Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales
Rev. LatinAm. Metal. Mater

2011: Vol 31 No. 2 (p. 105-210)
pISSN: 0255-6952
eISSN: 0244-7113

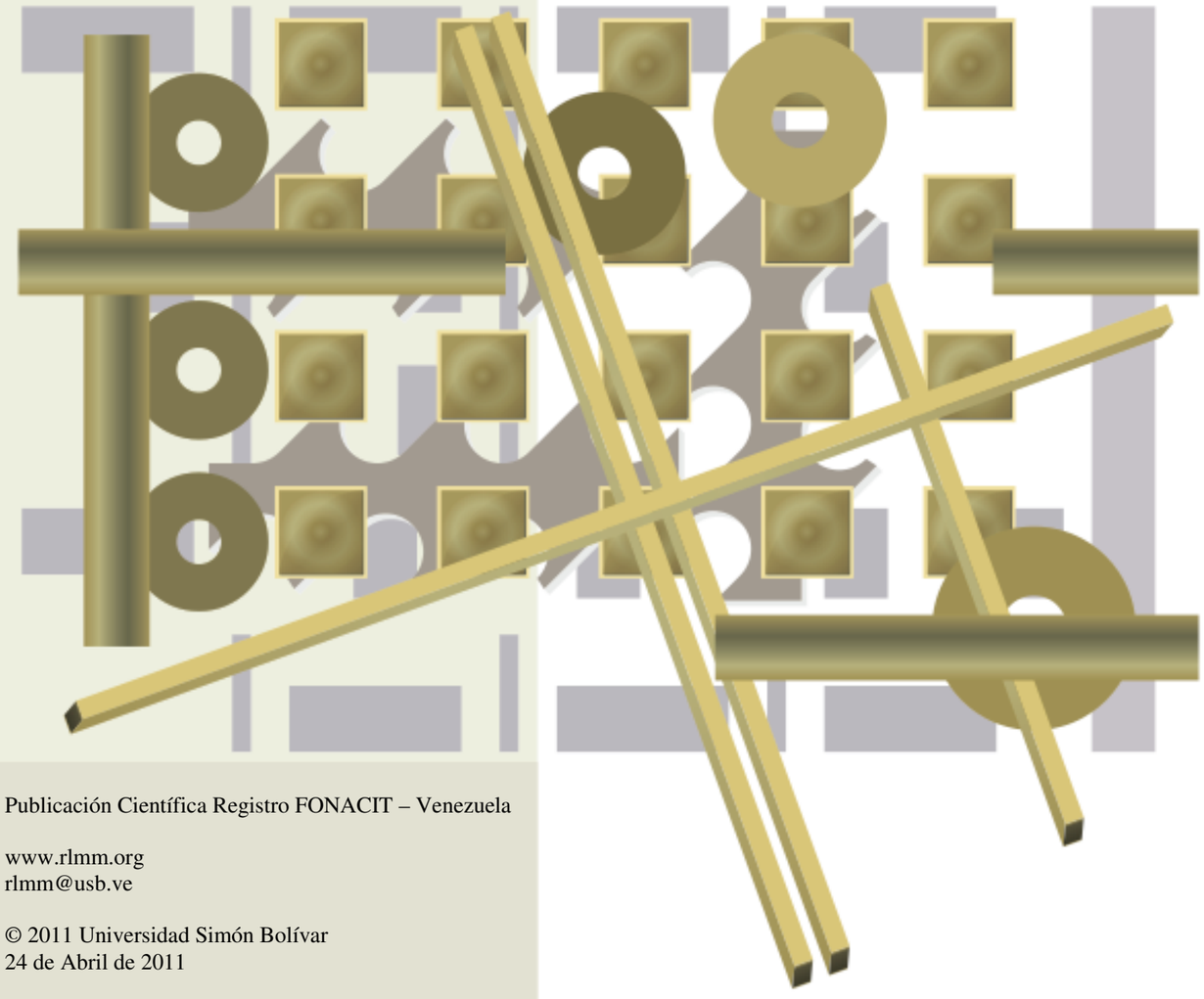


RLMM

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela



Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Dirección (address): Dpto. de Ciencia de los Materiales. Universidad Simón Bolivar (USB). Edf. MEM, 2do Piso, Of. 207C. Sartenejas, Baruta - Miranda, Aptdo 89000. Caracas 1080-A. Venezuela.
Teléfonos (Phone numbers): Directo: 0058-212-9063387 y 3389, ext. 104; 0058-212-9063930 / 3931 Fax: 0058-212-9063388

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org
rlmm@usb.ve

© 2011 Universidad Simón Bolívar
24 de Abril de 2011

COMITÉ EDITORIAL / EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe / Chief Editor

Dr. Alejandro J. Müller S.
Dpto. de Ciencia de los Materiales
Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Editores de Área / Area Editors

Cerámicas (***Ceramics***) — *Dr. Norberto Labrador*
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Metales (***Metals***) — *Dr. José Gregorio La Barbera*
Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Nuevos Materiales y Procesos (***New Materials and Processes***) — *Dr. Pedro Delvasto*
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales (***Polymers and Biomaterials***) — *Dra. María Luisa Arnal*
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela
Dr. Sebastián Muñoz-Guerra
Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España

Asistente del Editor en Jefe / Chief Editor's Assistant

Dr. Arnaldo T. Lorenzo L.
Houston (TX), USA

Consejo Editorial / Editorial Board

Alfonso, Bencomo (Venezuela)
Arenas, Freddy (Venezuela)
Ballester Pérez, Antonio (España)
Briceño, J. Mauro (Venezuela)
Burgos Sola, José (Cuba)
Caballero, Armando (Venezuela)
Camero, Sonia (Venezuela)
Carda Castelló, Juan B. (España)
Castillo, Rudy (Venezuela)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
de Arenas, Irene (Venezuela)
Gandini, Alessandro (Portugal)
González, Gema (Venezuela)
Hidalgo, Benjamín (Venezuela)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira Olivares, Joaquín (Venezuela)
Manero, Octavio (México)
Manrique, Milton (Venezuela)
Quintero, Omar (Venezuela)
Prieto, Pedro (Colombia)
Rojas de Gáscue, Blanca (Venezuela)
Urbina de N., Caribay (Venezuela)
Vallés, Enrique (Argentina)
Vélez, Mariano (EE.UU.)

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Seung-Am Cho*, IVIC
Vice-presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV
Secretario: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Patrocinadores: FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela

Desde el año 2006, los números de la ***Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*** (***RLMM***) es editada y publicada directamente por la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, USB (Caracas, Venezuela), siendo 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 Abtracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abtracts, 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 Latioamericanas en Ciencias; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

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

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Tabla de Contenido

www.rlmm.org

CONTENIDO: Volumen 31, No. 2 (2011)

CONTENTS: Volume 31 Nr. 2 (2011)

Editorial RLMM 105

ARTÍCULO INVITADO:

RECUBRIMIENTOS METÁLICOS Y CERÁMICOS SOLUCIONAN EL PROBLEMA ECONÓMICO Y AMBIENTAL DE PAÍSES DESARROLLADOS Y EN DESARROLLO.

(*METALLIC AND CERAMIC COATINGS SOLVE ECONOMIC AND ENVIROMENTAL PROBLEMS OF DEVELOPE AND DEVELOPING COUNTRIES*)

J.A. Lira-Olivares, S.M. Gonzalez Rodulfo, J.C. De Abreu De Abreu (Venezuela) 106

ARTÍCULOS REGULARES:

INFLUÊNCIA DA FORÇA APLICADA NA SOLDAGEM POR FRICÇÃO COM PINO CONSUMÍVEL EM AÇOS.

(*INFLUENCE OF THE AXIAL FORCE APPLIED IN STEELS FRICTION HYDRO-PILLAR WELDED JOINTS*)

M. Chludzinski, F. Mattei, T.R. Strohaecker (Brasil) 122

EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ION CLORURO EN LA ESTRUCTURA DE ELECTRODEPOSITOS DE COBRE.

(*EFFECT OF THE CONCENTRATION OF CHLORIDE ION IN THE STRUCTURE OF ELECTRODEPOSITS OF COPPER*)

J.A. Aragón Maureira, J.A. Camus Arancibia (Chile) 128

ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA EN FUNCIÓN DE ALTAS TEMPERATURAS (300-750K) DE LOS SEMICONDUCTORES $CuInVI_2$ (S, Se, Te).

(*HIGH TEMPERATURE DEPENDENCE (300-750)k OF THE ENERGY GAP OF SEMICONDUCTORS COMPOUND CuInVi2 (S, Se, Te)*)

C. Power Medina, P. Grima Gallardo, M.A. Muñoz Pinto, I. Molina Molina (Venezuela) 134

SEM CHARACTERIZATION OF COMPLEX PRECIPITATES IN AN AS-CAST NB-V-TI MICROALLOYED STEEL.

(*CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB DE PRECIPITADOS COMPLEJOS PRESENTES EN UN PLANCHÓN DE ACERO MICROALEADO DE NB, V Y TI*)

G. Basanta, A.L. Rivas, A. Ruiz (Venezuela) 138

EFECTO DE LA PLATA SOBRE EL PROCESO DE SÍNTESIS POR FUSIÓN DE UN PIGMENTO DEL TIPO AZUL ULTRAMARINO.

(*EFFECT OF SILVER ON THE MELT SYNTHESIS PROCESS OF ULTRAMARINE BLUE-TYPE PIGMENTS*)

W. Castillo, L. González, S. Sánchez, F. Ocanto, C.F. Linares (Venezuela) 145

ESTUDIO VISCOELÁSTICO DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA COPOLIMERIZADA CON ÁCIDOS ORGÁNICOS PARA MEJORAR EL FACTOR DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO.

(*VISCOELASTIC STUDY OF POLYACRYLAMIDE AND ORGANIC ACIDS COPOLYMERS HYDROGELS IN ORDER TO IMPROVE THE OIL RECOVERY FACTOR*)

G. Bolívar, M. Mas, M. Ramírez, M. Tortolero, E. Cañizales (Venezuela) 150

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CoMo Y NiMo/CELESTE ULTRAMARINO Y SU USO EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO.

(*SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CoMo AND NiMo/PALE BLUE ULTRAMARINE AND THEIR USE ON THE HYDRODESULPHURATION REACTION OF THIOPHENE*)

Y. Leonardo, F. Ocanto, R. Álvarez, F. Ocanto, C.F. Linares (Venezuela) 161

ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES DE Ni Y V POR PARTE DE LIGNINAS PRECIPITADAS DEL LICOR NEGRO KRAFT.

(*THERMODYNAMIC EVALUATION OF THE Ni AND V ADSORPTION PROCESS BY PRECIPITATED LIGNINS FROM KRAFT BLACK LIQUOR*)

N.A. Pérez, L.A. Delgado, J.C. González (Venezuela) 168

MÉTODO PARA EL ANÁLISIS EXPRESO Y REPRESENTATIVO DE CATALIZADORES Y CONTAMINANTES METÁLICOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO.

(*METHOD FOR THE EXPRESS AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF METAL CATALYSTS AND CONTAMINANTS WITHIN CARBON-BASED NANOMATERIALS*)

M. Ramos, I. Pupo, C.A. Corcho, J.R. Estevez, L.F. Desdín (Cuba) 182

DESEMPEÑO MECÁNICO DEL COMPUESTO POLIETILENO ALUMINIO REFORZADO CON AGRO FIBRAS LARGAS DE FIQUE.

(*MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYETHYLENE ALUMINUM COMPOSITE REINFORCED WITH CONTINUOUS AGRO FIQUE FIBERS*)

M.A. Hidalgo Salazar, M.F. Muñoz Velez, K.J. Quintana Cuellar (Colombia) 187

DESPOLIMERIZACIÓN DE QUITOSANO CON PERYODATO DE POTASIO.

(*CHITOSAN DEPOLYMERISATION BY POTASSIUM PERIODATE*)

C. Lárez Velásquez, L. Zambrano Díaz (Venezuela) 195

Instrucciones para Autores 203

Información sobre la Revista 209

©2011 Universidad Simón Bolívar

EDITORIAL

El presente editorial de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*) corresponde al segundo número publicado del volumen 31, año 2011 (segundo semestre del año 2011), el cual estamos publicando por adelantado en el mes de Abril de 2011. En este número se presentan 11 artículos regulares de autores del ámbito iberoamericano en diversas áreas de Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Adicionalmente, este número también incluye un artículo invitado del Prof. Joaquín Lira Olivares, ex-editor en Jefe de la RLMM. Todos los artículos, como es costumbre de la *RLMM*, fueron sometidos a la consideración y arbitraje de tres expertos de al menos dos países iberoamericanos para su revisión y evaluación.

Gracias a la colaboración del Dr. Arnaldo T. Lorenzo, web master y asistente al editor en jefe, hemos reestructurado completamente nuestra página web para hacerla más atractiva al público científico y compatible con estándares internacionales. Entre las modificaciones/adiciones realizadas podemos destacar que contamos ahora con números de ISSN digital e impreso, abstracts o resúmenes gráficos, una sección de artículos en imprenta que se actualiza con cada artículo aceptado, así como muchas mejoras gráficas y de diseño.

Los invitamos a visitar el sitio web de la *RLMM* en:

http://www.rlmm.org/

en donde encontrarán acceso gratuito a todos los artículos publicados por nuestra revista en los últimos 10 años. Estamos trabajando en incluir en nuestro sistema online todos los artículos publicados por la RLMM desde que comenzó en 1981. Esperamos concluir este proceso antes de que culmine el 2011 para celebrar los 30 años de publicación continua de nuestra revista.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

©2011 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 105

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Invitado

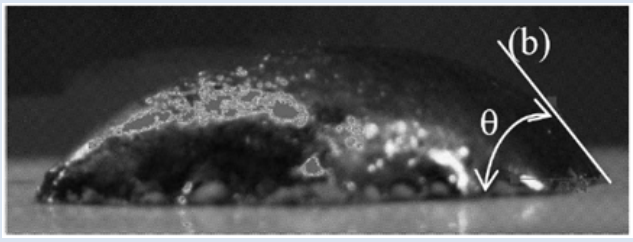
www.rlmm.org

RECUBRIMIENTOS METÁLICOS Y CERÁMICOS SOLUCIONAN EL PROBLEMA ECONÓMICO Y AMBIENTAL DE PAÍSES DESARROLLADOS Y EN DESARROLLO

Joaquín Lira-Olivares, Sara González Rodulfo, Jessica De Abreu De Abreu

Centro de Ingeniería de Superficies, CIS, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

** e-mail: jlira_olivares@hotmail.com*



RESUMEN

El Centro de Ingeniería de Superficies (CIS) fue concebido con la idea de realizar investigación en el área de materiales orientada a las aplicaciones industriales y también dedicados a la promoción de jóvenes talentos facilitándoles herramientas y enlaces para el logro de su capacitación especializada, ambas funciones con la finalidad última de contribuir al desarrollo del país. En este trabajo se presenta una revisión de una de las líneas de investigación desarrolladas en el CIS, los Recubrimientos.

Al diseñar un recubrimiento la atención se enfoca en dos características importantes: la resistencia del mismo a las condiciones operativas y su adherencia a la superficie en que será colocado. Demás está decir que otras características del mismo van a ser importantes, ya sea que estén relacionadas con el aspecto o con las propiedades físicas y químicas. Teniendo en cuenta distintas aplicaciones finales de los recubrimientos, el Centro ha incursionado en la implementación y desarrollo de varios tipos de recubrimientos y se presenta aquí un resumen, destacando los resultados obtenidos en cada uno de los casos. Entre los procesos de recubrimiento que se mencionarán se encuentran: recubrimientos agalvánicos, por plasma, sol-gel, pirolisis, por CVD y lecho fluidizado, termorrociado oxiacetilénico, asistido por láser y nitruración de superficies.

Palabras Claves: *Recubrimientos, Agalvánico, Pirolisis, Sol-gel, Láser, Adhesión*

METALLIC AND CERAMIC COATINGS SOLVE ECONOMIC AND ENVIRONMENTAL PROBLEMS OF DEVELOPED AND DEVELOPING COUNTRIES

ABSTRACT

The Center for Surface Engineering was conceived with the idea of conducting research in the area of materials aimed at industrial applications and also dedicated to the promotion of young talents by providing tools and links to the achievement of their specialized training, both functions with the ultimate aim of contributing to national development.

This paper presents a review of one of the research lines developed at the Center, Coatings. In designing a coating, attention focuses on two important characteristics: the resistance to the environment in which we are placing the piece, and adhesion of the coating to the substrate. Needless to say, other features will be important, whether they relate to the appearance or physical and chemical properties of the coating. Taking into account different end uses of the coating, the Center has been searched the implementation of various types of coatings, offering in this paper a summary of results, highlighting the achievements in each case. Among the coating processes to be mentioned are: electroless coatings, plasma, solgel, pyrolysis, and fluidized bed CVD, laser and acetylene thermal-spray and surface nitriding.

Keywords: *Coatings, electroless, pyrolysis, Sol-gel, Laser, Adhesion.*

Recibido: 16-06-2010 ; **Revisado:** 08-04-2011

Aceptado: 10-04-2011 ; **Publicado:** 13-04-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; 31 (2): 106-121

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la crisis económica a nivel mundial y en especial en los países que requieren importar maquinarias y equipos, algunos de los recubrimientos utilizados para proteger estructuras (pinturas y galvanizados) y piezas (metalizado, capas cerámicas y cermets) son empleados frecuentemente para reconstruir piezas desgastadas y así incrementar la vida útil de estructuras, maquinarias y partes, contribuyendo a mejorar la calidad de los productos, disminuir los tiempos de parada, la importación y la explotación minera así como el apilamiento de desechos.

Los recubrimientos incrementan la durabilidad de una pieza mejorando su resistencia térmica, a la corrosión y al desgaste, haciendo la pieza más durable y aun atractiva, al mejorar su apariencia física y ornamental. Más aún, los recubrimientos pueden mejorar el comportamiento de una pieza al aumentar características como la reflectividad de la luz o su absorbancia, la conductividad o haciéndolas capaces de ser aceptadas por el cuerpo humano, es decir, biocompatibles y aun mas, osteogénicos.

Escoger el material de recubrimiento, el proceso para recubrir y su grosor (Lira-Olivares [1]), es una de las decisiones más difíciles tanto para el fabricante como para los responsables del mantenimiento. Conceptos como calidad o durabilidad y consideraciones económicas son usualmente determinantes para esta escogencia. Tiempo de ejecución y complejidad tecnológica deben entonces ser considerados (Lira-Olivares [1]). Dependiendo de las características físicas, grosor y propiedades mecánicas del recubrimiento, los técnicos tienen que decidir el sistema de deposición que mejor se adapte a su línea de producción, con un mínimo de especialización de los operadores y de tiempo requerido para la aplicación, la inversión inicial y gastos de producción. En piezas importantes el precio puede no ser limitante, ya que sistemas complejos de recubrimiento y materiales costosos pueden ser justificados debido a la seguridad que estos brinden al comportamiento de la parte recubierta. Por ejemplo, implantes biomédicos, muelas de perforación de la industria petrolera y piezas de uso militar o espacial.

Las tecnologías para recubrimiento han incrementado en número, sofisticación y tipos de materiales utilizados como aporte, también la diversidad de aplicaciones se ha ido expandiendo. Así mismo, el conocimiento sobre caracterización de recubrimientos e insumos, sean estos alambres, polvos u otros, se ha hecho cada vez más sofisticado.

Los dos factores más importantes que se deben tener en cuenta en el comportamiento de un recubrimiento son las características de su superficie acabada y su adherencia al sustrato. La resistencia a la fatiga y la resistencia a los esfuerzos de corte parece ser importante en la durabilidad. En el caso de recubrimientos producidos por el rociado de partículas se ha demostrado que la decohesión es la fuente más importante de fallas (Grigorescu et al. [2]). La calidad del recubrimiento no solo depende de la química sino también de la morfología del material depositado, sea este a nivel atómico, molecular, gotas o partículas, que son influidas por el método de fabricación y los componentes. De aquí que los alambres, barras o partículas deben ser caracterizadas previamente para asegurar un buen recubrimiento cuando estos sean usados, incluyendo en esta caracterización, la composición química sobre todo si se utiliza en fluidos. La preparación de la superficie a ser recubierta, en especial su limpieza y acabado (rugosidad y porosidad), es también importante para la adhesión.

Cuando se habla del tipo de superficie se refiere a las características topológicas y químicas, una superficie rugosa o porosa tiende a presentar mayor área por unidad de superficie que una lisa y en las primeras el recubrimiento tiende a anclarse mejor mecánicamente que en una superficie lisa. Pero, igualmente si el sustrato y el recubrimiento son químicamente compatibles, entonces tenderá a adherirse, esta adhesión puede ser muy débil, (fisisorción), o un poco más fuerte, (quimisorción), cuando esta se hace más fuerte, tenemos un recubrimiento adherido, por ejemplo, por soldadura. Probablemente la adhesión más fuerte de un recubrimiento a un sustrato es aquella de un recubrimiento metálico a una superficie metálica. La soldadura no es otra cosa que una interdifusión del material de recubrimiento hacia el sustrato y viceversa, en algunos casos formando nuevas fases.

La adhesión como estudio, trae una secuela de experimentos aceptables por las normas internacionales para comprobar o para poder comparar si la adhesión del recubrimiento al sustrato es fuerte o es débil en relación a la de otro

©2011 Universidad Simón Bolívar

recubrimiento, o si las condiciones en que éste se realizó han sido aceptables (Grigorescu et al. [2]), de esta manera se puede realizar una evaluación del proceso y evaluar la factibilidad de su uso. Una superficie es algo muy complejo, puede estudiarse desde el punto de vista atómico teniendo que recurrir a experimentos sofisticados como la microscopía de campo iónico, o la microscopía de fuerza atómica, con las cuales puede verse como se crea una superficie o como se destruye la misma, a nivel atómico. Los primeros trabajos realizados por el autor fueron en este campo e indirectamente se pudo medir la influencia de los átomos internos del material sobre los átomos de la superficie. Esos primeros trabajos (Lira-Olivares y Washburn [3]) fueron un abreboca acerca de la complejidad del estudio de las superficies, más tarde dedicando nuestra atención a problemas más aplicados como son diferentes tipos de recubrimientos y métodos para recubrir por ejemplo: sol gel, mojado, CVD y lecho fluidizado, termorrociado oxiacetilénico, plasma, recubrimientos por HVOF y últimamente con recubrimientos asistidos por láser.

2. PROCESOS PARA RECUBRIR

Los procesos utilizados para recubrir, son determinantes de las características y la calidad del recubrimiento. Ellos limitan los materiales usados, el grosor, desempeño, durabilidad y hasta las formas de las piezas o estructuras usadas. Algunos procesos permiten cubrir únicamente superficies externas y cuando mucho interiores, otros pueden ser aplicados en cavidades intrincadas, u operan mejor en geometrías particulares. En función de la interacción recubrimiento-sustrato, los procesos de recubrimiento pueden clasificarse como se muestra en la Tabla 1.

2.1 Termorrociado Oxiacetilénico

Hoy día el termorrociado o proyección térmica es una de las técnicas de recubrimiento más versátiles y se han desarrollado muchos sistemas comerciales como termorrociado de polvos en llama, pistola de alambre con llama oxiacetilénica (también se utiliza con arco eléctrico), plasma transferido y no transferido, pistola de detonación y pistola de proyección por combustión de alta velocidad (HVOF).

Los recubrimientos por termorrociado tienen un grosor típico entre 0,1 y 10mm y consisten en partículas enlazadas con diferentes tamaños, formas y grados de fusión. A pesar de que el termorrociado es una técnica muy utilizada, se requiere de mejoramientos sustanciales en términos de energía y economía de materiales.

Tabla 1. Clasificación de los recubrimientos de acuerdo al proceso (Lira-Olivares [1]).

Naturaleza del Proceso	*Algunas Técnicas de Recubrimientos*
Químico	CVD, Sol-gel, Agalvánico, Biomimético
Reacción- Conversión	Reacciones de superficies como formación de capas de diamante sobre la superficie del sustrato
Físico	Termorrociado por Pirolisis, oxiacetilénico, HVOF, plasma y PVD
Electroquímico	Galvanizados
Difusivos	Soldaduras
Recubrimiento por mojado e inmersión	Pintura por sol-gel, inmersión en material líquido o fundido

2.1.1 Alambre

El rociado oxiacetilénico (u oxifuel) por alambre también conocido como rociado por alambre, es el método de termorrociado más antiguo y uno de los que requiere de menor inversión de capital. Originalmente, se empleaban sólo materiales con bajo punto de fusión como el zinc. El proceso consiste en una llama de oxígeno y acetileno acelerada por un soplete o pistola, con la cual se funde el material que será utilizado como recubrimiento que se encuentra en forma de alambre. Durante la operación, el alambre es expuesto a la llama mediante rolineras movidas por una turbina de aire ajustable o un motor eléctrico. La punta del alambre forma un cuello y se funde parcialmente en contacto con la llama y es atomizado en partículas por un chorro de aire envolvente o del mismo gas combustible, el cual además proyecta al recubrimiento sobre la pieza a recubrir. Las gotas se forman posiblemente por autodifusión como explican Chornick *et al.* [4]. Últimamente se han utilizado también barras en lugar de alambres como forma base del material de recubrimiento (Lira-Olivares [1]).

Las tasas de rociado para este proceso oscilan entre

©2011 Universidad Simón Bolívar

los 2,3 y los 55 kg/hr (5 a 120 lb/hr) y se ven limitadas por el punto de fusión del material de recubrimiento y por la elección del gas combustible. La pistola de termorrociado de alambre se utiliza comúnmente como una herramienta de uso manual para aplicaciones *in situ*, sin embargo, una pistola operada con un motor eléctrico se recomienda cuando la embocadura puede mantenerse fija, por ejemplo rotando la pieza en un torno y trasladando paralelamente la pistola. Es totalmente portátil y por ende muy apropiada para recubrir los exteriores de estructuras grandes.

Aluminio y zinc, entre otros metales son proyectados por el método de rociado oxiacetilénico por alambre para proteger de la corrosión a estructuras grandes expuestas a los elementos, tales como puentes y tanques de almacenamiento. También para la restauración de las dimensiones de componentes desgastados en máquinas, en los que se remueve la superficie dañada y se recubre hasta obtener un espesor superior al original para luego maquinarlo hasta conseguir las dimensiones deseadas utilizando para esto aleaciones compatibles con la aleación de la pieza original. Este proceso es una buena opción para rociado en general. Las capas pueden ser aplicadas rápidamente a bajo costo. Una amplia gama de recubrimientos pueden ser aplicados, incluyendo aceros austeníticos y martensíticos, aluminuros de níquel, aleaciones de níquel-cromo, bronce, monel, Babbitt, aluminio, zinc y molibdeno.

2.1.2 Polvos

El rociado oxiacetilénico de polvos extiende el rango de aplicaciones subsecuentes para incluir cerámicas, carburos, y recubrimientos duros fusionables como Ni-B-Si. El polvo es alimentado por gravedad desde un recipiente en el tope de la pistola hacia la llama, o empleando un gas presurizado (nitrógeno, oxígeno o aire), para alimentar el polvo desde un contenedor, hasta el cañón de la pistola siendo este arrastrado hasta la boquilla, en donde es fundido y proyectado por el gas caliente hacia una superficie preparada para ser recubierta. Recubrimientos de alta calidad y/o altas tasas de recubrimiento requieren de sistemas presurizados. Las temperaturas alcanzadas en la boquilla oscilan entre los 1500 ºC y los 2800 ºC, pero en el sustrato se puede mantener temperaturas inferiores a los 200 ºC con un enfriamiento por aire adecuado; por lo cual no se formaría una Zona Afectada por el Calor (HAZ, por sus siglas en inglés). Probablemente, las pistolas de polvo son más fáciles de poner en marcha y cambiar los recubrimientos que las pistolas de alambre, por ello se han vuelto muy populares en trabajos de mantenimiento de corto plazo en maquinarias, manufactura de partes originales, y en la aplicación de controles de seguridad en turbinas de gas.

A pesar de su extendido uso en la deposición de CERMETS con carburo de tugsteno (WC) y carburo de vanadio (VC) (Lira-Olivares *et al.* [5]), ambos carburos tienden a oxidarse en el proceso formando una capa que no les permite una adhesión íntima con la matriz metálica y los hace fácilmente removibles (decohesión) en un proceso de fricción o abrasión. Es por ello, que se ha incursionado en nuevas técnicas de recubrimiento para optimizar el aprovechamiento de dichos materiales, una de estas técnicas es recubrimiento agalvánico de los carburos.

2.2 Recubrimientos Agalvánicos

Para los recubrimientos agalvánicos no es necesario contar con una fuente de corriente ni conductividad de la superficie a recubrir. Este puede ser considerado un proceso autocatalítico en el cual se induce un intercambio de electrones a partir de una reducción química en la que se coloca un agente reductor y el depósito continúa catalizando la reacción de reducción para que el proceso de deposición se automantenga, estas características permiten una deposición relativamente gruesa (Bunshah [6]).

Es un proceso químico controlado, con algunas ventajas como: logro de depósitos bastante uniformes, poco porosos y más resistentes a la corrosión que los galvánicos, casi cualquier superficie puede ser recubierta, no se requiere de contactos eléctricos. La deposición agalvánica es simple y puede emplearse para obtener un recubrimiento uniforme de metal amorfo sobre un sustrato metálico o no metálico.

Para prevenir la reducción espontánea (descomposición) se utilizan otros agentes químicos, generalmente de origen orgánico y aditivos que proveen características adicionales a estos recubrimientos como son: estabilizadores, incremento del brillo y rebajadores de esfuerzos.

Los recubrimientos agalvánicos Ni–B del estudio realizado por Krishnaveni *et al.* [7] son amorfos en

©2011 Universidad Simón Bolívar

condiciones de laminado. Al realizarle el tratamiento en caliente (350 °C y 450 °C por 1h) se observa la transformación de la fase amorfa a cristalina del níquel y del boro-níquel (Ni_3B and Ni_2B). A altas temperaturas de recocido (450 °C) se evidenció el crecimiento de cristales de níquel y la conversión de fase de Ni_2B a una fase más estable Ni_3B.

Patrones de DRX de depósitos de Ni–B tratados en caliente a 600 °C por 1 h indican la ausencia de fase Ni_2B y predomina la fase níquel y Ni_3B en el recubrimiento. La microdureza de los recubrimientos agalvánicos Ni–B esta en el orden de 570 (HV100) (para recubrimientos laminados) y 908 (HV100) (para recubrimientos tratados en caliente a 450 °C por 1 h). El desgaste específico aumenta con el incremento de la carga de 20 N a 40 N y en toda carga aplicada, la tasa específica de desgaste y el coeficiente de fricción son menores para el tratamiento en caliente de depósitos agalvánicos Ni–B comparado con los obtenidos por laminado. El proceso de desgaste de los recubrimientos agalvánicos Ni–B son gobernados por un mecanismo de desgaste adhesivo. Por el tratamiento en caliente los recubrimientos incrementan su dureza aumentando la resistencia plástica del recubrimiento y disminuyendo el área real de contacto entre superficies (Krishnaveni *et al.* [7]).

Estudios realizados por Rabinowicz [8], consiguieron cambios morfológicos significativos en los depósitos de níquel agalvánicos, para los rangos de concentración de ácido maleico y thiurea estudiados. En altas concentraciones de thiourea, el P (% en peso) decrece a menos del 7 %. Una superficie de efecto suavizado fue observada con la adición de 180 y 300 mg/l de ácido maleico, y a alta concentración de este ácido aparece una superficie nodular. El comportamiento de deslizamiento de los depósitos de referencia Ni-P se desarrolla en dos pasos. Durante el paso I, el depósito sufre un leve desgaste abrasivo mientras que durante el paso II, el desgaste es severo y se caracteriza por el desprendimiento de partículas. También en el codepósito, la fricción y el desgaste desarrollados en el paso I fueron reconocidos como representativos de la durabilidad de la superficie de los depósitos. En el caso de rodamiento-deslizamiento, se presentan dos estados tribológicos (Cheong *et al.* [9], Straffelini *et al*. [10]).

En el CIS esta técnica se utilizó para lograr el incremento de la resistencia al desgaste de superficies metálicas, usando materiales compuestos con una matriz metálica, asegurando que este recubrimiento se adhiriera a la pieza a ser recubierta y partículas duras de carburo de Tungsteno (WC), carburo de titanio (TiC), carburo de vanadio (VC) y diamante controlaran el proceso de desgaste, en especial, por fricción y abrasión, adhiriéndose mejor a la matriz metálica y evitando su remoción.

El objetivo de esta línea de estudio en recubrimientos agalvánicos era poder utilizar WC y en lo posible VC en cermets con matriz de Ni-B-Si. Un especial interés en VC era su existencia en las cenizas del petróleo venezolano, ya que al aumentar su uso se valorizaría el producto principal del país.

Este proceso se realizó depositando el recubrimiento de Ni-B sobre los carburos en baños ácidos y alcalinos. Para observar cambios estructurales se calentaron los polvos compuestos en una atmósfera de argón durante 5 min a diferentes temperaturas. El sinterizado se realizó en el rango de temperaturas de 1035 °C - 1100 °C en el cual, se mejoraron las características en la densidad del compuesto metal-carburo. La mojabilidad de la aleación Ni-B dependió del carburo con que se realizó el recubrimiento, en el caso del VC la segregación de la matriz ocurrió a los 1035 °C y con el WC a los 1150 °C.

Estos resultados proporcionaron una base para establecer la posibilidad de recubrir agalvánicamente con la aleación Ni-B los polvos de carburos metálicos en medios tanto ácidos (mayor deposición) como alcalinos (mayor adhesión). Este serviría como un precursor del proceso de sinterización en fase líquida. Sin embargo, se requiere realizar más investigación con la finalidad de dilucidar con certeza la influencia del tamaño y las propiedades químicas de los carburos en la transformación estructural al calentar el sistema metal- carburo (Vélez *et al.* [11]).

2.3 Termorociado por Plasma

El Arco-plasma con polvos puede ser considerado el sistema más sofisticado y versátil de los métodos de termorrociado. El equipo de plasma comercial puede alcanzar temperaturas en la pistola tan altas como 11000 °C, las cuáles son muy por encima del punto de fusión e incluso evaporación de cualquiera de los materiales conocidos. Sin embargo, solo una zona muy pequeña de la llama llega a esa temperatura, y

©2011 Universidad Simón Bolívar

la descomposición de materiales durante el rociado es minimizada por la alta velocidad del gas producido por el plasma, que resulta en tiempos de residencia muy cortos en la zona de alta temperatura. Como el gas plasmogénico es usualmente inerte (argón o nitrógeno) o es un gas reductor (hidrógeno), el proceso de plasma también provee una atmósfera controlada para la fusión y transporte del material de recubrimiento, minimizando así la oxidación, y la velocidad relativamente alta con que se proyectan las partículas produciendo recubrimientos de alta densidad debido a la energía cinética del impacto (Lira-Olivares [12]).

En la pistola de plasma, la temperatura es elevada por el gas plasmogénico a través de un arco eléctrico. El arco puede ser formado dentro de la misma pistola y se le llama plasma no transferido o entre la pistola y la pieza y se llama plasma transferido. El arco eléctrico descompone el gas en átomos si este es molecular e ioniza dichos átomos por bombardeo electrónico. La energía emitida al volver el gas a su estado de estabilidad produce las altas temperaturas al emitir fotones en frecuencias térmica y luminosa. Usualmente se utiliza un cátodo de tungsteno debido a su alto punto de fusión y en las pistolas de plasma no transferido un ánodo de cobre (a veces recubierto con una fina lámina de tungsteno) enfriado por agua para resistir las altas temperaturas. En las pistolas de plasma transferido sólo se requiere del cátodo ya que el ánodo es la pieza a ser recubierta. El material para recubrimiento es transportado por gas e inyectado directamente en el plasma para evitar la erosión de los electrodos debido a las altas velocidades, y allí es fundido y arrastrado a alta velocidad hacia la pieza. En la práctica el argón es usado como gas plasmogénico primario y pequeñas porciones de un gas secundario como el hidrógeno y el helio son mezclados con este incrementando el voltaje de operación y la energía térmica, dado que la recombinación de estos gases moleculares biatómicos, es altamente exotérmica (Lira-Olivares [12]).

Actualmente la tecnología con plasma incorpora sistemas totalmente automatizados para el manejo de la pieza y de la pistola lo cual permite aislar acústicamente el equipo que generalmente es muy ruidoso, requiriendo protección acústica de los operadores.

Los equipos de plasma y la necesidad de manipularlos robóticamente o en forma automática y aún más de aislarlos desde el punto de vista sonoro, incrementan su costo haciéndolos poco accesibles como equipos populares pero en aplicaciones médicas, como implantes, o energéticas, como turbinas para la generación de calor o para la aviación, estos equipos han resultado de gran utilidad.

Mutoh y sus colegas [13] realizaron recubrimientos con plasma para proteger álabes de turbina contra la corrosión atmosférica a altas temperaturas. Utilizaron dos ciclos térmicos en aire con diferentes tiempos uno corto de 10 min y otro largo de 23 h para investigar el daño causado por el ciclado térmico y la protección ejercida por la barrera que ofrece el recubrimiento rociado por plasma. Se observaron grietas superficiales en la superficie durante el ciclado térmico al ser este observado con el MEB. El comportamiento de las grietas superficiales está dominado por el ciclado térmico mientras que el tiempo a altas temperaturas no parecía influir sobre el agrietado. La observación en MEB y DRX estableció que una fina capa de alúmina preservaba la difusión de elementos metálicos a partir de Co, Ni, Cr, Al e Y bajo esta capa, formándose una interfase entre Co, Ni; Cr; Al e Y y la capa superior del recubrimiento. No se observaron grietas de laminación. La conducción térmica incremento al aumentar el número de ciclos, lo cual indico degradación de la función de barrera térmica del material. De las medida de porosidad se obtuvo que el incremento de la conductividad térmica era mayor debido a un incremento de la porosidad, es decir, los poros se llenaban con material sólido no identificado (Mutoh *et al.* [13]).

No se detectaron elementos en la capa exterior. No se encontró cambio de conductividad cuando se hizo el ciclado térmico en vacío, lo cual hace pensar que los elementos que obstruyen los poros son óxidos. Entonces la difusión superficial entre las partículas parece controlar la disminución de porosidad a altas temperaturas.

2.4 Recubrimientos asistidos por Láser

Al final de los años 80 incrementó el interés en realizar recubrimientos con una menor preparación de la pieza, es decir, que la deposición del material de recubrimiento se hiciera sobre una superficie no necesariamente decapada química y mecánicamente,

©2011 Universidad Simón Bolívar

evitando un paso en la preparación de la superficie y por ende aumentando la eficiencia del proceso de recubrimiento. Igualmente surgió el interés de recubrir cerámicas con metales lo cual requería innovar en la preparación de la superficie cerámica para mejorar el anclaje del metal sobre ella, por ello se intentó un pre-barrido con láser de la misma logrando unos atractivos resultados. Sin embargo, al mejorar la adhesión de metales sobre cerámicas, barriéndolas previamente con láser, se suscitaron al menos tres explicaciones del fenómeno de adhesión del metal sobre la cerámica: primero, destaca la aseveración que el láser vaporiza los contaminantes de la superficie dejándola limpia para la adhesión del metal, segundo que el láser erosiona aumentando la rugosidad de la superficie lo cual mejora el anclaje mecánico sobre ella, y tercero, que la superficie es "activada" eléctricamente formando dipolos que permiten una mejor fisisorción de las partículas metálicas. Motivados por esta diatriba se propuso realizar estudios de la deposición de metales sobre cerámica en un ambiente controlado tratando de dilucidar cuál de estas posibles explicaciones es la más plausible (Hsien y Shin [15]).

Se diseñó y construyó una cámara de experimentación que permitió ejecutar diferentes mediciones del ángulo de contacto para realizar estudios de adhesión y tratamientos superficiales con láser. En particular se empleó radiación de láser pulsado de CO_2 de 7 Joule, 0,05-50 μs y 0,25-11 El experimento se realizó en una atmósfera de vacío de 10^{-6} mbar con el fin de minimizar los factores ambientales que pudiesen afectar las condiciones superficiales tanto iníciales como finales del substrato, producto de la recontaminación por condensación de vapores.

El substrato cerámico Al_2O_3 fue previamente tratado con un láser de CO_2 y sobre el mismo se depositó una aleación de Estaño-Plomo fundido empleando el método de la gota en reposo en alto vacío. Estas mediciones experimentales se realizaron con el fin de conocer el comportamiento físico-químico de la mojabilidad del sistema metal-cerámica (Sn/Pb-Al_2O_3). Se realizó una caracterización físico-química, mecánica y microestructural de los substratos antes y después de la irradiación con el láser de alta potencia. La adhesión del sistema Sn/Pb-Al_2O_3 fue determinada con el método de la gota sésil (Rabinowicz [8]) que consiste en la solidificación de una gota de 63% Sn 37% Pb (material de aporte de soldadura), que impacta sobre un substrato plano y estacionario de alúmina con el fin de obtener información concerniente al ángulo de contacto aparente (macroscópico). La irradiación de las muestras se llevó a cabo dentro de la cámara de experimentación a temperatura ambiente, el substrato de alúmina fue sometido a irradiaciones de láser pulsado de CO_2 con excitación transversal (TEA), una frecuencia de operación de 10 Hz y tiempo de exposición variable.

La primera experiencia con tiempos de exposición de 1 min, no aportó mejoras a la adhesión. Por lo tanto, se ensayó a tiempos mayores de 2, 3 y 4 min. Obteniéndose de este modo un ángulo de contacto θ menor que 90° (Ver Figura 1). Según la literatura consultada estos valores de ángulo de contacto deben traer como consecuencia una mejora en la energía de adhesión (Guerrero *et al.* [16]) La intervención del láser promueve un aumento en la mojabilidad de un 60% aproximadamente con respecto a la muestra sin irradiar en el sistema bajo estudio. Sin embargo, no se logró un fuerte enlace entre el substrato y la gota fundida de Sn/Pb. La interacción de la radiación del láser de CO_2 con la superficie de la cerámica Al_2O_3 produjo cambios significativos en las características de la mojabilidad del material. Pasando de ser un sistema no mojable a uno parcialmente mojable, y el mecanismo predominante de enlace del sistema estudiado fue del tipo mecánico (micro rugosidad) favorable para el anclaje mecánico de la gota, es decir se produjeron microrugosidades permitiendo un mejor anclaje mecánico del metal sobre la cerámica.

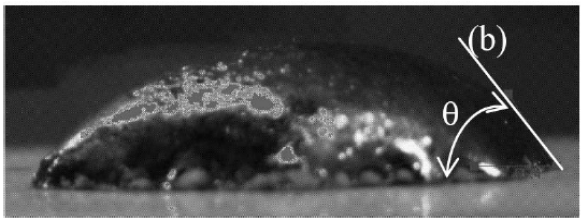


Figura 1. Sistema Sn/Pb- Al_2O_3 luego de ser irradiado con un tiempo de exposición de 4min. Formando un ángulo θ de 92 y 56° respectivamente.

Los resultados obtenidos, al menos para estos materiales, indican que la formación de microporosidades es el mecanismo más importante para promover un mejor anclaje sin que se pueda asegurar que los otros dos mecanismos puedan estar

©2011 Universidad Simón Bolívar

actuando paralelamente (Guerrero *et al.* [16]).

Suutala *et al.* [17] estudiaron la resistencia al desgaste y a la corrosión de superficies recubiertas modificadas in situ y con un post-tratamiento por láseres de alta potencia tipo Nd: YAG y láseres de diodo. El propósito de este estudio era crear una base de información y conocimiento sobre la fusión simultanea de monocapas termorrociadas por plasma y HVOF para producir enlace metálico, alta resistencia al desgaste y a la corrosión en acero. Su propósito principal fue estimar los parámetros del proceso que permitieran el termorrociado asistido por láser. Las microestructuras y perfiles de dureza de los recubrimientos preparados por termorrociado asistido por láser son presentados en ese artículo.

2.5 Proyección de Sol-gel: Recubrimientos con partículas cerámicas nanométricas por termorrociado

Los recubrimientos por vía húmeda siguen siendo atractivos porque no afectan térmicamente la superficie del material, generalmente son de fácil aplicación y recubren la superficie siguiendo sus contornos, sin importar lo complicado de éstos, logrando así una mejor protección de superficies complejas. Entre estos recubrimientos se encuentran aquellos producidos por sol-gel que permiten colocar finas capas cerámicas sobre metales y otros materiales.

Un sol es una dispersión coloidal de partículas en un medio, usualmente acuoso. El proceso de sol-gel puede realizarse por inmersión o centrifugado y se ha constituido como una tecnología de recubrimiento emergente. Esta consiste en la aplicación de un sol a un substrato, sobre el cual ocurre entonces la agregación, gelación y finalmente el secado para formar el gel. Típicamente, la técnica es utilizada para la producción de películas de óxidos cerámicos; en ese caso el gel es calentado por encima de los 150°C para asentar la cerámica. Esta técnica es considerada de alto potencial no sólo como un medio de producción de capas de porosidad controlada sino también para la producción de esferas de tamaño controlado (Giampaolo *et al.* [18]).

Mulita, alúmina, zirconia y otros recubrimientos cerámicos han sido aplicados satisfactoriamente por la técnica de sol-gel con la finalidad principal (Ogihara y Wada [19]) de evitar la corrosión y como aislantes térmicos.

Impulsados en la búsqueda de un método que pudiera producir una aplicación más rápida de capas de ZrO_2 utilizando sol-gel, se dirigió la búsqueda hacia un precursor adecuado, es decir, un sol que pudiera ser utilizado dentro de una pistola de termorrociado produciendo capas homogéneas y estables de zirconia sobre una superficie de acero inoxidable.

Se obtuvieron recubrimientos monolíticos y gruesos (más de 5µm) de ZrO_2, rociando una suspensión nanométrica derivada del sol-gel sobre un substrato de acero inoxidable. La deposición cerámica se llevó a cabo rociando el sol con una pistola a llama de termorociado comercial. Este nuevo proceso es comparado con la técnica más tradicional, como es la de rociado del sol a temperatura ambiente seguido de un tratamiento térmico a temperaturas entre 500 y 900 °C. Los recubrimientos realizados por vía húmeda, se densificaron apropiadamente a bajas temperaturas, pero a altas temperaturas, la capa se contrajo y presentó grietas al solidificarse. El proceso termorrociado, produjo capas homogéneas, sin grietas, con buena adhesión y baja porosidad.

Varios artículos [19-26] sobre la síntesis de ZrO_2 vía sol–gel, presentan el amplio rango de características de materiales que se pueden obtener por este método. Entre ellos los recubrimientos de zirconia estabilizada y no estabilizada, sobre acero inoxidable, producidas por sol-gel, usando vía húmeda, inmersión o spinning. Estos autores investigaron las mejoras producidas en resistencia a la corrosión y oxidación.

Usando diferentes precursores, Izumi *et al*. [24] produjeron recubrimientos de zirconia pura. Soluciones inestables, obtenidas a partir de alcóxidos, tendieron a producir capas discontinuas, mientras soles de tetraoxilatos de zirconio y de acetilacetonato de zirconio, eran más estables, transparentes y continuos.

Películas aisladas de ZrO_2 fueron producidas por Vesteghem *et al.* [26] a partir de una suspensión coloidal de oxiacetato de zirconia. No se observó agregados o coalescencia de partículas por un período de tres años. Se obtuvo ZrO_2 monoclínica con tamaños de partículas de 24 nm y nanocristales de 11 nm. Las películas sin soporte (aisladas) sometidas a un tratamiento térmico mostraron densificación. Debido a la estabilidad del sol, así como la cristalización y sinterización de las películas de ZrO_2, el método de preparación del sol

©2011 Universidad Simón Bolívar

fue escogido para el proceso de recubrimiento para aceros inoxidables por termorrociado.

Emulando a Vesteghem y su grupo [26], se procedió a preparar el sol. Se obtuvo una solución de acetato mezclando con n-propóxido de Zr con ácido acético en una proporción molar de 1:4. Se agregó un exceso para asegurar una reacción completa. La mezcla se almacenó a 600 °C por 24 h. Se obtuvo un precipitado blanco, fino de oxiacetato de zirconio, el cual se filtró y lavó con l-propanol y luego se secó. El polvo de oxiacetato de zirconio se diluyó en agua y se sometió a un tratamiento hidrotermal en una autoclave a 260 ° C y una presión de 45 bares por 30 min.

Los sustratos de acero inoxidable, AISI 316L (DIN 1.4404) usados para el proceso de recubrimiento fueron discos de 16 mm de diámetro o láminas de 20x15x1 mm. Los sustratos se prepararon en cuatro formas diferentes para determinar los efectos de la capa pasivante sobre la resistencia a la oxidación/corrosión y sobre la adhesión del recubrimiento.

Para el proceso de rociado por vía húmeda se utilizó una pistola comercial de rociado (el mismo tipo utilizado para pintura y esmaltado). Se trabajó con un chorro fino con aire seco comprimido a una presión de 5-6 bar y una distancia de rociado de 10 cm. Los sustratos preparados fueron recubiertos rociándolos con una capa fina sobre ambos lados de la muestra. Las muestras fueron secadas a 100 °C por alrededor de 15 min. Para la obtención de recubrimientos más gruesos, los procesos de rociado y secado fueron repetidos cuatro veces. Se densificó el recubrimiento calentándolo a una velocidad de 10 °C/min hasta alcanzar los 500 °C a la atmósfera y luego se sinterizó en atmósferas de argón a diferentes temperaturas entre los 600 y 900 °C durante 3h.

El termorrociado se llevó a cabo inyectando el sol de ZrO_2 dentro de una llama oxiacetilénica usando una pistola convencional de termorrociado de polvo (Terodyn 2000). Las muestras fueron recubiertas a una distancia de rociado de 15 cm desde el cañón de la pistola, orientando la llama a 90 grados de la superficie. Después de precalentar la superficie hasta 200 °C, la solución fue inyectada utilizando el control de encendido y apagado. La temperatura de la llama se mantuvo por encima de los 1200 °C, así que se previno el sobrecalentamiento del sustrato enfriándolo con aire comprimido a 3 bar de presión. La temperatura más alta de deposición que se obtuvo en el sustrato fue de 650 °C.

Para el análisis de las superficies de las muestras con microscopía electrónica de barrido estas fueron observadas tal como quedaron después del recubrimiento. Para ver las secciones transversales las muestras fueron montadas en epoxy y cortadas con una sierra de diamante, fueron devastadas y pulidas especularmente y luego cubiertas con carbón para darle conductividad eléctrica a la parte cerámica. Para la observación de la intercara recubrimiento-sustrato, se utilizó en algunos casos un ataque químico.

La resistencia a la corrosión de muestras recubiertas y no recubiertas se realizó en una solución de 20% de ácido sulfúrico. Las muestras fueron sumergidas en la solución a 80 °C por 15, 30, 60 y 90 min. y se registró la pérdida de peso. Muestras recubiertas y no recubiertas fueron oxidadas a 800 °C hasta 15 h.

Se obtuvieron recubrimientos de zirconia conformado por fases estables, por lo tanto utilizables como barreras protectoras contra la corrosión oxidación y el calor, utilizando el método de rociado por vía húmeda del sol a temperatura ambiente y termorrociado del sol utilizando suspensiones coloidales de ZrO_2.

Para aplicaciones que envuelven temperaturas por debajo de 1170 °C, los recubrimientos monoclínicos pueden trabajar apropiadamente.

Partículas nanométricas derivadas del sol-gel en lugar de polvos micrométricos obtenibles comercialmente se pueden depositar por termorrociado. De esta manera se puede prescindir de los dopantes que disminuyen la resistencia a la corrosión de ZrO_2 y evitar la formación de fases fuera de equilibrio como las producidas por la deposición por plasma.

Optimizando los parámetros de deposición, y con pequeñas adaptaciones a la pistola de termorrociado, se podrían hacer depósitos gruesos y densos de zirconia y otras cerámicas nanométricas, los cuales proveen buena protección contra la oxidación, la corrosión y el ataque térmico.

La síntesis y caracterización de polvos metálicos de tamaño nanométrico ha atraído la atención de la comunidad de materiales debido a sus propiedades prominentes.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Los sistemas de óxido nano-binarios contienen Ag, Nd, Cu y SiO_2, controlando el tamaño y sus propiedades éstos tienen aplicaciones en dispositivos ópticos miniaturizados, catalizadores, superconductores cerámicas avanzadas de alta temperatura y óptica integrada. Particularmente los polvos de óxido de plata nanométrico muestran buenas propiedades catalíticas en varias reacciones incluyendo la síntesis de Cu y acoplamiento oxidativo de metano, mientras la capa fina de óxidos de Al son de interés por muchos propósitos, tales como óptica antireflectante, revestimiento, gas aislante y recubrimientos protectores (Vesteghem *et al.* [26]).

Recientemente los nanocompuestos y nanocristales que contienen vidrios han atraído un gran interés debido a sus propiedades macroscópicas tales como alta resistencia mecánica, estabilidad química y resistencia térmica.

Los materiales que contienen agrupaciones nanométricas de metal tienen tradicionalmente que ser preparados por una variedad de métodos físicos y químicos. Entre los diversos métodos, el de sol-gel ha sido el más ampliamente usado para la preparación de óxidos inorgánicos, debido a su versatilidad y bajo costo. Por otra parte, este método permite la incorporación de diferentes especies tales como átomos, moléculas o partículas ultrafinas en vidrio seco. Esas especies son añadidas en la solución precursora produciendo propiedades características en vidrios sólidos. Los cristales metálicos incrustados en la matriz transparente de vidrio producen una coloración especial debido a la presencia de características de la banda absorción que puede ser utilizada en optoelectrónica para el desarrollo de la fase de plata en el vidrio de silicato (Vesteghem *et al.* [26]).

2.6 Recubrimientos por Pirolisis

La pirolisis puede considerarse un proceso de recubrimiento por vía húmeda. El rociado por pirolisis es una poderosa técnica para sintetizar una amplia variedad de polvos cerámicos de alta pureza y químicamente homogéneos. Este método permite la producción de una forma simple y continua de grandes cantidades de polvos de óxidos con un tamaño de partículas homogéneo y nanocristales de alrededor de 100 nm (Fossdal [27]).

Se han obtenido recubrimientos de zirconia mediante el proceso de rociado por pirolisis, utilizando un precursor de la solución de n-propóxido de zirconia en l-propanol (Ruiz *et al.* [28]).

La investigación fue llevada a cabo teniendo en cuenta: gas de transporte (aire, He, N y Ar), temperatura (450 y 600°C), tiempo (1 y 2 h) y composición de substratos (vidrios de borosilicatos, alúmina, aceros inoxidables y aceros al carbono) para el diseño de las muestras y condiciones de recubrimiento.

Los parámetros de deposición más importantes fueron el peso atómico y molecular del gas de transporte así como la temperatura de pirolisis. Se obtuvieron películas delgadas, con densidad y nanoestructura homogénea de ZrO_2 cúbico utilizando He y N, como gases de transporte a unos 600 °C sobre substratos cerámicos.

El equipo utilizado para la deposición de ZrO_2 por rociado por pirolisis es mostrado esquemáticamente en la Figura 2. Este estuvo compuesto por un contenedor de atomización y una cámara de pirolisis.

El contenedor de atomización fue empleado para producir un aerosol fino a partir de una solución de 50% n-propóxido de zirconio en l-propanol por un efecto ultrasónico. El aerosol fue transportado a la cámara de pirolisis por gases de flujo laminar (8/ min.), cuatro gases de transporte (aire, Ar, He y N) fueron utilizados para la elaboración de recubrimientos sobre los substratos de vidrio, el nitrógeno fue escogido para los sustratos de alúmina y acero.

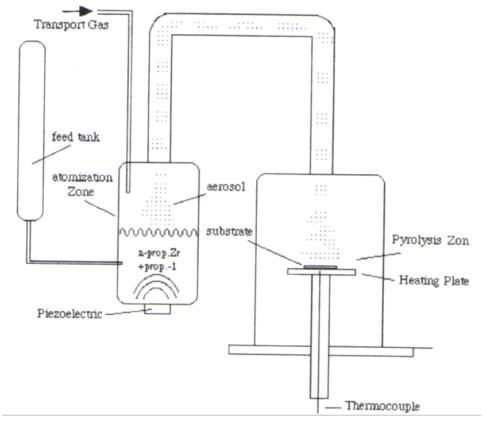


Figura 2. Equipo de recubrimiento de rociado por pirolisis.

Durante la preparación de los sustratos las muestras de acero carbonado (SAE 1020), acero inoxidable

(316L), y discos de alúmina sinterizada fueron pulidas y luego limpiadas ultrasónicamente en acetona. Los discos de vidrio de borosilicatos fueron limpiados en una solución sulfocrómica a 60 °C por 3 h., luego enjuagadas en agua y limpiadas ultrasónicamente en acetona. La solución sulfocrómica fue preparada disolviendo 150 gr de $K_2Cr_2O_7$ en 150 ml de H_2O, y luego revestida en H_2SO_4 hasta obtener 1 L de solución. El substrato fue colocado en la cámara de pirolisis sobre una placa de calentamiento a una temperatura de 450 o 600 °C.

La morfología del recubrimiento fue observada por un microscopio electrónico de barrido (SEM). El análisis de los elementos fue llevado a cabo por Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) sin la ventana de Be, con la finalidad de detectar elementos más livianos. Fueron indentificadas las fases de ZrO por un análisis de difracción de rayos X (DRX). El tamaño del cristal se estimó sobre las medidas del ancho de la base del pico (a partir de los patrones de difracción) (Smith [29]), usando el pico (111) de la fase cúbica. El incremento de masa se calculó mediante las diferencias del peso de los substratos antes y después del depósito del recubrimiento. El grosor del recubrimiento sobre los sustratos de vidrio fue estimado por medidas de interferometría por el método descrito por Morosanu, utilizando la ecuación (1):

$$e = \frac{N\lambda_1\lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)\left(\eta^2 - \eta_0^2 \sin^2\theta\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad (1)$$

Donde λ_1 y λ_2 son dos longitudes de onda correspondientes a las dos intereferencias de valores máximo y mínimo, N es el número de interferencias o líneas de interferencia entre los valores máximos y mínimos seleccionados, η y η_0 son los índices de refracción del ZrO_2 y el substrato respectivamente, y θ es el ángulo de incidencia.

Los resultados indican que la naturaleza del gas de transporte es el parámetro más importante y hay una clara relación entre el peso atómico y molecular y las características del recubrimiento.

Se obtuvo un recubrimiento más grueso y de mayor peso con He y N_2, lo que sugiere que los gases de transporte más ligeros, llevaban sólo pequeñas gotas de aerosol, lo que incrementó la tasa de deposición pirolítica del precursor de alcóxido de zirconio y por ende la tasa de crecimiento del recubrimiento. El aerosol se descompuso cerca de la superficie del sustrato y una reacción heterogénea permitió la deposición de las capas de ZrO_2. En estos casos se confirmó la presencia de ZrO_2 en el espectro EDS. El grosor de los recubrimientos tal como se esperaba se incrementan con el aumento de la temperatura y el paso del tiempo, sin embargo, se observó una separación de las capas luego de cortar las piezas recubiertas en una atmósfera de nitrógeno por 2 h. a 600 °C.

Para la obtención de recubrimientos usando aire como gas de transporte, el pico de Zr no fue detectado por el análisis de EDS, pero se pudo registrar un bajo incremento de la masa. Este comportamiento fue atribuido a la reacción de hidrólisis del alcóxido de Zr mezclado con aire, lejos de la superficie del sustrato.

El color gris de la muestra recubierta sugiere que se formaron algunos productos carbonáceos provenientes de la pirolisis del solvente, afirmación apoyada por el incremento de la masa. En la atmósfera de argón los recubrimientos de zirconia no se formaron a 450 °C probablemente porque la reacción pirolítica de gotas grandes de aerosoles no tuvo lugar a bajas temperaturas.

A altas temperaturas (600 °C), el sustrato de vidrio mostró una coloración gris y pequeños picos de Zr fueron detectados por el EDS. Estos resultados sugieren que la reacción de pirolisis ocurrió lentamente, debido a que los gases de transporte de alto peso atómico llevan gotas grandes de aerosol, depositando recubrimientos muy delgados de zirconia con residuos carbonáceos. Capas continuas, transparentes a la luz visible y compuestas por partículas nanométricas se obtuvieron con He y N sobre el sustrato de vidrio. En la Figura 3(a) se muestra que los recubrimientos depositados con He tienen una nanoestrutura densa y uniforme con partículas de tamaño entre los 30 y 50 nm; de acuerdo a los resultados del DRX (cristalitos de 36 nm) estas partículas eran cristales simples. Las micrografías (Figs. 3(b) y 3(c)) de los recubrimientos depositados en una atmósfera de N, dan evidencia de la influencia de la temperatura. A 450 °C se obtuvieron recubrimientos conformados por agregados policristalinos de alrededor de 50-150 nm.; a temperaturas elevadas (600 °C) se logró una nanoestructura más densa y homogénea. Al comparar los resultados mostrados en las Figuras 3(a) y 3(b) se concluyó que el nitrógeno, siendo más

©2011 Universidad Simón Bolívar

pesado que el Helio, produce recubrimientos con una mayor distribución de tamaño de partículas, sin embargo, la nanoestructura obtenida estuvo lo suficientemente buena y considerando los costos del gas de transporte, el nitrógeno fue seleccionado para continuar los experimentos sobre los sustratos de alúmina y acero.

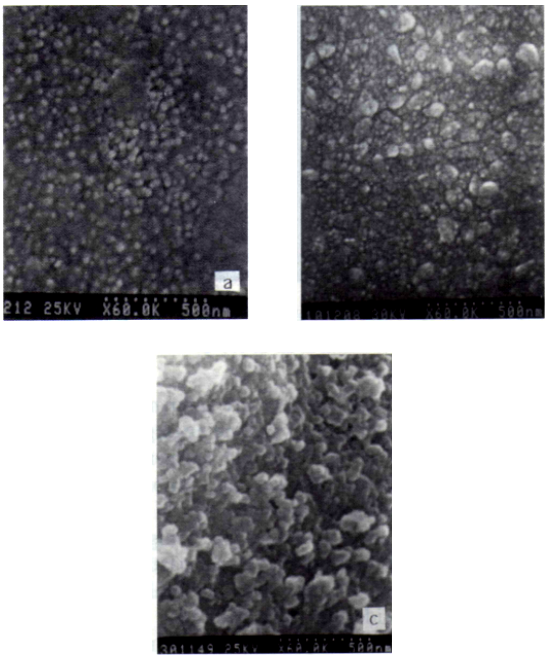


Figura 3. Micrografía de recubrimientos de ZrO_2 sobre sustratos de vidrio. Condiciones de deposición (1 h): (a) He, 600 °C; (b) N_2, 600 °C; (c) N_2, 450 °C.

Sobre los sustratos de alúmina se obtuvo unas tasas de deposición sustancialmente más altas que en los sustratos de vidrio, bajo las mismas condiciones de deposición. Se observó en el análisis de SEM que a 450 °C una película gris uniforme cubrió los granos de alúmina (Figura 4(a)). Un incremento mayor en masa se obtuvo a 600 °C durante 2 h., sin embargo, los recubrimientos tuvieron una coloración gris, lo que indica la presencia de residuos de carbón en las mismas.

Este recubrimiento fue también detectado por el DRX, pero resultó imposible distinguir entre la fase cúbica y la tetragonal, debido a la amplitud de los picos.

Luego de calentar la muestra en aire, a 600 °C por 24 h, se registró una ligera reducción en la masa y el sustrato de alúmina recuperó su color blanco original. El tratamiento térmico indujo la transformación de fase monoclínica estable y se observaron grietas en el recubrimiento de ZrO_2 en los bordes de grano de la alúmina (Figura 4(b)). Los recubrimientos de zirconia por rociado por pirolisis también se obtuvieron sobre sustratos metálicos, sin embargo, estos presentaron menos características satisfactorias que los recubrimientos sobre cerámica. Sobre el acero inoxidable a 450 °C se observaron picos de difracción pequeños y esparcidos, asignables a la fase cúbica o tetragonal. El gran incremento en masa registrado, particularmente a altas temperaturas sobre el acero carbonado, se debió principalmente a la oxidación del sustrato, atribuido a O_2 residual presente en la cámara de reacción. La característica globular del óxido de hierro se observó sobre el sustrato de acero carbonado recubierto a 600 °C por 2 h. (Figura 5(a)). El análisis de SEM a bajo aumento mostró la espalación para los sustratos de acero inoxidable recubiertos bajo las mismas condiciones (Figura 5(b)).

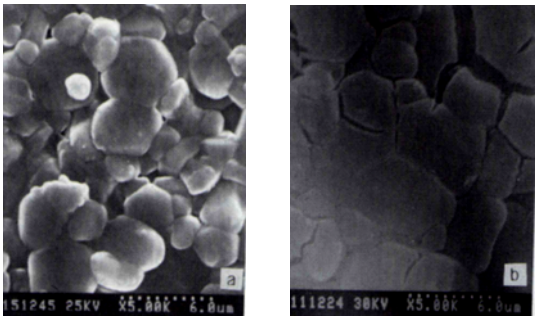


Figura 4. Micrografías de las superficies de recubrimientos de ZrO_2 sobre sustratos de alúmina. Condiciones de deposición (N2): (a) 1 h, 450 °C, (b) 2 h, 600 °C y tratamiento térmico en aire a 600 °C.

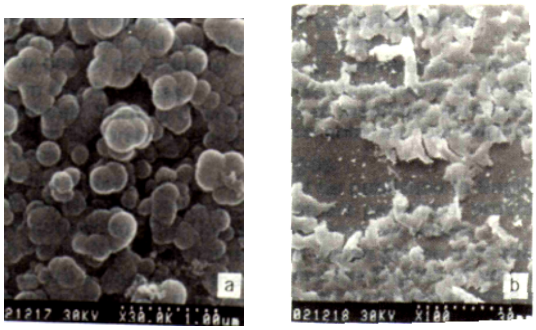


Figura 5. Micrografías de las superficies de recubrimiento de ZrO_2 sobre sustratos de acero. Condiciones de deposición (N_2, 2 h, 600 °C): (a) acero carbonado; (b) acero inoxidable.

Se obtuvieron buenos resultados sobre los vidrios borosilicatos y sobre la alúmina usando gases de

©2011 Universidad Simón Bolívar

transporte ligero (He o N) a una temperatura relativamente alta de reacción (600 °C) tiempos cortos de deposición (1 h). Bajo estas condiciones se obtuvieron recubrimientos densos, con nanoestructura homogénea, compuestos de ZrO_2. Sin embargo, este proceso, en condiciones experimentales no fue satisfactorio para recubrimientos sobre sustratos de acero.

2.7 Recubrimientos por CVD en Lecho Fluidizado

Continuando con el interés de recubrir piezas metálicas para protegerlas contra la corrosión y oxidación a altas temperaturas, en los últimos años se ha estado desarrollando una técnica para la deposición de películas delgadas de aluminio sobre piezas o estructuras de aleaciones del mismo metal y de aceros. El aluminio de cierto grado de pureza es un excelente aislante de los medios corrosivos y a relativamente altas temperaturas forma una barrera térmica al oxidarse como alúmina (Al_2O_3), una cerámica muy estable. El fuselaje de los aviones por ejemplo, es revestido con una fina lámina de aluminio por un proceso de prensado a temperaturas relativamente altas (*cladding*) ya que dicho fuselaje es generalmente de una aleación más dura que el aluminio puro pero menos resistente a la corrosión; la fina lámina de aluminio lo protegería de la corrosión ambiental. El cladding no podría ser utilizado en estructuras complejas sólo en superficies planas o cuasi-planas. Pero la deposición química por vapor (CVD) y lecho fluidizado, al introducirse la pieza en un medio reactivo que actúa como un fluido, permite que las diminutas partículas de Al recubran uniformemente toda la pieza al reaccionar químicamente con esta, la cual se ha mantenido a una temperatura alta.

Varios experimentos se han llevado a cabo siguiendo esta técnica con excelentes resultados. Se ha logrado reducir hierro a partir de óxido de hierro (hematita), aplicando lecho fluidizado a altas presiones y a altas temperaturas utilizando gas natural e hidrógeno como agentes fluidizantes y reductores y es actualmente una de las fuentes de materia prima para SIDOR en Venezuela. Pocos años después se diseñó se construyó un horno de lecho fluidizado para la reducción de óxido de plata a plata pura que sería utilizado para amalgamas, este horno fue utilizado comercialmente por una industria nacional.

Se estudió por ejemplo la factibilidad de formar recubrimientos protectores de aluminio por deposición química en fase vapor en un reactor de lecho fluidizado (CVD-FBR) sobre la aleación de Ti-15Mo-3Al. Antes de realizar los experimentos se utilizaron los cálculos termoquímicos del sistema usando el método de minimización de energía libre con el software HSC Chemestry, como factor de diseño de las condiciones al recubrir la aleación de Ti con Al. Los recubrimientos fueron caracterizados por análisis morfológico superficial y de la sección transversal a través de MEB empleando EDS, mapa de distribución de los elementos y DRX. Se encontró que para las condiciones de H_2/HCl = 31/1 y H_2/HCl= 15/1, respectivamente, ambas sobre 1 h, a una temperatura de 395 °C, la aleación de Ti-15Mo-3Al presenta una capa de Al muy delgada. Los espesores de la capa de Al obtenidas para la relaciones de gases de H_2/HCl = 31/1 y H_2/HCl= 15/1 son de 0,58 y 0,87 μm respectivamente. De acuerdo a estos resultados el uso de CVD-FBR es viable para el proceso de deposición de Al sobre la aleación de titanio Ti-15Mo-Al (Pérez *et al*. [30]).

En los últimos trabajos realizados con esta técnica se han recubierto aceros con excelentes resultados.

2.8 Nitruración de Superficies

El desarrollo de whiskers en el interior de los poros del filtro de silicio, mejora la habilidad de estos para atrapar partículas más pequeñas que el tamaño de los poros del filtro. Los whiskers son: un solo cristal de alta perfección, cuya relación entre longitud y diámetro es muy grande. Los whiskers se utilizan como fase de refuerzo en algunos compuestos.

Los whiskers son de nitruro de silicio, producidos por un proceso de nucleación y crecimiento de cristales en la superficie porosa del silicio reaccionando con nitrógeno puro. Diferentes tiempos y temperaturas se han usado para la formación de whiskers de α-nitruro de silicio (α-Si_3N_4) por nitruración directa del filtro de silicio poroso, con el fin de optimizar la cantidad de whiskers y mejorar la calidad del filtro. Cuatro temperaturas diferentes (1000, 1100, 1200 y 1300 °C) fueron seleccionadas, cada una con dos tiempos de retención (15 min y 1 h) para nitruración completa con gases H_2 + N_2 y N_2. (Wong-Sifuentes *et al.* [31]).

El análisis indicó que la temperatura más alta de

©2011 Universidad Simón Bolívar

formación de whiskers de Si_3N_4 fue de 1300 ° C para el gas (N_2 + H_2). Titanio de 99% de pureza se utilizó con la finalidad de modificar y controlar las reacciones y la presión parcial de oxígeno en el interior del horno durante el proceso de nitruración. El titanio se introdujo en forma sólida a ambos lados del soporte de la muestra con el fin de crear una reacción con el oxígeno que normalmente está presente en el interior del horno de vacío, incluso cuando esta se lleva a cabo (Wong-Sifuentes *et al.* [30]).

El filtro de silicio poroso mejora sus propiedades con el whisker de nitruro de silicio, a pesar de que disminuye también la medición de la permeabilidad de líquidos. Sin embargo, tiene un decremento más pequeño del flujo que los filtros de menor porosidad. El tamaño de la porosidad aumenta debido a la difusión del Si en el proceso de nitruración

Las muestras se colocaron dentro de un horno atmósfera de nitrógeno, en condiciones de temperatura y presión determinada, ocurriendo las siguientes reacciones:

$$3Si(s) + 2N_2(g) + H_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s) + H_2O(g) \qquad (2)$$

$$3Si(s) + 2N_2(g) \rightarrow Si_3N_4(s)$$

3. CONCLUSIÓN

En el presente trabajo se han presentado contribuciones del autor, su grupo de trabajo y colegas asociados a la importante tecnología del mejoramiento de superficies para aumentar su resistencia a la corrosión/oxidación, las altas temperaturas, el desgaste y finalmente cambiando su morfología presentando una topografía extrema para atrapar partículas contaminantes de gases que puedan fluir al medio ambiente. Creemos haber contribuido con nuestro trabajo científico a la comprensión y mejoramiento de la ingeniería y ciencia de las superficies y con ello al desarrollo de la industria nacional e internacional y al mejoramiento del ambiente.

El proceso de rociado por pirolisis, con una solución precursora de n-propóxido de zirconio en l-propanol puede ser usada para depositar finas películas de ZrO_2. Los parámetros de deposición más importantes resultaron ser la temperatura de pirolisis y el tamaño de las partículas de las gotas atomizadas, lo cual a su vez depende del peso atómico o molecular del gas de transporte.

El diseño del recubrimiento óptimo para una aplicación dada, requiere un análisis minucioso de la situación, incluyendo el ambiente químico y por supuesto el mecánico (tribológico) donde el recubrimiento deba operar. Las condiciones del sustrato son esenciales para su adhesión y el campo de esfuerzos en las superficies en contacto, si las hubiere, es esencial conocerlos. Posibles mecanismos triboquímicos pueden interferir en la durabilidad del mismo y así también el acabado del par tribológico.

Un área nueva que considera los efectos a nivel atómico, sería bueno considerarla, ya que la transferencia de átomos puede alterar la adhesividad de superficies, promoviendo fricción y desgaste. Se han referido recubrimientos avanzados para condiciones de contacto específicas, optimizando la interacción, para tomar ventaja de esos mecanismos.

Los fabricantes de pinturas están interesados en sistemas modulares que les permitan construir con ellas un recubrimiento de acuerdo al requerimiento del usuario. Este tipo de recubrimiento modular se puede extrapolar a otras aplicaciones. Parece ser necesario desarrollar recubrimientos y métodos de aplicación para el magnesio y otras aleaciones, espumas de metal, polímeros y compuestos. Pinturas autolimpiantes y bactericidas (con TiO_2), calefactoras, hidrófugas, antiestáticas. Es decir, que además de las aplicaciones habituales de las pinturas, se espera que estas cumplan otras funciones. Uhlman *et al.* [32] ha destacado como propiedades importantes:

- Facilidad de limpieza y autolimpieza.
- Resistencia al rayado y otros daños, propiedades tribológicas apropiadas.
- Pinturas que permitan el reciclado de la pieza.

Los metales y los plásticos y los espesores de capas son preferiblemente ajustados al rango nanométrico. Las nanopartículas son hechas desde soluciones coloidales de precursores metal-orgánicos. Por lo tanto, la tecnología sol-gel representa una base para la nanotecnología química. Siguiendo un proceso de sinterización térmica muy finas capas de cerámica como el cristal pueden ser producidas, ejemplo sobre sustratos metálicos y estos en general no son frágiles.

La ventaja de las capas híbridas inorgánicas-

©2011 Universidad Simón Bolívar

orgánicas es su dureza combinada con una excelente transparencia y funciones adicionales. La variedad de funciones adicionales que pueden ser implementadas en el revestimiento usando sol-gel difícilmente se puede obtener en cualquier otra tecnología de película delgada: (Uhlman *et al.* [32])

- Propiedades ópticas (transparentes o con color definido, reflexión: reflejo y capas de antireflejo, protección UV, almacenamiento de datos ópticos, holografía);
- Basado en la dureza sobre la incorporación de componentes inorgánicos, implementación de superficies más duras como plásticos, combinación con secado UV.
- Humedad definida utilizando las capas híbridas (hidrofilicidad/ hidrofobicidad);
- Propiedades del sensor;
- Propiedades de barrera;
- Propiedades antiestáticas;
- Pasivación (dispositivos microelectrónicos).

El principal cambio de la tecnología de la superficie en los próximos años radica en el control de la creciente complejidad de los revestimientos. Para los procesos de recubrimiento es necesario desarrollar nuevas herramientas para analizar los perfiles complejos de propiedades, como los métodos avanzados y las herramientas de simulación.

La tarea principal de la investigación y desarrollo es la implementación de agentes activos en los sistemas de alta complejidad para predecir y probar su eficiencia.

Para poder desarrollar nuevas soluciones innovadoras en el campo de la tecnología de superficies, esto es una necesidad absoluta para superar las fronteras que existen entre por ejemplo la tecnología de pintura y la tecnología de películas delgadas tales como CVD; PVD, etc.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Lira-Olivares, J. *Handbook of Metallurgical Process Design*. New York (EUUA): Marcel Dekker Inc., 2003, p. 857- 917.

[2]. Grigorescu, I. C., De Vita, Y., Lira-Olivares. J. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*., 1992, 11, (1): 78-80.

[3]. Lira-Olivares, J., Washburn. J. *J. Phy*, 1975, 8: 812-813.

[4]. B. Chornik, K. Ishizaki and P. Perret-Gentil. NATO Advance Science Institute Series, Series B: Phy., New York (EUUA),Vol. 86, Ed. Vu Thien Binh, 561, Plenum Press, 1983.

[5]. Lira-Olivares, J., Di Giampaolo, A. R., Grigorescu, I. C., Ruiz, H., Sanz, A. En: *International workshop on fine ceramics*. Nagoya (Japan): Elsevier Science Publishers LTD, 1992, p. 31-37.

[6]. Bunshah, R.F. *Deposition Tecnologies for Films and Coatings, Developments and Applications*. New Jersey (EUUA): Noyes publications. 1982, p.412

[7]. Krishnaveni, K., Sankara, T., Seshadri, S. *Surface and Coatings Technology,* 2005, 190 (1): 115-121.

[8]. Rabinowicz, E. *Friction and Wear of Materials*, New york (EUUA): Wiley and sons, 1995, p.65.

[9]. Cheong, W., Luan, B. y Shoesmith, D. *Applied Surface Science,* 2004, 229 (1-4): 282- 300.

[10]. Straffelini, G., Colombo, D. y Molinari, A. *Wear,* 1999, 236 (1-2): 179- 188.

[11]. Vélez, M., Quiñones, H., Di Giampaolo, A. R., Lira, J., Grigorescu, I. C. *J. of Refract. Met. H. Mat*, 1999, 17: 92-102.

[12]. Lira-Olivares, J. Thermal Spray: Testing, Practical Learning Series; TSS ASM International: Materials Park, OH; 2001, p. 41-43.

[13]. Mutoh, Y., Ohki, M., Lira-Olivares, J., Takahashi, M. Conference on Corrosion CONCOR. New York (EUUA): Elservier, 1997; 357-366.

[14]. Poirier, T. Dépót de zircon collóidalle sur substrats métalliques par projection par flame d´un aerosol, Tesis PhD. Limoges (Francia): L´Universite de Limoges, 2000.

[15]. Hsien y Shinn, T. *Materials Science and Engineering,* 1998, p.120.

[16]. Guerrero, A., Puerta, J., Lira, J. *Rev. Mex. Fís.* 2003.

[17]. Suutula, J., Tuominen, J., Vuoristo, P. Elsevier: Surface & Coatings Technology, 2006, p. 1981-1987.

[18]. Giampaolo, A. R., Castell, R., Perril, H., Sainz, C., Guerrero, A., Calatroni, J. Lira- Olivares, J. Elsevier Science Publishers LTD, 300-308.

[19]. Ogihara, T., Wada, K. *Cer. Inter.* 1993, 19: 159-168.

[20]. Guinebretière, R., Dauger A., Lecomte A. , Vesteghem, H. *J. Non- Crys. Sol*. 1992, 147- 148: 542-547.

©2011 Universidad Simón Bolívar

[21]. Lecloux, A., François, E., Mohsine, A., Noville, F., Pirard J. *J. Non- Crys. Sol*. 1992, 147- 148: 389-393.

[22]. Ghoneim N. M., Hanna S. B. *J Mat. Sci.* 1990, 25 (12): 5192- 5198.

[23]. Bourell, D., Parimal, Kaysser, W. *J. Am. Cer. Soc*. 1993, 76 (3): 705-711.

[24]. Izumi, K., Murakami, M., Deguchi, T., Morita, A., Tohge, N., Minami, T. *J. Am. Soc. Cer*. 1989, 72 (8): 1465- 1468.

[25]. Atik, M., Aegerter M.A. *J. Non- Crys. Sol*. 1992, 147- 148: 813-819.

[26]. Vesteghem, H., Lecomte, A., Dauger A. *J. Non-Crys. Sol*. 1992, 147- 148: 503-507.

[27]. Fossdal, A. Nanosized Oxide powders- Spray Pyrolysis. [en línea]. 15-may-2010. Disponible en internet: http://www.sintef.no/upload/Materialer_kjemi/Energikonvertering%20og%20materialer/dokumenter/spraypyrolyse_web.pdf

[28]. Ruiz, H.; Vesteghem, H.; Di Giampaolo, A.R.; Lira, J. *Surface & Coatings Technology,* 1996 89: 77-81.

[29]. Smith, D. K, "Computer analysis of difraction data" En: D. L. Bish and J. E. Post (eds). *Reviews in mineralogy Vol 20: moderns powder diffraction*. Washington: Book crafters, Inc. 1989, p. 205.

[30]. Pérez, F., Lira-Olivares, J., Hierro, M., Tirado, J. *Rev. LatinAm. Metal. Mat*., 25 (2):53-61. 2005.

[31]. Wong-Sifuentes, M., Lira, J., Nanko, M. Defect and Diffusion Forum Vols. 289-292, 2009, p. 185-194.

[32]. Uhlmann, P., Frenzel,' R., Voit, B., Mock, U., Szyszka, B., Schmidt, B., Ondratschek, D., Gochermann' J., Roths' K. *Progress in Organic Coatings,* 2007, 58 (2): 122- 126.

Joaquin Lira-Olivares, AB, Ms, MA, PhD.

El Profesor Joaquin Lira-Olivares, AB, MS, MA, PhD, HD, se ha dedicado a la educacion desde su juventud, en 1953 era profesor del Instituto Nevery en el Paraiso y fue Teacher Asistant, Instructor y Faculty Associate, post Doc en Berkeley, California en los años 60 y 70. Fue Director Fundador del Centro de Investigaciones Metalurgicas y del Departamento de Ciencia de Los Materiales en la Universidad Simón Bolívar (USB, 1974) y luego Director Fundador del Centro de Estudios Orientales y del Centro de Ingeniería de Superficies en la misma universidad. Editor en Jefe de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales por diez años y Editor de varias revistas internacionales. Tutor de más de cien tesis de postgrado y pregrado, varios doctorados y postdoctorados y ha publicado extensamente. Ha recibido reconocimientos de los gobiernos de Francia, Japón y Corea y del Estado Venezolano. Actualmente es Profesor Emérito de la USB, miembro de la Academia de Ciencias de América Latina, de la Academia de la Ingeniería y el Hábitat, Senior Scientist de la American Society for the Advancement of Science y Felow of the Royal Society of Microscopy (Eng).

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

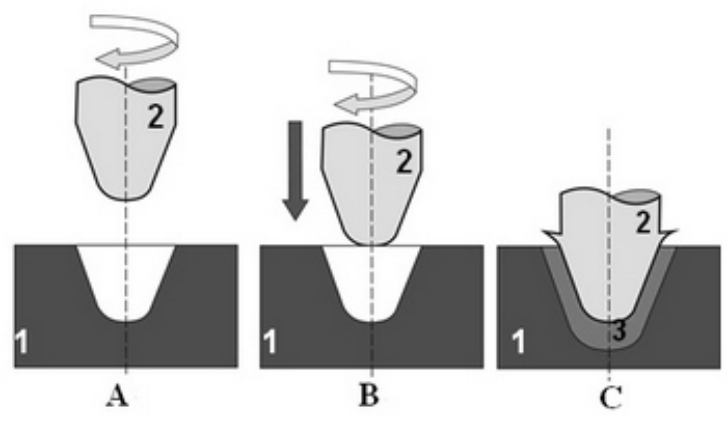
www.rlmm.org

INFLUÊNCIA DA FORÇA APLICADA NA SOLDAGEM POR FRICÇÃO COM PINO CONSUMÍVEL EM AÇOS

Mariane Chludzinski, Fabiano Mattei, Telmo R. Strohaecker*

Departamento de Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil

** e-mail: marianec@demet.ufrgs.br*



RESUMO

Os processos de união por soldagem entre peças e componentes metálicos são indispensáveis para nossa realidade tecnológica. Alguns desses métodos apresentam defeitos inerentes aos processos, incentivando assim a pesquisa por novas técnicas. