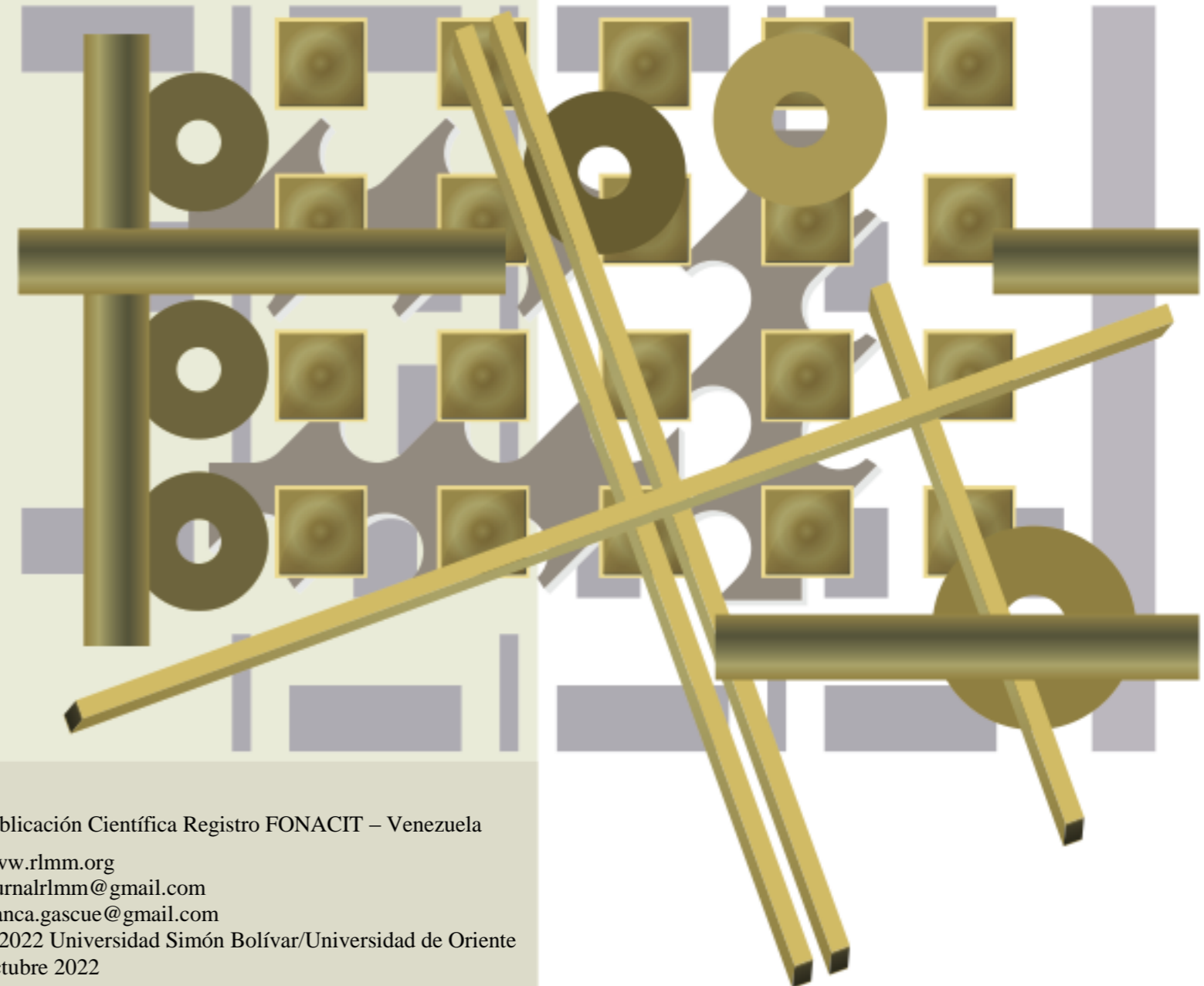


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (Vol. 42 No. 1 (p. 1 - 92))



COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editores Jefe | Chief Editors
Dr. Benjamin Hidalgo-Prada (†)

Dra. Blanca Rojas de Gascue (E)
IIBCAUDO
Universidad de Oriente
Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

Caracterización de Materiales *Dr. Emilio Rayon Encinas*
(Materials Characterization) Instituto de Tecnología de Materiales. Universitat Politècnica de Valencia, España

Cerámicas *Dr. Mario Alberto Macías*
(Ceramics) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.
Dr. Afonso R. G. de Azevedo
Universidade Federal Fluminense, Niteroi, Brazil.

Metales *Dr. José Gregorio La Barbera*
(Metals) Université Polytechnique Hauts-de-France, UPHF, LAMIH UMR CNRS 8201, F-59313, Valenciennes, France

Nuevos Materiales y Procesos *Dr. Pedro Delvasto*
(New Materials and Processes) Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

Polímeros y Biomateriales *Dra. Rose Mary Michell*
(Polymers and Biomaterials) Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay, Urcuquí, Ecuador.

Editores de Diagramación | Layout and Proofreading Editors

Dr. Ricardo Pérez, Venezuela
TSU Rafael G. Gascue C., Venezuela

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Julio César Ohep, UCV*
Vice-presidente: *Ing. Carlos E. León-Sucre, UCV*
Secretario: *Prof. José G. La Barbera S., UCV*
Tesorero: *Dr. Alejandro J. Müller, USB*

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

Asesoría Técnica: *Dr. Arnaldo T. Lorenzo*
Administración: *Lic. Nubia Cáceres, USB*

Consejo Editorial | Editorial Board

Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)
González, Felisa (España)

Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)
Quintero, Omar (Venezuela)

Ramírez, Arnaldo (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Suarez, Maribel (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD DE ORIENTE (UDO) - Sucre, Venezuela

La *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* es una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa) | ISSN 2244-7113 (Versión online)

Diseño de portada: Luis Müller

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

Scopus, EBSCO, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; REDIB: Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de todo material publicado en esta revista, aún citando su procedencia, sin autorización expresa de la RLMM.

CONTENIDO: Volumen 42, No. 1 (2022)

CONTENTS: Volume 42 Nr. 1 (2022)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(1)**: 1-2

ARTÍCULOS REGULARES

PRODUCTION AND PROPERTIES OF LOW-DENSITY ALKALI-ACTIVATED COMPOSITES BY INCORPORATION OF EXPANDED POLYSTYRENE (EPS)
(*PRODUCCIÓN Y PROPIEDADES DE COMPOSITOS DE BAJA DENSIDAD ALCALI-ACTIVADOS POR INCORPORACIÓN DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS)*)

Adriano Galvão Souza Azevedo, Carolina Torga Lombardi, Luis Fernando Tonholo Domingos, Kurt Strecker.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(1)**: 3-19

COPOLÍMEROS HIDROSOLUBLES CON ALTA DENSIDAD DE URETANO
(*HYDROSOLUBLE COPOLYMERS WITH HIGH URETHANE DENSITY*)

Borja Fernández-d'Arlas, Ricardo Arpad Pérez-Camargo, Jordana K. Palacios, Alejandro J. Müller.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(1)**: 20-41

BIOLIXIVIACIÓN DE UN MINERAL DE SULFURO-CU, ZN POR *Acidithiobacillus sp.*, AISLADO DE DRENAJES ÁCIDOS MINEROS, LA LIBERTAD (PERÚ)
(*BIOLEACHING OF A SULFIDE-Cu, Zn MINERAL BY Acidithiobacillus sp., ISOLATED FROM ACID MINING DRAINAGE, LA LIBERTAD (PERU)*)

Claudio Quiñones, Rocío Bejarano, Juan Vega, Juan Rodríguez, Heber Robles.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(1)**: 42-51

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Al-20% PESO Si PREPARADAS POR ALEACIÓN MECÁNICA
(*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION AT ALLOY Al-20% WEIGHT Si PREPARED BY MECHANICAL ALLOY*)

Luis A. Velásquez M. y Ney J. Luiggi A.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(1)**: 52-68

DESCERE Y COCCIÓN POR MICROONDAS DE REVESTIMIENTOS REFRACTARIOS PARA JOYERÍA FUNDIDA EMPLEANDO MÁQUINA CENTRÍFUGA
(*MICROWAVE DEWAXING AND FIRING OF REFRACTORY LININGS FOR CAST JEWELRY USING A CENTRIFUGAL MACHINE*)

Francisco Moreno Candel, Itahisa Pérez-Conesa, Fátima Felisa Acosta Hernández, José Antonio Aguilar Galea.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(1)**: 69-83

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(1)**: 84-90

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(1)**: 91-93

EDITORIAL

Nos complace presentar el *número 1* del *año 2022* del *volumen 42* de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). En este número se publican varios artículos que evidencian las colaboraciones internacionales entre autores iberoamericanos que laboran en diferentes entes académicos de Brasil, España, Venezuela y Perú.

La colección COMPLETA de la RLMM se encuentra digitalizada y a disposición de todos de manera gratuita (open access) en nuestra página web:

www.rlmm.org

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

<http://www.rlmm.org/library.php>

el cual contiene todos los artículos publicados por nuestra revista desde 1981 hasta el año 2008 (además de los números suplementarios publicados en 2009). El resto de la colección se encuentra publicada en el formato nuevo de la página web.

Queremos una vez más destacar que nuestra revista está indexada desde el año 2009 en **SCOPUS** y más reciente en el **Scielo Citation Index**. Desde el año 2015 hemos ingresado a los índices compilados bajo la red WEB OF SCIENCE de Thomson Reuters en la categoría de Scielo Citation Index que agrupa a 700 prestigiosas revistas de Iberoamérica. Esto significa que al hacer búsquedas en la Web of Science usando el criterio de “todas las bases de datos” (“all data bases”), las publicaciones en la RLMM y citas a las mismas son tomadas en cuenta para cálculos de número de publicaciones indexadas e índices “h”.

La RLMM ya presenta más de 1.5 millones de artículos descargados, desde la creación de la página web con toda la colección en 2009. En nuestra sección de “Artículos más visitados” se pueden consultar los artículos con mayor número de descargas, algunos de los cuales han sido descargados más de 28000 veces.

En este año ha tocado renovar la seguridad del dominio web de la RLMM, lo cual fue aprovechado para optimizar su imagen, por lo que podrán apreciar cambios favorables en la presentación de la RLMM online.

El prestigio y la labor de la RLMM depende de la labor de sus excelentes Editores de Área, ubicados en diferentes latitudes (Brasil, Colombia, Francia, España y Ecuador), quienes se esfuerzan para mantener la calidad que la ha caracterizado en estos últimos 17 años, a pesar de la difícil situación de resguardo social producido por la pandemia 2020-2022. El **Equipo Editorial de la RLMM** lo conforman:

Editor de Área: Caracterización de Materiales
+ Dr. Emilio Rayon Encinas, España

Editores de Área: Cerámicas

- + Prof. Mario Alberto Macías, Colombia
- + Prof. Afonso R. G. de Azevedo, Brasil

Editor de Área: Metales

- + Dr. José Gregorio La Barbera-Sosa, Francia

Editor de Área: Metalurgia y Nanomateriales

- + Pedro Delvasto, Colombia

Editor de Área: Polímeros y Biomateriales

- + Prof. Rose Mary Michell, Ecuador

Editores de Diagramación

- + Dr. Ricardo Pérez, Venezuela
- + TSU Rafael G. Gascue C., Venezuela

La labor altruista desarrollada por el Comité Editorial, cuidando que los trabajos publicados sean rigurosamente arbitrados y bien editados, convierte a la RLMM en una de las pocas y más antiguas revistas científicas especializadas en Metalurgia y Materiales en Iberoamérica.

Agradecemos especialmente a los autores y evaluadores que participaron en la presente edición y ampliamos nuestra invitación a los pares y lectores, para que sigan participando y colaborando con nuestra revista. Esperando seguir contando con su apoyo, extendemos nuestros mejores deseos de que la RLMM progrese y perdure por muchos años más.

Atentamente,

Prof. Blanca Rojas de Gascue

Editor Jefe (e) de la RLMM

PRODUCTION AND PROPERTIES OF LOW-DENSITY ALKALI-ACTIVATED COMPOSITES BY INCORPORATION OF EXPANDED POLYSTYRENE (EPS)

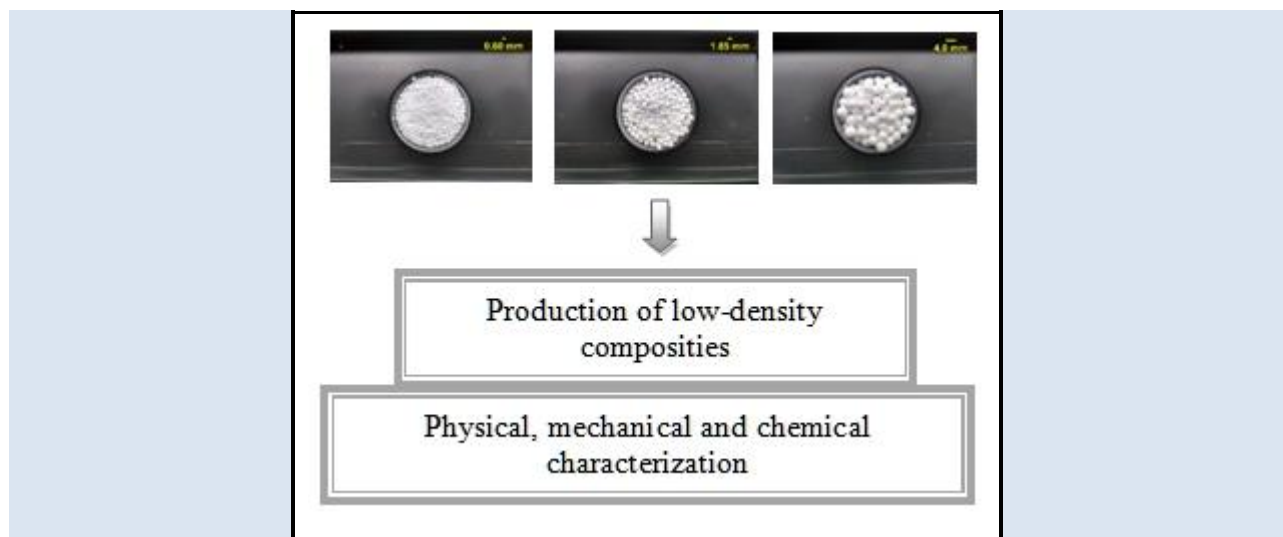
Adriano Galvão Souza Azevedo^{1*}, Carolina Torga Lombardi³, Luis Fernando Tonholo Domingos², Kurt Strecker³

1: University of São Paulo (USP). Department of Biosystems Engineering (ZEB). Pirassununga, São Paulo, Brazil.

2: Department of Natural Sciences, Federal University of São João del Rei, 36301-160, São João del Rei, Minas Gerais, Brazil

3: Department of Mechanical Engineering and Production, Federal University of São João del Rei, 36307-352, São João del Rei, Minas Gerais, Brazil

*e-mail: adrianogalvao@usp.com

**ABSTRACT**

The increasing consumption of Portland cement raised concerns about the large amount of CO₂ generated during its production, Alkali-Activated Materials (AAM) being an alternative for its replacement in some applications. This research investigated the production of lightweight Alkali-Activated Composites (AAC), based on metakaolin and expanded polystyrene (EPS) as an agglomerate. The effects of the amount and size of EPS incorporated in the matrix (18, 35 and 53vol.-% and varied average sizes of 0.85, 2.16, and 6.00 mm) were evaluated. Increasing amounts of EPS reduced strength, from 42 MPa to 25 or 14 MPa for 18 or 53vol.-% of beads of size 0.85 mm. Strength decrease is more pronounced for larger EPS beads, i.e. to 12.2 and 1.5 MPa when 18 or 53vol.-% EPS beads with an average diameter of 6.0 mm were added. However, composites with a density as low as 0.8 to 1.2 g/cm³ were produced with strength varying between 15 and 25 MPa, demonstrating their potential as construction materials for non-structural applications.

Keywords: Alkali-activated materials, low-weight composites, expanded polystyrene, compressive strength.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF LOW-DENSITY ALKALI-ACTIVATED COMPOSITES BY INCORPORATION OF EXPANDED POLYSTYRENE (EPS)

RESUMO

O aumento do consumo de cimento Portland levantou preocupações sobre a grande quantidade de CO₂ gerado durante sua produção, sendo os materiais álcali-ativados (AAM) uma alternativa para sua substituição em algumas aplicações. Esta pesquisa investigou a produção de Compósitos Ativados por Álcalis leves (AAC), à base de metacaulim e poliestireno expandido (EPS) como aglomerado. Foram avaliados os efeitos da quantidade e tamanho do EPS incorporado na matriz (18, 35 e 53 vol .-% e tamanhos médios variados de 0,85, 2,16 e 6,00 mm). Quantidades crescentes de EPS reduziram a resistência, de 42 MPa para 25 ou 14 MPa para 18 ou 53 vol .-% de grânulos de tamanho 0,85 mm. A diminuição da resistência é mais pronunciada para grânulos de EPS maiores, ou seja, para 12,2 e 1,5 MPa quando 18 ou 53 vol .-% grânulos de EPS com um diâmetro médio de 6,0 mm foram adicionados. Porém, compósitos com densidade tão baixa quanto 0,8 a 1,2 g/cm³ foram produzidos com resistência variando entre 15 e 25 MPa, demonstrando seu potencial como materiais de construção para aplicações não estruturais.

Palavras-chave: *Materiais álcali-ativados, compósitos de baixo peso, poliestireno expandido, resistência à compressão*

1. INTRODUCTION

The civil engineering construction industry is a sector that increasingly encompasses new areas, both in the deployment and production phases. Ordinary Portland cement (OPC) is the main construction material worldwide and has been used for many years, mainly due to its good physical, chemical, and mechanical properties, besides its low cost. However, due to its negative environmental impact by large amounts of the greenhouse gas CO₂ released during its production [1,2], growing demand for the development of new materials with the potential of replacing OPC in civil construction exists. A new category of inorganic binding materials, the so-called alkali-activated materials AAM (geopolymers), has been developed and studied by researchers all over the world, presenting mechanical properties comparable to OPC, while exhibiting lower density, and, therefore, potential to substitute OPC in certain applications [3-5]. As presented by Palomo et.al. (2021), there is a need to create alternative inorganic binders to traditional Portland cement as a way to reduce the environmental impacts generated by the

construction industry. The authors present the alkaline activation technology as an alternative to traditional binders, making it possible to adapt OPC industries to produce AAM and reducing the amount of greenhouse gases released annually by the construction sector [6].

AAM is rich in aluminosilicates, presenting structures that vary according to its chemical composition, as shown in Table 1 [7-9]. These materials exhibit high mechanical strength, rapid strength gain in short periods, resistance to acid and sulfate attacks, resistance to thawing cycles, and structural stability when subjected to high temperatures, among others [5, 7]. On the other hand, the use of highly alkaline solutions makes it difficult to apply alkali activated materials. The workability of the pastes is influenced due to the chemical nature of the activating solutions. The use of AAM in the production of composites is still a point to be further researched so that the alkaline environment does not degrade the materials used as reinforcement, for example: production of fiber cements with vegetable fibers [10-11].

Table 1. Basic monomer units of formation of AAM.

<i>Monomer</i>	<i>Si/Al ratio</i>
Poly(sialate) (-Si-O-Al-O-)	1:1
Poly(sialate-siloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-)	2:1
Poly(sialate-disiloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-)	3:1

Since the late seventies in the twentieth century, alkali-activated materials were already considered as a potential material to replace traditional structural materials due to its excellent properties [3]. AAM, although considered being innovative materials, has been used in concretes and mortars since the time of construction of the Egyptian pyramids [12].

EPS is a rigid cellular plastic material, produced by the polymerization of styrene in water with further expansion. The final product consists of beads up to 3 mm in diameters, which then are expanded. In the expansion process, these beads are subjected to an increase of up to 50 times their initial size by steam and can be melted and shaped in various forms. After expansion, the beads consist of up to 98% air and only 2% polystyrene [13-15]. Expanded

Polystyrene (EPS) has numerous applications, mainly due to its specific properties such as thermal and acoustic insulation material and its extremely low specific mass. In the work of Dueramae et. al. (2021), the authors demonstrated the possibility of using EPS for the production of low-density cementitious matrix composites. The results showed that the EPS volumetric percentage is an important factor in the final properties of the composites obtained, mainly in density and mechanical strength. The authors classified the composite as lightweight controlled low strength materials [16].

In this work the production of an alkali-activated composite based on metakaolin (MK) with incorporations of expanded polystyrene, EPS, of 18, 35, and 53 vol.-%. EPS has been chosen as aggregate due to its extremely low specific mass for

the production of lightweight construction materials, similar to lightweight concrete composites.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

For the preparation of the alkali-activated material, metakaolin from Metacaulim do Brasil LTDA was used. The chemical composition of the metakaolin used is shown in Table 2. The chemical composition of the metakaolin used is similar to the starting material used in the synthesis of AAM in the work of Azevedo A.R.G et al (2021) [17], in which the percentage of SiO_2 and Al_2O_3 constitutes more than 90% of the material. The alkaline activator solution

was prepared with sodium hydroxide p.a., Sulfal Química LTDA, purity of 98%. Furthermore, sodium silicate (Na_2SiO_3) was added to the NaOH solution. Sodium silicate was purchased from Diatom®, code R-2252, and its composition, provided by the manufacturer, is shown in Table 3. For the preparation of the composites, expanded polystyrene (EPS) beads were used as aggregate. The EPS used was purchased in three different average diameters of 0.85, 2.16, and 6.00 mm, as presented in Figure 1. Table 4 presents the values related to the density and the diameter of the EPS beads used to produce the AAC.

Table 2. Chemical composition of the metakaolin used to produce the AAC (wt%).

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_2	LOI
58.7	33.4	2.1	1.3	0.1	0.2	1.6	0.1	0.2	2.3

LOI = Lost in fire

Table 3. Composition and physical properties of alkali silicate (data supplied by the manufacturer).

Composition		Total solids	Humidity	Density (g/cm^3)	Viscosity (cP)
Na_2O	14.98%	48.5%	51.45%	1.58	1.35
SiO_2	33.57%				
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	2.40				

Table 4. Average diameter and density of the EPS beads used as the disperse phase in the AAC.

EPS Sample	The average diameter of EPS beads(mm)	Density EPS beads (g/cm^3)
A	0.85	2.7×10^{-2}
B	2.16	1.49×10^{-2}
C	6.00	1.29×10^{-2}

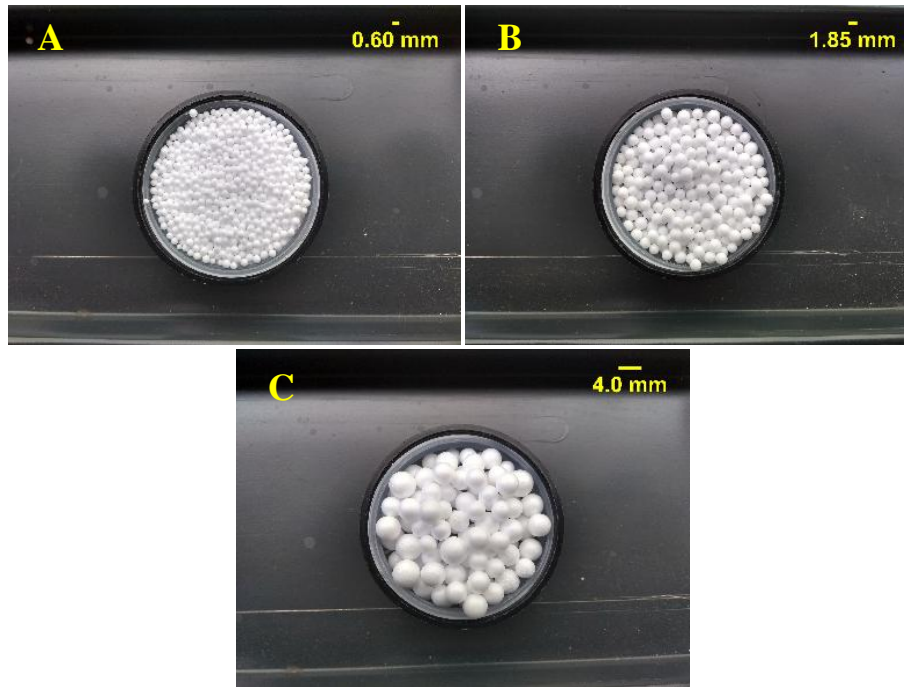


Figure 1. EPS beads: $\text{ØA} = 0.85 \text{ mm}$; $\text{ØB} = 2.16 \text{ mm}$ and $\text{ØC} = 6.00 \text{ mm}$.

2.2 Methods

2.2.1 Activator solution

A solution of 8 M NaOH was used for the activation of MK. The solution was prepared by dissolving sodium hydroxide in deionized water. The procedure was performed 24 hours before mixing with MK to avoid reaction modifications due to the heat released by NaOH in H_2O . 50% by weight of 8M solution was replaced with sodium silicate (Na_2SiO_3).

2.2.2 Fabrication of the alkali-activated composites

The AAM was prepared by mixing MK with the activator solution at room temperature at a ratio of 0.9 MK/(NaOH + Na_2SiO_3). The addition of further water (water/MK = 5%) was necessary to ensure the workability of the produced paste. The EPS beads of different diameters were then added to the mixtures in volumetric percentages of 18, 35, and 53%, and mixed manually. The pastes were poured into plastic molds of 60 mm height and 30 mm diameter. The filling was done gradually in three steps; at each step, the specimens were vibrated for about 20 seconds to remove entrapped air bubbles. After filling the molds, the samples were sealed with plastic film for 24 hours to prevent early loss

of water. After 1 day, the plastic film was removed and the samples were cured at 60°C for 24 hours. The mechanical properties and physical characterization of the specimens were conducted after further curing for 28 days at room temperature ($\pm 25^\circ\text{C}$). The compression tests were carried out without stopping the reactions of the produced systems.

The experimental methodology has been based on the statistical approach of experimental planning and analysis by Montgomery [18], following the itinerary suggested by Werkema and Aguiar [19].

The influence of the volumetric percentage of EPS incorporated in the alkali-activated matrix was investigated in three levels of 18, 35, and 53%, and that of the diameter was also analyzed in three levels of 0.85, 2.16, and 6.00 mm. The factors kept constant in the experiment were the proportion (in mass) between the compound solution and MK equal to 0.9 ((MK/sol. NaOH + sol. Na_2SiO_3) = 0.9), the ratio between Na_2SiO_3 and NaOH solutions was equal to 1, the molarity of the NaOH activating solution 8M, the mass percentage of additional water concerning MK equal to 5% to improve workability, an initial curing temperature (first 24 hours) of 60 °C and a curing time of 28 days (room temperature $\pm 25^\circ\text{C}$).

For the analysis of the response variables, a complete

factorial design was adopted. The experiments were carried out on all combinations of possible factor levels. The factorial design of type 3^2 provides 9 different experimental conditions (C1 to C9), as

shown in Table 5. A reference sample was also produced to compare the results of the composites with the alkali-activated matrix, designated as Ref.

Table 5. Compositions used in the preparation of AAC.

	MK (% vol.)	EPS (% vol.)	Average EPS diameter (mm)	MK / (NaOH + Na ₂ SiO ₃) ratio	Additional water (%)
C1	82	18	0.85	0.9	5
C2	65	35	0.85	0.9	5
C3	47	53	0.85	0.9	5
C4	82	18	2.16	0.9	5
C5	65	35	2.16	0.9	5
C6	47	53	2.16	0.9	5
C7	82	18	6.00	0.9	5
C8	65	35	6.00	0.9	5
C9	47	53	6.00	0.9	5
Ref	100	--	--	0.9	5

2.2.3 Characterization of the AAC

A total of 5 specimens of each composition studied were used to determine the compressive strength. Strength was measured in uniaxial compression as described by the standard NBR – 5739 [20], using a universal testing machine, Shimadzu model AG - X plus, under a crosshead speed of 2 mm/min. The data were treated using the software Trapezium X - version 1.2.6 - Shimadzu®.

The microstructure of the composites was observed by scanning electron microscopy, Hitachi, model TM 300, with accoupled EDS, Bruker, model X-Flash, and SVE. The physical properties of the composites were obtained following the instructions of the British Standard BS EN ISO 10545-3 (1997) [21]. Infrared spectroscopy was carried out using a PerkinElmer Spectrometer, model Spectrum 1000. The analysis was done by mixing inorganic binder samples in powder form and the MK used with KBr (1:300), compacting pellets, and analyzing the sample in the range of 400 to 4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹ and a total of 64 scan were performed. Phase analysis was done by X-ray diffraction analysis, in a diffractometer Shimadzu model XRD 6000, using CuK α radiation ($\lambda = 1,04059 \text{ \AA}$) in the 2θ range of 5 to 80°, 40 kV and 40 mA with a scan step size of 0.02. The crystal phases were identified by comparison with the

ICDD, using the software HighScore Plus 3.0@ (PANalytical).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Analysis of crystalline phases (DRX)

Diffractograms referring to metakaolin and inorganic matrix after alkaline activation are shown in Figure 2. It is possible to observe in the X-ray diffractogram referring to MK, the presence of peaks corresponding to the crystalline phases of quartz (SiO₂), kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), and muscovite (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH, F)₂). It is also possible to observe the halo present between ~18 and 38° (2 θ), which is characteristic of material with short-range atomic ordering (amorphous material). Similar results were obtained in the work of Marvila T.M, et al (2021) in which metakaolin was used as an aluminosilicate in the synthesis of activated alkali materials [22]. The presence of these amorphous aluminosilicates is extremely important during the production of the geopolymers due to their high dissolution rate in the highly alkaline environment.

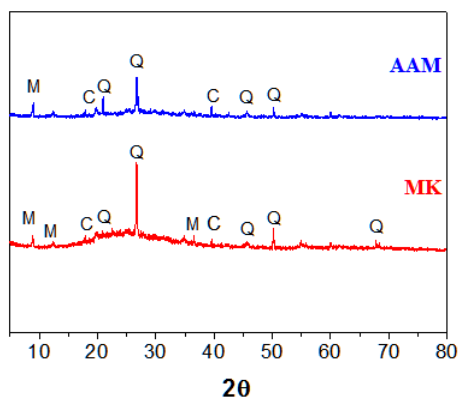


Figure 2. X-ray diffraction of the MK and the AAM formed after 28 days of curing. Q - Quartz (SiO_2), M - Muscovite ($\text{KA}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$), C - Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

In the AAM diffractogram, it is possible to observe that crystalline phases that were present in the MK and that persist after alkali-activation, mainly quartz and kaolinite. This result reinforces the idea that crystalline species do not contribute (or contribute very little) to the dissolution process and the consequent release of Si and Al for the formation of polymeric chains. A similar halo is also observed in the AAM sample, however slightly shifted to higher 2θ angles, between ~ 22 and 40° . This displacement is characteristic of the alkaline-activation process and occurred in the sample demonstrating the occurrence of the formation of a matrix with cementitious properties (AAM) [23].

3.2 Infrared spectroscopy

Figure 3 shows the infrared absorption spectra of MK and alkali-activated material after 28 days of curing. It is possible to observe bands at wavelengths close to 3460 and 1660 cm^{-1} that are related to water molecules that are weakly adsorbed on the surface of the MK. Such bands show an increase in intensity after contact with the activating solution, as observed in the AAM spectrum. In the MK spectrum, the band close to 1080 cm^{-1} is attributed to the stretching of the Si-O-Si groups present in the material structure. After contact with the activating solution, these bands move to wavelengths close to 1000 cm^{-1} . This displacement was attributed to the replacement of Si atoms by Al atoms in the structure of the inorganic polymer, forming, at the end of the polycondensation reactions, structures of the Al-O-Si type. This

substitution promoted a decrease in the length and angle of the chemical bond after the replacement of silicon atoms in Si-O-Si structures by aluminum, forming Si-O-Al structures in which Si can occupy sites of the type Q^3 or Q^4 [24-26]. Bands close to 540 cm^{-1} and 470 cm^{-1} are bands related to the vibration of Si-O-Al and Si-O-Si, and they tend to appear both in the precursor material and in the gel formed after activation. The bands around 730 cm^{-1} and 697 cm^{-1} , refer to aluminum ring structures and are compared with the phases of zeolites that are formed. It is possible to identify bands close to 1429 cm^{-1} attributed to sodium carbonate, and the crystallization of $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ may occur as an efflorescence in inorganic polymers [27]. In the studied system, the formation of sodium carbonate can be related by the reaction of excess sodium hydroxide with atmospheric carbon dioxide according to Equation 1:

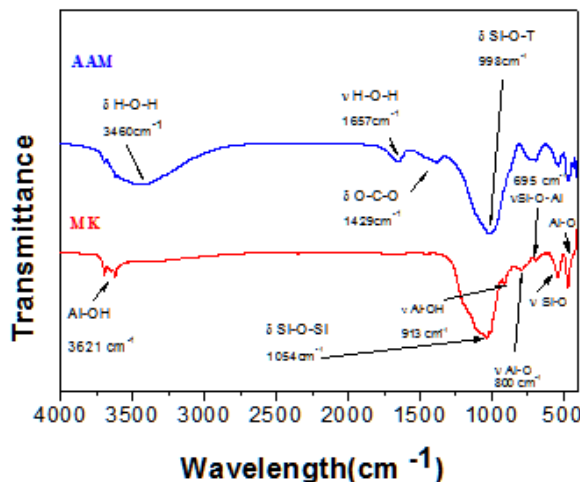


Figure 3. Infrared spectroscopy of the MK and the AAM formed after 28 days of curing.

3.3 Apparent porosity and water absorption

The results for the analysis of the apparent porosity and water absorption of the different samples produced are presented in Figure 4. It is possible to observe that the samples without the addition of EPS (ref.) presented average values close to 40% porosity and 30% for water absorption. The addition of polystyrene decreased the total apparent porosity and it was observed that the increase in the diameter

of the dispersed phase promoted a more pronounced decrease in the porosity of the specimens. The samples containing 18% EPS with 0.85 mm in diameter showed a porosity of 37%, very close to the values presented by the reference sample. However, adding the volumetric percentage values of 53% (sample 53A) resulted in a porosity close to 27% for samples cured at the same time. Such a decrease represents a value of close to 27%. The results obtained for the specimens produced with 2.16 mm EPS beads presented values very close to the results of samples containing 0.85 mm. The samples produced by the insertion of 18-vol% EPS 2.16mm (18B) showed values close to 36% of apparent porosity. The porosity of this material decreased after adding 53% EPS, resulting in values close to 26.6% porosity and showing a decrease close to 26.1%.

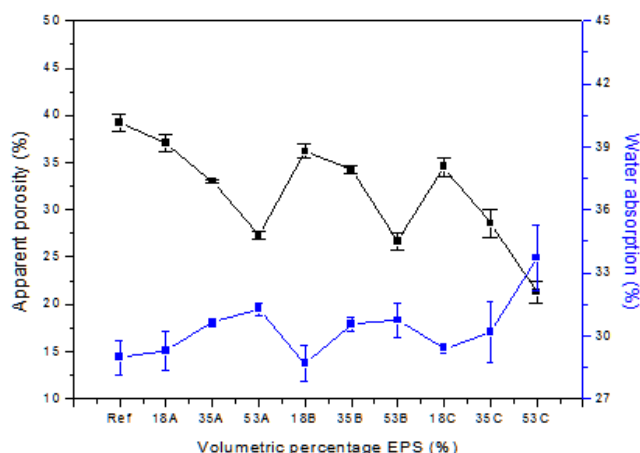


Figure 4. Apparent porosity and water absorption of the reference material and AAC formed after 28 days of curing.

The decrease in the total porosity of the specimens was more pronounced when the diameter of the EPS used was 6.00 mm. Samples containing 18-vol% showed values close to 34.5% and samples 53C (53-vol% - 6.00mm) showed values close to 22.2% and showed a decrease of 35.6% in the total porosity value, the greatest decrease presented between all experimental conditions.

In all samples, it was observed that the increase in the volumetric fraction of EPS promoted a decrease in total apparent porosity. The increase in the volumetric fraction of EPS promotes a decrease in the fraction of the inorganic matrix (AAM), mainly responsible for the porosity of the material.

However, the increase in water absorption values was increased when the apparent porosity decreased (an increase of EPS beads percentage). This may be related to the appearance of greater interfaces between the matrix and the dispersed phase that promotes the increase of voids that maximize water absorption. Concomitantly, the increase in the average diameter of the EPS beads favors the appearance of microcracks that are responsible for the increase in the total water absorption of the specimens, as observed in sample C9.

3.4 Apparent density

The results for the analysis of the apparent density of the different samples produced are presented in Figure 5. It is possible to observe that the sample reference presented average values close to 2.23 g/cm³ of density. The addition of polystyrene decreased the apparent density values and it was observed that the increase in the diameter of the dispersed phase promoted a more pronounced decrease in the density of the specimens. The C1 samples showed average density values close to 1.96 g/cm³ and decreased to 1.21 g/cm³ after the addition of 53-vol% EPS. The C4 samples showed an average value of 1.96 (similar to those presented by the C1 samples), which decreased to 1.27 g/cm³ in the C6 samples (53-vol% - EPS 2.16 mm). In samples C7, C8, and C9, samples produced with the fraction of EPS with a larger diameter, the decrease in density was greater. Values close to 1.86, 1.27, and 0.80 g/cm³ were obtained for samples C7, C8, and C9, respectively. Such a decrease was close to 38.3, 35.2, and 57%, when different diameters of EPS beads were used, 0.85, 2.16, and 6.00 mm, respectively. The decreases in densities values were associated with the presence of EPS fractions that have a lower density than the matrix produced by alkali-activation of metakaolin. On the other hand, the change in the diameter of the EPS beads is linked to the insertion of particles with lower density values (see Table 4). Thus, the presence of EPS C beads (6.00 mm in diameter) and the subsequent increase in their fraction (C7 - C9) promoted a greater decrease in density values than those observed in composites manufactured with EPS A and B as dispersed phases.

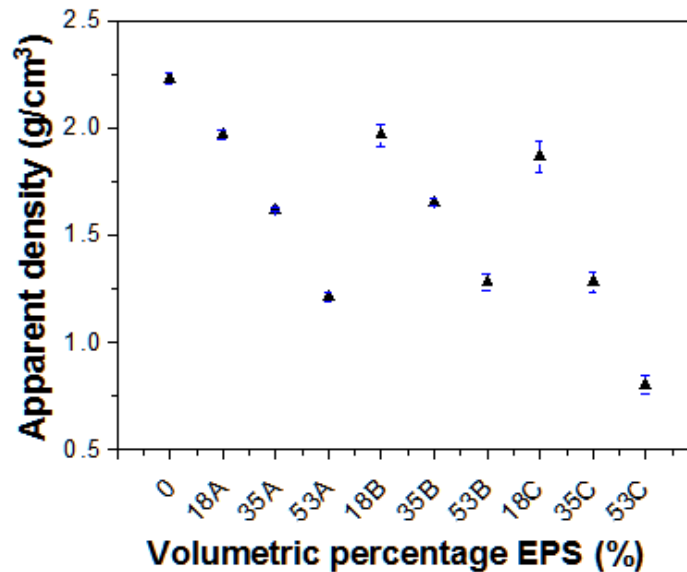


Figure 5. Apparent density of the reference material and AAC formed after 28 days of curing

3.5 Specific mass of the alkali-activated composites

Volumetric density (specific mass) is one of the parameters that control many physical properties in lightweight composites and is mainly influenced by the amount and density of the type of aggregate present in the matrix. Increasing volume percentages of EPS in the AAC promotes a reduction of the volumetric density, as can be observed in Figure 6. The most pronounced difference in the average density occurs for EPS beads with a 6.0 mm diameter (C7 to C9 samples). These results are following previous studies by Babu et al. [28], Babu et al. [29], Chen and Liu [30], Kan and Demirborga [31], and Miled et al. [15], who investigated the addition of EPS as aggregate in concrete mixtures and showed that volumetric density of the composite decreases with increasing EPS volume percentage. When the specimens were produced by the addition of 53-vol% EPS, the

average values of the volumetric density were below 1.0 g/cm^3 (water density) demonstrating that they were able to float and still preserve the mechanical integrity of the same. When the AAC was produced with EPS C as a dispersed phase, values below 1.0 g/cm^3 were obtained for samples containing 37-vol%, due to the lower density value presented by EPS beads.

3.6 Microstructure (SEM Analysis)

The longitudinal images of the specimens and SEM images of the reference specimen and AAC surfaces are shown in Figures 7 to 12. Figure 7 presents the longitudinal surface of the reference material has a homogeneous structure, without the presence of many pores and superficial cracks. SEM images showed the formation of a structure of a densified cementing material with few unreacted metakaolin particles, demonstrating the effectiveness of the alkaline solution in dissolving the starting material and forming an inorganic binder structure.

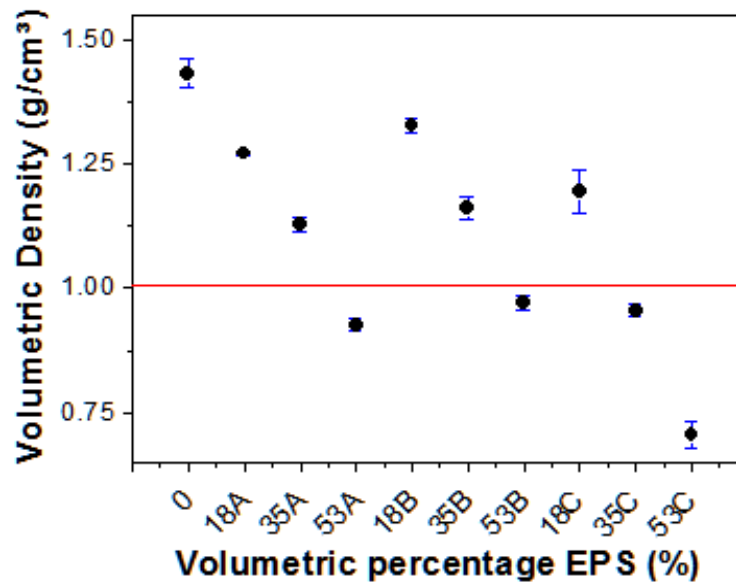


Figure 6. Volumetric density of the reference material and AAC formed after 28 days of curing.

It is possible to observe that the unreacted particles of MK are embedded in the aluminosilicate gel formed. The images of C1 specimens showed the presence of a cementitious matrix similar to that found in the reference material. The presence of unreacted MK particles and embedded in the gel are observed. The EPS beads are embedded in the matrix formed and some regions occupied by the dispersed phase are empty, which may be related to the low adhesion of some EPS particles with the alkali-activated matrix. The SEM images (500 X) indicate that there is very good adhesion between EPS particles and the matrix. EPS particles are completely embedded in the alkali-activated matrix.

The images of sample C4 show similar morphology to that found in sample C1. A dense matrix with few pores and the presence of EPS beads embedded in the gel. It is possible to observe a small amount of material on the EPS beads, which may be related to MK particles and or small fragments of the formed gel. This may be associated with the hydrophobic nature of EPS. The increase in the diameter of EPS beads in samples C7, C8, and C9 modified the morphology of the specimens. It is possible to observe that the dispersed phase did not adhere very well to the inorganic matrix, which caused an interface with voids. With the increase in the volumetric fraction of EPS beads in the composite, it is possible to observe a greater fragmentation of the specimen used for the longitudinal cut. Such

fragmentation of the specimen may be associated with a more fragile structure, due to the greater amount of voids caused by the matrix/dispersed phase (EPS) interfaces. It is possible to observe the formation of cracks around the dispersed phase. This fact may be associated with a greater area of stress generation during the hardening of the alkali-activated matrix, which promotes the formation of regions with poor mechanical strength.

3.7 Compressive strength

The compressive strengths of the 28-day cured composites and the reference are shown in Figure 13. Increasing amounts of EPS beads added to the alkali-activated matrix caused a reduction of the mechanical strength, from about 47.5 MPa of the original alkali-activated material (Ref) to 25 MPa when 18 vol.-% (average diameter of 0.85 mm) of EPS was added.

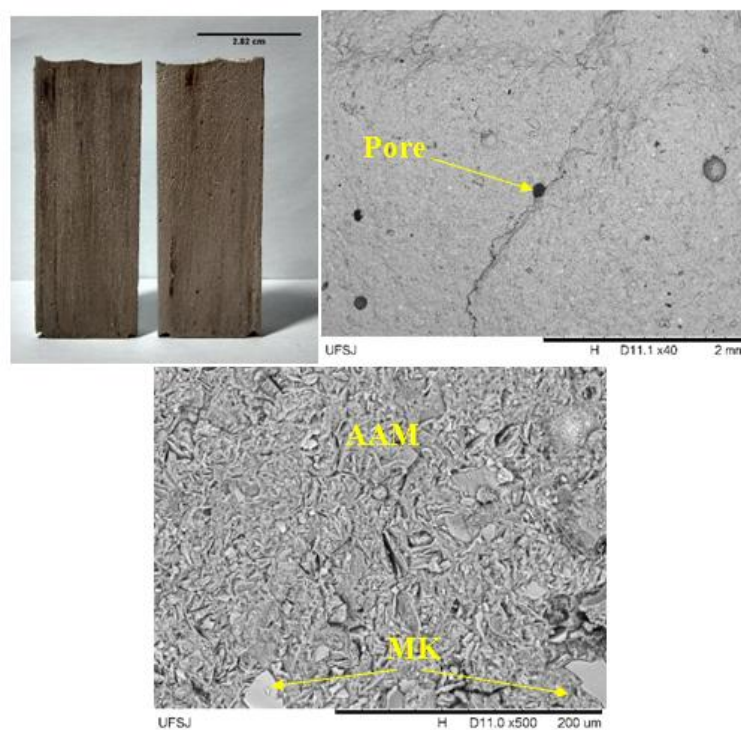


Figure 7. SEM images of the ref AAM sample after 28 days of curing.

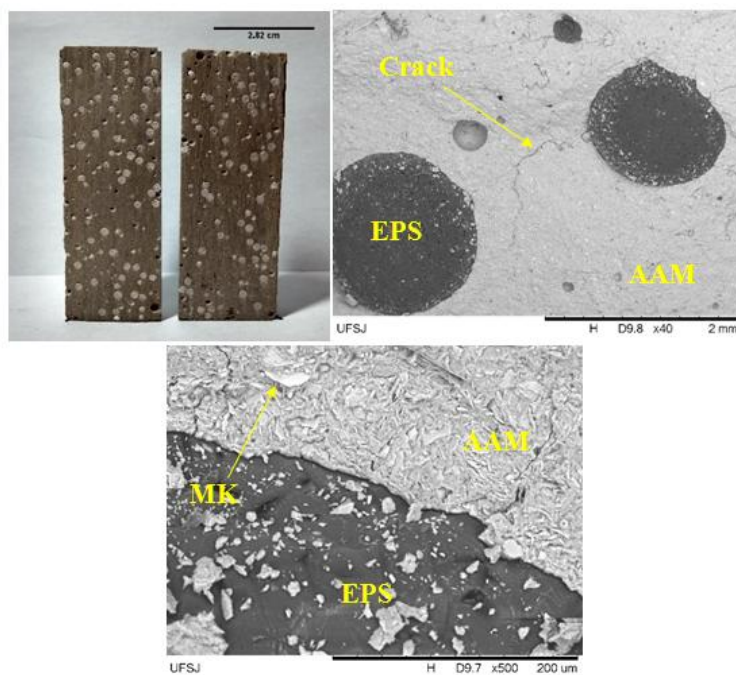


Figure 8. SEM images of the AAC sample (C1) after 28 days of curing.

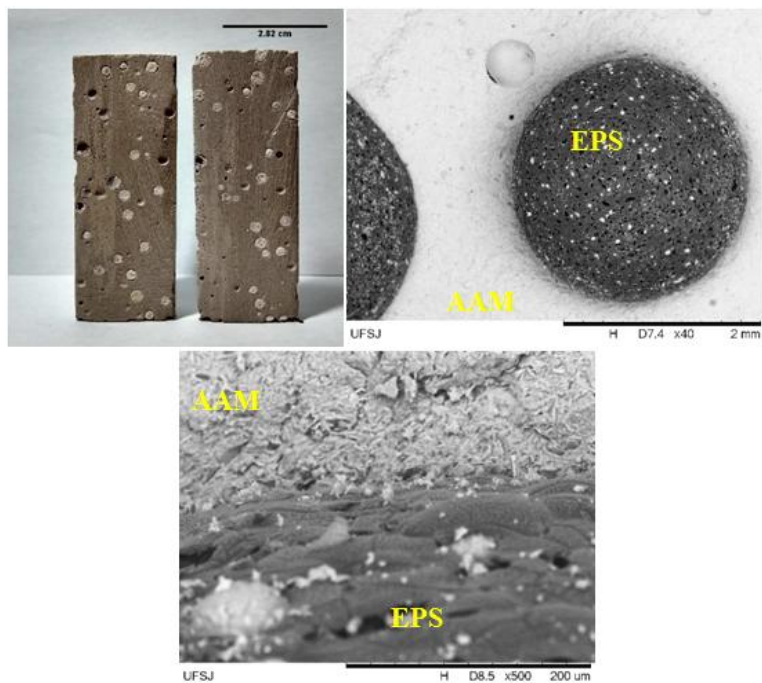


Figure 9. SEM images of the AAC sample (C4) after 28 days of curing.

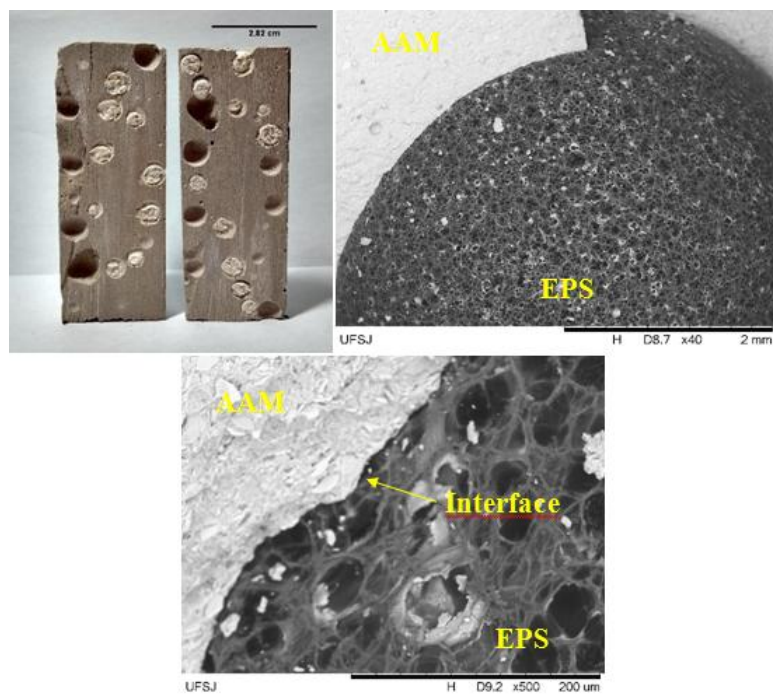


Figure 10. SEM images of the AAC sample (C7) after 28 days of curing.

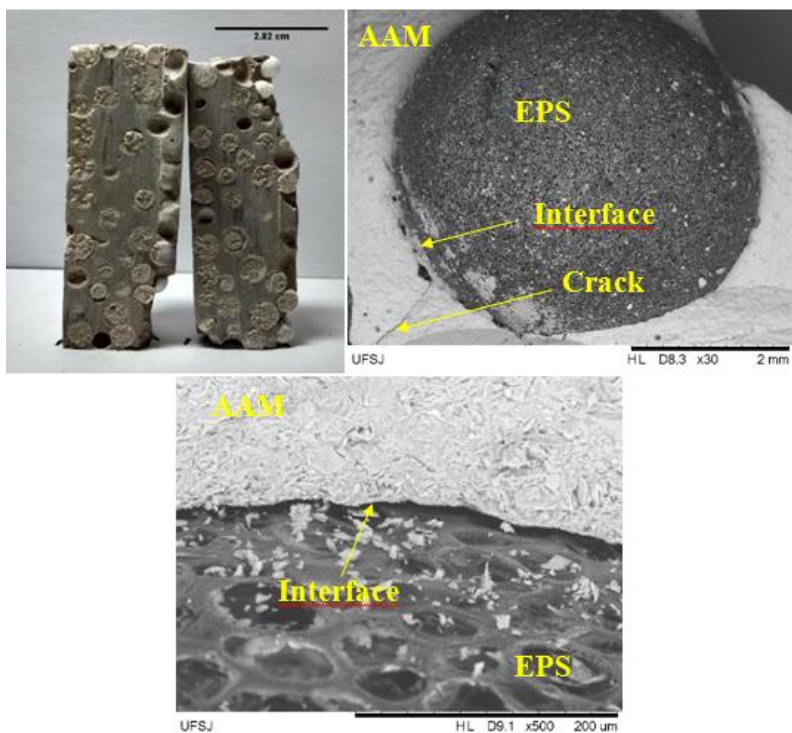


Figure 11. SEM images of the AAC sample (C8) after 28 days of curing.

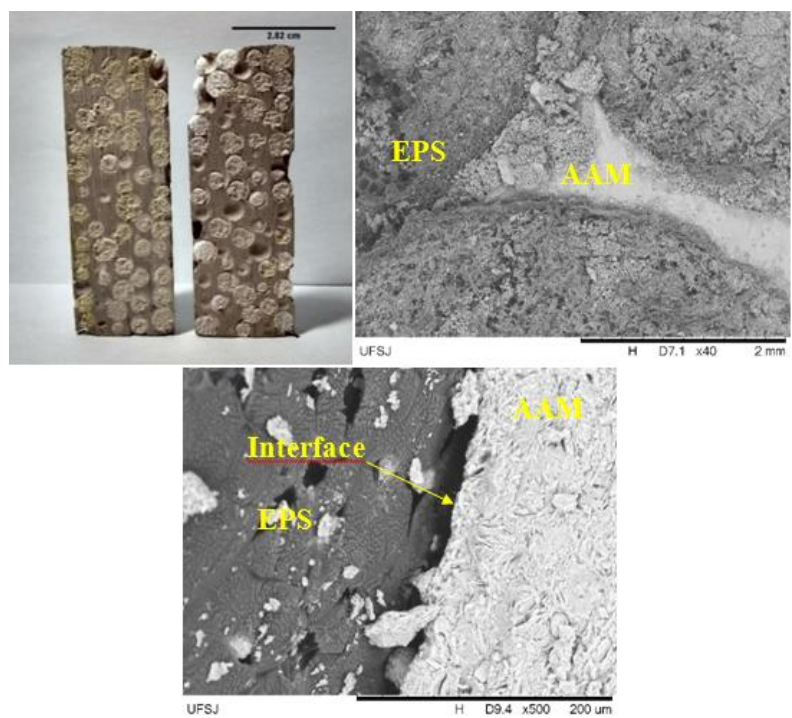


Figure 12. SEM images of the AAC sample (C9) after 28 days of curing.

On the other hand, when 53 vol.-% of EPS beads were added to the system the compressive strength was close to 14 MPa, represent a decrease close to 70% in the mechanical strength of the specimens. Furthermore, it can be observed that the strength decrease is more pronounced for larger EPS beads, i.e. strength decreased to 12.2 MPa and 1.5 MPa when 18 or 53 vol.-% of EPS beads with an average diameter of 6 mm were added. Such a decrease in the mechanical resistance of the specimens represents a decrease close to 88%. These results are in agreement with recent studies conducted by Colangelo et al. [32], who produced alkali-activated composites based on metakaolin, with the incorporation of recycled EPS particles as a dispersed phase with an approximate size of 0.4 to 0.6 mm. The authors report a compressive strength of 3.4 MPa and 1.8 MPa for volumetric percentages

of EPS of 65 and 72.5%, respectively.

These results are similar a very few articles on the incorporation of EPS in an alkali-activated matrix have been published; more work has been done with Portland cement – the so-called EPS concrete. Babu et al. [31], investigated the addition of EPS beads with average diameters of 4.75 and 6.3 mm varying its contents between 21 and 36 vol.-%. The strength of EPS concrete increased with a decrease in the EPS bead size for the same mix proportions, from 15.0 MPa to 10.2 MPa, and from 19.8 MPa to 10.2 MPa when using smaller beads compared to larger beads and contents of 33.2 and 22.2 vol.-%.

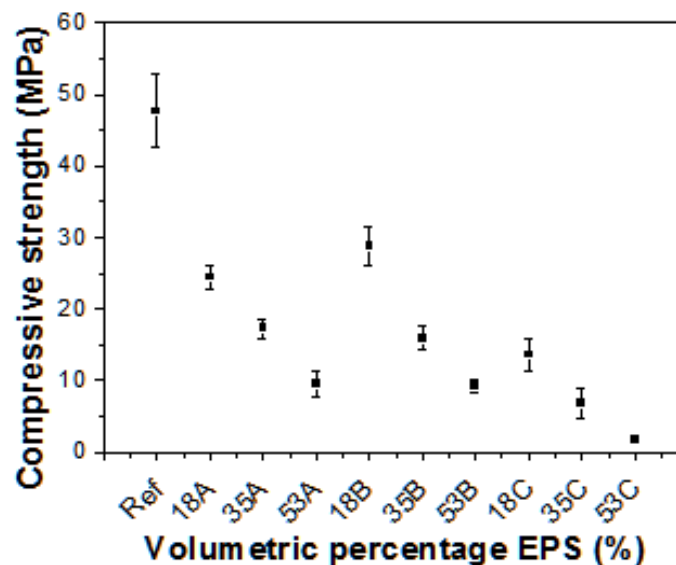


Figure 13. Compressive strength of Ref and samples C1 to C9 after 28 days of curing.

The decrease in the compressive strength values of the composites may be associated with the decrease in the density of the specimens with the increase in the volumetric fraction of EPS and the diameters of EPS beads. The relation between the decreased density of specimens and decreased compressive strength of AAC (specific strength) can be seen in Figure 14. The decrease in density, related to the increase in the volumetric percentage of EPS

promotes the achievement of AAC with lower values of resistance to comprehension. Increasing the volumetric percentage of EPS in the samples produced decreases the mechanical strength of the samples. Such changes prevent the material from being used in structural applications (where high strength is required). As observed by SEM analysis, the increase in the volumetric fraction promoted an increase in the number of matrix/EPS interfaces

that accumulate stresses and may be related for the formation of microcracks and avoids that decrease the resistance of the specimens. Furthermore, it was observed by the images that the insertion of EPS beads with larger diameters promoted a decrease in

adhesion between the alkali-activated matrix and the EPS particles. This fact may be related to the poor results of the compressive strength of these materials.

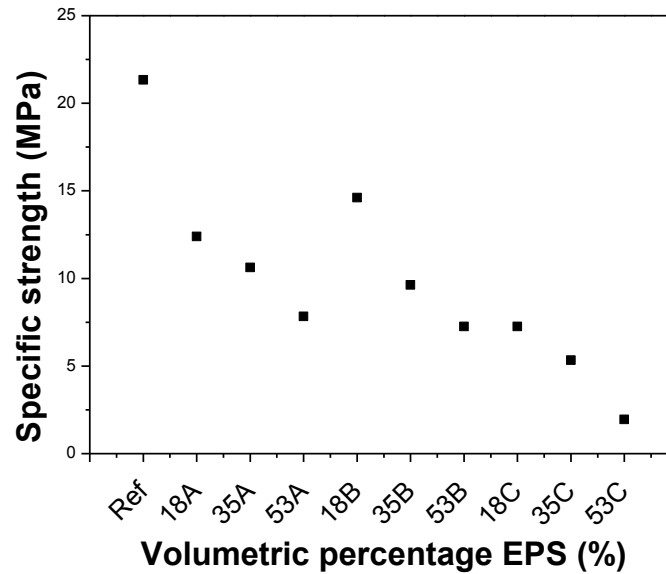


Figure 14. Specific strength of the reference specimens and AAC after 28 days of curing.

4. CONCLUSIONS

The alkali-activated composites produced from the alkaline activation of MK with sodium hydroxide solution and sodium silicate, together with EPS beads as aggregate, presented physical and mechanical properties that favor their use in some areas of civil construction because of their low density and reasonable mechanical strength. Increasing amounts of EPS in the composites significantly altered the compressive strength of the specimens. Adding EPS as aggregate to the alkali-activated low-density composites (0.8-1.2g/cm³) could be obtained. This decrease in the composite's density is an important property to be controlled for its subsequent use. The decrease in density due to the increase in EPS volume makes the material lose some structural applications but favors its use as a thermal and acoustic coating. The increase in the amount of EPS in composites favors a material with high amounts of voids which increase the effectiveness of the properties mentioned as possible applications. Microstructural investigations revealed that the addition of EPS did not interfere with the formation of the inorganic aluminosilicate gel, and the presence of non-reacted MK particles embedded in the aluminosilicate gel was irrelevant in the process. However, its application in the industry, both in construction and in other areas, should be treated with caution due to the physical properties of these composites, requiring further investigation.

5. ACKNOWLEDGMENT

This work was developed with the support of the financing agency, CAPES: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior and Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ).

6. REFERENCES

- [1]. Huiskes DMA, Kwhen A, Yu QL, Brouwers HJH. *Mater. Des.* 2016; 89 (10): 516-526.
- [2]. Wianglor K, Sinthupinyo S, Piyaworopaiboo M, Chaipanich, A. *Appl. Clay. Sci.* 2017; 141 (7): 272-279.
- [3]. Rovnaník P. *Constr. Build. Mater.* 2010; 24 (7): 1176-1183.
- [4]. Bing-hui M, Zhu H, Xue-Min C, Yan H, Si-Yu G. *Appl. Clay. Sci.* 2014; 99 (4): p. 144-148.
- [5]. Zhang M, Zhao M, Zhang G, El-Korchin T, Tao M. *Cem. Concr. Compos.* 2017; 78 (11): 21-32.
- [6]. Palomo A, Maltseva O, Garcia-Lodeiro I, Fernández-Jiménez A. *Front. Chem.* 2021; 9: 653.
- [7]. Provis JL, Bernal SA. *Mater. Res.* 2014; 44 (18): 299-327.
- [8]. Barroso MDB. Tese de doutorado. 2009: 1-64.
- [9]. Palomo A, Grutzeck MW, Blanco MT. *Cem. Concr. Res.* 1999; 29 (7): 1323-1329.
- [10]. Azevedo ARG, Marvila MT, Reis L, Carlos C, Fontes M. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020; 17 (9): 2649-2658.
- [11]. Marvila MT, Azevedo ARG, Barbosa L, Oliveira D, Castro G, Maurício C, Vieira F. *Case. Stud. Constr. Mater.* 2021; 15: e00723.
- [12]. Davidovits R, James C. *Int. Conf.* 1999: 1-8.
- [13]. Kan A, Demirboga R. *Cem. Concr. Res.* 2009; 31 (6): 489-495.
- [14]. Ganesh Babu K, Saradhi Babu D. *Cem. Concr. Res.* 2003; 33 (7): 755-762.
- [15]. Miled K, Le Roy R, Sab K, Boulay C. *Mech. Mater.* 2004; 36 (15): 1031-1046.
- [16]. Dueramae S, Sanboonsiri S, Suntadyon T, Aoudta B, Tangchirapat W, Jongpradist P, Pulngern T, Jitsangiam P, Jaturapitakkul C. *Constr. Build. Mater.* 2021; 297: 123769.
- [17]. Azevedo ARG, Marvila MT, Ali M, Khan MI, Masood F, Vieira CMF, *Case. Stud. Constr. Mater.* 2021; 15: e00662.
- [18]. Montgomery DC. John Wiley & Sons. 1997: 1-108.
- [19]. Werkema MCC, Aguiar S. Escola de Engenharia da UFMG. 1996.
- [20]. ABNT NBR 5739. Norma Brasileira. 2018; 3ed: 1-13.
- [21]. BS EN ISO 10545-3. *Ceram. Tiles.* 1997; 1ed: 1-10.
- [22]. Marvila MT, Azevedo ARG, Delaqua GCG, Mendes BC, Pedroti LG, Vieira CMF. *Constr. Build. Mater.* 2021; 286: 122994.
- [23]. Tambara Júnior LUD, Cheriaf M, Rocha JC. *Compos. Mater.* 2018; 11 (22): 1-22.
- [24]. Azevedo AGS, Strecker K, Lombardi CT. *Cerâmica.* 2018; 64 (10): 388-398.
- [25]. Li W, Lemougna PN, Wang K, He Y, Tong Z, Cui X. *Ceram. Int.* 2017; 43 (6): 14340-14346.
- [26]. He P, Wang M, Fhu S, Jia D, Yan S, Yuan J, Xu J, Wang P, Zhou Y. *Ceram. Int.* 2016; 42 (6): 14416-14422.
- [27]. Azevedo AGS, Strecker K. *Ceram. Int.* 2017; 43 (7): 9012-9018.
- [28]. Babu GK, Babu SD. *Cem. Concr. Res.* 2003. 33

- (7): 755-762.
- [29]. Babu GK, Babu SD. *Cem. Concr. Compos.* 2004; 26 (6): 605-611.
- [30]. Liu N, Chen B. *Constr. Build. Mater.* 2014; 68 (5): 227-232.
- [31]. Kan A, Demirborga R. *J. Eng. Sci. Mater. Sci.* 2007. 14 (2): 158-162.
- [32]. Colangelo F, Roviello G, Ricciotti L, Ferrandiz-Mas V, Messina F, Ferone C, Tarallo O, Cioffi R, Cheeseman CR. *Cem. Concr. Compos* 2016. 86 (6): 266-272.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

Adriano Galvão de Souza Azevedo is currently researcher at São Paulo University (USP) - FZEA-Pirassununga/SP. Ph.D. in Physics and Chemistry of Materials (2017). Master in Physics and Chemistry of Materials (2013). Is Graduated in Chemistry (2011) and works with the production of clinker-free inorganic binders. <https://orcid.org/0000-0002-8811-9879>

Luis Fernando Tonholo Domingos is currently doctoral student at the Federal University of São João Del-Rei (UFSJ). Master in Physics and Chemistry of Materials (2018). Is Graduated in Chemistry (2016) and works with the production of clinker-free inorganic binders. <https://orcid.org/0000-0003-2605-1220>

Carolina Torga Lombardi is graduated in Mechanical Engineering from the Federal University of São João Del-Rei (2016) and Master in Mechanical Engineering from the Federal University of São João Del-Rei (2019), working mainly on the following topics: geopolymer composites and geopolymerization using metakaolin as raw material.

Kurt Strecker is Graduated in Materials Science - Universität Erlangen-Nurnberg (Friedrich-Alexander) (1986) and Ph.D. in Materials Engineering - Max Planck Institute, Stuttgart (1990), recognized by UFSCar. He held a Postdoctoral degree (2001) at the Universität Karlsruhe, Germany, and is a Professor at the Escola Politécnica da USP (2006). He is currently Full Professor at the Federal University of São João del-Rei. He has experience in Materials and Metallurgical Engineering, with an emphasis on Ceramics (advanced and traditional), working mainly on the following topics: sintering, microstructure and mechanical properties. Currently develops works of composite materials using industrial and residential waste. He has experience in leading international cooperation projects (Max-Planck Institut-Germany, Universität Karlsruhe-Germany, University of Aveiro-Portugal, Universidad Eduardo Mondlane-Mozambique). <https://orcid.org/0000-0001-6164-7906>.

COPOLÍMEROS HIDROSOLUBLES CON ALTA DENSIDAD DE URETANO

Borja Fernández-d' Arlas,^{1,2,*} Ricardo Arpad Pérez-Camargo,^{2,3} Jordana K. Palacios,^{2,4} Alejandro J. Müller^{2,5,§}

1: Evolgene Genómica S.L, Avenida de Tolosa 76, E-20018, San Sebastián, España.

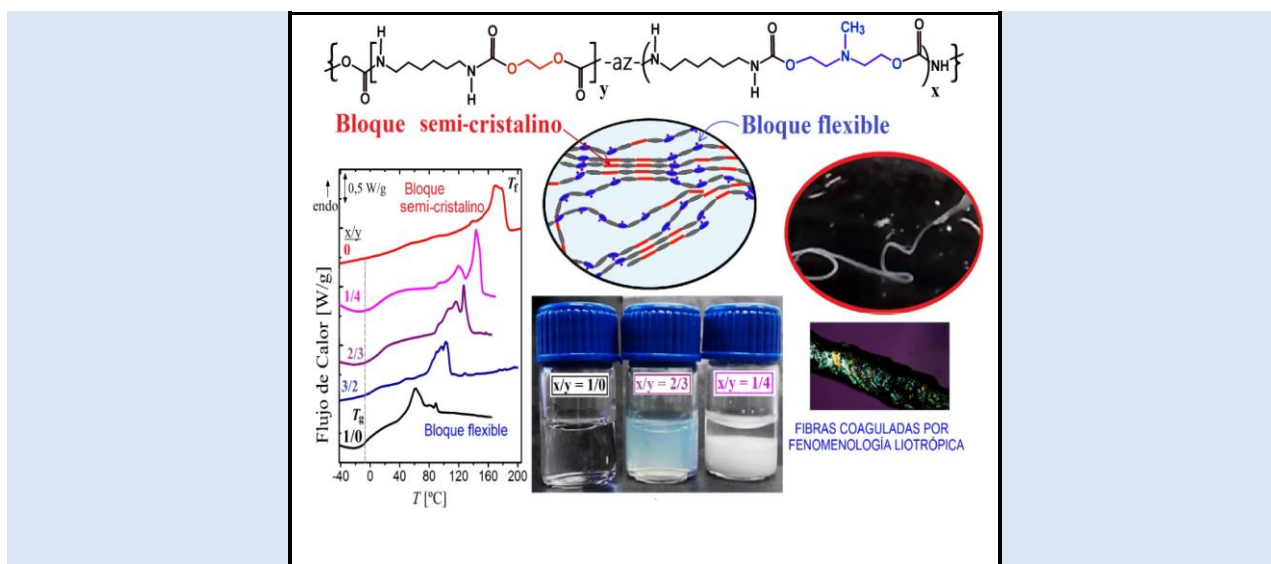
2: POLYMAT y Departamento de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología, Facultad de Química, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Paseo Manuel de Lardizabal 3, 20018, Donostia-San Sebastián, España.

3: Laboratorio Nacional de Pekín para Ciencias Moleculares, Laboratorio de Ingeniería del Plástico, Instituto de Química.13 Academia China de las Ciencias. Pekín, 100190, China

4: Fundación Centro Tecnológico Miranda de Ebro (CTME), Departamento de I+D Materiales, Miranda de Ebro, 09200, 15 Burgos, España.

5: IKERBASQUE, Fundación Vasca para la Ciencia, Plaza Euskadi 5, 48009, Bilbao, España.

*e-mail: b.fernandez-darlas@evolgene.com; §e-mail: alejandro.muller@ehu.es



RESUMEN

Con el objeto de mimetizar las propiedades físico-químicas de la seda se han desarrollado copolímeros basados en uretanos con segmentos semi-cristalinos de diisocianato de hexametileno (HDI) y etilen glicol (EG), y segmentos amorfos cuaternizables formados por HDI y metilen dietanolamina, (MDEA). Los segmentos amorfos dotan a las macromoléculas de poliuretano (PU) de solubilidad en medio acuoso mediante la cuaternización de la MDEA, siendo soluble cuando la relación entre bloques cristalinos y amorfos es menor a 4. En presencia de sales, la solubilidad de los PU solubles responde a una serie inversa de Hofmeister, lo cual ha sido aprovechado para la formación de fibras mediante la fenomenología cosmotrópica de éstas, de manera análoga al proceso natural de hilado de las sedas por gusanos o arañas. Estos polímeros, además, tienen potencial como adhesivos basados en agua o como agentes encapsulantes de fármacos.

Palabras clave: Biomimesis, copolímeros, poliuretano, seda; fibras

HYDROSOLUBLE COPOLYMERS WITH HIGH URETHANE DENSITY**ABSTRACT**

With the aim of mimicking silks physico-chemical properties, here we developed urethane copolymers based on semi-crystalline segments formed by hexamethylene diisocyanate (HDI) and ethylen glycol (EG), and quaternizable amorphous segments formed by HDI and methylene diethanolamine (MDEA). The polyurethane (PU) amorphous segments provide water solubility in aqueous media upon MDEA quaternization, once the ratio between crystalline to amorphous segments is lower than 4. In the presence of salts, these PUs follow an inverse Hofmeister series, which has been used to synthesize fibers based on the kosmotropic phenomena, analogous to silk fibers formation in nature. These polymers have the potential to be used as waterborne adhesives or drugs encapsulating agents.

Keywords: *Biomimicry, copolymers, polyurethane, silk, fibers*

1. INTRODUCCIÓN

Las fibroínas estructurales presentes en la naturaleza, tales como las sedas de araña, se caracterizan por tener una estructura macromolecular compuesta de dos bloques diferenciados, uno cristalino y otro amorfo [1]. La combinación y distribución apropiada de ambos bloques proporciona a sus macromoléculas una conjunción excepcional de rigidez, elasticidad, plasticidad, resistencia y tenacidad a la fractura [2-4]. Por ello, en el campo de la biomimesis de las sedas, el estudio de bloques macromoleculares con distinta naturaleza [5,6] y su combinación [7] es una buena estrategia para analizar el impacto de cada uno de ellos y sus combinaciones en las propiedades finales de los materiales sintéticos.

Entre los materiales sintéticos con semejanzas estructurales a las sedas se encuentran las poliamidas [8-10] o los poliuretanos [4]. La química relativamente sencilla y versátil de síntesis de los poliuretanos segmentados (PUs) hacen de ellos unos materiales atractivos para analizar el impacto de la naturaleza de distintos bloques macromoleculares en las propiedades ulteriores. Los PUs pueden considerarse como copolímeros con una estructura tipo $-[D-G]_x-b-(D-M)_y]_n-$, donde D, G y M representan las estructuras de los diisocianatos, glicol de baja masa molecular, y macrodioles de masas moleculares media o alta, respectivamente. La distinta alternancia de bloques puede favorecerse mediante el control de la reactividad de los distintos glicoles y macrodioles, y su adición secuencial.

La naturaleza del diisocianato determina el autoensamblado y propiedades finales de estos copolímeros [11]. La influencia de la naturaleza de los macrodioles ha sido ampliamente estudiada. Sin embargo, el estudio de copolímeros de uretano formados por distintos glicoles, de baja masa molecular, no ha sido ampliamente reportado, con excepción de algunos ejemplos. Por ejemplo, el estudio de la familia de copolímeros de uretano formados a partir de la polimerización de HDI con 1,4-butanodiol (BD) y MDEA han mostrado la gran versatilidad de respuestas térmicas que pueden obtenerse variando la estequiometría entre bloques, constituyéndose prácticamente amorfos los formados por HDI-MDEA, y altamente cristalinos los formados por HDI-BD. Asimismo, la relación entre bloques BD/MDEA influye notablemente en las propiedades mecánicas resultantes, obteniéndose

materiales con distinto grado de elasticidad, resiliencia, tenacidad y resistencia, aumentando, por ejemplo, tanto la rigidez como la resistencia cuando la proporción de BD se incrementa respecto a la de MDEA [22]. Por otro lado, trabajos anteriores han demostrado mediante microscopia de fuerza atómica, que el módulo elástico de los PUs aumenta según aumenta su cristalinidad y su densidad de puentes de hidrógeno. Segmentos como los formados por HDI-EG presentan módulos elásticos, en la nanoescala, de hasta 20 GPa, mientras que los formados por HDI-BD, con inferior densidad de uretano y HDI-MDEA, con dificultades geométricas para formar estructuras cristalinas y con una relativamente alta flexibilidad de sus cadenas, presentan módulos inferiores en torno a 3,8 y 0,4 GPa, respectivamente [4].

La incorporación de unidades cuaternizables como el MDEA propicia la solubilidad de los copolímeros de PUs al azar de tipo $\{[HDI-BD]_x-az-(HDI-MDEA)_y\}$ en medio acuoso cuando la relación de BD/MDEA no excede de 2/3 [12]. Este tipo de copolímeros son atractivos en la química coloidal, puesto que disponen de una alta densidad de puentes de hidrógeno y a la vez, al igual que la seda de araña, pueden mantenerse en disolución acuosa en una alta concentración. Su solubilidad, además, al igual que las sedas puede verse modificada mediante la adición de distintas sales, exhibiendo estos PUs una fenomenología liotrópica inversa o serie inversa de Hofmeister [13]. Así, tanto por su estructura macromolecular como por su comportamiento físico-químico en medio acuoso, estos PUs tienen cierta semejanza a las sedas, que con una alta densidad de puentes de hidrógeno son capaces de mantenerse de manera soluble en las glándulas segregadoras mientras que se coagulan en el aducto, todo ello facilitado por un adecuado ambiente iónico [14]. Es por ello que el estudio de copolímeros con segmentos ionizables y con una alta densidad de puentes de hidrógeno es de gran interés en el contexto de la biomimesis de la seda para imitar el procesado y rendimiento mecánico, respectivamente.

En este trabajo se presentan los resultados de la caracterización térmica, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), estructural, por medio de difracción de rayos X, y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), así como el análisis físico-químico en medio acuoso de unos

nuevos copolímeros al azar de uretano formados por HDI y MDEA, como componentes de los segmentos flexibles ionizables, y HDI y etilenglicol (EG) como componentes de segmentos cristalizables, con una estructura simplificada como $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-}(\text{HDI-MDEA})_x\}$.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El 1,6-hexametileno diisocianato o diisocianato de hexametileno (HDI, Sigma-Aldrich) se secó en campana de vacío a 110 °C durante 14 h, antes de ser usado. La N-metil-dietanolamina (MDEA, Riedel de Haën) y el 1,2-etilen glicol (EG, Panreac) fueron secados en rotavapor durante 2 h a 80 °C, bajo presión reducida y constante flujo de aire.

2.2 Síntesis de copolímeros

Todos los poliuretanos han sido sintetizados en viales cilíndricos de 15 mL, en condiciones estequiométricas entre grupos isocianato e hidroxilos. El segmento flexible puro, (HDI-MDEA), ha sido sintetizado añadiendo gota a gota el MDEA al vial en el que se había pesado la cantidad correspondiente de HDI, mientras se agitaba vigorosamente a temperatura ambiente. Los copolímeros $\text{-(HDI-MDEA)-[HDI-EG]-}$ han sido sintetizados mezclando previamente la cantidad elegida de MDEA y EG y añadiendo ésta a un vial en el que previamente se había pesado la cantidad estequiométrica de HDI. En todos los casos, cuando

se elevaba repentinamente la temperatura, los viales se sumergían en un baño de hielo, para evitar reacciones laterales que ocurren a temperaturas superiores a 120 °C, aproximadamente. Tras la solidificación, los viales fueron recocidos a 90 °C durante 2 h con el objeto de facilitar la finalización de la reacción. El estudio cinético para la estimación de la constante K_{AB} (ver texto) se ha llevado a cabo mezclando en un vial sumergido en hielo, en este orden EG, MDEA y HDI en relación molar: HDI/MDEA/EG: 2/1/1. La mezcla se ha homogeneizado y una alícuota de ~ 5 mg ha sido pesada en una cápsula de Al que ha sido cerrada y llevada inmediatamente al calorímetro para determinar el flujo de calor en función del tiempo a 40 °C.

2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis de las muestras mediante DSC ha sido llevado a cabo con muestras que tras la síntesis fueron recocidas en un horno a 100 °C durante 4 h y enfriadas hasta temperatura ambiente lentamente. Los barridos de calentamiento han sido realizados en un DSC 8500 de *Perkin Elmer*, conectado a un enfriador *Intracooler III*. Las muestras estudiadas fueron encapsuladas en cápsulas de aluminio (aproximadamente 5 mg de muestra), y los barridos de calentamiento se llevaron a cabo calentando a 20 °C/min en una atmósfera de N_2 (flujo constante de 20 mL/min de N_2 ultrapuro) El equipo fue previamente calibrado con indio y estaño

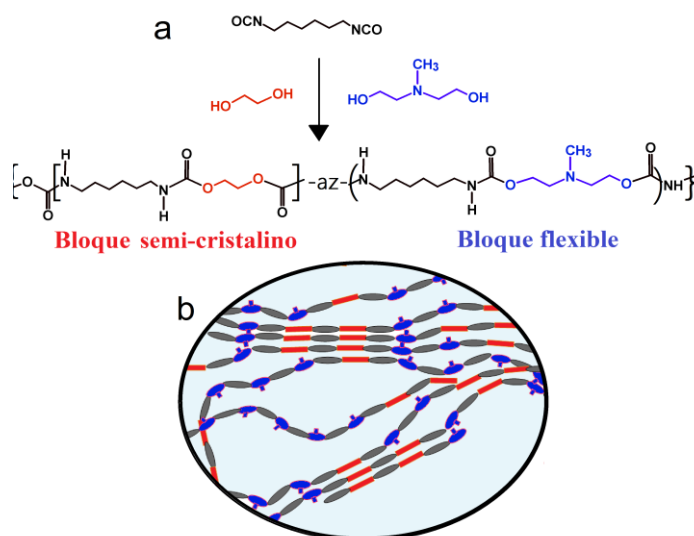


Figura 1. a) Estructura de monómero empleados y de los copolímeros formados, esquematizables como $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-}(\text{HDI-MDEA})_x\}$. b) Esquema de la microestructura de los PUS formados basada en las propiedades de sus segmentos.

