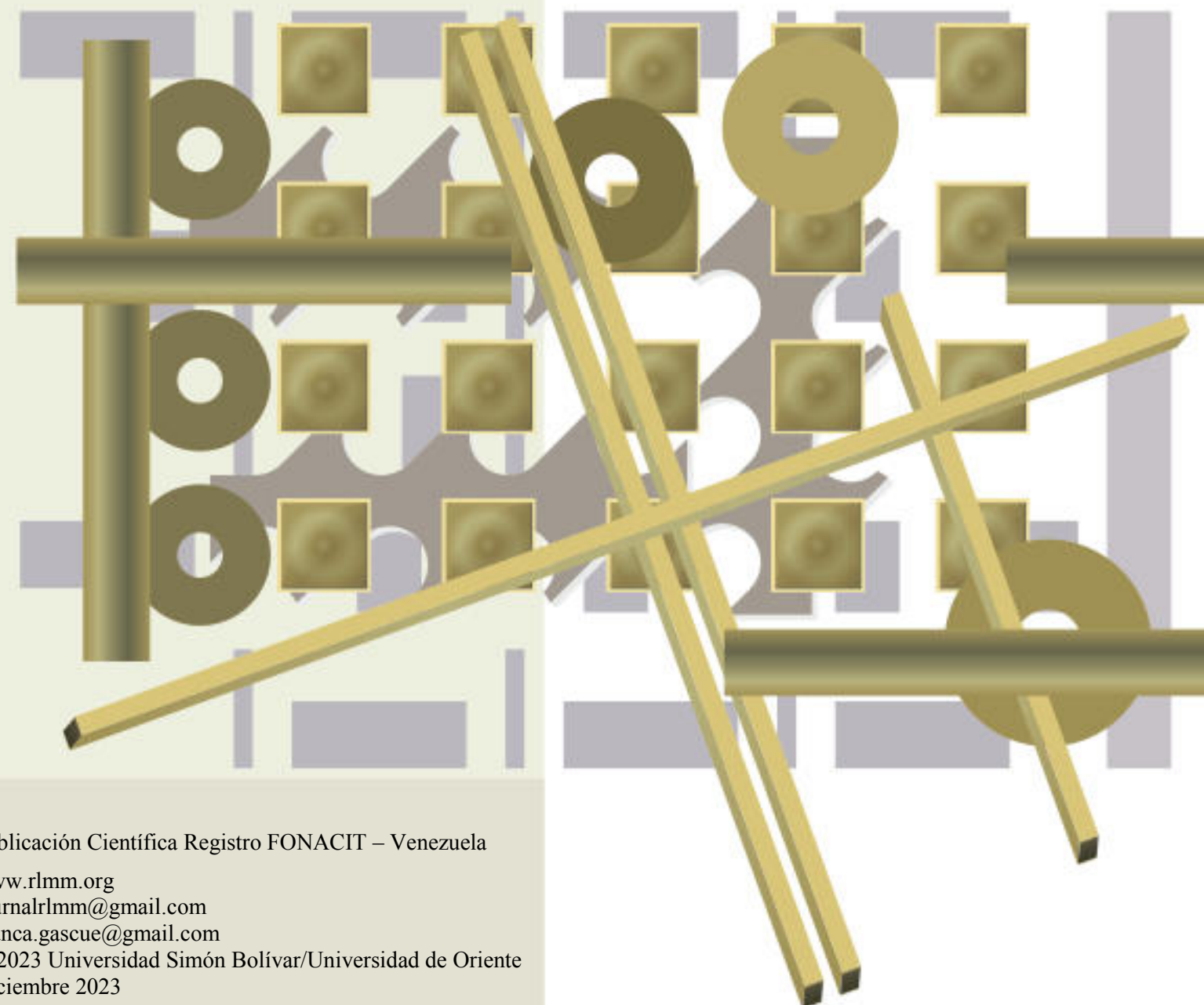


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 43 No. 2 (p. 57-125)



COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editores Jefe | Chief Editors

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

Editores de Área | Area Editors

Caracterización de Materiales (*Materials Characterization*)

PhD. Edwain Jesus Carrasquero Rogriguez
Facultad de Ciencias de la Ingeniería. UNEMI - Ecuador

Cerámicas (*Ceramics*)

Dr. Afonso R. G. de Azevedo
Universidade Federal Fluminense, Niteroi, Brazil.

Metales (*Metals*)

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

Nuevos Materiales y Procesos (*New Materials and Processes*)

Dr. Pedro Delvasto
Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

Polímeros y Biomateriales (*Polymers and Biomaterials*)

Dra. Rose Mary Michell
Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle, Alemania.

Editor Invitado Suplemento Especial

Dr. José Eduardo Rengel
Coordinador Comisión de Investigación Núcleo Anzoategui, Universidad de Oriente. Venezuela

Editores de Diagramación | Layout and Proofreading Editors

Dr. Ricardo Pérez
Universidad del País Vasco (UPV/EHU), España
Lcdo. Valentín Brito, Venezuela
TSU. Rafael Gascue, 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 SCiEo 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 43, No. 2 (2023)

CONTENTS: Volume 43 Nr. 2 (2023)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2023, 43(2)**: 57

ARTÍCULOS REGULARES

FUNCIONALIZACIÓN EN DOS ETAPAS DE POLIETILENO: CON INJERTOS DE POLIACRILAMIDA (PEAD-co-PAAm) Y CON UNIDADES DE DIETILMALEATO (PEAD-co-PAAm-f-DEM). CARACTERIZACIÓN POR FTIR Y FRACCIONAMIENTO TÉRMICO (SSA).

(FUNCTIONALIZATION IN TWO STAGES OF POLYETHYLENE WITH POLYACRYLAMIDE GRAFTS (HDPE-co-PAAm) AND WITH DIETHYLMALEATE UNITS (HDPE-co-PAAm-g-DEM). CHARACTERIZATION BY FTIR AND THERMAL FRACTIONATION SSA)

Jesús Rivero, Gustavo Liendo, Ricardo A. Pérez-Camargo y Blanca Rojas de Gascue

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2023, 43(2)**: 58-79

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ACÚSTICAS DEL MORTERO CON REEMPLAZO PARCIAL DE CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ

(ASSESSMENT OF THE ACOUSTIC PROPERTIES OF MORTAR WITH PARTIAL RICE HUSK ASH REPLACEMENT))

William Andrade, Valentina Aya, y Juan Castro.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2023, 43(2)**: 80-94

ORBITAL POPULATION AND TOPOLOGY OF MG DIHYDRIDE.

(POBLACIÓN ORBITAL Y TOPOLOGÍA DEL DIHIDRURO DE MAGNESIO)

Ney J. Luiggi A.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2023, 43(2)**: 95-115

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2023, 43(2)**: 116-122

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2023, 43(2)**: 123-125

EDITORIAL

Presentamos el **número 2** del **volumen 43** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). Estamos publicando con retraso varios artículos (correspondiente al segundo semestre del **año 2023**) que evidencian los aportes internacionales de autores iberoamericanos que laboran en diferentes países.

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

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 contar con su apoyo en el nuevo año, extendemos nuestros mejores deseos de que la *RLMM* progrese y perdure por muchos años más.

Atentamente,

Profa. Blanca Rojas de Gascue

Editor Jefe de la *RLMM*

FUNCIONALIZACIÓN EN DOS ETAPAS DE POLIETILENO: CON INJERTOS DE POLIACRILAMIDA (PEAD-co-PAAm) Y CON UNIDADES DE DIETILMALEATO (PEAD-co-PAAm-f-DEM). CARACTERIZACIÓN POR FTIR Y FRACCIONAMIENTO TÉRMICO (SSA)

Jesús Rivero^{1,2}, Gustavo Liendo^{3,4}, Ricardo A. Pérez-Camargo⁵ y Blanca Rojas de Gascue^{1*}

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai”, IIBCAUDO, Laboratorio de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

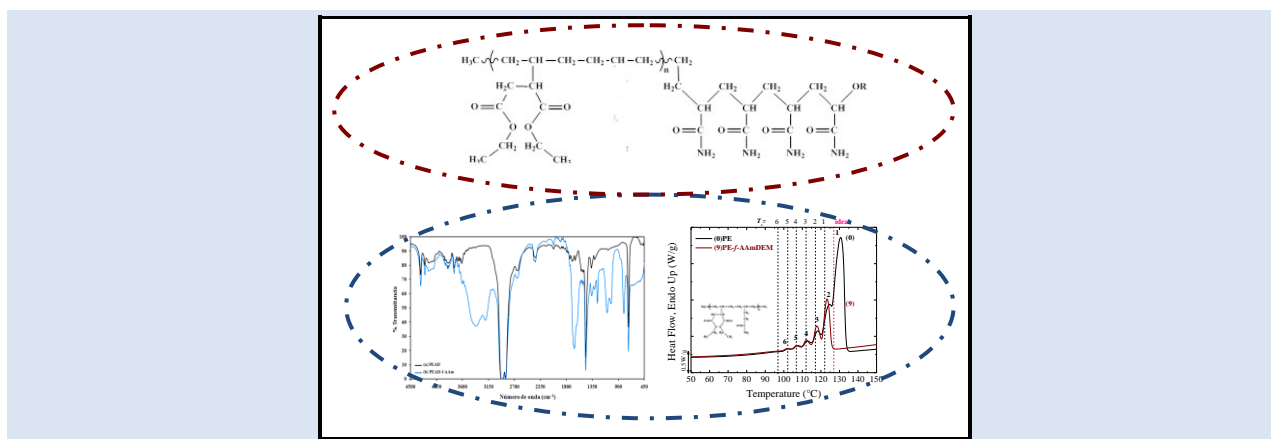
2: Departamento de Química Aplicada. Universidad Politécnica Territorial del Oeste del Estado Sucre “Clodosbaldo Russian”

3: Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias, Dpto. de Química, Núcleo de Sucre. Cumaná. Estado Sucre, Venezuela.

4: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani”, Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, Grupo de Síntesis Química. Altos de Pipe 1204, Estado Miranda, Venezuela.

5: Institute for Polymer Materials (POLYMAT) and Polymer Science and Technology Department, Faculty of Chemistry, University of the Basque Country (UPV-EHU), Paseo Manuel de Lardizabal 3, 20018 Donostia-San Sebastián, España.

*e-mail: blancarojas@udo.edu.ve y blanca.gascue@gmail.com



RESUMEN

Se presenta la funcionalización en solución del polietileno de alta densidad (PEAD) en una etapa con acrilamida (AAm) y en dos etapas secuenciales: con AAm (1era etapa), (PEAD-co-PAAm) y con dietilmaleato (DEM) (2da etapa), (PEAD-co-PAAm-f-DEM). Los grados de funcionalización (GF), fueron altos (hasta 10 % molar) cuando se funcionalizó el PEAD con AAm (una etapa). El estudio de las variables: relación de alimentación PEAD/monómero, tiempo de reacción, concentración de monómero y de iniciador en la funcionalización del PEAD con AAm, resultaron en todos los casos en altos GF, estimados experimentalmente por medio de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), concordando con una funcionalización oligomérica de injertos de PAAm en el PEAD. En los análisis por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), no varió la temperatura de fusión (T_f) del PEAD con la funcionalización, sin embargo, se detectaron variaciones en los grados de cristalinidad (X_c) alcanzados en los PEAD-co-PAAm, demostrando que los injertos se unían en pocos carbonos de las cadenas del PEAD. Por FTIR se evidenció la formación de grupos vinilos finales, que se postularon como los puntos de enlace para generar PEAD-co-PAAm. El fraccionamiento mediante Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA) demostró que la variable más influyente en la funcionalización oligomérica con AAm era el tiempo de reacción, ya que fue la única condición en la que se encontró un perfil de SSA diferente al del PEAD puro, producto de los altos GF y la gelificación como reacción lateral competitiva al incrementar el tiempo de reacción de 1 a 3 h. La funcionalización usando los dos monómeros (AAm y DEM) en etapas secuenciales resultó ser efectiva, para incorporar las unidades aisladas de DEM en la 2da etapa, de acuerdo con los resultados obtenidos por DSC y SSA, generando un polietileno con grupos ésteres que modificaron el largo de las secuencias etilénicas: PEAD-co-PAAm-f-DEM. En resumen, todos los análisis realizados (FTIR, DSC y SSA) indicaron que la funcionalización modificó el carácter apolar del PEAD incorporando injertos de PAAm y unidades aisladas de los ésteres del DEM, incrementando potencialmente la capacidad del PEAD para interactuar con materiales polares.

Palabras Claves: Funcionalización oligomérica, polietileno, poliacrilamida, SSA, análisis térmico, FTIR, DEM.

Recibido: 20-10-2024 ; Revisado: 17-02-2025

58

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Aceptado: 19-05-2025 ; Publicado: 01-09-2025

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2023; 43 (2): 58-79

<https://doi.org/10.5281/zenodo.18250142>

FUNCTIONALIZATION IN TWO STAGES OF POLYETHYLENE WITH POLYACRYLAMIDE GRAFTS (HDPE-co-PAAm) AND WITH DIETHYLMALEATE UNITS (HDPE-co-PAAm-g-DEM). CHARACTERIZATION BY FTIR AND THERMAL FRACTIONATION SSA

ABSTRACT

This work presents the solution-based functionalization of high-density polyethylene (HDPE) in one stage with acrylamide (AAm) and in two sequential stages: with AAm (1st stage) (HDPE-co-PAAm) and with diethylmaleate (DEM) (2nd stage) (HDPE-co-PAAm-g-DEM). The degrees of functionalization (GF) were high (up to 10 mol %) when the HDPE was functionalized with AAm (a stage). The study of the variables: HDPE/monomer feed ratio, reaction time, monomer and initiator concentration in the functionalization of HDPE with AAm, resulted in all cases in high GF, estimated experimentally by means of by Fourier Transform Infrared spectroscopy FTIR, agreeing with a oligomeric functionalization of PAAm grafts in HDPE. The Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyzes allowed us to observe that the melting temperature (T_f) of the HDPE did not vary with the functionalization, however variations were detected in the degrees of crystallinity (X_c) reached in the HDPE-co-PAAm, demonstrating that the grafts joined at few carbons of the HDPE chains. FTIR spectroscopy showed the formation of final vinyl groups, which were postulated as the binding points to generate HDPE-co-PAAm. Fractionation by Successive Self-nucleation and Annealing (SSA) demonstrated that the most influential variable in the oligomeric functionalization with AAm was the reaction time, since it was the only condition in which an SSA profile different from that of pure HDPE was found, a product of high GF and gelation as a competitive collateral reaction by increasing the reaction time from 1 to 3 h. The functionalization using the two monomers (AAm and DEM) in sequential stages turned out to be effective, to incorporate the isolated DEM units in the 2nd stage, according to the results obtained by DSC and SSA, generating a polyethylene with ester groups that did modify the length of the ethylene sequences: PEAD-co-PAAm-g-DEM. In summary, all the analyzes carried out (FTIR, DSC and SSA) indicated that the functionalization modified the apolar character of the HDPE by incorporating PAAm grafts and units isolated from the DEM esters, potentially increasing the capacity of the HDPE to interact with polar materials.

Keywords: *Functionalization oligomeric, polyethylene, polyacrylamide, SSA, thermal analysis, FTIR, DEM.*

1. INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas como el polietileno y el polipropileno, están aún siendo caracterizados por un continuo crecimiento de su mercado [1]. Las mejoras tecnológicas y el desarrollo de nuevos materiales son factores claves que fundamentan su éxito continuo en el mercado.

En este contexto, las poliolefinas funcionalizadas no han dejado de aumentar en cuanto a aplicaciones y comercialización, muestra de ello es su inclusión en los catálogos de productos de varias empresas importantes mundialmente (Arkema, Dow, BASF, SpecialChem, LyondellBasell). Entre los principales campos de aplicación de las poliolefinas funcionalizadas están: los agentes de acoplamiento químico con rellenos o cargas minerales de material ignífugo (incluyendo nanocargas) [2-4], adhesivos en sistemas multicapa (en películas para embalaje, tuberías, biomedicina) [5] y en compatibilizantes de materiales compuestos con fibras naturales (en madera, almidón, celulosa) [6,7].

En los trabajos se reportan diferentes grados de funcionalización, que suelen ser menores al 3 % en moles de grupos polares injertados cuando se usa como agente funcionalizante anhídrido maleico (MAH) [8-12], maleatos [13-17], monoitaconatos [13] o metacrilatos [17,18] aun cuando se alimenten relaciones molares del agente funcionalizante/ Poliolefina hasta de 1/1 [13,19,20].

No obstante, se ha reportado la modificación con acrilamida (AAM) de polietilenos [13,19, 21-23] y polipropilenos [24], con valores mucho más altos en el grado de funcionalización (GF) de lo que se obtiene con otros monómeros vinílicos. Por ejemplo, (Tabla 1) [13], se han reportado anteriormente grados de funcionalización que varían considerablemente en el polietileno en función de que sea de alta densidad (PEAD) o lineal de baja densidad (PELBD), y del tipo de agente funcionalizante. Aunque estas diferencias se han justificado en el injerto de oligómeros del agente funcionalizante AAM, es escasa la literatura reportada sobre la distribución de los defectos generados en las cadenas poliméricas durante la funcionalización (comonómero, ramificación o punto de entrecruzamiento) [25]. El entendimiento y conocimiento de dicha distribución es de vital importancia porque posee un peso importante en las propiedades finales desarrolladas en los polietilenos

funcionalizados.

Los GF se determinan a partir de intensidades medidas en los espectros infrarrojos (FTIR) de las poliolefinas funcionalizadas, o desde medidas de titulación por retroceso de los grupos injertados [26], pero esos métodos no son útiles para caracterizar la distribución de las heterogeneidades generadas durante la funcionalización.

Tabla 1. Grados de Funcionalización estimados para un PEAD funcionalizado con diferentes monómeros polares: anhídrido maleico (MAH), acrilamida (AAM) y monoitaconato de decilo (M10). (Tomado de [13])

<i>Polietilenos funcionalizados</i>	<i>GF^a (% mol)</i>
PEAD-f-DEM	2.08
PELBD-f-DEM	0.54
PELBD-f-MAH	2.39
PELBD-f-AAM	6.50
PELBD-f-MI/10	0.13

a: GF estimados a partir de la curva de calibrado que considera el cociente $A_{C=O}/A_{PE}$, donde $A_{C=O}$ = absorbancia a 1740 cm^{-1} y A_{PE} = absorbancia a 720 cm^{-1}

De manera que en este trabajo se aplica un fraccionamiento térmico en el Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC) siguiendo la técnica de Autonucleación y Recocidos sucesivos (SSA) diseñada por Müller et al. [27-33], aplicado en polietilenos, antes y después de ser modificados [34,35]. La técnica de SSA ha sido reconocida, en diferentes sistemas, como una herramienta muy útil para caracterizar la distribución de comonómeros y entrecruzamientos [36], así como una amplia variedad de aplicaciones que han sido recientemente revisadas [37], incluso dentro del ámbito de mezclas poliméricas [38].

En nuestro conocimiento, la funcionalización con varios monómeros por etapas no se ha reportado antes, por ello en el presente trabajo se funcionalizó el polietileno con AAM en una primera etapa, caracterizando el efecto del tiempo de reacción y la concentración de los diferentes reactantes. Una vez optimizada la condición, se funcionalizó el PEAD en dos etapas: primero con AAM y en la segunda etapa con dietilmaleato (DEM) [39]. La aplicación de la técnica SSA en los productos permitió dilucidar la microestructura derivada con las diferentes condiciones de funcionalización empleadas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Funcionalización de polietileno de alta densidad con acrilamida y dietilmaleato.

Se funcionalizó un polietileno de alta densidad (PEAD) grado comercial Venelene 7000F, proveniente de PDVSA-POLINTER (Poliolefinas Internacionales), con peso molecular promedio en número, $M_n = 12500$ g/mol (X_n : 446) y peso molecular promedio en peso, $M_w = 230000$ g/mol. Para la funcionalización se utilizaron como monómeros en la solución: acrilamida (AAm) y dietil maleato (DEM). Como iniciador se usó el biperóxido 2,5-dimetil-2,5-(di-*t*-butilperoxi)hexano (DBPH) [40,41].

Para la funcionalización 3 g del PEAD se disolvieron con agitación magnética en o-diclorobenceno a 150 °C. Añadido el iniciador, se dejó completar la reacción en atmósfera de nitrógeno. Luego, el producto se precipitó en acetona fría se pulverizó y se sometió a una extracción Soxhlet durante 9 h. Por último, el producto se dejó secar a 60 °C por 12 h en un horno al vacío. Las condiciones empleadas, optimizadas de acuerdo a investigaciones previas [13,16,19-24], en la modificación química del PEAD con AAm se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales de la funcionalización del PEAD con AAm a 150 °C

PEAD modificado	Monómero (g)	tiempo (min)	Iniciador (% m/m)
PEAD-f-AAm 1	0,30	67	1
PEAD-f-AAm 2	0,30	67	2
PEAD-f-AAm 3	0,30	67	3
PEAD-f-AAm 4	0,30	30	2
PEAD-f-AAm 5	0,30	180	2
PEAD-f-AAm 6	3,00	67	1
PEAD-f-AAm 7	3,00	67	2
PEAD-f-AAm 8	3,00	67	4

También se funcionalizó el PEAD con dos monómeros adicionados por etapas secuenciales (Tabla 3), luego de haberse completado los primeros 67 min para la funcionalización con el primer

monómero (AAm), se adicionó nuevamente el iniciador y se añadió el segundo agente funcionalizante DEM y se dejó completar la reacción durante 67 min adicionales. Una vez, finalizado el tiempo de reacción, el producto se trató en la forma antes descrita: precipitación, filtrado, pulverizado, extracción Soxhlet y secado al vacío [19,39]. Así se obtuvo el PEAD funcionalizado con AAm y DEM (PEAD-co-PAAm-f-DEM).

Tabla 3. Condiciones experimentales de la funcionalización en dos etapas del PEAD con AAm y DEM realizadas a 150 °C

PEAD modificado	AAm (g)	DEM (ml)	t_r^a (min)	Iniciador (% m/m)
PEAD-co-PAAm-f-DEM	3,00	2,82	67x2	4

a: Cada etapa de funcionalización se realizó durante 67 minutos, de manera que el tiempo total de la reacción fue de 134 min.

2.2 Caracterización de los PEAD funcionalizados

2.2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, marca Perkin-Elmer después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en un rango de 450 a 4500 cm^{-1} .

La estimación del grado de funcionalización (GF) se realizó a partir del uso de una curva de calibrado de PEADs funcionalizados (PEAD-g) con diferentes porcentajes de dietilmaleato, a los cuales se le determinó su grado de funcionalización mediante resonancia magnética nuclear RMN- ^{13}C [40].

Películas obtenidas a partir de los PEAD-f-DEM se analizaron mediante FT-IR, para estimar sus índices de carbonilos (I_c). Con los datos de índice de carbonilos obtenidos por espectroscopía FTIR y los de RMN ^{13}C se construyó la curva de calibración con la ecuación:

$$I_c \left(A_{\text{C=O}(1800-1640 \text{ cm}^{-1})} / A_{\text{CH}_2(720 \text{ cm}^{-1})} \right) = 1,057 (\text{GF} (\% \text{ mol})) + 0,657$$

donde $A_{\text{C=O}(1800-1640 \text{ cm}^{-1})}$ es el área de la banda de absorción del grupo carbonilo y $A_{\text{CH}_2(720 \text{ cm}^{-1})}$ es el área de la banda de absorción de los grupos metilenos. La cantidad de monómero injertado en cada polietileno se estimó definiendo el parámetro I_c [13]. En resumen, para todos los polietilenos funcionalizados, se determinó el índice de carbonilo a partir de las áreas de las bandas en

estudio y se calculó el grado de funcionalización con la ecuación de la recta.

2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico se llevó a cabo a partir de láminas del PEAD, desde las cuales se troquelaron discos de 10 ± 1 mg y se sellaron en cápsulas de aluminio. Para los barridos de calentamiento y enfriamiento se usó un calorímetro diferencial de barrido (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo DSC 7, calibrado previamente con Indio (patrón estándar suministrado por el fabricante con temperatura de fusión: $156,6^\circ\text{C}$ y entalpía de fusión: 28 J/g). Las propiedades térmicas se obtuvieron bajo atmósfera de nitrógeno ultrapuro (flujo 20 mL/min), empleando una velocidad de barrido de 10°C/min . Para evaluar los procesos de cristalización y fusión se empleó el siguiente procedimiento:

A. Calentamiento de la muestra desde 25°C hasta 170°C (primer calentamiento) permaneciendo a esta temperatura por 3 min, con la finalidad de borrar la historia térmica del mismo.

B. Enfriamiento controlado hasta 25°C , midiendo la temperatura de cristalización (T_c) y la entalpía de cristalización (ΔH_c). Se permaneció durante 1 minuto a 25°C para estabilizar o acondicionar la muestra.

C. Calentamiento controlado hasta 170°C (segundo calentamiento), registrándose así la temperatura (T_f) y la entalpía de fusión (ΔH_f).

Así se obtuvieron T_c , T_f , y las entalpías ΔH_c y ΔH_f . Este último parámetro se empleó para determinar el grado de cristalinidad (X_c) del polietileno; dividiéndolo entre el ΔH_f del polietileno 100 % cristalino, cuyo valor es 289 J/g [40-42].

2.2.3 Experimentos de Autonucleación (AN)

Se realizaron experimentos de autonucleación de acuerdo al método propuesto por Fillon *et al.* [43] y ampliamente estudiado y revisado por Müller *et al.* [27-33,37,38], con la finalidad de determinar la temperatura de autonucleación ideal ($T_{s,ideal}$) del PEAD. Los experimentos de autonucleación constan de los siguientes pasos:

- Calentamiento de la muestra por tres (3) min a 170°C con la finalidad de borrar la historia térmica.
- Enfriamiento desde 170°C hasta 25°C a 20°C/min , y luego mantener a 25°C por 1 min para acondicionar la muestra.

- Calentamiento controlado a 20°C/min desde 25°C hasta la temperatura de autonucleación seleccionada (T_s),
- Isoterma por un espacio de 5 min a la temperatura de autonucleación seleccionada (T_s).
- Enfriamiento controlado desde la T_s elegida hasta 25°C , esto permitió obtener la T_c originado por el paso a T_s .
- Estabilización o condicionamiento del material a 25°C por 1 minuto.
- Finalmente, calentamiento desde 25°C hasta 170°C el cual también refleja el efecto del paso a T_s .

Se repitió el procedimiento reduciendo la T_s , con diferencia de temperatura entre $0,5^\circ\text{C}$ y 1°C , abarcando así un rango amplio de temperaturas T_s . El análisis detallado de los pasos “e” y “f” permite identificar las transiciones entre los tres dominios de autonucleación, definidos por Fillon *et al.*, y recientemente ampliados (Dominio Ila y I Ib) por Müller *et al.*:

(a) En el *Dominio I o dominio de fusión total*, se produce la fusión completa y se borra la historia cristalina del material. En este Dominio, los barridos en los pasos e y g son idénticos a un barrido estándar (cristalización desde el fundido).

(b) En el *Dominio II o dominio de autonucleación*, la T_s es capaz de autonuclear el material sin provocar recocido, la T_c (temperatura máxima de cristalización) se desplaza a temperaturas más altas, en el paso e, mientras que la fusión posterior no revela ningún recocido (paso g) y por ello es igual a la registrada en un barrido estándar.

(c) Para el *Dominio III o dominio de autonucleación y recocido*, la T_s es demasiado baja, la fusión parcial y los cristales no fundidos experimentan recocido durante los 5 min a T_s . Este dominio es identificado por la aparición característica de un pico extra o pico de recocido producto del recocido de los cristales a la T_s seleccionada.

De acuerdo a la distribución de dominios, la menor T_s de Dominio II (la que genera el mayor desplazamiento de T_c producto de los autonúcleos), corresponde con la $T_{s,ideal}$. Se determinó para el PEAD una $T_{s,ideal} = 127^\circ\text{C}$.

2.2.4 Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA)

La técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA, de las siglas en inglés *Self-nucleation and*

annealing) diseñada por Müller et al. [27-38], se basa en la acumulación de procesos de autonucleación y recocidos, que pueden ocurrir durante las diferentes etapas de calentamiento y enfriamiento en un DSC, con el fin de realizar un fraccionamiento térmico del material y así magnificar efectos que normalmente no se detectarían. Esta técnica involucra, luego de la autonucleación a la $T_{s,ideal}$ del material, el fraccionamiento térmico producto de la cristalización isotérmica y recocido a temperaturas decrecientes con pasos de calentamiento intercalados diseñados para refinar las fracciones [27, 37]. Para fines cuantitativos, la T_s , ideal de cada material es empleada, mientras que para fines cualitativos una mejor técnica comparativa es diseñar los protocolos de SSA partiendo de la mayor $T_{s,ideal}$ de los materiales a comparar.

El SSA se aplicó al PEAD puro y funcionalizado de acuerdo con el esquema de la Figura 1, que ilustra los siguientes pasos empleados en el SSA utilizando una rapidez de 20 °C/min:

- Borrado de la historia térmica previa:* calentamiento desde 25 °C hasta alcanzar los 170 °C, manteniéndose a esa temperatura durante 3 min.
- Creación de un estado inicial estándar:* enfriamiento desde los 170 °C hasta los 25 °C, permitiendo la formación de los cristales, y luego acondicionamiento por 1 min a 25 °C.
- Paso a T_s :* calentamiento desde 25 °C hasta la temperatura T_s seleccionada. Para fines comparativos, la primera T_s es la $T_{s,ideal}$ determinada previamente. En este caso, la mayor $T_{s,ideal}$ entre todos los materiales evaluados corresponde al PEAD ($T_{s,ideal}$ 127= °C). La T_s es mantenida durante 5 min., con la finalidad de garantizar solamente la autonucleación del material, que funcionará como punto de referencia para todos los materiales.
- Enfriamiento desde T_s :* enfriamiento desde $T_{s,ideal}$ hasta 25 °C, para que la fracción de

polímero fundida en $T_{s,ideal}$ cristalizara durante el enfriamiento hasta 25 °C.

- Fraccionamiento:* En esta parte, el polímero se calienta nuevamente a la misma rapidez, pero hasta una temperatura de autonucleación con una diferencia respecto a la anterior de -5 °C (ventana de fraccionamiento), y se mantuvo a esta nueva $T_{s,1}$ durante 5 min, que es el tiempo de fraccionamiento (t_s) recomendado para muestras de PE. En este caso dicha T_s estará localizada en el Dominio III, por tanto, causará el recocido del material.
- Los pasos *d* a *e* son repetidos sucesivamente, preferiblemente hasta cubrir todo el rango de fusión del material.
- Calentamiento final. Después de repetir sucesivamente los pasos *d* a *e*, el material es enfriado nuevamente, y posteriormente calentado hasta fundirlo. De esta manera se registrará el efecto de los diferentes pasos a T_s en este calentamiento final, generando un perfil de fraccionamiento.

Como se mencionó anteriormente, con fines comparativos, la metodología seleccionada fue cualitativa, y por tanto la $T_{s,ideal}$ más alta fue seleccionada (en lugar de la $T_{s,ideal}$ de cada material).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización por espectroscopia FTIR

3.1.1. PEAD funcionalizado en una etapa con AAm

La funcionalización del PEAD con AAm para todas las condiciones de reacción fue efectiva, de acuerdo a los espectros FTIR obtenidos (Figuras 2, 3 y 4).

En todos los espectros se apreciaron bandas análogas a las reportadas para el monómero AAm de gran intensidad: a 1662 cm^{-1} asignada a los estiramientos del grupo carbonilo de la amida, a 3362 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces N-H de la amina primaria y a 640 cm^{-1} de la torsión fuera del plano en los N-H.

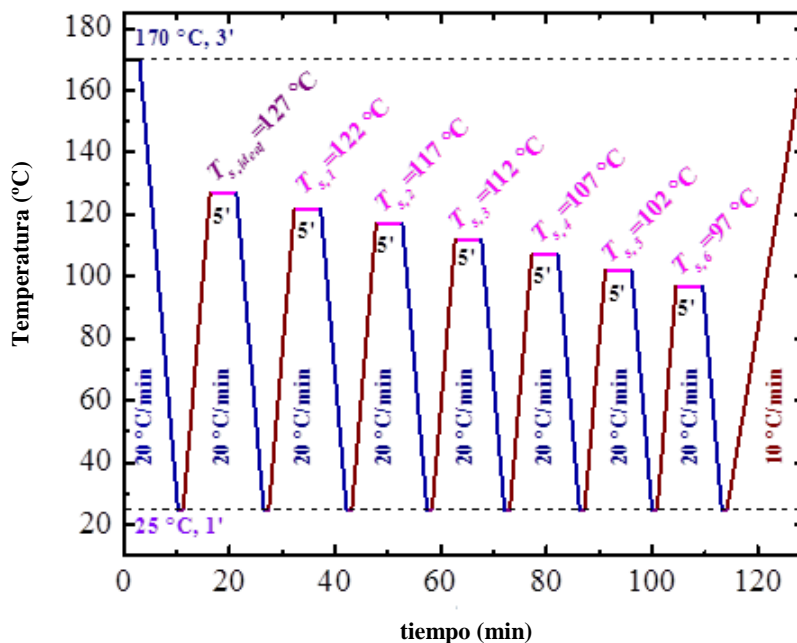


Figura 1. Esquema del fraccionamiento térmico con SSA aplicado al PEAD cuya T_s ideal es 127 °C.

Las bandas mencionadas reflejaron un aumento en la intensidad de las mismas al incrementarse la concentración de iniciador alimentado (Figura 3); siendo en el PEAD-f-AAm funcionalizado con 3 % de iniciador (PEAD-f-AAm 3), donde se observan las bandas de mayor área. El aumento en la intensidad de estas bandas de los PEAD-f-AAm responde a un incremento en la concentración inicial del iniciador que genera un mayor número de radicales en el medio de reacción; estos pueden crear una mayor cantidad de oligómeros de PAAm que posteriormente se pueden injertar en las cadenas del PEAD. Este resultado está en línea a resultados previos de poliolefinas funcionalizadas con AAm [8-12] (ver mecanismo propuesto en Figura 5). De acuerdo al mecanismo propuesto, un mayor número de unidades de AAm se estarían injertando en el PEAD, lo cual se refleja en el mayor GF obtenido para estos polietilenos funcionalizados como se puede observar en la Tabla 4.

La Figura 4 muestra los espectros FT-IR del PEAD puro y después de ser funcionalizado con AAm empleando tiempos de reacción de 30, 67 y 180 min. En estos espectros se apreciaron las bandas

relacionadas con el injerto de AAm en el PEAD, asignadas a las vibraciones de la amida proveniente del monómero. Estas bandas aumentaron en intensidad, demostrando que la cantidad de AAm injertada, se vio favorecida con el tiempo de reacción, cuando se utiliza una concentración fija de alimentación de la AAm del 10 % (Tabla 5).

Estos resultados evidencian que debido a que el tiempo de vida media del iniciador DBPH es de aproximadamente 6 min a 156 °C en cloro-benceno [44] al incrementar el tiempo de reacción hasta 3 h (180 min) se logra la descomposición total de la concentración alimentada de iniciador, generando un mayor número de radicales que pueden: 1) formar más cantidad de oligómeros de PAAm, 2) incrementar el grado de funcionalización de los oligómeros en las cadenas del PEAD [25].

Los PEAD funcionalizados obtenidos empleando concentraciones mayores de AAm (1:1 en masa con respecto al PEAD) (Figura 6), manifestaron en los espectros FTIR un incremento en las intensidades para las bandas relacionadas con las vibraciones del grupo funcional de la AAm, de una forma similar a las tendencias de los espectros en las Figuras 3 y 4.

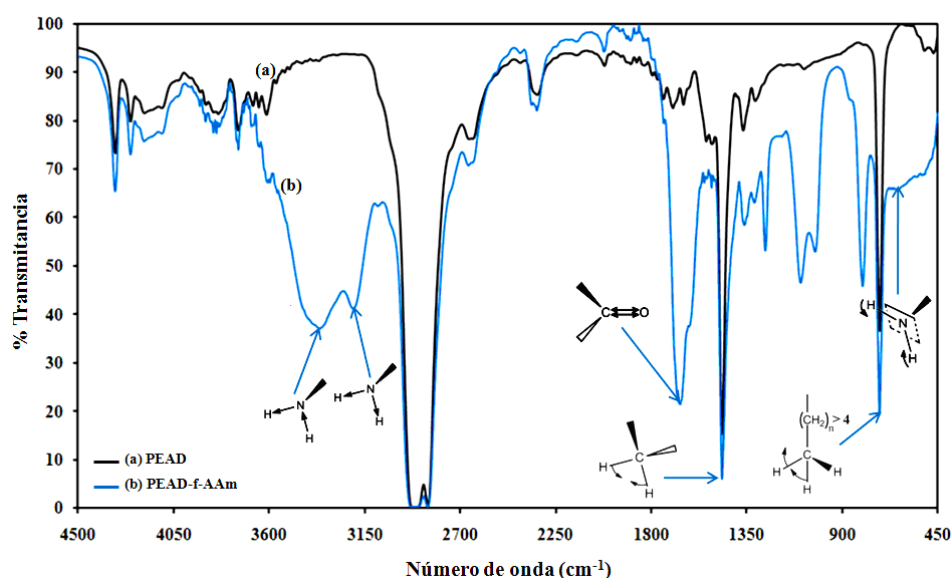


Figura 2. Espectros FT-IR del PEAD (a) puro y (b) después de funcionalizarlo con AAm (10 % de AAm y 2 % m/m de DBPH, PEAD-f-AAm 2 de Tabla 2).

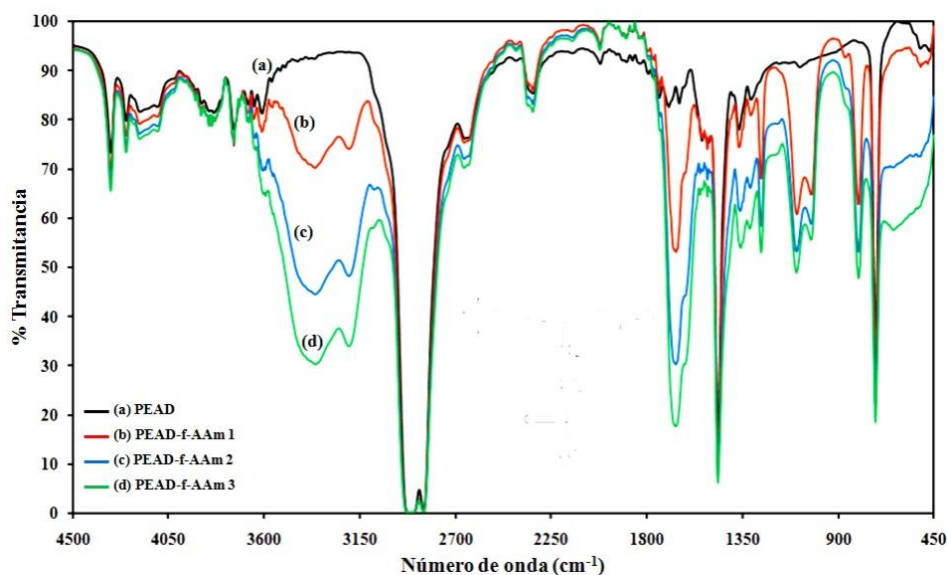
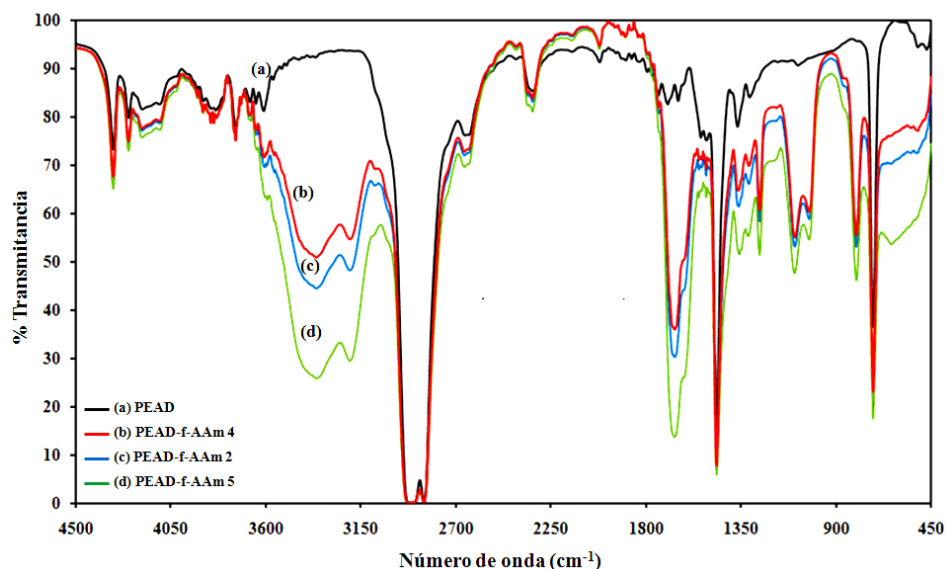
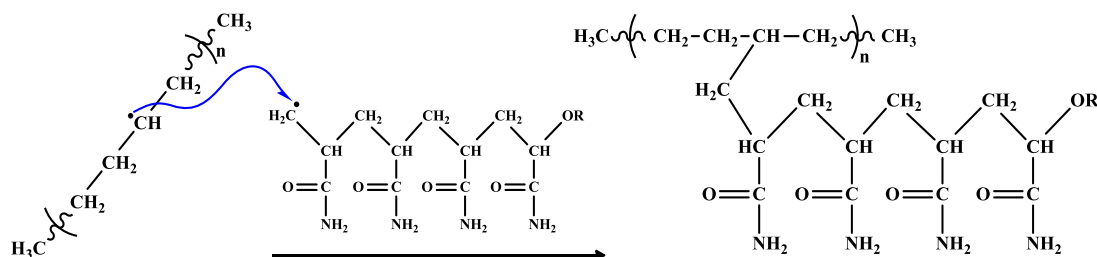


Figura 3. Espectros FT-IR del PEAD (a) puro y (b-d) después de ser funcionalizado con 10 % de AAm empleando diferentes concentraciones del iniciador DBPH: (b) 1 % (PEAD-f-AAm 1), (c) 2 % (PEAD-f-AAm 2) y (d) 3 % m/m (PEAD-f-AAm 3).

Tabla 4. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm funcionalizados con 10 % de AAa a diferentes concentraciones de iniciador.

PEAD modificado	DBPH (% m/m)	I_c ($A_{C=O(1800-1640\text{ cm}^{-1})}/A_{CH_2(720\text{ cm}^{-1})}$)	GF (% mol)
PEAD-f-AAm 1	1	1,76	1,04
PEAD-f-AAm 2	2	2,79	2,02
PEAD-f-AAm 3	3	4,93	4,04

**Figura 4.** Espectro FT-IR del PEAD (a) puro y (b-d) después de ser funcionalizado con 10% de AAa, 2% de DBPH a 150°C durante (b) 30 min (PEAD-f-AAm 4), (c) 67 min (PEAD-f-AAm 2) y (d) 180 min (PEAD-f-AAm 5).**Figura 5.** Esquema propuesto para la funcionalización del PEAD con oligómeros formados de PAAa ya reportados [13].

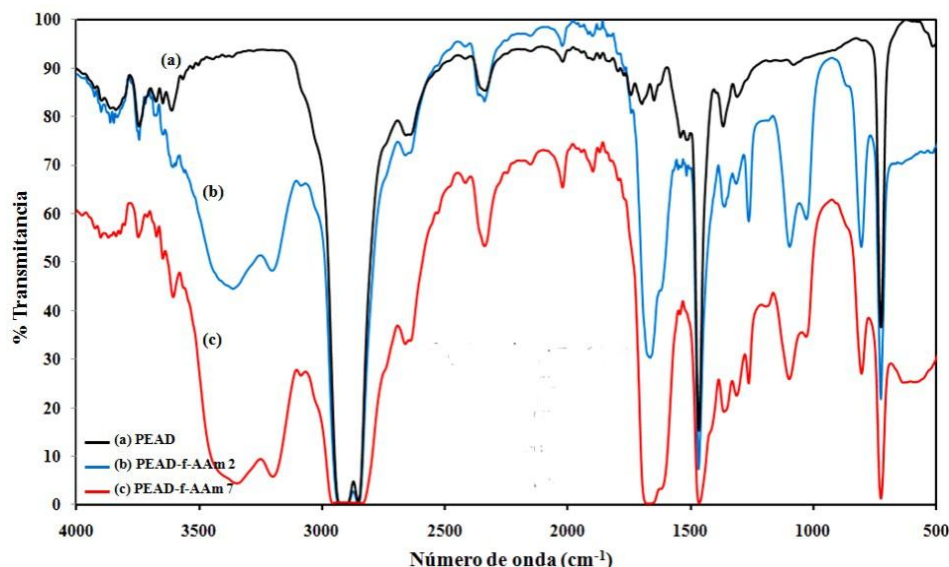


Figura 6. Espectro FT-IR del PEAD (a) puro y (b) después de funcionalizarlo con una relación de PEAD/AAm 0,9/0,1 y (c) 1:1, 2 % de DBPH a 150 °C durante 67 min.

Tabla 5. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm obtenidos con 10 % de AAm a diferentes tiempos de reacción.

PEAD modificado	<i>t</i> (min)	I_c^a	GF (% mol)
PEAD-f-AAm 4	30	2,20	1,46
PEAD-f-AAm 2	67	2,79	2,02
PEAD-f-AAm 5	180	7,72	6,68

$$a: \frac{A_{C=O} (1800-1640 \text{ cm}^{-1})}{A_{CH_2} (720 \text{ cm}^{-1})}$$

La funcionalización del PEAD empleando una relación 1:1 de PEAD/AAm resultó en un producto con uno de los GF más elevados (Tabla 6). Estos resultados demuestran que al incrementar la presencia en el medio de reacción de AAm, se favorece la formación de oligómeros de PAAm de mayor masa molar, explicando el valor obtenido para el GF (9,69 % mol). Este GF es elevado, respecto a lo reportado en la literatura sobre los GF de poliolefinas [1,8-12,14, 17, 18, 35]. Un valor de GF= 9,69 % mol indica que habría en promedio 43 unidades de AAm por cadena de polietileno (considerando que según su M_n el grado de polimerización promedio del PEAD (X_n) es de 446).

Tabla 6. Grado de funcionalización de los PEAD-f-AAm modificados a diferentes concentraciones de AAm con 1 % de DBPH durante 67 min.

PEAD modificado	PE/AAm	I_c^a	GF (% mol)
PEAD-f-AAm 2	0,9/0,1	2,79	2,02
PEAD-f-AAm 7	1:1	10,90	9,69

$$a: \frac{A_{C=O} (1800-1640 \text{ cm}^{-1})}{A_{CH_2} (720 \text{ cm}^{-1})}$$

El incremento en la alimentación de iniciador hasta un 4 % no produce un incremento en el GF, lo que es atribuido a un efecto de saturación. Por tanto, existe un valor máximo, por encima del cual el incremento del número de radicales en el medio, favorece la recombinación de los radicales, disminuyendo la efectividad de las reacciones de funcionalización de la AAm en el PEAD. Resultados análogos han sido reportados en otros sistemas de funcionalización con MAH [9-11,45] y maleatos [13-17,46].

En los espectros FTIR de los PEAD-f-AAm se apreciaron también bandas entre 1262 y 803 cm^{-1} (Figura 7) relacionadas en la literatura [47,48] con reacciones colaterales a la funcionalización, tales como la formación de sitios activos para la generación de: cortes de cadena, enlaces vinílicos o entrecruzamientos en las cadenas del PEAD (Figura 9), lo cual se discutirá más adelante.

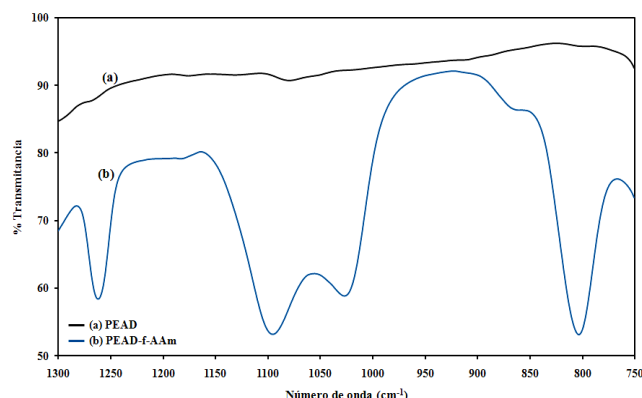


Figura 7. Espectro FT-IR del PEAD (a) puro y (b) después de ser funcionalizado con AAm (PEAD-f-AAm) entre 1300–750 cm^{-1} .

3.1.2. PEAD funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM

Como una prueba de concepto, el PEAD se funcionalizó en dos etapas con los monómeros polares acrilamida y dietilmaleato (Ver Tabla 3), manteniendo las proporciones de ambos monómeros

con el PEAD 1:1.

El espectro infrarrojo del PEAD-co-PAAm-f-DEM reflejó la aparición de nuevas bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales provenientes de la AAm y del DEM: una banda a 1740 cm^{-1} asignada a los estiramientos del enlace $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carbonilos presentes en el DEM, una banda a 1662 cm^{-1} atribuida a los estiramientos del enlace $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo de la amida (Figura 8).

En forma análoga a los espectros FTIR de los PEAD funcionalizados con AAm (Figuras 2,3,4 y 6), se manifestó la doble banda a 3362 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} relacionadas con las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces $\text{N}-\text{H}$ de la amina primaria y a 640 cm^{-1} asignada a la torsión fuera del plano de este enlace, estos últimos presentes en la AAm (Tabla 7).

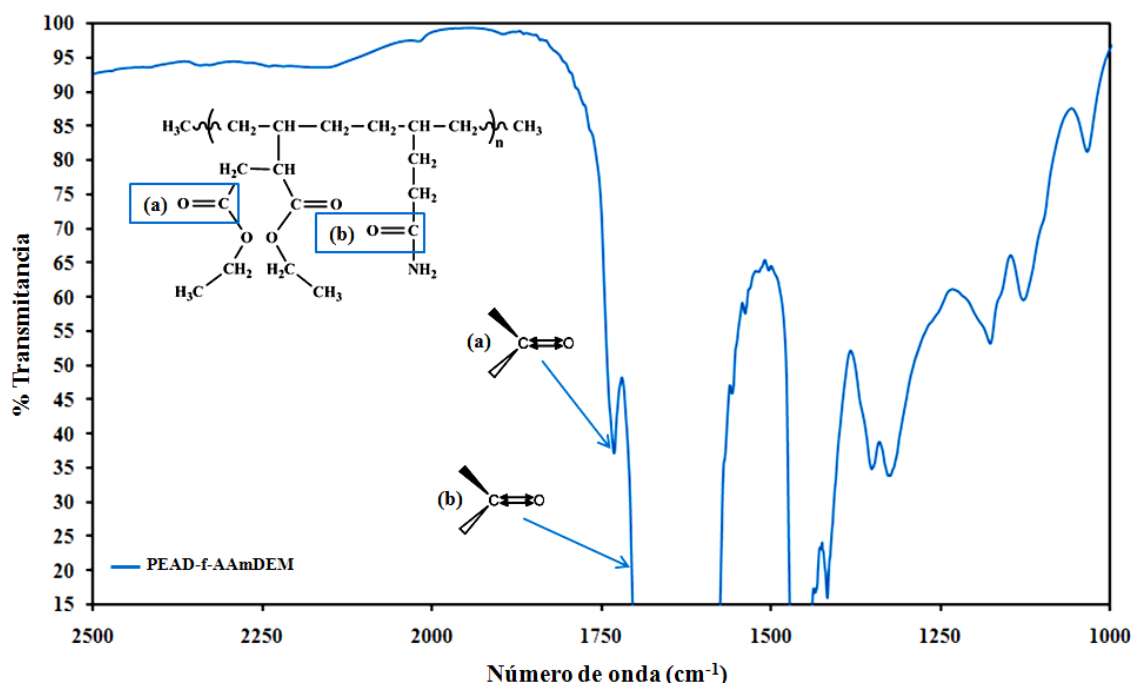


Figura 8. Espectro FT-IR del PEAD después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150°C durante 67 min (PEAD-co-PAAm-f-DEM), entre 2500–1000 cm^{-1} .

Para estimar el GF el área de la banda centrada en 1740 cm^{-1} de los grupos carbonilos presentes en el DEM, y de la banda a 1662 cm^{-1} asignada a los grupos carbonilos de la amida injertada se sumaron y, para determinar el I_c , se tomó como patrón interno la banda a 724 cm^{-1} relacionada con los balanceos de los grupos metilos en el PEAD. Así resultó, para el PEAD-co-PAAm-f-DEM un GF de 7,10 % en mol, el cual está entre los más elevados de las metodologías seleccionadas.

Tabla 7. Bandas de absorción características del PEAD-co-PAAm-f-DEM.

Frecuencia (cm^{-1})	Tipo de enlace	Tipo de vibración
3362	N-H (NH_2)	Tensión asimétrica
3200	N-H (NH_2)	Tensión simétrica
2900-2800	C-H	Tensión asimétrica
1740 (DEM)	C=O	Estiramiento
1662 (AAM)	C=O (RCONH ₂)	Estiramiento
1465	C-H (CH_2)	Flexión tijera
1368	C-H (CH_3)	Tensión simétrica
724	C-H (CH_3)	Balanceo en el plano
640	N-H (NH_2)	Torsión fuera del plano

3.2 Caracterización por DSC

3.2.1 PEAD funcionalizado en una etapa con AAm

El impacto de las diferentes condiciones de síntesis en las transiciones térmicas fue evaluada, y los resultados presentados en esta sección. En general se observa que la posición de la temperatura pico de cristalización y de fusión no se ven afectadas por las condiciones de síntesis (Tabla 8). Sin embargo, las entalpías relacionadas a dichos procesos térmicos, tienden a disminuir en comparación al PEAD puro, como se refleja en el grado de cristalinidad.

Las propiedades térmicas para las condiciones donde se empleó una relación 0,9/0,1 de PEAD/AAm, con 67 min de reacción reflejaron que al incrementar la alimentación del iniciador, hay una tendencia a la disminución en la entalpía de fusión, ΔH_f (Figura 10b).

Normalizando los barridos de calentamiento que corresponden a las secuencias etilénicas que quedaron sin funcionalizar (que son las que realmente funden), (Tabla 8) no se pudo establecer una relación directa entre el grado de funcionalización y el grado de cristalinidad de los PEAD, ya que, por ejemplo, el PEAD-f-AAm 2 (con GF: 5 % m/m) y el PEAD-f-AAm 3 (con GF: 10 % m/m), a pesar de diferir en el GF, tienen ambos un grado de cristalinidad similar de 49 %.

Sin embargo, la temperatura de fusión (T_f) de los PEAD-f-AAm varió poco incluso en los PE más funcionalizados y con menores grados de cristalinidad. La misma tendencia con la Temperatura de cristalización (T_c) se manifestó durante la cristalización de los PEAD funcionalizados a diferentes tiempos de reacción (Figura 10a).

La baja variación de las transiciones térmicas con las condiciones de síntesis es inesperada, indicando que no hay variaciones en el largo de las secuencias etilénicas [42,49] aun cuando los espectros FTIR evidenciaron, por las grandes bandas de absorción de los grupos amida que presentaron todos los PEAD-f-AAm [25,50], que la funcionalización fue efectiva.

Esta tendencia indica que las condiciones de funcionalización estarían favoreciendo la formación de oligómeros a partir de la AAm [13,24,25] y, posteriormente, el injerto de tales oligómeros de PAAm en muy bajas concentraciones en las cadenas del PEAD, por lo que no interrumpen frecuentemente las secuencias cristalizables.

Por otra parte, de acuerdo a los resultados de FTIR (Figura 7), los radicales generados por el iniciador también estarían generando reacciones colaterales. Pero las transiciones térmicas obtenidas, descartan una alta frecuencia de entrecruzamientos o rupturas de cadena, ya que ambas reacciones generarían una reducción en el largo de las secuencias etilénicas cristalizables.

3.2.2 Polietileno de alta densidad funcionalizado en dos etapas con acrilamida y dietilmaleato

A diferencia de los PEAD-f-AAm, al comparar las exotermas de cristalización y las endotermas de fusión del PEAD original y del PEAD-co-PAAm-f-DEM (Figura 11), se apreció una significativa reducción (de $6,7\text{ }^\circ\text{C}$ en la T_f del

PEAD). Ello revela que las unidades injertadas de DEM en la 2da etapa generarán una disminución apreciable en el tamaño de las secuencias cristalizables y por tanto deprimen la T_f .

Al mismo tiempo, es registrada una reducción de la entalpía de fusión, y por tanto en la cristalinidad, de 64 % a 20 %. Este cambio significativo es asociado al crecimiento de oligómeros de AAm que posteriormente se injertan en la cadena del PEAD como ya se propuso anteriormente.

Las variaciones en las propiedades térmicas del PEAD al funcionalizar en dos etapas (Tabla 9) concuerdan con una estructura final para el PEAD-co-PAAm-f-DEM generada por la unión en la 1era etapa de los oligómeros de PAAm en los enlaces vinílicos finales de las cadenas, y, en la segunda etapa, las interrupciones de las secuencias etilenicas que generan los grupos ésteres provenientes de la adición del DEM.



Figura 9. Mecanismos propuestos para la formación de insaturaciones vinílicas terminales como reacciones colaterales al modificar polietilenos en presencia de peróxidos [47].

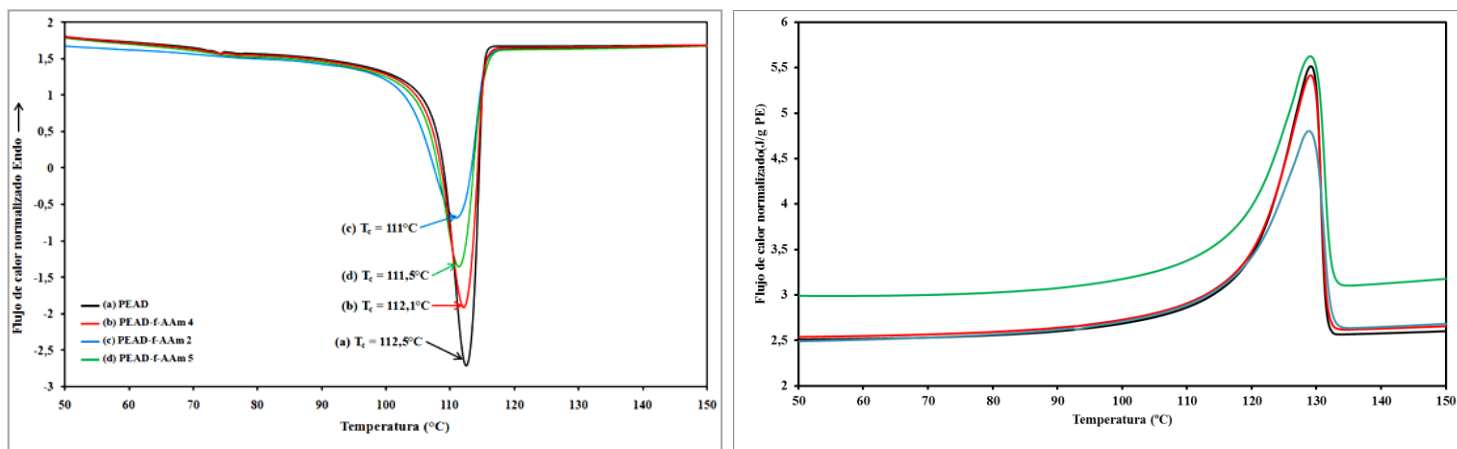


Figura 10. Barridos de (a) enfriamiento y (b) calentamiento en el DSC normalizados para el PEAD antes y después de ser funcionalizado a diferentes condiciones con AAm.

Tabla 8. Grado de cristalinidad de las secuencias etilenicas que quedaron sin funcionalizar (X_cPE_{SF}) derivado a partir de los GF de los productos funcionalizados con AAm

<i>PEAD modificado</i>	<i>GF</i> (% mol) ^a	<i>GF</i> (% masa)	<i>PE_{SF}</i> (mg)	<i>Xc total</i> (%)	<i>Xc PE_{SF}</i> (%)	<i>T_f</i> (°C)
PEAD	0	0	10	64	64,0	129,2
PEAD-f-AAm 1	1,04	2,64	9,74	59	57,4	129,2
PEAD-f-AAm 2	2,02	5,13	9,49	52	49,3	128,9
PEAD-f-AAm 3	4,04	10,26	8,97	55	49,4	129,0
PEAD-f-AAm 4	1,46	3,71	9,63	54	52,0	129,0
PEAD-f-AAm 5	6,68	16,97	8,30	53	44,0	127,9
PEAD-f-AAm 6	7,98	20,27	7,97	27	21,5	127,9
PEAD-f-AAm 7	9,69	24,61	7,54	18	13,6	125,5
PEAD-f-AAm 8	6,46	16,41	8,36	24	20,1	126,9

a: GF (% molar) = número de grupos injertados / 100 unidades repetitivas de etileno

Tabla 9. Propiedades térmicas del PEAD antes y después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150 °C durante 67 min.

	<i>T_c</i> (°C)	<i>T_{c onset}</i> (°C)	<i>ΔH_c</i> (J/g)	<i>T_f</i> (°C)	<i>T_{f onset}</i> (°C)	<i>ΔH_f</i> (J/g)	<i>X_c</i> (%)
PEAD	112,5	117,5	-182	129,2	119,3	182	64
PEAD-co-PAAm-f-DEM	109,8	112,6	-58	122,5	113,6	58	20

X_c : grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} = 289$ J/g; T_c : temperatura de cristalización; T_f : temperatura de fusión; ΔH_c : entalpía de cristalización, ΔH_f : entalpía de fusión

fracciones que funden a las mismas temperaturas (T_{fSSA}) y cuyas endotermas presentan áreas similares. Estas similitudes parecen estar indicando que los oligómeros de PAAm formados durante la funcionalización escasamente interrumpen las secuencias cristalizables y con ello la distribución del largo de las secuencias etilénicas a lo largo de las cadenas de PE. Por lo tanto, los espesores lamelares característicos de las diferentes poblaciones cristalinas del PEAD se mantienen inalterados.

Sin embargo, al aumentar significativamente el tiempo de reacción (PEAD-f-AAm5 (Figura 12(b)), el cual corresponde a la condición de funcionalización con el tiempo más largo de reacción (180 min) (Tabla 5)), la endoterma o pico de fraccionamiento 1 se desplaza significativamente a menores temperaturas. Este peculiar cambio puede ser atribuido a que tiempos de funcionalización más largos (3 h) podrían estar favoreciendo que los oligómeros de PAAm formados se injerten al PEAD en mayor concentración, interrumpiendo las secuencias etilénicas cristalizables y por tanto alterando el perfil de fraccionamiento de SSA. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de FTIR (Figuras 7 y 9) también es posible que ocurran reacciones colaterales que conlleven a la gelificación del PEAD. Este proceso, puede favorecer la formación de entrecruzamientos entre macroradicales, lo cual también conllevaría a una modificación del perfil de fraccionamiento.

En el resto de los PEAD-f-AAm pudo apreciarse (Figura 12) que los fraccionamientos generados por el SSA presentaron reducción en las áreas de las endotermas respecto al PEAD original; indicando que la proporción de cristales de mayor espesor lamelar es menor respecto al PEAD. Dicha disminución en las áreas está en línea con los cambios de cristalinidad X_c (Tabla 8) previamente

detectados.

Los PEAD-f-AAm 6, 7 y 8 (Figura 13) presentaron la mayor reducción del área de las diferentes fracciones respecto al PEAD, en sus perfiles de fraccionamiento. Ello está en línea con los resultados de X_c obtenidos por ensayos de DSC estándar (ver X_c PE_{SF} en Tabla 8).

Las reducciones en las áreas vinculadas a las diferentes fracciones, por ejemplo, fracción 1, 2, 3, etc., están vinculadas al incremento de las zonas amorfas, lo cual puede estar originado por el mayor volumen libre que ocupan los grupos funcionales de los oligómeros de PAAm injertados en las cadenas de PE (Figura 14).

Los resultados obtenidos para este set de muestras, en las que las T_{fSSA} no se desplazan significativamente pero el área de las fracciones si que se reducen de forma drástica, indican la formación de los enlaces vinílicos finales, es decir, que los injertos de PAAm se formen en los extremos finales de las cadenas del PEAD (Figura 9), explicando porque la funcionalización con AAm afecta poco el largo de las secuencias cristalizables (manteniendo T_{fSSA} similares). En este caso, las macromoléculas de PAAm formadas se injertarían preferencialmente en esos enlaces vinílicos finales.

En resumen, la homopolimerización de la PAAm y la funcionalización vía oligómeros en los extremos de las cadenas de PEAD explicaría la poca variación en las T_f de cada endoterma de los SSA obtenidos, ya que las secuencias cristalizables ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) del polietileno original estarían interrumpiéndose poco.

Al contrario de lo que ocurre cuando se logran injertar unidades aisladas del agente funcionalizante, como se ha reportado previamente que sucede en el caso del DEM (dietilmaleato) [13,16,34,40,41].

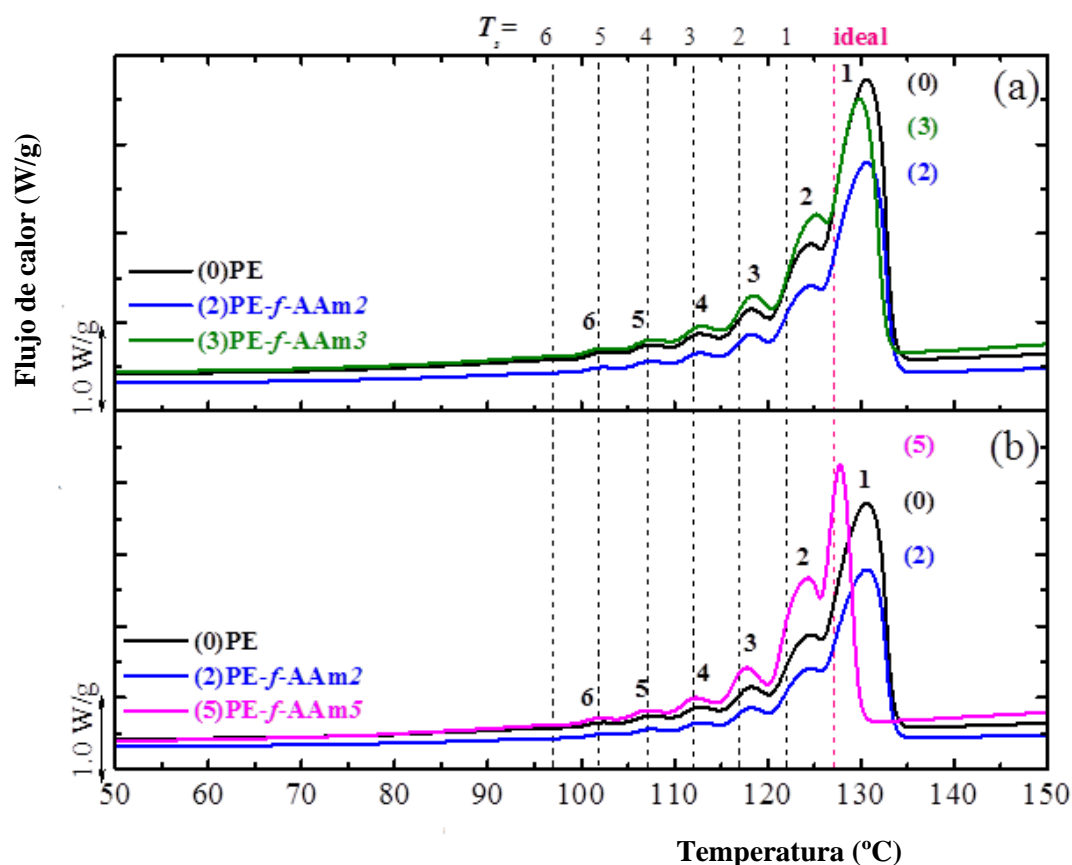


Figura 12. (a) Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar SSA en el PEAD (0) puro y después de ser funcionalizado con (2) 10 % de AAm a 150 °C durante 67 min, empleando 2 % (PEAD-f-AAm 2) y (3) 3 % m/m (PEAD-f-AAm 3) del iniciador DBPH. **(b).** Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (0) antes y después de ser funcionalizado con (2) 10 % de AAm, 2 % de DBPH a 150 °C durante 67 min (PEAD-f-AAm 2) y (5) 180 min (PEAD-f-AAm 5).

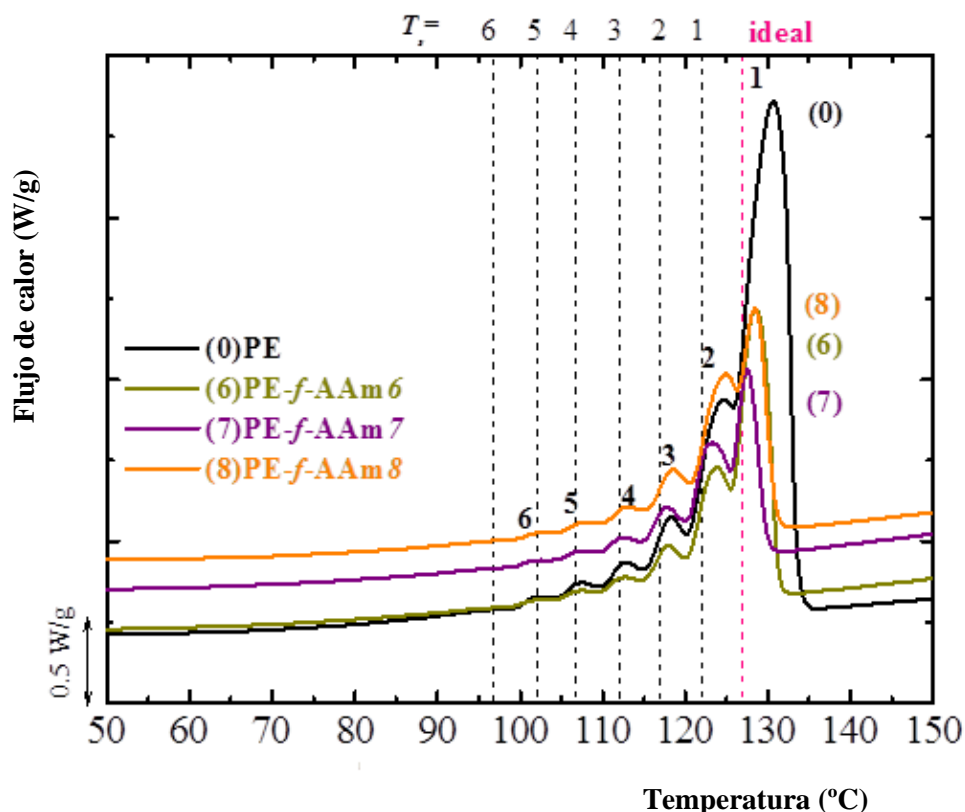


Figura 13. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (0) puro y después de ser funcionalizado 1:1 de PEAD/AAm a 150 °C durante 67 min con (6) 1 % (PEAD-f-AAm 6), (7) 2 % (PEAD-f-AAm 7) y (8) 4 % m/m (PEAD-f-AAm 8), del iniciador DBPH.

3.3.2 Polietileno de alta densidad funcionalizado en dos etapas con acrilamida y dietilmaleato

En la Figura 15 se comparan los perfiles de fraccionamientos del PEAD puro y del PEAD funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM bajo las mismas condiciones experimentales empleadas en la sección 3.3.1.

En este caso, se observa para el PEAD funcionalizado en dos etapas la pérdida total de la fracción 1 que funde a mayor temperatura respecto al PEAD puro (Figura 15). A su vez se observa un incremento de las fracciones vecinas.

Estos resultados (al compararlos con el producto de la primera etapa (PEAD-f-AAm8 caracterizado por SSA en la Figura 13) indican que al añadir el DEM en la segunda etapa se crean una mayor cantidad de interrupciones en las cadenas ocasionando la pérdida de la endoterma de mayor temperatura. Ello revela que el mecanismo de funcionalización impacta de manera diferente respecto al método de una sola etapa.

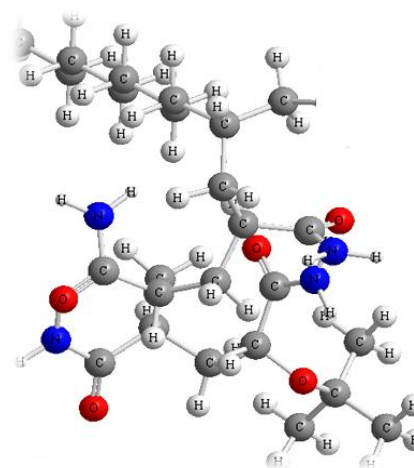


Figura 14. Modelo del oligómero de PAAm injertado en el PEAD.

A partir de estos resultados se puede proponer el siguiente conjunto de reacciones cuando se funcionaliza en dos etapas secuenciales el PEAD con AAm y DEM:

- En la 1era etapa los radicales t-butoxi provenientes del iniciador, mayormente forman los oligómeros de PAAm que se injertan (reduciendo la X_c del PEAD) pero en muy baja concentración en los finales de las cadenas del PEAD. Debido a ello, las secuencias etilénicas no se ven afectadas, como lo demostró la permanencia del valor de la T_f del PEAD en todos los PEAD-f-AAm (Tabla 8), y los T_{fSSA} presentada en los calentamientos finales de las muestras fraccionadas por SSA.
- En la segunda etapa de la funcionalización, la alimentación nuevamente de iniciador genera radicales que favorecen la adición del DEM en

las secuencias etilénicas del PEAD.

Los resultados SSA ratificaron que al agregar un segundo monómero en la 2da etapa modifica la estructura de las cadenas, afectando a las secuencias cristalizables más largas, las cuales desaparecen. A partir de estos resultados se esquematiza el producto de la reacción de funcionalización en dos etapas (Figura 16).

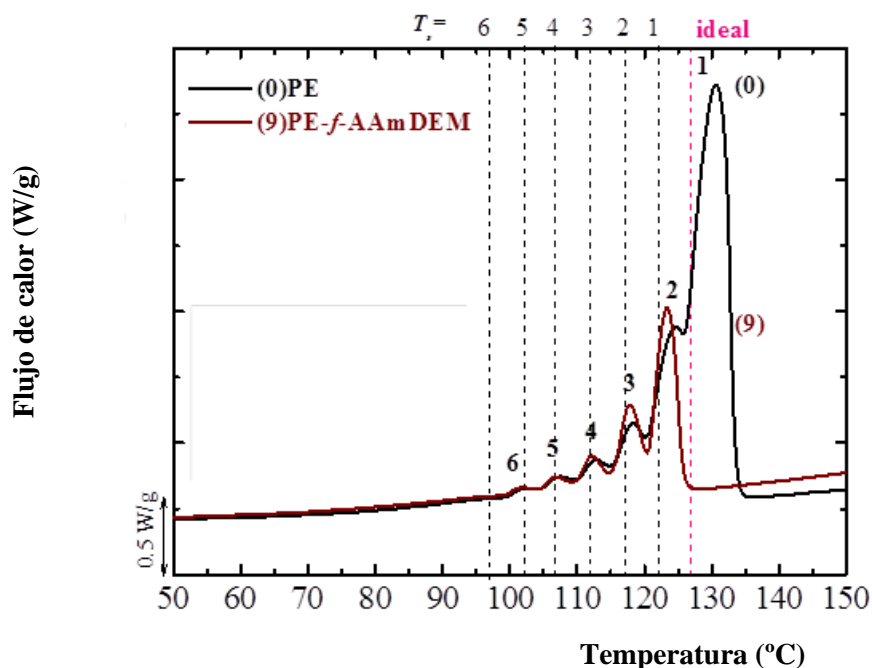


Figura 15. Barridos de calentamiento en el DSC después de aplicar la técnica SSA en el PEAD (0) puro y (9) después de ser funcionalizado en dos etapas con AAm y DEM a 150 °C durante 67 min (PEAD-co-PAAm-f-DEM).

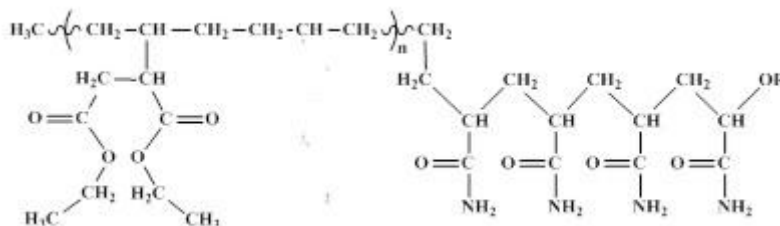


Figura 16. Microestructura final propuesta para el producto derivado de la funcionalización en dos etapas del PEAD con la AAm y el DEM.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por FTIR y SSA permitieron clarificar el conjunto de reacciones de funcionalización oligomérica del PEAD con AAm, y del PEAD con dos monómeros (AAm y DEM) en etapas secuenciales.

Cuando se funcionaliza PEAD sólo con AAm los radicales originados por la descomposición del iniciador forman oligómeros de PAAm que posteriormente se injertan en el PEAD. Debido a que sólo se redujo la X_c del PEAD-co-PAAm, y no la T_f , ni cambiaron los barridos SSA, se concluye que los oligómeros de PAAm que se forman, se injertan en muy baja concentración (en los vinilos finales) a las cadenas del PEAD, pues las secuencias etilénicas no se vieron afectadas, excepto cuando se extendió el tiempo de reacción de 1 a 3 h. Es posible que al triplicar el tiempo de la reacción se hayan favorecido reacciones colaterales de gelificación.

Cuando se adicionó a la funcionalización con AAm, la segunda etapa de funcionalización, añadiendo nuevamente iniciador se generaron radicales que favorecieron la adición del DEM interrumpiendo las secuencias etilénicas del PEAD. Los resultados SSA del PEAD-co-PAAm-f-DEM lo reflejaron por medio de la desaparición o reducción significativa de la fracción que funde a mayor temperatura, indicando que las secuencias cristalizables más largas son significativamente interrumpidas.

La utilidad de la técnica de autonucleación y recocido sucesivos (SSA) ha trascendido formando parte de las normas ISO recientemente [51].

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradecen los aportes del Dr. *Alejandro J. Müller* del IKERBASQUE Research Professor at POLYMAT and UPV/EHU (España) y Profesor Emeritus de la Universidad Simón Bolívar, Venezuela. Y a la *Fundación Empresas Polar* por el financiamiento 2019-UDO/172930.

6. REFERENCIAS

- [1]. Passaglia E, Coiai S, Cicogna F, Ciardelli F. Polym Int. 2014; 63: 12–21.
- [2]. Jaramillo L, Posada JC, García L. Revista Colombiana de Materiales. 2013; 5:228-234.
- [3]. Calcagno C, Mariani C, Teixeira S, Mauler R. J Appl Polym Sci. 2009; 111: 29–36.
- [4]. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Laredo E, Bredeau S, Bonduel D, Dubois Ph. Macromolecules. 2007; 40: 6268-6276.
- [5]. Morales J, Osorio C, Montiel R, Vázquez H, Olayo R. Superficies y Vacío. 2008; 2: 1-4.
- [6]. Pracella M, Minhaz-UI Haque Md, Alvarez V. Polymers. 2010; 2: 554-574
- [7]. Pandey JK, Lee HT, Takagi H, Ahn SH, Saini D, Misra M (eds). Dispersion of Nanocellulose (NC) in Polypropylene (PP) and Polyethylene (PE) Matrix in Handbook of Polymer Nanocomposites, Particles Processing, Performance and Application. Vol C: Polymer Nanocomposites of Cellulose. Edit. Springer-Verlag, Berlin (2015) Capítulo 11, pp 181-186.
- [8]. Tenia R y Rojas de Gascue B. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2022; 42 (2): 95-113
- [9]. López M, Tenía R, Linares A, Rojas de Gascue B. Acta Microscópica. 2015; 24 (A): 367-368.
- [10]. Tóth B, Varga C, Bartha L. Waste Management. 2015; 38: 65–71.
- [11]. Jahani Y, Ghetmiri M, Vaseghi MR. RSC Advances. 2015; 5: 21620-21628
- [12]. Rahayu I, Zainuddin A, Trianzar Malik YT, Hendrana S. Heliyon. 2020; 22;6(4):e03742.
- [13]. Rojas de Gascue B, López J, Prin JL, Hernández G, Reyes Y, Marciano LM, López Carrasquero F, Puig C, Müller A. Interciencia. 2005; 30: 388-394.
- [14]. Passaglia E, Coiai S, Augier S. Prog. Polym. Sci. 2009; 34:911–947.
- [15]. Prin JL, Rojas de Gascue B, Hernández G, Reyes Y, Puig C. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2004; 24: 3-11.
- [16]. Rojas de Gascue B, Méndez B, Manosalva JL, López J, Ruiz Santa Quiteria V, Müller. AJ. Polymer. 2002; 43: 2151-2159.
- [17]. Aglietto M, Bertani R, Ruggeri G, Cardelli F. Macromolecules Chemistry. 1992; 193: 179–186.
- [18]. Xu X, Zhang L, Zhou J, Wang J, Yin J, Qiao J. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2015; 54: 32-44.
- [19]. Rojas de Gascue B, Rivero J, Prin JL, Lorenzo AT, Müller AJ. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; S6: 53-54.
- [20]. González N, Rojas de Gascue B, Figueroa W, Lorenzo R, Bracho. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2008; 9: 331-335.
- [21]. Jiménez J, Márquez E, Rojas de Gascue B. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017; S7: 38-41.
- [22]. Alveláez AM y Rojas de Gasce B. Universidad, Ciencia y Tecnología. 2018; 22(87):10-17
- [23]. Jiménez J, Márquez E, Rojas de Gascue B. Avances en Química 2017; 12(2-3): 31-36.

- [24]. Rojas I, Rojas de Gascue B, Rojas L, Prin JL. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; S5: 28-31
- [25]. Spencer M, Parent J, Whitney R. Polymer. 2003; 44: 2015–2023.
- [26]. Tenia R. Estudios de copolímeros de etileno con α -olefinas obtenidas con sistemas catalíticos Ziegler-Natta y modificados posteriormente mediante reacciones de condensación con derivados de Aminas y Nanotubos de Carbono (NTC), Tesis Ph.D. Cumaná (Venezuela): Universidad de Oriente, 2022.
- [27]. Müller AJ, Hernández ZH, Arnal ML, Sánchez JJ. Polym Bull. 1997; 39: 465–472.
- [28]. Müller AJ, Arnal ML. Prog. Polym Sci. 2005; 30: 559–603.
- [29]. Müller AJ, Michell RM, Pérez RA, Lorenzo AT. European Polymer Journal. 2015; 65: 132–154.
- [30]. Arnal ML, Balsamo V, Ronca G, Sánchez A, Müller AJ, Cañizales E, Urbina de Navarro C. J Therm. Anal Calorim. 2000; 59: 451–470.
- [31]. Lorenzo AT, Arnal ML, Müller AJ, Boschetti de Fierro A, Abetz V. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006; 207: 39-49
- [32]. Lorenzo AT, Arnal ML, Müller AJ, Lin M-C, Chen H-L. Macromolecular Chemistry and Physics. 2011; 212: 2009-2016.
- [33]. Müller AJ, Lorenzo AT, Arnal ML. Macromolecular Symposia. 2009; 277: 207–214.
- [34]. Rojas de Gascue B, Prin JL, Hernández G, Vallés E, Lorenzo AT, Müller AJ. J. Therm. Anal. Calorim. 2011; 10: 669–678.
- [35]. Márquez L, Rivero I, Müller AJ. Macromol. Chem. Phys. 1999; 200:330.
- [36]. Paolini Y, Ronca G, Feijoo JL, Da Silva E, Ramírez J, Müller AJ. Macromol. Chem. Phys. 2001; 202:1539.
- [37]. Pérez-Camargo RA, Cavallo D, Müller AJ. Front. Soft. Matter. 2022; 2:1003500.
- [38]. Coba-Daza S, Carmeli E, Otaegi I, Aranburu N, Guerrica-Echevarria G, Kahlen S, Cavallo D, Tranchida D, Müller AJ. Polymer. 2022; 263: 125511
- [39]. Rivero J. Estudio de la funcionalización de Polietileno de alta densidad con acrilamida, ácido itacónico y monoitacona monoitaconato de octilo. Tesis de Grado. Cumaná (Venezuela): Universidad de Oriente, 2011.
- [40]. Rojas de Gascue B, Fatou J, Martinez C, Laguna O. European Polymer Journal. 1997, 33:725–728
- [41]. Rojas de Gascue B, Gómez-Fatou JM. Polymer Bulletin. 2000; 44: 285-292.
- [42]. Fatou JG. Melting of polyolefins. en Handbook of Polyolefins. Vasile C, Seymour RB (eds). Marcel Dekker Inc, New York (1993).
- [43]. Fillon B, Wittmann J, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys. 1993; 31: 1383-1393.
- [44]. Brandrup J, Immergut E, Grulke, E. The Polymer Handbook. 4ta edición. John Wiley & Sons, Inc. USA (1999).
- [45]. Porejko S, Gabara W, Kulesza J. J. Polym. Sci. 1967; 5 (A.1):1563.
- [46]. Ruggeri G, Aglietto M, Petraghani A, Ciardelli F. Eur. Polym. J. 1983; 19:863-866.
- [47]. Bremner T, Rudin A. Plastics and Rubber Processing and Applications. 1990; 13: 61–66.
- [48]. Yañez JD, Rojas de Gascue B, Prin JL, Hernández G, Müller AJ. Acta Microscopica. 2009; 18 (C): 339-340.
- [49]. Arnal M, Sánchez J, Müller AJ. Polymer. 2001; 42: 6877–6890.
- [50]. Kidal K, Olafsen K, Stori A. Journal of Applied Polymer Science. 1992; 44: 1893–1898.
- [51]. Norma ISO 18177:2025. Test method for estimation of the short chain branching distribution of semicrystalline ethylene 1-olefin – Differential scanning calorimetry (DSC). International Organization for Standardization, ISO 2025.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



BLANCA ROJAS DE GASCUE. Ingeniero de Materiales Polímeros (Universidad Simón Bolívar, Venezuela). Magister Sci. en Ingeniería de Materiales (USB). Doctora en Ciencias Químicas (Universidad Complutense de Madrid). Investigadora y Profesora Titular del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Coordinadora del Lab. de Polímeros y del Programa de Doctorado Ciencia de los Materiales. Coordinadora del Consejo Científico de la Universidad de Oriente. Incluida recientemente dentro de las “Innovactoras referentes del siglo XXI del Norte y del Sur” FABRE –España. Líneas de Investigación: Polietilenos e Hidrogeles para sector Salud. **ORCID: 0000-0002-6053-7665.**



JESUS RIVERO. Licenciado en Química (Universidad de Oriente, Sucre-Venezuela). Realizó su Trabajo de Tesis en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Esp. en Ingeniería del agua (Universidad Politécnica Territorial del Oeste del Estado Sucre (UPTOS) “Clodosbaldo Russián”). Profesor en UPTOS “Clodosbaldo Russián”. **ORCID: 0009-0006-4237-7991.**



RICARDO A. PÉREZ-CAMARGO. Ingeniero de Materiales Polímeros (Universidad Simón Bolívar-Venezuela). Magister Sci. en Ingeniería de Materiales (USB). Doctor en Química Aplicada y Materiales Poliméricos (Universidad del País Vasco, España). Estancia de Investigación Postdoctoral en el Instituto de la Academia de Ciencias Químicas (China) Actualmente investigador adscrito a la Universidad del País Vasco, San Sebastián, España **ORCID: 0000-0003-4500-530X.**



GUSTAVO LIENDO. Licenciado en Química (Universidad de Oriente, Sucre, Venezuela). Doctor en Ciencias, Mención Química (Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Miranda, Venezuela). Profesor Agregado, Coordinador del Laboratorio de Nuevos Materiales (UDO-Sucre), Investigador Asociado I-3 (IVIC). Líneas de Investigación: Nuevos materiales y síntesis orgánica. **ORCID: 0000-0001-5485-5141.**

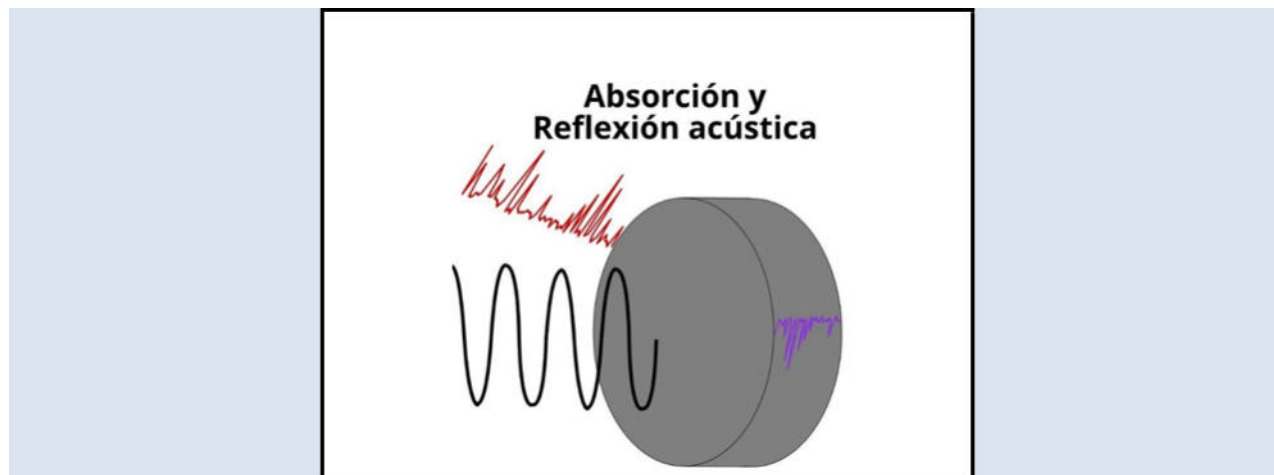
EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES ACÚSTICAS DEL MORTERO CON REEMPLAZO PARCIAL DE CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ

William Andrade^{1*}, Valentina Aya², Juan Castro²

1: Universidad Cooperativa de Colombia (UCC)

2: Universidad Surcolombiana (USCO)

*e-mail: william.andrade@campusucc.edu.co



RESUMEN

La contaminación por medio de residuos y de sonido resulta perjudicial para el bienestar y la salud de las personas, es por ello por lo que conceptos como aprovechamiento de residuos y confort acústico resuenan en la sociedad actual. La ceniza de cascarilla de arroz (RHA) ha pasado de ser un residuo a ser un material utilizado en diferentes sectores industriales, dentro de los principales se encuentra el reemplazo de material cementante debido a las propiedades que es capaz de otorgarle a las mezclas de concreto y mortero. En este estudio se evaluaron propiedades de resistencia a la compresión, sorcibilidad e impedancia acústica en mezclas de mortero, analizando estadísticamente 228 muestras divididas en diferentes ensayos para determinar un porcentaje de reemplazo parcial de cemento por RHA que mostrara un comportamiento similar o favorable respecto a los morteros de alta resistencia, obteniendo como resultado más favorable el 10% de reemplazo con una resistencia a la compresión de 24,935 MPa y un coeficiente de absorción acústica en los picos de resonancia (495 y 1445 Hz) de 0.9173 y 0.0549 respectivamente, concluyendo en la obtención de un material óptimo para aislar paredes acústicamente.

Palabras Clave: Ceniza, Arroz, RHA, Reemplazo, Compresión, Sorcibilidad, Impedancia, Acústica.

ASSESSMENT OF THE ACOUSTIC PROPERTIES OF MORTAR WITH PARTIAL RICE HUSK ASH REPLACEMENT

ABSTRACT

Pollution from waste and noise is detrimental to people's well-being and health, which is why concepts like waste utilization and acoustic comfort resonate in today's society. Rice husk ash (RHA) has transitioned from being a waste product to a material used in various industrial sectors, primarily as a substitute for cementitious material due to the beneficial properties it can provide to concrete and mortar mixes. This study evaluated compressive strength, sorptivity, and acoustic impedance properties in mortar mixes, statistically analyzing 228 samples across different tests to determine a partial cement replacement percentage with RHA that would exhibit similar or favorable behavior compared to high-strength mortars. The most favorable result was achieved with a 10 % replacement, showing a compressive strength of 24,935 MPa and acoustic absorption coefficients at resonance peaks (495 and 1445 Hz) of 0,9173 and 0,0549, respectively, concluding with the development of an optimal material for acoustic wall insulation.

Keywords: *Ash, Replacement, Compression, Sorcibility, Impedance, Rice, RHA*

1. INTRODUCTION

En el ámbito de la ingeniería civil y la ciencia de los materiales, el desarrollo de morteros y concretos con propiedades mejoradas respecto a los ejemplares convencionales, es un área de investigación que día tras día gana relevancia. La incorporación de aditivos y la optimización de mezclas son prácticas ya comunes actualmente, que buscan no solo mejorar sus características inherentes, sino también solucionar problemáticas que afectan tanto al sector constructivo como a otros campos y áreas de interés general, dando como resultado materiales más eficientes y sostenibles.

Aunque resulte un tema poco tratado e incluso pasado por alto, el asunto concerniente a los perjuicios ocasionados por la contaminación acústica ha suscitado una amplia denuncia por parte de numerosos fisiólogos pues su magnitud aumenta con relación al crecimiento urbano acelerado percibido en el tráfico vehicular y las actividades industriales y comerciales. Si bien no se hace pertinente profundizar en esta instancia en los aspectos médicos y las implicaciones del ruido en el organismo y el bienestar físico, resulta primordial resaltar que dichas consecuencias son ampliamente reconocidas, siendo la fatiga nerviosa y las molestias auditivas en diversas magnitudes las más comunes. Por esta razón la evaluación de las propiedades acústicas en los materiales adquiere un carácter esencial en el sector de la construcción, pues conlleva al uso de elementos que mejoren en el confort interior al reducir la transmisión de ruido entre áreas y aporten un valor agregado a la propiedad dentro del mercado inmobiliario al ofrecer una mayor calidad de vida a quien resida.

En segundo aspecto, ya es de conocer que, durante los últimos años, tanto la producción de cemento como los procesos agroindustriales han sido objeto de creciente preocupación debido a sus impactos ambientales. Por un lado, la producción de cemento se enfrenta a desafíos relacionados con la emisión de contaminantes atmosféricos, destacando especialmente el dióxido de carbono CO_2 . Por otro lado, la industria agrícola enfrenta confrontaciones relacionadas con la generación de subproductos o residuos que no pueden ser eficientemente aprovechados en sus sectores primarios. Estas problemáticas plantean importantes interrogantes sobre la sostenibilidad de estas actividades.

En el año 2019, la Environmental Protection Agency, agencia ejecutiva independiente del gobierno federal de los Estados Unidos, evaluó las intensidades de carbono directo para los productos intermedios y finales de las plantas de producción: clínker y cemento, las cuales funcionan como puntos de referencia para las emisiones de carbono de la industria. En este estudio, se reportó para el percentil 50 una emisión de 0,838 toneladas de CO_2 por tonelada de clínker y 0,776 toneladas de carbono por tonelada de cemento [1], esto debido a las reacciones químicas inherentes al proceso de combustión de la caliza, el consumo de energía y el uso de combustibles fósiles. De manera similar recientemente, otros autores [2], manifestaron que, aproximadamente, se producen anualmente 4,1 mil millones de toneladas métricas de cemento en todo el mundo, que representa alrededor del 8-10 % de las emisiones globales de CO_2 de origen antropogénico que pueden continuar en aumento. Por tanto, para atenuar de manera efectiva el impacto ambiental de la industria del cemento, es necesario disminuir la proporción o fracción activa de clínker en los cementos al 60 % de su valor actual para el año 2050 [3].

Para tratar de mitigar estas problemáticas, diversos investigadores se han centrado en analizar las características de los residuos agrícolas con el fin de buscar formas de que sean usados en la industria de la construcción, especialmente en su adición o sustitución parcial en las mezclas de concreto o mortero hidráulico debido a la importancia del material en dicho ámbito por su versatilidad, resistencia y durabilidad [4].

Colombia se posiciona como el tercer país con mayor producción de arroz en Suramérica, y considerando que el arroz es uno de los productos agrarios más consumidos en dicho territorio, resulta lógico que el proceso de producción de este cereal conlleve un notable índice de generación de residuos, especialmente la cascarilla de arroz al representar, aproximadamente, una quinta parte en peso del fruto recolectado. Según lo descrito por [5] en Colombia la producción de arroz está cercana a 2.1×10^6 toneladas por año y como consecuencia se generan cerca de 4×10^5 toneladas de cascarilla de arroz residualmente. Es por esto que el subproducto toma relevancia en recientes investigaciones, donde se ha dejado en evidencia su efectivo desempeño como material de reemplazo en la mejora de la

resistencia y durabilidad del concreto y el mortero gracias a las diversas propiedades fisicoquímicas que posee en estado calcinado, como lo es el dióxido de silicio SiO_2 .

El objeto de este artículo surge precisamente de todos los aspectos expuestos anteriormente, donde se propone la evaluación de mezclas de concreto y mortero con diferentes porcentajes de reemplazo de ceniza de cascarilla de arroz (RHA), con la finalidad de destacar aquel que ofrezca una relación óptima entre sus propiedades acústicas y mecánicas dentro de los estándares establecidos. Esto servirá como punto de partida para investigaciones posteriores, ofreciendo una contribución crucial al desarrollo de alternativas en la fabricación de elementos constructivos, así como en la expansión del conocimiento sobre las propiedades acústicas de los materiales que serán de vital importancia para su consideración en futuros proyectos constructivos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

2.1.1. Cemento

El cemento empleado en esta investigación fue el cemento de uso general de la marca ARGOS “las especificaciones del cemento gris de uso general cumplen con los valores de la norma técnica colombiana NTC 121 para tipo UG [6]. Este estándar garantiza que el cemento sea adecuado y óptimo para una amplia gama de aplicaciones en la construcción.

2.1.2. Ceniza de cascarilla de arroz

La ceniza de cascarilla de arroz definida como RHA (por sus siglas) se puede definir como material puzolánico producto de desperdicio natural con un alto contenido en sílice, alrededor de un 95 % [7], su producción se origina debido al aprovechamiento de un residuo del sector agrícola, la cascarilla de arroz, en su calcinación como biomasa y su aprovechamiento como combustible alternativo en el sector energético [8].

2.1.3. Agregado fino

El agregado fino que se utilizó es una arena mal gradada (SP) con coeficiente de curvatura de 1,2 y coeficiente de uniformidad de 3. El módulo de finura obtenido fue de 2,2 se describe por la curva granulométrica (Ver Figura 1).

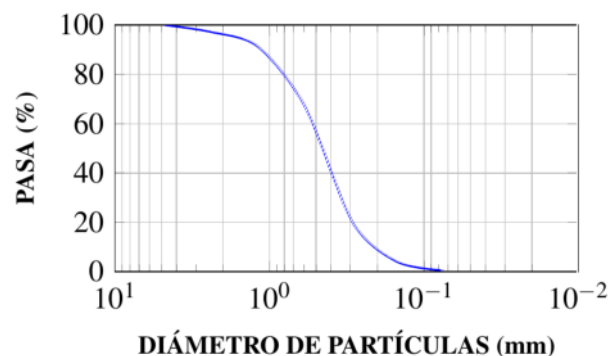


Figura 1. Curva granulométrica del agregado fino

2.2 Metodología

2.2.1. Grupos de estudio

Debido a la distribución de los grupos de prueba para la realización del ensayo, se dispone del uso de las siguientes abreviaturas:

- Pt: Patrón, mortero sin porcentaje de reemplazo (grupo de control).
- R10: Mortero con porcentaje de reemplazo del 10 % (Grupo de estudio 1)
- R15: Mortero con porcentaje de reemplazo del 15 % (Grupo de estudio 2).
- R20: Mortero con porcentaje de reemplazo del 20 % (Grupo de estudio 3).
- t: Resistencia temprana a la compresión (14 días).
- u: Resistencia última a la compresión (28 días).

2.2.2. Diseño de mezcla

Teniendo en cuenta la norma NTC 220 [9], se definieron las cantidades de los materiales para la obtención de la mezcla para la fundición de los cubos de ensayo. Teniendo en cuenta las condiciones y necesidades de la presente investigación, se tuvo en cuenta la dosificación correspondiente a 6 cubos por mezcla (Ver Tabla 1).

Tabla 1. Diseño de mezcla calculado por grupo de estudio para 6 cubos basado en la dosificación de la NTC 220.

Grupo	Material	Und	6 cubos
Pt	Cemento	g	500
	Arena	g	1370
	Agua	ml	242
	RHA	g	-
R10	Cemento	g	450
	Arena	g	1370
	Agua	ml	242
	RHA	g	50
R15	Cemento	g	425
	Arena	g	1370
	Agua	ml	242
	RHA	g	75
R20	Cemento	g	400
	Arena	g	1370
	Agua	ml	242
	RHA	g	100

Para la obtención de la ceniza de cascarilla de arroz se llevó a cabo un proceso de recolección y posterior incineración con un rango de tiempo y temperatura controlados utilizando una mufla, dispositivo de calentamiento de precisión. Teniendo en cuenta lo dictado por [10] para la generación de sílice amorfa, este procedimiento se llevó a cabo por un periodo de 2 h a una temperatura de 650 °C, dando lugar a una calcinación total que potencie sus propiedades puzolánicas y que asegure la ausencia de contaminación o alteración en el material.

Posteriormente, la ceniza fue triturada hasta que pudiese pasar a través del tamiz de malla 200 (75 μ m), garantizando así una granulometría similar a la del cemento.

2.2.3. Geometría de las muestras

Teniendo en cuenta las cantidades de materiales señalados para cada grupo de estudio, se continuó con la preparación del mortero según se señala en la norma NTC 112 [11] iniciando con la adición de los componentes del mortero, a excepción del agua, en el recipiente de la mezcladora, ejecutando el proceso de mezclado con los tiempos según lo previsto por la norma antes mencionada. Una vez se contó con la mezcla de mortero, esta fue llevada a la mesa de flujo para la realización del ensayo de fluidez

siguiendo las pautas establecidas en la norma NTC 111 [12].

Si la mezcla era aprobada según su fluidez se continuaba con el llenado de los moldes respectivos según el ensayo en cuestión de la muestra de acuerdo con lo indicado en [9], esto corresponde a un procedimiento de control. Para los ensayos de compresión y sorcibilidad, se usaron formaletas de 50 mm de lado como se muestra en la Figura 2. Para el ensayo de impedancia acústica, se emplearon formaletas cilíndricas con bases de diámetro coincidente con el diámetro interior del tubo de impedancia y una altura de 2 cm.

Una vez llenos los moldes esperó por 24 h, luego de transcurrido este tiempo se llevó a cabo el desencofre de las muestras las cuales fueron etiquetadas según el grupo de estudio y la hora y fecha de fundición y posteriormente sumergidas en una piscina saturada con cal en una concentración de 2 g/L [9].

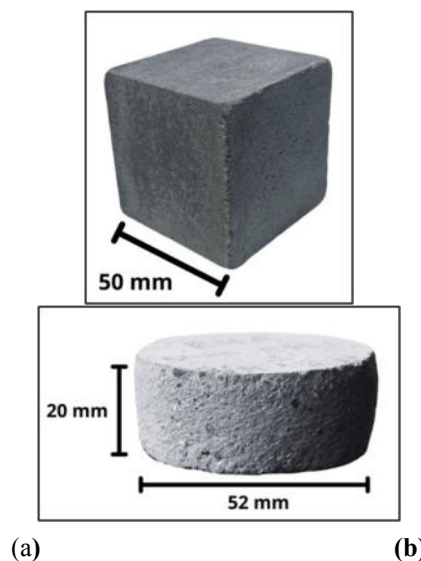


Figura 2. (a) Muestra para ensayos de compresión y sorcibilidad (b) Muestra para ensayo de impedancia acústica.

2.2.4. Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión se evaluó en 2 instancias, a los 14 días de edad determinándose como resistencia temprana, y a los 28 días de edad nombrándose resistencia última. Las pruebas de compresión se llevaron a cabo según lo especificado en [9] empleando una máquina de ensayo de compresión calibrada. Las muestras de mortero se

elaboran con una resistencia de diseño de 22,5 MPa correspondiente al mortero tipo H, categoría regulada en la norma que demanda el mayor valor en esta propiedad.

Los datos obtenidos de los ensayos de resistencia a la compresión se reunieron en tablas resumen según la edad de la muestra a la que fue sometida en el momento del ensayo. Para la resistencia temprana, se realizó un análisis descriptivo haciendo uso de cálculos de medidas de tendencia central y se compararon dichos resultados, buscando identificar el porcentaje de desarrollo de resistencia del mortero a los 14 días de curado a través de la comparación de la resistencia temprana con la resistencia final del mismo grupo de estudio. Para la resistencia última, se verificó si los datos de los ensayos son representativos mediante un análisis de varianza. Una vez aprobados, se compararon los grupos de estudio (R10^u, R15^u y R20^u) con el grupo de control (Pt^u) usando el programa para comparar muestras independientes y finalmente, se realizó una comparación de medias y se probó la hipótesis nula, que establece no existe variabilidad significativa entre las medias de los grupos de estudio que se comparan.

2.2.5. Sorcibilidad

Teniendo en cuenta el procedimiento indicado en la norma ASTM C1580-20 [13], se determinó la susceptibilidad del mortero a la penetración del agua mediante el ensayo de sorcibilidad, esencial para reconocer la calidad y durabilidad de los materiales expuestos a condiciones similares a las reales. Para esto, las muestras cúbicas se secaron a 110 ± 5 °C durante tres días hasta alcanzar masa constante, eliminando la humedad residual. Luego, se reposaron en bolsas plásticas con cierre hermético durante cinco días para estabilizar su temperatura y humedad. Tras aplicar sellante en todos los lados excepto el de contacto, se sumergieron en agua a temperatura controlada en intervalos de 60 s a 6 días para medir la absorción progresiva.

Una vez obtenidos los resultados, se realizó una tabla resumen de los tiempos y masas registradas para posteriormente calcular la absorción haciendo uso de la ecuación (1) según lo señalado en la norma ASTM C618 [14].

$$I = \frac{\Delta m}{a \cdot d} \quad (1)$$

Donde I es la absorción, Δm es el diferencial entre la masa inicial sin exposición al agua y la masa en función del tiempo, a es el área expuesta en mm² y d es la densidad del agua en g/mm³.

Para comparar el rendimiento a lo largo del tiempo, se graficó la absorción (I) en función de la raíz cuadrada del tiempo (s^{1/2}) en un gráfico de dispersión. Según [14], los datos se dividen en dos subgrupos: absorción inicial (0 a 6 h) y absorción secundaria (día 1 hasta el final). Posteriormente, se aplica regresión lineal a cada subgrupo para obtener una línea de tendencia cuya pendiente indicará su tasa de absorción. Para que este valor sea aprobado, la norma exige que el coeficiente de determinación (r^2) calculado sea al menos 0,95, que representa la linealidad de los datos. Finalmente, se comparan las tasas de absorción entre los grupos de estudio para el análisis de la propiedad en el material.

2.2.6. Desempeño acústico

La norma empleada en la realización del ensayo destinado a la determinación del coeficiente de absorción e impedancia acústica de las muestras es la ISO 10534 Parte 2: *Método de función de transferencia*. Este procedimiento emplea un tubo de impedancia que mide las presiones acústicas en dos ubicaciones fijas cercanas al objeto de prueba, para el posterior cálculo de la función de transferencia acústica compleja $H12$ [15].

Se optó por la realización del ensayo una vez las probetas alcanzaron su resistencia máxima (28 días), pues una edad más temprana no reflejaría adecuadamente la resistencia que el material desarrollará en condiciones reales de uso.

Tras finalizada la preparación de las muestras, se montó el equipo de prueba [15] y se sometió a pruebas de verificación de temperatura y de relación señal-ruido que pudiesen eliminar posibles fuentes de error. El esquema del montaje es mostrado en la Figura 3.

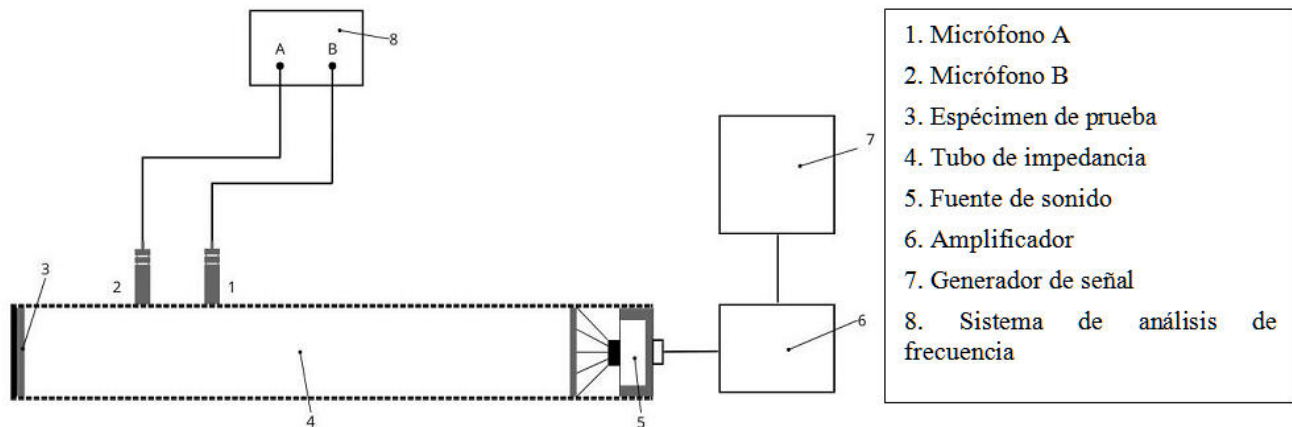


Figura 3. Esquema de montaje del equipo de prueba [15].

Cuando se emplea la técnica de dos micrófonos, siendo el caso de la presente investigación, la norma indica que es esencial corregir los datos de la función de transferencia, pues pueden existir discrepancias entre los canales. Para ello, previo al inicio de la serie de pruebas, se realizó un procedimiento de calibración [15].

Este procedimiento consiste en la colocación de una muestra de calibración especial en el tubo y posterior cálculo de las funciones de transferencia: H_{12}^I (medición con la configuración estándar) y H_{12}^{II} (medición con los micrófonos intercambiados) utilizando las mismas expresiones matemáticas

para ambos casos. Con ello, se obtiene el factor de calibración del tubo H_c mediante la ecuación (2).

$$H_c = \left(\frac{H_{12}^I}{H_{12}^{II}} \right)^{\frac{1}{2}} = |H_c| e^{j\phi} \quad (2)$$

Luego de ser calibrado el equipo, se situó la probeta del grupo de control (patrón, Pt) en el soporte teniendo presente que se ajuste sin compresión excesiva y se procedió a dar inicio al ensayo (Figura 4).



Figura 3. Prueba de impedancia acústica con el grupo de control (Pt).

Una vez emitidas las ondas de sonido del rango de trabajo de forma dirigida y posterior lectura de las presiones acústicas, el equipo de procesamiento de señales FFT es el encargado de calcular la función de la transferencia compleja sin corregir \hat{H}_{12} y

corregida H_{12} para cada frecuencia haciendo uso de las ecuaciones (3) y (4) indicadas en la [15].

$$\hat{H}_{12} = \frac{S_{12}}{S_{11}} = |H_{12}| e^{j\phi} = H_r + jH_i \quad (3)$$

$$H_{12} = |H_{12}|e^{j\phi} = \frac{\tilde{H}_{12}}{H_c} \quad (4)$$

Dónde:

- H_r es la parte real de H_{12} .
- H_i es la parte imaginaria de H_{12} .
- S_{12} (espectro cruzado) es el producto $P_1 \cdot P_2$ determinado a partir de las presiones acústicas P_1 y P_2 en dos posiciones del micrófono.
- S_{11} (auto espectro) es el producto $P_1 \cdot P_1$ determinado a partir de la presión acústica P_1 en una única posición del micrófono.

Finalmente, se calculó el factor de reflexión en incidencia normal r el coeficiente de absorción acústica de incidencia normal α y la impedancia normalizada z utilizando las ecuaciones (5), (6) y (7) siguiendo el método dado por la norma.

$$r = e^{j\phi_r} = r_r + jr_i = \frac{H_{12} + H_I}{H_R + H_{12}} e^{2jk_0 x_1} \quad (5)$$

$$\alpha = 1 - |r|^2 = r_r^2 - r_i^2 \quad (6)$$

$$z = \frac{Z}{Z_0} = \frac{1 + r}{1 - r} \quad (7)$$

Dónde:

- r_r es la componente real.
- r_i es la componente imaginaria.
- x_1 es la distancia entre la muestra y el micrófono más lejano.
- ϕ_r es el ángulo de la fase del factor de reflexión de incidencia normal.
- H_I y H_R son la función de transferencia para la onda incidente y reflejada respectivamente. Z es la impedancia superficial del objeto de prueba.
- Z_0 es la impedancia característica, donde $Z_0 = \rho c_0$

El mismo procedimiento se realizó para cada muestra de los grupos de estudio, asegurando que el ensayo se efectuara bajo condiciones uniformes y con intervalos de tiempo mínimos entre pruebas para evitar variaciones.

2.2.7. Definición del porcentaje óptimo

Para la etapa final se realizó el análisis de datos, recopilando los resultados de los análisis de las etapas anteriores para establecer una relación y una comparación del desempeño de las propiedades

evaluadas respecto a la variable independiente (el porcentaje de reemplazo) con el fin de establecer qué porcentaje de reemplazo representado por los grupos de estudio tiene un mejor desempeño.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Compresión

Para los valores obtenidos de resistencia a compresión se desarrolló la Tabla 2 a manera de resumen de los resultados analizados estadísticamente por medio del software Statgraphics teniendo en cuenta parámetros estadísticos entre los que se resaltan: media de resistencia última que indica el valor promedio del grupo de estudio y el valor de curtosis estandarizada para verificar que los datos obtenidos en cada grupo correspondan a una distribución normal.

Según el análisis proporcionado por Statgraphics valores de curtosis estandarizadas fuera del rango 2 y -2 indican desviaciones fuera de la normalidad, por lo que todos los grupos de estudio cumplen este requerimiento y sus medias pueden considerarse como medidas representativas del conjunto de datos.

Tabla 2. Resumen de parámetros estadísticos

Parámetro	Pt	R10	R15	R20
Recuento	32	32	32	32
Media	26,68	24,93	24,95	22,05
Desviación estándar	4,08	2,96	2,63	2,02
Mínimo	18,84	18,59	17,14	18,67
Máximo	34,52	30,59	29,15	27,08
Sesgo estándar	0,19	0,45	-1,9	0,21
Curtosis estándar	0,76	-0,55	1,27	-0,27

Se realizó una comparación de los grupos de estudio R10^u, R15^u y R20^u con el grupo de control Pt, donde se obtuvo el valor p correspondiente a cada comparación, que indica el nivel de significación mínimo no arbitrario con el que se puede rechazar una hipótesis nula. Para la investigación se fijó un nivel de confianza del 95 %, y la hipótesis nula corresponde a que las medias

comparadas no distan significativamente entre grupos. Para el grupo de estudio R10^u, su valor p corresponde a 0,053, por lo que se definió que sus resultados de compresión media no difieren significativamente con respecto al grupo de control Pt. Sin embargo, los grupos R15^u y R20^u presentaron resultados distintos: el primero obtuvo un valor p de 0,047 (existen diferencias significativas), y debido a los valores de sus medias, se evidencia un decrecimiento del 6,5 % en su desempeño a compresión. Por otro lado, R20^u presentó un valor p de $2,3 \times 10^{-6}$ (existen diferencias significativas), lo que refleja un decrecimiento del 15,66 % en su desempeño a compresión.

3.2. Sorcibilidad

La evaluación de la propiedad de sorcibilidad se resumió en las 4 gráficas de dispersión que conforman las Figuras 5 y 6, donde se visualizan las pendientes correspondientes a la tasa de absorción media de agua en cada una de las dos instancias de estudio, la inicial, o primer contacto con el agua, y la secundaria correspondiente al contacto prolongado.

Después de que se evaluara el estado de regresión lineal y se validara con su respectivo coeficiente de determinación, se establecieron los valores de las pendientes como valores de tasas de absorción.

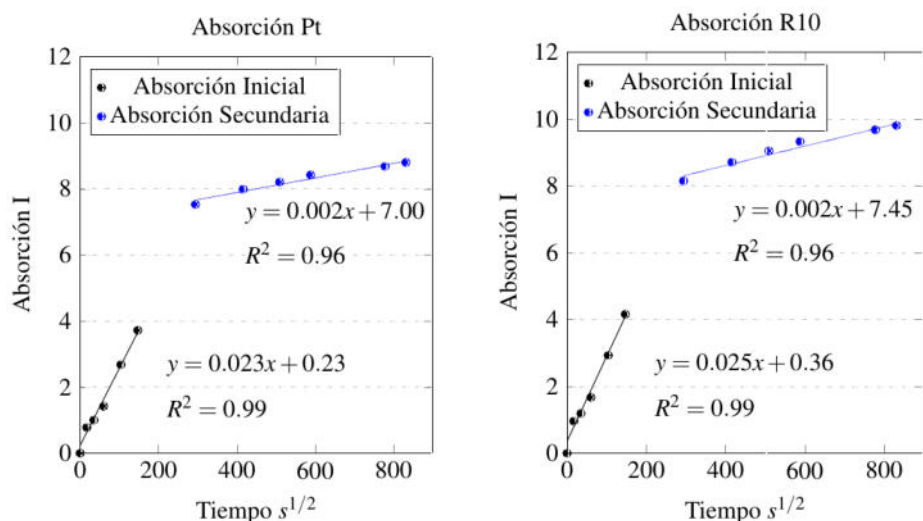


Figura 4. Absorción para Pt y R10

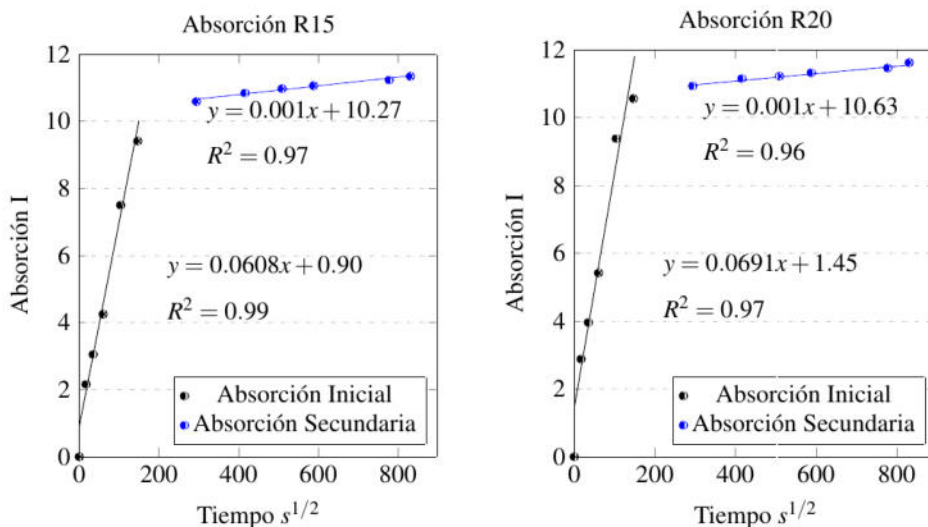


Figura 5. Absorción para R15 y R20

Seguidamente, se pudo afirmar que, con respecto al grupo de control: R10 presenta un aumento del 9 % en su tasa de absorción (TA) inicial y un 32 % en su TA secundaria, por lo que la incorporación de ceniza de cascarilla de arroz (RHA) aumentó la permeabilidad del mortero en esta dosificación. R15 presentó un aumento de la TA inicial de 160 %, sin embargo, para la TA secundaria se observó un aumento de la impermeabilidad del mortero, con una reducción de dicha tasa en un 40 %. Finalmente, R20 mostró que la TA inicial se acrecentó en un 196 %, mientras que la TA secundaria presentó un decrecimiento del 50 %.

3.3. Desempeño acústico

Con respecto al desempeño acústico, de los ensayos se obtuvieron dos gráficas por grupo de estudio que describen la magnitud de los coeficientes de absorción y reflexión del sonido a través de la variación de la frecuencia a la que fueron expuestos (figuras 7, 8, 9 y 10). Estos coeficientes, cuyos valores están normalizados entre 0 y 1, determinan la interacción del sonido con el material.

Para poder contrastar las propiedades acústicas de las muestras, fue necesaria la realización de un análisis de comportamiento en el que se seleccionaron las frecuencias con valores críticos de comportamiento en ambas propiedades, representadas en un gráfico de dispersión por coeficiente (figura 11). Por consiguiente, el análisis se enfocó en las frecuencias correspondientes a los valores de 220 y 1445 para el coeficiente de reflexión y 495 y 1445 para el de absorción, resumido en las tablas 4 y 5. La elección de estos picos es clave para el estudio, ya que pueden estar asociados con frecuencias críticas que coinciden con la resonancia natural del material, amplificando la onda de sonido [16].

Con base en esto, se pudo observar que para el coeficiente de reflexión en la frecuencia 220 no se encontró apenas variación de los grupos de estudio R10 (1,2 %), R15 (0,6 %) y R20 (2,2 %) con respecto al grupo de control, mientras que para la frecuencia 1445 todos los grupos mostraron un aumento considerable en la propiedad: 338,1 %, 345,6 % y 316,7 % respectivamente. En cuanto al coeficiente de absorción, en la frecuencia 495 se aprecia una disminución del 32,8 % y 31,5 % para los grupos R15 y R20 respectivamente, y un pequeño aumento de 0,89 % para el grupo R10, sin

embargo, para la frecuencia 1445 la disminución fue considerable para todos los grupos siendo en orden: 94,5 %, 97,6 % y 84,8 %.

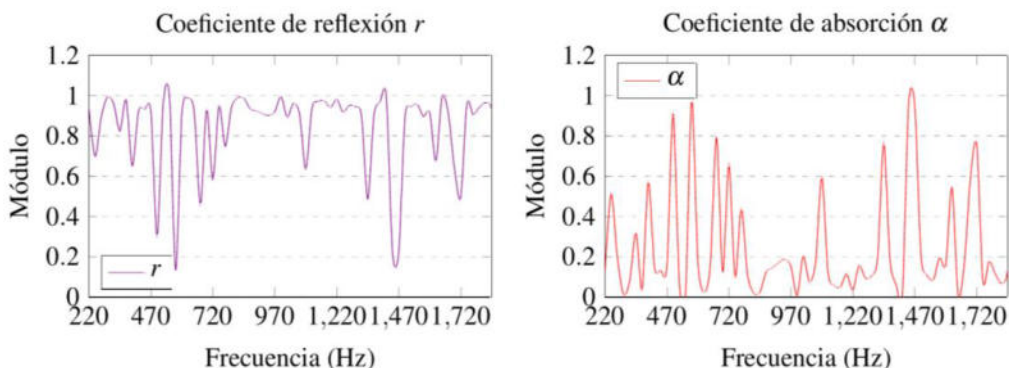
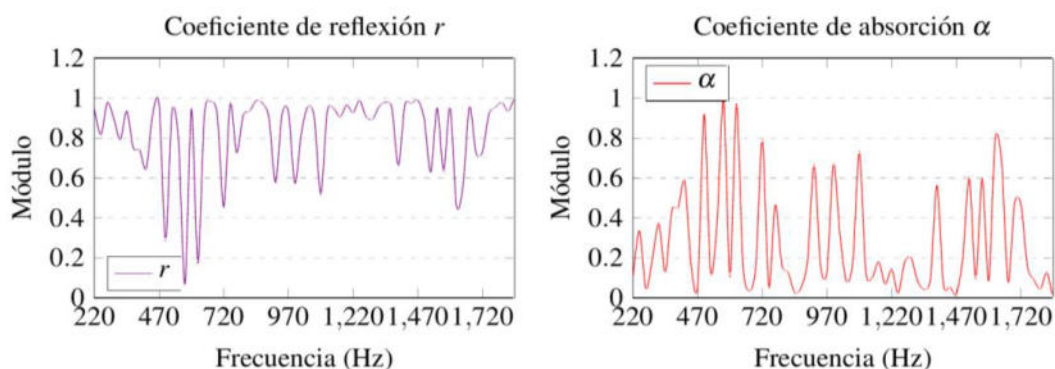
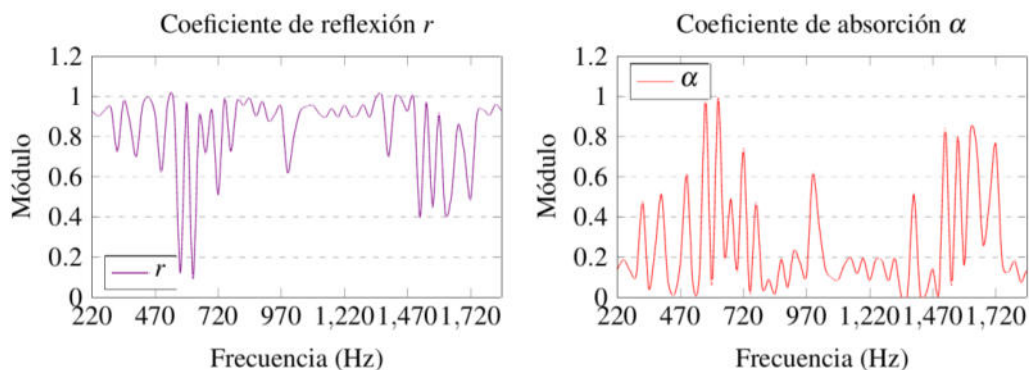
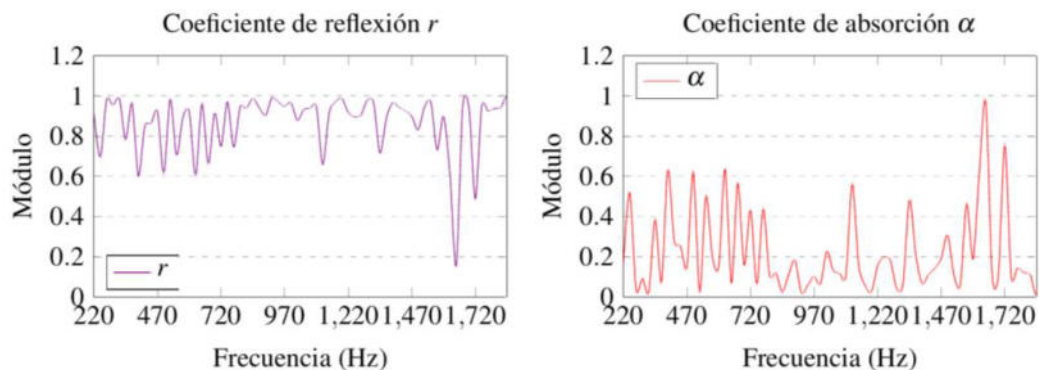
En el análisis de estas propiedades, tanto el coeficiente de reflexión como el de absorción pueden obtener mayor relevancia respecto al otro dependiendo del propósito al que sea enfocado el material. Sin embargo, para lograr un aislamiento óptimo, es esencial considerar ambos factores, pues mientras uno evita la entrada de sonido al reflejarlo, el otro minimiza su retransmisión por vibraciones al absorber la energía sonora que logra filtrarse. Este principio se aplica, por ejemplo, en el diseño de estructuras como las barreras acústicas [17]. Teniendo en cuenta lo recopilado, se pudo definir que el mortero adicionado con RHA funciona como un mejor aislante acústico que el mortero convencional.

3.4. Porcentaje óptimo

Debido a que el comportamiento de los grupos con respecto a sus propiedades acústicas se asemejó en sus resultados favorables, y dado que no se presentó una variación significativa de su resistencia a la compresión con respecto al grupo de control, el porcentaje de reemplazo del 10 % fue seleccionado como el porcentaje óptimo de la investigación.

4. CONCLUSIONES

El reemplazo parcial de cemento por ceniza de cascarilla de arroz (RHA) afecta en diferentes proporciones cada una de las propiedades evaluadas. En lo que respecta a la resistencia a la compresión, el 10 % de reemplazo mostró un desarrollo total de la resistencia a temprana edad (14 días), mientras que los porcentajes de 15 % y 20 % alcanzaron únicamente un 86 % de desarrollo. A los 28 días, los reemplazos de 15 % y 20 % disminuyeron la resistencia última, siendo más significativo en el porcentaje mayor al no poder clasificarse como mortero tipo H. Esto repercute en la dificultad de su uso en estructuras sometidas a altas cargas, limitándose a usos más generales como muros portantes, pavimentos y tabiques, teniendo en cuenta lo especificado en la tabla X.1.1 de la norma NTC 3329 [18]. El 10 % representó el mejor resultado entre los grupos de estudio alcanzando una resistencia de 24,93 MPa, comparable con el desempeño de la mezcla patrón (26,68 MPa), grupo diseñado como mortero de alta resistencia.

**Figura 6.** Coeficientes r y α Pt**Figura 7.** Coeficientes r y α R10**Figura 8.** Coeficientes r y α R15**Figura 9.** Coeficientes r y α R20

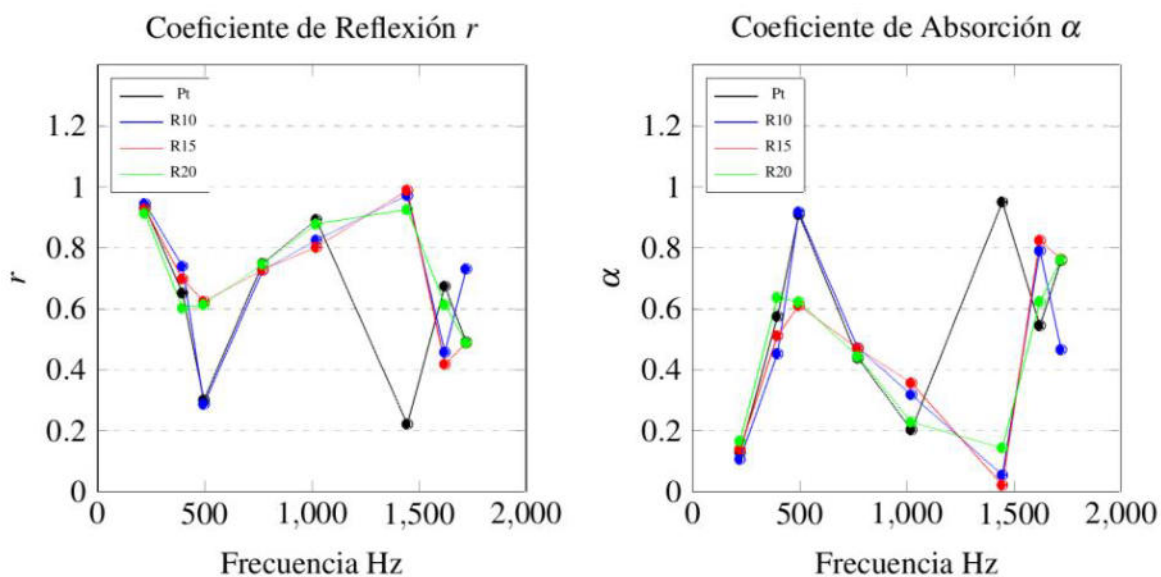


Figura 10. Diagramas de picos r y α

Con relación a la sorcibilidad y en confrontación con el grupo patrón, los reemplazos del 15 % y 20 % presentaron un incremento significativo de la tasa de absorción inicial, indicando una alta permeabilidad en un primer contacto con el agua y por tanto una menor durabilidad a los ataques en superficie [19]. Sin embargo, en exposiciones prolongadas, redujeron la tasa de absorción secundaria, haciéndolos más efectivos contra el deterioro masivo interno debido a un contacto continuo. El 10 % de reemplazo presentó tasas de absorción similares a las del grupo de control, lo que lo hace el más adecuado para aplicaciones donde se requiere un balance entre la resistencia inicial al agua y la durabilidad a largo plazo.

Finalmente, a 220 Hz, los morteros con 15 % y 20 % de reemplazo de RHA redujeron su capacidad de reflexión a 0,927 y 0,912, respectivamente, mientras que el de 10 % la aumentó en 1,2 %, alcanzando 0,945 en comparación con el mortero patrón (0,933). A 1445 Hz, todos los reemplazos mostraron un aumento significativo respecto a la mezcla patrón (0,221), con valores de 0,972, 0,988 y 0,925. En cuanto al coeficiente de absorción, a 495 Hz, los reemplazos del 15 % y 20 % redujeron sus valores a 0,610 y 0,623 frente al grupo control (0,909), mientras que el 10 % presentó un leve incremento del 0,89 %, alcanzando 0,917. A 1445 Hz, todos los morteros con RHA mostraron una disminución, con valores de 0,054, 0,022 y 0,144, en contraste con la mezcla patrón (0,950). Considerando que un material óptimo acústicamente debe equilibrar la reflexión y absorción del sonido, los resultados sugieren que el reemplazo del 10 % de RHA es la mejor opción para un confort acústico efectivo, ideal para su aplicación en muros divisorios o como parte de sistemas de aislamiento acústico en fachadas y cerramientos.

Debido a los análisis presentados, se define que el porcentaje óptimo de sustitución parcial de cemento por RHA es del 10 %, representado por el grupo de estudio R10.

5. AGRADECIMIENTOS

En primera instancia, agradecer a la Universidad Cooperativa de Colombia, campus Neiva, la cual prestó las instalaciones de los laboratorios e implementos para poder realizar el proyecto. A la empresa huilense Instituto de Investigación, Innovación y Desarrollo para La Ciencia IDELAC

por disponer el equipo usado para el desarrollo de los ensayos de impedancia acústica.

REFERENCIAS

- [1] EPA (Environmental Protection Agency), “U.S. Cement Industry Carbon Intensities (2019)” 2021.
<https://www.epa.gov/system/files/documents/2021-10/cement-carbon-intensities-fact-sheet.pdf>.
- [2] Poudyal L, Adhikari K. Resources, environment and Sustainability. 2021; 4 (17): 100024. doi:10.1016/j.RESENV.2021.100024.
- [3] McDonald L, Glasser FP, Imbabi MS. *Materials*. 2019; 12(4): 554. doi:10.3390/MA12040554.
- [4] Hareru WK, Asfaw FB, Ghebrab T. *International Journal of Sustainable Construction Engineering and Technology*. 2022; 13 (1): 167–184 doi:10.30880/ijscet.2022.13.01.016.
- [5] Fuentes Molina N, Iván O, Tarifa F, Mendoza LV. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*. 2015; 25 (2): 99–116 doi:10.18359/rcin.13443.
- [6] ARGOS, “CEMENTO GRIS DE USO GENERAL FICHA TÉCNICA / VERSIÓN 1”. [En línea]. Disponible en: www.argos.com.co
- [7] Cataño Misas J, Guzmán López K, Perpiñan Peña M. Efecto de la incorporación de cascarilla de arroz sobre las propiedades mecánicas de concretos y bloques de suelo cemento. Una Revisión Sistemática. Facultad de Ingenierías, Ingeniería Civil, Medellín y Envigado. Universidad Cooperativa de Colombia. 2021
<https://hdl.handle.net/20.500.12494/32902>
- [8] Puerta C, Jaramillo L, Upegui S. *Prácticas y herramientas de sostenibilidad: Valorización de la cascarilla de arroz en diferentes sectores*. Tecnológico de Antioquia. Colombia, 2021.
- [9] Norma NTC 220: Determinación de la resistencia en morteros de cemento hidráulico a la compresión, usando cubos de 50 mm o 2 pulgadas de lado. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). 2022.
- [10] Kang SH, Hong SG, Moon J. *Cem Concr Res*. 2019; 115: 389–400. Doi:10.1016/j.CEMCONRES.2018.09.004.
- [11] Norma NTC 112: Mezcla mecánica de pastas y morteros de cemento hidráulico de consistencia plástica, Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), 2021.
- [12] Norma NTC 111, Especificaciones para la mesa de flujo usada en ensayos de cemento hidráulico,

- Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), 2024.
- [13] Norma ASTM C1580, Standard Test Method for Water-Soluble Sulfate in Soil, USA: American Society for Testing and Materials, ASTM, 2020.
- [14] Norma ASTM C618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, USA: American Society for Testing and Materials, ASTM, 2022.
- [15] Norma ISO 10534-2, Determinación del coeficiente de absorción acústica y de la impedancia acústica en tubos de impedancia. Parte 2: Método de la función de transferencia, Organización Internacional de Normalización [ISO], 1998.
- [16] Peralta JA, Reyes López P, Godínez Muñoz A. Latin-American Journal of Physics Education. 2009; 3 (3): 18.
<https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3694414&info=resumen&idioma=SPA>.
Accedido: 10-feb-2025].
- [17] Puma Arias JY. Atenuación sonora por barreras acústicas a base de residuos orgánicos para reducir el nivel de ruido en una avenida principal. Universidad César Vallejo, Lima, Perú. 2018.
<https://repositorio.ucv.edu.pe/handle/20.500.12692/19344>.
- [18] Norma NTC 3329, Concretos. Especificaciones del mortero para unidades de mampostería. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC), 2004.
- [19] Arango Londoño JF, Patología de la Construcción: Lesiones generales, tomo I, vol. 1. Medellín: Empresa Colombiana de Cementos S.A.S. ALIÓN, 2023

6. MINIBIOGRAFÍA DE LOS AUTORES

WILLIAM JAVIER ANDRADE MARTÍNEZ Estudió Ingeniería Civil en la Universidad Piloto de Colombia, es especialista en Patología de la Construcción y terminó la Maestría en Construcción en la Universidad Nacional de Colombia. Es profesor tiempo completo de la Universidad Cooperativa de Colombia y miembro activo del comité No. 100 del Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación (ICONTEC). También, es el director ejecutivo del Instituto de Investigación, Innovación y Desarrollo para la Ciencia (IDELAC). (ORCID: 0009-0008-2126-8985)

MARÍA VALENTINA AYA BUSTOS recibió su título de ingeniería civil en la Universidad Surcolombiana (USCO, Colombia), hace parte del semillero de investigación de ingeniería civil de la Universidad Cooperativa de Colombia (UCC), una de las líderes del desarrollo del prototipo del tubo de impedancia acústica para la medición de propiedades de reflexión y absorción de ondas de sonido en materiales del Instituto de Investigación, Innovación y Desarrollo para la Ciencia (IDELAC). (ORCID: 0009-0005-9210-5217)

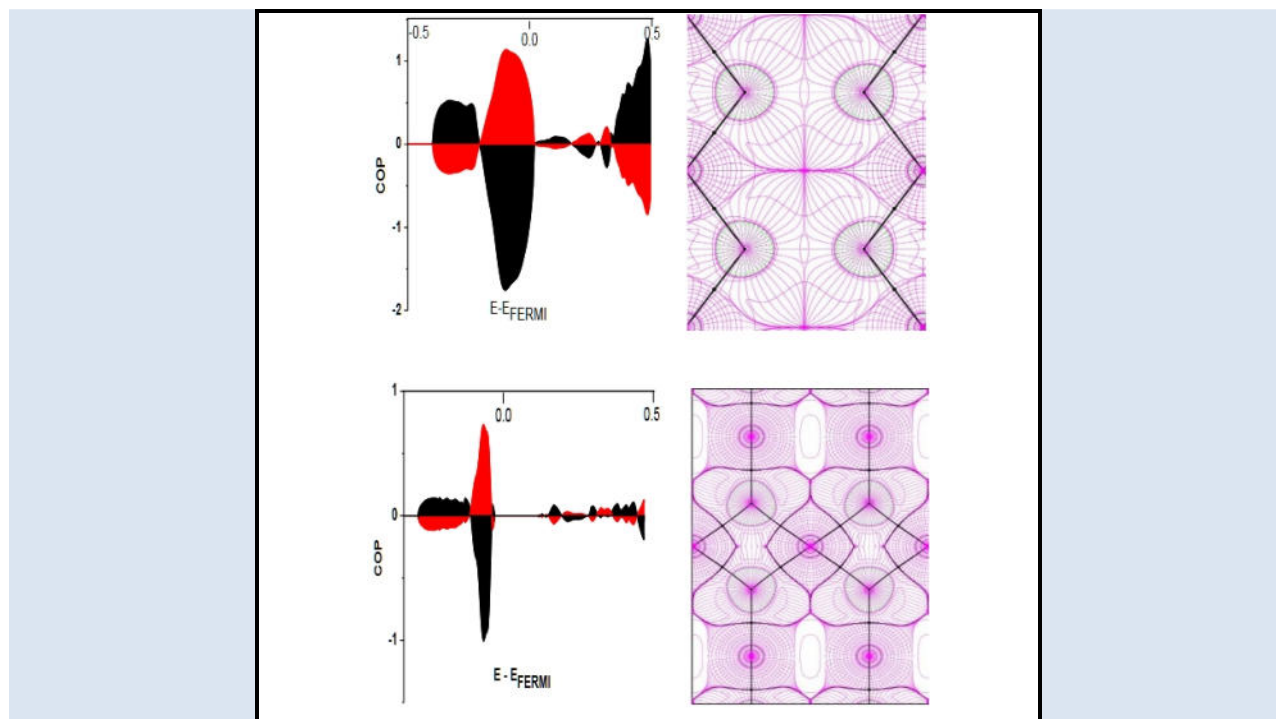
JUAN MANUEL CASTRO ZAMBRANO recibió su título de ingeniería civil en la Universidad Surcolombiana (USCO, Colombia), hace parte del semillero de investigación de ingeniería civil de la Universidad Cooperativa de Colombia (UCC), uno de los líderes del desarrollo del prototipo del tubo de impedancia acústica para la medición de propiedades de reflexión y absorción de ondas de sonido en materiales del Instituto de Investigación, Innovación y Desarrollo para la Ciencia (IDELAC). (ORCID: 0009-0006-3159-1028)

ORBITAL POPULATION AND TOPOLOGY OF MG DIHYDRIDE

Ney J. Luiggi A

Grupo Física de Metales. Departamento de Física. Núcleo de Sucre. Universidad de Oriente, 6101. Cumaná. Venezuela.

* e-mail: nluiggi51@gmail.com; nluiggi@udo.edu.ve



ABSTRACT

Resorting to *ab initio* methods to theoretically study the properties of materials provides a suitable avenue to delve into spaces not accessible to experimental techniques. Their benefits hinge on the precise selection of the electron charge density, which, together with a suitable Hamiltonian representing the system, provides access to each property of interest in the material. Using CRYSTAL17 software and polarization-quality double and triple zeta valence Gaussian basis sets, we performed an extensive study of the properties of Mg dihydride in its α and β structural states at zero pressure, highlighting that both hydrides are elastically stable and ductile, α -MgH₂ exhibiting a semiconducting behavior and β -MgH₂ showing a conducting character. The study of the orbital population revealed an Mg-H and Mg-Mg bonding state and an H-H anti-bonding one, the integrated population, ICOOP, showing a higher order bond in the cubic than in the tetragonal structure; and ICOHP exhibiting the β -MgH₂ hydride as more unstable than α -MgH₂. The charge density topology reflected Mg-H and H-H bond lengths little affected by the basis sets used, while their Laplacian topology revealed a region of charge concentration around Mg and a region of depletion around hydrogen and other critical points encountered, further revealing the ionic-covalent transition bond character for both structures.

Palabras Claves: Mg hydrides, topological characteristics, Bader theory, CRYSTAL software, *ab initio* DFT

POBLACIÓN ORBITAL Y TOPOLOGÍA DEL DIHIDRURO DE MAGNESIO

RESUMEN

El estudio teórico de las propiedades en materiales encuentra en los métodos ab-initio una poderosa herramienta para hurgar en espacios donde aún las técnicas experimentales no permiten acceder. La bondad de estos métodos depende de la precisa selección de la densidad de carga electrónica, observable físico dependiente de la función de onda, la cual junto con un adecuado Hamiltoniano representativo del sistema, da acceso a cada propiedad de interés en el material. Utilizando el software CRYSTAL17 y conjuntos de bases gaussianas de doble y triple zeta valencia con calidad de polarización, se ha realizado un amplio estudio de las propiedades del dihidruro de Mg en sus estados estructurales α y β a presión cero, destacando que ambos hidruros son elásticamente estables y dúctiles, exhibiendo el α -MgH₂ un comportamiento semiconductor y β -MgH₂ mostrando un carácter conductor. El estudio de la población orbital reveló un estado de enlace Mg-H y Mg-Mg y un estado de anti enlace H-H. La población integrada, ICOOP, muestra un orden de enlace más alto en la estructura cúbica que en la tetragonal; ICOHP muestra al hidruro β -MgH₂ más inestable que el α -MgH₂. La topología de la densidad de carga refleja longitudes de enlace Mg-H y H-H poco afectadas por los conjuntos de bases utilizados, mientras que la topología del Laplaciano de la densidad de carga reveló una región de concentración de carga alrededor de Mg y una región de agotamiento alrededor del hidrógeno y otros puntos críticos encontrados, verificando adicionalmente el carácter de enlace de transición iónico-covalente de ambas estructuras.

Palabras clave: Aleaciones Al-Si, aleaciones mecánicas, solubilidad, microestructura, resistividad.

1. INTRODUCCIÓN

Magnesium hydride can be obtained by several methods, primarily through the direct hydrogenation of magnesium metal at high pressure and temperature. It can also be obtained by decomposing complex hydrides using catalytic techniques or by hydrogenating already synthesized hydrides a second time to achieve a high degree of purity.

Solid hydrides are notable for their ability to store hydrogen (up to 7.66 wt % hydrogen in MgH_2) [1-7], providing clean energy. However, not all hydride storage systems are cost-effective due to the restrictions that certain H-Metal interactions impose on the dehydrogenation kinetics [8], as external energies are required for hydrogen release. In this context, theoretical experimentation or simulation has made it possible to determine characteristics in these materials that might be difficult to find out by laboratory experimentation.

Quantum mechanics establishes the basis for modeling the electronic behavior of a material by determining the charge density of crystallographic systems in equilibrium [9], *ab initio* density functional theory (DFT) being the fine-tuning tool of all that theoretical assembly. The literature [9] is aflush with many electronic models defined around the wave function and the interaction potential, and the more accurately copied the physicochemical conditions of these models, the better the results of the properties to be evaluated. Unfortunately, the universality of a model is far from being achieved because of the number of details that each property and each material possesses.

In a recent work using DFT and the cellular FLAPW method version 2018 (Full Linearized Augmented Plane Waves and muffin-tin potential), Luiggi [10] studied the structural, elastic, electronic, and topological properties of these hydrides and their behavior under the effect of pressure. However, much of the information about the H-Metal bonds coming from each of the scalar fields defining the Hamiltonian was not included because the paper only considered the topology of the charge density. It has been reported [11,12,13] that the topology of functions such as the Laplacian of the charge density, the electronic localization function, the potential energy density, and the

kinetic energy yield comprise valuable information about the character of the bond and are essential elements in a complete characterization of the materials. Availing ourselves of the advantages CRYSTAL17 provides to evaluate the properties of the materials, we considered not only the topological analysis of the charge density but also that of scalar functions such as the Laplacian of the charge density, the potential density, ELF, and the virial density.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Computational details

The *ab initio* package CRYSTAL17 [14] is a sophisticated DFT software that expands the crystallographic orbitals of the one-particle wave function into Bloch functions, which are defined in terms of the orbitals of the atoms under study. Using the restricted closed-shell calculation, α - MgH_2 and β - MgH_2 were studied at zero pressure within the generalized gradient approximation (GGA) approach. The Perdew *et al.* exchange-correlation functional (PBESOL) [15], a revised version of PBE [16] for solids, was used in the spin-unpolarized condition. The convergence threshold in the total energy was 10^{-7} , while the truncation criteria for the two-electron integrals were 7, 7, 7, 7, 7, 7, and 14. The basis sets selected for Mg and H atoms were the double- and triple-zeta valence Gaussian basis sets with polarization quality (Mg_pob-TZVP_rev2 and H_pob-TZVP_rev2) derived from Oliveira *et al.* [17]. We used 14 primitive GTOs for the s-symmetric species of Mg, seven GTOs for the p orbitals, and five and three contracted GTOs for the s and p orbitals, respectively, in three close s and 1 p shells, while for H, we used five primitive s and three contracted GTOs in one open shell.

In this work, all properties were evaluated at zero pressure with several K vectors in the first Brillouin zone of 1183 for the tetragonal structure (α - MgH_2) and 413 for the cubic one (β - MgH_2). TOPOND software was used to determine the Mg-H bond character and other topological aspects of charge density-dependent scalar functions.

2.2. Crystal structure of the hydrides under study

Magnesium hydride crystallizes in three different crystal structures, of which the α - MgH_2 centered tetragonal structure (with P42/2 mnm (136) symmetry) and the β - MgH_2 centred face cubic structure (with Fm3m (225) symmetry) are the most

stable. Their crystal parameters have been reported by several authors, in particular in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) and the Materials project (mp), where they are referred to as α -MgH₂ (ICSD-168831 and mp-23710) and β -MgH₂ (ICSD-168832 and mp-1008901) respectively. While there is agreement in the space groups reported in both databases for the tetragonal hydride, this is not the case for the cubic hydride.

The experimental values of the crystalline parameters reported in these databases and by other authors serve as initial input data for the self-consistent calculations. Numerical optimization

algorithms are used to obtain the final parameters. The selected electronic models, the basis set of each atom and the tolerance in the evaluation of potentials and energies are factors that influence the optimization.

Table 1 summarizes the crystalline parameters of the hydrides under investigation as reported in the literature, while Fig. 1.a and 1.b show the graphical details of the bonds between atoms involved.

Table 1. Crystal parameters of the hydrides under study

Hydride	a = b (a.u)	c (a.u)	Volume (Å ³)	Atoms/cell / Wyckoff position	Ref.
α -MgH ₂	8.5057	5.6887	60.99	6 2 Mg (2a) 4 H (4f)	[18]
	8.4916	5.6798	60.69		[10]
	8.3700	5.6530	58.69		This work
	8.4924	5.6786	60.69		*
	8.4660	5.6503	60.01		**
β -MgH ₂	9.0540	9.0540	108.381	12 4 Mg(4a) 12 H(8c)	[19]
	9.0098	9.0098	108.378		[10]
	8.9119	8.9119	104.885		This work
	9.0631	9.0631	110.31		*
	8.9951	8.9951	107.850		**

*Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)[20] ** Materials project Database(mp) [21]

The initial crystal parameters of α -MgH₂ and β -MgH₂ used in this work are those reported by Luiggi [10] using WIEN2K18 after optimization. Our parameters were optimized using CRYSTAL17 (Table 1). This table shows the slight deviations introduced in the lattice parameter when different software programs were selected. The atomic coordinates and lattice parameters were optimized for each structure by resorting to the full optg command, which uses the gradient of the function as an optimization method requiring an initial estimate of the Hessian for faster convergence. We used the initial Hessian matrix contemplated in the Schlegel 2 model [22]. CRYSTAL17 set the convergence criteria around the root mean square of both the gradient and the displacement by default. It required six optimization cycles for the tetragonal structure and four for the cubic one.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Electronic properties

This section shows each of the charge density-dependent electronic characteristics and associated physical parameters that describe the electronic behavior of the hydrides under study in both the direct and reciprocal lattices. A MAPNET point grid allowed us to have access to 2D and 3D representations of the charge density and electrostatic potential, as well as to representations of their derivatives. The energy as a function of given directions of the reciprocal space framed in highly symmetrical points of the first Brillouin zone was also presented, as well as the density of states as a function of energy and the electronic behavior within the material deduced from the orbital overlap and Hamiltonian population.

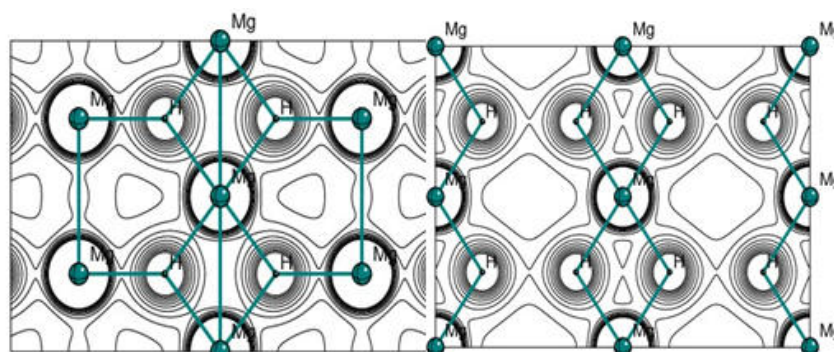


Figure 1. Contour lines of the electron charge density projected on the $(-1,1,0)$ plane. a. α - MgH_2 b. β - MgH_2

3.1. 1.- Electron charge density

We calculated the electron charge density on the plane associated with points (0 01), (0 0 0), and (1 10) of a 61800-point rectangular grid. Figure 1 presents the charge density contour lines for each hydride, and Figure 2 depicts charge density maps. The difference between the total charge density and that generated by the orbital overlap and electrostatic potential maps highlights the denser charge distribution around the Mg atoms, whose atomic basin, on account of its electron configuration, is larger than that of H. In α - MgH_2 (Fig. 2b), the largest detected charge density difference occurred around the edges containing the atomic centers. However, this difference, which indicates that the superposition of atomic orbitals does not cover the total density in

these spaces, is not greater than 0.02 e bohr^{-3} . In the β -hydride (Fig. 2e), the difference was detected in the empty atomic regions, with values 10 times lower than those reported in the α -hydride. At this level, a priori calculations using different basis sets revealed detectable variations in the electronic charge density maps. Figures 2.c and 2.f display the electrostatic potential maps for each hydride. The curves illustrate the high potential around each atomic nucleus. This high potential is shown in white for Mg atoms due to the absence of electrons and in red for H atoms. As we move away from the atomic nuclei, the potential gradually decreases towards the interstitial region. In fact, negative values of lower potential intensity (not shown in the figure) have been detected in this region.

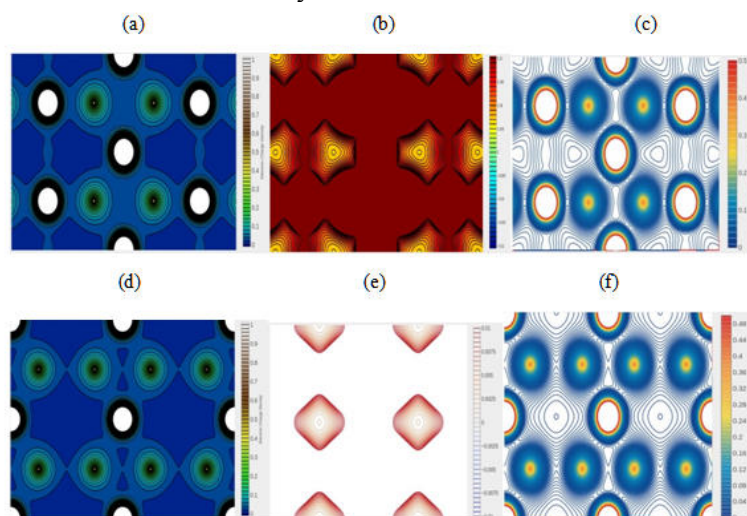


Figure 2. Maps of the electron charge density (a, d). Difference between the total charge density and that obtained by superposition of the atomic orbitals (b, e). Maps of the electrostatic potential (c, f). a, b, c: α - MgH_2 . d, e, f: β - MgH_2

3.1.2.- Electron bands and density of states

Figure 3 shows the electronic band structure and density of states for each hydride.

The electron band structure was calculated on symmetry directions defined between high symmetry points of the first Brillouin zone. In the tetragonal α -MgH₂ (Fig.3a), bands 11 through 36 were checked in the energy ranges, ΔE , shown in Table 2. The selected path in the first Brillouin zone was $\Gamma X M \Gamma Z R A Z X \Gamma$, reporting a Fermi energy of -0.16421 a.u. The alpha-hydride showed an insulating character with indirect energy band gaps of 3.9651 eV (0.146 a.u.) Although the literature reports values of 3.73 eV (0.137 a.u.) [10] and 3.8 eV (0.1396 a.u.) [19], 3.7327 eV (0.137 a.u.) (ICSD), 3.71 eV (0.136 a.u.) (mp) for this gap, the value measured in situ by both ellipsometry and spectrophotometry was 5.6 eV (0.206 a.u.) [23]. Using the GW-projector-augmented-wave approach, Araujo et al. [24] found an indirect band gap of 5.58 eV (0.205 a.u.) and a direct band gap of 6.52 eV (0.24 a.u.), showing a better agreement with the experimental values.

Bands 7 through 22 along the $\Gamma X L W K \Gamma$ path were also checked in the FCC β -MgH₂ (Fig. 3b). This hydride showed a conducting character in agreement with the results reported in References [10,19], with a clear intersection of the Fermi level with the energy bands at the Γ and K points of the first Brillouin zone, and with a Fermi energy of

-0.03128 a.u. In contrast to this behavior, the β -MgH₂ hydride in Ref. [24] showed an insulating character with direct and indirect gap bands of 4.74 eV (0.174 a.u.) and 3.90 eV (0.143 a.u.), respectively, and a bandwidth of 0.173 a.u. at Γ , whereas in this work, the bandwidth at Γ was 0.338 a.u., a difference mainly related to the calculation scheme used. In general, all hydrides studied in Ref. [24] show an important energy gap, which in principle gives them the character of insulators, but their lack of explicit indication of the Fermi level prevents us from determining if there is an overlap of this level with the valence bands. Note that if these bands were referenced to the Fermi level, as in our case, a possible crossover with this level might occur.

The Fermi levels obtained in this work were lower than those reported in Ref. [10], which points out values of 0.022232 a.u. and 0.131425 a.u. for the respective hydrides, indicating the dependence of this scheme on the basis sets selected.

Although both hydrides showed fewer valence bands than conduction bands in Figure 3 and the energy range given in Table 2, a set of degenerate and highly localized valence bands of p-orbitals of Mg has been detected for energy values of -1.5 a.u. for α -MgH₂ and -1.6 a.u. for β -MgH₂.

The density of states, DOS, was calculated on a fine mesh: one of 405 k-points for the α -MgH₂ (Fig. 3a) and one of 145 k-points for the β -hydride (Fig. 3b), in three projections, two corresponding to the s and p orbitals of Mg and one to the s of Hydrogen.

Both hydrides show a significant contribution from the s-H and p-Mg orbitals to the valence bands below the Fermi level, with a minor contribution from the s-Mg orbitals. The conduction bands consist mainly of Mg orbitals. DOS also shows a significant localized contribution from the p-Mg orbitals, around -1.5 a.u.

Table 2, showcasing aspects of interests related to this evaluation, highlights the details of these projections and the effect of basis set selection on the projection of both partial integrated (PID) and total integrated (TID) densities in the respective energy intervals by ΔE projection. We noticed the dominant character of the p orbitals of Mg in these projections, the contribution of s-PID of H being larger than that of s-PID of Mg in both hydrides.

3.2. Overlapping and Hamiltonian population of crystalline orbitals (COOP and COHP)

Although the density of states refers to the contribution of an orbital or set of atomic orbitals to the electronic structure of the material, as shown in Figure 3, it does not provide information about the interaction between orbitals. Based on the same mathematical formulation for the density of states, we partitioned the electron density by projecting orbitals onto those of other atoms, thus accessing overlapping orbitals when it was the overlap matrix the one involved (COOP); or the Hamiltonian orbital population when the Hamiltonian matrix was involved (COHP), both integrated over the first Brillouin zone. Both COOP and COHP are basis-

dependent.

Table 2. Projection of the atomic orbitals on the DOS for α and β hydrides

Hydride	K	AO	N	PID	TID/Bands	ΔE (a.u.)
α -MgH ₂	405	s Mg	1-5	1.88236	52/11-36	-0.41658
		p Mg	6- 14	5.86356		1.07610
		s H	39 - 41	3.04660		
β -MgH ₂	145	s Mg	1-5	1.76149	32/7-22	-0.26271
		p Mg	6-14	6.35787		1.85785
		s H	20-22	2.65387		

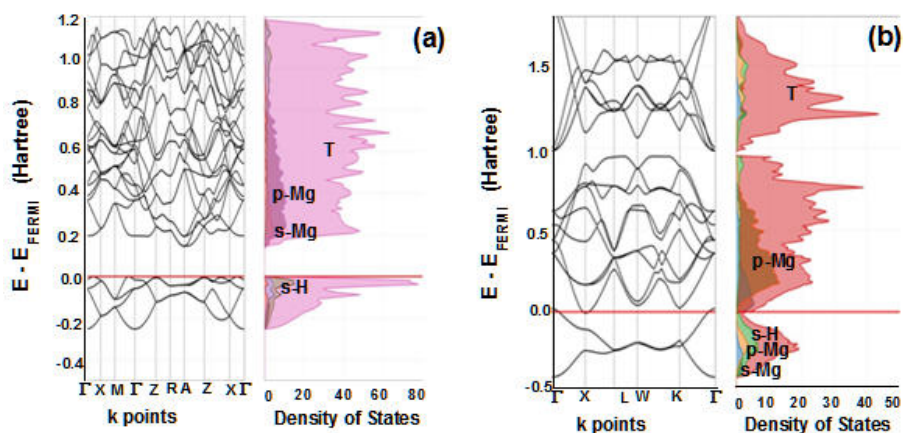


Figure 3. Band diagram and density of states for the hydrides studied. (a) α -MgH₂. (b) β -MgH₂. The partial contribution of the s and p orbitals of Mg and that of s of H are included in the DOS plot. T represents the total density of states.

The area under the curve of such partitions as a function of energy is related to the bonding or antibonding character of the group of orbitals considered, the integrated COOP being associated with bond order; and the integrated COHP, with bond strength [25-27].

Considering that bond orbitals are more stable than antibond orbitals, their energy being thus lower; and that the Hamiltonian matrix has an opposite sign to the overlap matrix [28], a bond state can be associated with a negative Hamiltonian population of crystallographic orbitals (-COHP) or with a positive overlapping population of crystallographic orbitals (COOP), while the antibond states would be associated with positive COHP and negative COOP. However, this consideration is not absolute since COHP depends on the energy scale reference or zero energy.

Our COOP and COHP calculations, performed on a

k-point grid like that used when calculating DOS, are shown in Figure 4. Unlike the DOS calculations, all the orbitals defined in the respective Mg basis sets, located at the origin of our unit cell and projected on all the hydrogen orbitals at position (2.585, 2.585, 0.) for the α -hydride; and (2.252, -2.252, -2.252) for the β -hydride (both in Bohr), participated. COOP is represented in that figure by the black area, while COHP is represented by the green one, the COOP units being the same as those of DOS (states/Hartree/cell) and COHP (states/cell).

Figure 4 shows the presence of bonding, antibonding and nonbonding states over the entire energy range considered. Figures 4.a and 4.b demonstrate the prevalence of anti-bonding states for COOP (negative) and COHP (positive) above the Fermi level when projecting H orbitals onto Mg orbitals. In Figure 4.c, corresponding to the projection of the s orbitals of hydrogen onto the p

orbitals of Mg, a similar behavior is observed, but not in the s-s projection of hydrogen shown in Figure 4.d, where a competition between bonding and antibonding orbitals is observed over the whole energy range shown. In contrast, the bonding states for both COOP (positive) and COHP (negative) are shown in the region of higher electron occupancy, just below the Fermi level in both β -MgH₂ and α -MgH₂.

Table 3 shows the integrated COOP and COHP values for the occupation down to the Fermi level, in agreement with Hugbanks et al [26]. The table presents the interaction between Mg and H orbitals in α and β hydrides. So are the values for the Mg-Mg interaction of the α -MgH₂ at positions (0, 0, 0) and (4.246, 4.246, 2.840) a.u. and for the H-H interaction in the β -MgH₂ at positions (2.252, -

2.252, -2.252) and (-2.252, -2.252, -2.252) a.u. The negative sign in the antibonding population only indicates the character of the interaction between the selected pair of atoms.

The bond character and bond strength can be relatively established from Figure 4 and Table 3. The integrated COOP includes all bonding and antibonding states of the Mg-H, Mg-Mg, and H-H interactions of both hydrides over the entire energy range studied and shows a higher magnitude for the cubic structure than for the tetragonal one, indicating a higher bonding order of β -MgH₂ relative to that of α -MgH₂. This behavior is consistent with the integrated COHP, which also shows a higher binding strength in this energy range for the β -hydride.

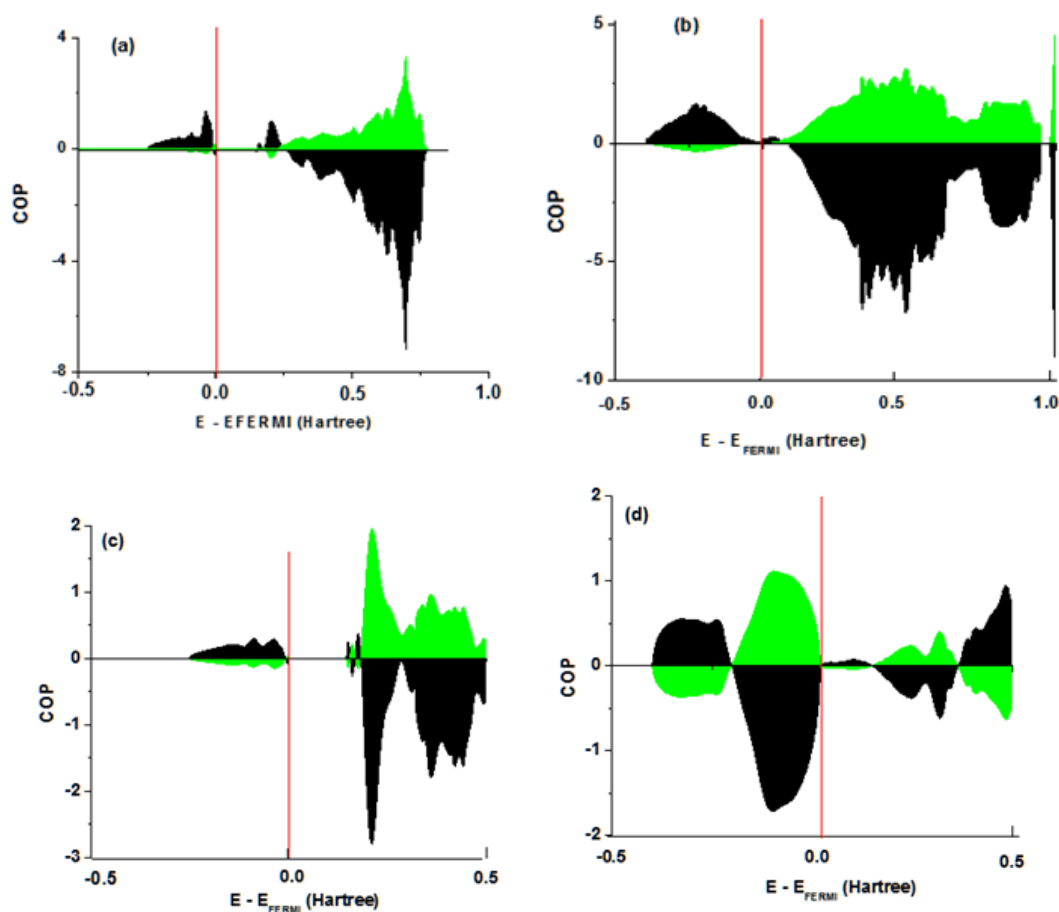


Figure 4. Crystalline Orbital Population (COP) as a function of energy. (a) For H orbitals projected onto Mg orbitals in the α -hydride. (b) H orbitals projected onto Mg orbitals in the β -hydride. (c) Mg orbitals projected onto orbitals of a neighboring Mg atom in α -MgH₂. (d) H orbitals projected onto orbitals of a neighboring H atom in β -MgH₂. In black: COOP. In green: COHP.

The COOP and COHP behavior of the occupied states [29] defines both the binding order and the binding strength of the considered hydride. The bond population and binding energy in Table 3 show that for the bound states, the bond order is higher in the β -hydride than in the α -hydride, and the binding energy is higher in the β -hydride than in its α -hydride counterpart, a result consistent with the thermodynamic fact that α -hydrides are more stable than β -hydrides [30,10]. The dominant weight over COOP/COHP of the s-H orbital projection over the p-Mg orbitals is also shown in Table 3.

The analysis of the Mg-Mg interaction in α -hydride reveals an integrated orbital population down to the Fermi level, with bonding states prevailing over anti-bonding states. In contrast, the H-H interaction in β -hydride is dominated by anti-bonding states. It is important to note that this calculation includes the p-orbitals of Mg detected around -1.5 Hartree. In summary, the table shows the occurrence of bonding states between Mg-H and Mg-Mg orbitals, as well as anti-bonding states between H-H orbitals, when the bonding population is considered over all the occupied states.

Table 3. Integrated values of COOP and COHP for the two Mg-H interactions in α -MgH₂ and β -MgH₂, and for Mg-Mg interactions in α -MgH₂ and H-H in β -MgH₂, for the occupation down to the Fermi level. The integrated COOP values are expressed in units of State/cell, and the integrated COHP values are expressed in State.Hartree/cell units.

	Integrated COOP	Bonding population	Antibonding Population	Integrated COHP	Bonding energy	Antibonding energy
α -MgH ₂ Mg-H	0.10772	0.108950	-0.00123	-0.01586	-0.01753	0.0187
β -MgH ₂ Mg-H	0.31896	0.31896	-0.00	-0.06918	-0.06918	0.00
α -MgH ₂ Mg-Mg	0.04357	0.0441	-0.00053	-0.02093	-0.02093	0.0
β -MgH ₂ H-H	-0.15512	0.09018	-0.2453	0.10244	-0.09016	0.1926
α -MgH ₂ sH-pMg	0.05688	0.057160	-0.0028	0.01582	-0.01512	0.03094
β -MgH ₂ sH-pMg	0.16219	0.16219	0.0	-0.0370	-0.0370	0.0

3.3. Topology

By following the guidelines expressed in our previous work [10], valuable information can be obtained from the study of maxima and minima of characteristic functions of the interaction between atoms in a solid. However, much information associated with each of the scalar fields defining the Hamiltonian was not included in that work, and we propound that not only the topology of the charge density but also the topologies of its Laplacian and that of the potential energy density and kinetic energy are important elements in a global definition of bonds in materials. The charge density topology did not allow us to visualize the atomic layer structure, secured by the charge density Laplacian topology evincing the electron pairs of the Lewis model [29].

The mathematical behavior of the scalar function charge density, an aspect on which Bader based his theory of atoms and molecules [31], involved a study of the continuity of this function in an atomic region perfectly delimited by the gradient of the charge density ($\nabla\rho\cdot\mathbf{n}=0$) and a vector normal to the gradient lines, which configured a physical space or atomic basin for each of the atoms. The maxima and minima of the charge density, where the gradient cancels out, defined the critical points of this function, while its behavior, characterized by the curvatures at these points, was given by the second derivative of the charge density, specifically through the Hessian matrix. To define the CP (r, s), we used the number of nonzero eigenvalues (rank) and their sign (signature) in this matrix. The 3-D crystals are rank 3 and the curvatures can be all negatives (-3) or nucleus CP (3, -3), two negative

curvatures and one negative (-1) or bond CP (3, -1), two positive curvatures and one negative (+1) or ring CP (3, 1), and three positive curvatures (+3) or cage CP (3, 3) [32,11]. These four elements configured the chemical structure of the crystal associated with the observable original provided by the charge density.

Other scalar functions involved in the Hamiltonian defining the electronic behavior of atoms, such as the negative Laplacian of the charge density ($-L(r) = \nabla^2 \rho$) [33, 34], the potential energy density $K(r)$, and the kinetic energy density $G(r)$ [35], presented their own topological configuration; and their study and consideration allowed for the differentiation of details associated with atomic bonds not detectable with the use of the charge density topology alone [36, 11]. The topology of these scalar functions was evaluated within the scheme provided by CRYSTAL17 and related TOPOND programs [37-40], which provided the critical points of the scalar functions under consideration and determined the atomic basins and their properties, all supported by a friendly graphical representation scheme.

3.3.1. Topological Analysis of the Electron Charge Density

Crystal17 uses different strategies to determine the CPs of the charge density of a molecule or a solid, but it does not do this on the whole periodic structure; instead, starting from a point in the crystal, it constructs an atomic subset or cluster representative of the interactions of that crystal, reducing the mathematical and computational complexity of analyzing scalar functions on the whole crystal and exploiting the local features around selected atoms or groups of atoms, thus revealing details about atomic bonding patterns and their coordination, as well as localized aspects of the electron charge density around these bonds.

The atomic clusters are approximations to the whole crystal, which, through their well-defined dimensions and contours, reduce the drawbacks imposed by the translational symmetry of the crystal. The results presented below follow the scheme defined by $IAUTO = -1$, where the search for CPs is automatically and separately performed

according to the sequence (3,-3), (3,-1), (3,+1), and (3,+3) in a region defined as the union of spaces of molecular clusters centered on each of the nonequivalent atoms of the unit cell [36]. In our case, a cluster of 46 atoms around nonequivalent Mg and another of 23 atoms around nonequivalent H were used for α -MgH₂, while for the β -MgH₂, a cluster of 190 atoms around the Mg and 124 atoms around the nonequivalent H, were fixed.

CPs were automatically located by the algorithm suggested by Popelier [39] and adapted to TOPOND by Gatti *et al.* [3]. The CPs identified in the charge density of the hydrides studied correspond to two nucleus CP, three CP bonds, and three CP rings for the tetragonal structure; and two nucleus CP, two CP bonds, one CP ring, and one CP cage for the cubic one. The difference with the number of CPs reported in Ref. [10] comes from the calculation strategy, since only the CP bonds around the nonequivalent atom clusters selected were identified in this work. Although the topological study was performed on clusters as a strategy to evaluate the local maxima and minima of the scalar functions involved, at no time was the particular electron density of each cluster re-evaluated, but the electron density of our original system was still used, as confirmed in Section 4.3c. CRYSTAL17 provides a detailed output of each cluster around the selected equivalent atom and all neighboring layers up to a given limit.

The bond characteristics were reflected on the bond CPs, detailed in Table 4, which features the position of the bond CP in Å, the atoms involved in the bond, its location with respect to the reference cell, and its distance to the respective CP. Two Mg-H bonds and one H-H bond were identified for α -MgH₂; and one Mg-H bond and one H-H bond were identified for β -MgH₂. The reported values were in agreement with those of Luiggi [10], who reported bond lengths of 1.853 Å - 1.835 Å and 1.818 Å - 1.837 Å for the Mg-H, and of 2.3492 Å - 2.3492 Å for the H-H, in the α -MgH₂; and 1.8998 Å - 2.0020 Å for the Mg-H bond and 2.2527 Å - 2.2527 Å for the H-H bond in the β -MgH₂, the reported values being concordant in each case.

Table 4. CP bonding of $\rho(r)$ of MgH_2

Hyd	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	ρ	$\nabla^2\rho$	Bond	Position	Length
α-MgH ₂	0.674	0.674	0.000	0.030	0.115	H-3	0, 0, 0	1.796
						Mg-1	0, 0, 0	1.801
	0.417	-0.417	-0.756	0.030	0.110	Mg-1	0, 0, 0	1.811
						H-6	0, 0, -1	1.848
	-2.215	-2.215	0.000	0.021	0.015	H-4	0, 0, 0	2.322
H-3						-1, -1, 0	2.322	
β-MgH ₂	0.571	-0.571	-0.571	0.024	0.083	Mg-1	0, 0, 0	1.870
						H-2	0, 0, 0	1.989
	1.179	0.000	-1.179	0.020	0.010	H-2	0, 0, 0	2.228
						H-3	0, 0, 1	2.228

3.3.2. Topological Analysis of the Electron Charge Density Laplacian

Securing critical points of $\nabla^2\rho$, corresponding to $[\nabla(\nabla^2\rho)] = 0$, is the main goal of charge density Laplacian topology studies. The sign of the Laplacian of the electron charge density at the point under evaluation expressed the behavior of the charge density at that point. $\nabla^2\rho > 0$ implied a low charge density and charge depletion in the region surrounding that point. $\nabla^2\rho < 0$ implied a locally concentrated charge density, $\nabla^2\rho$ thus playing an important role in the chemical bond classification. The presence of the charge density Laplacian in functions such as ELF, kinetic energy density, total electron energy density [41], $h(r) = g(r) + v(r)$, and the virial theorem [27], $2g(r) + v(r) = \frac{1}{4}\nabla^2(\rho(r))$, provided extra information on charge depletion and concentration around the critical points, preferentially the CP nucleus and CP bond, which allowed for a more complete assessment of the chemical bond than that provided by the electron charge density alone. An extensive discussion of the use of these functions in the interpretation of chemical bonding is presented by Gatti [11].

CP determination of the charge density Laplacian for both hydrides was performed on two clusters of atoms, one of 32 atoms around nonequivalent Mg and another of 28 atoms around nonequivalent H for the tetragonal structure; while for the cubic

hydride, the respective clusters comprised 50 and 48 atoms, respectively. The search for the CPs was done by means of the eigenvector following (EF) numerical procedure.

Tables 5 and 6 detail the characteristics of the CPs covered, indicating, for each nonequivalent atom considered, the Wyckoff positions in the cell under consideration, the multiplicity, CP type, its distance to the reference atomic nucleus, value of $-L(r)$, $\rho(r)$, and the eigenvalues of the Hessian matrix that define CP type, as well as the sign of the contributions of $g(r)$, $v(r)$, and $h(r)$ to the respective bond critical point, which defines the character of such a bond.

Many CPs were detected in the preconfigured clusters because of the higher number of maxima and minima located in the gradient of the Laplacian. For $\alpha\text{-MgH}_2$, 45 CPs were recovered around nonequivalent Mg: 28 (3, -1) bonding CPs (Bcp) fell within the Mg VSCC and 17 (3, -3) charge concentration maxima CPs (Ncp). Six of the latter were positioned on H atoms at Wyckoff positions f and j; and the other 11, on hydrogens, far away from the respective CPs. Around the nonequivalent H, 12 CPs were detected, all of them having already been detected in the previous search, and of course, far away from the H VSCC.

For $\beta\text{-MgH}_2$, 98 CPs were recovered around nonequivalent Mg, 72 of them falling within Mg VSCC (16 Rcp at position j, 16 Bcp at k, and 40 Bcp at l) and 25 around nonequivalent H (12 Bcp

detected in the previous search at positions k and j, away from H VSCC, and 13 Ncp already covered in the search around nonequivalent Mg). For both hydrides, every Bcp showed an ionic character (CSI: Close Shell - Ionic) according to the classification of atomic interactions proposed in Ref. [11].

Table 5 reflects a value of $-\nabla^2(\rho(r)) > 0$ for the α -MgH₂ at the Ncp belonging to Mg at Wyckoff positions f and j with a charge density of 0.381 a.u., this value remaining negative (*i.e.*, positive $L(r)$) for other critical points even at the Ncp corresponding to H located at Wyckoff positions i

and e with a charge density up to 10 times lower. In Table 6, for the β -MgH₂, the condition of $-\nabla^2(\rho(r)) > 0$ was satisfied for the Ncp of Mg at position f with a charge density of 0.376 a.u., while those corresponding to H were located at positions e, h, and j, with $-\nabla^2(\rho(r)) < 0$ and with a much lower charge density. This analysis confirmed the charge concentration around the Mg atoms and a depletion around the other CPs. When a charge depletion was detected, the H atoms were closer to the respective CPs.

Table 5. CP characteristics of the Charge density Laplacian for the α -MgH₂, all expressed in a.u.

WP	Mult	Type	Rx (au)	-LAP	RHO	λ_1	λ_2	λ_3	g/ -v/- h / I
CP search for nonequivalent atom Mg. Sphere radius: 2.5499 a.u.									
K	8	(3,-1)	2.136	-0.020	0.016	-0.036	-0.007	0.008	+ / + / + / CSI
K	8	(3,-1)	2.555	-0.015	0.008	-0.014	-0.003	0.004	+ / + / + / CSI
i	4	(3,-3)	3.027	-0.013	0.004	-0.010	-0.003	-0.001	
i	4	(3,-1)	1.546	-0.021	0.031	-0.115	-0.002	0.101	+ / + / + / CSI
e	2	(3,-3)	2.323	-0.015	0.021	-0.025	-0.011	-0.006	
f	2	(3,-3)	0.000	23.115	0.381	-1000	-1000	-1000	
j	5	(3,-3)	2.171	-0.014	0.014	-0.046	-0.016	-0.001	
j	4	(3,-1)	1.556	-0.021	0.034	-0.028	-0.013	0.111	+ / + / + / CSI
j	4	(3,-3)	0.000	23.115	0.381	-1000	-1000	-1000	
j	4	(3,-1)	1.549	-0.019	0.032	-0.094	-0.006	0.098	+ / + / + / CSI
CP search for nonequivalent atom H. Sphere radius: 0.7181 a.u.									
j	2	(3,-1)	1.549	-0.019	0.032	-0.094	-0.006	0.098	+ / + / + / CSI
j	2	(3,-3)	2.171	-0.014	0.014	-0.046	-0.016	-0.001	
j	2	(3,-1)	1.556	-0.021	0.034	-0.028	-0.013	0.111	+ / + / + / CSI
i	2	(3,-1)	1.546	-0.021	0.031	-0.115	-0.002	0.101	+ / + / + / CSI
i	2	(3,-3)	3.027	-0.013	0.004	-0.010	-0.003	-0.001	
f	1	(3,-3)	0.000	23.115	0.381	-1000	-1000	-1000	
f	1	(3,-3)	2.323	-0.015	0.021	-0.025	-0.011	-0.006	

Table 6. CP characteristics of the Charge density Laplacian for the β -MgH₂

WP	Mult	Type	Rx (au)	-LAP	RHO	λ_1	λ_2	λ_3	g/ -v/- h / I
CP search for nonequivalent atom Mg. Sphere radius: 2.5499 a.u.									
j	16	(3,+1)	2.569	-0.019	0.012	-0.019	0.000	0.007	+ / + / + / CSI
i	40	(3,-1)	2.483	-0.019	0.012	-0.021	0.000	0.006	+ / + / + / CSI
e	6	(3,-3)	3.859	-0.012	0.002	-0.009	-0.009	-0.009	
h	12	(3,-3)	2.293	-0.018	0.019	-0.039	-0.017	-0.005	
k	16	(3,-1)	1.603	-0.022	0.030	-0.016	-0.003	0.033	+ / + / + / CSI
f	8	(3,-3)	0.000	22.741	0.376	-1000	-1000	-1000	
CP search for nonequivalent atom H. Sphere radius: 0.7181 a.u.									
k	6	(3,-1)	1.603	-0.022	0.030	-0.106	-0.003	0.033	+ / + / + / CSI
i	6	(3,-1)	1.603	-0.022	0.030	-0.106	-0.003	0.033	+ / + / + / CSI
j	2	(3,-3)	2.293	-0.018	0.019	-0.039	-0.017	-0.005	
i	6	(3,-3)	2.293	-0.018	0.019	-0.039	-0.017	-0.005	
f	1	(3,-3)	0.000	22.741	0.376	-1000	-1000	-1000	
h	4	(3,-3)	2.293	-0.018	0.019	-0.039	-0.017	-0.005	

The numerical details of Tables 5 and 6 are visualized in Fig. 5, for the α -MgH₂, and Fig. 6, for the β -MgH₂, where the electron density and the trajectories defined by the charge density gradient $\nabla\rho=0$, as well as the projected Laplacians and the respective trajectories, are shown. The projection planes in both cases correspond to those defined in Fig. 1.a and 1.b, respectively.

In both hydrides, the projections of the electron charge density correspond to density peaks in the atomic positions of the Mg and H atoms, whose magnitude, owing to their electronic configuration, decreased as we moved away from these positions. The basins associated with Mg are of a greater intensity than those of H (part a of both figures). The Ncp are highlighted in the center of the Mg atoms, whose ρ value is maximum, while the Bcp are located in the path joining the Mg and H atoms.

As for the Laplacian, it highlights the positive value of this scalar function at the atomic sites of Mg, and the negative around the atomic sites of H.

Note that in both figures, the trajectories plotted in Figs. 5 and 6 correspond to the gradient of the electron charge density and the Laplacian gradient of the electron charge density.

Crystal17 also deployed a series of programs aimed at evaluating and visualizing different scalar functions such as the electronic localized function (ELF), the energy potential density (KKIN), and the virial density. Figure 7, like Figure 1 for α and β hydrides, shows these results on crystallographic plane (-1,1,0). For ELF, the intensity sequence plotted from highest to lowest is white, violet, and green (starting from the H atoms), preconfiguring an ELF profile with a maximum at the center of H, its gradual decrease down to a minimum ELF (green) at the boundary with other atoms, from which it increases up to the central position of another neighboring atom. The white regions between Mg-Mg, H-H, and Mg-H are a consequence of the step selected for the calculation, but an ELF map shows such regions in green, corresponding to a minimum ELF. The electron

localization function indicated the probability of finding an isolated or bonded electron pair in a region of the crystal, showing high localization for the highest ELF values, found around the H atoms and manifested as white basins in the figure. As for the Mg atoms, a maximum of ELF was detected at its center with a layered distribution around it, where ELF fluctuated between maximum and minimum values, a normal behavior in functions where the scalar Laplacian is involved.

The potential energy density reading indicates a positive value in both atomic nuclei (white), the value in Mg being much higher than that in H. The

violet ring denotes a positive density that degraded to a null value and then became negative (depicted in green) up to the contour with the H atom. The potential energy density around H always remained positive and decreased from the center to its outer contour, its magnitude being lower in H than in Mg. The atomic inter-region maintained a null value of KIN.

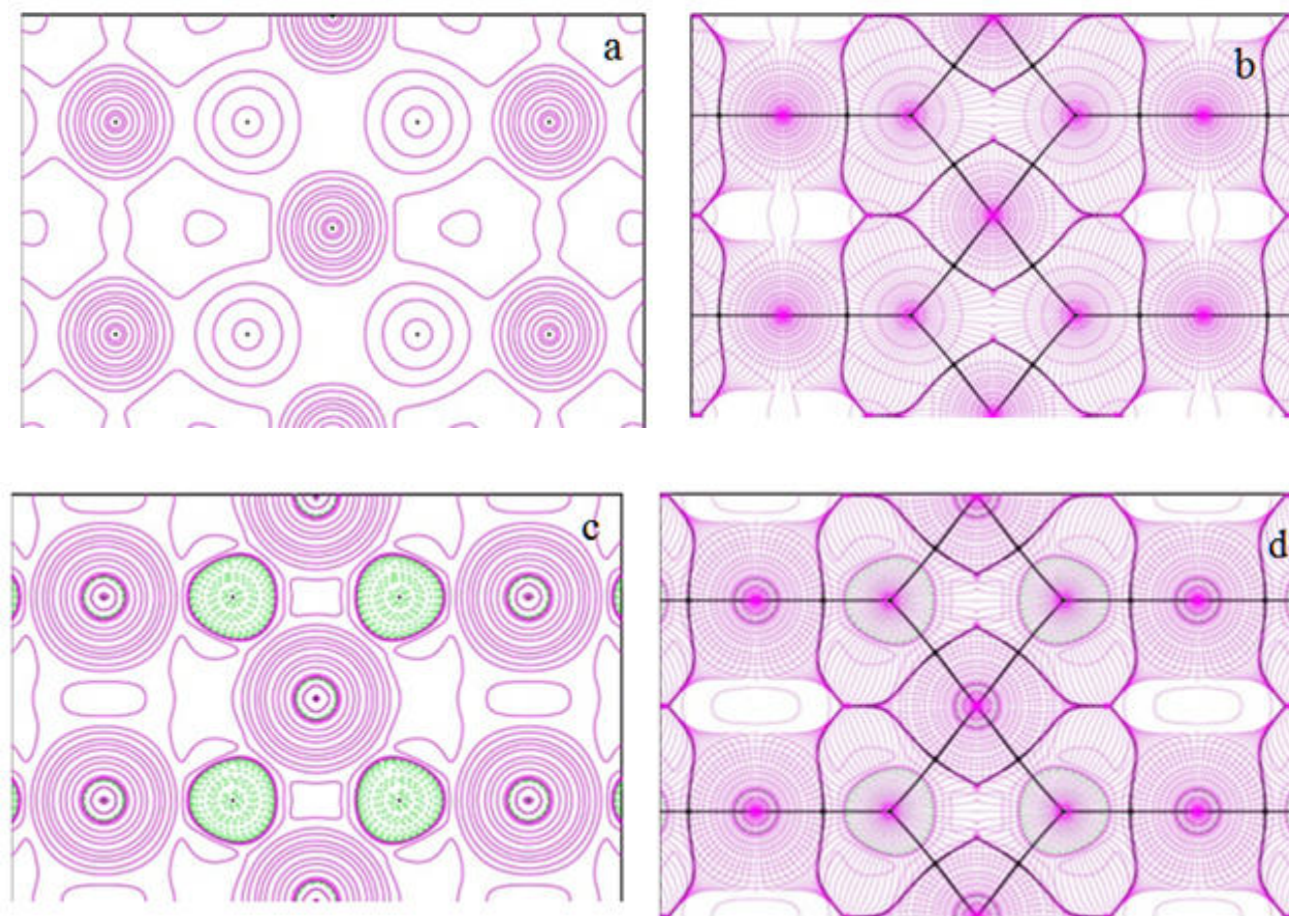


Figure 5. Projected electron density and projected Laplacian of α -MgH₂. a. Electron density (ρ). b. Gradient trajectories ($\nabla\rho$) mapped on a total electron density plot considering a crystal graph defined by Mg atoms in the (0,0,-1) and (0,0,0) cells; H atoms in the (0,0,-1) cell plotted (contour levels at $0.02 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$). c. Laplacian of the electron density ($\nabla^2\rho$). d. Laplacian Gradient trajectories $\nabla(\nabla^2\rho)$ mapped on the Laplacian of the charge density. Green lines indicate negative contour levels. Bond paths are indicated in heavy black lines and critical points (identified in Table 5) are denoted by small black circles. Atom positions of Mg and H are as in Fig. 1a.

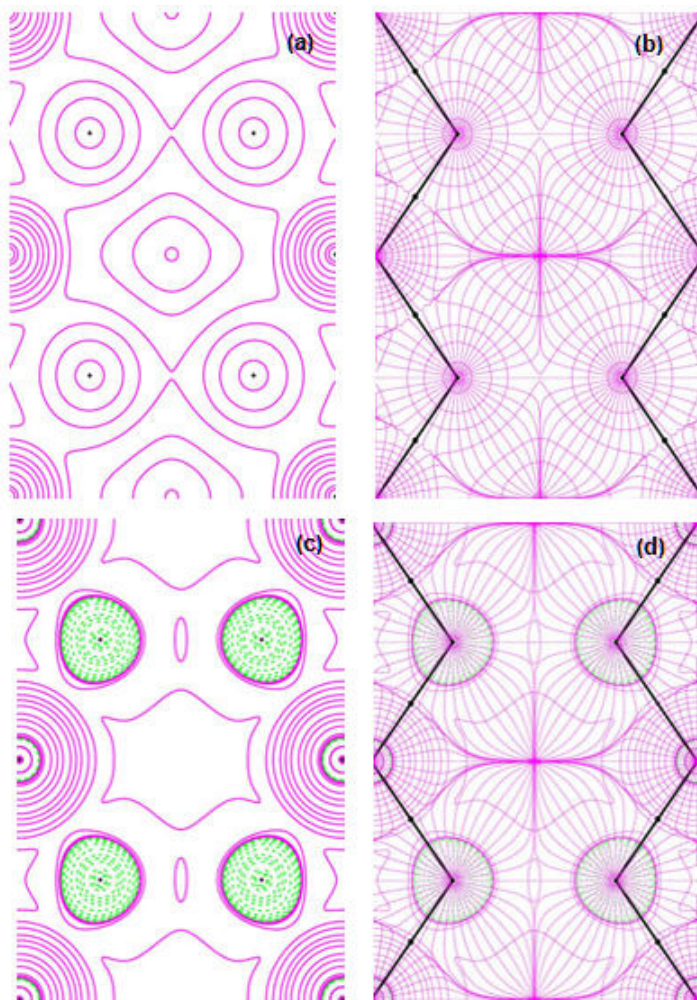


Figure 6. Projected electron density and projected Laplacian of β -MgH₂. a. Electron density (ρ). b. Gradient trajectories ($\nabla\rho$) mapped on a total electron density plot considering a crystal graph defined by H atoms in the (0,1,0) and (0,0,0) cells; Mg in the (-1,0,0) cell (contour levels at $0.02 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$). c. Laplacian of the electron density ($\nabla^2\rho$). d. Laplacian Gradient trajectories ($\nabla(\nabla^2\rho)$) mapped on the Laplacian of the charge density. Green lines indicate negative contour levels. Bond paths are indicated in heavy black lines and critical points (identified on Table 6) are denoted by small black circles. Atom positions of Mg and H are as in Fig. 1b

As for the virial density, it varied from a negative minimum in the mid region between atoms, increasing negatively up to the atomic center, the

value reached at the center of the Mg atom having a higher negative magnitude than that reached in the H atom.

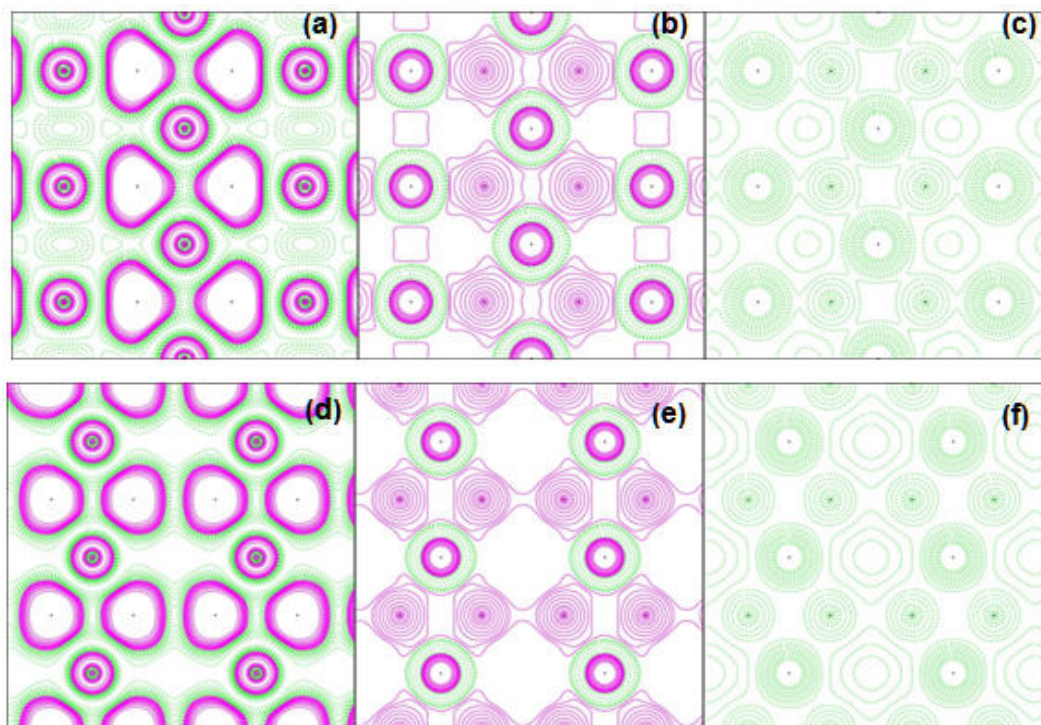


Figure 7 Topologies of scalar function of α and β hydrides. a, b, c: For α hydrides. d, e, f: for β hydrides. a, d: Electron localized function. b, e: Energy potential density (KKIN). c, f: Virial density.

3.3.3. Properties of atomic basins

Atomic basins, Ω , are regions bounded by surfaces $S(\Omega, r_s)$ whose points r_s satisfy the zero flux condition, ZFS, $\nabla p(r_s) \cdot n(r) = 0$, where $n(r)$ is a vector normal to the surface. The average atomic properties were evaluated by integrating the distribution density of that property over its respective atomic basin. Our calculations were performed on the basins of all nonequivalent atoms, adopting pre-established standard parameters and considering the absence of non-nuclear attractors.

The properties were calculated on clusters of 46 atoms around nonequivalent Mg and 23 atoms around nonequivalent H for the tetragonal structure of α -MgH₂, and clusters of 214 and 124 atoms for the cubic structure of β -MgH₂.

The populations and atomic energies evaluated in the Mg and H basins for both hydrides are shown in Table 7. N is the average basin electron population, Q is the net charge, L is the atomic Lagrangian, G is the kinetic energy obtained from the integration of the Lagrangian of the kinetic energy density distribution, K is the kinetic energy obtained from the integration of the Hamiltonian of the kinetic

energy density distribution, EG and EK are atomic energies deduced from G and K and corrected by the virial ratio, VENE0 is the atomic value of the nucleus-electron potential energy, and VENE0C is its correction by the virial ratio [41,11].

The values reported here represent the final characterization of the hydrides studied and confirm the importance of the topology in the definition of the atomic structural details of the crystal around the basins characterizing each atom.

Table 7 yields interesting results with respect to the net charge of each basin, with the Mg basins being negatively charged and the H basins positively so. Unlike in the H basin, there seemed to exist a relationship between the basin volume and the net negative charge of Mg.

Table 7 yields interesting results with respect to the net charge of each basin, with the Mg basins being negatively charged and the H basins positively so. Unlike in the H basin, there seemed to exist a relationship between the basin volume and the net negative charge of Mg.

Table 7. Populations and atomic energies in atomic units of the hydrides under study.

Property	α -MgH ₂		β -MgH ₂	
	Mg	H	Mg	H
N	12.25967	0.87776	12.07050	0.96321
Q	-0.259674	0.12224	-0.070500	0.03679
L	-0.381375	0.197371	-0.437979	0.228038
G	199.65848	0.360467	199.55732	0.390939
K	199.27711	0.557838	199.11934	0.618977
EG	-200.0164	-0.36111	-199.9390	-0.39169
EK	-199.6343	-0.55884	-199.5002	-0.62016
VENEO	-481.0291	-1.06596	-480.0330	-1.17013
VENEOC	-481.4603	-1.06691	-480.4921	-1.17124
VTOT	131.0483	33.82242	121.2522	27.60927

3.3.4. Isosurfaces of the charge density and its Laplacian

Through TOPOND’s graphical tools, CRYSTAL17 generated 3D scalar functions files of the premium cell of the hydrides under study. PL3D prepared these files for visualization; and CRYSPLOT, via its volumetric data section, allowed them to be visualized using jmol. Unlike those making

traditional presentations, who locate scalar functions on a plane of the unit cell, we plotted fixed 3D isosurfaces with a cutoff scalar value of 0.02 in the space of the primitive cell under study.

Figure 8 represents isosurface sequences of the charge density, the gradient, and the Laplacian for

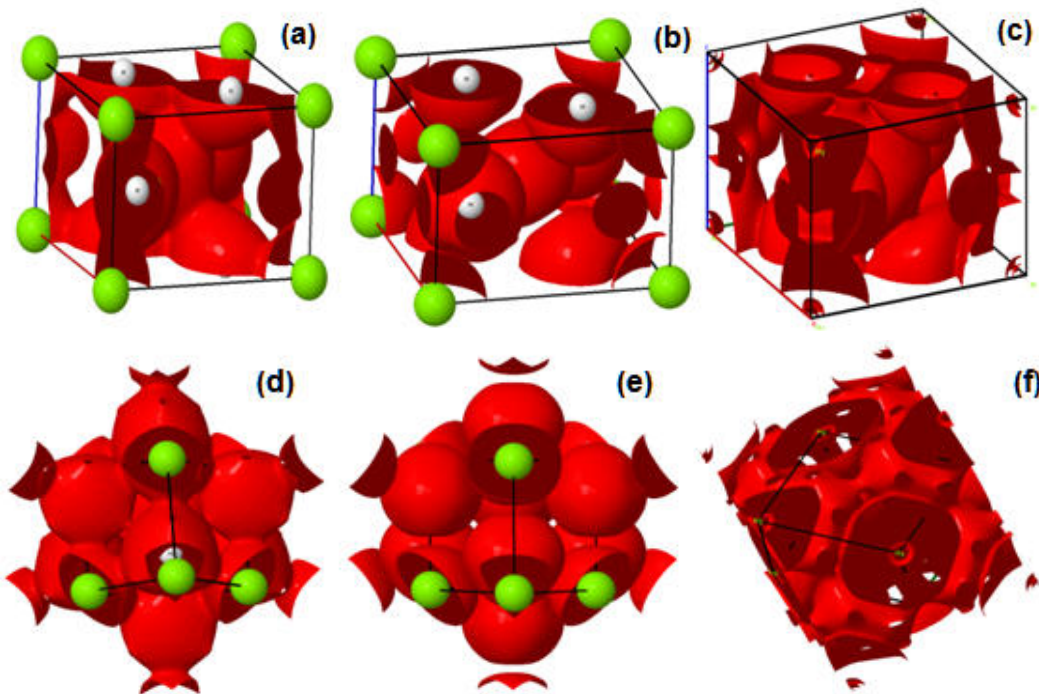


Figure 8. Isosurfaces of the electron charge density (a, d), gradient and Laplacian of the electron charge density (c, f), taking in each case a cutoff value of 0.02 a.u. (a, b, c): α -MgH₂. (d, e, f): β -MgH₂. White ball: H. Green ball: Mg

both hydrides. The left figure reflects the electron charge density distribution around the H and Mg atoms and its influx at different regions of lower density associated to the BCPs. In the center figure, the density gradient isolates the atomic domes defining unconnected spacings around each atom, while the figure associated with the Laplacian, on the right, shows the electron shell structure around the atoms. The layer structure on the isosurface of the Laplacian shown corresponds to the Mg electron layers at the corners of the lattice.

The results presented here have been checked with other basis sets, corroborating their dependence on them, this effect being magnified in scalar functions involving higher-order derivatives.

4. CONCLUSIONES

We conducted an *ab initio* study of different properties of magnesium hydrides, namely, α -tetragonal and β -cubic FCC, by means of CRYSTAL17 software using basis sets Mg_pob-TZVP_rev2, and H_pob-TZVP_rev2, and came to the following conclusions:

- The α -hydride showed an insulating character with an indirect energy band gap of 3.9651 eV discrepant with in situ ellipsometry and spectrophotometry measurements. The β -hydride, on the other hand, showed a conducting character.
- COOP and COHP analyses reflected, for both hydrides, a bonding state between the Mg-H and Mg-Mg orbitals, whereas an antibonding state was established between H-H orbitals. ICOOP showed a higher order bond in the cubic structure than in the tetragonal one. As for the antibonding energy, ICOHP portrayed the β -MgH₂ hydride as being more unstable than α -MgH₂, in agreement with the tenet held to be true by the literature.
- The bond lengths obtained from the relaxed structures of both hydrides and determined in the charge density topology study for Mg-H and H-H showed excellent agreement with those reported in the literature, with the Mg-H bond being stronger than the H-H bond in each hydride.
- The Laplacian topology of the charge density showed a charge concentration around magnesium, i.e., a higher positive charge

density around Mg and a charge depletion around hydrogen, i.e., a lower charge density in both hydrides (see Tables 5 and 6).

- The topology of the charge density Laplacian and of all scalar functions involving such Laplacian evinced the distribution of electron layers around their respective atomic nuclei, corroborated by the 3D isosurfaces of these scalar functions. ELF corroborated such behavior with a maximum in a broad basin around H and a layered distribution around Mg.
- The topological vision of the atom through the conceptualization of atomic basins was ratified through the evaluation of average properties in these basins, thus generating the expected value of electron population for each atom and its deviation from the value of this charge relative to the isolated atom, this deviation thus being basis set-dependent.
- The bonding character defined by the sign of the contributions of $g(r)$, $v(r)$, $h(r)$, and the Laplacian on the respective bond critical point is, in general, Closed-Shell Transition Zone, this behavior being different from that reported in our previous work using WIEN2K18.

5. AGRADECIMIENTOS

We thank Carlos Mota for reviewing this manuscript, and the group of metals physics (GFM) of the Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela for their continuous support.

6. REFERENCIAS

- [1]. Graetz J. ISRN Materials Science. 2012. <https://doi.org/10.5402/2012/863025>.
- [2]. Leiva DR, Jorge AM, Ishikawa Jr.T.T, Botta WJ. Mat. Trans. 2019; 60: 1561-1570.
- [3]. Yartys A, Lototsky MV, Akiba E, Albert R, Antonov VE, Ares JR, Baricco M, Bourgeois N, Buckley CE, Bellosta von Colbe JM, Crivello J.C, Cuevas F, Denys RV, Dornheim M, Felderhoff M, Grant DM, Hauback BC, Humphries TD, Jacob I, Jensen PE, de Jongh JM, Joubert MA, Kuzovnikov M, Latroche M, Paskevicius L, Pasquini TR, Popilevsky L, Skripnyuk VM, Rabkin E, Sofianos MV, Stuart A, Walker G, Wang H, Webb CJ, Zhu M. Int. J. Hydrog. Energy. 2019; 44, 7809-7859. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>.
- [4]. Wiedner ES, Chambers MB, Pitman CL, Morris Bullock R, Miller AJ, Appel AM. Chem. Rev.

- 2016; 116, 8655–8692.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00168>
- [5]. Hirscher M, Yartys VA, Baricco M, Bellosta von Colbe J, Blanchard D, Bowman RC, Broom DP, Buckley CE, Chang F, Chen P, Whan Cho Y, Crivello J-Cl, Cuevas F, David WIF, de Jongh PE, Denys RV, Dornheim M, Felderhoff M, Filinchuk Y, Froudakis GE, Grant DM, MacA Gray E, Hauback BC, He T, Humphries TD, Jensen TR, Kim S, Kojima Y, Latroche M, Li H-We, Lototsky MV, Makepeace JW, Möller KT, Naheed L, Ngene P, Noréus D, Moe Nygård M, Orimo S-i, Paskevicius M, Pasquini L, Ravnsbæk DB, Sofianos MV, Udovic TJ, Vegge T, Walker GS, Webb CJ, Weidenthaler C, Zlotea C. J. Alloy Compd. 2020; 827: 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>.
- [6]. Baran A, Polański M. Materials. 2020; 13(18): 3993. <https://doi.org/10.3390/ma13183993>.
- [7]. Cabo M, Garroni S, Pellicer E, Milanese C, Girella A, Marini A, Rossinyol E, Surinach S, Dolors Baro M. Int. J. Hydrog. Energy. 2011; 36: 5400-5410. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.038>.
- [8]. Kurko S, Matovic L, Novakovic N, Matovic B, Jovanovic Z, Paskas Mamula B, Novakovic J. Int. J. Hydrog. Energy. 2011; 36:1184-1189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.091>.
- [9]. Luiggi NJ. J. Phys. Chem. Solids. 2019; 131, 196-212. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.03.032>.
- [10]. Luiggi NJ. Mat. Today Comm. 2021; 28(18): 102639. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102639>.
- [11]. Gervasio G, Bianchi R, Marabello D. Chem. Phys. Lett. 2004; 387, 481–484. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.02.043>.
- [12]. Espinosa E, Alkorta I, Elguero J, Molins E. J. Chem. Phys. 2002; 117, 5529-5542. <https://doi.org/10.1063/1.1501133>.
- [13]. Gatti C. Chemical Bonding in Crystals: New Directions, Zeitschrift Fur Kristallographie. 2005; 220, 399-457. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.399.65073>.
- [14]. Dovesi R, Erba A, Orlando R, Zicovich-Wilson CM, Civalleri B, Maschio L, Rerat MR, Casassa S, Baima J, Salustro S, Kirtman B. WIREs Comput. Mol. Sci. 2018; 8(39): 1360. <https://doi.org/10.1002/wcms.1360>.
- [15]. Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, Vydrov OA, Scuseria GE, Constantin LA, Zhou X, Burke K. Phys. Rev. Lett. 2008; 100:136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [16]. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 1996; 77: 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [17]. Oliveira DV, Peintinger MF, Laun J, Bredow T. J Comput Chem. 2019; 40(27): 2364-2376. <https://doi.org/10.1002/jcc.26013>.
- [18]. Bortz M, Bertheville B, Bottger G, Yvon K. J. Alloy Compound. 1999; 287, L4–L6. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00028-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00028-6).
- [19]. Er S. van Setten MJ, De Wijs GA., Brocks G. J. Phys.: Condens. Matter. 2010; <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/7/07420>.
- [20]. Available in <https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-23710> (1008901)
- [21]. Available in <https://discover.materialscloud.org/topomat/materials/5437> (5438)
- [22]. Schlegel HB. Theor. Chim. Acta. 1984; 66, 333-340. <https://doi.org/10.1007/BF00554788>.
- [23]. Isidorsson J, Giebels I, Arwin H, Griessen R. Phys. Rev. B. 2003; 68(11): 115112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.115112>.
- [24]. Araújo M, Lebègue S, Eriksson O, Alouani M, Ahuja B. J. Applied Physics. 2005; 98 (9): 096106. <https://doi.org/10.1063/1.2128041>.
- [25]. Ruggiero MT, Erba A, Orlando R, Korter TM. Phys. Chem. Chem. Phys. 2015; 17 : 31023-31029. <https://doi.org/10.1039/c5cp05554g>.
- [26]. Highbanks T, Hoffmann R. J. Am. Chem. Soc. 1983; 105 (11): 3528-3537. <https://doi.org/10.1021/JA00349A027>.
- [27]. Steinberg S, Dronskowski R. Crystals. 2018; 8(5): 225. <https://doi.org/10.3390/cryst8050225>.
- [28]. Grechnev A, Ahuja R, Eriksson O. J. Phys.: Condens. Matter. 2003; 15: 7751–7776. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/45/014>.
- [29]. Bader RFW. Atoms in Molecules - A Quantum Theory, vol. 22 of International Series of Monographs in Chemistry. Oxford, UK: Oxford University Press. 1990.
- [30]. Lobo N, Takasaki A, Mineo K, Klimkowicz A, Goc K. Int. J. Hydrog. Energy. 2019; 44 (55): 29179-29188

- [31]. Bader RFW.: Atoms in molecules. A quantum theory, Oxford University Press Inc., New York .1995.
- [32]. Lepetit Ch, Fau P, Fajerweg KM, Kahn L, Silvi, B. Coord. Chem. Rev. 2017; 345, 150-181..
- [33]. Popelier PLA. Coord. Chem. Rev. 2000; 197, 169–189. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00189-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00189-7).
- [34]. Aray Y, Rodriguez, J, Lopez-Boada R. J. Phys. Chem. A. 1997; 101: 2178 - 21218. <https://doi.org/10.1021/JP962390A>
- [35]. Cremer D, Kraka E Angew. Chem. Int. Ed. 1984; 23:627–628. <https://doi.org/10.1002/anie.198406271>.
- [36]. Cremer D, Kraka E. Croat. Chem. Acta. 1983; 57, 1259–1281.
- [37]. Gatti C, Saunders VR, Roetti C. J. Chem. Phys. 1994;101:10686-10696. <https://doi.org/10.1063/1.467882>.
- [38]. Gatti C, Casassa S. TOPOND14 User's Manual, CNR-ISTM of Milano, Milano. <http://crystal.unito.it/topond.php>. 2013.
- [39]. Popelier PL.A. Chem. Phys. Lett. 1994; 228: 160-164. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00897-3](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)00897-3).
- [40]. Gatti C. Acta Crystall. 1996; A52: C555.
- [41]. Bader RFW, Beddall PM. J. Chem. Phys. 1972; 56: 3320-3329. <https://doi.org/10.1063/1.1677699>.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

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).

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 sometimiento para evaluación de un trabajo tendrá un costo de US\$ 5 que deberán ser cancelados al enviar el manuscrito por medio de PayPal. 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 *italicas* 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.

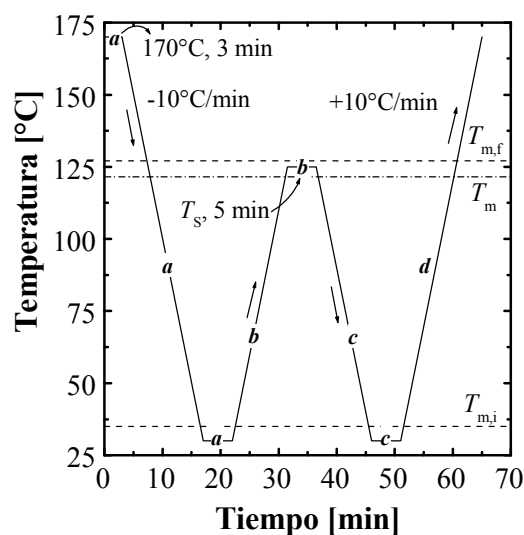


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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.

Propiedades	PET-1	PET-2	PET-3
Tipo	Copol.	Copol.	Homopo l.
Contenido de ácido isofáltico [% 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)

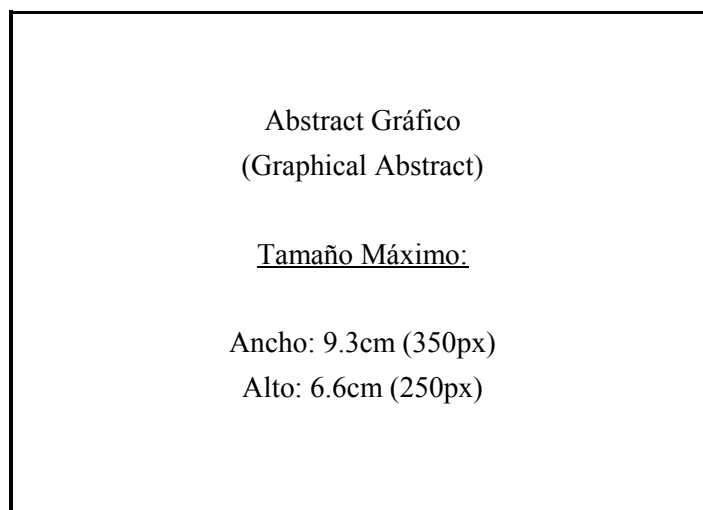
Ejemplo:



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; si 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** (LatinAmerican 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.*
- Protocolo OAI-PMH: La RLMM cumple con el Protocolo Metadata Harvesting (OAI-PMH) de interoperabilidad para el intercambio y difusión de los metadatos de contenidos provenientes de distintas fuentes, plataformas y repositorios, desarrollado por la Open Archives Initiative.

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.