



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Facultad de Ciencias  
Químicas e Ingeniería

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICA E INGENIERÍA

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:  
INGENIERO MECÁNICO

PRESENTA: NESTOR FLORENTINO MANZO CEDILLO

FORMACIÓN Y EFECTO DE RECUBRIMIENTOS DE PHB  
SOBRE UNA ALEACIÓN DE Mg-Al TRATADOS POR PLASMA

ASESOR: Dr. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA

CUERNAVACA, MORELOS.

Abril 2024

## AGRADECIMIENTOS

Se Agradece al proyecto PAPIME PE102622

Gracias por recibirme en este instituto de investigación y poner en mis manos este trabajo de tesis con la confianza, apoyo, colaboración, amistad para continuar y no desistir en este capítulo de mi crecimiento profesional. Al Dr. Horacio Martínez Valencia y el Ing. Jairo Radilla Bello por el asesoramiento y dirección de esta tesis.

Sea agradece el apoyo técnico de: Ing. Hugo Hinojosa Galván, Dra. Edna Vázquez Vélez, Dr. Fermín Castillo Mejía, Dr. Osvaldo Flores Cedillo, Dr. Bernardo Campillo Illanes Ing. Juana Angelina Romero Vergara, M.C Oscar Xoxocotla Espejel.

## **DEDICATORIA**

A mi familia por el apoyo y esfuerzo que me brindaron durante toda mi carrera.

A mis compañeros y amigos en especial a Ing. Jairo Radilla Bello por haberme brindado su apoyo, ayuda y motivación durante este proceso a quien considero como socio, amigo y hermano.

A la vida y al universo que me ha permitido llegar hasta este momento con salud y energía. Por permitirme tener experiencias con personas, momentos y circunstancias en las que he estado, algunas han permanecido y otras que ya se han ido, para enseñarme, darme experiencia, hacerme más fuerte y sabio. Que, ante todas las cosas buenas y malas que me toquen vivir, siempre hay algo positivo que aprender y con lo que hay que quedarse para recordarme que sigo vivo, que la vida continúa y hay que seguir adelante con la mejor actitud ante la vida.

# ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.0 RESUMEN .....	2
1.2 Antecedentes.....	3
1.3 Justificación: .....	5
1.4 Objetivo General:.....	5
1.5 Objetivos específicos:.....	5
1.6 Hipótesis.....	6
1.7 Alcance .....	6
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1 Polímeros.....	8
2.2 Unidad constitucional repetitiva .....	8
2.3 Grado de Polimerización .....	8
2.4 Clasificación de polímeros.....	9
2.5 Polímeros orgánicos e inorgánicos .....	9
2.6 Polímeros naturales y sintéticos.....	9
2.7 Los polímeros termoplásticos.....	10
2.8 Los polímeros termoestables .....	10
2.9 Los elastómeros .....	11
2.10 ¿Qué es el PHB?.....	11
2.11 Antecedentes desde el descubrimiento del poli(3-hidroxi- butirato) (PHB).....	12
2.12 Los polímeros biodegradables .....	13
2.13 Mecanismos de degradación de polímeros.....	14
2.14 Usos y aplicaciones del PHB .....	14
2.15 ¿Que es el plasma? .....	15
2.16 Plasma a presión Atmosférica .....	15
2.17 Propiedades del plasma. ....	16
2.18 Plasma Caliente.....	16
2.19 Plasma Frio .....	16
2.20 Uso del plasma en polímeros .....	17
2.21 Parámetros para la generación de plasma.....	17
2.22 Consideraciones para la aplicación del plasma en polímeros .....	17
2.23 El tratamiento con plasma .....	18

2.24 Chorro de plasma a presión atmosférica .....	18
2.25 Humectabilidad.....	18
2.26 Angulo de contacto. ....	19
2.27 Espectroscopia RAMAN.....	19
2.28 Como detecta la espectroscopia Raman las variaciones de frecuencia.....	20
2.29 Ensayo de adhesión (Pull-off) .....	20
2.30 ¿Que es un biomaterial, usos y aplicaciones? .....	20
2.31 Tejidos duros .....	21
2.32 Implantes inteligente .....	21
2.33 Clasificación de los Implantes.....	22
2.34 Inconvenientes de los Implantes actuales.....	22
2.35 Aleaciones Usadas como biomateriales.....	23
2.36 Aleacion AZ31 Mg-Al (Especificaciones, propiedades) .....	25
2.37 Diagrama de fases de Mg-Al.....	26
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA .....	27
3.1 Corte y preparación de muestras .....	28
3.2 Medición del ángulo de contacto en la superficie de la aleación Mg-Al .....	28
3.3 Enfoque y observación del ángulo de contacto.....	30
3.4 Proceso de disolución de PHB en cloroformo .....	32
3.5 Equipo para la formación de recubrimiento PHB sobre una Superficie de Mg-Al .....	33
3.6 Proceso para la deposición del PBH.....	33
3.7 Pruebas de adhesión.....	34
3.8 Caracterización por espectroscopia.....	35
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	36
4.1 Angulo de contacto del agua sobre la aleación AZ31 .....	37
4.2 Angulo de contacto del biometano sobre la aleación AZ31.....	38
4.3 Componentes polares y dispersivas de la aleación AZ31.....	38
4.4 Energia libre superficial de la aleación AZ31.....	39
4.5 Angulo de contacto del agua sobre el recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31.....	40
4.6 Angulo de contacto del diyodometano sobre el recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31 .....	41
4.7 Componentes polares y dispersivas de la aleación AZ31.....	42
4.8 Energia libre superficial del recubrimiento de PHB sobre la aleación AZ31 .....	43
4.9 Análisis de la aleación AZ31 por medio del Óptico Raman .....	44

4.10 Análisis del recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31 por medio del Óptico Raman .....	45
4.11 Análisis del recubrimiento PHB tratado por plasma atmosférico a diferentes tiempos de tratamiento (5, 10, 15 y 20 segundos) sobre la aleación AZ31 por medio del Óptico Raman.....	46
4.12 Espectroscopia Raman del recubrimiento .....	47
4.13 Espectroscopia Raman del recubrimiento PHB sin tratamiento por plasma y con 5,10,15,20 segundos de tratamiento.....	51
4.14 Resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB tratado por plasma y la aleación AZ31 tratado por plasma .....	52
4.15 Resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB tratado por plasma y la aleación AZ31 sin tratamiento por plasma .....	53
4.16 Resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB sin tratamiento por plasma y la aleación AZ31 con tratamiento por plasma.....	54
4.17 Resultados de la difracción de rayos X.....	56
CONCLUSIONES: .....	57
REFERENCIAS.....	58

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Estructura química del etileno (izq.) y el polietileno (der.) .....	8
Figura 2.- ejemplo de la estructura de los polímeros termoplástico, termoestable y elastómeros. ....	10
Figura 3.- Molécula del PHB poli(3hidroxibutirato).....	11
Figura 4.- Bacillus megaterium.....	12
Figura 5.- Cupriavidus metallidurans. ....	12
Figura 6.- estructura monomérica de polímeros biodegradables.....	13
Figura 7.- Proceso de producción del PHB.....	14
Figura 8.- plasma a presión atmosférica para el tratamiento de muestras AZ31. ....	16
Figura 9.- Esquema de una gota de agua sobre una superficie plana con fuerzas de tensión superficial y ángulo de contacto etiquetados.....	19
Figura 10.- Diagrama de fase de la aleación Mg-Al .....	26
Figura 11.- muestras de aleación AZ31, en el proceso de pulido a espejo. ....	28
Figura 12.- técnica para la medición del ángulo de contacto. ....	29
Figura 13.- Muestras tratadas con plasma a presión atmosférica. ....	29
Figura 14. Gotas de agua. Sobre AZ31. ....	30
Figura 15. Gotas de diyodometano sobre AZ31.....	30
Figura 16. medición del Cloroformo (60ml) con ayuda de una probeta graduada. ....	32
Figura 17. medición de 1gr PHB para la disolución en vaso de precipitado. ....	32
Figura 18. Equipo spin Coating, ala derecha parrilla con agitador magnético con la solución de PHB-Cloroformo.....	33
Figura 19. Muestras AZ31 adheridas a los dollis de 20mm listas para realizar las pruebas de adhesión..	34
Figura 20. Equipo para la realización de las pruebas.....	35
Figura 21 Equipo Raman SENTERRA II (BRUKER).....	35
Figura 22. Angulo de contacto del agua sobre la superficie de la aleación AZ31 en función de los diferentes tiempos de tratamiento. ....	37
Figura 23. Angulo de contacto del diyodometano sobre la superficie de la aleación AZ31 en función de los diferentes tiempos de tratamiento.....	38
Figura 24. Cambios en las componentes polares y dispersivas obtenidas de las mediciones del ángulo de contacto. ....	39
Figura 25. Cambios en la energía libre superficial sobre la superficie del Mg-Al, en función de los diferentes tiempos de tratamiento. ....	40
Figura 26. Angulo de contacto del agua sobre la superficie del recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31 en función de los diferentes tiempos de tratamiento.....	41

Figura 27. Angulo de contacto del diiodometano sobre la superficie del recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31 en función de los diferentes tiempos de tratamiento. ....	42
Figura 28. Cambios en las componentes polares y dispersivas obtenidas de las mediciones del ángulo de contacto. ....	43
Figura 29. Cambios en la energía libre superficial sobre la superficie del Mg-Al, en función de los diferentes tiempos de tratamiento. ....	44
Figura 30. Aleación Az31 sin recubrimiento y sin tratamiento lijado aun tamaño de grano 600. ....	45
Figura 31. Aleación AZ31 con Recubrimiento PHB y sin Tratamiento por plasma. ....	45
Figura 32. Aleación AZ31 con Recubrimiento PHB y 5 segundos Tratamiento por plasma. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 33. Aleación AZ31 con Recubrimiento PHB y 10 segundos Tratamiento por plasma. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 34. Aleación AZ31 con Recubrimiento PHB y 15 segundos Tratamiento por plasma. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 35. Aleación AZ31 con Recubrimiento PHB y 20 segundos Tratamiento por plasma. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Figura 36. Espectroscopia Raman en color negro se observa el recubrimiento PHB sin tratamiento por plasma, de color rojo se muestra el recubrimiento PHB con 5 segundos de tratamiento por plasma atmosférico. ....	48
Figura 37 . Espectroscopia Raman en color azul se observa el recubrimiento PHB con 15 segundos de tratamiento por plasma atmosférico.....	49
Figura 38. Espectroscopia Raman en color naranja se muestra el recubrimiento PHB con 15 segundos de tratamiento por plasma atmosférico.....	50
Figura 39. Espectroscopia Raman en color verde se muestra el recubrimiento PHB con 20 segundos de tratamiento por plasma atmosférico.....	51
Figura 40. Espectroscopia Raman se observa el recubrimiento PHB durante el tratamiento por plasma atmosférico en los tiempos de 5,10,15,20 segundos de tratamiento por plasma a presión atmosferica. 52	
Figura 41. pruebas de adhesión del recubrimiento PHB tratado con plasma sobre la aleación AZ31 tratado con plasma antes del recubrimiento.....	53
Figura 42. Comportamiento en las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB con tratamiento sobre la aleación AZ31 sin tratamiento. ....	54
Figura 43. Comportamiento en las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB sin tratamiento sobre la aleación AZ31 con tratamiento. ....	55
Figura 44. Comportamiento en las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31.56	
Figura 45. Comportamiento en las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31.57	

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Propiedades de las aleaciones de Magnesio-Aluminio para aplicación en implantes quirúrgicos. .....	23
Tabla 2. Valores de la componente polar, dispersiva y tensión superficial del agua y diyodometano.....	29
Tabla 3. Valores de las mediciones del ángulo de contacto del agua y diyodometano. ....	31
Tabla 4. Valores del ángulo promedio del Agua y Diyodometano. ....	31

# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**

## **1.0 RESUMEN**

En el presente trabajo se realizó la formación de recubrimientos de un biopolímero compatible, el polihidroxi butirato (PHB) sobre una aleación de Mg-Al (AZ31), para mejorar la adhesión de ellos, ambos materiales fueron tratados por plasma a presión atmosférica.

Con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de adhesión de los materiales, se realizaron tratamientos a diferentes tiempos por plasma atmosférico en la aleación y el polímero. Se realizaron diferentes metodologías para la formación de recubrimientos poliméricos de (PHB) sobre la aleación Mg-Al (AZ31), para determinar cuál de estos recubrimientos de PHB tenían una mayor adhesión en la interfase metal polímero. Los cambios en la energía libre superficial del magnesio y el polímero, fueron determinados a través de la técnica de ángulo de contacto, además se realizaron análisis químicos de los recubrimientos de PHB para determinar los cambios químicos generados por el tratamiento por plasma a presión atmosférica sobre los sustratos, esto a través de la técnica de Espectroscopia Raman, técnica con la cual se observó la inserción de grupos OH, y la posible degradación de los recubrimientos después de 15 segundos de tratamiento. La aleación AZ31 también fue caracterizada por la técnica de difracción de rayos X, donde se observaron las fases características los elementos que la componen.

## 1.2 Antecedentes

Actualmente, una cantidad significativa de desarrollos científicos y tecnológicos se dedica al uso de compuestos/mezclas biodegradables en biomedicina, la industria del embalaje y la adaptación a problemas médicos y farmacéuticos, una de las razones claves para el uso intensivo de estos materiales es el hecho de que la mezcla de polímeros con otros materiales como aleaciones metálicas, podría conducir no solo a una mejora significativa en el rendimiento, sino también a la aparición de nuevos parámetros fisicoquímicos de los compuestos que no eran inherentes a los componentes originales. La ingeniería de tejidos es un método muy avanzado utilizado en la medicina regenerativa moderna. El componente principal de la ingeniería de tejidos es un andamio, que es una estructura porosa que brinda soporte a varias células y se integra en el cuerpo humano. Entre los problemas de salud más frecuentes, el daño óseo sigue siendo una preocupación importante. La osteoporosis y las fracturas traumáticas, particularmente en personas mayores, son las causas más comunes de daño óseo [1,2].

La aleación de Mg-Al (AZ31) tiene potencialmente aplicaciones en implantes médicos y biomateriales de carga, además de ser un material biocompatible, tiene características mecánicas más cercanas a las del hueso natural, y se disuelve en el ambiente fisiológico y el producto de degradación no es tóxico y puede excretarse en la orina de manera inofensiva [2]. Se sabe que las propiedades mecánicas del magnesio y sus aleaciones, como el módulo de elasticidad de Young ( $E = 41\text{--}45 \text{ GPa}$ ), la densidad ( $1.74\text{--}1.84 \text{ g/cm}^3$ ), son similares a las del hueso ( $E = 15\text{--}25 \text{ GPa}$  y densidad =  $1.8\text{--}2.1 \text{ g/cm}^3$ ). Estas propiedades son más bajas que otros materiales biodegradables como pudieran ser las aleaciones basadas en hierro-manganeso (Fe-Mn) y zinc (Zn) [2].

Los polímeros biodegradables son materiales poliméricos que pueden degradarse en condiciones fisiológicas y producir productos no tóxicos. El ácido poliláctico (PLA), el ácido poliglicólico (PGA), la policaprolactona (PCL) y el polihidroxibutirato (PHB) son algunos de los polímeros biodegradables, que son populares y han encontrado aplicaciones en las industrias médica y farmacéutica como materiales de encapsulación para la administración de fármacos, stents cardiovasculares y andamios para ingeniería de tejidos. Estos polímeros biodegradables se someten a procesos hidrolíticos de

degradación con subproductos excretados en la orina o convertidos en dióxido de carbono y agua a través del ciclo del ácido cítrico. Las propiedades mecánicas de estos polímeros son malas en comparación con las del hueso natural; por lo tanto, no son adecuados para soportar cargas en las aplicaciones ortopédicas [2]. La unión entre los polímeros y superficies metálicas puede llegar a ser no muy eficiente y existen diferentes métodos de activación de superficies tanto químicos como físicos, cada uno con sus debidas ventajas y desventajas, en el presente trabajo se propone estudiar los mecanismos de activación superficial por plasma a presión atmosférica, para combinar las diferentes propiedades de la aleación de magnesio y el polímero, y formar un nuevo material compuesto.

El plasma es conocido como el cuarto estado de la materia con una alta concentración de electrones, radicales libres, radiación ultravioleta y iones. Sin embargo, un plasma se considera casi neutro. Las partículas cargadas tienen una masa diferente y, por lo tanto, dependen tanto del proceso de ignición de la descarga de plasma como de los parámetros operativos; puede haber una diferencia significativa entre las temperaturas de los electrones y los iones. En el caso de que las temperaturas de los electrones y las partículas pesadas sean las mismas, el plasma está en equilibrio térmico y esto se denomina plasma térmico. Entre todos los plasmas térmicos, una descarga de arco es uno de los más conocidos. Por otro lado, existen fuentes de plasma no en equilibrio o no térmicas (frías) para las cuales la diferencia entre la temperatura de los electrones y las otras temperaturas de las partículas es considerable. En este caso, solo los electrones tienen altas temperaturas correspondientes a altas energías electrónicas, las cuales pueden producir una alta concentración de radicales libres que pueden insertarse en el polímero y modificar sus propiedades. Por lo tanto, se propone que utilizar un plasma a presión atmosférica para tratar de mejorar un recubrimiento polimérico biocompatible de PHB sobre un sustrato de Mg-Al (AZ31). [3,4]

### **1.3 Justificación:**

Los implantes metálicos permanentes son opciones de tratamiento clave en intervenciones cardiovasculares. Sin embargo, inconvenientes específicos limitan su uso más generalizado. Estas limitaciones incluyen trombogenicidad, irritación física permanente, desajustes en el comportamiento mecánico entre las áreas de los vasos con y sin stents, disfunción endotelial a largo plazo, incapacidad para adaptarse al crecimiento, características no permisivas o desventajosas para la revascularización quirúrgica posterior y reacciones locales inflamatorias crónicas [3].

El polímero PHB es un material que tiene biocompatibilidad [5] y un proceso de degradación más lento que el de la aleación de Mg-Al (AZ31), por lo que lograr la formación de un recubrimiento polimérico (compuesto biocompatible) tratado por plasma podría llegar a mejorar la adhesión del polímero PHB al sustrato, con esto se reducirá la velocidad de degradación en el organismo. Además los procesos de activación superficial por plasma atmosférico en recubrimientos polímeros sobre PHB no ha sido estudiado en su totalidad, por lo que es de suma importancia entender las causas y los efectos de los procesos que se llevan a cabo o intervienen, lo cual es fundamental para el desarrollo de dichos materiales.

### **1.4 Objetivo General:**

Obtener recubrimientos de PHB en un sustrato de Mg-Al (AZ31).

### **1.5 Objetivos específicos:**

- 1.- Obtener las disoluciones de PHB.
- 2.- Realizar los recubrimientos de PHB con el sustrato Mg-Al (AZ31).
- 3.- Realizar los tratamientos por plasma atmosférico a diferentes condiciones: primero al sustrato, al recubrimiento y recubrimiento-sustrato.
- 4.- Determinar los cambios en la energía libre superficial de la aleación Mg-Al y el recubrimiento PHB, en función del tratamiento por plasma a presión atmosférica.

2.- Evaluar la adhesión del polímero sobre la aleación de Mg-Al de acuerdo con el tiempo del tratamiento por plasma atmosférico y las diferentes metodologías de formación de recubrimiento.

3.- Caracterizar la aleación a través de la técnica de difracción de rayos X (XRD)

4.- Caracterizar el recubrimiento polimérico por espectroscopia Raman en función del tiempo del tratamiento por plasma atmosférico.

## **1.6 Hipótesis**

Un tratamiento por plasma atmosférico mejorará la adhesión del recubrimiento de PHB sobre Mg-Al (AZ31), debido a que el tratamiento por plasma atmosférico generará grupos funcionales que mejoran la adhesión del recubrimiento del PHB,

## **1.7 Alcance**

Lograr la formación de recubrimientos del PHB y analizar el efecto de tratamientos por plasma a presión atmosférica sobre la superficie de la aleación de Mg-Al. Los estudios obtenidos a partir de este trabajo generaran un biomaterial compuesto para aplicaciones médicas. Se obtendrá una metodología óptima para determinar parámetros y puntos críticos en el desarrollo y formación de recubrimientos poliméricos sobre aleaciones con potenciales aplicaciones en dispositivos médicos.

## **CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Polímeros

En la naturaleza existen moléculas enormes llamadas macromoléculas. Estas moléculas están formadas por cientos de miles de átomos por lo que sus pesos moleculares son muy elevados. Los polímeros son un tipo particular de macromolécula, que se caracteriza por tener una unidad que se repite a lo largo de la molécula. Las pequeñas moléculas que se combinan entre si mediante un proceso químico llamado reacción de polimerización, para formar el polímero se denominan monómeros como se muestra en la Figura 1 [6].

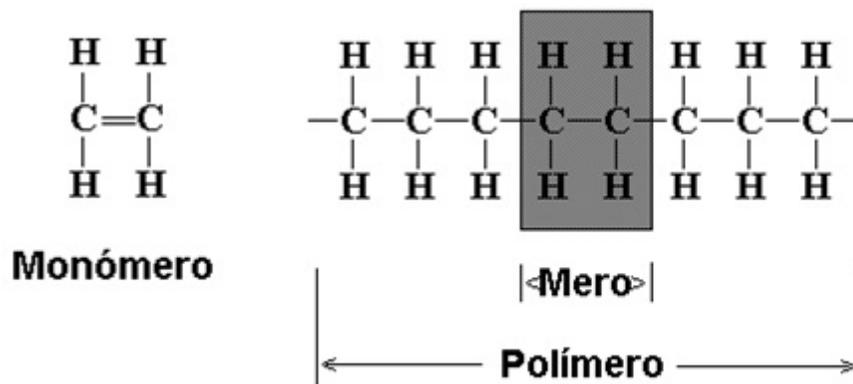


Figura 1.- Estructura química del etileno (izq.) y el polietileno (der.) [6].

## 2.2 Unidad constitucional repetitiva

La unión de todas estas pequeñas moléculas, dan lugar a una estructura de constitución repetitiva en el polímero y la unidad que se repite regularmente a lo largo de toda la molécula, se conoce con el nombre de unidad constitucional repetitiva (ucr) o unidad monomérica [6].

## 2.3 Grado de Polimerización

La longitud de la cadena del polímero viene determinada por el número de ucr que se repiten en la cadena. Esto se llama grado de polimerización, y su peso molecular viene dado por el peso de la unidad constitucional repetitiva multiplicado por el grado de

polimerización. En un determinado polímero, si todas las unidades estructurales son idénticas este se llama homopolímero, pero si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de copolímero [7].

## **2.4 Clasificación de polímeros**

Los polímeros se clasifican de distintas formas: según la síntesis de sus moléculas, según su estructura molecular o de acuerdo con la familia química a la que pertenecen, pueden ser orgánicos e inorgánicos. Una manera de clasificar a los polímeros es establecer si se trata de un polímero lineal o de un polímero ramificado. Un polímero lineal está formado de cadenas moleculares en forma de espagueti. En un polímero ramificado hay cadenas primarias de polímero y cadenas más pequeñas secundarias (ramales) que nacen de la cadena principales [8].

## **2.5 Polímeros orgánicos e inorgánicos**

Los polímeros orgánicos están formados por cadenas carbonadas, además de átomos de carbono se suelen presentar átomos de O, H, S, N y halógenos. En los polímeros inorgánicos las cadenas principales están formadas por átomos de Si, P, O, S. Un ejemplo típico de este tipo son las siliconas [8].

## **2.6 Polímeros naturales y sintéticos**

Según su procedencia pueden ser naturales (Biopolímero) o sintéticos, la celulosa el caucho y las proteínas como las fibras de seda son polímeros naturales. Muchos de los polímeros naturales pueden ser sintetizados como el caucho. Los polímeros sintéticos son fabricados por el hombre para tener mejores materiales. Algunos polímeros sintéticos son: polietileno, poliestireno, poliaramidas y poliésteres. Todos se obtienen a partir de derivados del petróleo [8].

## 2.7 Los polímeros termoplásticos

Se componen de largas cadenas producidas al unir moléculas pequeñas o monómeros y típicamente se comportan de una manera plástica y dúctil al ser calentados a temperaturas elevadas, estos polímeros se ablandan y se conforman por flujo viscoso. Los polímeros termoplásticos se pueden reciclar con facilidad, en la Figura 2a. se muestra la estructura lineal de este polímero.

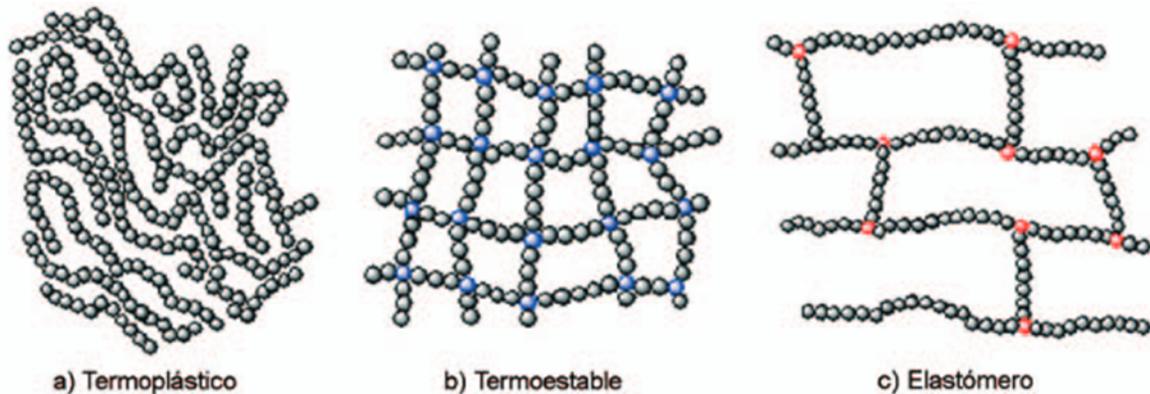


Figura 2.- Ejemplo de la estructura de los polímeros termoplástico, termoestable y elastómeros [7].

La mayoría de los materiales plásticos que se usan en el día a día son termoplásticos. Pertenecen a este grupo el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el poliestireno (PS), el tereftalato de polietileno (PET), el nylon, el teflón [7,8].

## 2.8 Los polímeros termoestables

Están compuestos por largas cadenas de moléculas con fuertes enlaces cruzados entre las cadenas para formar estructuras de redes tridimensionales. En la Figura 2b se muestra la estructura de este polímero. Estos polímeros generalmente son más resistentes, aunque más frágiles, que los termoplásticos. Los termoestables no tienen una temperatura de fusión fija y es difícil de procesarlos una vez ocurrida la deformación de enlaces cruzados [7,8]. Algunos ejemplos de polímeros termoestables son:

El Poliuretano (PUR), que se encuentra en forma de espuma aislante, Resinas de formaldehído de fenol, que se utilizan como aislantes eléctricos. Las resinas de poliéster (UP), que se usan para la construcción de embarcaciones, vehículos y tuberías, entre otros [7,8].

## 2.9 Los elastómeros

Los elastómeros termoplásticos son un grupo especial de polímeros, su procesamiento es tan fácil como el de los termoplásticos. Los elastómeros tienen la capacidad de deformarse elásticamente en grandes cantidades sin cambiar de forma permanente. Los elastómeros son productos con muchas aplicaciones en la industria y productos para la vida cotidiana, como: Empaquetaduras industriales de líquidos, tuberías, motores y material para construcción. Fabricación de suelas de zapatos y tacones. Neumáticos. Productos textiles como lycra y spandex. Espumas de poliuretano en la Figura 2c se muestra la estructura de este polímero. [9]

## 2.10 ¿Qué es el PHB?

El poli-3-hidroxi-bu-tirato es un termoplástico semi cristalino, se caracteriza por ser rígido y quebradizo. El PHB pertenece a la familia de los polihidroxi-alcanoatos (PHA) que son poliésteres biodegradables y biocompatibles. Este polímero tiene la cadena más corta dentro de la familia de los PHAs y es ópticamente activo, presenta un centro quiral, el cual se encuentra en la posición 3, como se muestra en la Figura 3 [5].

La fuente de obtención de este polímero biodegradable es vía bacteriana y sintética su punto de fusión es de 175 °C, la temperatura de transición vítrea 65 °C, la cristalinidad es de un 80%, tiene un peso molecular de 50 kilo dalton, la densidad de este polímero biodegradable es de 1.25 g/cm<sup>3</sup>, su módulo de Young tiene un valor de 63.4 GPa, el límite de resistencia a la tracción es de 40 MPa, tiene un alargamiento a la rotura de 6 %, el módulo de tracción es de 3.5 GPa, la resistencia a la tracción tiene un valor de 40 MPa.

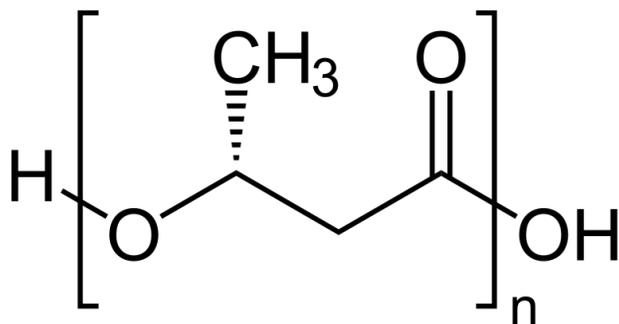


Figura 3.- Molécula del PHB poli(3hidroxi-bu-tirato) [5].

## 2.11 Antecedentes desde el descubrimiento del poli(3-hidroxiбутирато) (PHB)

En la década de 1920 por Maurice Lemoigne informa la acumulación de una gran variedad de polihidroxiálcanoatos (PHA) en una amplia gama de organismos, algunos ejemplos se muestran en la Figura 4 y 5.

Las bacterias sintetizan ácidos polihidroxiálcanoicos como compuestos de almacenamiento y depositan estos poliésteres como inclusiones insolubles en el citoplasma. Algunos PHA son homopolímeros de un hidroxiálcanoato (HA), mientras que otros son copolímeros de dos o más HA. Se sintetizan en presencia de un exceso de carbono, especialmente cuando otro nutriente esencial, como el nitrógeno o el fósforo, es limitante [10].

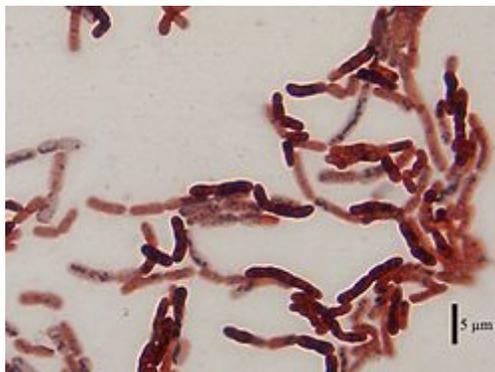


Figura 4.- *Bacillus megaterium* [10].

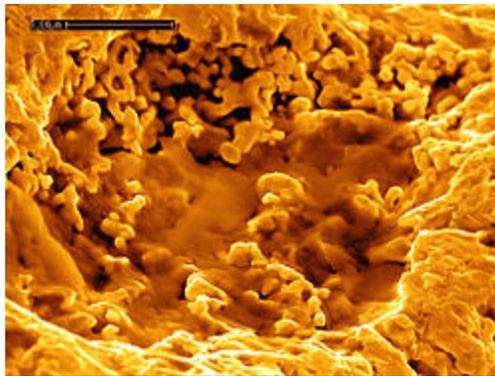


Figura 5.- *Cupriavidus metallidurans* [10].

## 2.12 Los polímeros biodegradables.

Son materiales poliméricos que pueden degradarse en condiciones fisiológicas y producir productos no tóxicos. El ácido poliláctico (PLA), el ácido poliglicólico (PGA), la policaprolactona (PCL) y el polihidroxi butirato (PHB) son algunos de los polímeros biodegradables (estructuras químicas que se muestran en la Figura 6), que son populares y han encontrado aplicaciones en las industrias médica y farmacéutica, como materiales de encapsulación para la administración de fármacos, stents cardiovasculares y andamios para ingeniería de tejidos. Estos polímeros biodegradables sufren degradación hidrolítica con subproductos excretados en la orina o convertidos en dióxido de carbono y agua a través del ciclo del ácido cítrico. Las propiedades mecánicas de estos polímeros son malas en comparación con las del hueso natural; por lo tanto, no son adecuados para aplicaciones ortopédicas de carga. Sin embargo, estos polímeros biodegradables son muy atractivos para los recubrimientos superiores de materiales a base de magnesio para controlar la tasa de degradación inicial, ya que poseen un bajo y amplio rango de tasas de degradación en función de sus pesos moleculares. Además, la tasa de degradación de los polímeros se puede adaptar, alterando su cristalinidad por tratamiento térmico a baja temperatura [11].

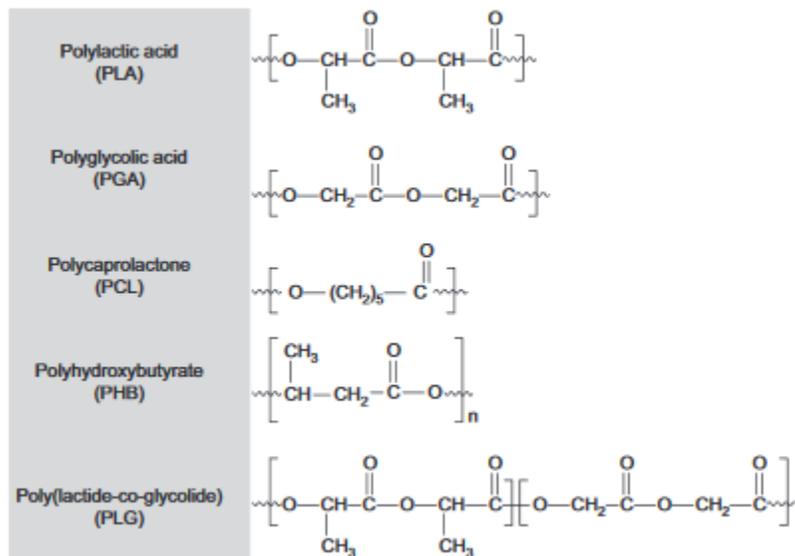


Figura 6.- Estructura monomérica de polímeros biodegradables [11].

## 2.13 Mecanismos de degradación de polímeros

Comprender el mecanismo de degradación de los polímeros biodegradables es fundamental para realizar la selección correcta en las aplicaciones de recubrimiento para implantes biodegradables. El mecanismo de degradación de los polímeros biodegradables dictará la tasa de degradación, que juega un papel importante en el crecimiento de tejido nuevo durante el proceso de cicatrización. Idealmente, la tasa de degradación del polímero debería ser similar, si no ligeramente menor, a la tasa de formación de tejido tal que la degradación del polímero puede ser reemplazada por tejido recién formado [11].

## 2.14 Usos y aplicaciones del PHB

Los polihidroxicanoatos (PHA) son poliésteres naturales producidos por microorganismos como fuente de reservas de energía intracelular. Estos polímeros se han estudiado ampliamente para aplicaciones de ingeniería de tejidos y administración de fármacos debido a sus propiedades biocompatibles. Los polis(3-hidroxi-butiratos) son poliésteres bacterianos amorfos, lineales y biodegradables que pertenecen a la familia de los polihidroxicanoatos con enormes aplicaciones en muchos campos, en la Figura 7 se observa el proceso del PHB desde los microorganismos hasta sus aplicaciones [12].

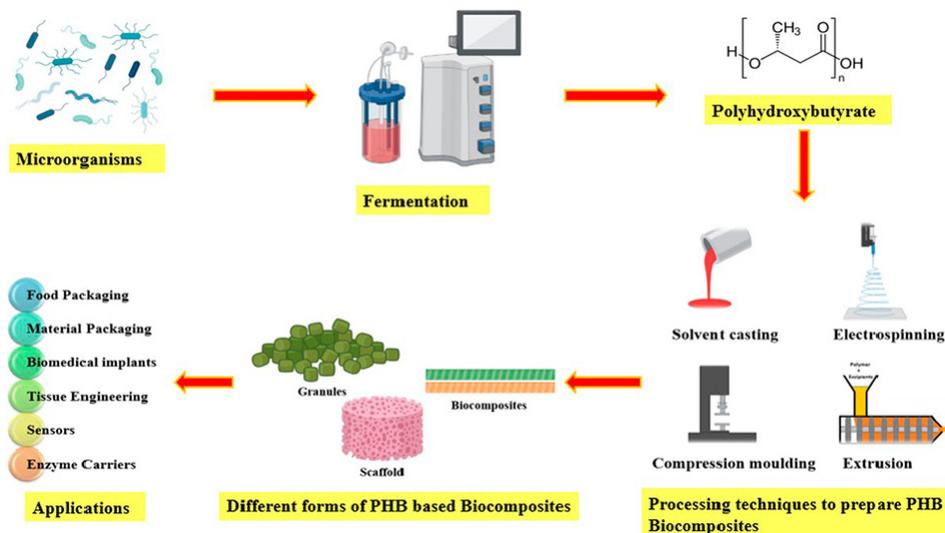


Figura 7.- Proceso de producción del PHB [12].

## **2.15 ¿Que es el plasma?**

En general, el plasma se conoce como el cuarto estado de la materia que se exploró más recientemente. En su apariencia, es más similar al gas. consiste principalmente en partículas cargadas, como electrones, iones positivos y negativos. Por lo tanto, el plasma se puede describir como un gas altamente ionizado. Hay aproximadamente el mismo número de partículas cargadas positiva y negativamente. Existen diferentes métodos para ionizar un gas. Pero, en cualquier caso, la idea principal es entregar energía al gas. Se puede hacer, por ejemplo, por calentamiento o por radiación electromagnética (microondas, láser). La energía hace que las partículas cargadas se generen por la disociación de enlaces que da como resultado la ionización. Teniendo en cuenta que el plasma se compone principalmente de partículas cargadas, puede conducir la electricidad bastante bien. Teniendo en cuenta esto último, este estado de plasma de la materia responde mejor a los campos eléctricos y magnéticos que los gases debido a todos los elementos cargados [13].

## **2.16 Plasma a presión Atmosférica**

Los plasmas a presión atmosférica son las fuentes más prometedoras en la tecnología de plasma porque no requieren costosos equipos de vacío, se pueden integrar rápidamente en la línea de producción y se pueden modificar fácilmente según las necesidades. Una de las fuentes de plasma que destaca entre las demás es un chorro de plasma a presión atmosférica. En general, tiene un diseño simple y es muy cómodo de usar. Esta fuente de plasma tiene muchas ventajas frente a otros plasmas, por ejemplo, el tratamiento de objetos 3D, donde un chorro de plasma puede penetrar fácilmente dentro de pequeñas cavidades, en la Figura 8 se muestra el equipo de plasma utilizado para esta investigación [14].

Datos técnicos		Unidades	
Frecuencia del generador		40 KHz	
Potencia		500 W	
Amplitud del tratamiento		50 - 60 mm	
Voltaje de alimentación		230 V AC 50/60 Hz	
Dimensiones	Fuente de alimentación	Cabezal del plasma	Tubo Flexible
Ancho (mm)	562	180	
Altura (mm)	211	60	
Profundidad (mm)	420	40	
Peso (Kg)	20	0.5	3
Longitud (mm)			3000
Diámetro (mm)			19



Figura 8.- Equipo generador de plasma a presión atmosférica [14].

## 2.17 Propiedades del plasma.

El plasma es conocido como el cuarto estado de la materia con una alta concentración de electrones e iones. Sin embargo, un plasma se considera casi neutral. Las partículas cargadas tienen una masa diferente y, por lo tanto, dependen tanto del proceso de ignición de la descarga de plasma como de los parámetros operativos; puede haber una diferencia significativa entre las temperaturas de los electrones y los iones [13].

## 2.18 Plasma Caliente.

En el caso de que las temperaturas de los electrones y las partículas pesadas sean las mismas, el plasma está en equilibrio térmico y esto se denomina plasma térmico. Entre todos los plasmas térmicos, una descarga de arco es uno de los más conocidos [13,14].

## 2.19 Plasma Frio

Por otro lado, existen fuentes de plasma no en equilibrio o no térmicas (frías) para las cuales la diferencia entre la temperatura de los electrones y las otras temperaturas de las partículas es considerable. En este caso, solo los electrones tienen altas temperaturas correspondientes a altas energías electrónicas. El resto de las especies de

plasma permanecen a una temperatura más baja en comparación con el electrón (por ejemplo, temperatura ambiente). Dichos plasmas fríos tienen características particulares que ofrecen buenas perspectivas para la modificación superficial. Un chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ) produce un plasma frío fuera del equilibrio que se puede utilizar como tratamiento esencial de casi cualquier tipo de sustrato [15].

## **2.20 Uso del plasma en polímeros**

Los chorros de plasma a presión atmosférica para la modificación superficial de polímeros. El amplio campo de la modificación de superficies incluye la limpieza, la mejora de la adhesión, el control de la energía superficial o la mejora de la biocompatibilidad. Durante un proceso de limpieza, los contaminantes de la superficie experimentan reacciones químicas con especies activas de plasma seguidas de volatilización y eliminación. La modificación de la superficie del plasma puede resultar en la producción de grupos funcionales químicamente activos como carbonilo, carboxilo, hidroxilo, amina en la superficie. Estos nuevos componentes mejoran la adhesión interfacial que es esencial en diversas aplicaciones o se utilizan como paso preliminar. El tratamiento con plasma es capaz de modificar la energía superficial, dando como resultado sustratos hidrofílicos o hidrofóbicos, dependiendo de los parámetros de trabajo (como el tipo de gas) de la descarga [15].

## **2.21 Parámetros para la generación de plasma**

Dependiendo del tipo de fuente de alimentación, las descargas de plasma generadas tienen diferentes características. Temperatura, potencia, tensión mínima aplicada para encender el plasma. Todos estos parámetros son específicos para cada fuente de alimentación en los plasmas también se clasifican según el tipo de fuente de energía utilizada: corriente alternativa (CA), corriente continua pulsada (CC), radiofrecuencia (RF) y microondas (MW) [13,14].

## **2.22 Consideraciones para la aplicación del plasma en polímeros**

Cada aplicación de plasma requiere una fuente de plasma adecuada. Los polímeros suelen ser materiales sensibles al calor y, por lo tanto, en el caso del tratamiento de la superficie de los polímeros, los plasmas deben tener una temperatura baja, pero al

mismo tiempo dar como resultado un tratamiento eficiente. Esto puede lograrse mediante especies plasmáticas activas que están presentes en la descarga [13,14].

### **2.23 El tratamiento con plasma**

Es una técnica respetuosa con el medio ambiente adecuada para el tratamiento de superficies. Los nuevos grupos funcionales que introduce el plasma en una superficie tratada dan como resultado una capa superior del sustrato alterada. El tratamiento con plasma solo penetra algunos nanómetros dentro de la superficie del sustrato y de esta manera conserva todas las propiedades a granel. Además, se puede lograr fácilmente una modificación uniforme en la superficie de la muestra con un proceso de plasma de este tipo [16].

### **2.24 Chorro de plasma a presión atmosférica**

Dado que los chorros de plasma a presión atmosférica (APPJ), son plasmas fríos, son realmente adecuados para una modificación suave de materiales sensibles al calor. Además, es un método rápido y solo unos pocos segundos son suficientes para proporcionar cambios considerables en la superficie tratada. Sin embargo, el tratamiento no produce una superficie estable, en otras palabras, se observa un efecto de envejecimiento del efecto del tratamiento. Sin embargo, con el uso adecuado y las condiciones de almacenamiento del material, la mayoría de los cambios inducidos pueden mantenerse. La única desventaja real del tratamiento con plasma es la dificultad de controlar los grupos funcionales producidos en la superficie del sustrato [15,16].

### **2.25 Humectabilidad**

La humectabilidad caracteriza el grado de humectación de una superficie con un determinado líquido. Depende de las interacciones intermoleculares entre un líquido y una superficie sólida y es el resultado del equilibrio entre las fuerzas adhesivas y cohesivas. Una humectabilidad más alta significa que el líquido se extenderá sobre una gran área de la superficie sólida, mientras que una humectabilidad deficiente dará como resultado una gota de líquido que se contrae para minimizar el contacto con la superficie [17].

## 2.26 Angulo de contacto.

Young sugirió describir el problema del ángulo de contacto entre el sólido y el líquido usando tres fuerzas de tensión superficial separadas:  $\gamma_{lv}$  (en la interfaz entre el líquido y el vapor),  $\gamma_{sl}$  (en la interfaz del sólido y el líquido) y  $\gamma_{sv}$  (en la interfaz del sólido y el vapor), Como se observa en la Figura 9. El ángulo de contacto con el agua  $\Theta$  es el ángulo medido a través del líquido donde la interfaz líquido-vapor se encuentra con una interfaz sólida. De esta manera obtenemos la ecuación (1), que parece bastante simple, sin embargo, se introducen algunas dificultades debido a las definiciones de las tensiones sólido-vapor y sólido-líquido [17].

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cos(\Theta)$$

(1.- ecuación para el Angulo de contacto.)

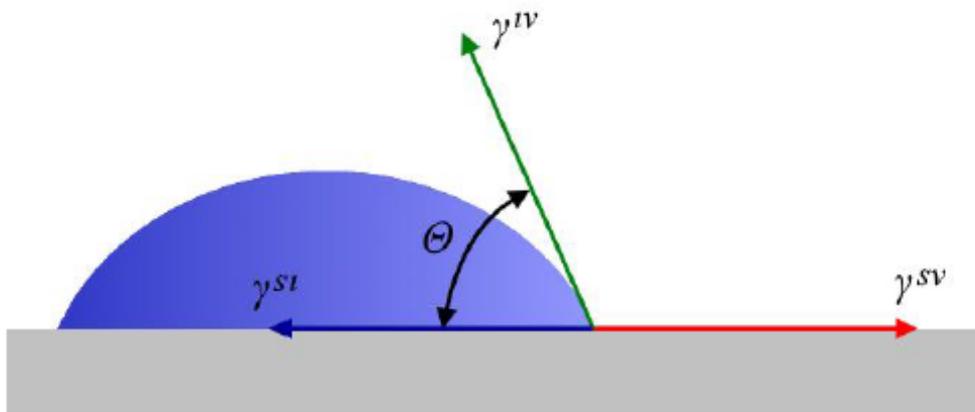


Figura 9.- Esquema de una gota de agua sobre una superficie plana con fuerzas de tensión superficial y ángulo de contacto etiquetados [17].

## 2.27 Espectroscopia RAMAN.

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el examen de la luz dispersa por un material al incidir

sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz se dispersa de manera inelástica experimentando ligeros cambios en la frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a ser analizado sin necesitar éste algún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza en análisis, es decir, es no-destructiva [17].

## **2.28 Como detecta la espectroscopia Raman las variaciones de frecuencia.**

Las variaciones de frecuencias observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones de átomos enlazados químicamente para formar moléculas de redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales, estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de energía [14,18].

## **2.29 Ensayo de adhesión (Pull-off)**

La prueba de adherencia por extracción es ampliamente utilizada para evaluar el proceso de recubrimiento protector y para determinar si un revestimiento es apto para servicio en construcciones nuevas y para reparaciones de estructuras existentes. El resultado a menudo son críticos para la aceptación o el rechazo de un proceso de recubrimiento, ya que el valor de adherencia citado por el fabricante de pintura puede verse afectado negativamente por aspectos del proceso de recubrimiento. Baja adherencia los valores son indicativos de un fallo prematuro del revestimiento y se deben a menudo a una superficie inadecuada o preparación del sustrato [14].

## **2.30 ¿Que es un biomaterial, usos y aplicaciones?**

En general, los biomateriales y construcciones inteligentes (o inteligentes) se refieren a aquellos que poseen efectos instructivos/inductivos o desencadenantes/estimulantes en

células y tejidos mediante la ingeniería de la capacidad de respuesta del material a estímulos internos o externos, como pH, temperatura, energía iónica fuerza y magnetismo, para promover la reparación y regeneración de tejidos dañados o tienen inteligentemente propiedades individuales adaptadas y funciones controladas para participar activamente en la regeneración de tejidos de una manera valiosa [1].

### **2.31 Tejidos duros**

Los tejidos duros incluyen hueso y esmalte dental, dentina y cemento. Los tejidos duros también se denominan tejidos calcificados, ya que contienen minerales de fosfato de calcio. La necesidad de reparación y regeneración de tejidos duros ha aumentado sustancialmente a medida que la población mundial envejece [1].

### **2.32 Implantes inteligente**

Los implantes inteligentes están transformando la industria de la salud y ofreciendo nuevas oportunidades para mejorar la calidad de vida de las personas. A lo largo de la historia, la gente ha utilizado diversos implantes dentales, como conchas de mejillón, metal, piedra y huesos de animales. Los primeros implantes utilizados fueron prótesis de dedos y extremidades, pero durante las últimas décadas, la tecnología de los implantes ha progresado enormemente, brindando resultados sobresalientes y superando las expectativas de los pacientes. Los implantes inteligentes son cada vez más importantes con la creciente tendencia hacia el aumento humano. Estos dispositivos tienen el potencial no sólo de mejorar la vida de las personas con enfermedades congénitas, adquiridas y de las personas mayores, sino también de ampliar la esperanza de vida, corregir imperfecciones faciales y corporales e incluso permitir el movimiento de personas con discapacidades. Se han utilizado implantes ortopédicos metálicos para la sustitución y/o regeneración de tejidos duros dañados. Los implantes metálicos son los preferidos por su alta resistencia mecánica y dureza, lo que los hace superiores a los compuestos poliméricos y poliméricos cerámicos [18].

### **2.33 Clasificación de los Implantes.**

Los implantes se pueden dividir en dos categorías: los que sustituyen una parte, tejido u órgano del cuerpo humano, y los que son "inteligentes", aumentados con componentes electrónicos, que añaden funciones adicionales que inicialmente no estaban presentes en el cuerpo o se perdieron debido a un accidente o una enfermedad. Por ejemplo, los implantes inteligentes pueden estimular los nervios, controlar las funciones corporales esenciales, apoyar los órganos internos y contribuir activamente a la recuperación y el bienestar de los pacientes.

Los implantes ortopédicos metálicos se pueden clasificar en términos generales en permanentes (prótesis de rodilla o cadera) e implantes temporales biodegradables (tornillos, clavos, etc.). Se han empleado metales como el acero inoxidable, el titanio y las aleaciones de cromo-cobalto como implantes permanentes. Sin embargo, existen algunos problemas asociados con el uso de implantes metálicos permanentes [18].

### **2.34 Inconvenientes de los Implantes actuales.**

El primero de estos problemas incluye la incompatibilidad de las propiedades mecánicas de las aleaciones metálicas y el hueso natural; por ejemplo, las aleaciones metálicas tienen un módulo elástico superior al del hueso. En condiciones en vivo, el desajuste mecánico entre el hueso y los implantes conduce a un fenómeno clínico denominado protección contra la tensión. En la protección contra la tensión, el implante soporta gran parte de la carga a granel y el tejido óseo circundante experimenta una tensión de carga reducida. Esto desencadena la reabsorción del tejido óseo circundante [18].

### 2.35 Aleaciones Usadas como biomateriales

Los sustratos biodegradables a base de Mg se pueden dividir en cuatro grupos principales: (a) Mg puro, (b) Aleaciones que contienen Al (AZ91, AZ31, LAE422, AM60, etc.) (c) Elementos de tierras raras (AE21, WE43, etc.), y (d) Aleaciones libres de Al (WE43, MgCa 0.8, MgZn6, etc.). Estos elementos de aleación mejoran las propiedades mecánicas y físicas de las aleaciones de Mg para aplicaciones ortopédicas al: (a) optimizar el tamaño del grano, (b) mejorar la resistencia a la corrosión, (c) proporcionar resistencia mecánica mediante la formación de estados intermetálicos y (d) facilitar la fabricación. Algunas aleaciones de Magnesio para aplicación en implantes metálicos se proporcionan en la Tabla 1.

Tejido/Implantes metálicos	Densidad (gr/ cm <sup>3</sup> )	Limite elástico (MPa)	Esfuerzo ultimo (MPa)	deformación (%)	Modulo elástico (GPa)
Hueso	1.8-2.1	104-121	110-130	0.7-3	15-25
Magnesio puro	1.74-2.0	65-100	90-190	2-10	41-45
Aleacion Mg-Al (AZ31)	1.78	185	263	15-23	45
Aleacion Mg-Al (AZ91)	1.81	160	150	2.51	45

Tabla 1.- Propiedades de las aleaciones de Magnesio-Aluminio para aplicación en implantes quirúrgicos.