2.4 Difracción de rayos X de radiación sincrotrón.

Se ha llevado a cabo un análisis estructural de los copolímeros mediante calentamiento de muestras fraccionadas térmicamente y adquiriendo simultáneamente la dispersión a ángulos altos y bajos. El fraccionamiento se ha llevado a cabo previamente realizando recocidos sucesivos cada 10 °C enfriando desde la temperatura de autonucleación ideal (i.e. la más baja posible en el dominio de autonucleación, ver ref. 15) del copolímero con mayor proporción de segmentos HDI-EG. Esta técnica de fraccionamiento, se conoce como Autonucleación y recocidos sucesivos o SSA (por sus siglas en inglés *Successive Self-Nucleation and Annealing*), y ha sido desarrollada por Müller y col. [15], quienes han publicado recientemente una revisión sobre la misma. De esta manera se ha conseguido intensificar las señales de difracción de cada especie cristalina. Por tanto, las muestras se han tratado térmicamente en cápsulas de aluminio en el DSC siguiendo la técnica de SSA antes de su análisis en el sincrotrón. Las muestras fraccionadas han sido analizadas en la línea 11 del sincrotrón español ALBA, en Barcelona, calentando desde 75 a 165 °C a 5°/min, y simultáneamente tomando espectros cada 0,5 °C con una exposición de 1 s. El valor del vector de dispersión definido como $q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, ha sido empleado para determinar los interespaciados de Bragg, d , mediante la relación $d = 2\pi/q_{\max}$, a partir de la posición de los picos.

2.5 Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los PUs sintetizados han sido analizados mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) empleando un sistema de reflexión atenuada (ATR) para analizar directamente las muestras sólidas. Se empleó un ATR-FTIR (Nicolet Magna 6700) y se realizó un promedio de 20 espectros por muestra adquiridos con una resolución de 2 cm⁻¹ en el rango entre 4000-500 cm⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y secuencias esperadas en función de una copolimerización al azar.

Las estructuras químicas de los reactivos y los copolímeros se representan en la Figura 1, donde se esquematiza la reacción de polimerización que se ha llevado a cabo para la formación de esta familia de

poliuretanos. Dado el protocolo de síntesis empleado, es de esperar que los copolímeros dispongan de una distribución al azar de sus bloques flexibles (HDI-MDEA) y semi-cristalinos [HDI-EG] a lo largo del esqueleto macromolecular, pudiendo ser considerados copolímeros multibloques. Tal y como ha sido demostrado con anterioridad mediante estudios cinéticos, la reactividad entre el HDI y el MDEA es en torno a 10 veces la reactividad entre el HDI y el EG, lo cual ha sido atribuido a la capacidad catalizadora del MDEA al disponer de una estructura de amina terciaria, sabida catalizadora de la formación de uretanos a partir de isocianatos y alcoholes [16]. De esta manera puede considerarse que la reacción entre el HDI y el MDEA se encuentra autocatalizada en comparación con la reacción entre el HDI y EG. Sin embargo, en un medio en el que ambos glicoles están presentes es de esperar que el MDEA también catalice, en cierto grado, la reactividad frente a EG. En base a modelos estadísticos para una copolimerización ideal, es posible estimar el número de secuencias, $N(n)$, con n secuencias de un monómero similar mediante:

$$N(n) = p^{n-1}(1-p) \quad (1)$$

donde p es la probabilidad de adición del monómero en cuestión. Basándose en la reactividad de monómeros de distintas especies, se puede derivar un modelo terminal en el que la probabilidad se expresa como [17]: $p\{A/A^*\}$ = velocidad de producción de AA^* / (suma de todas las reacciones de A^*). Para el caso de un sistema con dos monómeros:

$$p\{A/A^*\} = \frac{K_{AA}[A][A^*]}{K_{AA}[A][A^*] + K_{AB}[B][A^*]} \quad (2)$$

siendo $[A]$, $[B]$ y $[A^*]$, las concentraciones de los monómeros A , B y de los grupos terminales de A , respectivamente. Dividiendo todo por $K_{AB}[B][A^*]$:

$$p\{A/A^*\} = \frac{r_A x}{1 + r_A x} \quad (3)$$

donde x es el ratio entre monómeros, $[A]/[B]$, y $r_A = K_{AA}/K_{AB}$. Basándose en las relaciones anteriores se llega a la ecuación de fracción en peso

de secuencias de A y B:

$$P_A(n) = n \cdot \left(\frac{r_A x}{1+r_A x} \right)^{n-1} \cdot \left(1 - \frac{r_A x}{1+r_A x} \right)^2 \quad (4)$$

y

$$P_B(n) = n \cdot \left(\frac{r_B / x}{1+r_B / x} \right)^{n-1} \cdot \left(1 - \frac{r_B / x}{1+r_B / x} \right)^2 \quad (5)$$

Anteriormente se ha reportado y estudiado las reacciones equimoleculares del HDI con distintos glicoles, entre ellos el MDEA y el EG, empleando el modelo autocatalítico de Kamal-Sorour [18]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (6)$$

donde $d\alpha/dt$ es la velocidad de reacción, k_1 y k_2 son constantes cinéticas, y m y n los órdenes de reacción. Los parámetros k_2 , n y m pueden estimarse mediante distintos métodos iterativos mientras que k_1 puede obtenerse experimentalmente a partir de los datos calorimétricos teniendo en cuenta que:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \cong k_1 \quad (7)$$

Para la estimación de la constante K_{AB} correspondiente a la formación de dímeros A-B, aquí se ha realizado un experimento consistente en medir el flujo de calor liberado en la reacción de formación de un polímero con estequiometría HDI/MDEA/EG = 2/1/1. Tal y como se esquematiza en la Figura 2a es de esperar que a tiempos cortos la reacción más probable en circunstancias de equimolaridad entre el EG y MDEA sea la correspondiente a dímeros HDI-EG (A) con HDI-MDEA (B). Bajo esta premisa se puede estimar que con estas condiciones $k_1 \sim K_{AB}$. En las Figuras 2b y 2c se muestran las curvas de conversión y de velocidad de reacción frente a la conversión para la reacción con estequiometría HDI/MDEA/EG = 2/1/1 a 40 °C. Así, se ha obtenido un valor de $k_1 \sim K_{AB} = 0,035 \text{ min}^{-1}$. Este valor se acerca mucho al valor obtenido a 40 °C para la homopolimerización de HDI-MDEA, de $k_1 = 0,041 \text{ min}^{-1}$, mientras que difiere mucho de la constante de homopolimerización de HDI-EG, de $k_1 = 0,001 \text{ min}^{-1}$ [16].

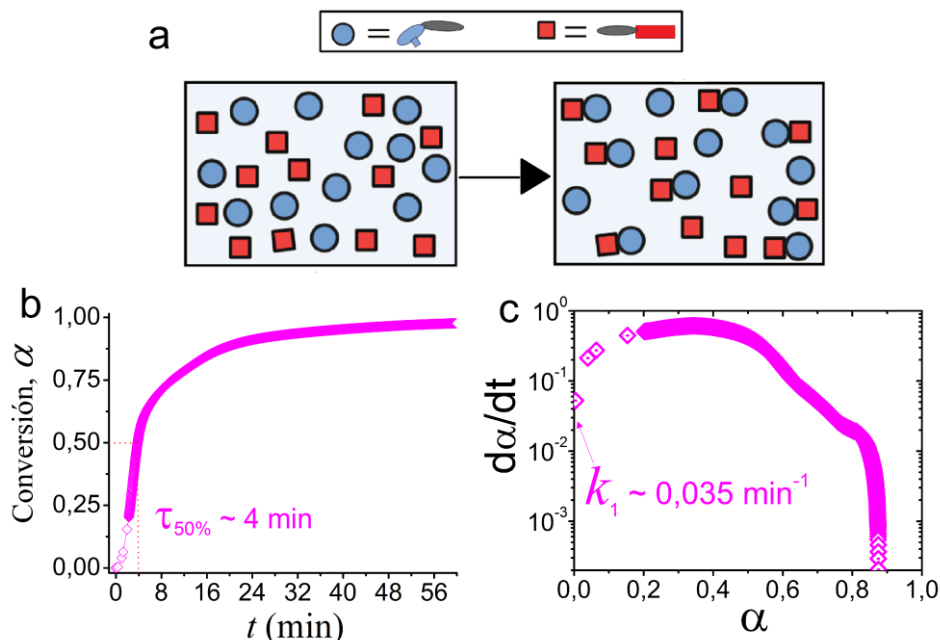


Figura 2. Reacción equimolecular entre MDEA y EG, HDI/MDEA/EG = 2/1/1 para la estimación de K_{AB} . a) Esquema de la reacción a tiempos cortos. b) Curva de conversión frente a tiempo obtenido por calorimetría a 40 °C. c) Curva de velocidad de reacción frente a conversión.

Como aproximación, tomando las constantes de homopolimerización de HDI-EG y de HDI-MDEA como K_{AA} y K_{BB} , respectivamente se obtiene a 40 °C $r_A = K_{AA}/K_{AB} = 0,028$ y $r_B = K_{BB}/K_{AB} = 1,17$. En el caso presente, de copolimerización simultánea, es de suponer, sin embargo, que la reacción HDI-EG también se encuentre catalizada y que la verdadera r_A sea mayor y esté comprendida en el rango 0,028-1, al estar ambos glicoles homogéneamente mezclados y produciendo una mezcla de viscosidad y densidad constantes.

En la Figura 3 se muestra las distribuciones $p_A(n)$ y $p_B(n)$ en función de n , para los distintos ratios $[A]/[B]$ estudiados aquí (*i.e.*: 4, 3/2 y 2/3) y para los casos extremos de $r_A = 0,028$ y $r_A = 1$ ambos con una $r_B \sim 1$.

En todos los casos se observa que las distribuciones son anchas, indicando que las secuencias son variables. Los valores de la secuencia, n , más probable según la teoría del modelo terminal, $l_A = 1 + r_A x$ y $l_B = 1 + r_B/x$, se listan en la Tabla 1.

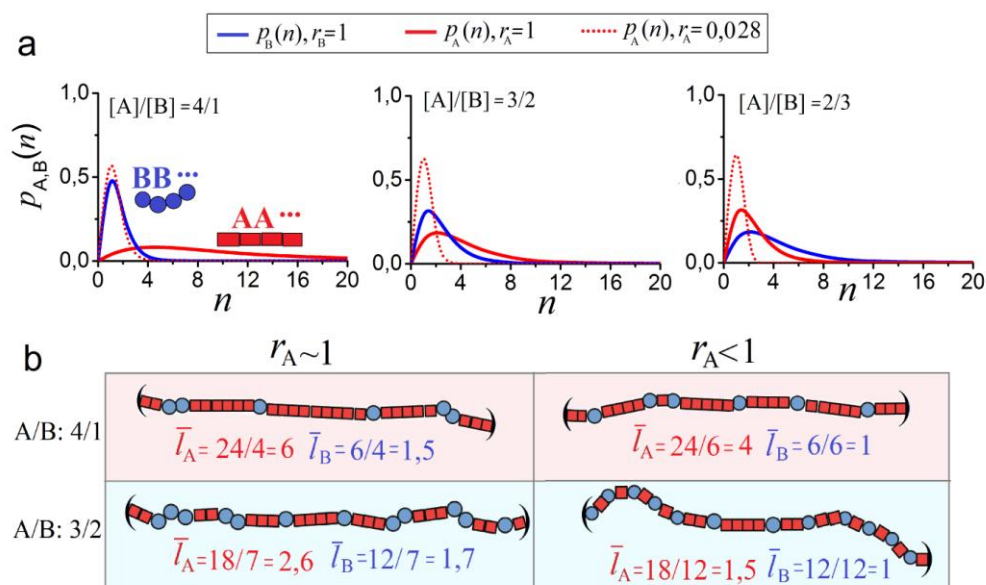


Figura 3. a) Fracción en peso de las secuencia AA... y BB..., $p_A(n)$ y $p_B(n)$, según las ec. 4-5, en función del valor de polimerización de la secuencia, n , para los ratios indicados y con los casos extremos de $r_A = 0,028$ y $r_A = 1$. b) Esquemas ilustrativos para dos copolímeros de cómo la disminución de la r_A da lugar a una mayor alternancia de los bloques y a valores de 1 menores que los puramente estequiométricos (*i.e.* con $r_A \sim 1$).

En el modelo de copolimerización terminal descrito por las ec. 4-5, además, la azarosidad de los bloques en los copolímeros, χ , viene dada por:

$$\chi = \frac{r_A x + 2 + r_B/x}{r_A x + 1 + r_A r_B + r_B/x} \tag{8}$$

Este valor también se ha incluido en la Tabla 1, en función de los valores de r_A y r_B considerados. Puede observarse que el valor de la secuencia más probable para los segmentos cristalizables, HDI-EG

varía de $l_A \sim 5$ a 1 considerando $r_A = 1$ y que no supera el valor de $l_A \sim 1$ cuando $r_A = 0,028$. Como se verá más abajo para los segmentos cristalizables, experimentalmente se han obtenido valores de l_A comprendidos en este rango, e inferiores a los marcados únicamente por la estequiometría (*i.e.*: los dados por $r_A \sim 1$). Ello sugiere que la mayor reactividad del HDI hacia el glicol MDEA también se da, en cierto grado, en mezclas homogéneas con EG. También, como sugieren los datos cinéticos, que la alternancia está favorecida frente a la formación de segmentos HDI-EG.

Tabla 1. Valores l de longitud de secuencias A = HDI-EG y B = HDI-MDEA más probables considerando la estequiometría y los casos extremos de $r_A = 1$ y $r_A = 0,028$.

	$[A]/[B] = 4/1$		$[A]/[B] = 3/2$		$[A]/[B] = 2/3$	
	$r_A = 1$	$r_A = 0,028$	$r_A = 1$	$r_A = 0,028$	$r_A = 1$	$r_A = 0,028$
l_A	5,0	1,1	2,5	1,0	1,7	1,0
l_B	1,2	1,2	1,7	1,7	2,5	2,5
χ^*	1,0	1,7	1,0	1,5	1,0	1,4

*Según la ec. 8 y recordando que según la teoría:
 $\chi \cong 0$, Copolímero en bloque. $\chi < 1$, Tendencia a bloques
 $\chi = 1$, Totalmente al azar. $\chi = 1-2$, Tendencia alternante
 $\chi = 2$, Totalmente alternante

3.2 Disrupción de la cristalinidad monitorizada por calorimetría diferencial de barrido.

La Fig. 4a muestra los barridos de calentamiento de los poliuretanos sintetizados. Se observa que todos ellos presentan una transición vítrea y una fusión, cuyas temperaturas dependen de la relación entre bloques. Por comparación con las Fig. 4b-c también se observa que la velocidad de enfriamiento repercute notablemente en la cristalinidad. En las condiciones de síntesis, tras un enfriamiento lento, los materiales cristalizan, lo cual se ve reflejado en su fusión durante el primer calentamiento, mientras que en un enfriamiento controlado a 20 °C/min en el DSC, el copolímero con $x/y = 3/2$ no llega a cristalizar. Asimismo, la entalpía de fusión es proporcional a la cantidad de EG e inversamente proporcional a MDEA, por lo que puede interpretarse que la fusión es únicamente debida a cristales de segmentos cristalizables [HDI-EG]. Por lo tanto, la formación de cristales de estos segmentos se ve influenciada por la intercalación de segmentos flexibles (HDI-MDEA), tanto por la alternancia en el copolímero como por su intercalación entre cadenas macromoleculares.

La depresión del punto de fusión en equilibrio termodinámico de un copolímero multibloque aleatorio en función de la proporción de segmentos

amorfo (que interrumpen las secuencias cristalizables), $T_f^0(X_1)$, puede ser evaluado mediante modelos como el representado por la ecuación modificada de Sánchez-Eby [19]. Esta es una ecuación modificada [20] de la ecuación original propuesta por Sánchez y Eby (válida para copolímeros aleatorios convencionales, no multibloques) derivada de la ecuación original de Flory. La ecuación modificada de Sánchez-Eby se expresa de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T_f^o} - \frac{1}{T_{fc}^o} = \frac{R}{\Delta H_c^0} \left[\frac{\gamma \cdot \beta}{R \cdot T_{fc}^o} + (1 - \beta) + \beta \cdot \ln \beta \right] \cdot X_1 \tag{9}$$

donde $T_{f,c}^o$, representa la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico (en este trabajo, se ha usado como una aproximación la temperatura al final de la endoterma de fusión de cada material) del segmento cristalino puro; ΔH_c^0 , la entalpía de fusión del bloque cristalino puro 100% cristalino; R , la constante de los gases ideales; y X_1 , la fracción molar del bloque amorfo (HDI-MDEA); β corresponde a la fracción de unidades amorfas incluidas en la fase cristalina, $\beta = X_{c,1}/X_1$, y γ representa la entalpía libre de los defectos introducidos, estimada de la pendiente de una representación de ΔH_f frente a X_1 (Fig. 4d):

$$\Delta H_f/f_c = \Delta H_c^0 - \gamma X_1 \tag{10}$$

en donde f_c representa la fracción másica del bloque cristizable. En nuestro caso para el homopolímero [HDI-EG], $\Delta H_c = 80$ J/g, muy inferior al obtenido por Kajiyama y MacKnight de 180 J/g [21]. Mediante la metodología de contribución de grupos desarrollada por Van-Krevelen [22] se obtiene para el equilibrio termodinámico, un valor de $\Delta H_c^0 = 165$ J/g [23]. Es en este punto, es interesante realizar una comparación con el comportamiento de copolímeros con 1,4-butanodiol (BD) en lugar de con etilenglicol, de tipo $\{[HDI-BD]_y\text{-}az\text{-}(HDI-MDEA)_x\}$, anteriormente reportados [24].

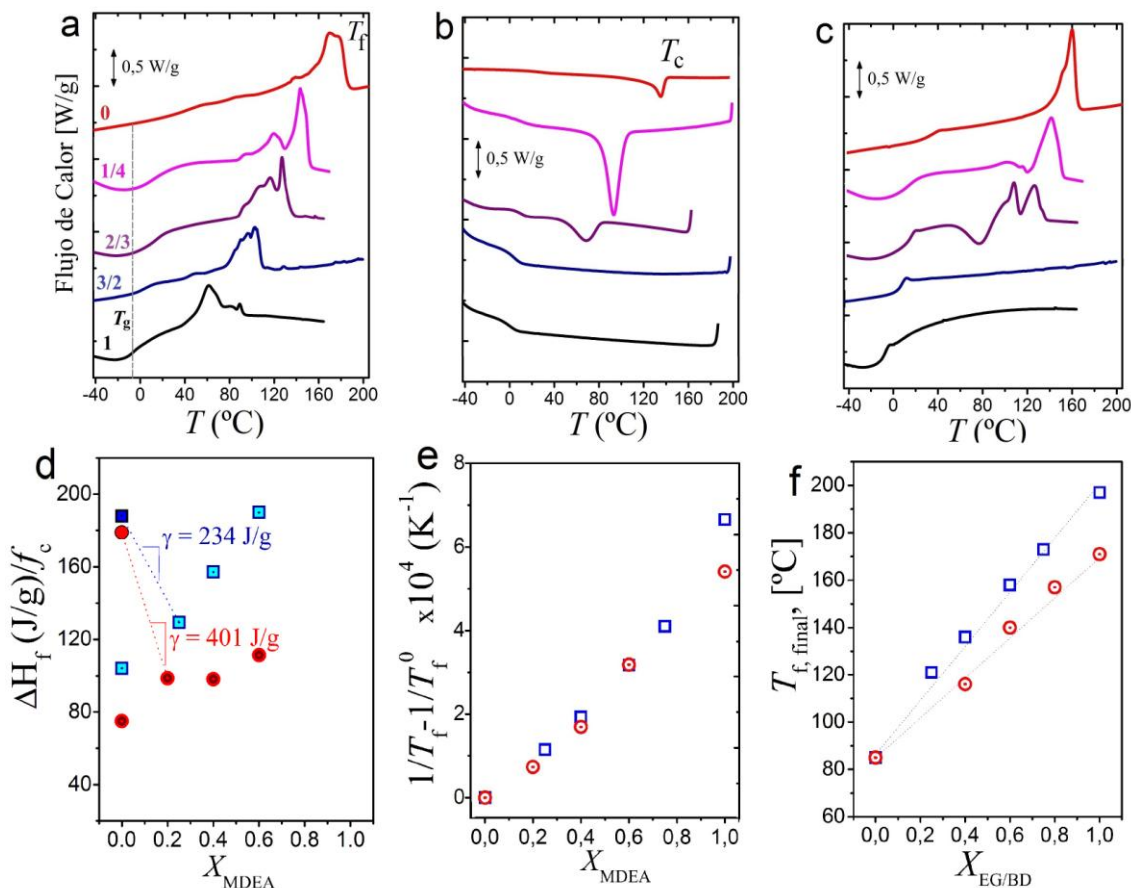


Figura 4. Curvas de a) primer calentamiento, b) de enfriamiento y c) segundos calentamientos de los copolímeros $\{[HDI-EG]_y-[az-(HDI-MDEA)]_x\}$ sintetizados, con distintos ratios x/y . d) Entalpías normalizadas de fusión de las endotermas mostradas en (a) en función de la fracción molar de segmentos MDEA en los PUS y ajuste a la ec. 10. e) Evolución de la depresión de la temperatura de fusión con la inclusión de segmentos MDEA. f) Evolución del punto de fusión final en función de la fracción molar del bloque cristalino, basado en EG, y la evolución del modelo modificado de Sánchez-Eby en función de distintos parámetros de β .

Con el objeto de comparar la morfología de los copolímeros basados en bloques cristalinos HDI-EG con los copolímeros basados en [HDI-BD] se han tomado como aproximación los valores reportados por Kajiyama and MacKnight para ΔH_c^0 de 180 y 189 J/g, respectivamente. Como se indica en la Fig. 4d, a partir de la pendiente a $X_1 < 0,2$ se ha obtenido valores de $\gamma = 401$ y 234 J/g para los copolímeros basados en [HDI-EG] y [HDI-BD], respectivamente. Esto sugiere que la introducción de unidades MDEA entre los segmentos de [HDI-BD] tiene un menor impacto en el orden estructural que su inclusión entre segmentos [HDI-EG].

La (ec.9) supone un modelo generalizado, en el que con $\beta = 0$ (exclusión total de los segmentos amorfos de la fase cristalina) se reduciría al modelo de Flory

[25], mientras que si $\beta = 1$ se daría una inclusión total y uniforme de las fases amorfas entre las unidades cristalizables [18]. La Fig. 4e muestra la representación de $1/T_f - 1/T_{f,c}^0$ frente a X_1 , de acuerdo con la ec.9. Puede verse que la pendiente para los datos de los copolímeros basados en [HDI-BD] es ligeramente superior a la de los datos de los copolímeros basados en [HDI-EG]. Teniendo en cuenta, además, que el valor de la entalpía de defectos introducidos, γ , es mayor para los copolímeros [HDI-EG], esto sugiere que la inclusión de unidades amorfas, dada por el valor de β para los copolímeros basados en [HDI-BD] es significativamente mayor que para los copolímeros basados en [HDI-EG].

La mayor inclusión de segmentos amorfos en el caso de copolímeros con BD, puede deberse, tal y como se esquematiza en la Fig. 5, a la mayor densidad de probabilidades de formación de puentes de hidrógeno por longitud de cadena entre los segmentos [HDI-EG] entre sí respecto a los segmentos [HDI-BD] (Fig. 5a,b), y a la mayor probabilidad de éstos últimos de interaccionar con segmentos (HDI-MDEA), tal y como se representa en las Fig. 5c,d. Esta propiedad geométrica favorecería que los segmentos [HDI-EG] se auto-

asocien entre sí más que los segmentos [HDI-BD], los cuales tendrían también la capacidad de formar estructuras de baja energía libre en conjunto con los segmentos (HDI-MDEA). Así, la geometría de los monómeros podría explicar el mayor grado de inclusión de segmentos (HDI-MDEA) en cristales de [HDI-BD] que en cristales de [HDI-EG].

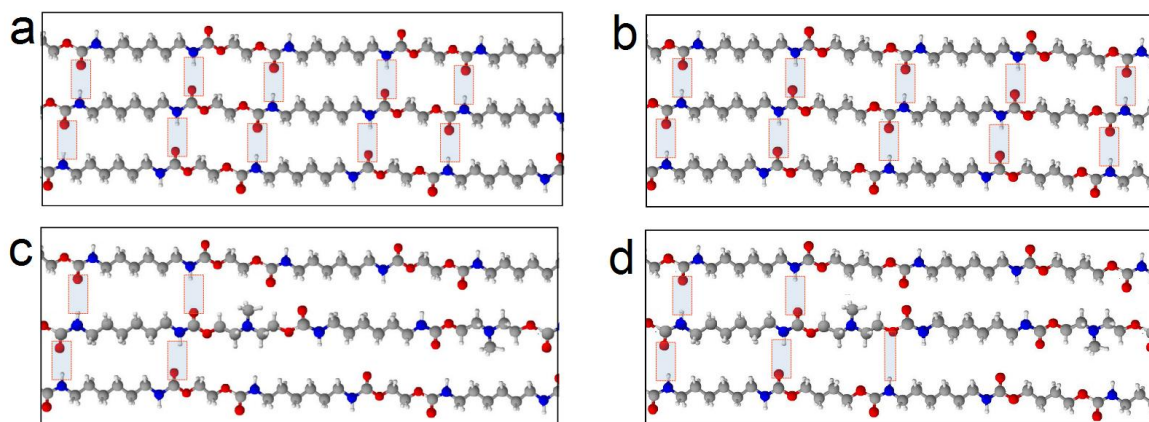


Figura 5. Estructuras extendidas de las cadenas macromoleculares de los segmentos considerando una configuración *cis* y distancia del enlace C-C fijada para distintos segmentos. Esquemas de Interacción entre a) segmentos [HDI-EG] entre sí, b) entre segmentos [HDI-BD], c) entre segmentos [HDI-EG] y (HDI-MDEA) y d) entre segmentos [HDI-BD] y (HDI-MDEA).

3.3 Difracción de rayos-X de radiación sincrotrón

La monitorización continuada de los espectros de difracción de rayos-X a alto ángulo (Fig. 6a-f) según los distintos copolímeros son calentados progresivamente hasta su fusión, nos revela la naturaleza de los cristales que son fundidos a distintas temperaturas. Los difractogramas revelan la existencia de cristalinidad con la presencia de distintas reflexiones correspondientes a distintos planos cristalinos (*hkl*). Las reflexiones mostradas por el PU con $x/y = 1/4$ a 75 °C coinciden con las reportadas previamente para el segmento [HDI-EG] puro [6]. Esto indica que independientemente de la presencia del bloque flexible [HDI-MDEA] los cristales de [HDI-EG] siguen formándose. También se aprecia la variación de la cristalinidad con la composición, como era de esperarse. Más detalladamente, los copolímeros con alta proporción

de segmentos cristalizables [HDI-EG] muestran picos más definidos y de mayor área cristalina a mayor q , un claro signo de mayor proporción de zonas cristalinas. El PU con $x/y = 1/4$ presenta un máximo de difracción correspondiente a una distancia interplanar (calculada con la Ley de Bragg) de $d = 3,9 \text{ \AA}$ ($q = 1,59 \text{ \AA}^{-1}$), mientras que en los otros dos PUs el máximo corresponde a $d = 4,1 \text{ \AA}$. Los copolímeros con $x/y = 1/4$ y $2/3$ muestran hombros y picos definidos correspondientes a $d = 3,9$ y $3,6 \text{ \AA}$, mientras que en el caso del copolímero con $x/y = 3/2$ son menos definidos e intensos.

Las reflexiones cristalinas desaparecen en función de la temperatura sin variar la estructura cristalina durante el proceso de fusión, ya que no se presentan nuevas reflexiones ni variaciones significativas de d . Ello sugiere, por tanto, que estos materiales no son polimórficos bajo las condiciones empleadas en el presente estudio. Todos los copolímeros muestran

un pico claro correspondiente a $d = 4,1 \text{ \AA}$. Se observa nítidamente que a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ únicamente los copolímeros con alta proporción de segmentos cristalizables siguen presentando una difracción significativa, en forma de pico de los planos a $d = 4,1 \text{ \AA}$, mientras que el copolímero con $x/y = 3/2$ pierde, prácticamente, toda difracción en este rango. De igual manera, a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ el copolímero con $x/y = 1/4$ sigue presentando una difracción significativa a $d = 4,0 \text{ \AA}$ mientras que los copolímeros con menos [HDI-EG] solo presentan hombros tenues.

El análisis de los datos de dispersión a bajo ángulo a $75 \text{ }^\circ\text{C}$ revela que los copolímeros presentan reflexiones interespaaciados lamelares, d^* , menores al incrementar la proporción de segmentos cristalinos [HDI-EG] (Tabla 2).

La combinación de datos calorimétricos con los valores de interespaaciados lamelares, d^* , obtenidos a bajos ángulos nos permite estimar el espesor lamelar promedio, l_c , a partir de la siguiente relación:

$$l_c = d^* \cdot X_c \quad (11)$$

donde X_c representa la fracción de cristales en el polímero. Dado que los segmentos cristalizables de [HDI-EG] no cristalizan al completo, esta fracción puede expresarse como:

$$X_c = X_{c,Rig} / (X_{c,Rig} + X_{A,Rig} + X_{A,Flex}) \quad (12)$$

donde $X_{c,Rig}$ y $X_{A,Rig}$ son las fracciones cristalinas y amorfas de la fase rígida (i.e., [HDI-EG]) y $X_{A,Flex}$ la fracción de segmentos flexibles (HDI-MDEA) con la condición de que $X_{c,Rig} + X_{A,Rig} + X_{A,Flex} = 1$. La fracción $X_{c,Rig}$ puede calcularse a partir de los datos de entalpía observados, ΔH_c , y comparándolos con los de un homopolímero [HDI-EG] cristalizado al 100% mediante:

$$X_{c,Rig} = \Delta H_c / (\Delta H_{c,f}^0 \cdot f_c) \quad (13)$$

tomando $\Delta H_{c,f}^0 = 165 \text{ J/g}$, la entalpía de fusión de la celdilla un homopolímero [HDI-EG] 100% cristalino, según el valor obtenido por la

metodología de contribución de grupos, mencionada arriba, y f_c la fracción de segmentos cristalizables [HDI-EG] en el polímero. La normalización de la ec. 13 con f_c , depende de si los cristales se segregan a una fase o por el contrario se distribuyen uniformemente a lo largo de la muestra.

En caso de no normalizar, el ratio $\Delta H_c / \Delta H_{c,f}^0$ se aproximaría al valor de la cristalinidad total, X_c . Ambos casos extremos han sido considerados y los datos de $X_{c,Rig}$, $l_{c,Rig}$ y X_c , l_c así calculados se listan en la Tabla 2. Los valores de $l_{c,Rig}$ obtenidos mediante la normalización de la ec. 10 (i.e., considerando una segregación de los cristales), crecen con el ratio x/y composicional, lo cual no concuerda con los datos calorimétricos en donde se observa que la T_f aumenta, indicando espesores lamelares mayores. Los datos de l_c obtenidos sin la normalización disminuyen, de acuerdo con una disminución de la T_f con el aumento de x/y . Al contrario de lo que ocurre con PU en los que existe una fase amorfa larga de tipo macrodiol [26], en estos PUs la segregación de la fase cristalina estaría más impedida por la gran densidad de uretano, la alternancia de bloques y las pequeñas distancias del bloque amorfo.

Como puede verse, el espesor lamelar de los cristales asociados a lamelas de [HDI-EG] disminuye desde $l_c \sim 35 \text{ \AA}$ para una composición con ratio $x/y = 1/4$ hasta $l_c \sim 15 \text{ \AA}$ para $x/y = 3/2$. De esta manera la tendencia se corresponde con lo observado mediante DSC en el primer calentamiento (i.e., lamelas más grandes funden a temperaturas mayores).

Considerando una celdilla triclinica como la propuesta por Saito y col. [27] para los cristales HDI-EG, tal y como se muestra en la Figura 7a, es posible estimar el grado de polimerización promedio, n , del isocianato HDI en la unidad cristalizable HDI-EG en cada PU.

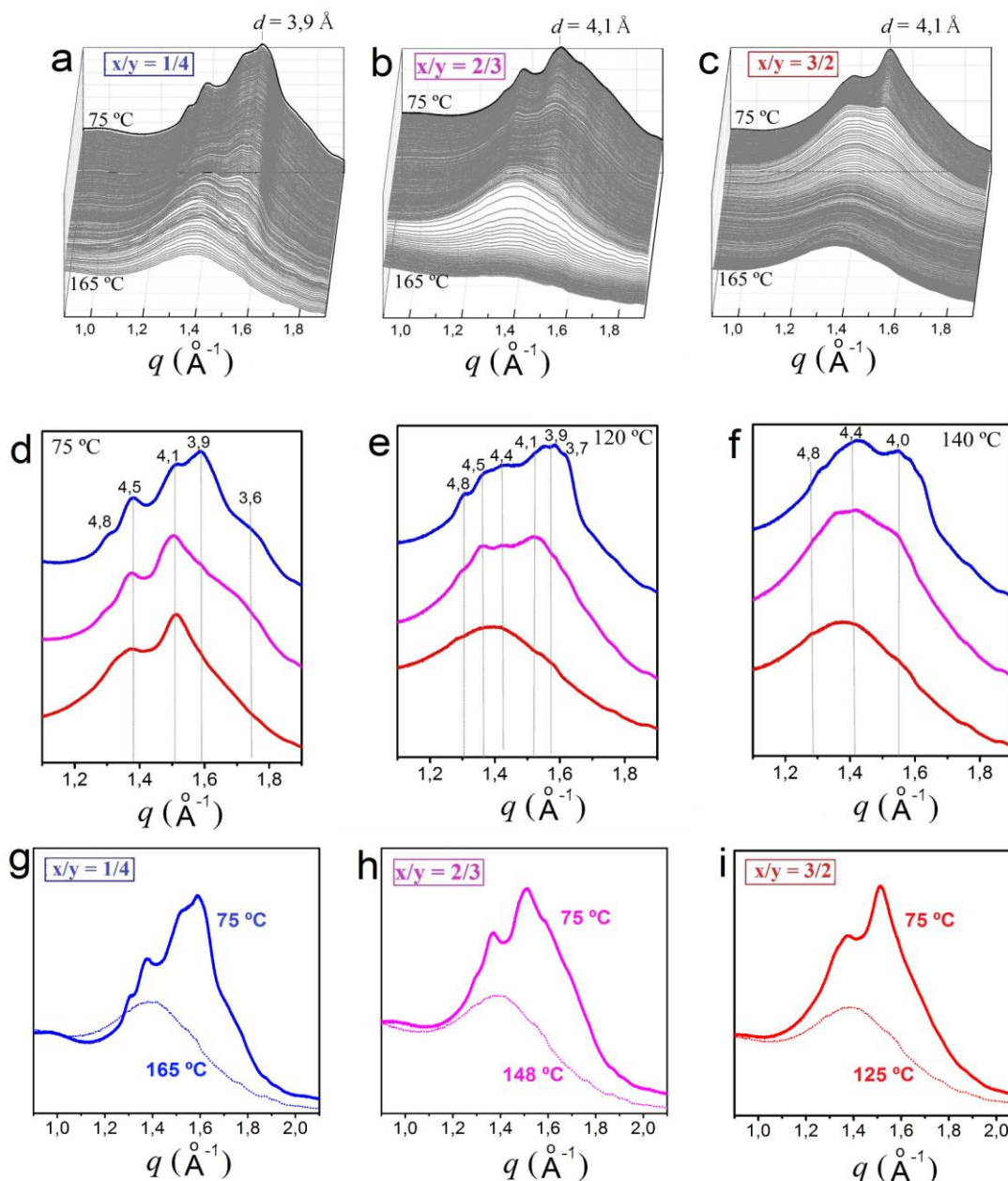


Figura 6. Difractogramas de rayos-X de ángulo alto de radiación sincrotrón adquiridas durante el calentamiento en el rango entre 75-140 °C, para los copolímeros con distinta composición, según la relación x/y indicada (a-c). Difractogramas a d) 75 °C, e) 120 °C y f) 140 °C de los copolímeros con la fracción x/y indicada. En (d-f) los picos están indicados en Å. Difractogramas de rayos-X de ángulo alto a 75 °C y a Tf + 10 °C de los copolímeros con ratio g) x/y = 1/4 h) x/y = 2/3 y i) x/y = 3/2.

El parámetro de celda c coincide con la longitud de un segmento extendido de HDI-EG, $c \sim l_{c(n=1)}$, =17 Å. De esta manera n se puede estimar a partir de la relación $l_c = n \cdot l_{c(n=1)}$, $-l_{EG}$ (Figura 7b). Los valores de n también se listan en la Tabla 2 y entran dentro del rango esperado según los valores de longitud de secuencia, l_A , extraídos de los estudios cinéticos

reportados arriba (Compárense los datos de la Tabla 1 con los de la Tabla 2). El valor de n tiende a ser mayor en copolímeros con mayor proporción de HDI-EG pero en general puede verse que el grado de polimerización de los segmentos HDI-EG es bajo, seguramente debido a la tendencia a la alternancia entre segmentos HDI-EG y HDI-MDEA.

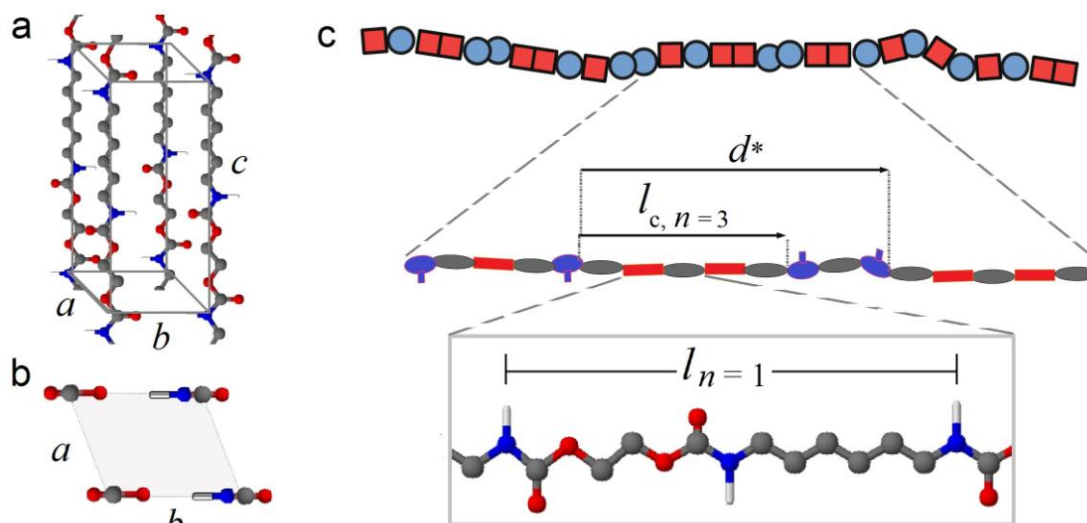


Figura 7. Parámetros geométricos de a-b) la celda cristalina HDI-EG, según Saito y col. y c) definición de interespaciado lamelar, d^* , y espesor lamelar l_c , en función del grado de polimerización del diisocianato HDI, n .

Tabla 2. Datos composicionales y microestructurales (interespaciado d^* , y espesor lamelar, l_c) obtenidos a partir de la combinación de datos de calorimetría diferencial de barrido y de dispersión de rayos-x de bajo ángulo a una temperatura de 75 °C.

PU	SAXS			DSC					WAXS		
	αf_{rig}	d^* (Å)	$\beta \Delta H_f$ (J/g)	$X_{c,rig}$	$l_{c,rig}$ (Å)	X_c	l_c (Å)	γ_n	X_c	l_c (Å)	δb
1/4	0,76	77 ^ϕ (122) ^ε	75	0,60	46 ^ϕ (73) ^ε	0,45	35 ^ϕ (55) ^ε	2,3 (3,4) ^ε	0,65	49	0,69
2/3	0,54	70 ^ϕ (-) ^η	53	0,59	41 ^ϕ (-) ^η	0,32	22 ^ϕ (-) ^η	1,5 (-) ^η	0,64	52	0,50
3/2	0,35	64 ^ϕ (90) ^ε	39	0,67	43 ^ϕ (60) ^ε	0,24	15 ^ϕ (22) ^ε	1,1 (1,5) ^ε	0,63	53	0,38

^αDefinido como % en masa de unidades HDI-EG. ^βDado que los datos de SAXS se han adquirido con muestras fraccionadas, se ha considerado para los cálculos de X_c y l_c que las entalpías de las muestras sin fraccionar y fraccionadas son similares, tal y como se ha comprobado para el PU_{1/4} y como se ha reportado en trabajos anteriores [26]. ^γNúmero de HDI en la unidad cristalina a partir de la relación $l_c = n \cdot l_{c,n=1} - l_{EG}$, tomando $l_{c,n=1} = 17$ Å y $l_{EG} = 3,54$ Å. Estos valores se han estimado considerando cadenas extendidas con $l_{C-C} = 1,54$ Å; $l_{C-O} = 1,40$ Å; $l_{C-N} = 1,50$ Å y ángulos de enlace de 110°. ^δDefinido como $b = X_{c,DSC} / X_{c,WAXS}$. ^εCalculado a partir de una representación con intensidad corregida, Iq^2 vs. q . ^ζCalculado a partir de una representación de I vs. q . ^ηNo mostraba pico claro en una representación I vs. q .

