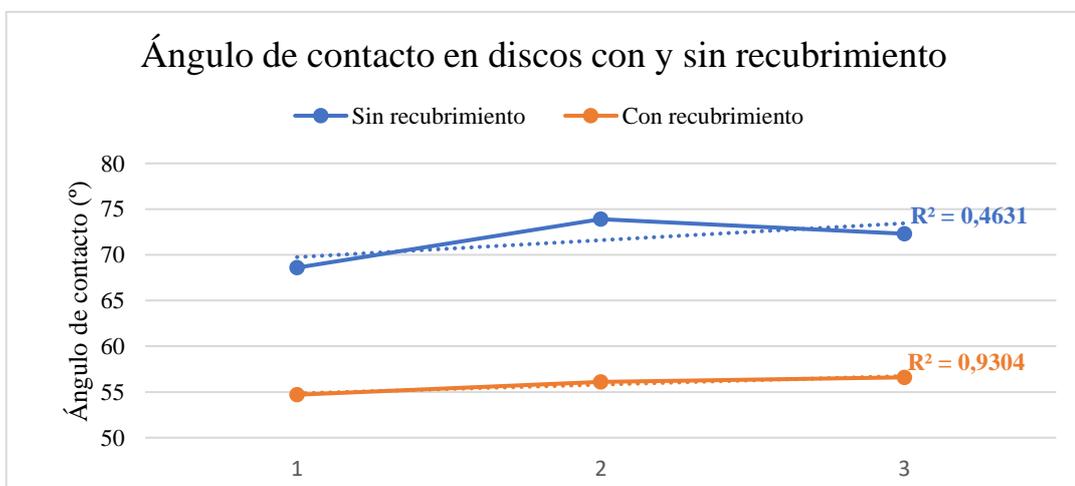


Figura 36, estudio de la relación de linealidad en las medidas de los ángulos de contacto

Los datos recogidos ilustran lo explicado y esperado. Se observa un menor ángulo de contacto en las piezas que han sido recubiertas con la solución sol-gel. En este caso, los discos con recubrimiento presentan un valor R cuadrado muy próximo a 1, lo que indica que las piezas son similares entre sí y, por tanto, los recubrimientos en cuanto a ángulo de contacto se refieren, actúan de forma similar con independencia de la pieza sobre la que se trabaje. El ángulo de contacto inferior significa que se crean superficies hidrofílicas. Esto es lo buscado, pues implica una mejor adhesión celular.

10.3. Rectas de Tafel

A continuación, se muestran los valores característicos de las curvas Tafel obtenidas para varias de las muestras estudiadas (Tabla 11), tanto con el recubrimiento aplicado como sin él. Asimismo, las figuras 37 y 38 reflejan las curvas Tafel obtenidas de las muestras medidas. Cabe destacar que, en estas gráficas, el eje X se presenta en escala logarítmica.

Muestra	Potencial, E_{corr} (V)	Densidad de corriente, j_{corr} (A/cm^2)
R1	-1,49	2,72 E-07
R2	-1,49	2,49 E-07
R3	-1,45	2,63 E-07
S4	-1,49	2,08 E-05
S5	-1,51	2,43 E-05
S6	-1,50	2,14 E-05

Tabla 11, medidas del potencial y densidad de corriente de muestras con y sin recubrimiento

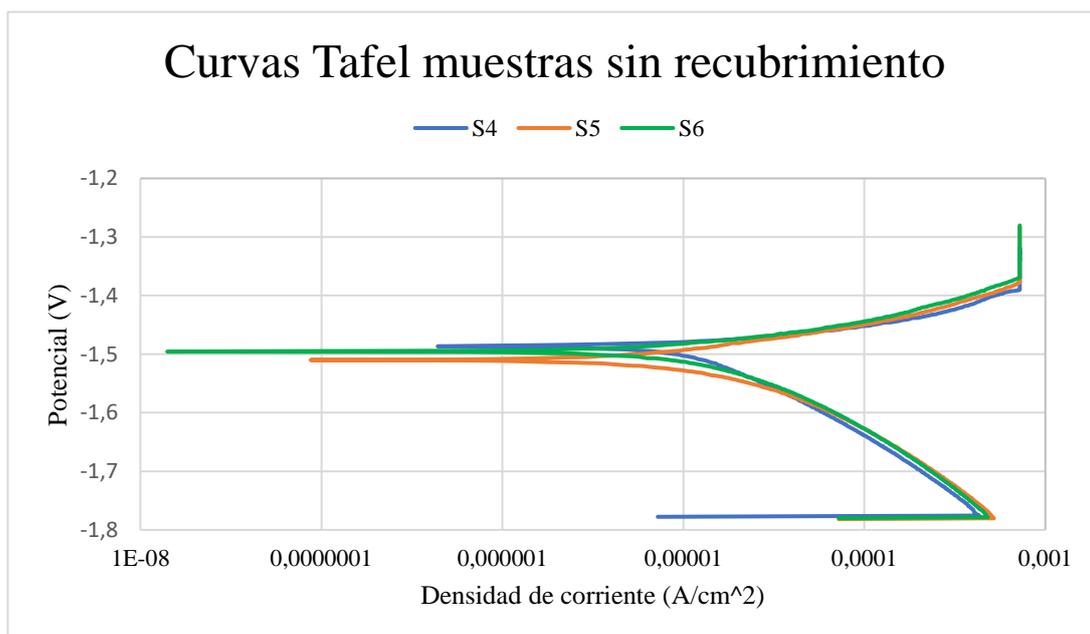


Figura 37, rectas de Tafel de muestras sin recubrimiento.

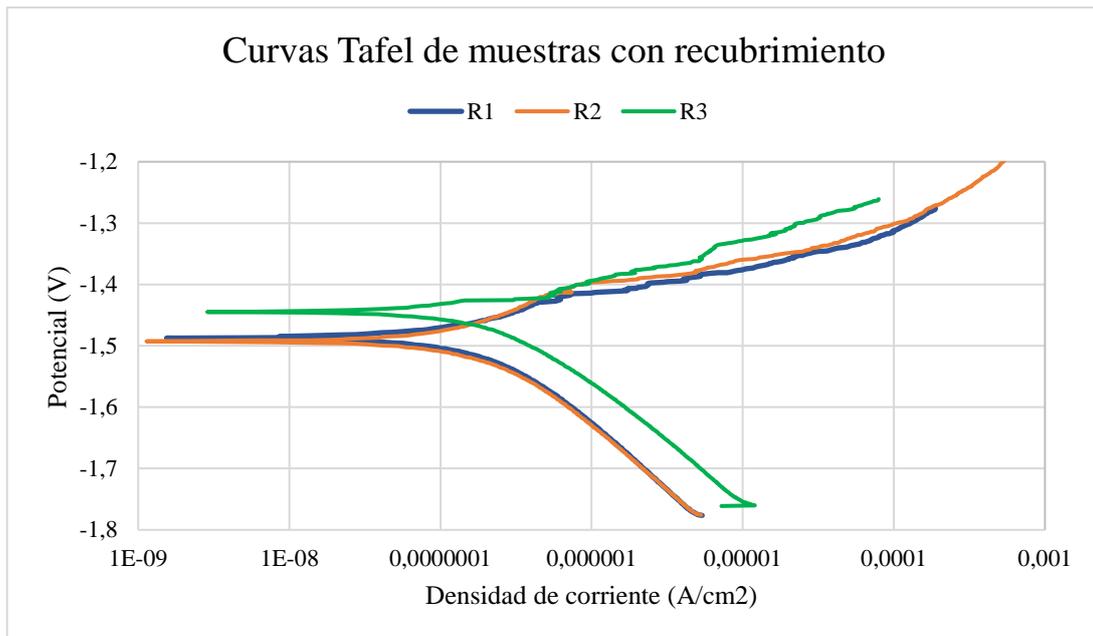


Figura 38, rectas de Tafel de muestras con recubrimiento.