En esta sección, también se analizan los efectos de algunos elementos de aleación importantes sobre las propiedades mecánicas y los comportamientos frente a la corrosión de las aleaciones de Mg. Como elemento de aleación, el Al se usa comúnmente para modificar las propiedades mecánicas y de corrosión de las aleaciones de Mg. La adición de Al (1–5 %) conduce a la reducción del tamaño de grano, mientras que el contenido de N 5% no afecta el tamaño de grano. Generalmente, el Al se disuelve parcialmente en soluciones sólidas de Mg y precipita como fases secundarias de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> a lo largo de los límites de grano. Las aleaciones de Mg-Al muestran una matriz de  $\alpha$ -Mg y fases  $\beta$  que consisten principalmente en fases de Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. En

presencia de electrolitos, estas fases muestran diferentes potenciales de electrodo. La fase Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> exhibe un comportamiento pasivo, actuando como un cátodo con respecto a la fase  $\alpha$  de la matriz de Mg, acelerando así la corrosión de la aleación [18].

El manganeso (Mn) se usa comúnmente como elemento secundario en aleaciones de Mg. Se ha afirmado que el tamaño del grano disminuye al aumentar el contenido de Mn en la aleación Mg-Al-Mn, pero a niveles superiores al 0,4 % este efecto cesa. También se ha informado que la adición de Mn puede mejorar la resistencia a la tracción y la fatiga de las aleaciones extruidas AZ31, AZ61 y AZ21. El Mn mejora la resistencia a la corrosión en las aleaciones de Al que contienen Mg al transformar el hierro (Fe) y otras impurezas en compuestos intermetálicos inofensivos. Sin embargo, la adición excesiva de Mn reduce la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg-Al debido a la formación de una gran cantidad de fases intermetálicas de Mg-Al que contienen Mn que pueden ser propensas a los efectos galvánicos. De manera similar al Mn, el zinc (Zn) tiene la capacidad de transformar impurezas como el hierro (Fe), el cobre (Cu) y el níquel (Ni) en compuestos intermetálicos inofensivos, lo que reduce su efecto de aumento de la corrosión. Se ha informado que la adición de Zn está asociada con el refinamiento del grano y la formación de fases secundarias, lo que influye en las propiedades mecánicas y de corrosión de las aleaciones de Mg. Yin et al. mostró que la adición de 3 % de Zn en aleaciones de Mg-Zn-Mn forma fases secundarias de Mg-Zn que precipitan fuera de la matriz de Mg, mejorando así la resistencia a través de un mecanismo de fortalecimiento por dispersión. También se estudió el efecto de la aleación de Zn sobre el comportamiento de corrosión de las aleaciones de Mg. Se encontró que los efectos microgalvánicos dominan el comportamiento de corrosión de las aleaciones de Mg-Zn, restringiendo así el Zn a niveles b5%. Por encima del 5 %, la adición da como resultado la formación de una fracción de alto volumen de fases secundarias de Mg-Zn que actúan como cátodos, acelerando la corrosión de la matriz de  $\alpha$ -Mg alrededor de las fases de Mg-Zn en las aleaciones de Mg. El litio (Li) puede alterar la estructura reticular de una estructura cristalina compacta hexagonal (h.c.p.) a una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (b.c.c.) en aleaciones de Mg. Por lo tanto, se puede emplear para mejorar la ductilidad y la formabilidad de las aleaciones de Mg. El Li es más reactivo que el Mg y tiene un efecto pronunciado sobre el comportamiento frente a la corrosión de las

aleaciones de Mg. El contenido de Li por debajo del 9 % en Mg puro es beneficioso para la resistencia a la corrosión, mientras que la adición excesiva de Li es perjudicial para la resistencia a la corrosión. Los elementos de tierras raras (REE) son un grupo de diecisiete elementos, incluidos quince lantánidos, escandio (Sc) e itrio (Y). Normalmente se agregan a las aleaciones de Mg como aleaciones maestras o endurecedores y pueden mejorar la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión tanto por solución sólida como por endurecimiento por precipitación [18].

### **2.36 Aleacion AZ31 Mg-Al (Especificaciones, propiedades)**

Magnesio AZ31 fue utilizado como sustrato en este estudio, la composición química en porcentaje en peso fue de 2.65 % Al, 1.03 % Zn, 0.31 % Mn, 0.15 % Si, 0.003 % Fe, 0.002 % Sn, 0.0002 % Ni completan el balance el Mg [19].

El magnesio metálico es un material atractivo para aplicaciones de mini implantes biodegradables de carga. El magnesio se disuelve en el ambiente fisiológico, y el producto de degradación no es tóxico y puede excretarse en la orina de manera inofensiva. Favorablemente, el magnesio es un elemento esencial para el metabolismo humano y se encuentra de forma natural en los tejidos óseos. Las propiedades mecánicas del magnesio se acercan más a las del hueso natural, lo que es muy ventajoso, especialmente para minimizar el efecto de protección contra la tensión, que es un problema con los materiales de implante no degradables como el acero inoxidable y las aleaciones de titanio [2].

## 2.37 Diagrama de fases de Mg-Al

En la Figura 10 se muestra el diagrama de fases de equilibrio binario magnesio-aluminio. El lado rico en magnesio del diagrama de fases incluye las fases sólidas en equilibrio  $\alpha$ -Mg y  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>. El diagrama de fases muestra que la solubilidad sólida en equilibrio del aluminio a la temperatura eutéctica es 12,9 % en peso de aluminio y disminuye a aproximadamente 2 % en peso a temperatura ambiente. En condiciones de equilibrio, se espera que el intermetálico Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> aparezca con un 33 % en peso de aluminio y, con contenidos de aluminio más bajos, la microestructura resultante es 100 % de  $\alpha$ -Mg. Sin embargo, el eutéctico metaestable y en desequilibrio normalmente se forma durante la solidificación y está presente en aleaciones de Mg-Al cuando el contenido de aluminio es superior al 2 %. La fase primaria de  $\alpha$ -Mg se nuclea entre 650 °C y 600 °C y contiene aproximadamente un 2 % de contenido de aluminio. El eutéctico se forma a través de la reacción  $\text{Mg} + \text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  que ocurre a 437 °C, y el resto del aluminio en el sistema de aleación forma Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [20].

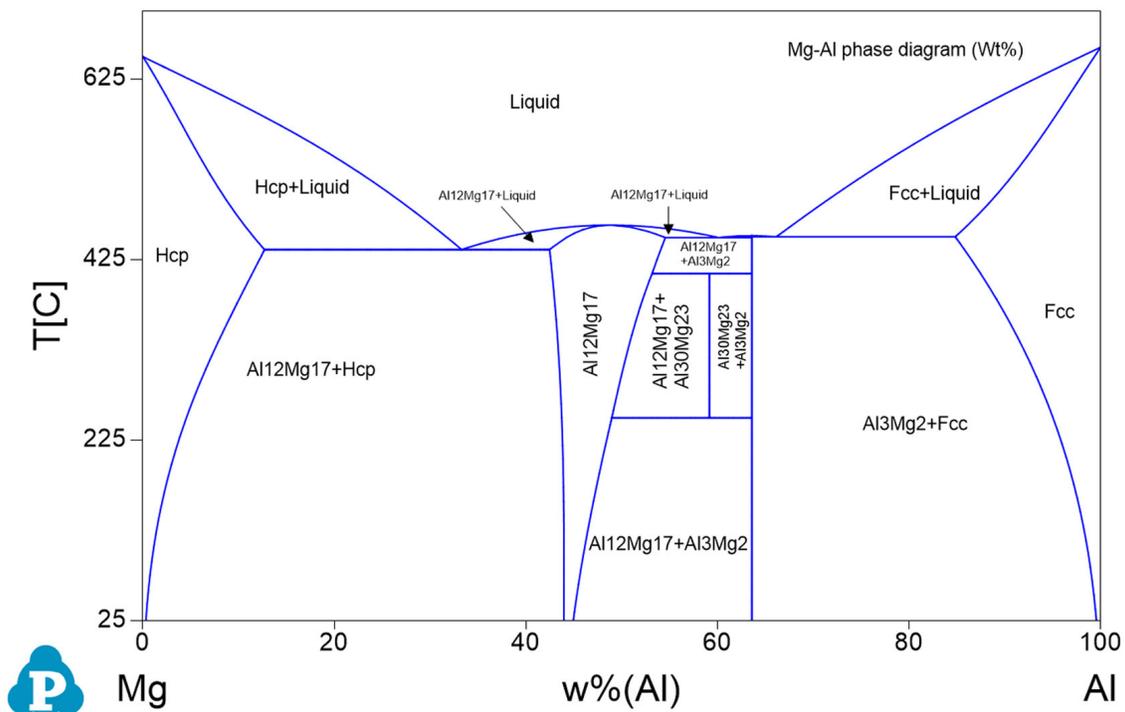


Figura 10.- Diagrama de fase de la aleación Mg-Al [20].

## **CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA**

### 3.1 Corte y preparación de muestras

Se cortaron 12 muestras circulares en el taller del ICF de una aleación de magnesio-aluminio (AZ31) con un diámetro de 4 cm y un espesor de 5 milímetros, estas muestras se cortaron con la ayuda de una fresadora, seguido de ello todas las muestras fueron llevadas a un lijado como se muestra en la Figura 11 comenzando con una lija del tamaño de grano 320 hasta llegar a lija 600, esto con el objetivo de obtener una superficie uniforme y homogénea.



Figura 11.- Muestras de aleación Mg-Al (AZ31), en el proceso de lijado.

### 3.2 Medición del ángulo de contacto en la superficie de la aleación Mg-Al

Las muestras ya pulidas hasta el tamaño de grano de lija 600, se limpiaron con acetona y se dejaron secar en el horno durante 15 minutos. A una temperatura de 45 °C. Para la medición de los cambios en la energía libre superficial del Mg-Al en función de los diferentes tiempos de tratamientos por plasma, se utilizó una pipeta graduada para depositar en la superficie de la aleación Mg-Al, 2 microlitros de agua y 2 microlitros de diyodometano, como se muestra en la Figura 12, estas fueron las sustancias utilizadas para poder determinar la energía libre superficial porque sus componentes polares y dispersivas ya son valores conocidos, como se muestra en la Tabla 2, aplicando el

modelo matemático de Owens-Wendt como se muestra en la ecuación 2, Podemos determinar la energía libre superficial .Se utilizaron 5 muestras para realizar mediciones con agua y 5 muestras para realizar mediciones con diyodometano, cada una tratadas por plasma en diferentes tiempos de tratamiento 5, 10, 15 y 20 segundos, el tratamiento por plasma realizado se muestra en la Figura 13.



Figura 12.- Técnica para la medición del ángulo de contacto.

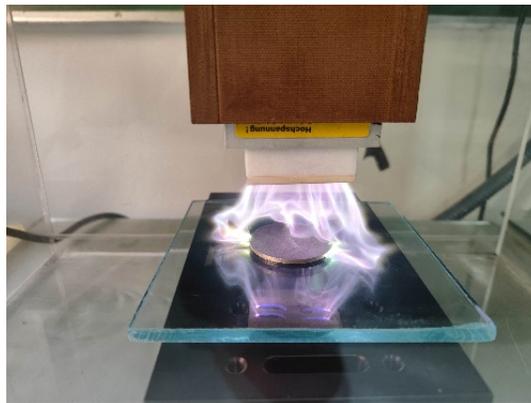


Figura 13.- Muestras tratadas con plasma a presión atmosférica.

Liquidos	$\gamma_l^p$ (dyn/cm)	$\gamma_l^d$ (dyn/cm)	$\gamma^s$ (dyn/cm)
<b>Agua destilada</b>	51.0	21.8 ± 0.7	72.8
<b>Diodometano</b>	1.3	49.5	50.8

Tabla 2. Valores de la componente polar, dispersiva y tensión superficial del agua y diyodometano.

$$Y_l \cdot (1 + \cos \theta) / 2(Y_l^d)^{\frac{1}{2}} = (Y_s^p)^{\frac{1}{2}} \cdot [(Y_l^p)^{\frac{1}{2}} / (Y_l^d)^{\frac{1}{2}}] + (Y_s^d)^{\frac{1}{2}}$$

Ecuación 2. Ecuación de Owens-Wendt utilizada para determinar el ángulo de contacto.

### 3.3 Enfoque y observación del ángulo de contacto.

Con la ayuda de un microscopio óptico digital marca microview con un aumento de 50x, se enfocaron cada una de las gotas de agua y diiodometano en la superficie del magnesio y de esta manera tomar una serie de fotos como se muestra en la Figura 14 y 15, posteriormente con la ayuda del programa imagen J se midió el Angulo de contacto en la superficie de cada una de las diferentes muestras.

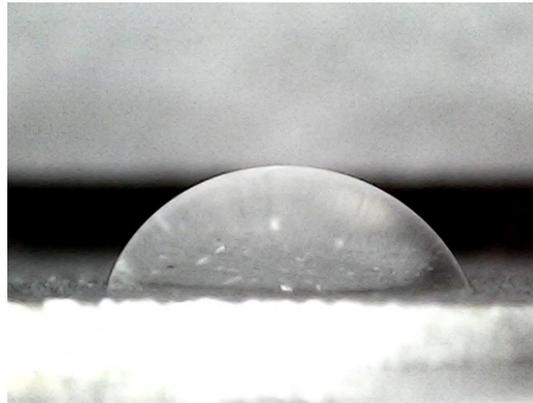


Figura 14. Gotas de agua. Sobre Mg-Al AZ31.

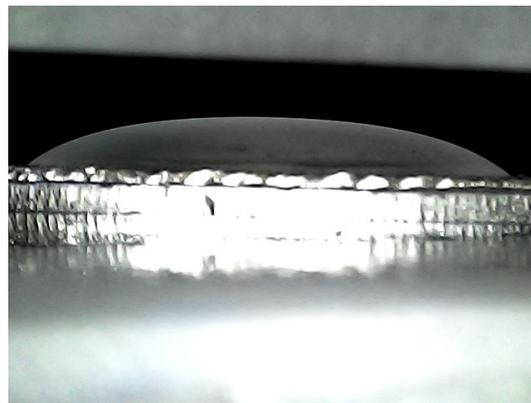


Figura 15. Gotas de diiodometano sobre Mg-Al (AZ31).

sacando el promedio de las 5 mejores mediciones de cada una de las muestras como se muestra en la Tabla 3 y 4 se obtuvo el ángulo de contacto, y la energía libre superficial tanto para el diiodometano y para el agua en cada una de las muestras, estos resultados se encuentran en el capítulo 4, cada una con diferentes tiempos de tratamiento por plasma atmosférico los cuales fueron desde una muestra sin tratamiento hasta 5, 10, 15 y 20 minutos. Para determinar los cambios en los ángulos de contacto y en la energía libre superficial de la aleación AZ31, y el recubrimiento PHB en tiempos de 5, 10, 15 y 20 segundos, estos resultados se muestran en la figura 22, 23, 24, 25. del capítulo 4.

Sin tratamiento		5 minutos		10 minutos		15 minutos		20 minutos	
medición	Angulo (°)	medición	Angulo (°)	medición	Angulo (°)	medición	Angulo (°)	medición	Angulo (°)
1	57.432	1	21.018	1	20.197	1	10.391	1	23.444
2	59.134	2	22.599	2	17.908	2	12.877	2	19.247
3	61.009	3	20.883	3	19.471	3	14.642	3	22.32
4	61.521	4	21.258	4	21.497	4	13.796	4	21.447
5	59.633	5	20.1	5	23.979	5	11.993	5	23.563
1	33.534	1	31.457	1	29.803	1	25.766	1	33.815
2	31.724	2	33.227	2	30.463	2	26.389	2	28.721
3	31.578	3	30.452	3	31.863	3	22.909	3	31.157
4	33.496	4	35.386	4	33.026	4	25.65	4	28.283
5	32.278	5	29.919	5	27.639	5	26.165	5	33.082

Tabla 3. Valores de las mediciones del ángulo de contacto del agua y diiodometano sobre Mg-Al (AZ31) a diferentes tiempos de tratamiento por plasma a presión atmosférica.

x	y	X	Y
minutos	Angulo promedio Agua (°)	minutos	Angulo promedio Diiodometano (°)
0	59.746	0	32.522
5	21.172	5	32.088
10	20.610	10	30.559
15	12.740	15	25.376
20	22.004	20	31.012

Tabla 4. Valores del ángulo promedio del Agua y Diiodometano sobre Mg-Al (AZ31) a diferentes tiempos de tratamiento por plasma a presión atmosférica.

### 3.4 Proceso de disolución de PHB en cloroformo

En un vaso de precipitado de 100 ml se agregaron 60 ml de cloroformo este recipiente, se colocó en una parrilla eléctrica con agitador magnético el cual se mantuvo a una velocidad de 300 RPM, y una vez que la temperatura del cloroformo se encontraba a una temperatura de 45 °C, la cual se midió continuamente con la ayuda de un termostato para mantenerlo constante como se observa en la Figura 16, posteriormente se agregó 1 gramo de PHB en polvo a esta disolución como se puede ver en la Figura 17, y se dejó disolver durante un lapso de 2 horas para poder obtener una disolución homogénea.



Figura 16. Medición del Cloroformo (60 ml) con ayuda de una probeta graduada.



Figura 17. Medición de 1 gr de PHB para la disolución en vaso de precipitado.

### 3.5 Equipo para la formación de recubrimiento PHB sobre una Superficie de Mg-Al

El proceso consisten en tratar la aleación a diferentes tiempos de tratamiento por plasma a presión atmosférica para después ser colocarlas una, por, una en el equipo spin Coating, este equipo se utiliza para realizar la formación de recubrimientos de diferentes sustratos en este caso se trata de la aleación AZ31, este equipo sujeta las muestras circulares por medio de vacío, este equipo tiene diferentes modos de operación para nuestro propósito se programó en el modo 6 de operación, en el cual el equipo mantiene una velocidad constante de 300 RPM durante un lapso de 3 minutos. Este equipo se observa en la Figura 18.



Figura 18. Equipo spin Coating, ala derecha parrilla con agitador magnético con la solución de PHB-Cloroformo.

### 3.6 Proceso para la deposición del PBH

Para poder depositar el polímero PHB se utilizó una jeringa nueva si aguja para extraer 3 ml de la disolución que se mantenía continuamente a temperatura constante de 45 grados centígrados, posteriormente teniendo la muestra en el equipo spin coating, en el modo de operación, se agregaba la disolución sobre cada una de las muestras una a la vez, esto por la parte superior del equipo spin

### 3.7 Pruebas de adhesión

Las pruebas de adherencia se realizaron bajo la norma ASTM D4541, que mide la fuerza requerida para desprender un recubrimiento de una superficie metálica con un diámetro específico del sustrato, mediante el uso de la presión hidráulica. La presión se calcula en base a la fuerza y el área de la prueba misma que es representativa de la fuerza de adhesión. Se utilizó el equipo modelo PosiTest AT-M manual, de la marca DeFelsko que se muestra en la Figura 10. El procedimiento se realizó teniendo las muestras con el recubrimiento PHB las cuales se trataron con plasmas en diferentes tiempos de tratamiento 5, 10, 15 y 20 segundos. Y de esta manera analizar el efecto que tiene el plasma, sobre el recubrimiento, las muestras preparadas y listas para las pruebas de adhesión se muestran en la Figura 19.



Figura 19. Muestras Mg-Al (AZ31) adheridas a los dollis de 20 mm listas para realizar las pruebas de adhesión.

Una vez teniendo las muestras previamente preparadas, se colocaron en el equipo de medición el cual tiene un soporte en el que se sujetan los dollis por la parte superior con una conexión tipo racor hidráulico con la ayuda de la palanca se ejerce una fuerza hidráulica y se miden los resultados de las pruebas de adhesión de manera digital en la pantalla del equipo como se muestra en la Figura 20 estas mediciones se hicieron para determinar la adhesión del recubrimiento de PHB sobre la aleación Mg-Al (AZ31), en los diferentes tiempos de tratamiento 5, 10, 15 y 20 segundos.



Figura 20. Equipo para la realización de las pruebas de adhesión.

### 3.8 Caracterización por espectroscopia

Para este procedimiento se utilizó el análisis químico por espectroscopia del equipo Raman SENTERRA II (Bruker), Olympus (Objetivo 20x), software OPUS 7.8, con un láser con una longitud de onda de 785 nm y una potencia de 100 mW como se muestra en la Figura 21. Para el estudio de los modos de rotación y de vibración simétricos y antisimétricos de los compuestos que forman la cadena polimérica del PHB antes y después de los tratamientos por plasma atmosférico con la finalidad de determinar si existe una funcionalización de la superficie del recubrimiento que puede ayudar a promover la adhesión del recubrimiento del PHB en 5 muestras de la aleación AZ31 con recubrimiento PHB tratadas con plasma en diferentes tiempos de tratamiento 5, 10, 15 y 20 segundos y una muestras sin tratamiento, con la ayuda del equipo Raman se analizaron las muestras para identificar el efecto en los diferentes tiempos de tratamiento sobre el recubrimiento PHB de las muestras AZ31, los resultados se encuentran en el capítulo 4 de este trabajo de tesis.



Figura 21 Equipo Raman SENTERRA II (BRUKER).

# **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y** **DISCUSIONES**

#### 4.1 Angulo de contacto del agua sobre la aleación AZ31

En Figura 22. se observa el comportamiento del ángulo de contacto del agua sobre la aleación de magnesio AZ31 sin tratamiento por plasma, existe una tendencia hidrofóbica del material, después de 5 minutos de tratamiento con plasma atmosférico el ángulo disminuye considerablemente de  $59.7^\circ$  a  $21.1^\circ$  lo que representa una reducción del 35%, volviendo la superficie más hidrofílica, porque en el proceso en el cual el plasma atmosférico entra en contacto con la aleación de magnesio se liberan iones y electrones que oxidan la superficie de la aleación Mg-A (AZ31) formando Óxidos de Magnesio, Óxidos de Aluminio he hidróxidos, estos provoca que disminuya el ángulo de contacto, si se mantiene el tratamiento con plasma el ángulo ya no disminuye por lo que se mantiene en ese valor sin variaciones considerables, debido a que después de este tiempo ya se encuentra el valor máximo de Óxidos que pueden formarse en la superficie durante el tratamiento por plasma a presión atmosférica.

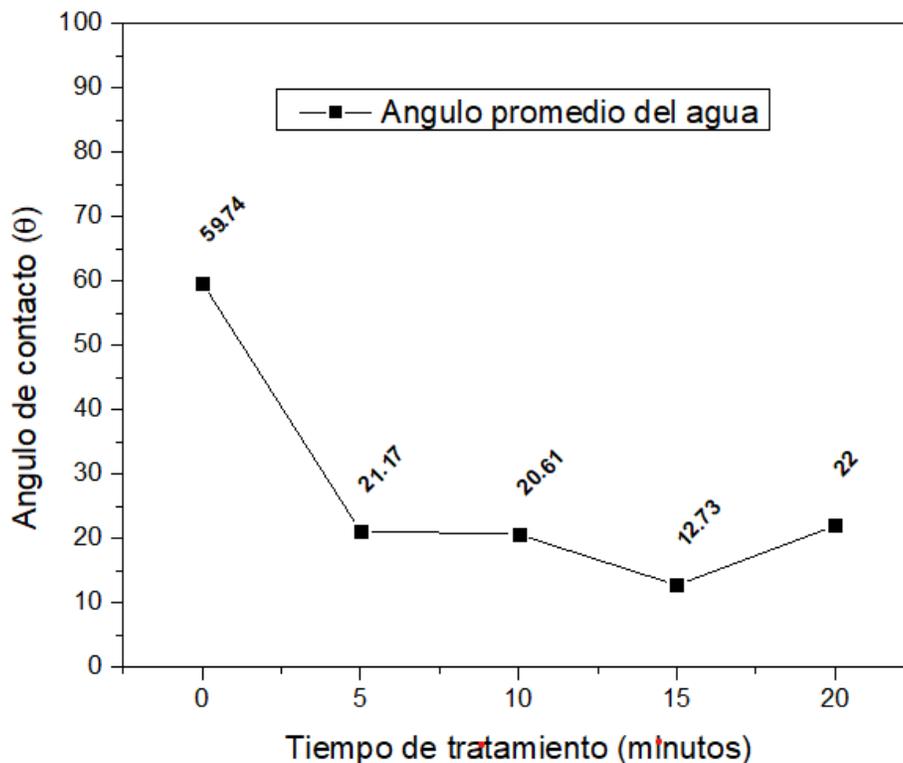


Figura 22. Angulo de contacto del agua sobre la superficie de la aleación Mg-Al (AZ31) en función de los diferentes tiempos de tratamiento.

## 4.2 Angulo de contacto del biometano sobre la aleación AZ31

En la Figura 23 se observa que el comportamiento del ángulo de contacto del diyodometano sobre la aleación de magnesio AZ31 sin tratamiento por plasma, se comporta sin cambios considerables en los 10 primeros minutos de tratamiento por plasma, en el minuto 15 de tratamiento con plasma atmosférico el ángulo disminuye, de 32.5 ° a 25.3 °, lo que representa un valor de 8 por ciento estos nos dice que no hay interacciones considerables entre los óxidos de magnesio y óxidos de aluminio formados por el tratamiento por plasma y la fuerzas intermoleculares de la gota de diyodometano si se mantiene el tratamiento con plasma el ángulo de contacto vuelve a el valor entre los primeros 10 segundos en un valor de 31 °.

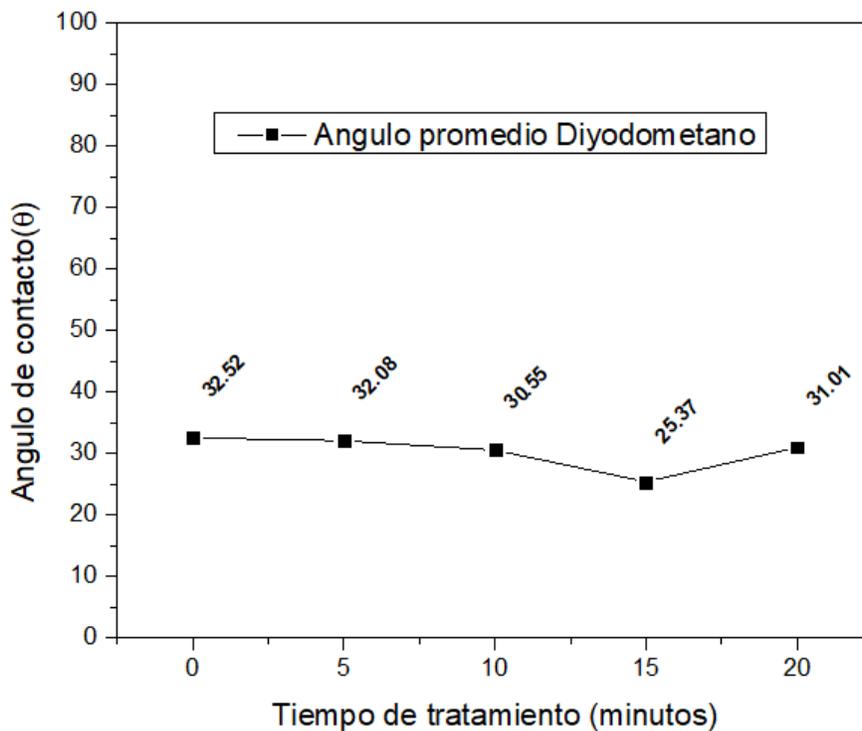


Figura 23. Angulo de contacto del diyodometano sobre la superficie de la aleación Mg-Al (AZ31) en función de los diferentes tiempos de tratamiento.

## 4.3 Componentes polares y dispersivas de la aleación AZ31

En la Figura 24 se observa el cambio en las componentes polares en color azul, este cambio aumenta considerablemente dentro de los primero 5 minutos que indica que efectivamente que durante el tratamiento por plasma se forman nuevos en enlaces en el

momento en el que el plasma incide con la superficie del magnesio durante los primeros 5 minutos es cuando aparecen en la superficie los óxidos de magnesio y óxidos de aluminio, después de los 5 minutos de tratamiento la componente polar permanece constante posteriormente lo que nos indica que se alcanzó el aumento máximo de este valor en la superficie de la aleación AZ31. Con respecto a las componentes dispersivas, no ocurren cambios considerables, permanece constante sin cambios.

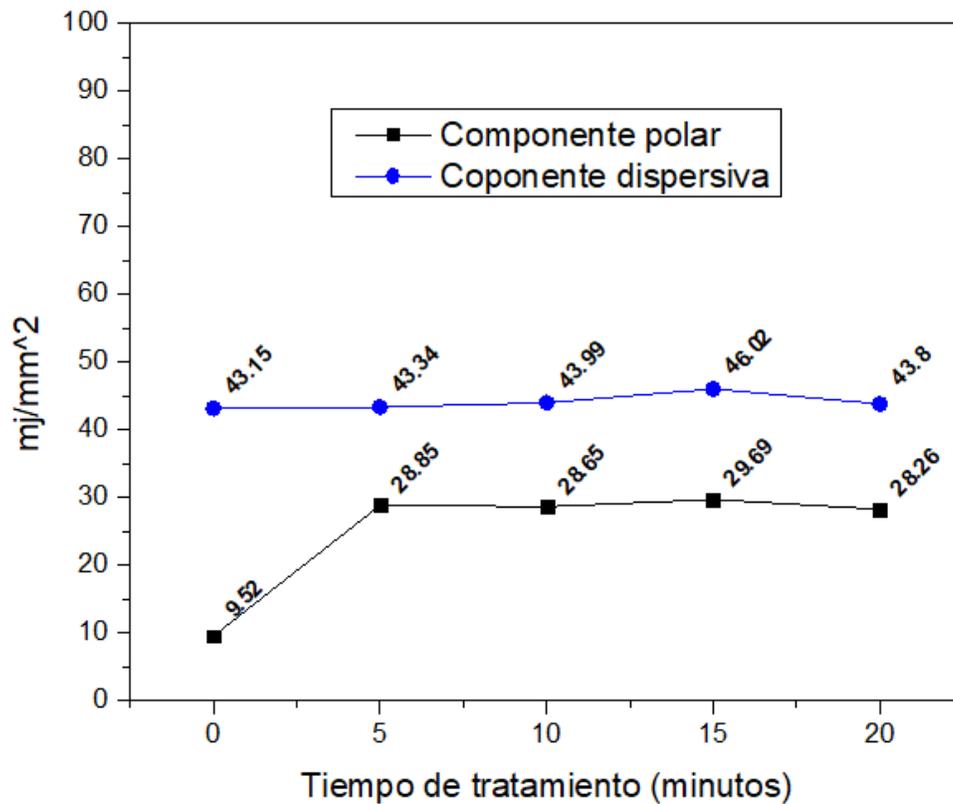


Figura 24. Cambios en las componentes polares y dispersivas obtenidas de las mediciones del ángulo de contacto sobre la aleación Mg-Al (AZ31).

#### 4.4 Energía libre superficial de la aleación AZ31

En la Figura 25 se observa los cambios en la energía libre superficial, este cambio aumenta dentro de los primeros 15 minutos de tratamiento por plasma a presión atmosférica, analizando las gráficas anteriores, podemos ver que el aumento en la energía libre superficial está en función de las componentes polares, ya que en las componentes dispersivas no hay cambios considerables, el valor de la energía libre

superficial se estabiliza después de los 20 minutos de tratamiento por plasma a presión atmosférica.

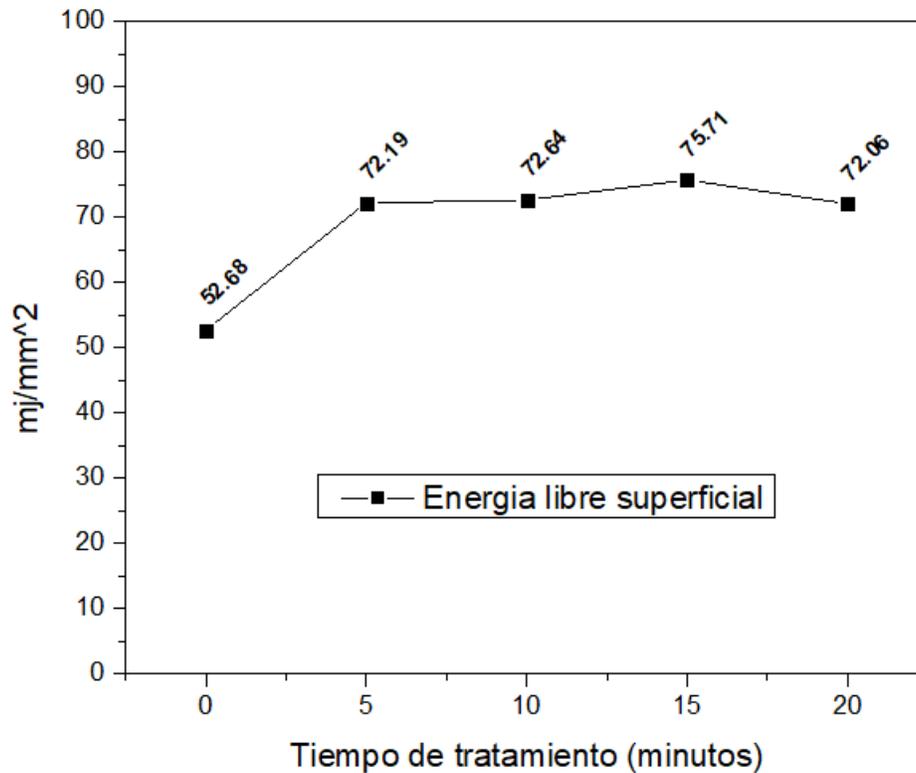


Figura 25. Cambios en la energía libre superficial sobre la aleación Mg-Al (AZ31), en función de los diferentes tiempos de tratamiento.

#### 4.5 Angulo de contacto del agua sobre el recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31

En la Figura 26 se observa que el comportamiento del ángulo de contacto del agua sobre el recubrimiento en la aleación de magnesio AZ31 aumenta desde 59.19 ° hasta un máximo de 76.29 ° lo que representa un aumento del 28.89 por ciento debido a que durante el tratamiento por plasma a presión atmosférica, aparecen nuevos grupos funcionales en el recubrimiento PHB dentro de los primeros 10 segundos de tratamiento por plasma que no son afines al agua, después de los 15 segundos de tratamiento por plasma este valor disminuye posiblemente por un proceso de degradación debido al tratamiento por plasma este valor disminuye y se mantienen en 73.5 ° en los 20 segundos de tratamiento.

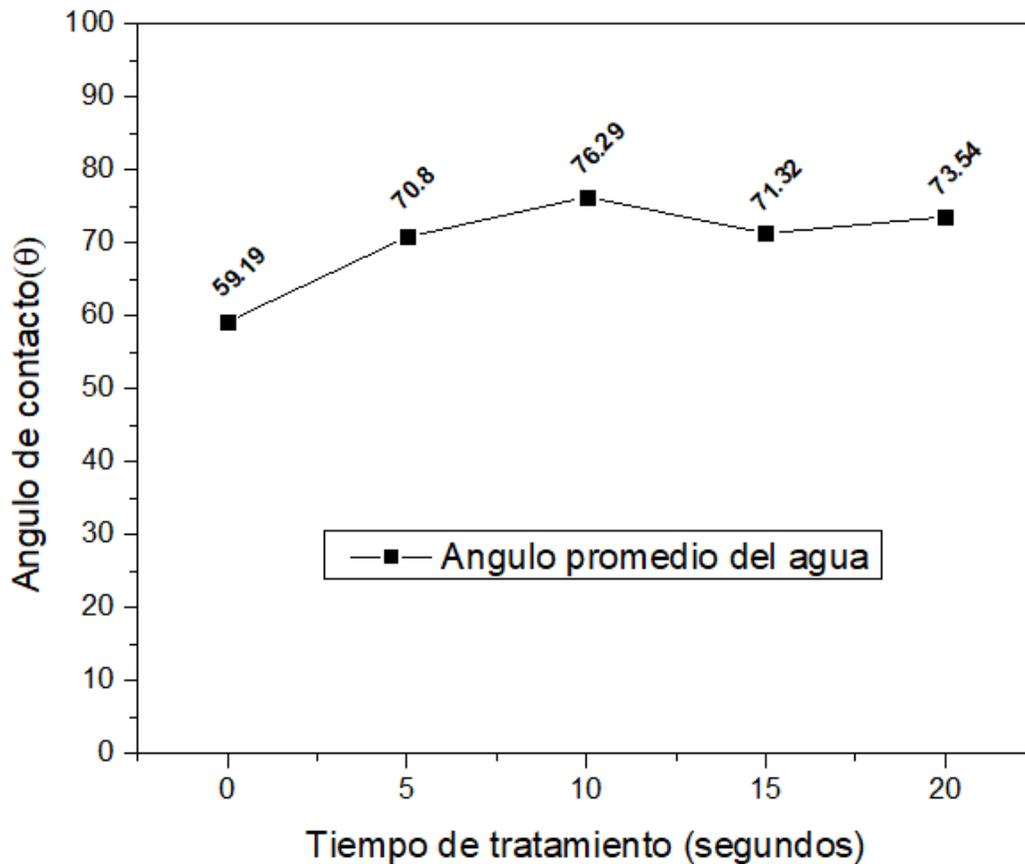


Figura 26. Angulo de contacto del agua sobre la superficie del recubrimiento PHB en la aleación Mg-Al (AZ31) en función de los diferentes tiempos de tratamiento.

#### 4.6 Angulo de contacto del diyodometano sobre el recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31

En Figura 27 se observa que en el comportamiento del ángulo de contacto de la gota de diyodometano en el recubrimiento PHB sobre la aleación de magnesio AZ31, hay cambios máximos en los 10 segundos de tratamiento por plasma de 32.1 ° hasta 38.8 ° lo que representa un valor de 20.8 porciento dentro de los primeros 10 segundos de tratamiento, en los 15 segundos de tratamiento por plasma el ángulo de contacto disminuye, a 33.6 ° y se mantiene en 34.2 °, en los 20 segundos de tratamiento por plasma los cambios que ocurren durante en las mediciones con diyodometano son mínimas lo que nos dice que los nuevos grupos funcionales que se formar durante el

proceso de tratamiento, no interactúan considerablemente con las moléculas de diyodometano.

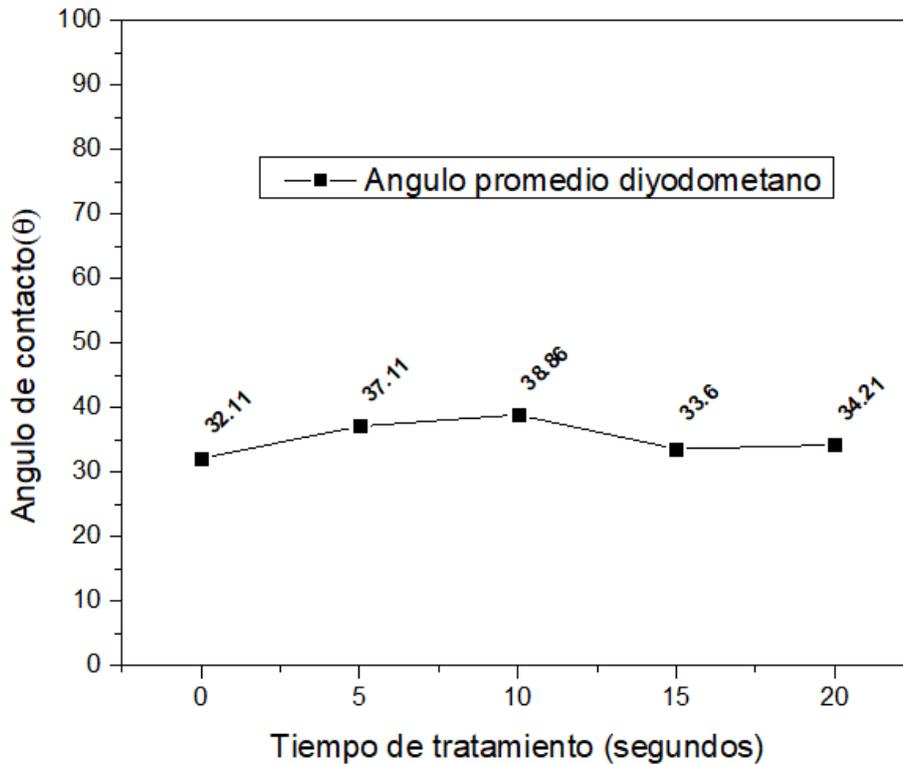


Figura 27. Ángulo de contacto del diyodometano sobre la superficie del recubrimiento PHB en la aleación Mg-Al (AZ31) en función de los diferentes tiempos de tratamiento.

#### 4.7 Componentes polares y dispersivas de la aleación AZ31

En la Figura 28 se observa el cambio en las componentes polares en color azul, este cambio disminuye dentro de los primeros 10 segundos de 9.7 a 3.3. Lo que representa un valor 34 por ciento después de este tiempo eleva a 4.5 y en los 20 segundos se mantiene en 3.7 con respecto a las componentes dispersivas, no ocurren cambios considerables, permanece desde un valor inicial entre 43.3, en los 10 segundos de tratamiento disminuye hasta 40.1 en los 5 segundos, después de este tiempo vuelve a un valor de 42.3 en los 20 segundos de tratamiento.

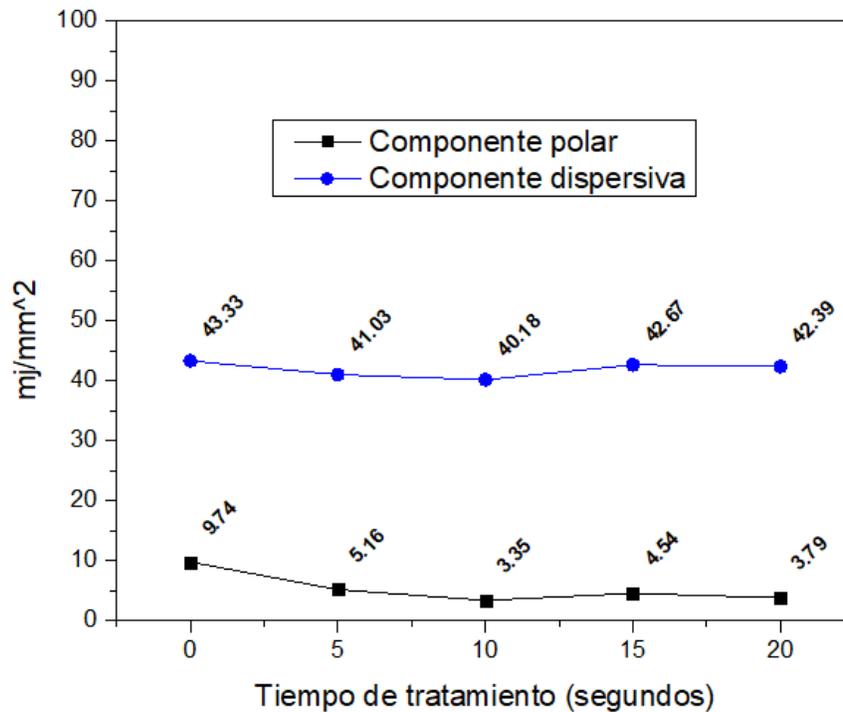


Figura 28. Cambios en las componentes polares y dispersivas obtenidas de las mediciones del ángulo de contacto sobre la superficie del recubrimiento PHB.

#### 4.8 Energía libre superficial del recubrimiento de PHB sobre la aleación AZ31

En la Figura 29 se observa que los cambios en la energía libre superficial disminuyen desde un valor inicial de 53 hasta un mínimo de 43.5 en 10 segundos de tratamiento, lo que representa un valor del 23 por ciento, debido a la disminución de las contribuciones polares en el recubrimiento, la energía aumenta dentro de los 15 segundos a un valor de 47.2 y se mantiene en un valor de 46.1 en los 20 segundos de tratamiento, los cambios en estos valores no son muy significativo ya que son muy mínimos analizando las gráficas anteriores, podemos ver que el cambio en la energía libre superficial está en función de las componentes polares, ya que en las componentes dispersivas no hay cambios considerables.

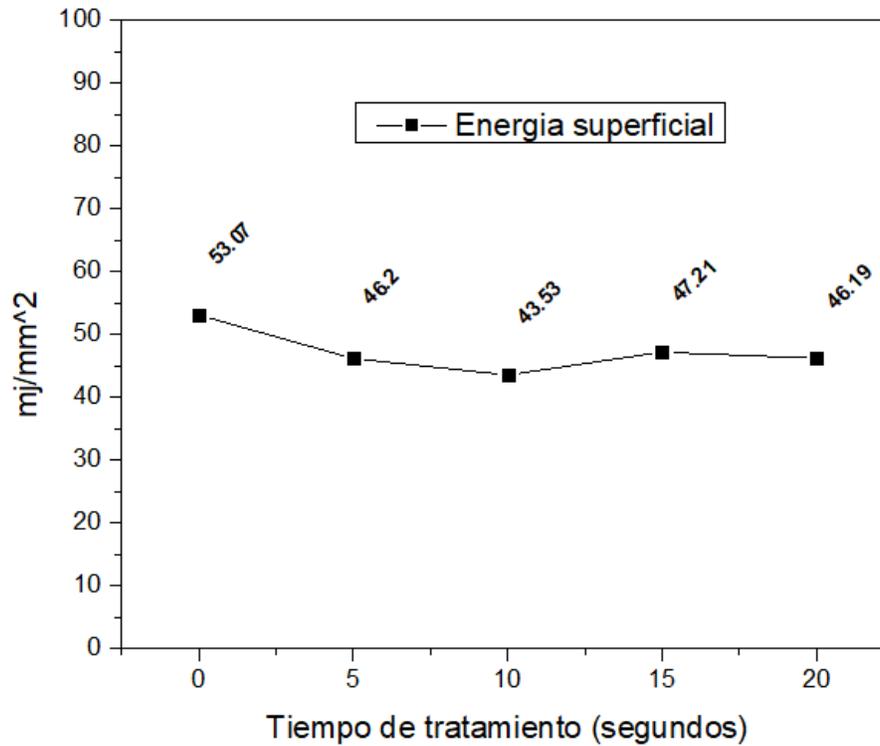


Figura 29. Cambios en la energía libre superficial del PHB, en función de los diferentes tiempos de tratamiento.

#### 4.9 Análisis de la aleación AZ31 por medio del Óptico Raman

En la Figura 30 se muestra una imagen por medio del óptico del Raman que corresponde a la aleación AZ31 sin tratamiento y sin recubrimiento PHB, esta muestra esta lijada con tamaño de grano 600, se observa un lijado semi homogéneo.

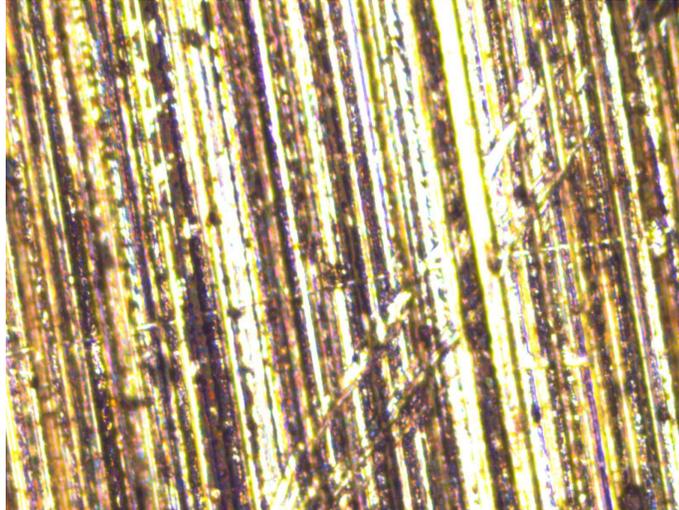


Figura 30. Aleación Az31 sin recubrimiento y sin tratamiento lijado aun tamaño de grano 600.

#### **4.10 Análisis del recubrimiento PHB sobre la aleación AZ31 por medio del Óptico Raman**

En la Figura 31 se muestra la imagen de una muestra de la aleación AZ31 por medio del equipo Raman, esta aleación tiene un recubrimiento de PHB sin tratamiento por plasma atmosférico, lo que se observa en esta muestra es que el recubrimiento no es homogéneo y presenta grumos debido al proceso de disolución de PHB.

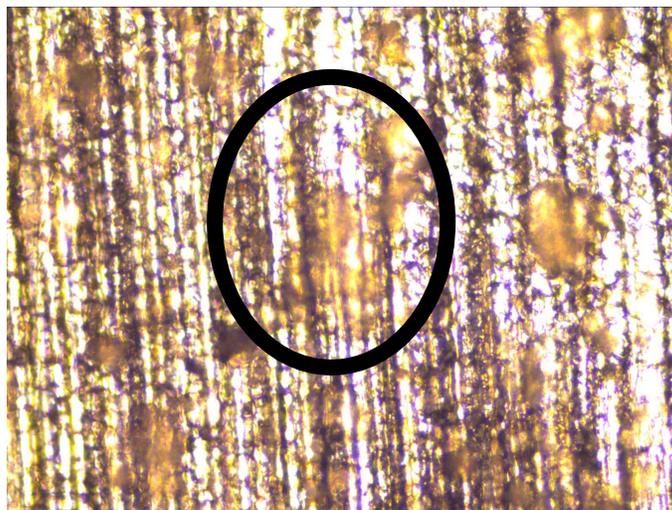


Figura 31. Aleación AZ31 con Recubrimiento PHB y sin Tratamiento por plasma.

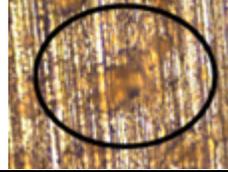
#### **4.11 Análisis del recubrimiento PHB tratado por plasma atmosférico a diferentes tiempos de tratamiento (5, 10, 15 y 20 segundos) sobre la aleación AZ31 por medio del Óptico Raman.**

En la Figura 32, se muestra la imagen de una muestra de la aleación AZ31 por medio del equipo Raman, esta aleación tiene un recubrimiento de PHB con un tratamiento por plasma atmosférico de 5 segundos, sin cambios considerables en los grumos de PHB que se alcanzan a observar.

En la Figura 33, se observa una muestra de la aleación AZ31 por medio del óptico Raman, esta aleación tiene un recubrimiento de PHB con un tratamiento por plasma atmosférico de 10 segundos, en esta imagen se pueden observar cambios en la coloración de los grumos del recubrimiento PHB debido a la interacción con el plasma a presión atmosférica.

En la Figura 34, se muestra la imagen de una muestra de la aleación AZ31 por medio del equipo Raman, esta aleación tiene un recubrimiento de PHB con un tratamiento por plasma atmosférico de 15 segundos, la coloración en los grumos debido a la interacción con el plasma sigue presente sin daño en las áreas donde se encuentran los grumos del recubrimiento de PHB.

En la Figura 35, se muestra la imagen de una muestra de la aleación AZ31 por medio del óptico Raman, esta aleación tiene un recubrimiento de PHB con un tratamiento por plasma atmosférico de 20 segundos, se observa en la coloración del recubrimiento que la interacción del plasma sobre el recubrimiento es más agresiva y causa daños debido al calor durante el proceso de tratamiento. Lo que nos indica que si seguimos realizando a mayores tiempos el tratamiento por plasma se dañarían el recubrimiento de PHB.

Recubrimiento PHB (5 s)	Recubrimiento PHB (10 s)	Recubrimiento PHB (15 s)	Recubrimiento PHB (20 s)
			
Figura 32. Aleación AZ31 con recubrimiento PHB y 5 segundos de tratamiento por plasma.	Figura 33. Aleación AZ31 con recubrimiento PHB y 10 segundos de tratamiento por plasma.	Figura 34. Aleación AZ31 con recubrimiento PHB y 15 segundos de tratamiento por plasma.	Figura 35. Aleación AZ31 con Recubrimiento PHB y 20 segundos Tratamiento por plasma.

#### 4.12 Espectroscopia Raman del recubrimiento

En la Figura 36 se muestran el análisis por espectroscopia Raman, del recubrimiento de PHB sobre la aleación AZ31 en esta grafica se puede apreciar el recubrimiento de PHB sin tratamiento en color negro, comparado con el recubrimiento de PHB tratado dentro los primeros 5 segundos de tratamiento en color rojo, para la muestra sin tratamiento, se observa los modos de vibración y rotación de las molécula principales que conforma el esqueleto de PHB, el enlace CCO aparecen en la banda de deformación entre (365-432)  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace C-CH<sub>3</sub> aparece en la banda de deformación con una intensidad entre (514-597)  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace C-COO aparece en estiramiento con una intensidad de 842  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace CC en estiramiento se encuentran en 953  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace carbonilo C-O se encuentra en estiramiento con una intensidad de 1061  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace COC en estiramiento simétrico se encuentra en con una intensidad de 1099  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace CH se encuentra en estiramiento con una intensidad de 2886  $\text{cm}^{-1}$ , el enlace CH<sub>3</sub> se encuentra en estiramiento simétrico con una intensidad entre (2886-2995)  $\text{cm}^{-1}$ , estos son los principales enlaces en la cadena PHB, se observa que durante los primeros 5 segundos de tratamiento con plasma atmosférico, disminuye la intensidad de los

principales enlaces de la cadena polimérica por el proceso de crosslinking durante el tratamiento por plasma

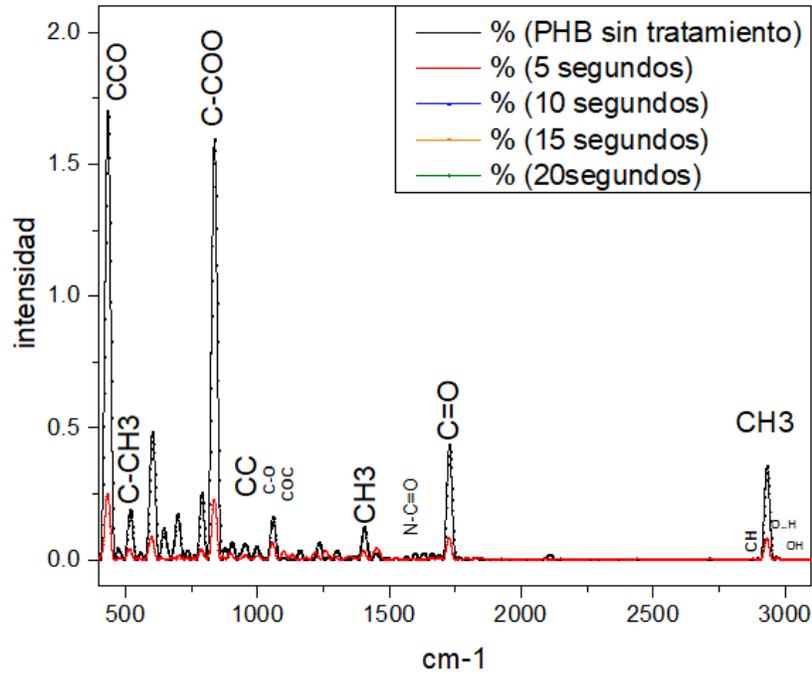


Figura 36. Espectroscopia Raman en color negro se observa el recubrimiento PHB sin tratamiento por plasma, de color rojo se muestra el recubrimiento PHB con 5 segundos de tratamiento por plasma atmosférico.

En la Figura 37, la línea en color azul se observan los enlaces en la cadena PHB después de los 10 segundos de tratamiento por plasma, estos comienzan el proceso en el cual se produce una reticulación de los enlaces de la cadena principal, ya que se observa que la intensidad comienza a aumentar en los enlaces de las moléculas principales y zonas de baja intensidad, incluso aparecen nuevos grupos funcionales causados por el proceso del tratamiento con plasma.

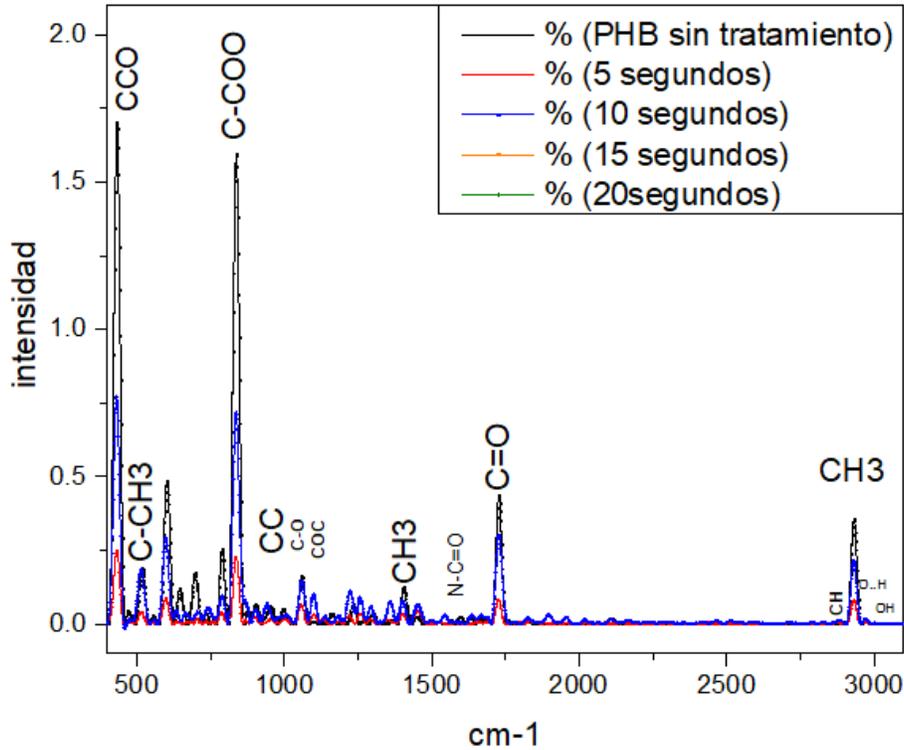


Figura 37. Espectroscopia Raman en color azul se observa el recubrimiento PHB con 15 segundos de tratamiento por plasma atmosférico.

En la Figura 38, las línea en color naranja se observan los enlaces de la cadena PHB después de los 15 segundos de tratamiento por plasma, estos comienzan el proceso de reticulación de los enlaces de la cadena principal, volviéndose más notable y con mayor intensidad en los enlaces, CC, CO, COC, CH<sub>3</sub>, C=O los enlaces de la cadena principal como CCO, C-COO C=O, sin embargo, no alcanzan la intensidad como cuando estaban sin tratamiento, pero si aumenta la intensidad en las moléculas de otros enlaces que se encuentran entre (600-3000) cm<sup>-1</sup>, incluso nuevos grupos funcionales causados por el proceso del tratamiento con plasma.

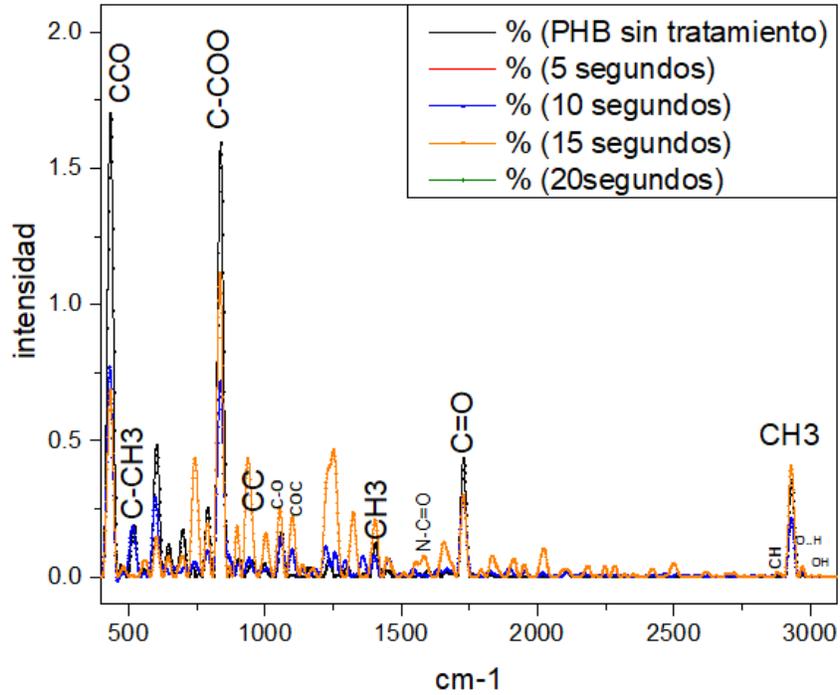


Figura 38. Espectroscopia Raman en color naranja se muestra el recubrimiento PHB con 15 segundos de tratamiento por plasma atmosférico.

En Figura 39, las líneas en color verde aparecen los enlaces de la cadena de PHB después de 20 segundos de tratamiento por plasma, estos comienzan el proceso de degradación de los enlaces de la cadena principal y de los nuevos grupos funcionales que aparecían con mayor intensidad, los cuales son el CC, CO, COC, CH<sub>3</sub>, C=O, los enlaces como CCO, C-COO, C=O también disminuyen. Además, los enlaces que se encuentran entre (600-3000) cm<sup>-1</sup> incluso los nuevos grupos funcionales, todo esto es causado por el proceso del tratamiento con plasma.

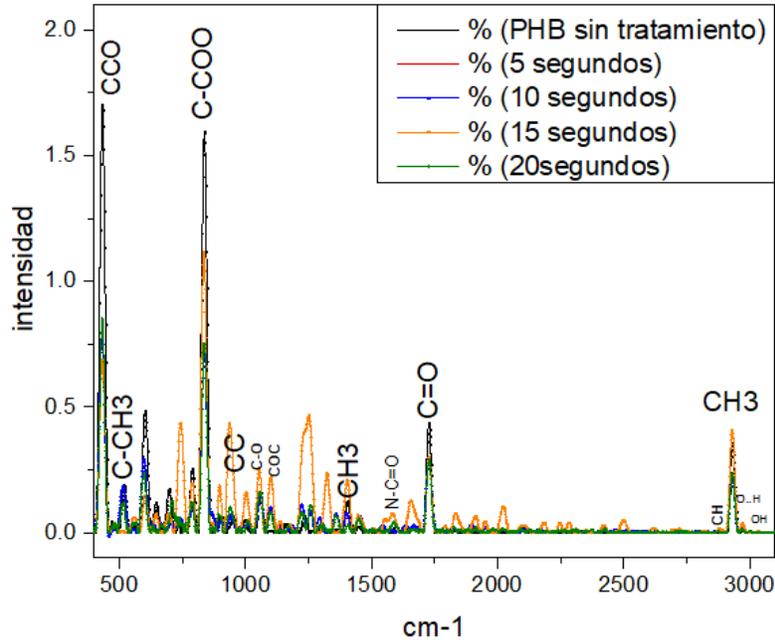


Figura 39. Espectroscopia Raman en color verde se muestra el recubrimiento PHB con 20 segundos de tratamiento por plasma atmosférico.

#### 4.13 Espectroscopia Raman del recubrimiento PHB sin tratamiento por plasma y con 5,10,15,20 segundos de tratamiento.

En la Figura 40 se observa el proceso del tratamiento con plasma durante los tiempos de 5, 10, 15 y 20 segundos, en el cual los enlaces de la cadena principal de PHB varían su intensidad, y aparecen nuevos enlaces en esta estructura, lo que nos indica que efectivamente existe un proceso de crosslinking en la cual la cadena principal se rompe y crea estos nuevos grupos funcionales los cuales se reestructuran con mayor intensidad durante 15 segundos de tratamiento, el cual es el tiempo optimo y adecuado, ya que después de este periodo de tiempo hasta llegar a los 20 segundos de tratamiento se produce un deterioro que degrada los enlaces de PHB.

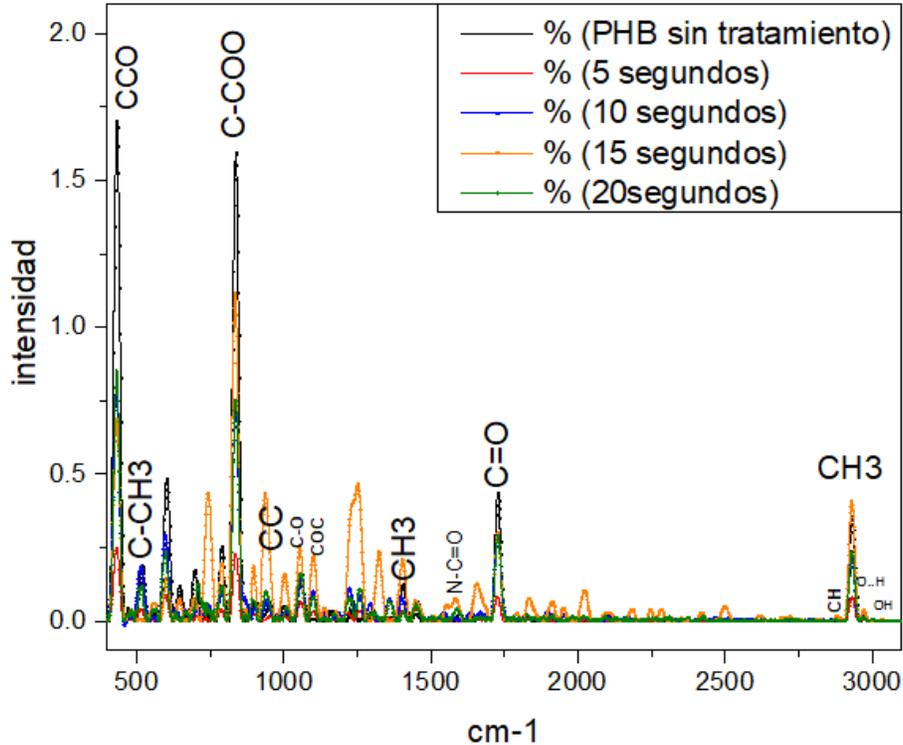


Figura 40. Espectroscopia Raman se observa el recubrimiento PHB durante el tratamiento por plasma atmosférico en los tiempos de 5, 10, 15 y 20 segundos de tratamiento por plasma a presión atmosférica.

#### 4.14 Resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB tratado por plasma y la aleación AZ31 tratado por plasma

En la Figura 41 se muestran los resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento sobre la aleación Mg-Al (AZ31). En esta metodología se trató el sustrato con plasma a presión atmosférica en diferentes tiempos de tratamiento (5,10,15,20 minutos) antes de realizar el recubrimiento con el PHB, una vez realizado el recubrimiento, se trató con plasma a presión atmosférica en diferentes tiempos de tratamiento 5,10,15,20 segundos. Esta metodología aumento la adhesión desde 1.07 MPa hasta 2.03 MPa, y alcanza un máximo hasta 2.24 MPa en 20 segundos de tratamiento. Esto se debe a que durante el tratamiento por plasma a presión atmosférica surgieron grupos funcionales que favorecen la adhesión en esta metodología, lo que concuerda con la espectroscopia RAMAN.

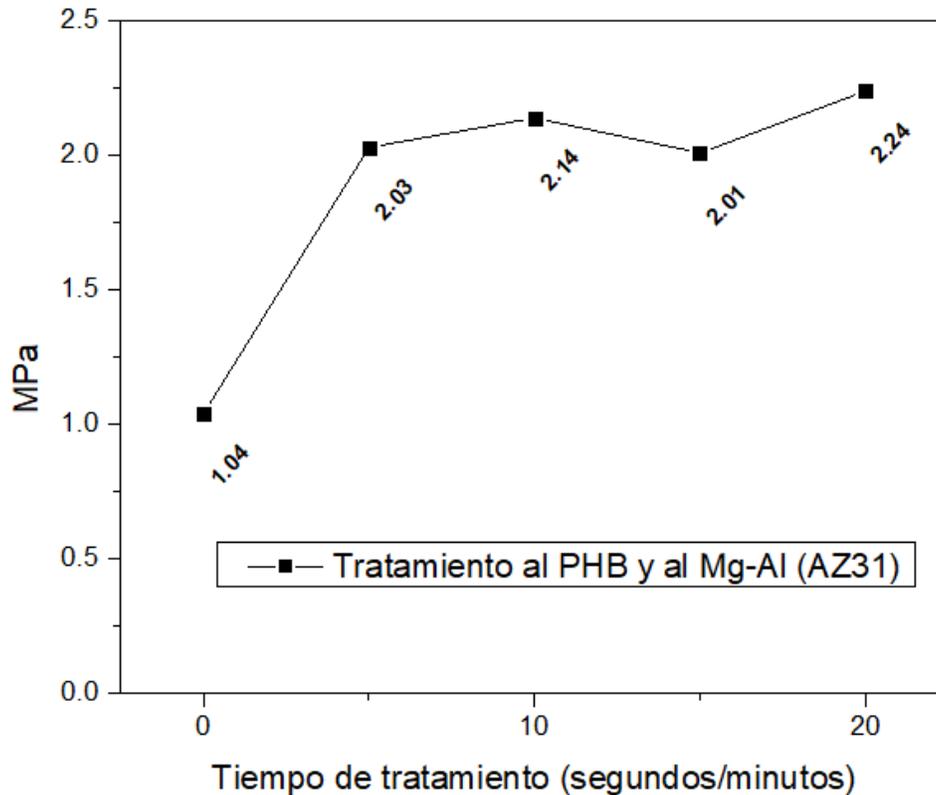


Figura 41. pruebas de adhesión del recubrimiento PHB tratado con plasma sobre la aleación Mg-Al (AZ31) tratado con plasma antes del recubrimiento.

#### 4.15 Resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB tratado por plasma y la aleación AZ31 sin tratamiento por plasma

En la Figura 42 se muestran los resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB tratado con plasma a presión atmosférica, en tiempos de 5, 10, 15 y 20 segundos. Por los resultados que se observan se puede notar una disminución de la adhesión dentro de los primeros 5 segundos de tratamiento hasta los 20 segundos, lo que nos indica que esta metodología no favorece el propósito de este trabajo que es encontrar, la técnica que nos ayude a aumentar la adhesión del recubrimiento.

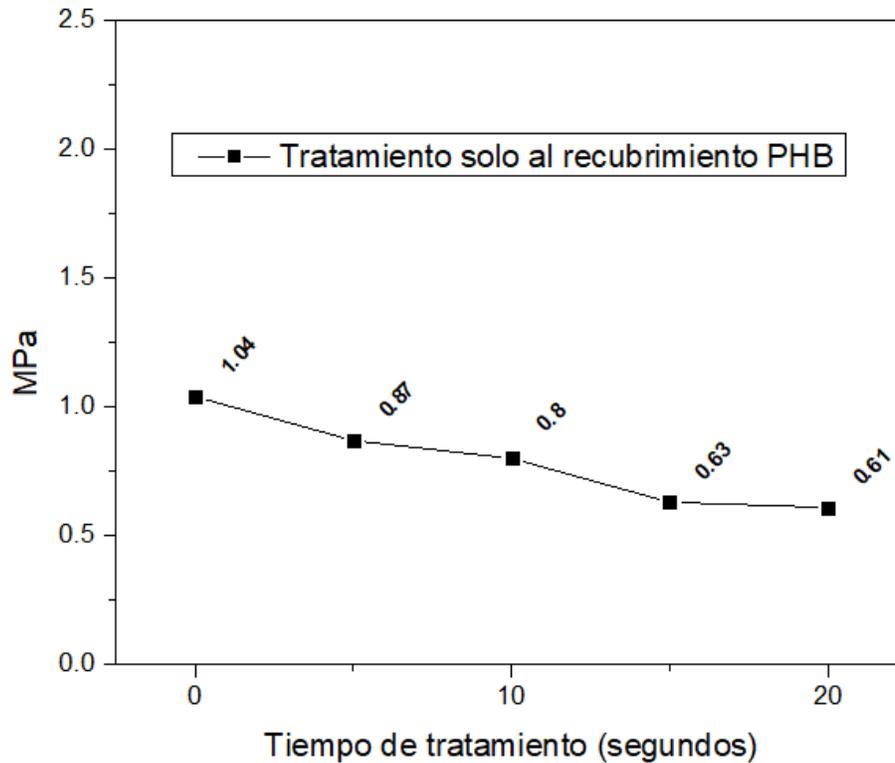


Figura 42. Comportamiento en las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB con tratamiento sobre la aleación AZ31 sin tratamiento.

#### 4.16 Resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB sin tratamiento por plasma y la aleación AZ31 con tratamiento por plasma

En la Figura 43 se muestran los resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB tratado con plasma a presión atmosférica, en tiempos de 5, 10, 15 y 20 segundos. Por los resultados que se observan se puede notar una disminución de la adhesión dentro de los primeros 5 segundos de tratamiento hasta los 20 segundos, lo que nos indica que esta metodología no favorece el propósito de este trabajo que es encontrar, la técnica que nos ayude a aumentar la adhesión del recubrimiento.

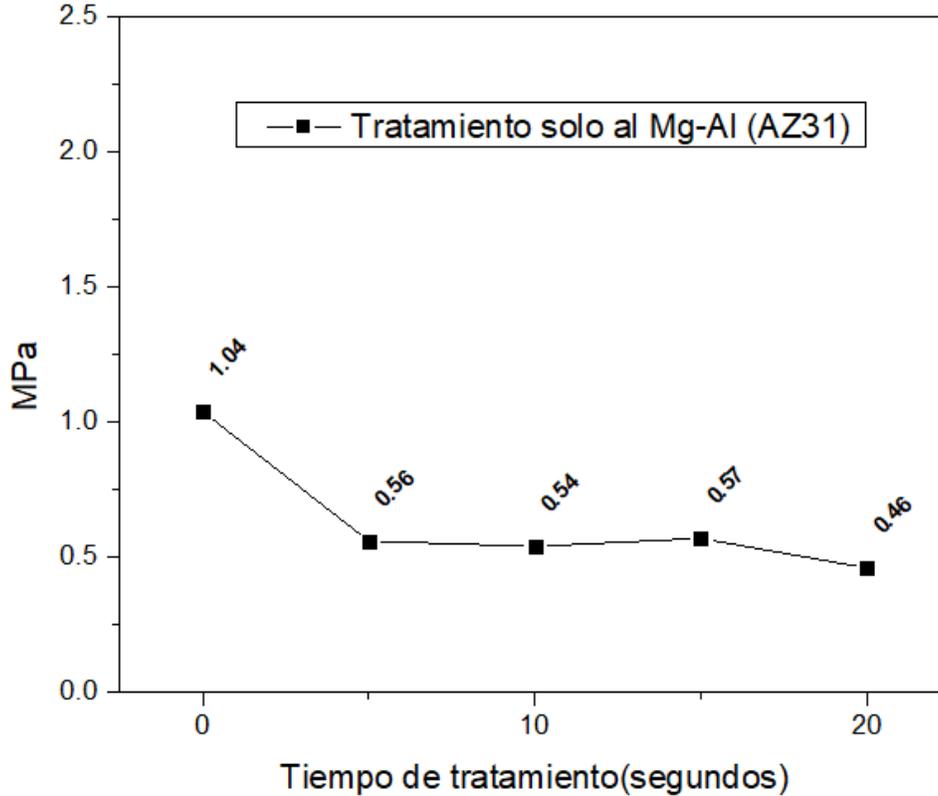


Figura 43. Comportamiento en las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB sin tratamiento sobre la aleación Mg-Al (AZ31) con tratamiento.

En la Figura 44 se muestran los resultados de las pruebas de adhesión del recubrimiento sobre la aleación Mg-Al (AZ31), donde se encuentran las 3 metodologías en una sola gráfica, en las que se muestra el sustrato y el recubrimiento PHB con plasma a presión atmosférica, en diferentes tiempos de tratamiento 5, 10, 15 y 20 minutos, para el sustrato antes de realizar el recubrimiento con el PHB, y para el recubrimiento, se trató con plasma a presión atmosférica en tiempos de 5, 10, 15 y 20 segundos. La metodología que nos dio los mejores resultados en la adhesión del recubrimiento, con un aumento más significativo fue en la cual se trató con plasma atmosférico el sustrato y el recubrimiento PHB ya que se puede observar que cambia desde 1.04 MPa hasta 2.03

MPa en los primeros segundos y alcanza un máximo hasta 2.24 MPa en 20 segundos de tratamiento.

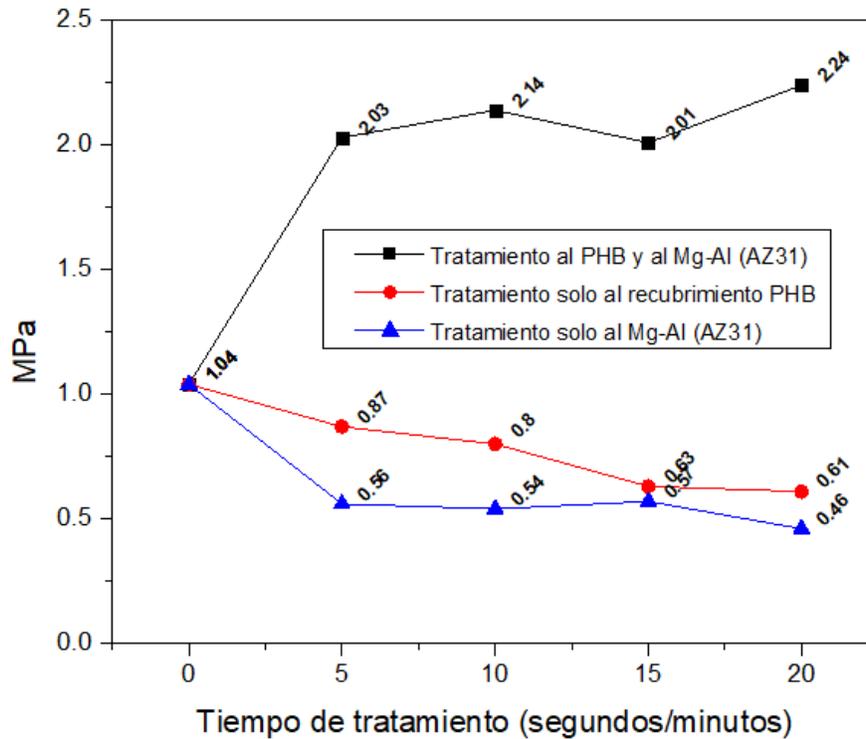


Figura 44. Comportamiento en las pruebas de adhesión del recubrimiento PHB sobre la aleación Mg-Al (AZ31).

#### 4.17 Resultados de la difracción de rayos X.

En la Figura 45, se muestra los resultados del análisis XRD de las fases presentes en la aleación Mg-Al (AZ31) los picos de  $\alpha$ -Mg se encuentra con mayor intensidad en la gráfica, esta es la fase principal de la aleación y  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> con diferentes intensidades en comparación entre sí. Se puede observar que la intensidad de los pocos picos de  $\beta$ -Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (36, 52° y 40°), estos resultados podrían estar relacionados con la reducción en la fracción de volumen de la fase  $\beta$  en la muestra de aleación AZ31 debido a su disolución en la región de la matriz de  $\alpha$ -Mg que se muestra con mayor intensidad y corresponde a la fase principal de la aleación en la gráfica.

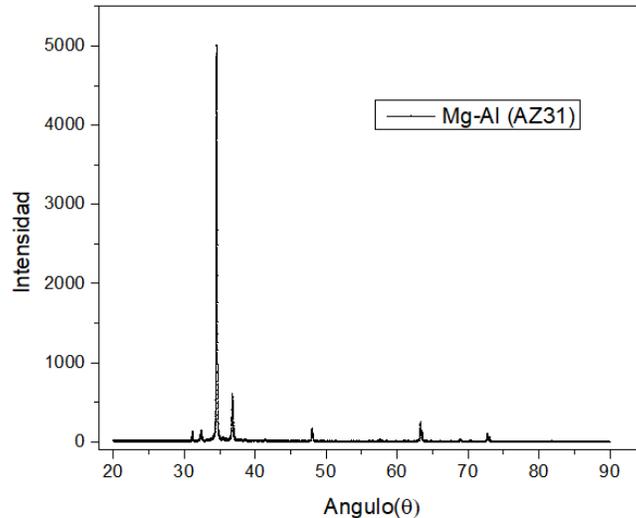


Figura 45. caracterización de la aleación Mg-Al (AZ31) a través de la técnica de difracción de rayos X (XRD).

## CONCLUSIONES:

La disolución del PHB se realiza con una mayor homogeneidad en un vaso de precipitado de 200 ml con una solución de 60 ml de cloroformo, agregando 1 gr de PHB con una temperatura constante de 45 °C y una agitación de 400 RPM sobre una parrilla eléctrica.

La energía libre superficial alcanza su punto máximo en los 15 minutos de tratamiento por plasma a presión atmosférica, esto favorece la superficie del sustrato para poder adherir un recubrimiento en la superficie, ya que se espera un aumento de grupos OH, O-Mg que aparecen gracias al tratamiento por plasma a presión atmosférica.

En el análisis por el óptico Raman se puede concluir que el recubrimiento PHB sufrió cambios en la coloración debido a el tratamiento por plasma a presión atmosférica durante los primeros 15 segundos. Sin embargo, después de los 15 segundos de tratamiento el recubrimiento sufre un deterioro debido al oscurecimiento en la coloración del recubrimiento lo que indica que el recubrimiento se está deteriorando.

El tratamiento por plasma a presión atmosférica sobre el recubrimiento PHB, generó grupos funcionales debido a las interacciones de los iones, electrones y radicales libres que se encuentran en el plasma a presión atmosférica formando nuevas ramificaciones

poliméricas que se crean en la cadena principal del PHB con mayor intensidad durante los 15 segundos de tratamiento por plasma, después de este periodo la intensidad de estos enlaces disminuye debido al excesivo calor del plasma a presión atmosférica lo que deteriora la superficie del recubrimiento.

Aplica el tratamiento de plasma atmosférico al sustrato durante un lapso de 20 minutos, posteriormente realizar el recubrimiento de PHB y aplicar tratamiento de 20 segundos sobre el recubrimiento, aumenta significativamente la adhesión del PHB sobre la superficie del Mg-Al en un 116 %.

## REFERENCIAS

- 1.- Zhang, K., Wang, S., Zhou, C., Cheng, L., Gao, X., Xie, X., ... & Xu, H. H. (2018). Advanced smart biomaterials and constructs for hard tissue engineering and regeneration. *Bone research*, 6(1), 31.
- 2.- Kannan, M. B. (2015). Biodegradable polymeric coatings for surface modification of magnesium-based biomaterials. *Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications*, 355-376.
- 3.- Onyshchenko, I. (2017). *Atmospheric Pressure Plasma Jet for Multipurpose Plasma Activation of Polymeric Substrates* (Doctoral dissertation, Ghent University).
- 4.- Perucca, M. (2010). Introduction to plasma and plasma technology. *Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces: Food, Biomedical, and Textile Applications*, 1-32.

- 5.- Domínguez-Díaz, M., & Romo-Urbe, A. (2012). Viscoelastic behavior of biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials*, 1(4), 214-220.
- 6.- Newell, J. (2010). *Ciencia de materiales-aplicaciones en ingeniería*. Alfaomega Grupo Editor.
- 7.- Askeland, D. R., Llidó, J. B., & de Pedro, J. B. (1998). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Vol. 3). México: International Thomson Editores.
- 8.- Shackelford, J. F., Güemes, A., & Martín, M. P. (2010). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson educación.
- 9.- Gordo, A. G., & Piris, N. M. (2012). *Ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson Educación.
- 10.- Martelli, S. M., Sabirova, J., Fakhouri, F. M., Dyzma, A., De Meyer, B., & Soetaert, W. (2012). Obtention and characterization of poly (3-hydroxybutyricacid-co-hydroxyvaleric acid)/mcl-PHA based blends. *LWT*, 47(2), 386-392.
- 11.- M. Bobby Kannan, *Biodegradable polymeric coatings for surface modification of magnesium-based biomaterials, (BEM), James Cook University, Townsville, QLD, Australia, cap 13 (2015), pag 355-373, <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-078-1.00013-X>*
- 12.- Raturi, G., Shree, S., Sharma, A., Panesar, P. S., & Goswami, S. (2021). Recent approaches for enhanced production of microbial polyhydroxybutyrate: Preparation of biocomposites and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 182, 1650-1669

13.- Onyshchenko, I. (2017). *Atmospheric Pressure Plasma Jet for Multipurpose Plasma Activation of Polymeric Substrates* (Doctoral dissertation, Ghent University).

14.- Winter, J., Brandenburg, R., & Weltmann, K. D. (2015). Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions. *Plasma Sources Science and Technology*, 24(6), 064001.

15.- Portugal, S. (2021). Introducción al plasma frío producido a través de descargas de barrera dieléctrica.

16 Mutis, M. G., Uribe, C. P., & Hernandez, R. C. (2001). Obtención de un plasma jet a partir de una descarga de barrera a presión atmosférica. *Revista Colombiana de Física*, 33(2), 213.

17.- Radilla Jairo, "Efecto de un proceso de plasma en depósito de PHB en sustrato de Acero 1018"UAEM, Octubre (2019) Pag1-66.

Gibson, J., Lasorsa, C., & Hermida, É. B. (2008). Modificación de la hidrofiliidad del biopolímero PHBV mediante tratamiento superficial con plasma. *Anales de las Jornadas CONAMET-SAM*.

18.- Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., & Jaiswal, S. (2016). Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering: C*, 68, 948-963.

19.- Dorado-Bustamante, K., Zuluaga-Díaz, B., & Estupiñán-Duran, H. (2018). Análisis de la bioactividad de Mg AZ31 recubierta por PEO (Plasma Electrolytic Oxidation). *Dyna*, 85(205), 328-337.

20.- Korgiopoulos, K. (2021). *Ductility Improvement in Magnesium Casting Alloys for Automotive Structural Applications*. McGill University (Canada).

Cuernavaca, Mor., a 10 de NOVIEMBRE del 2023



DR. ENRIQUE FELIPE DIAZ MORONATTI  
DRA. LIZETH CONCHA GUZMAN  
DR. HORACIO MARTINEZ VALENCIA  
DR. OSCAR SOTELO MAZON  
MTRO. JUAN MANUEL ZAGAL SANCHEZ  
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de:  
**TESIS**  
Titulado:

**FORMACIÓN Y EFECTO DE RECUBRIMIENTOS DE PHB SOBRE UNA ALEACIÓN DE Mg-Al  
TRATADOS POR PLASMA**

Que presenta (el) o (la) **C. NESTOR FLORENTINO MANZO CEDILLO**

Director de trabajo: **DR. HORACIO MARTINEZ VALENCIA**

Para obtener el grado académico de: **INGENIERO MECÁNICO**

A T E N T A M E N T E  
Por una humanidad culta

**MTRA. ANGELICA GALINDO FLORES**  
Encargada del despacho de la Dirección de la FCQel

Se anexa firma electrónica

**DICTAMEN**

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ DIRECTORA DE LA FCQel  
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
APROBATORIO	DR. ENRIQUE FELIPE DIAZ MORONATTI	
APROBATORIO	DRA. LIZETH CONCHA GUZMAN	
APROBATORIO	DR. HORACIO MARTINEZ VALENCIA	
APROBATORIO	DR. OSCAR SOTELO MAZON	
APROBATORIO	MTRO. JUAN MANUEL ZAGAL SANCHEZ	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

AGF/ATI/srpm



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Se expide el presente documento de  
**LA CONTINUIDAD DEL PROCESO DE ENSEÑANZA  
DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA**  
27 de abril del 2020.

El presente documento  
está  
amparada por un certificado de  
**LINEAMIENTOS EN MATERIA DE**



UAEM  
REGISTRO  
2013/2029



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



Se expide el presente documento  
**LA CONTINUIDAD DEL**  
**DURANTE LA EMERGENCIA**  
27 de abril del 2020.



El presente documento  
amparada por un certificado  
**LINEAMIENTOS EN MA**

UNEM  
RECTORÍA  
2018-2029