La cristalinidad también ha sido calculada mediante rayos-X de alto ángulo, restando a cada espectro obtenido a una temperatura dada, el halo amorfo obtenido a $T_f + 10\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 6g-i.). Estos valores son significativamente más altos que los obtenidos por DSC y la diferencia puede deberse a que los segmentos amorfos HDI-MDEA también difractan en la región $1\text{-}2\text{ \AA}^{-1}$ y a la dificultad de tomar un halo amorfo representativo. Sin embargo la evolución respecto a la temperatura, observada mediante rayos X ha sido normalizada a los valores de DSC mediante la introducción de un factor de corrección, $b = X_{c, \text{DSC}}/X_{c, \text{WAXS}}$. Los datos de cristalinidad así estimados en función de la temperatura se muestran en la Figura 8a. La evolución del interespaciado largo, d^* , obtenido del pico de difracción a bajo ángulo (SAXS, por sus siglas en inglés), y tomado de la curva corregida Iq^2 frente a q , se muestran en la Figura 8b. En la Figura 8c se muestra la evolución del espesor lamelar, l_c , calculado a partir de los datos de las Figuras 8a y 8b mediante la ec. 11.

En la Figura 8 puede verse como la disminución de X_c , y l_c , y el aumento de d^* se dan a temperaturas menores en copolímeros con menor proporción de segmentos [HDI-EG]. Además, como se indica en la Figura 8c la disminución brusca de l_c se da en temperaturas coincidentes con el final de la endoterma de fusión, observada mediante calorimetría y reportadas en la Figura 4.

3.4 Caracterización espectroscópica (FTIR).

Como puede verse en la Fig. 9 La ausencia de bandas de isocianato en torno a 2140 cm^{-1} sugiere que la reacción se ha dado satisfactoriamente dándose la transformación a enlaces uretano ($-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$). También la presencia de bandas típicas de poliuretanos se puede interpretar como consecuencia de una apropiada consecución de la polimerización. Algunas de estas incluyen la banda Amida A de tensión N-H ($3320\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$), la vibración en tensión del carbonilo $\text{C}=\text{O}$ o Amida I ($1600\text{-}1730\text{ cm}^{-1}$), la banda de flexión N-H combinada con la tensión C-N y denominada Amida II ($1480\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$), y la Amida III asociada a la tensión de la banda C-N del esqueleto ($1230\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$).

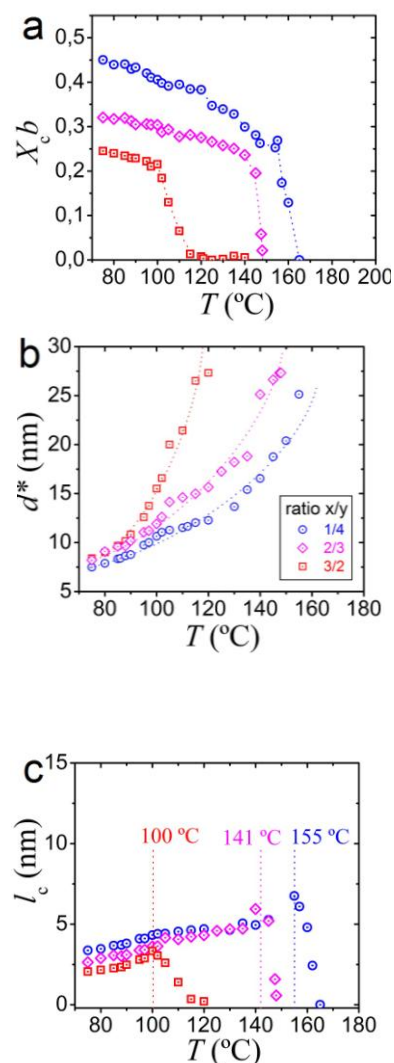


Figura 8. Evolución con la temperatura de a) la cristalinidad corregida observada por WAXS, b) el interespaciado lamelar observado por SAXS y c) el espesor lamelar calculado mediante $l_c = d^* \cdot X_c$. La leyenda es igual en todas las gráficas.

Como puede verse en la Figura 9b la banda asociada a la tensión N-H presenta un mayor hombro alrededor de 3500 cm^{-1} , asociado a la vibración del N-H libre o amorfo [28], en los PUs con menor porcentaje de EG. Asimismo el pico de la banda de tensión N-H asociada parece disminuir conforme aumenta la proporción de EG (de 3326 cm^{-1} para el PU sin EG, hasta 3321 cm^{-1} para el PU1/4) sugiriendo una mayor proporción de especies N-H asociadas más fuertemente por puentes de hidrógeno. Otras bandas que sufren ligeros desplazamientos en función de la proporción de EG son las bandas de la Amida II, Amida III y la banda

en torno a 1140 cm^{-1} , vinculada con la vibración de enlaces alcoxi tipo C-O-C. Ésta última banda y la Amida II parecieran desplazarse hacia mayores frecuencias de vibración al aumentar la proporción

de EG mientras que la Amida III pareciera desplazarse hacia frecuencias menores, tal y como se observa en las Figuras 9c y 9d.

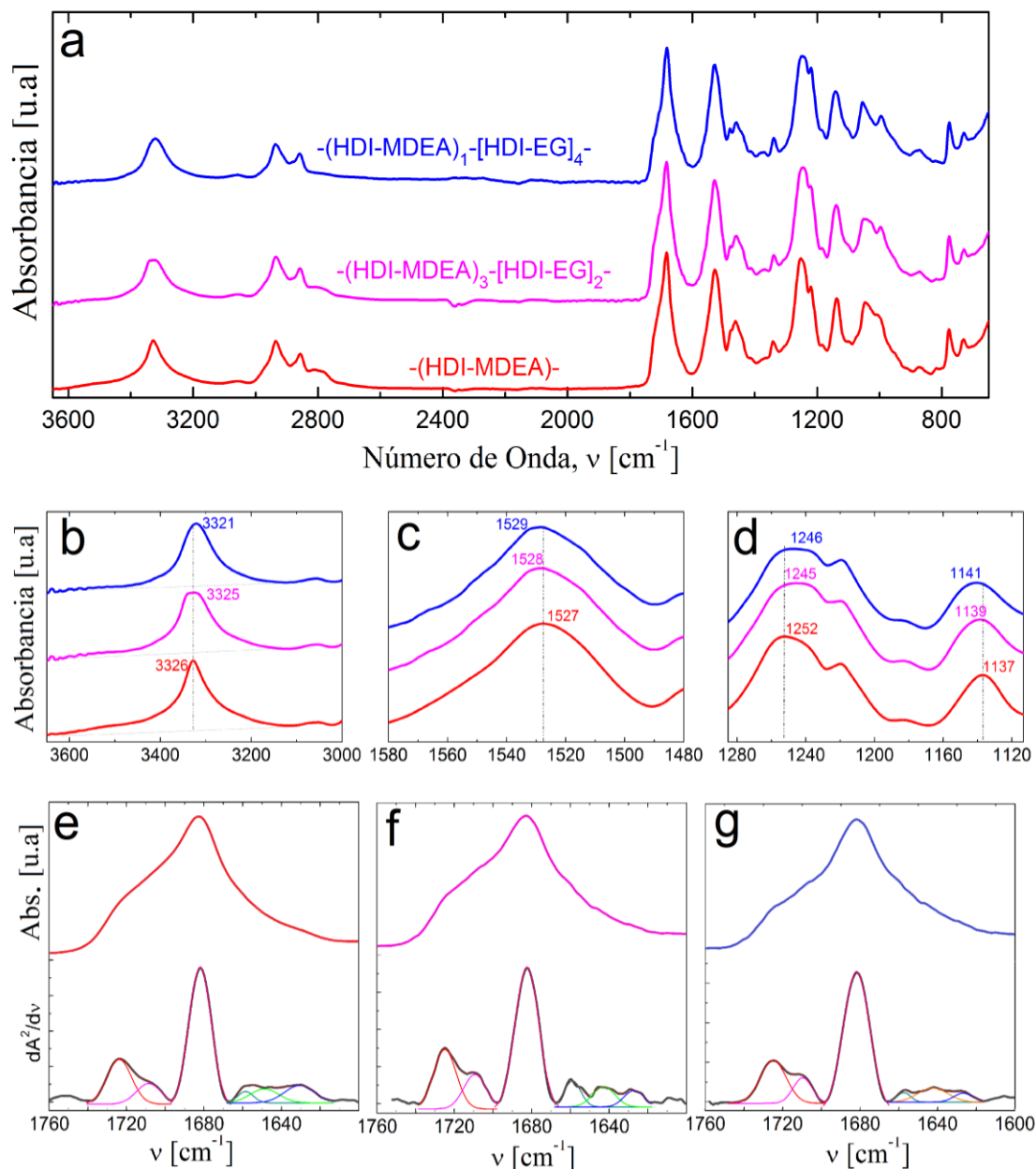


Figura 9. a) Espectros IR del homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-}(\text{HDI-MDEA})_x\}$ con $x/y = 3/2$ y $1/4$. b) Detalle de la región de tensión N-H. Detalles de las regiones c) Amida II y d) Amida III. e-g) Región carbonilo y segunda derivadas de la misma para e) el homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-}(\text{HDI-MDEA})_x\}$ con f) $x/y = 3/2$ y g) $1/4$, respectivamente.

Tabla 3. Posición de picos y porcentaje de las áreas respecto al total para las bandas resueltas a partir de la segunda derivada de la región carbonilo del espectro IR para películas del homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros {[HDI-EG]_y-az-(HDI-MDEA)_x} con x/y = 3/2 y 1/4.

Asignación	(HDI-MDEA)		(HDI-MDEA) ₃ -[HDI-EG] ₂		(HDI-MDEA) ₁ -[HDI-EG] ₄	
	Pico (cm ⁻¹)	Área (%)	Pico (cm ⁻¹)	Área (%)	Pico (cm ⁻¹)	Área (%)
C=O, libre	1725	18,7	1725	20,1	1725	18,5
C=O, asociado, amorfo	1708	8,6	1709	11,6	1710	8,1
C=O, asociado, láminas β	1682	53,9	1682	50,1	1682	61,2
C=O, asociado, giros β	1658	3,0	1658	6,4	1657	2,1
C=O, asociado, hélices α	1649	6,8	1643	6,8	1642	7,1
C=O, ovillos	1630	8,9	1627	4,9	1627	2,9

La región de vibración carbonilo, C=O (1600-1730 cm⁻¹), es conocida por ser sensible a la conformación de las macromoléculas y su grado de inter-asociación por puentes de hidrógeno. Es por ello que se ha desarrollado un análisis particular de esta banda descomponiéndola en seis absorciones diferenciadas basadas en los hombros de la señal original, así como en los picos de la segunda derivada de la misma (Figuras 9f-g). Los resultados de esta deconvolución se muestran en la Tabla 3. Tal y como puede concluirse al analizar los datos de la posición de los picos, éstas se mantienen, prácticamente invariables en todas las muestras indicando la presencia de las distintas especies de carbonilo en los copolímeros analizados. El análisis de las áreas también proporciona datos relevantes. La suma de las áreas correspondientes a carbonilos libres y a carbonilos en ovillos parece disminuir progresivamente al aumentar la proporción de EG, de 28% para el bloque (HDI-MDEA), 25% para el {[HDI-EG]₂-az-(HDI-MDEA)₃} y 21% para el {[HDI-EG]₄-az-(HDI-MDEA)₁}. También es significativa la gran área que presenta este último PU de la banda asociada a carbonilos en láminas β, del 61% frente al 54 y 51% para el (HDI-MDEA) y el {[HDI-EG]₂-az-(HDI-MDEA)₃}, respectivamente. Esto, nuevamente está en línea con los resultados de DSC, indicando que los segmentos [HDI-EG] proporcionan cristalinidad y ordenamiento macromolecular derivada de estructuras cristalinas tipo láminas β, las cuales se ven progresivamente alteradas con la presencia de MDEA, según lo descrito en el apartado de caracterización térmica.

3.5 Solubilidad y propiedades liotrópicas.

La protonación de la amina terciaria de los segmentos flexibles (HDI-MDEA) en medios ligeramente ácidos da lugar a la solubilización de los copolímeros con una relación EG/MDEA < 3/2 (Figura 10). Estos copolímeros admiten una mayor proporción de segmentos no ionizables [HDI-EG], en comparación con los copolímeros {[HDI-BD]_y-az-(HDI-MDEA)_x}, reportados con anterioridad [12]. Esto puede deberse a la mayor proporción de metilenos, -CH₂-, hidrofóbicos en el caso del BD en comparación con el EG, y también a lo discutido en los apartados anteriores respecto a la mayor probabilidad de interacción de los segmentos [HDI-BD] con (HDI-MDEA) (amorfos y solubles) en comparación con segmentos [HDI-EG].

El comportamiento del homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros {[HDI-EG]_y-az-(HDI-MDEA)_x} en medio acuoso en presencia de sales ha sido estudiado con anterioridad por nosotros y ha sido reportado recientemente [13]. Su interacción frente a aniones monovalentes responde a una serie inversa de Hofmeister. Para una revisión exhaustiva de la fenomenología liotrópica o de Hofmeister en macromoléculas se remite a una reciente revisión [29] y sus respectivas referencias. Así, los segmentos flexibles (HDI-MDEA) cuaternizados tienden a interactuar con aniones voluminosos, de baja densidad de carga, apantallando su carga mediante la formación de pares iónicos poco hidratados, disminuyendo su solubilidad y favoreciendo su precipitación.

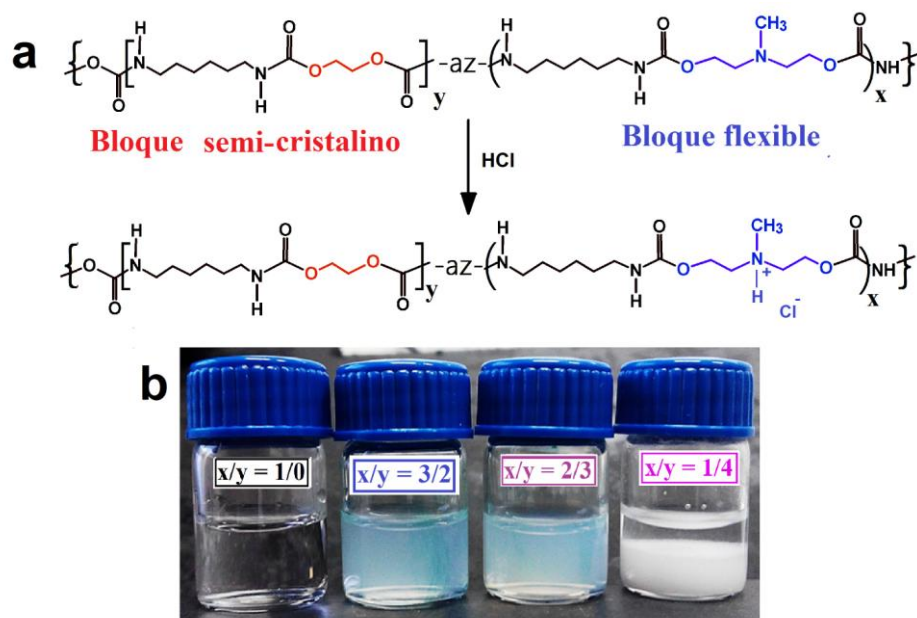


Figura 10. a) Cuaternización de los segmentos flexibles (HDI-MDEA) en medio ácido (adición de HCl) y b) Disoluciones acuosas en medio ácido del homopolímero (HDI-MDEA) y de los copolímeros $\{[HDI-EG]_y-az-(HDI-MDEA)_x\}$ con $x/y = 1/0, 3/2, 2/3, 1/4$.

De esta manera ha sido observado que el anión perclorato, ClO_3^- también tiende a precipitar los copolímeros, fenómeno que ha sido empleado para tratar de fabricar fibras mediante hilado por coagulación, tal y como se muestra en la Figura 11a. La Figura 11b muestra una imagen de microscopía óptica polarizada de una fibra obtenida mediante coagulación con $KClO_3$. Puede observarse una alta birrefringencia, seguramente proveniente de un exceso de cristales remanentes de $KClO_3$ embebidos en la fibra del poliuretano. La Figura 11c muestra una micrografía de una fibra obtenida mediante coagulación en un baño alcalino (NaOH). El mecanismo de coagulación en este caso es diferente al liotrópico y se debe únicamente a la neutralización de la carga del polímero y, por lo tanto, a la disminución de su solvatación y fuerzas repulsivas entre sus macromoléculas. El mecanismo da lugar a la descuaternización de los segmentos (HDI-MDEA) y a la formación estequiométrica de NaCl. Mediante este método las fibras no resultan tan birrefringentes, posiblemente debido a la neutralización del polímero y por lo tanto a una desfavorecida inclusión de exceso de NaOH (o NaCl resultante) en su seno al no existir ya la posibilidad de interacciones iónicas directamente con las

macromoléculas.

Desafortunadamente estas fibras carecían de la adecuada estabilidad mecánica como para ser pinzadas o manipuladas, y analizadas mecánicamente. La razón de esto no está clara, y teniendo en cuenta la diversidad de factores que afectan e influyen las propiedades mecánicas de materiales hilados, inclusive las sedas [30-32], sería infructuoso atribuir su fragilidad arbitrariamente a una u otra razón. Se puede hipotetizar que, tal vez, la masa de los copolímeros no sea suficientemente adecuada, pero puede que ello no sea una razón suficiente para explicar las pobres propiedades mecánicas observadas. Otra razón podría relacionarse con la disposición de las macromoléculas de los copolímeros en la disolución acuosa y una inefectiva asociación entre ellas a la hora de la coagulación. Factores como la temperatura, el régimen hidrodinámico (i.e. laminar o turbulento), viscosidad o densidad son determinantes en los efectos de favorecer un apropiado ensamblaje macromolecular para la formación satisfactoria de fibras poliméricas. Por todo ello, este trabajo puede considerarse únicamente como preliminar y demostrativo de la potencialidad de la fenomenología liotrópica para la

formación de fibras, de manera análoga a las sedas naturales[33].

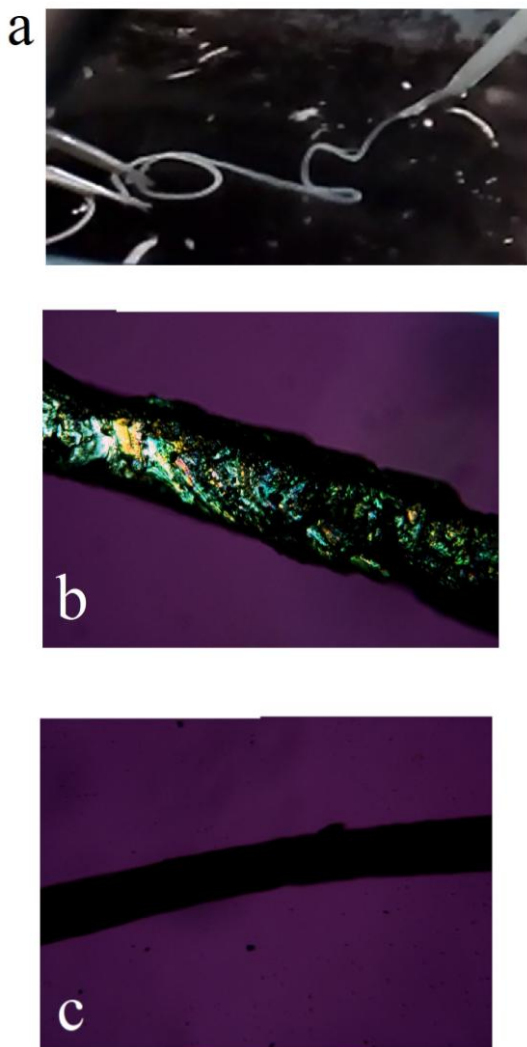


Figura 11. Fibras obtenidas mediante hilado por coagulación de una mezcla de copolímeros $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-(HDI-MDEA)}_x\}$ con $x/y = 2/3$ y $3/2$. a) Formación de fibra mediante fenomenología liotrópica en un baño con KClO_3 . b) Microscopía óptica polarizada de una fibra obtenida en a) en la que se aprecia la birrefringencia de los cristales de KClO_3 embebidos en la fibra. c) Microscopía óptica polarizada de una fibra obtenida mediante coagulación por neutralización con NaOH .

4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado y caracterizado por primera vez

copolímeros alternantes acuosolubles de uretano descriptibles por una familia del tipo $\{[\text{HDI-EG}]_y\text{-az-(HDI-MDEA)}_x\}$. Por medio de la caracterización térmica, ha podido determinarse que el grado de inclusión de los segmentos (HDI-MDEA) entre los cristales [HDI-EG] resulta menor que entre los cristales [HDI-BD], reportados con anterioridad. El análisis de los espectros de infrarrojo determina la presencia de bandas comunes a otros poliuretanos, caracterizadas en este caso por la predominancia de la banda centrada en 1680 cm^{-1} , atribuible a estructuras altamente empaquetadas tales como láminas β . También mediante infrarrojo se ha determinado que el ratio entre MDEA y EG resulta en ligeras diferencias espectrales que pueden ser correlacionadas con los cambios morfológicos observados por DSC. Con una relación EG/MDEA $< 3/2$ estos copolímeros pueden solubilizarse en medios ácidos y procesarse en fibras mediante coagulación en base a su neutralización en medio alcalino o mediante la fenomenología liotrópica propiciada por la precipitación salina inducida por aniones de baja densidad de carga.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal del grupo de Polímeros Multifásicos Avanzados de la Facultad de Químicas y al personal del Grupo ‘Materiales+Tecnologías’ (GMT) de la Escuela de Ingeniería de Guipúzcoa, ambos de la UPV/EHU, por facilitarnos la consecución de esta investigación mediante la generosa cesión de instalaciones y algunos de los reactivos utilizados. Asimismo, se agradece el apoyo del Gobierno Vasco a través del Proyecto IT1309-19. Los autores también agradecen el apoyo del sincrotrón ALBA, en la realización de los experimentos de rayos X en la línea BL11-NCD-SWEET (Número de Propuesta 2018022683). R.A.P-C. agradece el soporte PIFI de la Academia de Ciencias China para investigadores postdoctorales (2019PE0004).

6. REFERENCIAS

- [1]. Simmons AH, Michael CA, Jelinski LW. *Science* 1996; 271: 84-87.
- [2]. Vollrath F. *Invest. Cien.* 1992; 188: 52-59.
- [3]. Elices M, Pérez-Rigueiro JP, Plaza GR, Guinea GV. *Invest. Cienc.* 2011; 419: 28-35.
- [4]. Pérez-Rigueiro J, Elices M, Antón J, Guinea GV. *Anal. Mecan. Fract.* 2003; 20: 421-425.
- [5]. Fernández CE, Bermúdez M, Muñoz-Guerra S, León S, Versteegen RM, Meijer EW. *Macromolecules* 2010; 43: 4161-4171.
- [6]. Fernández-d'Arlas B, Eceiza A. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2015; 54: 739-746.
- [7]. Fernández-d'Arlas B, González I, Eceiza A. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2015; 35 (1): 39-48
- [8]. Cannepin A, Chametier G, Parisot A. *J. Polym. Sci. A2: Polym. Phys.* 1952; 8(1): 35-49.
- [9]. O'Brien JP, Fahnestock SR, Termonia Y, Gardner KCH. *Adv. Mat.* 1998, 10(15). 1185-1195.
- [10]. Pérez-Rodríguez, CA; Ferrás-Santisteban, E; Pérez-Pérez, M; Fernández-Saantín, JM. *Rev. Cuban. Quím.*, 2014; 26: 166-180.
- [11]. Fernández-d'Arlas B, Ramos JA, Saralegi A, Corcuera M, Mondragon I, Eceiza A. *Macromolecules* 2012; 45: 3436-3443.
- [12]. Fernández-d'Arlas B, Corcuera MA, Eceiza A. *Avanc. Quím.* 2014; 9(3): 115-123.
- [13]. Fernández-d'Arlas B, Müller A. *Rev. Iberoam. Polím.* 2017; 18(1): 9-20.
- [14]. Knight DP, Vollrath F. *Naturwissenschaften* 2001; 88: 179-182.
- [15]. Müller, A. J.; Michell, R. M.; Pérez, R. A.; Lorenzo, A. T. *European Polymer Journal*, 2015, 65, 132-154.
- [16]. Fernández-d'Arlas B, Eceiza A. *Afinidad*, 2015; 572:262-268.
- [17]. Areizaga J, Cortázar M, Elorza JM, Iruin JJ. 'Cap. 4: Copolímerización'. En: 'Polímeros', Ed. Síntesis, S.A., (Madrid, España). 2002, p. 141.
- [18]. Kamal MR, Sourour S. *Polym. Eng. Sci.* 1973; 13: 59.
- [19]. Sánchez IC, Eby RK. *Macromolecules*, 1977; 8: 638-641.
- [20]. Martínez-Salazar J, Sánchez-Cuesta M, Balta-Calleja FJ. *Coll. Polym. Sci.*, 1987; 265: 239-245.
- [21]. Kajiyama T, MacNight WJ. *Polym. J.* 1970; 1(5): 548-554.
- [22]. Van Krevelen DW, Nijenhuis K. *Properties of Polymers*. Ed. Elsevier. Amsterdam, 2009.
- [23]. La estructura corresponde a: $2x(-O-)+2x(-CO-NH-)+8x(-CH_2-)$ y da lugar a: $\Delta H_{m0} = 2x(1 \text{ KJ/mol})+2x(2 \text{ KJ/mol})+8x(4 \text{ KJ/mol}) = 38 \text{ KJ/mol} = 9,1 \text{ Kcal/mol}$ o 165 J/g.
- [24]. Fernández-d'Arlas B, Müller AJ. *Rev. Plást. Modern.* 2016; 112(718): 23-28.
- [25]. Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, (NY, EE.UU), Cornell University Press. 1953.
- [26]. Fernández-d'Arlas B, Maiz J, Pérez-Arpad R, Müller AJ. *Polym. Crystall.* 2021; 4(1): 1-12.
- [27]. Saito Y, Nansai S, Kinoshita S. *Polym. J.* 1972; 3(2):113-121.
- [28]. Barbeau PH, Gerard JF, Magny B, Pascault JP. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. B.*, 2000; 38: 2750-2768.
- [29]. Fernández-d'Arlas B, *An. Quím.*, 2016, 112(2): 79-94.
- [30]. Plaza, G. R., Corsini, P., Pérez-Rigueiro, J., Elices, M., Marsano, E., Guinea, G. V. *An. Mec. Fract.*, 2007, 1: 315-320.
- [31]. An B., Jenkins J. E., Sampath S., Holland G. P., Hinman M., Yarger J. L., Lewis R. *Biomacromolecules* 2012, 13: 3938-3948.
- [32]. Vollrath F., Porter D., Holland C. *Soft Matter*, 2011, 7: 9595-9600.
- [33]. Knight, D. P., Vollrath, F. *Naturwissenschaften* 2001, 88: 179-182.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



Borja Fernández-d'Arlas Bidegain. Doctor por la Universidad del País Vasco (2010), Licenciado en Ciencias Químicas-Ciencia Macromolecular (2005). Su área de investigación es el desarrollo de nuevos materiales basados en polímeros sintéticos y naturales. También en bio-composites conductores con partículas de grafeno o nanotubos de carbono. Ha trabajado en laboratorios de Noruega (NTNU, 2004-2005), Irlanda (TCD, 2009), Pensilvania (PennState, EE.UU, 2012) y Argentina (INTEMA, 2014). Ha publicado más de 55 artículos, tanto en inglés como en español, 1 capítulo de libro y 3 patentes. En España ha trabajado en la Universidad del País Vasco (UPV/EHU), la Universidad Pública de Navarra (UPNA), el centro de Investigación CIC-NanoGUNE y actualmente en la empresa Evolgene Genomics S.L (San Sebastián, España), desarrollando biotintas conductoras, entre otros. <https://orcid.org/0000-0001-5209-5089>



Ricardo Arpad Pérez Camargo is a Materials Engineer with an M.Sc. also in Materials Engineering (from Simón Bolívar University (USB) in Caracas, Venezuela), and a PhD. in Applied Chemistry and Polymers Materials at the University of the Basque Country (UPV-EHU) in San Sebastián, Spain. In 2019, he won the President's International Fellowship Initiative (PIFI) to perform his post-doctoral research, for two years, at the Chinese Academy of Science (ICCAS) in Beijing, China. Then, from 2021 to today, he continues his research, supported by the China Postdoctoral Science Foundation and the National Natural Science Foundation of China (NSFC). His research deals with the structure, morphology, and crystallization kinetics of homopolymers (linear and cyclic), random copolymers, nanocomposites, and blends, leading to more than 35 published articles in Q1 journals. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4500-530X>.



JORDANA K PALACIOS GUTIÉRREZ. Doctora en Química Aplicada y Materiales Poliméricos por la Universidad del País Vasco UPV/EHU, España. Máster en Ingeniería Mecánica aplicado a polímeros e Ingeniero de Materiales Opción Polímeros de la Universidad Simón Bolívar, Venezuela. Experiencia como profesional asociado a la investigación en el Laboratorio de Polímeros del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y en POLYMAT-UPV/EHU, durante la realización de la tesis doctoral. Proyecto de investigación postdoctoral de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), Francia. Actualmente Investigadora del Área de Materiales Plásticos del Centro Tecnológico de Miranda de Ebro, España. Líneas de investigación en mezclas de materiales poliméricos, biodegradables, biobasados y sostenibles, así como en materiales compuestos termoplásticos y reciclados. Análisis de la relación estructura – procesos – propiedades. [ORCID: 0000-0003-0763-2812](https://orcid.org/0000-0003-0763-2812).



Alejandro J. Müller . Prof. A.J. Müller holds an IKERBASQUE (Basque Foundation for Science) Research Professorship at POLYMAT and the Department of Polymers and Advanced Materials: Physics, Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU in Donostia-San Sebastián, Spain. He is an Editor for POLYMER (Elsevier), IF (2020): 4.430 (Q1), in the joint areas of Polymer Physics and Physical Chemistry. He is a Corresponding Member of the “Academia Nacional de la Ingeniería y del Hábitat de Venezuela (ANIH)”. In 2021 he was elected as corresponding member of the “Academia de Ciencias de America Latina (ACAL). He has co-authored more than 500 publications and achieved an h index of 70 and 16000+ citations to his publications. He has won several awards including the international "Paul J.

Flory Polymer Research Prize." (2011). [ORCID: 0000-0001-7009-7715](https://orcid.org/0000-0001-7009-7715).

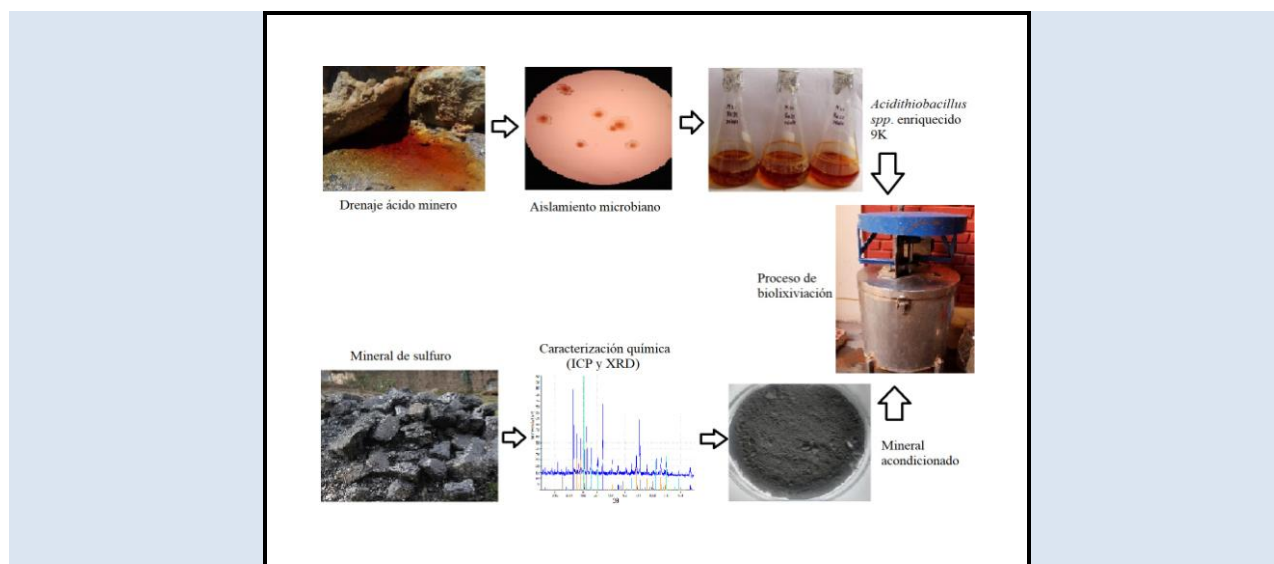
BIOLIXIVIACIÓN DE UN MINERAL DE SULFURO-CU, ZN POR *Acidithiobacillus sp.*, AISLADO DE DRENAJES ÁCIDOS MINEROS, LA LIBERTAD (PERÚ)Claudio Quiñones^{1*}, Rocío Bejarano¹, Juan Vega³, Juan Rodríguez², Heber Robles¹

1: Laboratorio de Biotecnología, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II, Trujillo 13011, Perú

2: Laboratorio de Citometría, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II, Trujillo 13011, Perú

3: Laboratorio de Procesamiento de minerales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II, Trujillo 13011, Perú

* e-mail: claudioqc24@gmail.com

**RESUMEN**

Los drenajes ácidos mineros (DAM) son una fuente potencial para el aislamiento de microorganismos con capacidades de lixiviar menas sulfuradas; por ello, su aprovechamiento de estos efluentes permite optar tecnologías sostenibles y mejorar la recuperación de metales de valor comercial. La presente investigación tuvo como objetivo biolixiviar una mena sulfurada por *Acidithiobacillus sp.*, aislado de un DAM de La Libertad (Perú). Se enriqueció muestras de DAM en 100 ml de medio 9K a pH 2.5 a 23 ± 2 °C por 14 días y se aisló un cultivo puro microbiano en medio 9K-agarosa. Se caracterizó por tinción de Gram y su fisiología empleando medios inorgánicos (azufre elemental, ion ferroso y tiosulfato de sodio), obteniendo características típicas de *Acidithiobacillus sp.* Se determinó su tasa de oxidación del ion ferroso a diferentes pH (1.5, 2.5 y 3.5) y su capacidad de biolixiviación de una mena sulfurada, obtenida del distrito de Sayapullo - Perú, durante 25 días a 400 rpm con pH 2.5. Los resultados mostraron una mayor tasa de oxidación de ion ferroso del 50.13 ± 5.4 mg/L.h a pH 2.5 y presentó una mayor recuperación de cobre (Cu), zinc (Zn) y oro (Au) con el 52, 54 y 30 %, respectivamente, con una disolución de hierro del 31%. Por lo tanto, se demuestra que *Acidithiobacillus sp.* obtenida de DAM de La Libertad (Perú), puede ser usado como alternativa de recuperación de metales de valor comercial mediante biolixiviación de menas sulfuradas.

Palabras-chave: Biotecnología, Biolixiviación, Biominería, Biohidrometalurgia

BIOLEACHING OF A SULFIDE-Cu, Zn MINERAL BY *Acidithiobacillus sp.*, ISOLATED FROM ACID MINING DRAINAGE, LA LIBERTAD (PERU)**ABSTRACT**

Acid mine drainage (AMD) is a potential source for the isolation of microorganisms with the ability to leach sulfur ore; for this reason, its use of these effluents allows the choice of sustainable technologies and improves the recovery of metals of commercial value. The objective of this research was to bioleach a sulfur ore by *Acidithiobacillus sp.*, isolated from an AMD of La Libertad (Peru). AMD samples were enriched in 100 ml of 9K medium at pH 2.5 at 23 ± 2 °C for 14 days and a pure microbial culture was isolated in 9K-agarose medium. It was characterized by Gram stain and its physiology using inorganic media (elemental sulfur, ferrous ion and sodium thiosulfate), obtaining typical characteristics of *Acidithiobacillus sp.* Its ferrous ion oxidation rate was determined at different pHs (1.5, 2.5 and 3.5) and its bioleaching capacity of a sulfur ore, obtained from the Sayapullo district - Peru, for 25 days at 400 rpm with pH 2.5. The results showed a higher ferrous ion oxidation rate of 50.13 ± 5.4 mg/L.h at pH 2.5 and presented a higher recovery of copper (Cu), zinc (Zn) and gold (Au) with 52, 54 and 30%, respectively, with a solution iron 31%. Therefore, it is shown that *Acidithiobacillus sp.* obtained from AMD of La Libertad (Peru), it can be used as an alternative to recover metals of commercial value by bioleaching sulfur ore.

Keywords: *Biotechnology, Bioleaching, Biomining, Biohydrometallurgy*

1. INTRODUCTION

La biolixiviación es un método simple y sostenible con el medio ambiente para la recuperación de metales a partir de minerales, desechos metálicos o suelos contaminados mediante la actividad de los microorganismos, permitiendo el ahorro de energía no renovable consumida, bajo costo y apropiado para los minerales complejos y de baja ley [1]. La biolixiviación se produce por microorganismos mediante la oxidación del ion ferroso (Fe^{2+}) a férrico (Fe^{3+}) y reducción del azufre (S_8 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y H_2S o polisulfuros) a ácido sulfúrico (H_2SO_4); el férrico y los protones resultantes del ácido sulfúrico solubilizan los metales de las menas, minerales o desechos sólidos [1].

Se han encontrado diferentes bacterias acidófilas oxidantes de hierro y azufre por su potencial biolixiviación, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* y *Acidithiobacillus thiooxidans*; sin embargo, el bioproceso basado en *Acidithiobacillus ferrooxidans* es el más empleado y se ha desarrollado en diversos entornos experimentales, como lixiviación en tanque agitado, lixiviación en pilas y depósitos de residuos, debido a su capacidad metabólica para utilizar varios iones como fuente de energía [3]. *Acidithiobacillus ferrooxidans* es una bacteria quimiolitotrófica que obtiene su energía de la oxidación de iones ferrosos y compuestos de azufre reducido; y como fuente de carbono el dióxido de carbono (CO_2); se distribuye ampliamente en entornos naturales, que incluye el suelo, agua de mar, agua dulce, cenizas volcánicas y principalmente en drenajes ácidos mineros (DAM) [2].

Los DAM son el resultado de la oxidación química y biológica de minerales sulfurados de estanques de relaves y botaderos de roca estéril, comúnmente producto de las actividades mineras, y se caracteriza por un pH bajo y alta concentración de sulfato y metales disueltos [3]. En el Perú, existe una expansión de la extracción de minerales por las mineras y se estima que cada año liberan 13 mil millones de m^3 de drenajes ácidos al medio ambiente; sin embargo, esto trae consigo conflictos

ambientales [4]. Por ello, el aprovechamiento de estos DAM ricos en bacterias acidófilas, impulsa su importancia para su uso en los procesos de biolixiviación de minerales, como alternativa para reemplazar la lixiviación tradicional por mercurio y cianuración [5]. Existen investigaciones previas en el norte del Perú, como Farfán et al. [6] que investigaron la extracción de cobre a partir de minerales de bornita y calcopirita de relaves mediante biolixiviación por un consorcio bacteriano obtenidos de DAM; así mismo, Pairazamán-Quiroz et al. [7] aislaron *Sulfobacillus sp.* y *Acidithiobacillus ferrooxidans* a partir de DAM, con resistencia extrema al cobre y con posibles aplicaciones de biolixiviación.

Así mismo, en La Libertad (Perú) se caracteriza por su amplia actividad minera y se ha encontrado minerales con alto grado de refractariedad debido a su elevado contenido de arsenopirita y pirita, que limitan la extracción de metales mediante procesos convencionales [8]. Por lo tanto, la investigación de nuevos microorganismos con potencial capacidad de biolixiviación, a partir de una diversidad cultivable, es una ruta alternativa para el avance de la biotecnología en la minería de nuestra región [9]. En el presente trabajo se recolectó muestras de DAM de la región de La Libertad ubicada en el norte del Perú, para aislar y caracterizar cultivos microbianos de *Acidithiobacillus sp.*, posteriormente se trató por biolixiviación una mena sulfurada obtenida de fuentes mineras de Sayapullo - La Libertad (Perú), para la recuperación de metales de valor comercial y aportar una alternativa de procesar estas menas sulfuradas de Cu-Zn.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Recolección de drenaje ácido minero

Se recolectaron muestras de DAM de un solo lugar ubicada en el distrito de Lucma, La Libertad, Perú ($7^{\circ}36'25,6''\text{S}$ $78^{\circ}40'28,6''\text{W}$) (ver Figura 1). Se llenó un frasco de vidrio estéril de 1 litro con muestras de DAM, se registró in situ la temperatura y pH con un equipo multiparámetro C5010 y se mantuvo a 4°C hasta su procesamiento [10].



Figura 1. Localización del sitio de muestreo del drenaje ácido minero en el distrito de Lucma, La Libertad-Perú.

2.2 Aislamiento bacteriano

Se inoculó 25 ml de DAM en 100 ml de medio de 9K: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (3.0 g/l), K_2HPO_4 (0.5 g/l), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.5 g/l), KCl (0.1 g/l), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0.01 g/l) y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (44.22 g/l), esterilizado por filtración (0.22 μm de tamaño de poro) y se ajustó el pH con ácido sulfúrico a 2.5. Se incubó a 23 ± 2 °C con agitación rotatoria a 120 rpm por 14 días. Posteriormente, se sembró por dilución en serie 10^{-2} en placas de petri con medio sólido de 9K más 1.5 % de agarosa, se incubó a 25 °C durante 14 días. Las colonias características se purificaron en 5 ml de medio 9K y se preservó a temperatura ambiente [11].

2.3 Caracterización morfológica y fisiológica de *Acidithiobacillus sp*

Se realizó una tinción de Gram mediante el método de Hooker y su morfología se estudió con un microscopio óptico (Olympus, CX-31) [10]. A partir del cultivo puro aislado, se caracterizó su fisiología empleando diferentes medios estrictamente inorgánicos, como única fuente de energía 44.2 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 10 g/L de azufre elemental en

polvo (S^0), 10 g/L de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) y 10 g/L de tiosulfato de sodio suplementado con 0.1% de glucosa, en un medio sal mineral estéril de 9K [12].

2.4 Cinética de biooxidación de hierro

Se determinó la tasa de oxidación de Fe^{2+} de *Acidithiobacillus sp.* en diferentes niveles de pH (1.5, 2.5 y 3.5); se inoculó el 10% del cultivo microbiano de 7 días de crecimiento en un medio de cultivo de 300 ml de sal mineral 9K con 8.14 ± 0.25 de Fe^{2+} g/L. Se incubó a 23 ± 1 °C a 130 rpm durante 168 h. Se monitoreó el pH y la concentración Fe^{2+} cada 24 h [13].

2.5 Recolección y acondicionamiento del mineral

Se recolectaron 70 kg de mineral de una zona minera del distrito de Sayapullo, La Libertad – Perú ($7^\circ 35' 41.1''\text{S}$ $78^\circ 28' 09.4''\text{W}$) (ver Figura 2). El mineral se sometió un proceso de chancado, se molió y tamizó a una malla de 200 hasta un tamaño de partícula de 74 μm [14].



Figura 2. Sitio de muestreo del mineral en el distrito de Sayapullo, Perú

2.6 Caracterización del mineral por difractómetro de rayos X (DRX)

El difractograma se obtuvo mediante análisis de difracción de rayos X del mineral que fueron sometidos a un difractor Rigaku Miniflex 600 (EE. UU.) con radiación de cobre a voltaje de 30 KV a una corriente de 20 mA y una longitud de onda (λ) de 0.15 nm [15].

2.7 Biolixiviación de la mena sulfurada

Se inocularon 10 litros del cultivo de *Acidithiobacillus sp.* de 14 días de crecimiento a pH 1.5 con una densidad de pulpa de 1.5% de mineral en un biorreactor de acero de 30 litros. Se incubó a 23 ± 2 °C por 25 días en condiciones de agitación a 400 rpm. El grupo de control en condiciones similares sin inóculo bacteriano se procesó en paralelo [16]. Las soluciones y residuos sólidos fueron analizados mediante ICP-OES para Cu, Zn, Fe, As y Pb.

2.8 Ensayo de cianuración

Se realizó el ensayo BRT (Bottle Roll Testing) para evaluar la recuperación de oro mediante cianuración [8]. Se procesó 250 g del mineral biolixiviado en una botella de 3.8 litros con 0.5 litros de agua y 5.0 g/l NaCN, a un pH controlado entre 10.5-11.0 mediante la adición de CaO, sobre en un equipo de rodillos a 40 rpm por 48 h a temperatura ambiente (20 ± 2 °C). Al finalizar, se separaron los residuos sólidos cianurados por filtración y se secaron para el análisis de oro.

2.9 Métodos analíticos

Se determinó la concentración de oro (Au) a través del método fire assay por gravimetría descrito por Echeverry-Vargas [17]. A su vez, el análisis multielemental Cu, Pb, Zn, Fe y As se realizó mediante espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, Prodigy, USA) (18). El pH se determinó mediante un equipo multiparámetro (Consort, C5010). Se determinó la concentración de Fe^{2+} mediante el método modificado por titulación con permanganato de potasio (KMnO_4) [19], a través de la siguiente ecuación (1):

$$\text{Fe}^{2+} \text{ (g/L)} = ((V_{\text{KMnO}_4} \times N_{\text{KMnO}_4}) / V_{\text{muestra}}) \times 55.84 \quad (1)$$

; donde V_{KMnO_4} es el volumen de titulación; N_{KMnO_4} , normalidad de KMnO_4 y 55.84 g de Fe^{2+} /mol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

2.10 Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó utilizando el software Minitab 18 para determinar la varianza de los datos para un intervalo de confianza del 95% [20].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los DAM obtenidos presentaron un pH de 2.5 debido a la presencia de sulfatos como ion predominante asociado a depósitos de azufre, pirita o de otros elementos metálicos; del mismo modo, se observó una coloración rojiza que constituye la oxidación del hierro en su estado férrico [21]. Estos ambientes generalmente están asociados con

bacterias implicadas en los procesos de biolixiviación [22]. La cepa aislada (ver Figura 3), se estudiaron sus principales características morfológicas y fisiológicas como la oxidación del azufre elemental y tiosulfato, evidenciándose por la caída de pH hasta 1 (Datos no mostrados); esta acidez es debido a la oxidación disimilatoria de los compuestos de azufre reducidos que se convierten en ácido sulfúrico en condiciones acuosas [23]. Además, la oxidación de tiosulfato en presencia de glucosa (0.1%) resultó positiva por la disminución del pH y crecimiento celular (Datos no mostrados), esto muestra la capacidad de algunas especies de *Acidithiobacillus* en resistir compuestos orgánicos, siempre y cuando la glucosa se encuentra por debajo a la concentración del sustrato de iones de azufre en el medio de cultivo [24].

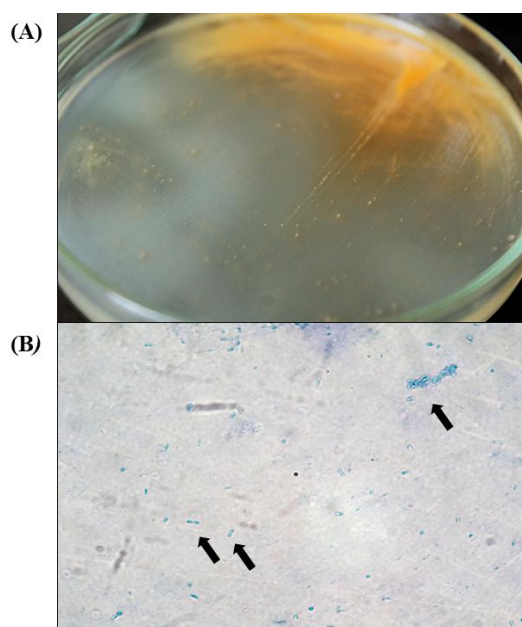
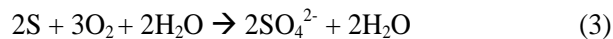
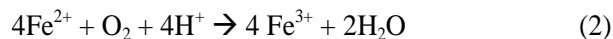


Figura 3. Características morfológicas del *Acidithiobacillus sp.* (A) Fotografía de las colonias en placa con medio 9K-agarosa después de 14 días de incubación; (B) Micrografía (1000 X) de la cepa aislada cultivada aeróbicamente en medio líquido 9K a observación en fresco con azul de metileno 0.1%.

A su vez, se observa la oxidación del ion Fe^{2+} a Fe^{3+} en condiciones aeróbicas y ácidas, el crecimiento bacteriano se evidencia en la disminución de la concentración del ion ferroso y el cambio a color ladrillo del medio de cultivo [25]. Por consiguiente, los productos observados mediante las reacciones de oxidación del ion ferroso y los compuestos de azufre reducidos, son típicos del género de

Acidithiobacillus obtenida en este estudio (ver Ecuación 2-4) [26]:



En la Figura 4, se muestra la tasa de oxidación del Fe^{2+} en medio 9K, con 49, 50 y 45 mg/L.h para un pH 1.5, 2.5 y 3.5, respectivamente; no obstante, no se presentaron diferencias significativas ($p > 0.05$) entre los pH. Estos resultados se asemejan a los encontrados por Zabihollahpoor & Hejazi [27] que obtuvieron tasas de oxidación de Fe^{2+} entre 20 – 180 mg/L.h por *Acidithiobacillus ferrooxidans* PTCC 1646 entre pH 1.2-2, además demuestran que los cambios de cinética de oxidación también es debido a las variaciones de la concentración de hierro inicial, velocidad de agitación y la relación de volumen líquido del matraz. Así mismo, se observó una precipitación significativa de jarosita en los medios con pH inicial de 2.5 y 3.5 con un cambio de color ladrillo después de 168 h en todos los experimentos; mientras que, el control (sin inóculo) no presentó cambio de color ni variación de la concentración del ion ferroso.

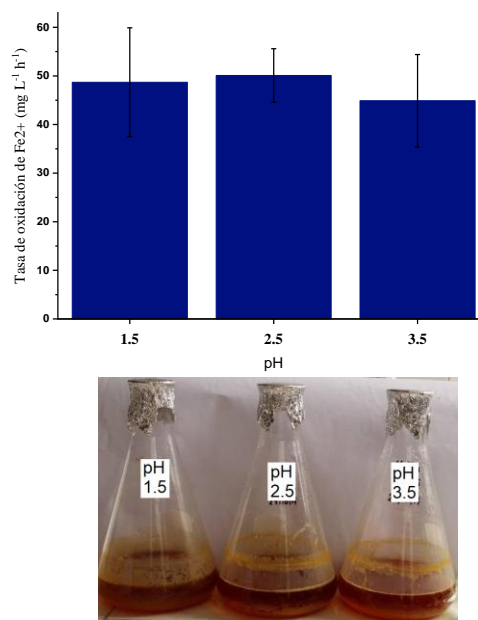


Figura 4. Efecto del pH (1.5, 2.5 y 3.5) sobre la tasa de oxidación del Fe^{2+} (g/L.h) por *Acidithiobacillus sp.*

En la Figura 5, se muestra una fase de latencia hasta las 50 h con ligera oxidación del Fe^{2+} en

condiciones de pH a 1.5, 2.5 y 3.5, debido a una variación gradual del pH experimental a un pH metabólicamente estable por *Acidithiobacillus sp.* Se establece que el pH juega un papel importante en la oxidación del Fe^{2+} , según Dominique [28] indica que un pH superior a 2 conduce a la precipitación de hidróxido de hierro (jarosita) en exceso, interfiriendo con la interacción de la superficie celular con el medio, aumentando la viscosidad de la suspensión y haciendo que la transferencia de oxígeno sea menor; del mismo modo, un pH cercano a 1.0 perjudica el metabolismo de los microorganismos. Posteriormente, a partir de las 50 h se observa una tasa constante de oxidación del ion ferroso y finalizando todos los tratamientos a pH final de 1.90 ± 0.03 durante las 168 h con una oxidación máxima del 72.62% a pH inicial de 2.5.

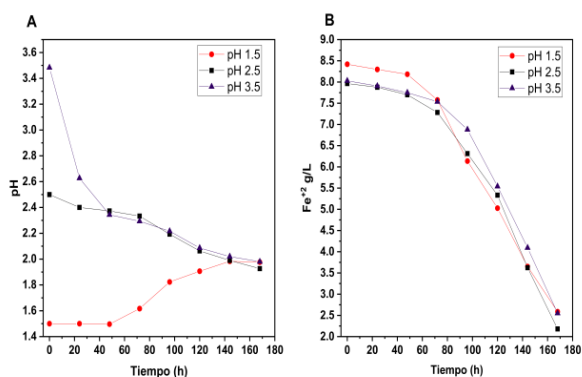


Figura 5. Oxidación de Fe^{2+} a diferentes pH (1.5, 2.5 y 3.5) por *Acidithiobacillus sp.* a 168 h en condiciones ambientales ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

El mineral presentó alto contenido de azufre y hierro del 53 y 28%, respectivamente, que generalmente está asociado por compuestos de pirita (FeS) y arsenopirita (FeAsS), este último se encontró en pequeñas cantidades de arsénico (1.2%). A su vez, se encontró otros metales de interés como cobre (5%), zinc (2.5%) y plomo (5%) que pueden estar asociado a compuestos como esfalerita (Fe, ZnS), calcopirita (CuFeS_2) y sulfuro de plomo (PbS), que generalmente se encuentran en menores proporciones [29]. Según el difractograma de rayos X (ver Figura 6), se corroboró la presencia de pirita alrededor de 29° , 56° y 58.9° , además de enargita alrededor de 28° , 31° , 49° y 52.9° y tennantita en 30° , 35° y 50° [30]; estos dos últimos se considera importantes por ocluir elementos de cobre y arsénico [31]. A su vez, se evidenció la presencia de

esfalerita alrededor de 28° , 34° , 47° y 56° , característico por componer Zinc. Todos esos minerales son considerados en el grupo de minerales de sulfuros. Mientras que, la ley de oro del mineral fue 2.8 g/t, que comúnmente se encuentra en forma de oro envolvente u oro intergranular en los sulfuros metálicos [32].

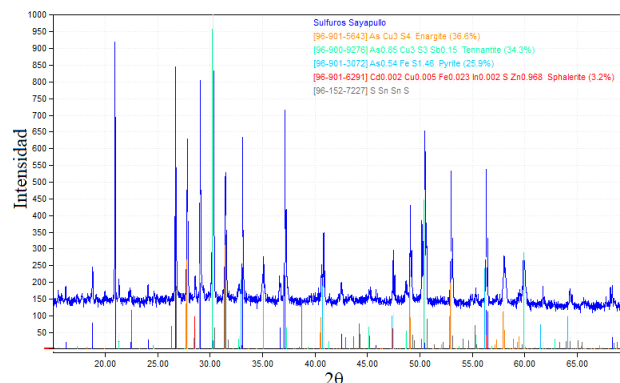


Figura 6. Difractograma de la mena sulfurada obtenida de la zona minera del distrito de Sayapullo, La Libertad – Perú.

En su proceso de biolixiviación del mineral por *Acidithiobacillus sp.* (ver Tabla 1), se obtuvo una recuperación de 52 y 54% de Cu y Zn, respectivamente; estos resultados superan a otros valores obtenidos por Rouchalova et al. [33] que alcanzaron el 37% de Zn y 26.34% de Cu durante 26 días, así mismo Wang et al. [34] alcanzaron un 45% de cobre después de 75 días. A su vez, se obtuvo una disolución de hierro del 31%, que generalmente se le atribuye a la oxidación del mineral, no obstante, se debe prestar atención a que existe un valor óptimo de hierro en la solución dado que su aumento podría tener un impacto negativo e inhibir el crecimiento y actividad microbiana [35]. Mientras que, la recuperación de oro fue el 30% por cianuración después del tratamiento de biolixiviación del mineral, mejorando el proceso de lixiviación y disminuyendo los altos ciclos de cianuración que normalmente se obtienen bajos rendimientos de 15 – 25% [36]. Del mismo modo, nuestros hallazgos se complementan con las investigaciones de Li et al. [37] que obtuvieron una recuperación del 36-78% de oro después de 80 días de biooxidación en pilas a partir de una mena de oro. Así mismo, el proceso de recuperación puede mejorarse complementándose con sucesivas etapas

de tratamiento, como Wang et al. [38] que obtuvieron una recuperación de 83.6-90.3% de oro a partir de una mena de oro concentrado mediante tratamientos sucesivos de *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, *Acidithiobacillus caldus* y *Ferroplasma thermophilum* a 45 °C.

Tabla 1. Porcentaje de disolución de elementos metálicos recuperados durante la biolixiviación del mineral de sulfuro por *Acidithiobacillus sp.*

Elemento	% de disolución	Desviación estándar
Cobre	52.1	21.6
Hierro	31.3	1.8
Zinc	53.2	25.2
Arsénico	0.35	0.2
plomo	6.05	2.6
Oro ^a	30.38	0.3

a: Recuperación mediante cianuración luego del tratamiento por biolixiviación.

4. CONCLUSIONES

Se logró recuperar significativamente el 52, 54 y 30% de cobre, zinc y oro, respectivamente, mediante tratamiento de biolixiviación por un cultivo microbiano *Acidithiobacillus sp.*, aislado de DAM de La Libertad (Perú), así mismo, posee un metabolismo quimiolitotróficamente establecido y una capacidad de oxidación de Fe²⁺ del 50.13 ± 5.4 mg/L.h a pH 2.5. Por lo tanto, *Acidithiobacillus sp.* aislado de DAM, es prometedor para la recuperación de metales de menas sulfuradas de Cu-Zn.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la dirección de la Universidad Nacional de Trujillo por facilitar la gestión y ejecución del proyecto, financiado con recursos de CANON minero PIC8-2013, cod. 180313208 (RCU N° 402-2013-/UNT). Proyecto Consorcios microbianos nativos para la biooxidación de minerales auríferos y tratamiento de efluentes cianurados, La Libertad.

6. REFERENCIAS

- [1]. Srichandan H, Mohapatra RK, Parhi PK, Mishra S. Hydrometallurgy. 2019; 189:105122.
- [2]. Zhan Y, Yang M, Zhang S, Zhao D, Duan J, Wang W. World J Microbiol Biotechnol. 2019; 35(4): 60-72.
- [3]. Mahmoud KK, Leduc LG, Ferroni GD. J Microbiol Methods. 2005; 61(1):33-45.
- [4]. Bebbington A, Williams M. Mt Res Dev. 2008; 28(3-4):190-5.
- [5]. Alfonso P, Anticoi H, Yubero T, Bascompta M, Henao L, Garcia-Valles, Palacions S, Yañez J. Minerals. 2019; 9(6): 345-366.
- [6]. Farfán G, Reyes I, Castillo A., Rodriguez J, Vega J. LACCEI International Multicoference on Entrepreneurship, Innovation and Regional Development-LEIRD. 2021; 9-10(10):1-9.
- [7]. Pairazamán-Quiroz O, Neciosup-Quesñay J, Valdez-Anco Y, Veliz-De La Vega F, Barrios-Cuevas P, Araya-Rozas C, Robles-Castillo H, Esparza-Mantilla M. Rebiol. 2019; 39(1):18-30.
- [8]. Vega J, Angelats L, Rodríguez L, Zavaleta N. LACCEI International Multicoference on Entrepreneurship, Innovation and Regional Development-LEIRD. 2021; 19-23(7):1-10.
- [9]. Sernaque-Aguilar YA, Cornejo-La Torre M, Regard JP, Mialhe EL. Revista Peruana de Biología. 2019; 26(2):275-282.
- [10]. Auld RR, Myre M, Mykytczuk NCS, Leduc LG, Merritt TS. J Microbiol Methods. 2013; 93(2): 108-15.
- [11]. Lashgarian HE, Karkhane M, Marzban A. J Microbiol Biotechnol Food Sci. 2019; 9(3): 585-9.
- [12]. Yang X, Wang S, Liu Y, Zhang Y. Can J Microbiol. 2015; 61 (1): 65-71.
- [13]. Saavedra A, Aguirre P, Gentina JC. Front Microbiol. 2020; 11: 1-9.
- [14]. Furqan MA, Farooq U, Liaquat R, Alghamdi HA, Ahmad B, Qureshi Z, Jamal A, Tauseef I, . Polish J, Kashif S, Ullah I, Ishtiaq M. Environ Stud. 2020; 29(2): 1593-1600.

- [15]. Senthil Kumar R, Rajkumar P. *Infrared Phys Technol.* 2014; 67(2014): 30–41.
- [16]. Sajjad W, Zheng G, Zhang G, Ma X, Xu W, Khan S. *Extremophiles.* 2018; 22(6): 851–63.
- [17]. Rojas-Reyes NR, Echeverry-Vargas L. *Journal DYNA.* 2021; 88(217): 68–74.
- [18]. Martins AS, Junior JBP, de Araújo Gomes A, Carvalho FI, Filho H, Graças F. *Biol Trace Elem Res.* 2020; 194(1): 284–94
- [19]. Song C, Jo CM, Ri HG. *Iran J Biotechnol.* 2020; 18(3): 55–61.
- [20]. Pina PS, Oliveira VA, Cruz FL, Leão VA. *Biochem Eng J.* 2010; 51(3): 194–7.
- [21]. Eyzaguirre P, Castillo DM. *Rev Investig Altoandinas - J High Andean Res.* 2019; 21(1): 49–56.
- [22]. Vardanyan N, Badalyan H, Markosyan L, Vardanyan A, Zhang R, Sand W. *Front Microbiol.* 2020; 1 :1–11.
- [23]. Quatrini R, Johnson DB. *Trends Microbiol.* 2019; 27(3): 282–3.
- [24]. Fang D, Zhou LX. *Water Air Soil Pollut.* 2006; 171(1–4): 81–94.
- [25]. Zhan Y, Yang M, Zhang S, Zhao D, Duan J, Wang W, Wang W, Yan L. *World J Microbiol Biotechnol.* 2019; 35(4): 60-72.
- [26]. Fowler TA, Crundwell FK. *Appl Environ Microbiol.* 1999; 65(12): 5285–92.
- [27]. Zabihollahpoor A, Hejazi P. *Iran J Chem Eng.* 2018; 15(1): 17–34.
- [28]. Dominique R. Bioleaching of sulfide minerals in continuous stirred tanks. In: *Microbial processing of metal sulfides.* 2007. p. 133–50.
- [29]. Suratman S. *Indones Min J.* 2017; 19(3): 153–65.
- [30]. Chen YH, Wang G, Wang MK, Chiang KY, Chen YM, Liu CH, Tsao T. *Geoderma.* 2012; 170: 96–102.
- [31]. Senior GD, Guy PJ, Bruckard WJ. *Int J Miner Process.* 2006; 81(1): 15–26.
- [32]. Wang X, Qin W, Jiao F, Yang C, Cui Y, Li W, Zhang Z, Song H. *Minerals.* 2019; 9(7): 406-422.
- [33]. Rouchalova D, Rouchalova K, Janakova I, Cablik V, Janstova S. *Miner.* 2020;10(11): 1013- 1029.
- [34]. Wang J, Zhu S, Zhang YS, Zhao HB, Hu MH, Yang CR, Qin W, Qiu GZ. *Journal Cent South Univ.* 2014; 21(2): 728–34.
- [35]. Foroutan A, Bazpors Ghaziani S, Abbas Zadeh Haji Abadi M, Shirazian S, Ghadiri M. *Trans Indian Inst Met.* 2021; 74(1): 1-8.
- [36]. Deschênes G. “Advances in the Cyanidation of Gold”. In: *Gold Ore Processing.* Elsevier; 2016. p. 429–45.
- [37]. Li J, Tong L, Xia Y, Yang H, Sand W, Xie H, Lan B, Zhong S, Auwalu A. *Extremophiles.* 2020; 24: 355-364.
- [38]. Wang G, Liu X, Wu Y, Zeng T, Li S, Liu J, Liu Y, Xie S. *Hydrometallurgy.* 2020; 197(11): 105421.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



CLAUDIO QUIÑONES recibió su MsC. en Biotecnología Ambiental y Agroindustrial por la Universidad Nacional de Trujillo en 2020. Él está cursando su Doctorado en Ciencias Ambientales en la Universidad Nacional de Trujillo (Perú). Actualmente, trabaja como docente de la Universidad Privada Antenor Orrego y su línea de investigación enfocado en la obtención de biopolímeros microbianos y biorremediación de compuestos tóxicos.

(ORCID: 0000-0002-9703-974X)



ROCÍO BEJARANO es Biólogo Microbiólogo de la Universidad Nacional de Trujillo en 2018. Actualmente, trabaja en la empresa Agrícola CHAPI SA de Ica (Perú). Especialista en la producción de controladores biológicos enfocado en la aplicación de *Trichoderma* y abonos orgánicos.

(ORCID: 0000-0002-3664-337X)



JUAN VEGA es Doctor en Ciencias e Ingeniería de la Universidad Nacional de Trujillo. Docente en la cátedra de Metalurgia de los metales preciosos, concentración de minerales y Tecnología del carbón en la Universidad Nacional de Trujillo. Jefe de Laboratorio de Procesamiento de Minerales y desarrolla investigación en caracterización de minerales - procesamiento de minerales y tratamiento de residuos.

(ORCID: 0000-0001-8413-8792)



JUAN RODRIGUEZ es Doctor en Ciencias Biológicas, Maestro en Salud Pública y título de Biólogo. Se desempeña como docente en cátedra de Recursos Fitogenéticos y Biología Celular y Molecular en la Universidad Nacional de Trujillo. Es jefe del Laboratorio de Citometría y ha desarrollado diversas investigaciones en Biotecnología Ambiental en la síntesis verde de nanopartículas de plata.

(ORCID: 0000-0002-8166-8859)



HEBER ROBLES es Maestro en Ciencias, mención en Microbiología Industrial y Biotecnología. Título de Biólogo Microbiólogo. Docente Universitario de la Universidad Nacional de Trujillo, Profesor de Postgrado de universidades del Perú. Área de investigación: biotecnología ambiental, biorremediación de desechos domésticos e industriales. Aislamiento y selección de microorganismos para la recuperación de ambientes contaminados y producción de metabolitos microbianos para tecnologías limpias. Miembro del Cuerpo de Bomberos Voluntarios del Perú, especializado en materiales peligrosos, bioseguridad, protección y lucha contra incendios.

(ORCID: 0000-0003-2967-7595)

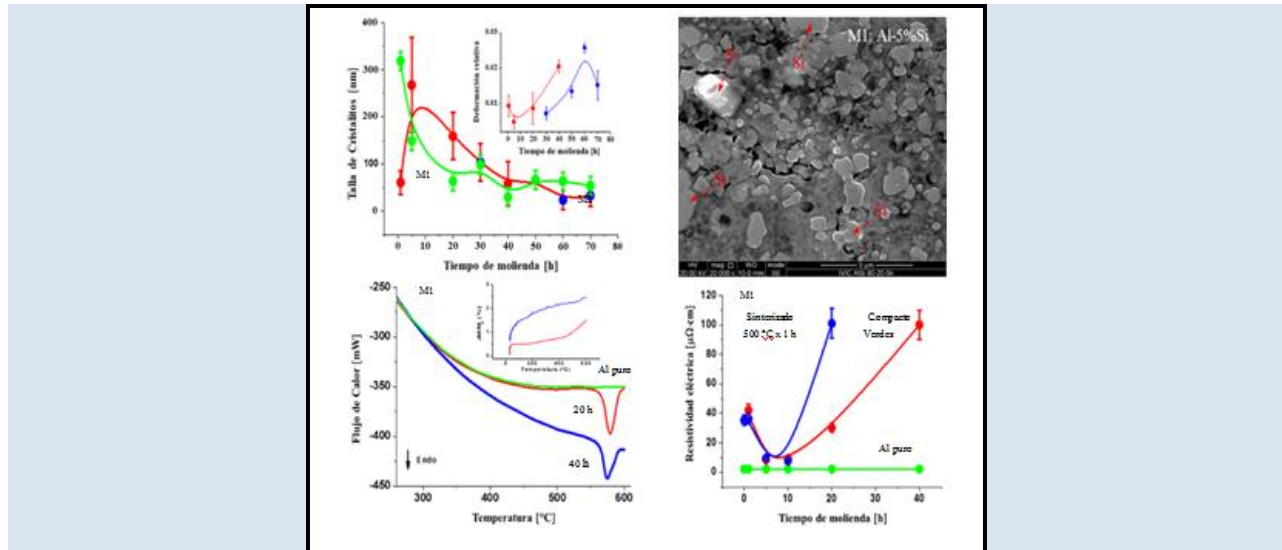
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN Al-20% PESO Si PREPARADAS POR ALEACIÓN MECÁNICA

Luis A. Velásquez M.¹ y Ney J. Luiggi A.²

1: Laboratorio de Física. Departamento de Ciencias. Núcleo de Nueva Esparta. Universidad de Oriente. Nueva Esparta. Venezuela

2: Grupo Física de Metales-Departamento de Física. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela.

* e-mail: lvelasquez1762@gmail.com; nluiggi51@gmail.com



RESUMEN

La síntesis de aleaciones cuyos componentes muestran baja miscibilidad, como Al-Si, consigue en la aleación mecánica un método de ampliar esta condición y generar cambios microestructurales que modifican las propiedades de la aleación. Aleaciones de aluminio conteniendo 20% peso Si han sido sintetizadas por aleación mecánica variando el tiempo de molienda y caracterizadas por diferentes técnicas, a fin de investigar el efecto de dicho tiempo sobre la microestructura, densidad y resistividad eléctrica. Las medidas de DRX confirman la condición bifásica del sistema Al-Si, identificando la presencia de las fases características Al- α y Si- δ , detectando cambios en los parámetros de red como resultado de la formación de soluciones sólidas Al/Si; Se forma una solución sólida de Si en Al- α con una solubilidad de hasta un 3,14% at de Si disuelto y un tamaño de cristalito con una talla de 30 nm, luego de 70 horas de molienda. El estudio de MEB-EDS indica una distribución heterogénea de partículas de diferentes tallas que tienden a la homogeneidad para tiempos mayores de 30 horas de molienda. Los estudios calorimétricos detectan una única reacción endotérmica correspondiente dicha temperatura al inicio de la fusión, en concordancia con el diagrama de fases, y mostrando un aumento de la entalpía de fusión por arriba del valor de la entalpía de silicio. La variación de densidad está asociada directamente a los procesos de síntesis, compactación y sinterización. Durante la síntesis de la aleación, la resistividad eléctrica modifica su comportamiento de conductor-metálico a uno de materiales compuestos para largos tiempos de molienda. Este estudio corrobora el incremento de la solubilidad del Si en Al, y su efecto en las propiedades estudiadas. Además, refleja una relajación gradual hacia el equilibrio de todos los procesos involucrados en la medida que la aleación se consolida con el aumento del tiempo de molienda.

Palabras Claves: Aleación Al-Si, aleación mecánica, solubilidad, microestructura, resistividad.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION AT ALLOY Al-20% WEIGHT Si PREPARED BY MECHANICAL ALLOY

ABSTRACT

The synthesis of alloys whose components show low miscibility, such as Al-Si, achieves in the mechanical alloy a method of amplifying this condition and generating microstructural changes that modify the properties of the alloy. Aluminum alloys containing 20% wt Si have been synthesized by mechanical alloying varying the grinding time and characterized by different techniques, in order to investigate the effect of grinding time on the microstructure, density and electrical resistivity. XRD measurements confirm the biphasic condition of the Al-Si system, identifying the presence of the characteristic phases Al- α and Si- δ , and detecting changes in the lattice parameters as a result of the formation of Al/Si solid solutions; A solid solution of Si in Al- α with a solubility of up to 3.14% at dissolved Si and a crystallite size of 30 nm is formed after 70 hours of grinding. The SEM-EDS study indicates a heterogeneous distribution of particles of different sizes that tend to be homogeneous for grinding times greater than 30 hours. Calorimetric studies detect a single endothermic reaction corresponding to said temperature at the beginning of fusion, in accordance with the phase diagram, and showing an increase in the enthalpy of fusion above the value of the silicon enthalpy. The density variation is directly associated with the synthesis, compaction and sintering processes. During the synthesis of the alloy, the electrical resistivity modifies its behavior from a metallic conductor to one of composite materials for long grinding times. This study corroborates the increase in the solubility of Si in Al, and its effect on the properties studied. It also reflects a gradual relaxation towards equilibrium of all the processes involved as the alloy consolidates with increasing grinding time.

Keywords: *Al-Si alloy, mechanical alloy, solubility, microstructure, resistivity.*

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de aluminio poseen una amplia gama de propiedades, las cuales le confieren multiplicidad de usos específicos en cualquier actividad industrial que sea requerida. Sus aleantes principales, composición química y su microestructura controlan dichas propiedades bien sean estructurales, mecánicas o eléctricas [1]. El Al y el Si forman un sistema de equilibrio de fase eutéctica, con características muy particulares dependiendo de la concentración de Si [2]. La importancia comercial de las aleaciones de Al-Si se debe a su excelente capacidad de fundición, fluidez y resistencia al agrietamiento en caliente, resistencia a la corrosión, maquinabilidad, soldabilidad, alta conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica. La única reacción invariable en el sistema, aparte de la fusión de Al puro y Si puro, es la reacción eutéctica de la solución líquida en solución sólida de Al y de Si casi puro, que ocurre a 577,6 °C y 12,6% peso de Si [3]. El diagrama de fases del sistema Al-Si [4, 5] refleja 3 regiones morfológicamente diferentes reguladas por la concentración de Si presente: hipo-eutéctica (hasta 10% peso Si), eutéctica (entre 10 y 13% peso Si) y híper-eutéctica (por encima de 13% peso Si), sin embargo, por arriba de la solubilidad máxima de Si en Al (1,65% peso de Si) esta aleación forma una región bifásica de Al- α y Si- δ .

El método tradicional de preparación de esta aleación es por fundición de Al y de Si, siendo las aleaciones de fundición 3xx.x y 4xx.x (US Designations of the Aluminum Association) las de mayor demanda comercial, mientras que en el campo de las aleaciones comerciales forjadas tienen mayor uso las aleaciones AA3xxx y AA4xxx. Sin embargo, la microestructura cambiante de esta aleación en la medida que la concentración de Si crece, debido a la presencia de fases de Si duras cada vez de mayor talla que limitan sus propiedades mecánicas, ha conllevado a la utilización de mecanismos de síntesis más sofisticados o a tratamientos termo-mecánicos que permitan el refinamiento y la distribución uniformes de dichas partículas de Si. Las propiedades mecánicas son muy susceptibles al incremento de la concentración de Si en aleaciones preparadas por fundición, bajando su ductilidad, generando asimismo un cambio significativo en la resistencia a la tracción final y la dureza [6]. Enfriamientos ultra rápidos y síntesis por aleación mecánica (AM) [7] son dos métodos de

preparación de estas aleaciones que minimizan el crecimiento exagerado de fases de Si, en el primer caso controlando la cinética de crecimiento de partículas y en el segundo por la continua fractura de las partículas durante la molienda mecánica.

En este caso se usa la AM como método de fabricación, cuyos atributos fundamentales radican en modificar la solubilidad límite del aleante en la matriz y permitir que elementos químicos de puntos de ebullición muy diferentes puedan alearse [8, 9, 10, 11], además de generar estructuras de granos de tallas nanométricas. Sin embargo, la riqueza de esta metodología de síntesis radica en la confluencia de numerosos parámetros capaces de modificar, por si solos, las propiedades de la aleación estudiada, de allí que la optimización de cada uno de ellos lleva a la microestructura o fase requerida.

Suryanarayana [11] en su tratado sobre aleación mecánica y moliendas, expone la importancia relativa de dichos parámetros. En particular en lo referente al tamaño y forma de los materiales precursores establece que la talla de los polvos no es muy crítica, excepto que debe ser más pequeña que el tamaño de las bolas. En la literatura se reportan muchos trabajos bajo esta condición [12-15], y la uniformidad en la aleación consolidada se logra superando las dos grandes dificultades que confronta este método de síntesis como son: la segregación y la aglomeración [16]. Chattopadhyay et al [17] estudian el sistema eutéctico Al-Si fabricado por aleación mecánica y reportan una disminución en la intensidad de los picos de Al y Si por DRX después de 25 horas de molienda, y lo interpretan como una tendencia a la amorfización de la aleación eutéctica. Mientras que sus resultados de DSC muestran una reacción exotérmica, la cual también asocian con dicha fase amorfa. Milligan et al [18] bajo condiciones criogénicas, después de 4 horas de molienda, logran reducir la talla del grano a dimensiones nanométricas (46 nm), comprobando que bajo esta condición de síntesis ocurre la extensión del límite de solubilidad del silicio en aluminio. Wang et al [19] estudiaron la evolución microestructural de una aleación Al-50%Si durante tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Muestran que durante la molienda de la aleación efectivamente se reduce el tamaño del polvo, y a través de DSC determinan la temperatura eutéctica y la energía de activación para el crecimiento de partículas de Si sobre dicha temperatura. Diferencias efectivas son detectadas entre muestras en verde y muestras tratadas térmicamente [20]. Kang et al [7] investigaron la evolución microestructural y las propiedades mecánicas de polvos de Al-20% peso de Si y de Al

puro fabricados por aleación mecánica, durante el proceso de sinterización de dicha aleación. La observación por MEB muestra que el tamaño de partícula aumenta en una etapa temprana de molienda y luego disminuye drásticamente con la molienda adicional. Los análisis de DRX y el mapeo de EDS de sección transversal revelan que las partículas de Si no se disuelven, sino que se dispersan uniformemente en la matriz de Al en un estado molido y que la dureza Vickers del polvo puro de Al y Al-Si aumentan con el tiempo de molienda. Dayani et al [21] producen una aleación nanoestructurada de Al-5%Si por molienda mecánica de alta energía, consolidada por prensado en caliente. El tamaño del cristalito se reduce hasta aproximadamente 33 nm después de 50 horas de molienda, reportando la mejor distribución de Si en la matriz de Al después de 20 horas de molienda, y se mantiene sin cambios. La dureza de ambas muestras consolidadas y en polvo aumentan con el tiempo de molienda, que se puede atribuir a la reducción del tamaño de los cristalitos y a la mejor distribución del Si en la matriz de Al, lo cual lleva a un aumento en el límite de fluencia de las muestras consolidadas.

Sin embargo, esos estudios no consideran el mecanismo de distribución de las partículas de Si en la matriz de Al y la evolución de la

microestructura desde el estado de polvos no molidos hasta el estado de la aleación de Al-Si molida y consolidada. Esta evolución está ligada al proceso de síntesis de la aleación bien sea en condición de polvo molido (as milled Al-Si alloy) o sometida a un proceso de consolidación posterior de prensado y sinterizado. Estos aspectos se incluyen en este trabajo, el cual tiene como objetivos: Sintetizar aleaciones de Al-20%Si por aleación mecánica variando el tiempo de molienda, caracterizarla por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico TGA/DSC y microscopía electrónica de barrido con análisis de dispersión de energía (MEB-EDS), e investigar los efectos del tiempo de molienda sobre la microestructura, la densidad y la resistividad eléctrica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Materiales precursores

Se emplearon materiales precursores Al de 99,99% de pureza, en forma de hojuela comercial y silicio de 99,999% de pureza en polvo comercial de granulometría Malla-Si-20. En la Figura 1 se muestra las dimensiones de una hojuela de Al y morfologías de la hojuela y de una partícula de polvo de Si, obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

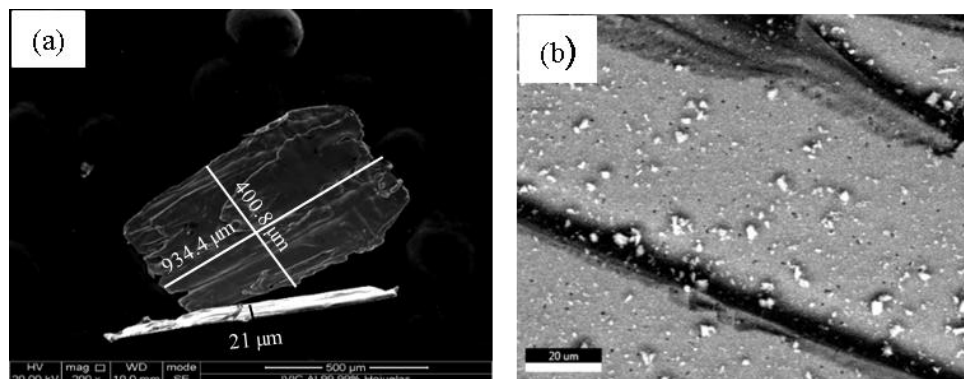


Figura 1. Micrografías de MEB mostrando: (a) las dimensiones y morfología de una hojuela de Al comercial y, (b) la forma y morfología de una partícula de polvo de Si comercial, utilizadas para esta investigación.

2.2.- Condiciones de síntesis de la aleación Al-20%Si

La preparación de las aleaciones Al-20% en peso de Si, se realizaron bajo dos diferentes condiciones de síntesis: La primera, cuyas muestras designadas M1, fueron preparadas con tiempos de molienda de 1, 5, 20, y 40 horas sin usar agente de control de

proceso (ACP) de molienda y la segunda, designadas M2, fueron preparadas con tiempos de molienda de 30, 50, 60 y 70 horas usando 3% de ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$), como ACP, para minimizar la tendencia a formar aglomerados de Al por soldadura en frío. En ambos casos los viales que contienen los polvos y los agentes de molienda en una relación bolas/polvos de 10:1, fueron sellados en atmósfera de

argón y colocados en un molino planetario pulverisette 7 que fue operado a una velocidad de giro de 300 rpm en modo reversa durante 60 minutos por ciclo de molienda, con intervalos de enfriamientos de 20 minutos por ciclo. Los parámetros de síntesis y el uso de ácido esteárico, como ACP, fueron optimizados mediante ensayos preliminares que no se reportan en este trabajo.

2.3.- Métodos de caracterización

Los polvos aleados M1 y M2 se compactaron a una presión uniaxial de 100 MPa en forma de disco de diámetro ($11,00 \pm 0,05$) mm y espesor ($1,50 \pm 0,05$) mm, seguido de un proceso de sinterización a 500 °C durante 1 hora en atmósfera controlada de argón. Las fases presentes en los polvos molidos fueron identificadas por análisis de difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro Siemens D5005 operado a 40 kV y 30 mA, con radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de níquel, barrido 2θ de 5 a 90° con paso de escaneo de 0,02 °/s y tiempo del paso de 0,5 s. El estudio de análisis térmico TGA/DSC de los polvos molidos se realizó usando un equipo TGA/DSC 1 - STAR° System Mettler Toledo, aplicando una razón de calentamiento de 10 °C/min durante un tiempo promedio de 60 min/muestra en ambiente controlado de nitrógeno. La densidad de los compactos verdes y sinterizados se calculó por el método geométrico de masa y volumen medido, usando una balanza analítica con una resolución de

0,01 mg y un vernier con una resolución de 0,05 mm. La microestructura fue observada usando diferentes imágenes formadas por SE y BSE, y las partículas de Si fueron identificadas mediante mapeo (mapping) usando un microscopio electrónico de barrido FEI Inspect-F50 con EDS, operado a 20 kV y $2,30 \times 10^{-7}$ Pa de presión de vacío en cañón y $1,77 \times 10^{-3}$ Pa en cámara. Para este estudio, fueron implementados tratamientos de desbastado y pulido especular en paño con pasta de diamante y lubricando con alcohol etílico, seguido de muy ligero ataque químico en una solución acuosa de HF al 0,5%. Ningún tratamiento electroquímico extra fue utilizado para resaltar los detalles microestructurales. La resistividad eléctrica fue obtenida usando un sensor Sigmatest D 2.069 a temperatura ambiente y frecuencia de 240 kHz, que funciona bajo el principio de las corrientes de Foucault (Eddy-currents).

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Estudios de DRX

Todos los polvos Al-20%Si previamente molidos fueron sometidos a un estudio de difracción de rayos X con longitud de ondas $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$, cuyo análisis reporta información sobre fases presentes y sus características y su evolución durante la molienda.

En la Figura 2 se muestran los perfiles de difracción para diferentes tiempos de molienda.

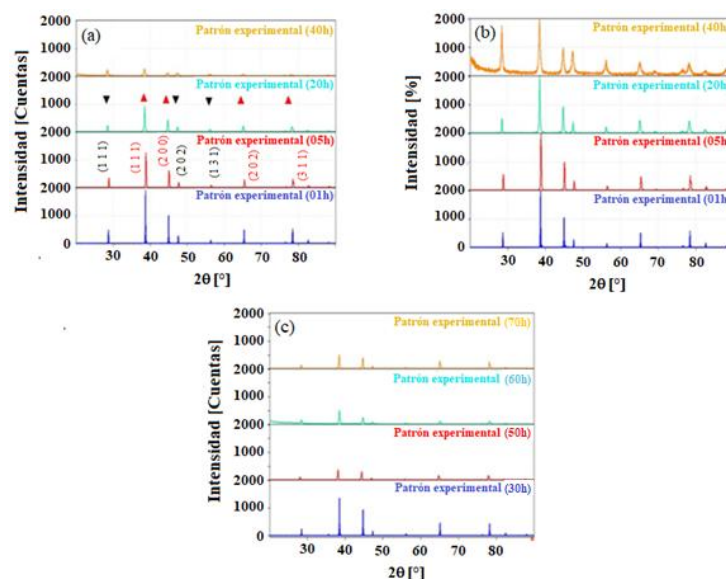


Figura 2. Picos de difracción de rayos X de la aleación Al-20% peso Si para diferentes tiempos de molienda: (a) Intensidad (cuentas) vs 2θ para muestras M1, (b) Intensidad relativa vs 2θ para muestras M1, (c) Intensidad (cuentas) vs 2θ para largos tiempos de molienda y condiciones diferentes a 2a (M2): ▼ Si, ▲ Al.

La intensidad en cuentas se muestra en la Figura 2a en función del ángulo de difracción, esto con la intención de comparar el poder de difracción de los planos en las fases formadas en la medida que se muelen los polvos, mientras que en la Figura 2b estos patrones de difracción son representados de forma relativa normalizados al pico de mayor intensidad, lo que permite visualizar detalles relacionados con cada molienda en particular. La Figura 2c corresponde a difractogramas con tiempos de molienda mayores, tiempos para los cuales se emplea el ácido esteárico como agente de control de proceso para evitar que los polvos molidos se peguen de las bolas y de la superficie del vial, debido a su efecto tenso-activo sobre las partículas de Al durante tiempos prolongados de molienda. De estos patrones de difracción se observa que con el aumento del tiempo de molienda los picos de Al se ensanchan ligeramente

(Figura 2b) y disminuyen de intensidad hasta mostrar un estado estacionario a partir de las 40 horas de molienda (Figura 2a y 2c). El ensanchamiento de los picos de Al es producto de que el tamaño de grano y la tensión de la red evolucionan durante la molienda, esto se analiza al evaluar las tallas de cristalitas y su deformación relativa en la Figura 3.

El análisis de los patrones de difracción se realiza usando el software Match3 de Crystal Impact, generando los siguientes resultados: Se identifican mayoritariamente las fases de Al y Si correspondientes a los patrones Figura de Mérito (FoM), área de picos de difracción ajustados a los patrones seleccionados y parámetros de red mostrados en la Tabla 1. En todos los casos el sistema cristalino es cúbico, con grupo espacial Fm-3m para la fase Al y Fd-3m para la fase Si. La base de datos utilizada es COD Inorg. REV198327 2017/07/03.

Tabla 1. Algunas características de los patrones de difracción de la Figura 2. A: Se refiere al Al, B: Se refiere al Si. En la columna cinco se señala el apartamiento del parámetro de red en Å de Al y de Si respecto a la referencia estándar de Al y Si, para la difracción (1 1 1).

Tiempo (h)	Patrón Referencia	FoM	Área de picos ajustados (%)	Parámetros de red (Å)
1	Al-969011603	0,900338	79,78/97,91	4,0460 (A)
	Si-962102764	0,906102	B-3,51x10 ⁻⁴ A-1,03x10 ⁻⁴	5,4271 (B)
5	A-969012003	0,771863	63,84/98,18	4,0415 (A)
	Si-962102764	0,805836	B-1,55x10 ⁻² A-4,78x10 ⁻³	5,4271 (B)
20	Al-969011603	0,843454	76,70/98,16	4,0460(A)
	Si-962104738	0,746545	B-6,93x10 ⁻³ A 7,64x10 ⁻⁴	5,4310 (B)
30	Al-969008461	0,893414	73,00/97,92	4,0496 (A)
	Si-962102764	0,841821	B 3,23x10 ⁻³ A 3,71x10 ⁻³	5,4271 (B)
40	Al-964313207	0,841459	79,19/100,00	4,0480 (A)
	Si-962104749	0,833373	B 3,05x10 ⁻³ A 2,15x10 ⁻³	5,4310 (B)
50	Al-964313215	0,819639	73,33/98,24	4,0504 (A)
	Si-969013104	0,794381	B 1,84x10 ⁻³ A 3,36x10 ⁻³	5,4370 (B)
60	Al-964313201	0,864022	76,63/100,00	4,0504 (A)
	Si-962104738	0,787220	B 8,48x10 ⁻³ A 3,88x10 ⁻³	5,4310 (B)
70	Al-969011603	0,844780	80,37/87,34	4,0460 (A)
	Si-962102764	0,801477	B 2,49x10 ⁻³ A 2,01x10 ⁻³	5,4271 (B)

Notar que la selección de la mejor figura de mérito (columna 3) permite considerar diferentes patrones de referencia (columna 2) y sus respectivos porcentajes de área de picos ajustados (columna 4) a los patrones experimentales, obtenidos luego del refinamiento Rietveld usando el software Fullprof. Para el refinamiento fueron usadas las funciones Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voigt, no se cubren el total del área correspondiente a los picos de difracción, entre las causas probables están el fondo (background) seleccionado y la presencia de fases metaestables, principalmente óxidos de AlSi que no fueron detectados por los rayos X (posiblemente debido al poco tiempo del paso de 0,5 s). Se muestran ligeros apartamientos del parámetro de red de Al y Si que aumentan y disminuyen respecto a la referencia estándar para la difracción (1 1 1) (columna 5), como resultado de la formación de soluciones sólidas con relaciones variables Al/Si (esto se analiza en detalle en la Figura 4, para el parámetro de red del Al- α). La indexación usando Dicvol, no reporta otra fase diferente a las fases de Al y Si de más de 7 picos seleccionados, lo que confirma el carácter bifásico de esta aleación. Los índices de Miller para los planos de dispersión tanto del Al como del Si se muestran en la Figura 2a.

Se procede a evaluar la talla de los cristalitas y su deformación relativa. La talla promedio de los cristalitas se evalúa tradicionalmente utilizando la ecuación de Scherrer, sin embargo, esta ecuación sobreestima dicho valor ya que la anchura media de los picos de difracción recibe contribuciones no solo de la geometría de los cristalitas sino también de otros factores como la deformación relativa, no considerados en esa ecuación. Mientras que, Williamson y Hall [22] bajo una serie de suposiciones logran integrar las contribuciones de talla y de deformación en la siguiente ecuación.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

Notar que en la primera parte de esta ecuación está involucrada la ecuación de Scherrer.

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

Donde β_{hkl} representa el ancho de la altura media

(FWHM) para el plano (h k l), θ es el ángulo de difracción, $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$, κ es una constante dependiente de la forma (0,94 en este trabajo), D es la talla del cristalito y ε la deformación relativa [23, 20]. $\beta_{hkl} \cos \theta$ en la ecuación (1) muestra un comportamiento lineal con el $\sin \theta$, lo que permite acceder tanto a la talla de los cristalitas como a la deformación relativa.

En la Figura 3 se muestran los resultados al aplicar ambas ecuaciones, donde se puede observar que la talla de cristalitas según Scherrer se reduce hasta aproximadamente 50 nm, mientras que la ecuación de Williamson y Hall (W-H) genera tallas de cristalitas hasta de 30 nm, después de 70 horas de molienda. El usar condiciones de síntesis diferentes genera cambios pocos perceptibles en la talla de cristalitas para tiempos de molienda prolongados, esto está en concordancia con lo reflejado en los patrones de difracción de la Figura 2a y 2c, y es debido a que la aleación después de 40 horas de molienda las tallas de cristalitas han alcanzado un estado estacionario o de consolidación. Notar que la relación de W-H muestra un crecimiento del tamaño de cristalitas hacia las 5 horas de molienda, lo cual es debido a que para ese tiempo aun el mecanismo de soldadura-compactación (que es el mecanismo responsable del crecimiento de las partículas en la etapa inicial de molienda [11]) está en progreso. Un resultado similar es presentado por Kanga et al [23] para una aleación Al-20%Si sintetizada por molienda de ultra alta energía y por Milligan et al [18] para una aleación eutéctica Al-Si producida por molienda a temperaturas criogénicas. En la figura insertada, en la Figura 3, se muestra el comportamiento de la deformación relativa en función del tiempo de molienda, aunque la tendencia general es al crecimiento de la deformación hasta un punto de saturación en este caso se presenta cercano a las 50 horas de molienda, debido al incremento en la densidad de defectos que se satura por la molienda prolongada. Los valores de deformación relativa reportados en este trabajo son de mayor magnitud que los reportados por otros autores [23, 20], lo cual se atribuye a las diferencias en las condiciones de síntesis (velocidad de giro, tiempo de molienda/ciclo, tiempo de enfriamiento/ciclo y relación bolas/polvos, entre otras) y a las características físicas y químicas de los materiales precursores, lo que sin duda incide en la linealidad esperada en la ecuación (1).

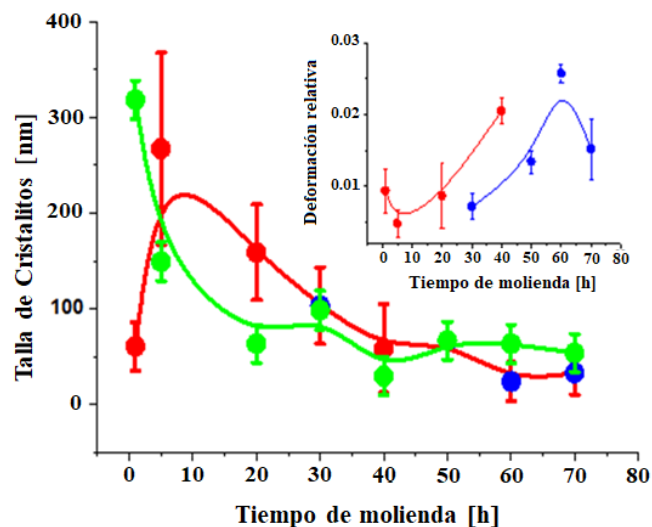


Figura 3. Talla de cristalitas en función del tiempo de molienda: ● Calculadas con la ecuación de Scherrer, ● Calculadas con la ecuación de W-H usando muestra M1, ● Calculadas con la ecuación de W-H usando muestras M2. Recuadro interno: Deformación relativa en función del tiempo de molienda usando muestras M1 y M2.

Otra información relevante para esta investigación asociada a los cambios del espectro de DRX es la referente a la variación del parámetro de red y de la solubilidad de la solución sólida de la aleación durante la molienda.

El parámetro de red para una sustancia cúbica es directamente proporcional al espaciado "d" de cualquier conjunto particular de planos de red $a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$. La condición bifásica de la aleación Al-20%Si reportada en la Figura 2, permite determinar el parámetro de red de las fases Al y Si. En la Figura 4 se muestra la variación del parámetro de red del Al (a_{Al}) en función del tiempo de molienda para las muestras M1 y M2. En concordancia con los resultados mostrados previamente en esta sección 3.1., el uso de condiciones de síntesis diferentes introduce cambios observables a nivel del parámetro de red dentro de los límites de los errores estimados de los tres picos más intensos del Al- α , mostrados en dicha figura 4. Notar que para menores tiempos de molienda el parámetro de red del Al- α su valor absoluto varía de forma alterna cuando es estimado del plano de difracción (2 0 0) (puntos verde, muestras M1), en concordancia con los valores dados en la tabla 1 columna 5 para el plano de difracción (1 1 1), mientras que cuando su valor se

obtiene del promedio de los planos de difracción más intensos presenta un aumento que tiende a estabilizar alrededor del valor del Al puro (línea discontinua) hacia las 40 horas de molienda (triángulos rojo, muestras M1), como resultado de la formación de solución sólida de Si disuelto en la matriz de Al, y para mayores tiempos de molienda presenta una mejor distribución de las partículas de Si en la matriz de Al indicado por un ligero aumento del parámetro de red del Al- α (triángulos azul, muestras M2) respecto al valor del parámetro de red del Al puro, y se mantiene hacia las 50 horas de molienda, luego decrece por saturación incrementando la solubilidad sólida con el tiempo de molienda, como era de esperar. El decrecimiento del parámetro de red en aleaciones sintetizadas por aleación mecánica es un comportamiento esperado y ha sido reportado por otros autores [18, 24], Suryanarayana [11] reporta la expansión o contracción es una consecuencia natural del desorden, que destruye el mejor empaquetamiento de átomos realizado en una aleación completamente ordenada. El tamaño del parámetro de red depende de la diferencia relativa de los tamaños atómicos de los dos componentes. También en el tamaño atómico de los materiales constituyentes y de otros elementos o impurezas que se hayan introducidos y dispersados en la red. Además de las vacancias y los esfuerzos de compresión durante la molienda. La impureza de Fe introducida por el desgaste entre las bolas, el vial y los polvos durante la molienda, también tiene un factor importante para el cambio del parámetro de red, que es valioso investigar.

La solubilidad límite de Si en Al fue calculada suponiendo la linealidad entre los valores del parámetro de red del Al- α (ley de Vegard) y de Si cúbico compacto imaginario (= 0,3731 nm, obtenido a partir del radio atómico después de la corrección para cúbico compacto) [25, 26], obteniendo después de 40 horas de molienda una extensión de la solubilidad de 0,04711% at cuando se usa el valor estimado del promedio de los picos más intensos y, si se utiliza la dispersión (2 0 0) la extensión es de 1,68027% at (muestras M1), mientras que después de 70 horas de molienda estos valores se ubican en 0,94221% at usando el valor promedio de los picos y en 3,1407% at usando la dispersión (2 0 0) (muestras M2). Es importante resaltar en este punto que no se trata de meter una red de Si en la red de Al.

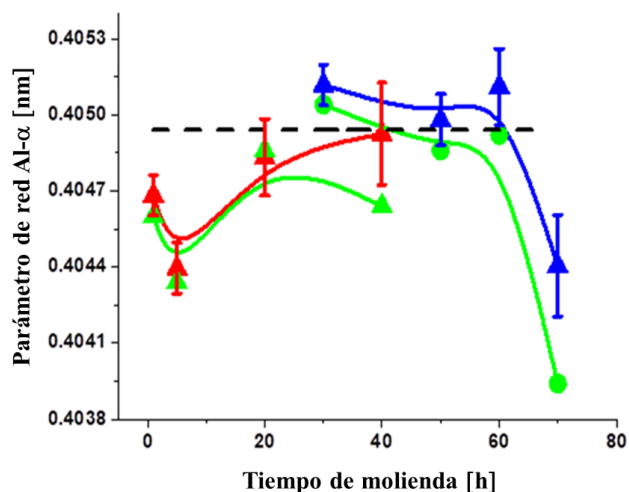


Figura 4. Parámetro de red Al- α vs tiempo de molienda de la aleación Al-20% peso Si. \blacktriangle y \bullet Calculado usando la difracción (2 0 0), y calculados como un promedio de los picos de difracción más intensos usando \blacktriangle muestras M1 y \blacktriangle muestras M2. --- Parámetro de red de aluminio puro.

En el diagrama de fases binario Al-Si se reporta valores de la solubilidad límite de Si en Al de 1,5% at a 577 °C y de 0% at a temperatura ambiente [27], mientras que Clark et al [24] reportan valores de 1,3% at de Si después de 17 horas de molienda de polvos conteniendo 10% en peso de Si, y de 4,5% at de Si para polvos conteniendo 30% en peso de Si. Dos factores importantes compiten en el incremento de la solubilidad sólida con el tiempo de molienda: El primero el incremento hasta saturación de la densidad de defectos, lo que controla la capacidad difusiva, y el segundo la variación de la tensión (stress) en la medida que ocurre el refinamiento de partículas [28], también saturado para largos tiempos de molienda. Ambos factores influenciados por las características particulares del proceso de síntesis y por la condición físico-química de los polvos precursores, son responsables de los diferentes comportamientos reportados en esta sección 3.1.

3.2.- Densidad de muestras compactadas y sinterizadas

La densidad de los polvos originales debidamente compactados en forma de disco fue medida mediante el método geométrico. La densidad medida DM se obtuvo mediante la relación de

masa-volumen ($DM = M/V$). La densidad teórica DT se calculó usando la relación [29],

$$D_{Al-Si}^T = \frac{D_{Al}D_{Si}}{D_{Al}C\%_{Si} + D_{Si}C\%_{Al}} \quad (3)$$

Donde $C\%$ representa la concentración porcentual en masa de cada componente.

La densidad porcentual relativa $D\%$ se determina normalizando la densidad medida al valor de la densidad teórica.

$$D\% = \frac{D^M}{D^T} \times 100 \quad (4)$$

En la Figura 5 se muestran la variación de la densidad absoluta y relativa en función del tiempo de molienda, para las muestras M1. Los valores obtenidos de DM y $D\%$ graficados, para las muestras compactadas verdes (puntos rojo) y sinterizadas (puntos azul), son inferiores a los respectivos valores teóricos ($2,639 \text{ g/cm}^3$) (línea discontinua). En la Figura 5a se observa para las muestras verdes un incremento asociado a la etapa de soldadura-compactación inicial y luego un relajamiento debido a la fragmentación por molienda, este efecto parece mantenerse hasta las 40 horas de molienda. Para las muestras sinterizadas el efecto de compactado inicial desaparece, ocurriendo una disminución importante de la densidad hasta las 20 horas, para luego aumentar hasta el valor de la muestra verde hacia las 40 horas. Este aumento de la densidad de 20 a 40 horas de molienda de las muestras sinterizadas, puede ser debido a que después de 40 horas de molienda las tallas de cristalitas han alcanzado un estado estacionario o de consolidación (sección 3.1, Figura 3). La curva de densidad porcentual relativa muestra que hasta en un 82% de ese valor es reproducido en las muestras verdes y un efecto neto de la sinterización sobre este parámetro. De este análisis se puede inferir que la variación de la densidad con el tiempo de molienda en ambos estados estructurales está asociada directamente a los procesos de síntesis, de compactación y de sinterización de las muestras: La primera generando una gran cantidad de defectos, la segunda controlando la porosidad de las muestras y la tercera regulando y eliminando dichos defectos, de allí que tanto la presión de compactación como la temperatura de sinterización afecten de manera

importante la densidad en aleaciones Al-Si preparadas por aleación mecánica [29]. Otros métodos de síntesis que involucran la fundición parcial o global muestran valores de la densidad más cercanos al valor teórico [30, 31, 32] que los mostrados en este trabajo.

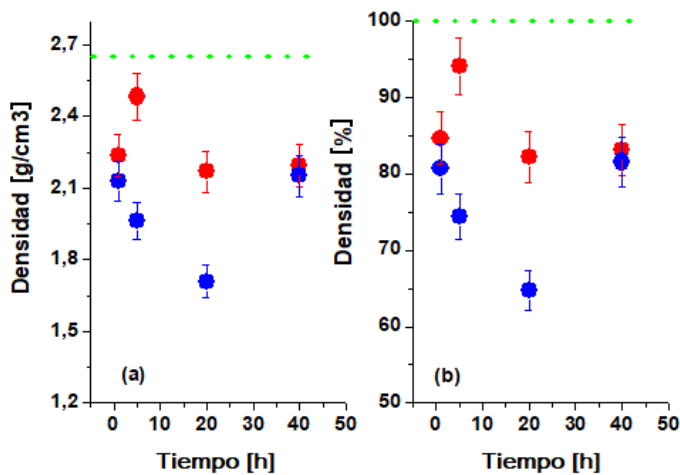


Figura 5. Efecto del tiempo de molienda sobre la densidad de muestras M1 compactadas y sinterizadas a 500 °C por 1 hora: (a) Densidad absoluta, (b) Densidad relativa, ● Muestras verdes, ● Muestras sinterizadas, --- Valores teóricos.

3.3.- Estudio de MEB y análisis EDS

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido (MEB) de la Figura 6, muestran la morfología de las mini hojuelas de Al y de los productos de molienda Al-20%Si, luego de ser compactados y sinterizados.

En la Figura 6a se observan hojuelas de menores tamaños y líneas de fractura (L-F), y en la Figura 6b se destacan poros y defectos, debidos a la presión por molienda y compactación. En las Figuras 6c y 6e se observan una baja uniformidad de la morfología en las aleaciones Al-20%Si compactadas, debido a que para 1 y 5 horas de molienda las mini hojuelas de Al (blando) son deformadas plásticamente y se mezclan con las partículas fragmentadas de Si (frágil), formando los poros y defectos. En la Figura 6d magnificada 20.000x, las partículas de Al se observan multiformes de mayor tamaño y las partículas de Si globulares de menor tamaño muestran una incipiente soldadura en frío, mientras que en la Figura 6f magnificada 20.000x luego de 5 horas de molienda las tallas de las partículas se ven aumentadas, debido al mecanismo soldadura-compactación discutido en la sección 3.1, Figura 3. Las Figuras 6c y 6f, fueron analizadas por EDS.

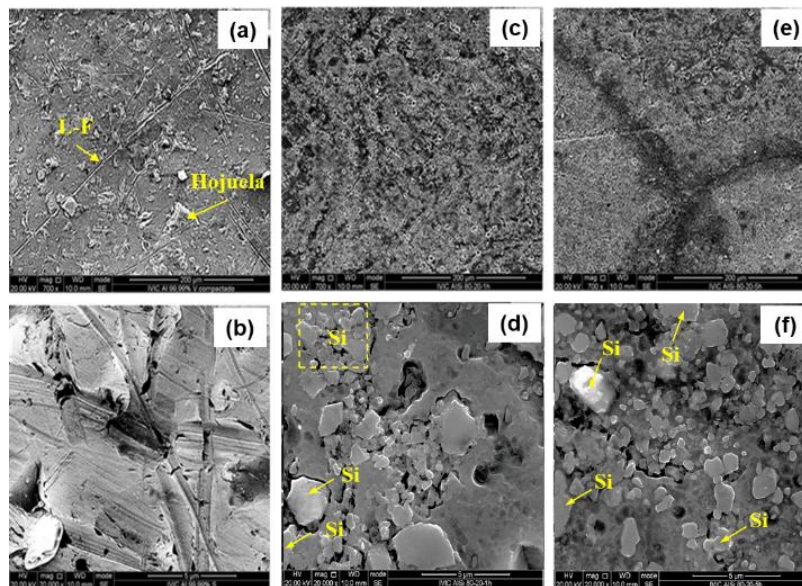


Figura 6. Micrografías de MEB de la morfología magnificadas 700x y 20.000x, de las mini hojuelas de Al compactada (6a) y sinterizada (6b) y de las aleaciones Al-20%Si compactadas y sinterizadas, luego de 1 hora de molienda (6c) y (6d) y de 5 horas de molienda (6e) y (6f). Las partículas de Si en las micrografías (d) y (f) fueron identificadas mediante mapeo (Mapping). La sinterización de los compactos se realizó a 500 °C durante 1 hora.

En la Figura 7 se muestra el análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS) para la aleación Al-20%Si, luego de 1 hora de molienda.

La Figura 7a ratifica lo mostrado en la Figura 6c en cuanto a la baja uniformidad, con sectores donde se evidencia la incipiente soldadura. El análisis EDS confirma para los puntos (spot) 3 y 4, la presencia de regiones con composiciones cercanas a la nominal (Figura 7c), mientras que para el área 1 (Figura 7d) se detecta una amplia presencia de Carbono (10%) y una menor cantidad de Oxígeno (3%). Otros puntos marcados en la Figura 7a, cuyos espectros no son mostrados, reflejan las siguientes composiciones: Punto 1: Al (40%), Si (39%), Fe (10%), Cr (2%), C (6%) y O (3%), Punto 2: Corresponde a una partícula con 98% Si y 2% Al, cuyos detalles micrográficos se muestran en la Figura 7b, en la cual se detecta un amplio espectro de partículas, algunas de talla inferior a 2 μm . El espectro EDS del área 1 (Figura 7e) y del área 2 (Figura 7f) muestran una composición de 62% Al, 36% Si y 2% O, y de 88% Al y 12% Si, respectivamente. Otros puntos marcados en la Figura 7b, cuyos espectros no son mostrados, reflejan las siguientes composiciones: Punto 1: Al (30%), Si (13%), Fe (55%) y Cr (2%). Punto 2: Al (51%), Si (12%), Fe (14%), Cr (11%) y O (1%). Puntos 3, 4 y 6: Al (100%) y punto 5: Al (97%) y Si (3%). Este análisis refleja, en general, una distribución heterogénea de partículas de diferentes tamaños y regiones con una variedad de elementos químicos contaminantes, introducidos por el desgaste entre las bolas, el vial y los polvos durante la molienda.

En la Figura 8 se exponen los resultados del análisis EDS para la aleación Al-20%Si luego de 5 horas de molienda.

En la Figura 8 se muestra el análisis EDS (Figuras 8a y b) y el mapa de las mezclas de elementos

(Figura 8c, cuadro blanco), de la Figura 6f. Se confirma para los puntos 2, 4 y las áreas 1 y 2 la presencia de regiones con composiciones muy cercanas a la nominal (Figura 8b) y niveles bajos de O (2%) en los puntos 2 y 4, mientras que en las áreas 1 y 2 no se detectan la presencia de elementos químicos contaminantes. En el punto 1 (Figura 8b) se detecta la presencia minoritaria de Al (60%) con O (5%) y Fe (15%). Mientras que en los puntos 3 y 7 se muestra los menores valores de Si, 10% en el punto 3 y 12% en el punto 7 con apenas 1% de O. Los otros puntos 5, 6 y 8 muestran las siguientes composiciones nominales: Punto 5: Al (68%), Si (28%) y O (4%); Punto 6: Al (73%), Si (25%) y O (2%); Punto 8: Al (85%) y Si (15%). Notar que en la Figura 8c los porcentajes de mezclas de partículas de Al y Si, en el nivel de energía K, (AlK/SiK), son muy cercanos a los porcentajes de las mezclas en el área demarcada con el cuadro blanco (área 2, Figura 8b). Lo cual permite inferir que las partículas están formando soluciones sólidas con relaciones variables AlK/SiK.

En la Figura 9 se exponen los resultados del análisis EDS para la aleación Al-20%Si, luego de 30 horas de molienda.

Una matriz más uniforme es mostrada en Figura 9a, cuya composición se mantiene en el rango de $(20 \pm 5) \% \text{Si}$, con la presencia de algunas partículas sobre las cuales se puntualiza el análisis EDS. En los puntos mostrados en las Figuras 9b, 9c y 9d se referencia además la presencia de O y de Fe. Similar composición es reportada para los puntos 1, 6 y 7; mientras que en el punto 4 un 5% de Fe es contabilizado. La uniformidad en las composiciones de los diferentes puntos considerados indica el avance en la consolidación de la aleación, luego de 30 horas de molienda. Este análisis está en concordancia con lo discutido en la sección 3.1.

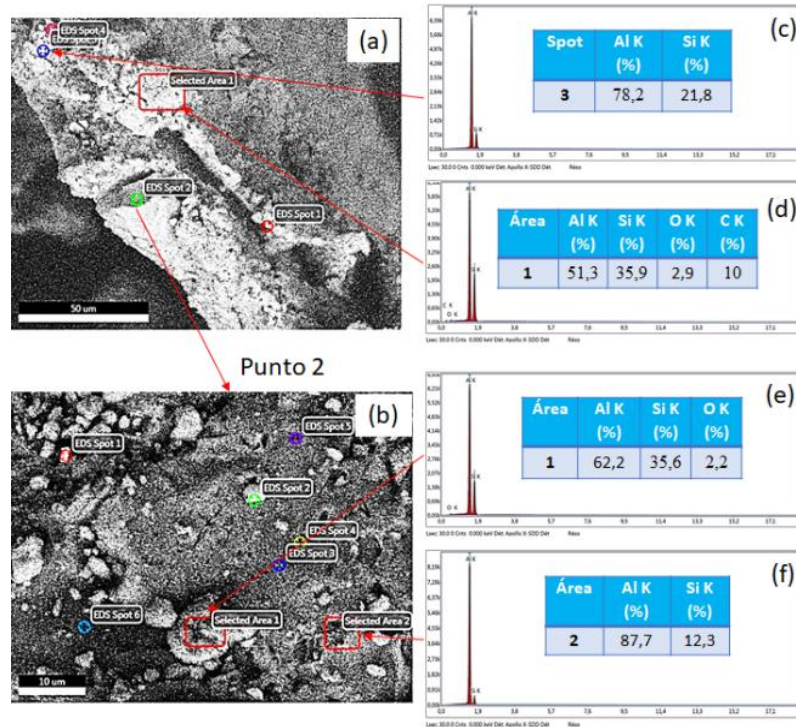


Figura 7. Análisis EDS de la aleación Al-20%Si, luego de 1 hora de molienda.

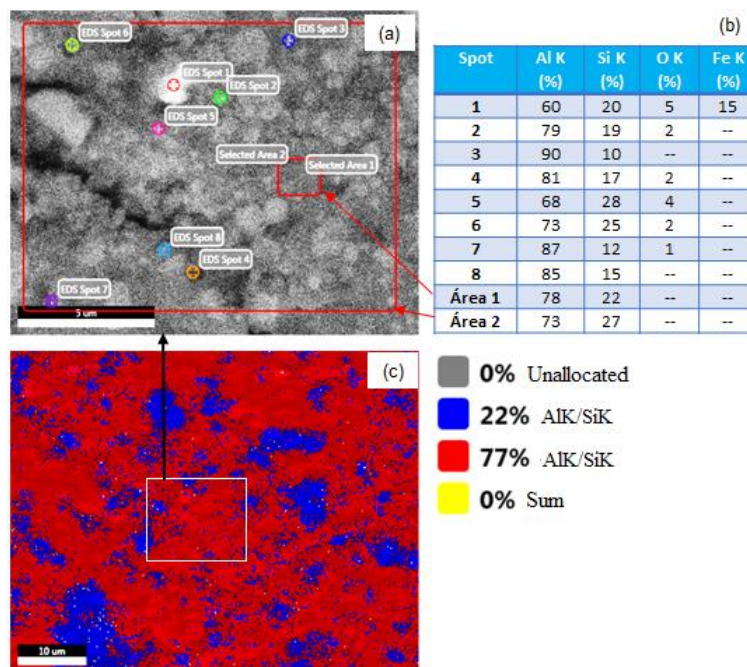


Figura 8. Análisis EDS y mapeo de la micrografía 6f, de la aleación Al 20%Si luego de 5 hora de molienda.

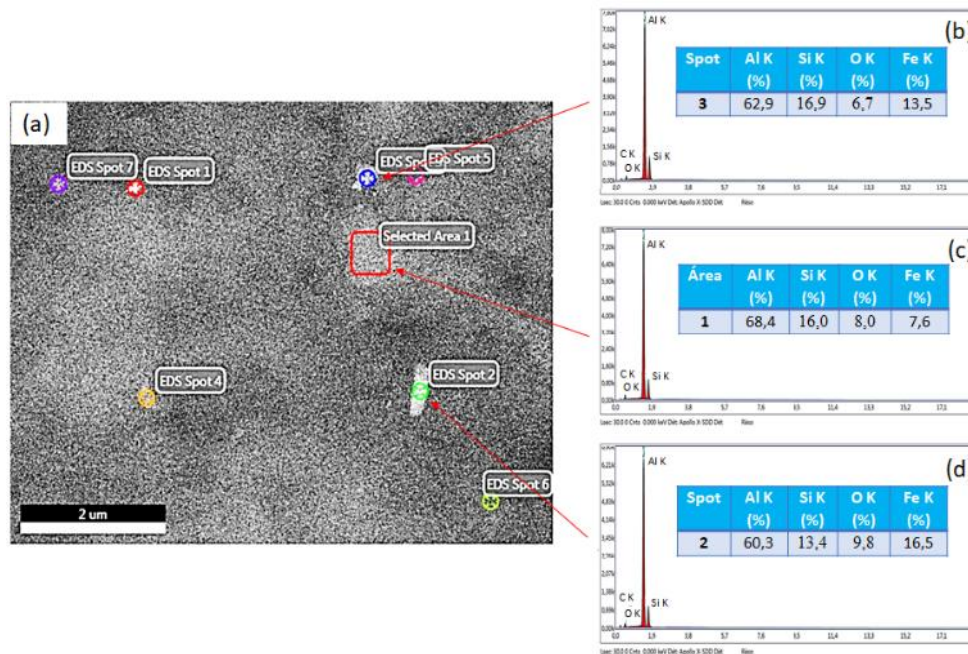


Figura 9. Análisis EDS de la aleación Al 20%Si (polvos) luego de 30 horas de molienda.

3.4.- Estudio de TGA/DSC

El estudio de análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido simultáneo (TGA/DSC) se hizo sobre muestras sinterizadas, a una razón de calentamiento de 10 °C/min entre 25 y 600 °C. En la Figura 10 se muestra la variación del flujo de calor para el aluminio puro, base de la molienda, y para la aleación Al-20%Si sintetizadas durante 20 y 40 horas de molienda.

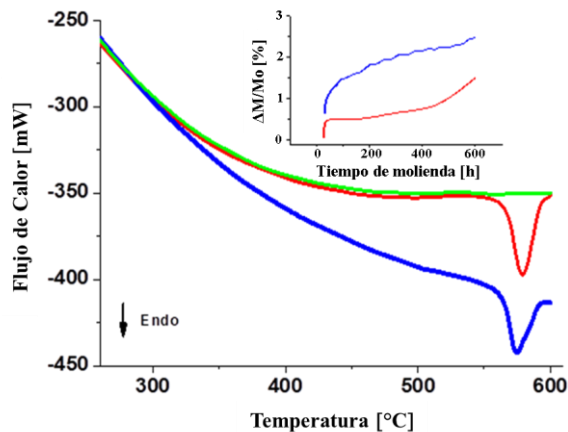


Figura 10. Flujo de calor en función de la temperatura para la aleación Al-20%Si sinterizada: — 20 horas de molienda, — 40 horas de molienda, — Al puro. En el recuadro interno se muestra la variación de masa porcentual relativa al valor de masa inicial Mo.

En el recuadro interno se muestra la variación porcentual de masa relativa. En la figura 10 se observa una única reacción endotérmica en torno a la temperatura eutéctica, correspondiente dicha temperatura al inicio de la fusión, en concordancia con el diagrama de fases que ubica dicha temperatura a 577 °C. Para las aleaciones Al-20%Si sintetizadas a 20 y 40 horas de molienda, estas temperaturas son 579,75 °C con una amplitud de 49 mW y 574,82 °C con una amplitud de 44,66 mW, respectivamente. Las diferencias reportadas en ambos resultados pueden asociarse al nivel de consolidación de la molienda debido al diferente estado microestructural, a la presión por molienda prolongada y a la distribución de impurezas disueltas en la mezcla Al/Si, como oxígeno y hierro introducidos por el desgaste de los agentes de molienda (bolas y vial), que se refleja por el aumento de la masa porcentual relativa en la figura insertada en la Figura 10 y reportados por los estudios previos de DRX y EDS. Este análisis confirma lo planteado por Suryanarayana en relación al tamaño del parámetro de red en la sección 3.1. El desplazamiento del eutéctico de Al-Si por factores externos como presión e impurezas ha sido reportado en la literatura por Wu [33]. La entalpia de fusión obtenida por el área bajo la curva de cada reacción, de la Figura 10, es 212,42 J/g para 20 horas y 295,50 J/g para 40

horas, esta diferencia de entalpía indica cambios de propiedades físicas de la aleación Al-20%Si, debido a la diferencia de estructura observada desde el diagrama de fases binario Al-Si [4, 5] a la concentración de 20% peso de Si, que por encima de la temperatura eutéctica 577 °C muestra una región de fases inestables L-Si con estructura cristalina diamante a 20 horas y una amplia región de fases metaestables Al(α)-Si(β) con estructura cristalina fcc a 40 horas. Este análisis se corresponde con los comportamientos que muestran de 20 a 40 horas de molienda la densidad para las muestras sintetizadas en la Figura 5 y para la resistividad eléctrica en la Figura 11. Wang et al [19] usando DSC, para una aleación Al-50% peso de Si sintetizada por molienda de alta energía, reporta dicha reacción entre 580 °C y 570 °C. Además, los valores reportados en la literatura para la entalpía de fusión del Al, del Si y del eutéctico Al-Si son de 396,96 J/g, 235,42 J/g [34], y 468,20 J/g [35], respectivamente. Mientras que Aker y Kaya [35, 36], para aleaciones solidificadas direccionalmente, reportan un valor de 368,2 J/g para la aleación Al-12,6%Si y de 235,61 J/g para la aleación Al-12,6%Si2%Co. De estos reportes se puede inferir que el valor de entalpía se ve influenciado significativamente por el método de síntesis y por la composición química de la aleación estudiada.

3.5.- Estudio de resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica es una propiedad física intrínseca sensible a pequeños cambios microestructurales generados por factores externos como temperatura, presión y composición química. Su fácil puesta a punto y la cantidad de información que genera en torno a los procesos difusivos internos la hacen habitual en los estudios de caracterización de materiales. En este trabajo los polvos precursores presentan caracteres conductores diferentes: el aluminio, muy buen conductor, y el Si semiconductor. Las medidas de resistividad eléctrica permiten dilucidar el comportamiento eléctrico del material, lo cual se realiza en este trabajo para la aleación hiper-eutéctica Al-20% peso de Si en función del tiempo de molienda. Se utiliza un sensor de corrientes parásitas portátil para la medición de la conductividad eléctrica de metales no-ferrosos. En la Figura 11 se muestran los resultados para muestras medidas antes y después de sinterizar a

500 °C durante 1 hora.

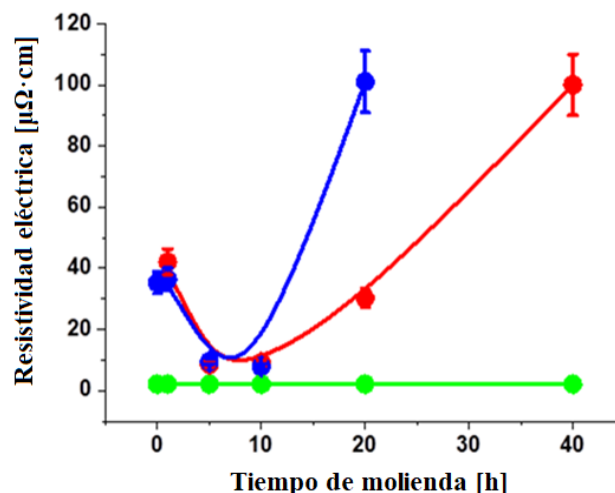


Figura 11. Resistividad eléctrica de la aleación Al-20%Si (muestras M1) en función del tiempo de molienda: ● Muestras verde, ● Muestras sinterizadas a 500 °C durante 1 hora, ● Al puro.

El comportamiento es similar en ambas muestras. Se observa un decrecimiento de la resistividad hasta un valor aproximado de 8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ a las 7 horas de molienda y luego un crecimiento monótono. Este valor es mayor al reportado por Aker y Kaya [35] para una aleación con menor contenido de Si (12,6% peso de Si) preparada por fundición. Note que para bajos tiempos de molienda los valores de resistividad indican un comportamiento netamente metálico, no así para valores por encima de 10 horas de molienda donde la resistividad crece de manera importante, lo que confirma el comportamiento bifásico de la aleación. Además, la interpretación de estos resultados se hacen más bien dentro del campo de los materiales compuestos [36], dado que dicha propiedad está regulada por dos contribuciones principales: Una dependiente de la resistividad eléctrica de cada constituyente, su fracción volúmica y geometría del material compuesto tanto de la matriz como de las partículas de segunda fase, y la otra dependiente de factores asociados a características particulares del método de síntesis. Para ello, los valores de la resistividad deben estar ubicados entre los límites establecidos por la relación de Miller [37] en su estudio de constante dieléctrica.

$$\rho^+ = v_{\text{Al}} \rho_{\text{Al}} + v_{\text{Si}} \rho_{\text{Si}} \quad (5)$$

$$\rho^- = \frac{\rho_{Al}\rho_{Si}}{\nu_{Al}\rho_{Si} + \nu_{Si}\rho_{Al}} \quad (6)$$

Donde ν representa la fracción volúmica de cada fase.

Considerando que la resistividad del Al puro es $2,73 \mu\Omega\text{-cm}$ y del Si intrínseco es $2.300 \mu\Omega\text{-cm}$, estos límites se ubican, para la aleación Al-20%Si, en el rango $(2,59 - 461,67) \mu\Omega\text{-cm}$ en concordancia con los resultados de la Figura 11. La forma funcional de dicha figura estaría asociada al efecto que tiene el proceso de síntesis sobre la fracción volúmica y forma geométrica de las partículas de Si en la matriz de Al. Estos resultados llevan a suponer que para bajos tiempos de molienda estas partículas deberían tender a mostrar una forma esférica (menor resistividad) y para tiempos de molienda mayores la segunda fase debería presentar forma de disco, aguja o de fibra (mayor resistividad).

4. CONCLUSIONES

Aleaciones híper-eutéctica de Al-20%Si se sintetizaron mediante aleación mecánica variando el tiempo de molienda y usando ácido esteárico para controlar el proceso de molienda a mayores tiempos. Estos efectos sobre la microestructura se evaluaron por DRX y TGA/DSC en los polvos aleados y por MEB-EDS en los polvos compactados, sobre los cuales además se estudió la densidad y la resistividad eléctrica.

De los análisis de DRX se confirma la condición bifásica del sistema Al-Si identificando las fases características Al- α y Si- δ en todas las etapas de síntesis, donde el ensanchamiento de los picos de la fase Al- α fue debido a la reducción en el tamaño de los cristalitas con el tiempo de molienda hasta alcanzar una talla de 30 nm desde 40 hasta 70 horas de molienda, y los apartamientos del parámetro de red del Al- α respecto del estándar fue debido a la formación de soluciones sólidas con relaciones variables Al/Si hasta de un máximo de 3,14% at de Si disuelto en la matriz de Al luego de las 70 horas de molienda.

En DSC el desplazamiento de la reacción endotérmica de $580 \text{ }^\circ\text{C}$ a $575 \text{ }^\circ\text{C}$ al aumentar el tiempo de molienda de 20 a 40 horas, ocurre un posible cambio de la estructura del Si desde la región L-Si con estructura diamante a una estructura fcc en la región con fases metaestables Al-Si, de acuerdo al diagrama de fases Al-Si para una composición de 20% peso Si. En este rango de

temperatura se inicia el proceso de fusión. Este proceso genera un aumento de la entalpía de fusión de 212 a 296 J/g, por arriba de la entalpía del Si de 235 J/g, indicando cambios de propiedades físicas de la aleación Al-20%Si. Estos cambios de las propiedades físicas son notables en la Figura 5 para la densidad de las muestras sinterizadas y en la Figura 11 para la resistividad eléctrica, para 20 y 40 horas de molienda.

El estudio de MEB-EDS revela que la distribución heterogénea de partículas de diferentes tallas al inicio de la molienda se homogeniza con el aumento del tiempo de molienda, observado por los cambios de la morfología generados por los mecanismos de soldadura-compactación y fragmentación.

La variación de la densidad con el aumento del tiempo de molienda depende directamente de los procesos de síntesis, de compactación y de sinterización: La primera generando una gran cantidad de defectos, la segunda controlando la porosidad de las muestras y la tercera regulando y eliminando dichos defectos. De allí que tanto la presión de compactación como la temperatura de sinterización afectan de manera importante la densidad en aleaciones Al-Si preparadas por aleación mecánica.

Los valores de la resistividad eléctrica muestran que durante el proceso de molienda ocurre una redistribución de dispersores debido al cambio de microestructura, tendiendo el carácter final de la aleación estudiada a ser controlado por el Si por el elevado valor obtenido. La relación de Miller para constantes dieléctricas, aplicado a estudios resistivos, ubica los valores de resistividad en el rango $(2,59 - 461,67) \mu\Omega\text{-cm}$ lo que hace suponer que las partículas de Si deberían mostrar una forma esférica a menores tiempos de molienda (menor resistividad) y a mayores tiempos la segunda fase debería mostrar forma de disco, aguja o de fibra (mayor resistividad). Sobre este aspecto la literatura es escasa, quedando este tópico como un trabajo de investigación abierto.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su gratitud a todas las instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo. En primer lugar, a la Universidad de Oriente (Grupo de Física de Metales GFM-UDO y al IIBCA-UDO) y en segundo lugar al IVIC (Laboratorio de Medidas Eléctrica en Materiales), quienes a pesar de la situación crítica del país prestaron su mejor aporte para la culminación del

trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1]. Hatch JE. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. (Book). American Society for Metals, 1984.
- [2]. Warmuzek Malgorzata. Aluminum-Silicon Casting Alloys. Atlas of Microfractographs, 2004.
- [3]. Shankar S, Riddle YW, Makhlof MM. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004; 35(9): 3038-3043.
- [4]. Murray JL, McAlister AJ. Bull. Bulletin of alloy phase diagrams, 1984; 5(1): 74-84.
- [5]. Vander Voort George, Asensio-Lozano Juan. *Microscopy and Microanalysis*, 2009; 15(S2): 60-61.
- [6]. Kalhapure MG, Dighe PM. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 2015; 4(6): 38-40.
- [7]. Kang WK, Yilmaz F, Kim HS, Koo JM, Hong SJ. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012; 536: S45-S49.
- [8]. Suryanarayana C. *Non-equilibrium Processing of Materials*. Elsevier, 1999.
- [9]. Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*, 2001; 46(1-2): 1-184.
- [10]. Soni PR. *Mechanical Alloying: Fundamentals and applications*. Cambridge Int Science Publishing, 2000.
- [11]. Suryanarayana C. *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker, EE.UU, 2004; 59-78.
- [12]. Huang X, Lang L, Wang G, Alexandrov S. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018; 2018.
- [13]. Suñol JJ, Fort J. *International Review of Physics*, 2008; 2: 31-35.
- [14]. Hüller M, Chernik GG, Fokina E, Budim NI. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2008; 18: 366-374.
- [15]. Ramezani M, Neitzert T. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2012; 55(2): 790-798.
- [16]. Totten GE, Xie L, Funatani K. *Handbook of mechanical alloy design*. Vol. 164. CRC press, 2003.
- [17]. Chattopadhyay K, Wang XM, Aoki K, Masumoto T. *Journal of Alloys and Compounds*, 1996; 232(1-2): 224-231.
- [18]. Milligan J, Vintila R, Brochu M. *Materials Science and Engineering A*, 2009; 508(1-2): 43-49. doi: 10.1016/j.msea.2008.12.017.
- [19]. Wang F, Wang YP. *Key Engineering Materials*, 2011; 479: 54-61.
- [20]. Azabou M, Khitouni M, Kolsi A. *Materials Characterization*, 2009; 60(6): 499-505.
- [21]. Dayani D, Shokuhfar A, Vaezi M, Jafarpour RS, Hosseinpour S. *Metals*, 2017; 7(9): 332.
- [22]. Williamson GK, Hall WH. *Acta Metallurgical*, 1953; 1(1): 22-31.
- [23]. Kanga WK, Yilmaz F, Kim HS, Koo JM, Hong SJ. *Journal of Alloys and Compound*, 2012; 536: S45-S49.
- [24]. Clark CR, Suryanarayana C, Froes FH. *Advances in powder metallurgy and particulate materials-1995: Part Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1995: 135-143*.
- [25]. Pearson WB. *The crystal chemistry and physics of metals and alloys*. Wiley-Inter-science, 1972; 135.
- [26]. Bendijk A, Delhez R, Katgerman L. *Journal of Materials Science*, 1980; 15(11): 2803-2810.
- [27]. Predel B. *Al-Si (Aluminum-Silicon)*. In *Ac-Au-Au-Zr*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2016: 1-7.
- [28]. Patra A, Karak SK, Pal S. *Advanced Engineering Forum*, 2016; 15: 17-24.
- [29]. Soni R, Sharma M, Ali S. *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2016; 3(7): 569-572.
- [30]. Cai Z, Zhang C, Wang R, Peng C, Qiu K, Feng Y. *Materials and Design*, 2015; 87: 996-1002.
- [31]. Ma P, Jia Y, Prashanth KG, Yu Z, Li C, Zhao J, Yang S, Huang L. *Journal Materials Research*, 2017; 32(11): 2210-2217.
- [32]. Kang N, Coddet P, Liao H, Baur T, Coddet C. *Applied Surface Science*, 2016; 378: 142-149.
- [33]. Wu HC. *Journal of Materials Science Letters*, 1992; 11: 1-5.
- [34]. Hultgren R, Desai PD, Hawkins DT, Gleiser M, Kelley KK. *Selected values of the thermodynamic properties of the binary alloy*. National Standard Reference Data System, 1973.
- [35]. Aker A, Kaya H. *Journal of Cast Metals Research*, 2017; 30(5): 239-300.
- [36]. Aker A, Kaya H. *Materials Research*, 2016; 19(1): 243-251.
- [37]. Hale DK. *Journal of Materials Science*, 1976; 11(11): 2105-2141.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

LUIS VELÁSQUEZ Defendió su tesis doctoral en Ciencia de los Materiales, Línea de investigación metales y aleaciones, bajo la tutoría del Dr. Ney Luiggi, en el Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO) en 2021. Licenciado en Física (UDO-Venezuela). Profesor Agregado del Departamento de Ciencias de la Universidad de Oriente (UDONE-Venezuela). Su investigación se enfoca en la síntesis y caracterización de aleaciones Al-Si preparadas por aleación mecánica. (ORCID: 0000-0003-3506-9553).

NEY-LUIGGI Dr. en Metalurgia Física (Grenoble INP, Francia). MSc. en Metalurgia Física (Grenoble INP, Francia). Licenciado en Física (UDO-Venezuela). Profesor Titular del Departamento de Física de la Universidad de Oriente (UDO-Venezuela), con experiencia en caracterización experimental y teórica de metales y aleaciones (Propiedades eléctricas, termoeléctricas, estructurales, elásticas evaluadas por DFT, simulación de transformaciones de fases por métodos estocásticos y clásicos, síntesis por aleación mecánica de aleaciones de Al, Mg y Fe). (ORCID: 0000-0002-0215-1318).

DESCERE Y COCCIÓN POR MICROONDAS DE REVESTIMIENTOS REFRACTARIOS PARA JOYERÍA FUNDIDA EMPLEANDO MÁQUINA CENTRÍFUGA.

Francisco Moreno Candel¹, Itahisa Pérez-Conesa², Fátima F. Acosta Hernández³, José Antonio Aguilar Galea⁴

1: Doctorando Universidad de La Laguna, Calle Radio Aficionados, s/n, 38320 San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España.

2: Profesora Ayudante Doctor, Universidad de La Laguna. Campus de Guajara, Calle Radio Aficionados, s/n, 38320 San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España.

3: Profesora Titular, Universidad de La Laguna. Campus de Guajara, Calle Radio Aficionados, s/n, 38320 San Cristóbal de La Laguna, Santa Cruz de Tenerife, España.

4: Profesor Titular Universidad de Sevilla. Calle Laraña, 41003, 3 – Sevilla, España.

*email: pacomorenocandel@gmail.com



RESUMEN

En esta investigación se desarrolla una metodología concreta para descere y cocer moldes de revestimiento refractario para la obtención de piezas de joyería fundida mediante la tecnología microondas. Estos procesos, en la técnica tradicional, requieren de curvas térmicas lentas y progresivas con una duración de 7 a 12 h utilizando muflas eléctricas. La hipótesis de esta propuesta se basa en que el 40 % de agua necesaria para la elaboración de las pastas refractarias es un aliado perfecto para un efectivo calentamiento dieléctrico por microondas y, por consiguiente, esta tecnología sería viable para la producción de joyería en metal. Para llevar a cabo el estudio fue necesario diseñar un método basado en rampas de tiempo/potencias apropiadas para que estos negativos pierdan paulatinamente el agua contenida, sin que la expansión térmica genere fisuras ni desmoronamientos del molde a causa de perfiles no uniformes de humedad. En la investigación se determina que el calentamiento con microondas es efectivo para estos compuestos, sin embargo, avanzada la deshidratación, se devalúa exponencialmente su capacidad de absorción de microondas, haciéndose imprescindible el uso de un susceptor que posibilite aumentar su temperatura. Para ello se fabricó una mufla dopada con SiC para someter las muestras a un calentamiento híbrido por microondas tras su descere, posibilitando diseñar curvas térmicas graduales hasta completar la cocción. La calidad del procesamiento térmico se evaluó sometiendo las muestras a esfuerzo mecánico empleando una máquina centrífuga para la inyección del metal fundido. Finalizado el estudio, se obtiene un 99 % de recolección de cera y una calidad de registro efectiva para modelos artísticos con una reducción del 66 % respecto al tiempo que se emplea en la técnica tradicional. Con los resultados de esta investigación se demuestra que la viabilidad de las microondas como una fuente de energía contribuye a simplificar y economizar la producción de joyería en metal.

Palabras clave: Descere Microondas, Revestimientos Refractarios, Joyería, Susceptores.

MICROWAVE DEWAXING AND FIRING OF REFRACTORY LININGS FOR CAST JEWELRY USING A CENTRIFUGAL MACHINE.

ABSTRACT

This research develops a specific methodology for de-waxing and firing refractory lining molds to obtain cast jewelry pieces using microwave technology. These processes, in the traditional technique, require slow and progressive thermal curves with a duration of 7 to 12 h using electric muffles. The hypothesis of this proposal is based on the fact that the 40 % of water necessary for the elaboration of refractory pastes is a perfect ally for an effective dielectric heating by microwaves and, therefore, this technology would be viable for the production of metal jewelry. In order to carry out the study, it was necessary to design a method based on appropriate time/power ramps so that these negatives gradually lose the contained water, without the thermal expansion generating cracks or crumbling of the mold due to non-uniform humidity profiles. In the research it was determined that microwave heating is effective for these compounds, however, with advanced dehydration, their microwave absorption capacity is exponentially devaluated, making it essential to use a susceptor that makes it possible to increase their temperature. For this purpose, a muffle doped with SiC was fabricated to subject the samples to hybrid microwave heating after dehydration, making it possible to design gradual thermal curves until the firing was completed. The quality of the thermal processing was evaluated by subjecting the samples to mechanical stress using a centrifugal machine for the injection of the molten metal. At the end of the study, 99 % wax collection and effective recording quality for artistic models were obtained with a reduction of 66 % with respect to the time used in the traditional technique. The results of this research demonstrate that the viability of microwaves as an energy source contributes to simplify and economize the production of metal jewelry

Keywords: *Dewaxing Microwave, Firing Refractory, Jewelry, Susceptor.*

1. INTRODUCCIÓN

La técnica más utilizada en el sector de la fundición artística es la “cera perdida”. Su proceso consiste en colar metal fundido en la cavidad de un molde refractario donde antes había un modelo de cera. En la técnica de joyería tradicional, para la elaboración del molde, se vierte el material refractario en estado líquido dentro de un encofrado con forma cilíndrica que alberga el modelo a reproducir. La pasta refractaria se compacta alrededor del árbol de cera registrando, fielmente, los detalles de su forma. Una vez fraguado el molde, se debe hornear, tanto para evacuar la cera, como para cocer el refractario [1]. Si los negativos no finalizan su proceso de cocción adecuadamente, se pueden manifestar reacciones por ignición durante la operación de inyección del metal fundido y, por consiguiente, se deterioraría, irreversiblemente, el molde. Estos revestimientos refractarios, al estar confeccionados con un alto porcentaje de agua, requieren que la aplicación térmica sea gradual para no quebrarse durante su calentamiento. Las curvas térmicas empleadas tienen una duración de 7 a 12 horas según los tamaños de los moldes y se realizan con muflas eléctricas hasta alcanzar 750 °C y 850 °C para eliminar cualquier resquicio de cera y agua química combinada en el compuesto [2].

La hipótesis de esta investigación es que este alto contenido en agua utilizado en la confección de los moldes es un factor determinante para el calentamiento por microondas, permitiendo incluir esta tecnología en las áreas afines. Las ventajas de utilizar MW (microondas) están orientadas a reducir el intervalo de tiempo de cocción, simplificar la infraestructura y contribuir a paliar la emisión de CO₂, CO y cenizas generadas en la técnica tradicional. Las investigaciones en torno a los procesos térmicos por MW están poniendo mucho empeño en el área concreta del secado y la sinterización por presentarse como un método de procesado rápido, económico y flexible [3]. Cárdenas et al. [4] lograron una reducción de tiempo de procesamiento del 33 %, empleando esta fuente de energía en el secado de materiales cerámicos. La rápida polarización y despolarización en una muestra expuesta a las microondas, genera un calor instantáneo dando lugar al calentamiento volumétrico. El campo electromagnético interactúa con todo el volumen a

diferencia de un horno convencional, donde el calor se produce desde su exterior [5]. Esta condición hace que el descere y secado de revestimientos refractarios con microondas sea muy eficaz, alcanzando ambos objetivos en un tiempo más breve que con una mufla eléctrica.

Dado que la operación del curado en estos moldes, en cualquiera de sus técnicas, requiere de una aplicación de temperatura paulatina y controlada. Este estudio recae en diseñar programas MW apropiados a las condiciones ligadas al proceso de descere y sinterizado, salvaguardando su integridad y transformando su estructura a un compuesto compacto, resistente y eficaz para colar el metal fundido [6]. La tecnología microondas permite operar con aplicaciones térmicas a bajas temperaturas dado que se puede controlar la emisión de irradiación y, por lo tanto, secuenciar el aumento de la temperatura. Esto permite trabajar a temperaturas constantes apropiadas para los procesos de secado poco tolerantes a aumentos térmicos demasiado rápidos [5]. Esta ventaja permite efectuar el descere y secado inicial con temperaturas bajas, tal como exige la seguridad o integridad de este tipo de molde.

A medida que el negativo está expuesto a la radiación por microondas, se desarrolla su deshidratación y con ello, la pérdida de sus propiedades dieléctricas. Las partículas del compuesto refractario quedan más separadas, generando espacios que aumentan su transparencia a las MW y, por consiguiente, repercutiendo en la absorción energética de la muestra [7]. Se conoce que los materiales que tienen una alta conductividad y permeabilidad presentan una baja profundidad de penetración para una frecuencia dada, no penetrando las microondas en el material y permaneciendo la energía en la superficie [7]. Una estrategia eficaz para paliar la deficiencia energética de los materiales transparentes a las microondas es el uso de susceptores, es decir, materiales eléctricamente activos que absorben la energía microondas y, por tanto, propician un calentamiento más rápido y eficaz [8]. En este sentido, con el fundamento de que las MW son absorbidas por el material susceptible que contiene mayores pérdidas dieléctricas que el objeto de estudio, la energía pasa por conducción al elemento con menores fugas y gracias a la conductividad térmica entre ambos, se transmite la temperatura necesaria hacia la muestra de interés [3]. De esta forma, el material comienza su proceso de sinterización, donde llega a la temperatura necesaria

para la última parte del proceso térmico. En este caso, 750 °C. La sinterización por MW está dando muy buenos resultados, consiguiendo densidades del 99.9 % con grano de 1.9 μm al sinterizar, dopando con MgO hasta los 1700 °C durante 12 minutos de MW, tal y como lo presenta Benavente [3]. Por otro lado, Chhillar et al. [9] llevaron a cabo sinterizaciones de polvo de molibdeno al 98 % de densidad en tan solo 5 minutos de MW.

En esta investigación, la compactación de la pasta tras la sinterización se evaluó por medio del esfuerzo mecánico al que son sometidos los moldes cuando se introducen en la máquina centrífuga, donde deben soportar la presión que ejerce la misma, además de la propia de la inyección del metal fundido. Para que la evaluación dé buenos resultados, la operación de sinterización de los moldes requiere de una aplicación térmica muy progresiva, que debe respetar las condiciones de un molde de relativo grosor y con alto grado de humedad, por lo tanto, susceptible de fracturarse de no aplicar la energía de manera paulatina. Jayavabushana et al. [10] concluyen que utilizar esta tecnología en los procesos de descere para fundición puede ser una alternativa útil para los métodos profesionales por ofrecer ventajas mostrando resultados de alta calidad y mínimo gasto de tiempo en comparación con los métodos convencionales. El molde debe cumplir los objetivos de reproducción de modelos complejos y, por lo tanto, no contener fisuras que originen escapes de metal ni desmoronamientos internos que alteren su capacidad de registro. Para generar estas condiciones y hacer uso del suscepter controladamente, se fabricó una mufla dopada con SiC, aislado con componentes refractarios con bajas pérdidas térmicas.

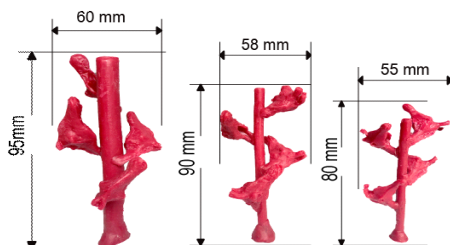


Figura 1. Medidas de los tres formatos procesados.

Para llevar a cabo la operación de descere, el cilindro de acero que se emplea en la técnica

Concretamente se recurrió a ladrillos de baja densidad compuestos de Al_2O_3 y SiO_2 , materiales transparentes a las microondas que permiten focalizar la irradiación MW en el suscepter manteniendo la energía que este genera en el habitáculo. Este diseño permitió la absorción calorífica en los moldes de manera progresiva, logrando sinterizar estos compuestos de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ y SiO_2 en 2 horas, aproximadamente.

La presente investigación lleva a cabo un estudio de revisión y optimización de un método experimental ya reportado [11], apoyado en el diseño de un procedimiento de precisión que consigue una producción artística que acredita buena calidad y acortamiento del procesado térmico con respecto al tratamiento tradicional.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

En esta investigación se estudian tres formatos diferentes de molde que albergan modelos de cera con morfologías similares a las empleadas en joyería. Estos modelos que son descritos en la Figura 1, representan árboles con cabeza de jirafas huecas producidas con molde de silicona, utilizando cera roja de modelar de *Iberceras* (Ref:1950) para preparar 45 árboles agrupados en los tres formatos (Figuras 1 y 2).

- 15 cilindros tamaño de encofrado medio, nombre dado (CM), que alberga un árbol de jirafas pequeñas, muestras "A".
- 15 cilindros tamaño de encofrado grande, nombre dado (CG), que alberga un árbol de jirafas grandes, muestras "B".
- 15 cilindros tamaño de encofrado extragrande, nombre dado (GE), que alberga un árbol de jirafas extragrandes, muestras "C".

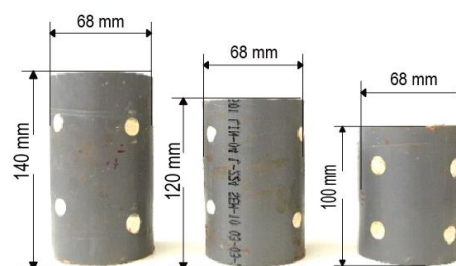


Figura 2. Encofrados de PVC de los tres formatos procesados

original, el cual se utiliza como encofrado para la distribución de la pasta alrededor del modelo en cera,

fue sustituido por PVC (Figura 2) ya que es un material efectivo en el proceso, mostrándose transparente a las microondas y resistente al tratamiento térmico hasta el momento de evacuación de la cera [6]. Dado que al secarse el molde se devalúa su interacción con las microondas y se aumenta su transparencia a las mismas, se fabricó una mufla de carburo de silicio con forma cilíndrica, aislado por dos lechos compuestos de alúmina y sílice para continuar elevando la temperatura de los moldes. Este sistema retiene la energía y propicia mejor conductividad térmica hacia el molde situado en el interior del habitáculo (Figura 3). Por tanto, para desarrollar el procedimiento con efectividad, el sistema de aplicación térmica de la técnica se ha dividido en dos partes. La primera supeditada al secado inicial del molde y a la evacuación de la cera mediante su derretimiento. La segunda, tras retirar el PVC e introducir el molde descerado en la mufla, consignada a cocerlo y curar la pasta refractaria. Finalizado el tratamiento térmico, se evalúa su

resultado *encamisando* el molde en un cilindro de acero e inyectando metal fundido mediante fuerza centrífuga. El proceso térmico MW propuesto, se describe gráficamente en la Figura 3.

La proporción de la mezcla utilizada para la elaboración del molde es 40:100 de agua/yeso, utilizando polvo refractario *PRIMA WISH CAST* y agua entre 20 °C a 25 °C de temperatura. La mezcla de la pasta se preparó con batidora eléctrica a 20.000 rpm sin aplicación de bomba de vacío, dejando un tiempo de reposo de dos horas. El descere se practica con un microondas del fabricante *OK OMW 2214 B 700W* de 850 W de potencia nominal máxima con un magnetrón a 2,45 GHz con cinco rangos de potencia (105w-210w-350w-525w-700w) y una cavidad de 360x362x247mm dispuesto con plato giratorio de 300 mm de diámetro. Para el registro de temperaturas de los moldes, se empleó un pirómetro láser *F-62 Max-plus* (rango medición -30 °C a 600 °C) posicionado a 350 mm de las muestras en un ángulo de 90° (Figura 4 ilustración de la izq.).

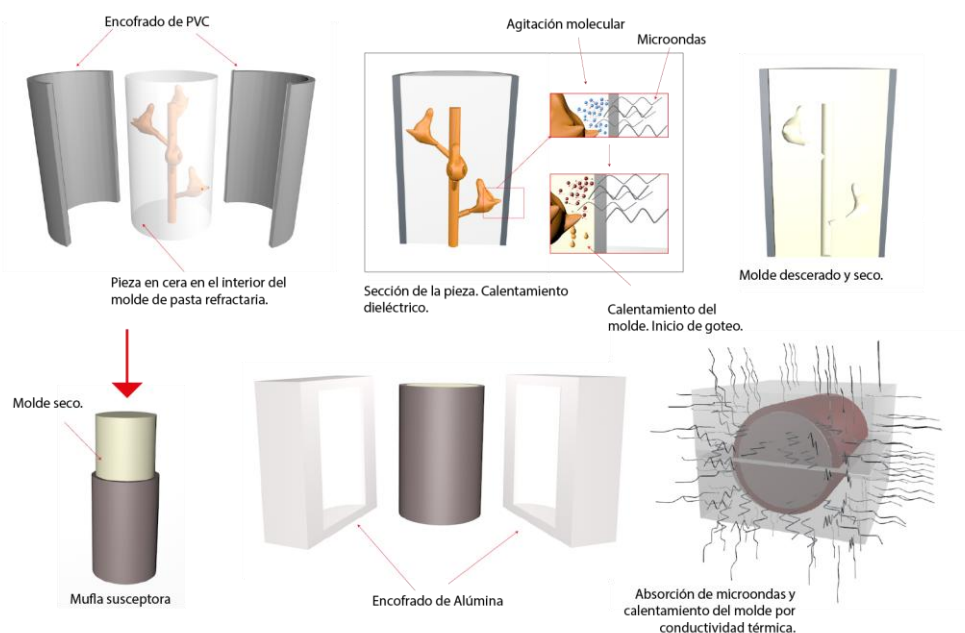


Figura 3. Mecanismo de las dos etapas de calentamiento. Descrito de izquierda a derecha en dos filas, descere y cocción en la mufla microondas, respectivamente.

Paralelamente se realizaron análisis termogravimétrico (TGA) sobre muestras de 0,5 g de cera roja para confrontar su estabilidad térmica en diferentes rangos de temperatura, utilizando un

analizador HITACHI STA7200RV (TG-DTA simultáneo) TA INSTRUMENTS TRIOS V5.0.0.44616, bajo flujo de nitrógeno (50 ml min⁻¹). Concretamente, la cera se calentó en un porta

muestras de aluminio de 25 °C a 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹.

En la etapa de cocción se empleó un microondas del fabricante *Panasonic NN-GT45KW 1000 w* de 1100 W de potencia nominal máxima con un magnetrón a 2,45 GHz con siete graduaciones de potencia (100w, 270w, 300w, 440w, 600w, 800w y 1000 w) y una cavidad de 360x362x247mm con plato giratorio de 300 mm de diámetro.

Las temperaturas se registraron por medio de una sonda tipo (k) instalada en el interior de la cavidad de la mufla en contacto con el molde a una profundidad de 5 mm y conectada a un termopar *RS-42 PRO* (rango de funcionamiento de -50 a

1.300 °C) (Figura 4 ilustración de la dcha.).

El vaso cilíndrico susceptor se construyó con SiC verde de granulometría 400 mm, adulterado con un 15 % de bentonita. Su altura es de 160 mm, 93 mm de diámetro exterior y una sección de 10 mm de espesor, con un peso de 680 g. El aislamiento consiste en dos ladrillos refractarios de Al₂O₃ 67% y SiO₂ 33% de 230 mm x 75 mm x 115 mm, cuyos huecos practicados conforman dos camas semicilíndricas para acomodar el vaso susceptor. Las dimensiones globales comprenden una altura de 190 mm por 96 mm de ancho, ambos ladrillos suman un total de 2628 g de peso (Figuras 5 y 6).



Figura 4. Sistemas de medición de temperatura. Pistola láser F-62 y termopar Tipo K de izq. a dcha. Respectivamente.

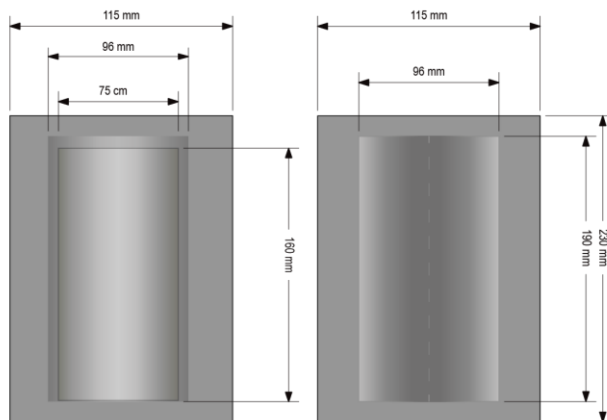


Figura 5. Planos de construcción de la “Mufla susceptor”.



Figura 6. Fotografía de la mufla microondas abierta con el molde dentro

La efectividad del descere y secado inicial se evalúa principalmente cuantificando el peso de cera extraída y la pérdida de masa del molde por deshidratación. Los programas de cocción se determinan a partir de la temperatura y la

observación de la eficiencia de aspectos concretos, tales como: desmoronamientos de polvo, combustión, aparición de fisuras o zonas grises. Atribuyéndose al cuerpo homogéneo y blanco un quemado adecuado para la recepción de la colada.

La prueba concluyente del éxito de la cocción se realiza inyectando metal fundido en el interior del molde empleando cinco segundos en una máquina centrífuga tipo *C86 modelo 900 ref:2886* (fabricante: *Chamorro y Moreno, S. A.*). La calidad del proceso se analiza con la comparación del modelo en metal obtenido y el modelo primitivo en cera. El registro fotográfico de la presencia aparición de texturas no concordantes con el modelo original o desprendimiento de la capa de registro del negativo. El análisis de estos parámetros desde el descere al centrifugado determina si el molde es apto para fundición.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- Verificación del descere.

En el proceso de descere y secado inicial se introdujeron los moldes individualmente en la cavidad MW aplicando las curvas tiempo/potencias estudiadas para estos formatos de encofrado en una investigación anterior [6]. Tras la aplicación, se capturó la temperatura máxima alcanzada por los moldes, y posteriormente, se pesó la cera recolectada y cada negativo descerado. De este modo se analizó la efectividad de la meseta para continuar con el proceso (Tabla 1).

De los cilindros formato CM (muestras A) se obtuvo un descere del 98,36 %. La pérdida de peso promedia de estas muestras relacionada con el secado inicial fue de 10,79 %. Del formato CG (muestras B), se descereó el 100 % de la cera según los pesos calculados y se observó un descenso de peso por secado del 17,45%.

Por último, de los resultados de las muestras con mayor formato, CE (muestras C), se obtuvo un descere del 99,02 % y una pérdida peso del 21,90 %. En ninguno de los grupos de muestras se experimentaron fisuras, desprendimientos de polvo, ni deterioros en los encofrados de PVC. Tanto el índice de éxito en las muestras como los porcentajes de cera recolectados fueron óptimos. Se considera que la interacción molecular de las microondas con el agua contenida en los moldes genera una evaporación de agua instantánea la cual derrite la cera evacuando la cavidad del negativo antes de producirse la dilatación térmica de la cera hacia su porosidad.

Tabla 1. Datos promedios obtenidos de las mesetas de descere y secado inicial en los grupos de muestras “A”, “B” y “C” encofradas en formatos CM, CG y C.E, respectivamente.

Muestras peso promedio	Tiempo/potencia	Peso modelo cera	Pérdida de peso del molde	Temperatura alcanzada	Pérdida de masa secado	% de descere	Fisuras /desmoronamientos
A1-15 (694g)	25' (105w)						
	8' (210w)	7.8 g	89.40 g	88°C	10,79%	98,36%	no
	6' (350w)						
B1-15 (847g)	30' (105w)						
	15' (210w)	12.36 g	145,46 g	104, 7 °C	17.45 %	100%	no
	10' (350w) 5' (525w)						
C1-15 (969g)	30' (105w)						
	15' (210w)	17.3 g	212,33 g	108.5 °C	21,90%	99.02 %	no
	10' (350w)						
	5' (525w) 5' (700w)						

3.2.- Diseño de curva de cocción.

En la segunda etapa de calentamiento, con los moldes libres de cera y semi-secos, se retira el PVC, y se introducen en la mufla MW para proceder a su cocción. Para diseñar las rampas de tiempo/potencia

más adecuada para el proceso, se recurrió como referencia, a las temperaturas comprendidas entre 280 °C y 470 °C en los ensayos TGA. En los resultados de estos termogramas (Figura 7) se acredita una reducción de masa de un 0,5 % en el rango de temperatura señalado de 0 a 100 °C,

asociándose ésta al proceso de descere en esta investigación. Seguidamente, hasta 300 °C la cera roja muestra una estabilidad remarcable (3,25 %) en comparación con la siguiente horquilla de temperatura donde pierde el 95 % de su masa hasta los 600°C.

El conocimiento de la resistencia a la volatilización de la cera -según la temperatura- se empleó para alargar el tiempo de mantenimiento en las temperaturas que indica el termograma con la exposición microondas buscando eliminar cualquier

resto de ésta. La Tabla 2 indica los porcentajes TGA obtenidos en cinco horquillas de temperatura. Este análisis termogravimétrico de la cera roja no se encuentra reportado en la literatura de joyería fundida y resulta de interés para la investigación relacionada con la eliminación de cera en moldes cerámicos.

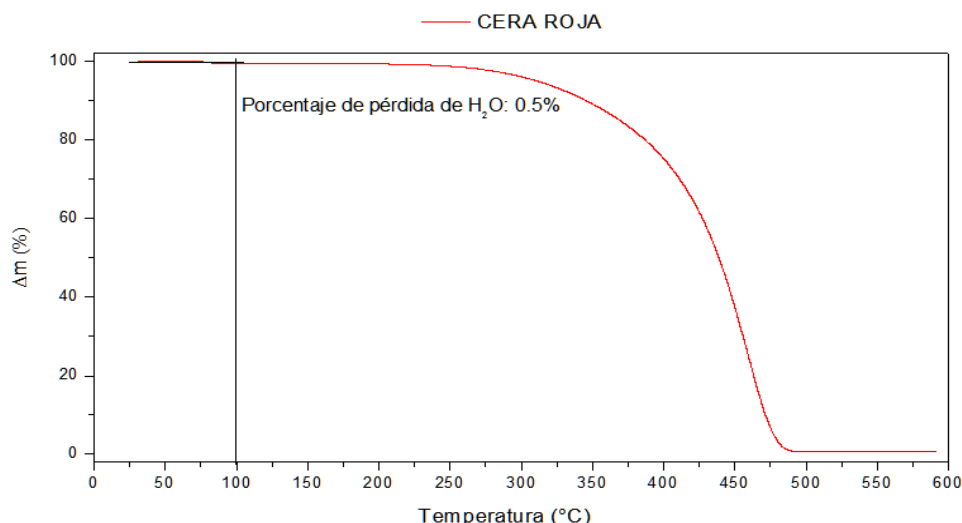


Figura 7. Ensayo TGA de cera sintética roja de modelar Iberceras 1950 en un rango de temperatura de 0 a 600 °C.

Tabla 2. Estabilidad térmica de la cera sintética de modelar Iberceras 1950 en cinco etapas de calentamiento

Muestra	Pérdida de peso (%)				Total
	25-100°C	100-200°C	200-300°C	300-600°C	
Cera Roja	0.50	0.15	3.25	95.48	99.38

Para el diseño del tiempo y potencia microondas adecuado a la cocción de los moldes en la mufla MW se partió del programa de la figura 8, donde la temperatura fue registrada por una sonda termopar instalada dentro de la cavidad. Con la selección de esta meseta se alcanzan temperaturas progresivas mediante 4 escalones de 6 minutos con potencias de 100 W a 440 W y otros 2 escalones de 8 minutos de 600 W y 800 W para incidir entre los 280 °C y 470 °C, relacionadas con la volatilización de la

cera. El escalón de 18 minutos a 1000 W logra alcanzar los 700 °C. Temperatura ligada al objetivo de eliminar el agua química combinada en los revestimientos [12]. Seguidamente, para evitar la “avalancha térmica” en el suscepto, se reduce la potencia a 800 W y 600 W en 2 escalones de 8 minutos buscando una progresión de temperatura entre 700 °C y 600 °C, que es el rango adecuado para llevar a cabo la inyección del metal fundido, en este caso, latón.

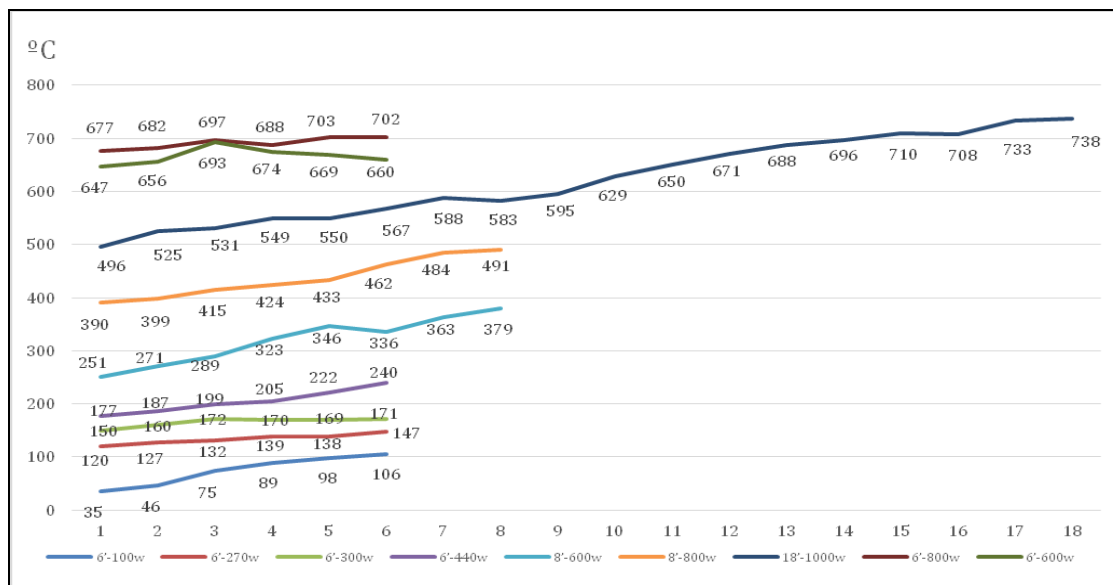


Figura 8. Registro de temperaturas de la meseta inicial en 5 muestras preliminares, formato C.M forma “A”.

A partir de la meseta indicada en la Figura 8, se buscó la más adecuada, prolongando el tiempo hasta conseguir que la transformación estructural de las pastas refractarias superara los indicadores (mostrados en la Tabla 3). Tal y como se observa en la columna “meseta” de esta tabla, el factor tiempo y potencia se ajustó a los indicadores estipulados en la metodología, como la ausencia de fisuras, la calidad del registro y el soporte termodinámico del molde. Concretamente la columna de “fisuras / filtraciones”, establece los datos más concluyentes para la determinación de una meseta adecuada en la obtención de un molde estructuralmente compacto que soporte las tensiones termodinámicas bajo la presión metalostática durante el centrifugado sin provocar movimientos dispares que generen grietas y desestabilice la integridad de mismo.

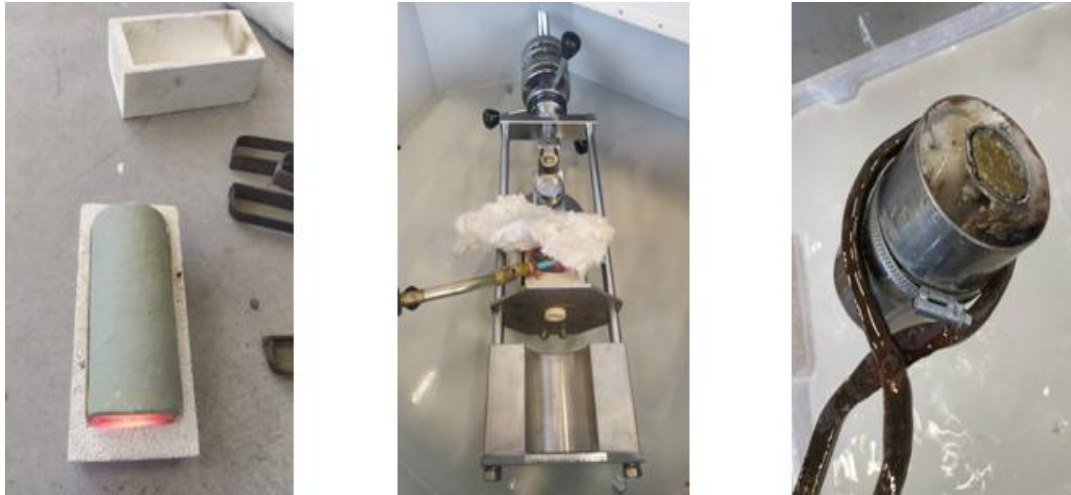
De las muestras A1 hasta A3, la presión ejercida durante el encamisado del encofrado de acero, necesario para operar en la máquina centrífuga, provocó que el molde se deteriorase y aparecieran fisuras graves que comprometen la fundición. A partir de la muestra A4, se precalentó el encofrado de acero para detectar si un posible choque térmico fuera el causante de estas fisuras, medida que minimizó su aparición, pero no supuso una solución determinante. Dado que el daño se

produjo durante la manipulación del molde desde la mufla susceptible al encamisado de acero, necesario para el aparato centrífuga, se optó por reforzarlo. Para ello, se incluyó en la mezcla de la elaboración de la pasta, tejido de vidrio como material preventivo. Esta solución resultó eficaz para dar continuidad a la investigación, concediendo resistencia y seguridad al resto de los moldes.

Estando dentro de los parámetros de temperatura requerida, pero no habiendo logrado los objetivos, se prolongaron las mesetas hasta mitigar los inconvenientes mencionados. El programa 6’ 100 W-6’270 W-6’ 300 W-6’440 W -8’600 W-10’800 W-25’1000 W-12’800 W-10’1000 W aplicado a partir de la muestra A8 (C.M) resultó eficaz tal y como demuestran los indicadores representados en la Tabla 3. Lo verifican las muestras comprendidas entre la A9 y hasta la A13 (Figuras 9, 10 y 11 que ilustran el proceso mencionado) donde se obtuvieron moldes compactos capaces de soportar la fuerza centrífuga, dando como resultado fundiciones con alta calidad de registro, (véase columna de “calidad de registro del molde” en la Tabla 3). Se estableció, de esta forma como adecuada, la meseta que tiene una duración total de 1h 29 min para figuras de 75 g de latón.

Tabla 3. Resultados de muestras de árbol jirafas “A” (encofrado CM.).

Nº muestra	Meseta (100 w-270w- 300w-440w-600w- 800w-1000w- 800w-600w)	Fisuras / Filtraciones	Zonas grises	Fundición	Calidad de registro del molde	Encofrado utilizado
A1	6'-6'-6'-6'-8'-8'- 18'-6'-6'	si/si	si	no	no	acero
A2	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 18'-10'-6'	si/si	si	no	no	acero
A3	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 18'-12'-6'	si/si	si	no	no	acero precalentado
A4	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 20'-12'-6'	si/si	si	no	no	acero precalentado
A5	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 20'-12'-8'	si/si	si	no	no	acero precalentado
A6	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 20'-12'-8'	no/si	si	incompleta	bajo (con texturas no deseadas)	fibra de vidrio + acero precalentado
A7	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 22'-12'-8'	no/si	leves	completa	medio (con filtraciones de metal)	fibra de vidrio + acero precalentado
A8	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 25'-12'-10'	no/si	leves	incompleta	medio (con zonas incompletas)	tejido de vidrio + acero precalentado
A9	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 25'-12'-10'	no/no	no	completa	alto	tejido de vidrio + acero precalentado
A10	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 25'-12'-10'	no/no	no	completa	alto	tejido de vidrio + acero precalentado
A11	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 25'-12'-10'	no/no	leves	completa	alto	tejido de vidrio + acero precalentado
A12	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 25'-12'-10'	no/no	no	completa	alto	tejido de vidrio + acero precalentado
A13	6'-6'-6'-6'-8'-10'- 25'-12'-10'	no/no	no	completa	alto	tejido de vidrio + acero precalentado



Figs. 9, 10 y 11 (De izq. a dcha.): Máquina centrífuga utilizada, enfriamiento en agua tras la colada, cilindro de acero con el árbol de fundición en latón de la muestra A9.

Tabla 4. Árbol de jirafas “B” encofrado (C.G).

Nº muestra	Meseta (100w-270w- 300w-440w- 600w-800w- 1000w-800w- 600w)	Fisuras / Filtraciones	Zonas grises	Fundición	Calidad de registro del molde	Encofrado
B1	6°-6°-6°-6°- 8°- 10°-25°-12°-10°	si/no	si	no posible	fisurada	tejido de vidrio + acero precalentado
B2	6°-6°-6°-6°- 8°- 10°-28°-12°-10°	no/si	si	incompleta	medio	tejido de vidrio + acero precalentado
B3	6°-6°-6°-6°- 8°- 12°-30°-12°-10°	no/si	si	incompleta	medio	tejido de vidrio + acero precalentado
B4	6°-6°-6°-6°-10°- 15°-30°-12°-10°	no/si	si	incompleta	medio	tejido de vidrio + acero precalentado
B5	6°-6°-6°-6°- 10°- 15°-35°-15°-10°	no/no	no	incompleta	medio	tejido de vidrio + acero precalentado
B6	6°-6°-6°-6°-10°- 15°-38°-15°-10°	no/no	si	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado
B7	6°-6°-6°-6°-10°- 15°-38°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado
B8	6°-6°-6°-6°-10°- 15°-38°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado
B9	6°-6°-6°-6°-10°- 15°-38°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado
B10	6°-6°-6°-6°-10°- 15°-38°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado
B11	6°-6°-6°-6°-10°- 15°-38°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado

Tabla 5. Árbol de jirafas “C” encofrado (C.E).

Nº muestra	Meseta (100w-270w-300w-440w-600w-800w-1000w-800w-600w)	Fisuras / Filtraciones	Zonas grises	Fundición	Calidad de registro del molde	Encofrado
C1	6°-6°-6°-6°-10°-15°-38°-15°-10°	no/no	leves	incompleta	medio	tejido de vidrio + acero precalentado
C2	x	Desechada	durante	el	descere	x
C3	6°-6°-6°-6°-10°-15°-40°-15°-10°	no/si	leves	completa	medio	tejido de vidrio + acero precalentado
C4	6°-6°-6°-6°-10°-15°-43°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	tejido de vidrio + acero precalentado
C5	6°-6°-6°-6°-10°-15°-43°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	tejido de vidrio + acero precalentado
C6	6°-6°-6°-6°-10°-15°-43°-10°-10°	no/no	si	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado
C7	6°-6°-6°-6°-15°-25°-43°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado
C8	6°-6°-6°-6°-15°-25°-43°-15°-10°	no/no	no	completa	alto	fibra de vidrio + acero precalentado

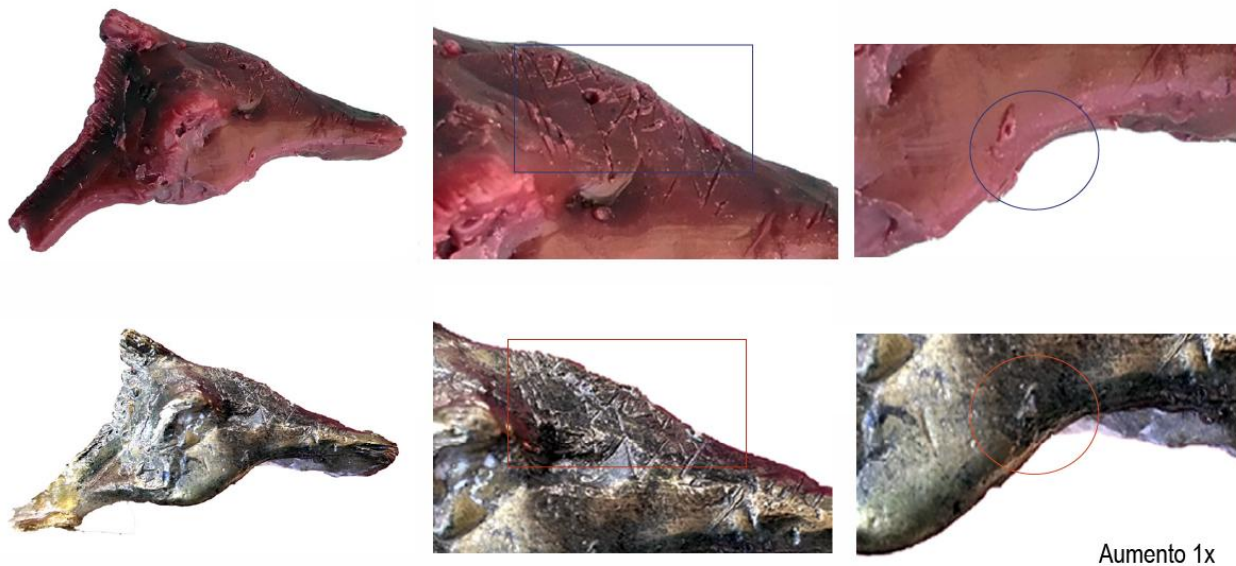


Figura 12. Comparativa de registro superficial del modelo de cera y su reproducción en latón de una “cabeza” perteneciente al árbol de jirafas “C8”.

Partiendo de los resultados anteriores, se sometieron al mismo procedimiento las muestras forma “B” (encofrado C.G). El calibrado de la irradiación microondas a un formato superior se fundamentó en detectar fisuras y zonas grisáceas en

el refractario por una aplicación MW demasiado corta para el formato. El tiempo necesario para este cometido se estableció con el programa 6°100 W-6°270 W-6°300 W-6°440 W-10°600 W-15°800 W-38°1000 W-15°800 W-10°600 W, cuya duración total

es de 1h52 min. Esta meseta fue verificada sobre 6 muestras (B6-B11) de 120 g de latón con una calidad de registro fiel a los modelos de cera (Tabla 4).

La meseta para el formato de encofrado C.E se estableció en 117' de exposición. La similitud con el tamaño anterior permitió obtener el objetivo a partir de la muestra C4 hasta la C8, descartando únicamente las 3 primeras unidades del grupo (Tabla 5).

Tal y como se aprecia en la Figura 12, *cabeza jirafa* perteneciente al árbol jirafas C8, se obtuvo una calidad de registro fiel al modelo primitivo de cera. Una vez resueltos los aspectos técnicos requeridos en la adaptación microondas para el primer formato (C.M) se demostró en los formatos siguientes (C.G y C.E) que la capacidad de la mufla utilizada era apta para todos ellos, debiendo únicamente ajustar el tiempo de exposición al tamaño de los moldes.

Las mesetas aplicadas en los dos procesos térmicos MW, es decir descere y cocción de las pastas, mostraron tener una continuidad adecuada para imitar el proceso al completo, sin detección de enfriamiento en los negativos. Al finalizar la fase de descere se calculó una temperatura media de 112 °C en todos los negativos, temperatura cercana a la registrada al finalizar el primer escalón de 100 W durante 6' en el interior de la mufla MW, donde se registró una temperatura media de 106 °C. La sincronía entre ambas temperaturas permitió compatibilizar las operaciones sin perjuicios para el molde. Este ajuste entre ambos procesos se considera crucial para no registrar fisuras graves y poder seguir con la cocción de la pasta.

Los resultados del ensayo verifican las mesetas de aplicación como adecuadas para diseñar el calentamiento gradual en tres formatos distintos de molde, llevando a cabo 45 desceres con éxito y recuperando el 99% de la cera sin desperfectos en los negativos. Concretamente, los programas efectivos para los formatos especificados bajo la denominación A, han sido: 25'(105 W), 8' (210 W), 6' (350 W); para las piezas B: 30'(105 W), 15' (210 W), 10' (350 W) 5'(525 W) y C: 30'(105 W), 15' (210 W), 10' (350 W), 5'(525 W), 5' (700 W). Comprendiendo para el descere de los tres formatos (A, B o C), el tiempo mínimo necesario es la horquilla de 39' a 65'. La eficacia óptima se asocia a la humedad característica contenida tras el fraguado del yeso refractario. Por otro lado, una

vez deshidratado el molde, el proceso térmico se completó con la mufla MW que permitió elevar la temperatura hasta la cocción gracias al excelente calentamiento del susceptor y su conveniente aislamiento. Por tanto, se genera un diseño de conductividad térmica controlada, situada en esta investigación en valores temporales de entre 89' y 117' según los formatos. La solución empleada con el uso de tejido de fibra de vidrio ha subsanado el inconveniente acontecido por la incompatibilidad de las microondas con el encofrado de acero, resultando eficaz como encofrado permanente para ambas etapas de procesado MW. Los 15 ejemplares de latón obtenidos están ligados a programas MW de corta duración para árboles de fundición de entre 75 g y 185 g. El cómputo de ambas, descere y cocción acredita una reducción comparable a los resultados obtenidos en investigaciones aplicadas a procesos de secado y sinterizado por microondas.

4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en esta investigación, el proceso de descere de revestimientos refractarios empleados en joyería fundida a la cera perdida tiene una efectividad óptima con tecnología microondas debiéndose ajustar la potencia de irradiación al volumen de los moldes. La eficacia microondas en las operaciones de secado genera sincronías con el objetivo de descere en la técnica a la cera perdida. El efecto de evaporación de agua produce el derretimiento del árbol de cera sin combustión obteniendo una recuperación del 99% de la misma. Dato relevante en la aportación de esta alternativa, ya que en los procesos tradicionales se quema casi el total de la cera o en ocasiones de recupera del 30 al 40%. Los programas microondas empleados en este estudio han conseguido valores óptimos para la integridad de las muestras en el mínimo tiempo necesario. No obstante, desarrollada la deshidratación de las pastas, en esta primera etapa de descerado, se pierden exponencialmente sus propiedades dieléctricas, comportándose estos moldes como una cerámica transparente a las microondas. Sin embargo, con el empleo de la mufla susceptora diseñada y construida en esta investigación se ha logrado completar el tratamiento térmico hasta su cocción superando los 700 °C, con una potencia microondas convencional. La calidad de la cocción por microondas ha resultado adecuada para culminar el proceso con la fundición, siendo evaluada mecánicamente inyectando metal

con fuerza centrífuga. Este sometimiento térmico confirma una estructura compacta en los negativos, condición necesaria para garantizar la circulación del metal en la técnica de joyería, dado que se precisa reproducir geometrías con secciones de metal ínfimas y detalles superficiales muy sutiles. Finalizada la investigación, se determina una reducción temporal del 66 % en confrontación con el tiempo de procesado que se emplearía con una mufla eléctrica. Los resultados mencionados mejoran la accesibilidad de la fundición artística contribuyendo a la reducción de infraestructuras, tiempos, costes y emisión de agentes nocivos en los talleres profesionales y docentes del sector.

5. AGRADECIMIENTOS

Los equipos utilizados en este trabajo fueron financiados por el Programa Estatal de Fomento de la Investigación Científica y Técnica de Excelencia en torno a dos proyectos en esta línea “Alternativas al descere en la fundición de cascarilla cerámica (ceramic shell casting): técnica por microondas”, HAR2010-17570 (Fecha inicio 01/01/2011 - finalización: 30/04/2014) y “Alternativas al descere en la Fundición de cascarilla cerámica (ceramic shell casting): Técnica por microondas (II)”, referencia: HAR2016-77203-P (Fecha inicio 30/12/2016 - finalización: 29/12/2019). Los ensayos se realizaron en colaboración con el Servicio de Caracterización de la Universidad de Sevilla dentro del *VI Plan Propio de Investigación y Transferencia* mediante la obtención de ayudas para el uso de los Servicios Generales de Investigación (Referencia: VIPPIT-2021-I.5). Especialmente, se agradece al catedrático Juan Carlos Albaladejo, como investigador principal del proyecto inicial y pionero en la investigación en torno a la inclusión de la tecnología microondas en la fundición artística.

6. REFERENCIAS

- [1]. Groover. Fundamentos de manufactura moderna. México, 1997, p. 243.
- [2]. Corredor Martínez J. Técnicas de fundición artística, Universidad de Granada, 1997.
- [3]. Benavente Martínez R. Desarrollo de materiales cerámicos avanzados con altas prestaciones mediante técnicas no convencionales de sinterización: microondas. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2015
- [4]. Cárdenas C, Restrepo R, García-Sucerquia J, Marin J, García C. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2009; S1(1): 427-432.
- [5]. Menéndez Díaz JA, Hernández Moreno AS, “Secado industrial con energía microondas”. En: Aplicaciones industriales del calentamiento con energía microondas, 2017. Ecuador. Ed. Universidad Técnica de Cotopaxi, p. 315.
- [6]. Moreno Candel F, Pérez Conesa I, Acosta F, Aguilar JA, ArDin, Revista de Arte, Diseño e Ingeniería, 2021; 10: 217-237
- [7]. Pérez Conesa I. Técnica del descere por microondas: identificación, cuantificación y valoración de los susceptores, Tesis Doctoral, Universidad de La Laguna, 2017.
- [8]. Segura de Jesús Y, Carvajal G. Revista de Innovación Sistemática. 2017; 1 (2): 46-56
- [9]. Chhillar P, Agrawal D, Adair JH. Powder Metallurgy. 2008; 51(2): 182-187.
- [10]. Jayavabushana V, Shashank K, Venkatesh, Gayathri R. European Journal of Molecular & Clinical Medicine, 2020; 7: 1668-1672
- [11]. Moreno F, Acosta F, Pérez-Conesa I, Aguilar JA. Revista Bellas Artes, 2021; 15: 89-107.
- [12]. Alsina Benavente J, La fundición a la cera perdida: Microfusión, Barcelona: Alsina, 1992. p. 286.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



FRANCISCO MORENO CANDELA está finalizando su doctorado en Arte y Humanidades en la Universidad de La Laguna dirigido por Fátima Acosta, Itahisa Pérez y José Antonio Aguilar donde, además, colabora en tareas docentes y de investigación. Realizó un máster de Profesorado en la misma universidad, ha trabajado como profesor en enseñanzas medias 2017-2019. Desde que se licenció en Bellas Artes por la Universidad Politécnica de Valencia en 2014, ha orientado su trabajo a la investigación de materiales escultóricos

(ORCID: 0000-0001-5275-2982).



ITAHISA PÉREZ CONESA. Docente e investigadora de La Universidad de La Laguna desde 2017. Doctorado dirigido por Juan Carlos Albaladejo, Soledad del Pino y José Fayos. Su actividad investigadora se fundamenta en la innovación de procesos en torno a la Fundación Artística. Forma parte del grupo de investigación TCFER. Trabaja en la producción y divulgación científica. Ha formado parte de los proyectos Alternativas al descere en la fundición de cascarilla cerámica (CERAMIC SHELL...): Técnica por microondas (I) y (II) (HAR2016-77203-P).

(ORCID: 0000-0003-4267-4903).



FÁTIMA FELISA ACOSTA HERNÁNDEZ. Docente e investigadora de La Universidad de La Laguna desde 1990. Recibió su doctorado en 1995 bajo la dirección del Profesor D. Jose M^a Herrero Gómez. Becada para cursar estudios en el Instituto Superior de Amberes, Bélgica, (1989-1992). Es Profesora Titular desde 1997. Es la investigadora principal del Proyecto Alternativas al descere en la fundición de cascarilla cerámica (CERAMIC SHELL CASTING): Técnica por microondas (II) Referencia: HAR2016-77203-P.

(ORCID: 0000-0003-3573-9967).



JOSE ANTONIO AGUILAR GALEA. Docente e investigador y actual vicedecano de La Universidad de Sevilla desde 1995. Doctorado en 2001 bajo la dirección del D. Olegario Martín Sánchez. Investigador principal de Grupo de Cooperación US: "Arte y Desarrollo". Trabaja investigando entorno a la fundición es muy dilatada. Cuenta con numerosas publicaciones y forma parte del grupo de investigación Proyecto Alternativas al descere en la fundición de cascarilla cerámica (CERAMIC SHELL CASTING): Técnica por microondas (II) Referencia: HAR2016-77203-P.

(ORCID: 0000-0002-1966-6190).

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

* e-mail: nombre@correo.com (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re- envío online, a través del portal www.rlmm.org, a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de tres (3) meses, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su

versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión final de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 15 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

El pago en US\$ se puede realizar a través de nuestra cuenta de PayPal cuyos datos se encuentran en nuestra página web:

<http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/about/payment>

El sometimiento para evaluación de un trabajo tendrá un costo de US\$ 5 que deberán ser cancelados al enviar el manuscrito por medio de Pay Pal. Tal contribución no garantizará de ninguna manera la aceptación del trabajo, que estará dada posteriormente por los méritos del mismo. No obstante, si el artículo es aceptado este monto sería considerado en el pago final total del artículo, pero en ningún caso reembolsable si el resultado es de rechazo.

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado. Los autores deben asegurarse de disponer de esos fondos en el momento de enviar el manuscrito, por lo que deberán hacer entrega de una carta compromiso de pago al momento de introducir un artículo.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

Márgenes de 2,00 cm por cada lado, excepto el superior que debe ser de 2,50 cm, en papel tamaño carta.

Usar letra Times New Roman y escribir todo el texto a espacio simple. Los artículos pueden ser escritos en español, portugués o inglés.

La primera página del manuscrito debe contener: título del trabajo, autores, afiliación y dirección, correo electrónico del autor "a quien corresponda", resumen y palabras claves, tal y como se ejemplifica en el inicio de este documento.

El título del artículo debe ser escrito en el idioma utilizado para el texto general del mismo, usando el siguiente formato: mayúsculas, tamaño 12 y centrado.

Debajo y centrado deben aparecer nombre y apellido de los autores. De ser necesario, indicar con superíndices numéricos arábigos si existe más de una afiliación. La afiliación de todos los autores debe incluir el nombre de la institución de cada autor y su dirección completa, y obviando cualquier correo electrónico.

Debajo de la afiliación, colocar el correo electrónico del autor de correspondencia (corresponding author). Identificar con un asterisco en la línea de autores el nombre del autor o autores a quienes pertenecen los correos electrónicos (máximo dos autores).

El resumen del trabajo no debe ser mayor de 300 palabras escrito en dos de los idiomas mencionados, correspondiendo el primer resumen al idioma usado para el manuscrito (ej. español e inglés o portugués e inglés). Una lista de 3-4 palabras claves debe aparecer a continuación de cada resumen en los idiomas seleccionados.

Antes del texto de resumen, debe colocarse la palabra "Resumen" o "Abstract" en el formato mostrado, según sea el caso. En la siguiente línea iniciar el texto del resumen con un párrafo justificado. Luego del texto del resumen, colocar las palabras claves, en itálicas tal y como se muestra en esta plantilla.

2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo de 4 pts, a excepción de los espaciados entre párrafos y títulos o subtítulos que se indican en la siguiente sección.

Toda abreviatura, acrónimo y símbolo debe ser definido en el texto en el momento que es presentado por primera vez.

2.1.1.- Títulos

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: 1. Introducción, 2. Parte Experimental, 3. Resultados y Discusión, 4. Conclusiones, 5. Agradecimientos y 6. Referencias. Deben estar en negritas, mayúsculas, tamaño 11, alineados a la izquierda.

Títulos de 2 niveles (Ej. 3.1 Materiales, 3.2 Ensayos, etc.) deben estar en negritas, minúsculas con la primera letra en mayúscula, alineados a la izquierda, con el color indicado.

Subtítulo de Tercer Nivel (Ej. 3.2.1 Análisis Térmico, 3.2.2 Análisis Morfológico, etc.), deben estar en itálicas sin negrita, minúsculas con la primera letra en mayúscula, justificados.

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

Los autores deben ubicar las Figuras y Tablas inmediatamente después de ser citadas en el texto, tal y como desean que aparezcan en la versión final del artículo y centradas. Se recomienda que las figuras y tablas ocupen un ancho máximo de 8,00cm, ya que será ubicadas en un formato de 2 columnas al momento de la diagramación final del artículo aceptado para su publicación.

Las figuras deben presentar sus respectivos títulos en tamaño 10 y numerados con números arábigos de acuerdo a orden de aparición, ubicado en la parte inferior para las figuras (ver Figura 1). Similarmente en el caso de las tablas, pero colocando el título en la parte superior de ésta. El tamaño de letra de los rótulos, leyendas, escala y títulos de ejes de las figuras, deben estar entre 10-11 pts una vez definido el tamaño definitivo.

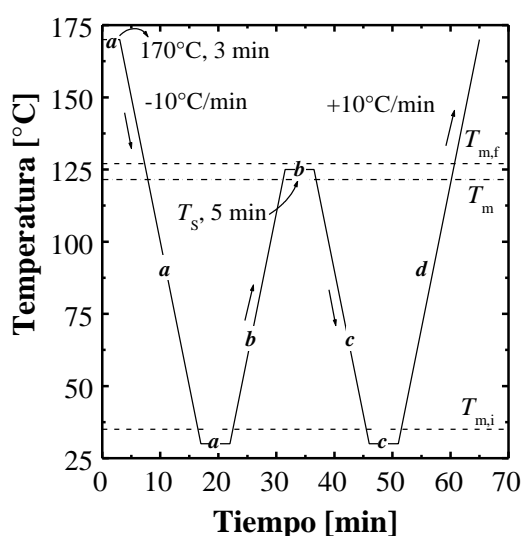


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

En las tablas (ver Tabla 1), el encabezado de las columnas debe ir en itálica y en tamaño 10, el texto restante de la tabla en igual tamaño y sin itálica (incluyendo título de la tabla), y las notas al pie de tabla en tamaño 9. Igualmente numeradas por orden de aparición.

Tabla 1. Características de las resinas de PET empleados en el trabajo.

<i>Propiedades</i>	<i>PET-1</i>	<i>PET-2</i>	<i>PET-3</i>
Tipo	Copol.	Copol.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

a: Determinación realizada por Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-H1) en solución.

No se deben usar líneas verticales para definir columnas. Sólo se permite el uso de líneas horizontales, trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

Se prefiere el uso del sistema de unidades SI. Si el texto es escrito en español o portugués, usar como separador decimal la “coma” y no el “punto”.

Cuidar la resolución de las figuras u objetos para garantizar su calidad al visualizar en pantalla e imprimir. Para las fotos se recomienda una resolución igual o superior a 300 dpi, y que las mismas sean insertadas a partir de archivos de imágenes con los siguientes formatos JPG, GIF o TIF (*evitar el formato BMP*).

En las figuras se debe cuidar el grosor de los ejes y trazados de curvas (superior a 0,5 ptos), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 ptos). Se debe evitar la presentación de figuras obtenidas por digitalización vía escáner, ya que puede traer problemas de calidad.

Colocar las figuras, fotos u otros objetos desvinculados de los programas que le dieron origen, lo cual permite un archivo con un menor tamaño y minimizar los riesgos de alguna modificación involuntaria de su contenido.

En la elaboración de figuras o ilustraciones es recomendable **no editar** usando las opciones de dibujo que ofrece el MS-Word. Si se hace, se sugiere al final agrupar todos los elementos que forman la figura y hacer un “copiado y pegado especial” como imagen en el mismo programa y colocar en “línea con el texto” lo cual evita que la figura flote y se desplace del lugar deseado en el texto (para esto último, hacer clic en la figura y seleccionar en el menú Formato, la opción “Imagen...” e ingresar a la ficha “Diseño”). De no seguirse las recomendaciones anteriores, no hay garantía de conservar la edición realizada a la figura, durante los ajuste finales de formato que requiera realizar el equipo de trabajo de la revista.

En caso de que las figuras contengan elementos a color, sólo se garantizan los mismos en la visualización digital del artículo, más no en la reproducción del número impreso cuando salga en circulación, por lo que se recomienda usar colores que sean emulados en una escala de grises que permita su distinción al imprimir en calidad láser en blanco y negro.

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

Las estructuras químicas deben ser editadas con el uso de algún programa adecuado de dibujo para tales fines.

3.2.1.- Ecuaciones

Van centradas en la columna, identificadas con un número entre paréntesis numerando de forma correlativa desde 1 a medida que aparecen en el texto:

$$F = m \cdot a \quad (1)$$

Se debe definir con claridad el nombre de cada una de las variables que constituyen la ecuación y se prefiere el uso de exponentes fraccionarios para evitar el símbolo de raíz. Cuidar que el tamaño de las letras y símbolo no sea superior a 11 ptos.

4.- CONCLUSIONES

Ingresar las conclusiones del trabajo en formato de párrafos. Evitar conclusiones largas y el uso de viñetas.

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

Para agregar después de las referencias Bibliográficas los autores deberán enviar una breve reseña curricular de cada uno, en el mismo idioma del trabajo. La mini biografía debe especificar en menos de 80 palabras lo siguiente: **ORCID (obligatorio)**, grados académicos, institución donde los obtuvo, actual afiliación institucional y líneas de investigación. La misma podrá ir acompañada de una Foto (opcional según decidan los autores).

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellido según los casos siguientes:

Un autor (Ej. Pérez [1] evaluó los...)

Dos autores (Ej. Liu y Gómez [2] evaluaron los...)

Más de dos autores: Indicar sólo el apellido del primer autor seguido de término latín “et al.” en itálica (Ej. Pérez et al. [3] evaluaron los...).

Cuando la cita corresponde a un concepto general, fundamento, planteamiento, etc., que no requiere la mención al autor o autores, la cita se hace usando sólo el número entre corchete al final de la idea (típicamente al final de una oración o párrafo).

En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el título de la figura haga mención al “permiso de reproducción” otorgado por la editorial responsable de la publicación de donde se ha tomado la cita, permiso el cual debió ser oportunamente gestionado por los autores del manuscrito a ser remitido a la RLMM.

Seguir el formato indicado a continuación de acuerdo al tipo de referencia a:

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fractura de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.

- [6]. Norma ASTM D 790-02, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, Mat. Sci. 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES (Foto opcional según decidan los autores)

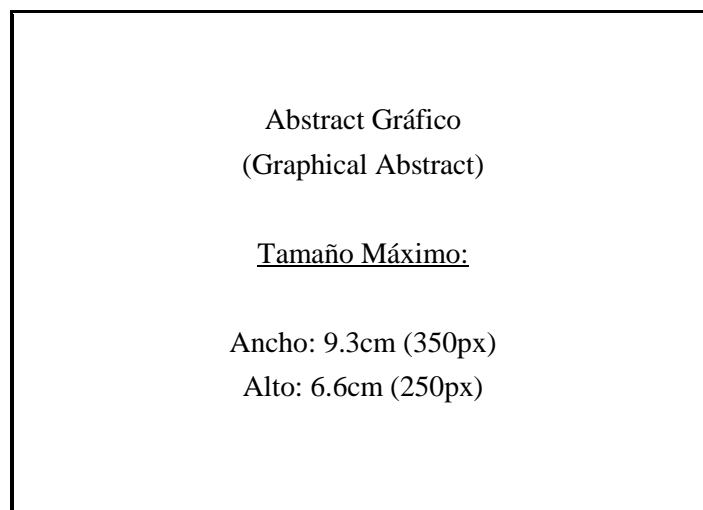
Ejemplo:



FLORENCE CROISIER recibió su MSc en Ciencias Químicas por la University of Liège (ULg, Belgium) en 2007. Ella está finalizando su Ph.D. bajo la supervisión del Profesor C. Jérôme en el Center for Education and Research on Macromolecules (ULg, Belgium). Su investigación se enfoca en la preparación de Quitosano en forma de nanofibras con estructura multicapa, utilizando una combinación de electrospinning y otras técnicas de deposición. (ORCID: 0000-0003-4255-6106)

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: Una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con una tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descarga de la página web de la revista.

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; sí el manuscrito es aceptado para su publicación en la RLMM, el Editor o el Editor de Sección de turno se comunicará con el Autor de Correspondencia para pedirle la versión final aceptada del manuscrito en formato .DOC (la cual será utilizada para el proceso de diagramación final) y cualquier otro archivo adicional, tal como la planilla de "Transferencia de Copyright".

Con respecto al tamaño de los archivos subidos, los Autores deberán trabajar con manuscritos cuyo tamaño no exceda los 6 MB.

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

El autor que representa el trabajo remitido (autor de correspondencia) debe remitir al Comité Editorial una comunicación de conformidad debidamente firmada, en donde hace transferencia a la RLMM de los "Derechos de Autor" (Copyright) del trabajo remitido una vez que éste es aceptado por la RLMM. Para ello, debe descargar, del sitio WEB de la RLMM la planilla de "Transferencia de Derechos de Autor" y subirla como "Archivo Adicional" en el sistema online en formato PDF o formato de imagen (JPG o TIFF).

La reproducción de cualquier material publicado por la RLMM se puede realizar, siempre y cuando se haya solicitado el permiso correspondiente a la revista.

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (Latin American Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de tres (3) meses, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en el volumen final de la revista.

3. INDEXACIÓN

La **RLMM** se encuentra indexada en las siguientes bases de datos e índices bibliográficos:

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
 - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
 - Earthquake Engineering Abstracts
 - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
 - Aerospace & High Technology Database
 - Computer and Information Systems Abstracts
 - Electronics and Communications Abstracts
 - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
 - Aluminium Industries Abstracts
 - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
 - Copper Data Center Database
 - Corrosion Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
 - Advanced Polymer Abstracts
 - Composite Industry Abstracts
 - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
 - Materials Business File
 - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias

- REDIB: Forma parte de la Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico.
- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el **FONACIT**, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.

4. PERIODICIDAD

RLMM es de frecuencia semestral. Publica dos números al año. La convocatoria para la recepción de artículos se mantiene abierta durante todo el año.

5. CODIGO DE ETICA

Para garantizar la publicación de trabajos científicos de alta calidad y originalidad, los editores de área de la **RLMM** aplican un proceso de revisión por pares inflexible con estrictos principios y códigos de ética.

No serán aceptados para su publicación trabajos con contenidos que no sean novedosos o que hayan sido enviados simultáneamente a otras revistas. Tampoco se aceptará el envío de trabajos traducidos a partir de otro artículo que ya esté publicado en otro idioma. Cualquier trabajo que presente un posible conflicto de intereses será rechazado por los editores.

Los autores que deseen publicar sus artículos en la **RLMM** deben revisar sus trabajos, de tal manera que los datos y métodos utilizados en la investigación se presenten detalladamente en el artículo, de tal forma que otros investigadores puedan replicar el trabajo. Sus hallazgos de investigación deben ser presentados con precisión acompañados de una discusión objetiva que destaque su importancia.

Al enviar su trabajo, los autores deberán tener las medidas, cálculos y datos, que sustentan sus resultados, disponibles para los árbitros de la revista, quienes frecuentemente suelen solicitarlos.

Si después de la publicación de su artículo, los autores detectan errores o inexactitudes omitidos en su trabajo original, deben comunicarlas a los editores de la revista.

Los autores no deben enviar trabajos con imágenes, textos o datos que ya hayan sido publicados, lo cual será considerado por los editores de la **RLMM** como plagio. Citar las fuentes no debe omitirse en ningún caso, incluso cuando sean sus propias publicaciones.

En los trabajos de revisión que requieran incluir imágenes o datos ya publicados, los autores además de citar la fuente, deberán solicitar la autorización escrita del titular original, y presentarla a la **RLMM** junto a su manuscrito.

Si después de la publicación de un trabajo en la **RLMM**, se recibiera la denuncia de plagio, o de alguna manipulación irregular de un resultado o imagen, el cuerpo editorial procederá a estudiarlo y si se confirma, la **RLMM** procederá a corregir (en caso de error por omisión) o retirar el trabajo.

El plagio será considerado por parte de los editores de la **RLMM** una violación de los códigos de ética, por lo que procederán a rechazar categóricamente tales trabajos.

6. TRANSFERENCIA DE DERECHOS DE AUTOR

Los autores, reconocen la completa transferencia de los derechos de autor en todos los idiomas a la **RLMM**, de los artículos incluyendo texto, figuras,

tablas y cualquier otra información enviada a los editores y aceptada para publicación. Esta transferencia incluye el derecho de la **RLMM** de adaptar el Artículo para fines de reproducción en medios digitales o impresos sin alterar su contenido escrito, así como la información mostrada en tablas o figuras que hayan sido aceptadas para su publicación.

Los autores acuerdan la transferencia de derechos de autor a la **RLMM** en representación propia y del resto de los autores o en representación de una institución o sociedad mercantil.

Los autores conservan los derechos de distribuir copias del trabajo publicado para fines docentes o dentro de su institución de afiliación.