De estos resultados, se pueden destacar varios aspectos. Por un lado, tanto para las muestras recubiertas como para aquellas sin recubrir se puede observar una similitud en los resultados. Las curvas se asemejan las unas a las otras, observándose una reproducibilidad de los resultados. En el caso de las curvas de las muestras sin recubrimiento, se observa un resultado con mayor linealidad, mientras que en el caso de las muestras a las que se les ha aplicado el recubrimiento, es apreciable una variación en los resultados, pues la curva presenta pequeñas oscilaciones. Esto se debe al aumento de la irregularidad de la superficie al aplicar el recubrimiento. En cuanto a la densidad de corriente y al potencial, en ambos casos los valores obtenidos son los esperados y que reflejan una buena actuación del recubrimiento, pues el potencial muestra valores negativos y la densidad de corriente positivos.

11. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados experimentales y lo examinado durante el análisis, se infieren las siguientes conclusiones:

En primer lugar, la técnica sol-gel empleada presenta una gran sencillez y rapidez en cuanto a aplicación se refiere. Es muy beneficiosa por la posibilidad de adecuar los parámetros de la aplicación a las necesidades.

En segundo lugar, la aplicación de una mayor cantidad de capas para la creación del recubrimiento ofrece los resultados óptimos para ralentizar la degradación del magnesio.

Estos recubrimientos, conforme a las propiedades estudiadas, además de producir una corrosión tardía, protegen frente a posibles daños que puedan experimentar los discos. Si bien es cierto que un mayor número de capas implica mayor rugosidad y espesor, no se han alcanzado valores suficientemente elevados que obliguen a rechazar los recubrimientos escogidos. Por otro lado, estos parámetros han propiciado la mejora de otros aspectos, como es la reducción del ángulo de contacto. Esto mejora la adherencia celular, fundamental al tratarse de un estudio con el objetivo de emplearse en aplicaciones biomédicas.

En tercer lugar, se ha observado una reproducibilidad de los recubrimientos, pues prácticamente la totalidad de los parámetros analizados son similares a pesar de analizarse en diferentes muestras o lugares de estas.

Sin embargo, pese a lo previamente mencionado, existe cierto margen de mejora. Por un lado, los dispositivos empleados para los estudios son muy sensibles a la presencia de partículas contaminantes. Esto puede resultar ventajoso, pues un valor que difiera mucho de los demás será indicativo de que existe una irregularidad. No obstante, implica que se debe analizar una mayor cantidad de muestras, pues aquellas que presentan anomalías deben ser rechazadas. Por otro lado, existen infinidad de parámetros que caracterizan los recubrimientos. Los escogidos en este trabajo son los más representativos. A pesar de ello, un estudio más amplio ofrece unos datos más concretos. En último lugar, una última mejora posible podría ser la optimización del proceso de deposición. De este modo, las capas resultantes pueden llegar a ser más homogéneas y con una densidad más elevada, pero manteniendo las propiedades de resistencia a la degradación y osteointegración conseguidas.

Finalmente, de acuerdo con todo lo expuesto, se concluye que el recubrimiento de cinco capas aplicado mediante la técnica sol-gel es el idóneo para cumplir el objetivo propuesto de ralentizar la degradación del magnesio.

12. REFERENCIAS

- [1] J.A. Lorente, C. Berlanga, R. J. Rodríguez, I. Zalakain y P.J. Rivero, “AM-MBI- Additive manufacturing of magnesium-based biodegradable implants with controlled corrosion rate and infection”. 2021-2023.

- [2] N. Kirkland, N. Birbilis y M. Staiger. "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations". *Acta Biomater.*, 8(3). 2012.
- [3] "El magnesio y sus aleaciones", Textos científicos [En línea] Disponible en: <https://www.textoscientificos.com/quimica/magnesio>
- [4] "Redes de Bravais", Enciclopedia Libre del Español, 2007. [En línea]. Disponible en: http://enciclopedia.us.es/index.php/Redes_de_Bravais
- [5] "Tenacidad", Real Academia de la lengua Española (RAE). 2021.
- [6] "Ductilidad", Real Academia de la lengua Española (RAE). 2021.
- [7] "Minerales", webconsultas. 2021. [En línea] Disponible en: <https://www.webconsultas.com/dieta-y-nutricion/dieta-equilibrada/micronutrientes/minerales/magnesio-1830>
- [8] F. Morral, E. Jimeno, y P. Molera. "*Metalurgia general*". Barcelona: Ed. Reverté. 1985.
- [9] A. Samaniego. "Profundización en los mecanismos de corrosión de las aleaciones de magnesio. Estrategias para mejorar la resistencia a la corrosión". Tesis doctoral. Univ. Compl. Madrid. 2014.
- [10] W. Aperador Chaparro, G. Rodríguez Zamora y F. Franco. "Comportamiento de la corrosión de aleaciones de magnesio AZ31-B en ambiente marino, modificadas por el proceso de fricción-agitación". *Ingeniare. Rev. chil. Ing.* 2012.
- [11] José Alberto Salazar-Jiménez. "Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales". *Rev. Tecnol. n.a.*, 28(3), 127-136. 2015.
- [12] J. Salazar-Jiménez, "Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales". *Inst. Tecnol. Costa Rica.* 2015
- [13] R. Landolfo, L. Cascini, F. Portioli, "Modeling of Metal Structure Corrosion Damage: A State of the Art" Report. *Sustainability.* 2010. [En línea] Disponible en: <https://doi.org/10.3390/su2072163>
- [14] D. Adolfo José, "Estudio experimental basado en la rugosidad superficial para la selección de herramientas y condiciones de corte en operaciones de refrentado en seco a baja velocidad de piezas de magnesio". Tesis doctoral. Univ. Nac. Educ. Dist. 2015
- [15] L. Fernanda *et al.* "Desarrollo de la industria de aleaciones de magnesio en Colombia-una oportunidad". CIDEMAT. 2017.
- [16] G. Nordberg, "Metales: propiedades químicas y toxicidad". Capítulo 6.
- [17] "Endurecimiento por aleación". Univ. P. Vasco.
- [18] P. Zhang, Y. Wang Y y L. Geng. "Research on Mg-Zn-Ca Alloy as degradable biomaterial Biomaterials—Physics and Chemistry" ed R Pignatello. 2011.
- [19] E. Enríquez Pérez, "Desarrollo de recubrimientos funcionales obtenidos por proceso sol-gel basados en sílice y partículas de baja dimensionalidad para aplicaciones industriales", trabajo fin de máster, Univ. Compl. Madrid. 2013.
- [20] "Los stent de magnesio evitan la trombosis y son eficaces a los doce meses", *Diario médico.* 2018. [En línea]. Disponible en: <https://www.diariomedico.com/investigacion/los-stent-de-magnesio-evitan-la-trombosis-y-son-eficaces-los-doce-meses.html>
- [21] "Magnesio, implantes dentales y osteointegración", bredent. [En línea]. Disponible en: <https://bredent.es/magnesio-implantes-dentales-y-osteointegracion/>
- [22] Y. SanMing, "Medical device manufacturing wire rope". [En línea]. Disponible en: <https://www.medicaexpo.es/prod/yangzhou-sanming-medical-supply-co-ltd/product-301404-1007983.html>

- [23] “Magnesium alloys- science topic”. [En línea] Disponible en: <https://www.researchgate.net/topic/Magnesium-Alloys>
- [24] Kevin Genez, Viviana Posada, Patricia Fernández-Morales y Juan Ramírez. “Evaluación citotóxica y biocompatibilidad de la aleación AZ31B para aplicaciones en ingeniería de tejidos óseos”. *Prospectiva*, 14(2), 7-12. 2016.
- [25] Dra. L. Lemus, Dra. Z. Almagro y C. León, “origen y evolución de los implantes dentales”. *Rev. Haba. Cienc. Medic.* 2009.
- [26] C. Iglesias, “Estudio in vitro e in vivo de materiales metálicos de base magnesio microestructurados reabsorbibles y multifuncionales para la osteosíntesis de fracturas”. Tesis doctoral. Univ. Autonom. Mad. 2015.
- [27] Z. Yu, A. Tang, Q.Wang, Z. Gao, J. He, J.She, K. Song y F. Pan, “High strength and superior ductility of an ultra-fine grained magnesium–manganese alloy”, *Materials Science and Engineering: A*. 2015.
- [28] A. Alcántara García, “Nuevos recubrimientos híbridos sol-gel libres de cromatos con altas prestaciones anticorrosivas”, tesis doctoral, Univ. Carlos III Madrid, May-2020.
- [29] “Efecto estérico”. DBpedia. [En línea] Disponible en: https://es.dbpedia.org/page/Efecto_est%3%A9rico
- [30] A. Kumar, Gaurav, A. Kumar Malik, D. Kumar Tewary. “A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications”. *Analyt. Chim. Acta*. 2008.
- [31] M. Salamero, “Microextracción en fase sólida: aplicaciones de interés farmacéutico”. Trabajo fin de grado. Univ. Sev. 2017.
- [32] D. Patricia Terán, “Modelo cinético de liberación de teofilina en sistemas de redes interpenetradas de poli(acrilamida) y poli(ácido-glutámico). Tesis doctoral. Univ. Sonora. 2011.
- [33] M. Guastaferrero, E. Reverchon y L. Balidono, “Polysaccharide-Based Aerogel Production for Biomedical Applications: A Comparative Review”. 2021.
- [34] F. Melina, “Estudio de estructuras y propiedades de un hidrogel interpenetrado”. Univ. Politec. Catalun, Trabajo de fin de grado. 2020.
- [35] R. Navas *et al*, “Obtención de hidrogeles derivados del ácido itacónico”. 2012.
- [36] F. Melina, “Estudio de estructuras y propiedades de un hidrogel interpenetrado”. Univ. Politécnica de Cataluña. Trabajo fin de grado. 2020.
- [37] I. Katime. “Hidrogeles inteligentes”. 2022.
- [38] R. Martínez, “Hidrogeles nanocompuestos para aplicaciones oftalmológicas”. Trabajo fin de máster. Univ. Politec. Catalun. 2021.
- [39] Dr. D. Díaz, “Los geles: una maravilla de la Ciencia al servicio de la sociedad”. 2016.
- [40] L. Medina, “Diseño y aplicación de hidrogeles basados en polisacáridos para ingeniería de tejidos”. Tesis doctoral. Univ. Nac. Plat. 2019.
- [41] A. Arredondo y M.E. Londoño, “Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos”. *Rev. Ing. Biomed.* 2009.
- [42] V. Deyomaetztu, “Dip coating process”. 2022. [En línea] Disponible en: <https://nadetech.wordpress.com/2017/05/18/dip-coating/>
- [43] “Geometrical product specifications”, ISO 25178-2:2012. 2022.
- [44] “Ángulo de contacto- medición de la tensión superficial”. Linseis. [En línea] Disponible en: <https://www.linseis.com/es/propiedades/angulo-de-contacto/>
- [45] KSV CAM-100. Úochb iocb Prague.

- [46] R&D systems, a biotechne brand, "Hank's Balanced Salt Solution without Calcium and Magnesium Salt and Phenol Red". [En línea] Disponible en: <https://resources.rndsystems.com/pdfs/datasheets/B32350.pdf>
- [47] S. Fletcher, "Tafel slopes from first principles". 2009.
- [48] H. Ponte y V. Oliveira. "Avaliação do desempenho de aço carbono frente à corrosão e erosão-corrosão quando submetidos ao h₂s". 2008.
- [49] M. Giner, L. Santana, A.F. Costa, M.A. Vázquez-Gámez, M. Colmenero, FJ. Olmo, E. Chicardi, Y. Torres y MJ. Montoya-García. "Estudio de biocompatibilidad y osteointegración de nuevos materiales protésicos". Rev. Osteoporos. Metab. Miner., 12(3), 92-97. 2021.
- [50] Emigdio Mendoza y Claudia García. "Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte". DYNA, 74(153), 101-110. 2007.
- [51] L. Berrio-Betancur, M. Echeverry-Rendón, E. Correa-Bedoya, A. Zuleta-Gil, S. Robledo-Restrepo, J. Castaño-González y F. Echeverría Echeverría. "Desarrollo de la industria de aleaciones de magnesio". 2022.
- [52] J. Barriobero Neila, "Un breve viaje por la ciencia". Univ. De la Rioja. 2009.
- [53] Y. Chen, Z. Xu, C. Smith y J. Sankar. "Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants". Acta Biomater. 2014.
- [54] C. Hernández-Barríos, C. Cuao, M. Jaimes, A. Coy y F. Viejo. "Effect of the catalyst concentration, the immersion time and the aging time on the morphology, composition and corrosion performance of TEOS-GPTMS sol-gel coatings deposited on the AZ31 magnesium alloy". Surf. Coat. Techn. 325. 2017.
- [55] "Estudio de la aleación de magnesio AZ91 para la conformación en estado semisólido". Univ. Politec. Cataluña, Trabajo fin de grado. 2009.
- [56] O. Galvis *et al.*, "Fabricación de películas anódicas porosas sobre titanio mediante oxidación electrolítica por plasma". 2012.

ANEXOS

ANEXO I

Se muestra el abstract del trabajo presentado al congreso CNMAT2022.



Optimización de procesos de Sol-gel para recubrir aleaciones de magnesio para aplicaciones biomédicas

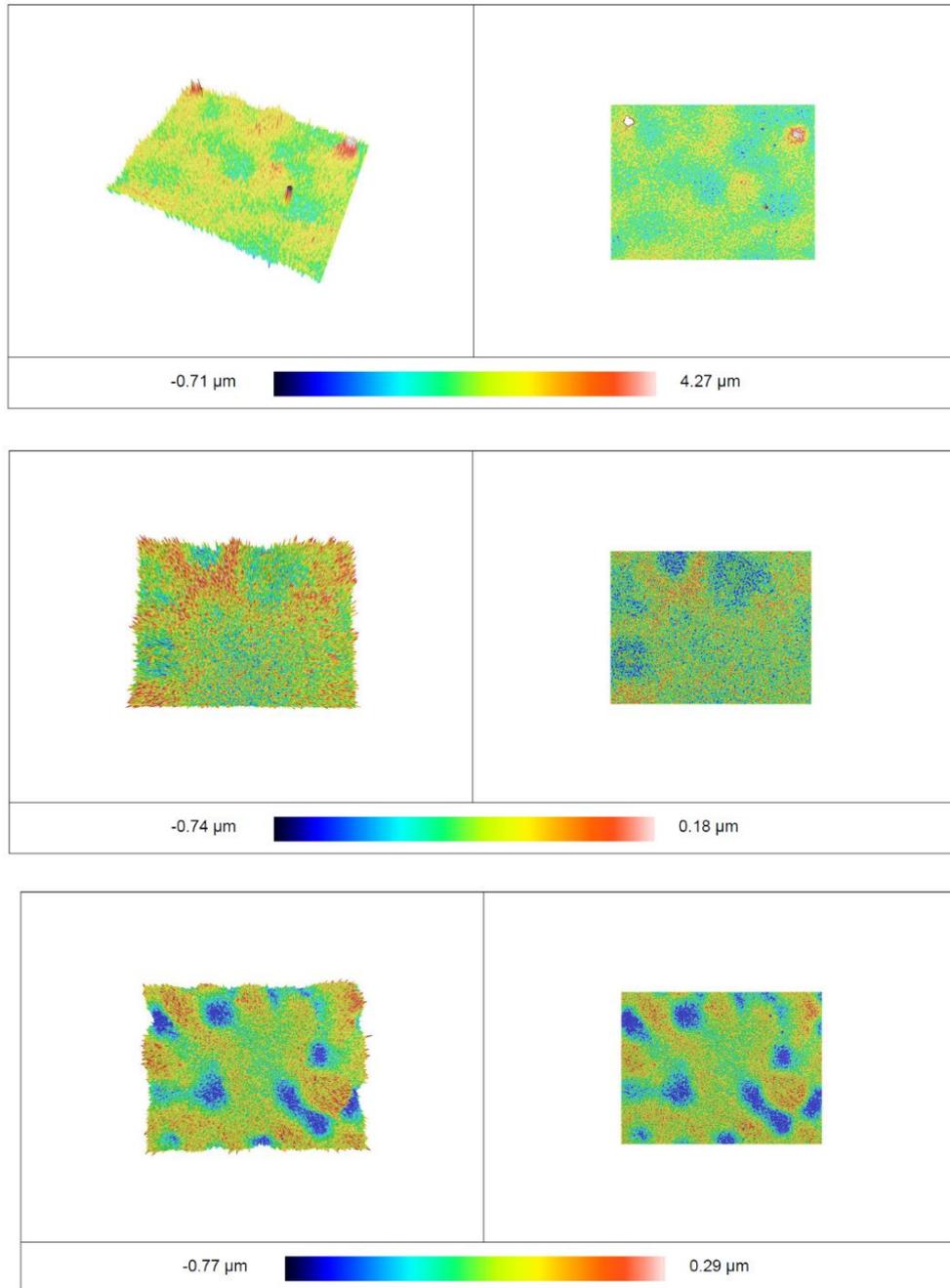
Adrián Claver¹, Carla Arraiza¹, Iñaki Zalakain¹, Mikel Marqués¹, Joseba Quintana²,
Rafael Rodríguez¹, José Antonio García¹

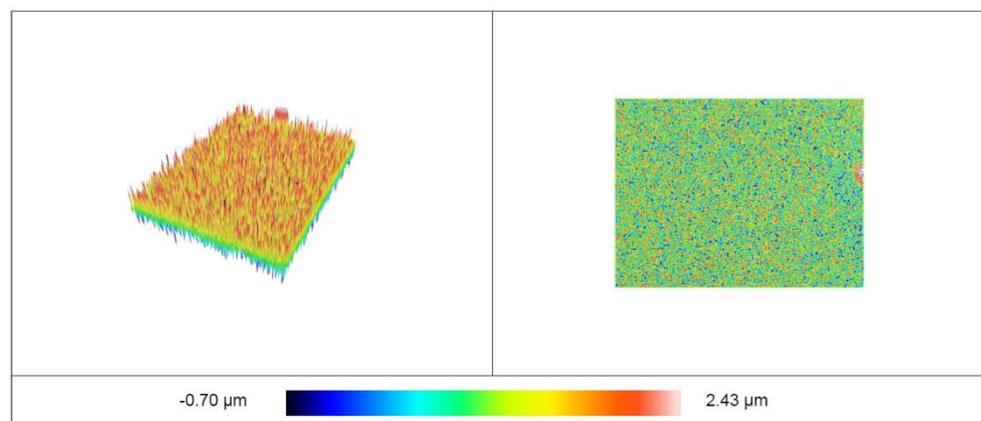
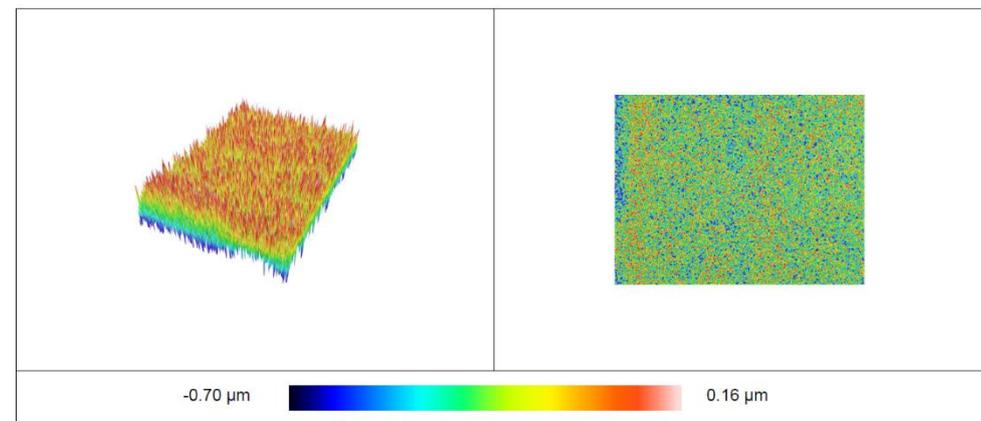
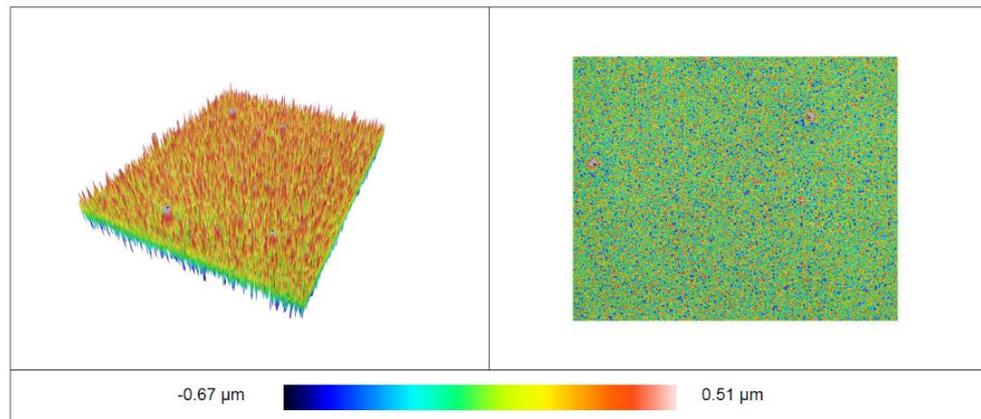
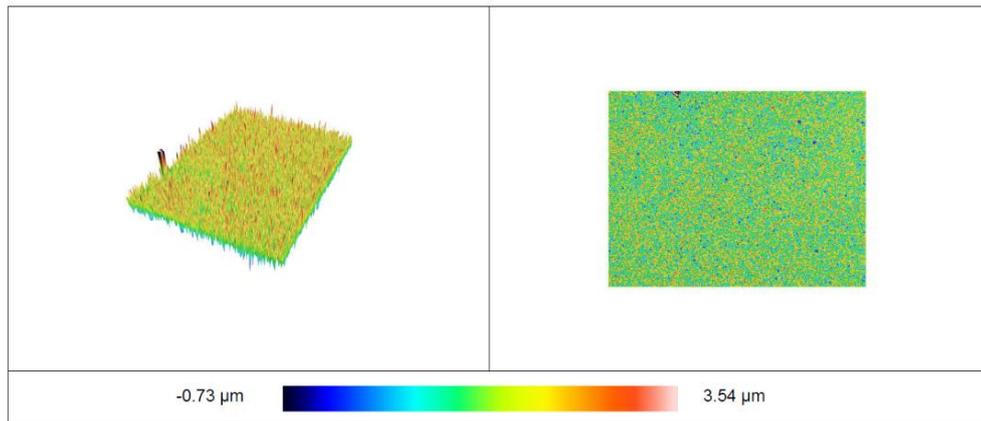
1. Institute for Advanced Materials and Mathematics (INAMAT2), Universidad Pública de Navarra (UPNA), Campus de Arrosadia, 31006 Pamplona, España
2. Fundación Tekniker, Polígono Tecnológico de Eibar, Calle Iñaki Goenaga, 5, Eibar, 20600, España

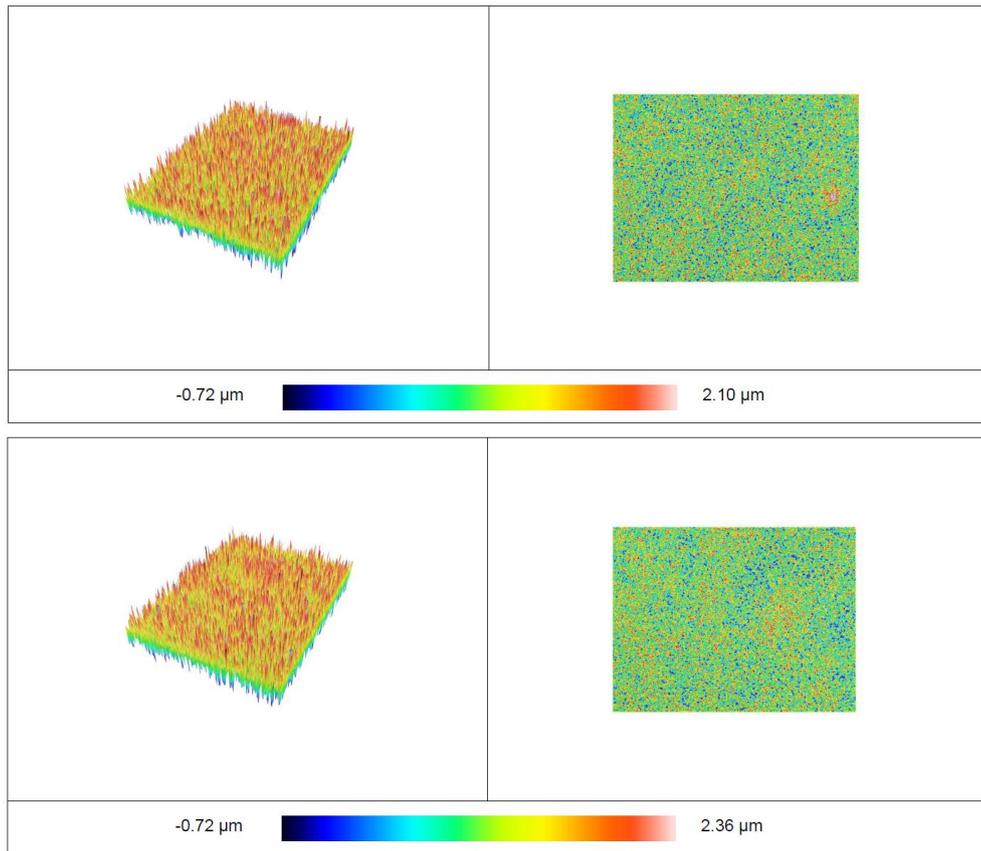
El magnesio se presenta como un candidato ideal para ser utilizado en aplicaciones biomédicas como los implantes gracias a tener unas propiedades mecánicas similares a las del hueso humano, lo que favorece su osteointegración, y por ser un material biocompatible. A pesar de ello, su rápida degradación en entornos agresivos como los fluidos del cuerpo humano hace que sea necesario desarrollar estrategias para evitar que se corroan y degraden antes de tiempo dejando de cumplir su función y pudiendo generar infecciones. Para ello, una de las estrategias más empleada son los recubrimientos por vía química, entre los que se encuentran los geles depositados mediante la técnica de dip-coating. Mediante la técnica de sol-gel es posible realizar recubrimientos que mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato, pero es necesario optimizar el proceso para poder controlar correctamente su degradación. En este trabajo se han desarrollado diferentes sol-geles basados en TEOS y GPTMS y se ha estudiado la influencia de parámetros como el espesor del recubrimiento, la temperatura y tiempo de sinterizado empleado con el objetivo de encontrar los parámetros ideales para controlar la degradación de las aleaciones de magnesio. La microestructura y composición de las capas se caracterizó utilizando las técnicas de SEM, EDS, FTIR y XRD. Además, se han realizado ensayos de adhesión y se ha medido la rugosidad superficial y la mojabilidad de la superficie. Se realizaron ensayos electroquímicos para determinar la resistencia a la corrosión y se monitorizó la evolución del hidrógeno, el PH y el cambio de masa en ensayos de inmersión. Los resultados mostraron una mejora de la resistencia a la corrosión en las probetas recubiertas y se realizó una comparación de los resultados obtenidos con los diferentes recubrimientos para elegir el ideal para aplicaciones biomédicas.

ANEXO II

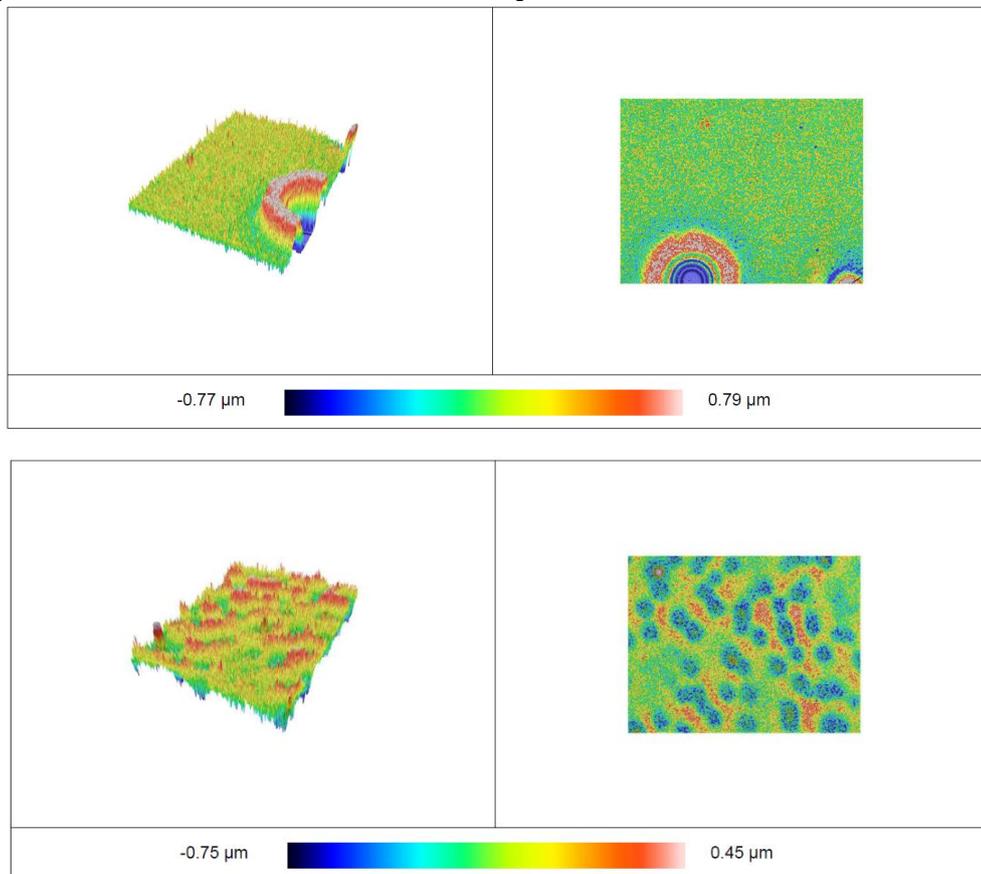
Se presentan en los anexos las imágenes topográficas de la rugosidad superficial de los recubrimientos de diferentes capas aplicados sobre las probetas de vidrio.

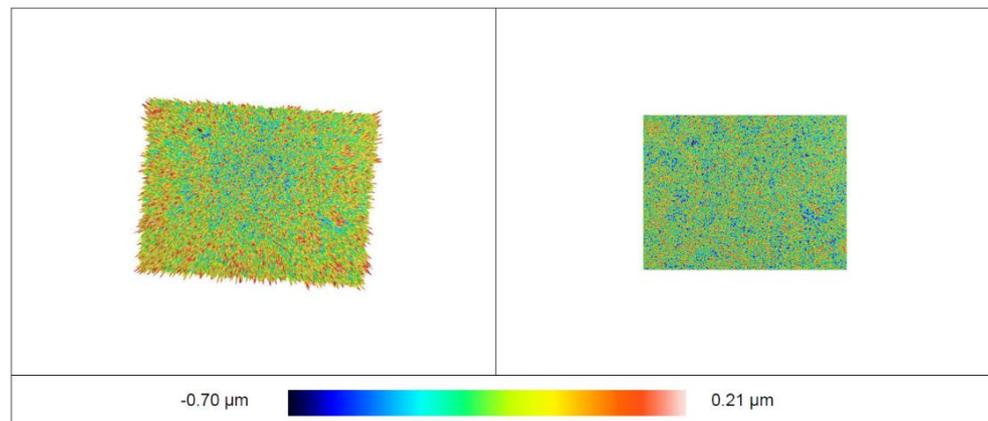
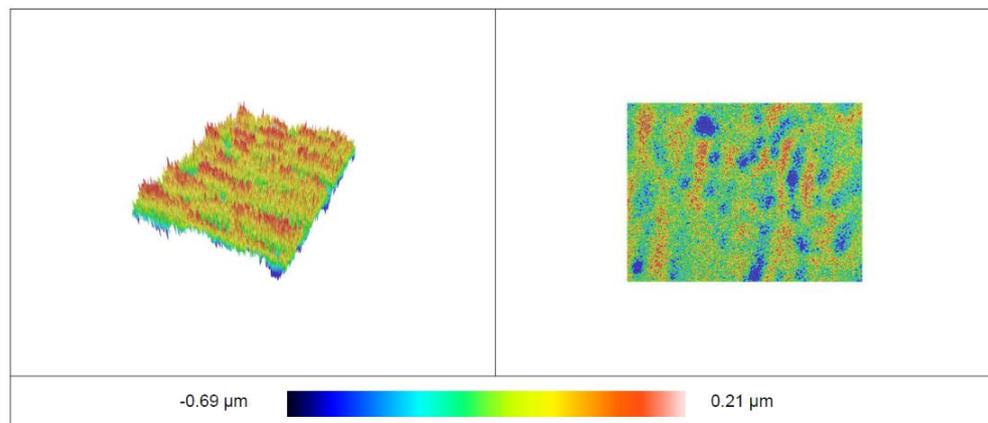
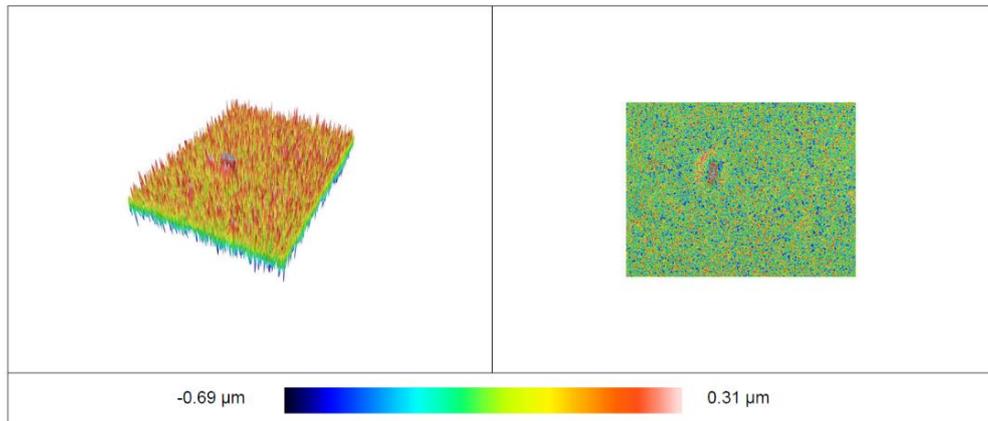
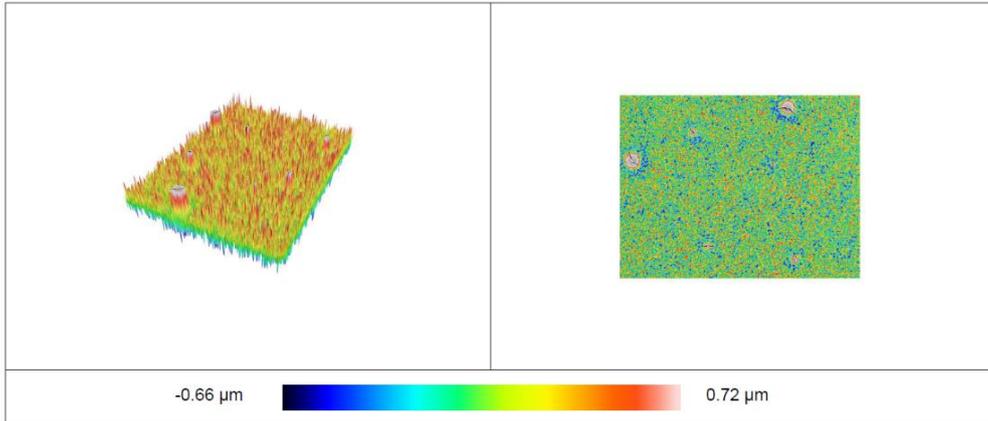
Topografía de recubrimientos de 1 capa en vidrio curados a 120°C.

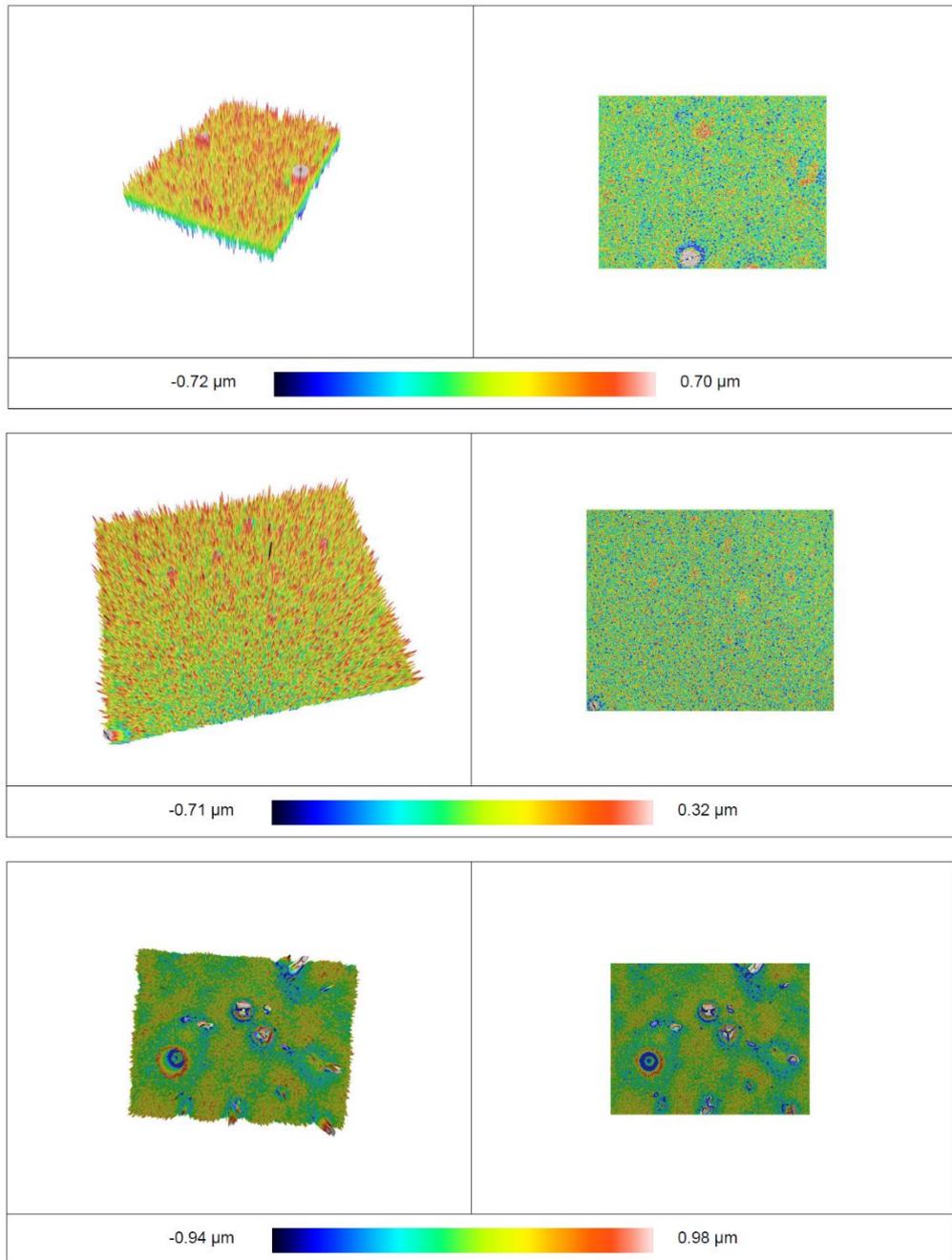




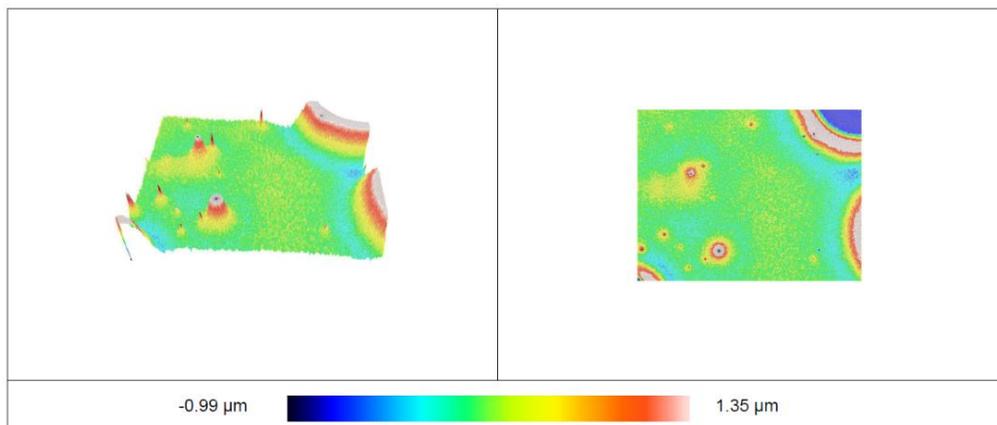
Topografía de los recubrimientos de 1 capa en vidrio curados a 300°C.

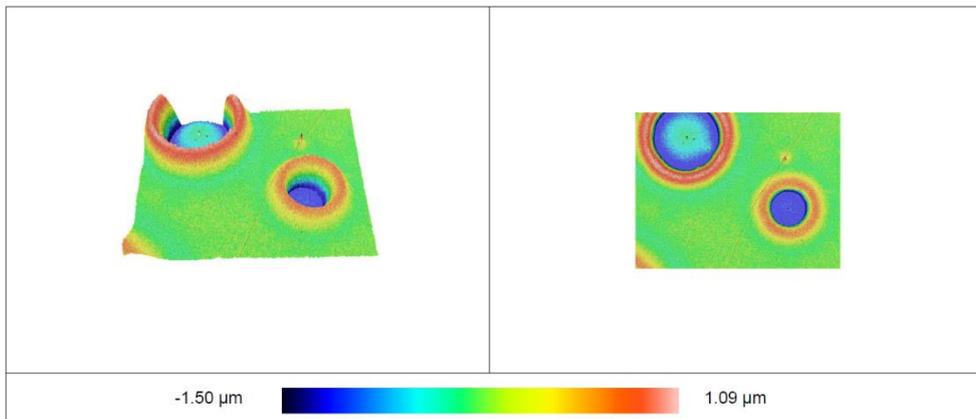
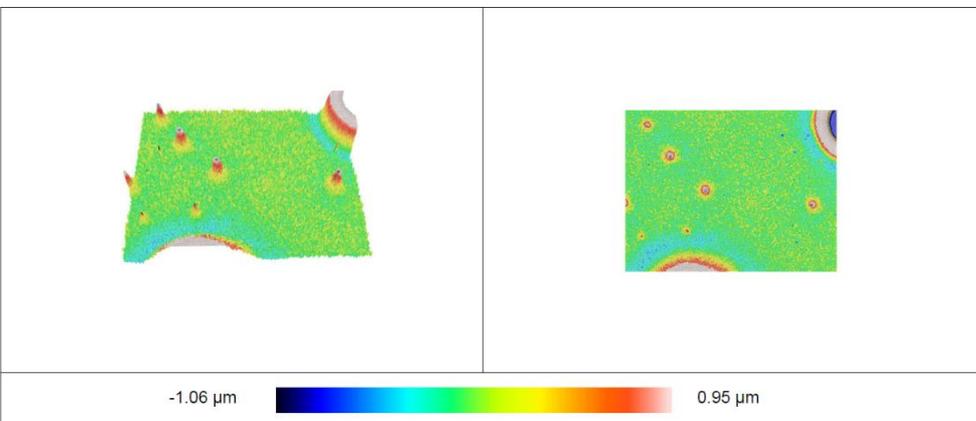
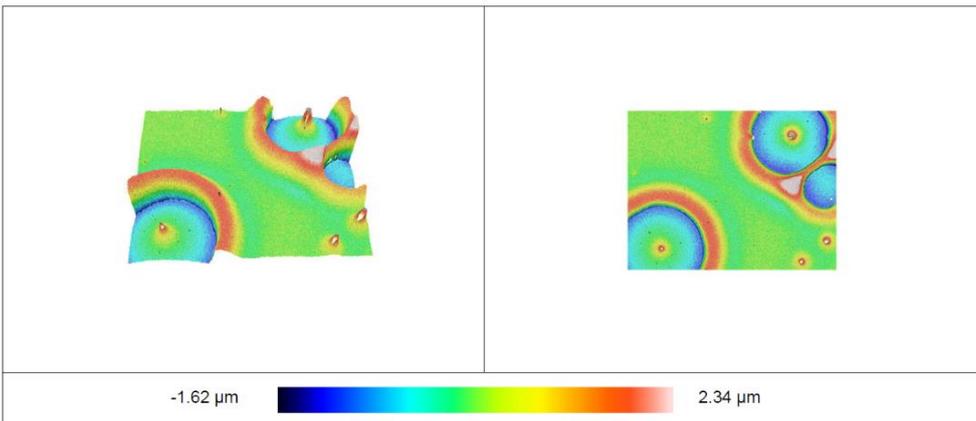
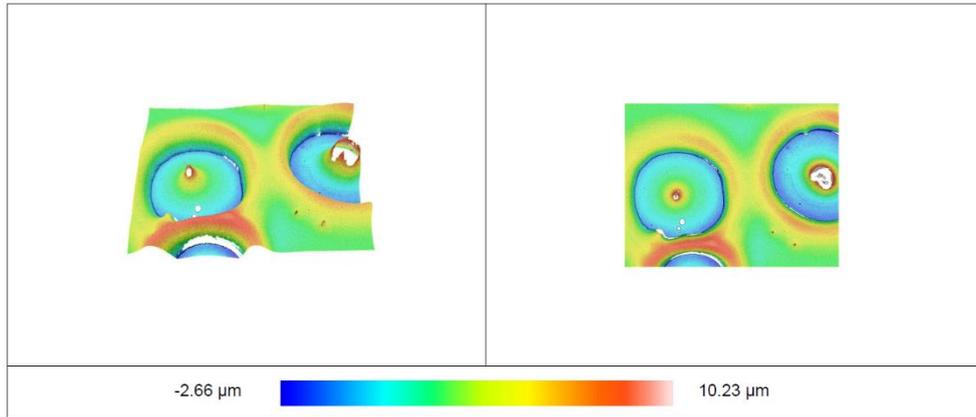


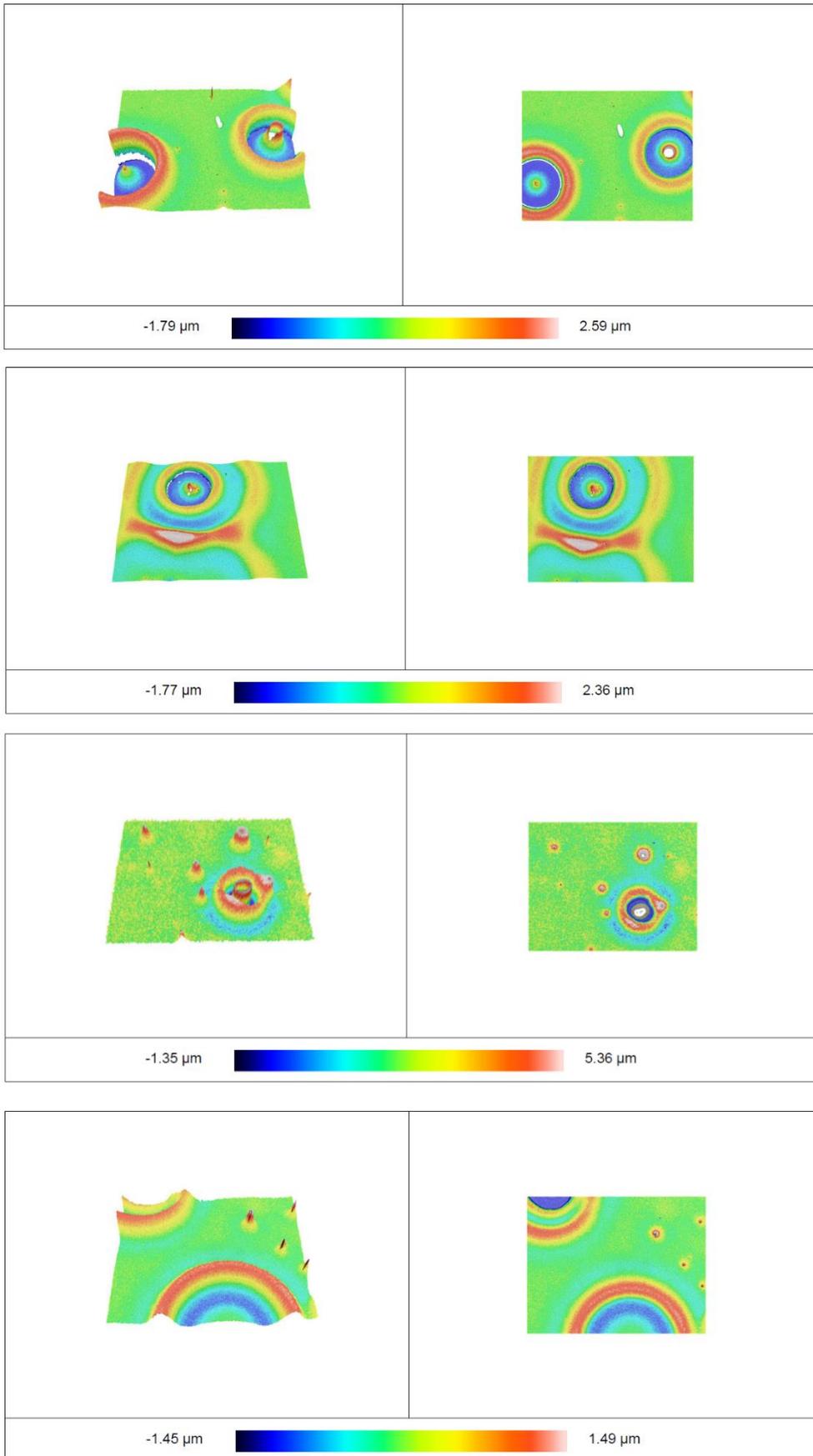




Topografía de recubrimientos de 3 capas en vidrio curados a 120°C .







Topografía de los recubrimientos de 5 capas en vidrio curados a 120°C.

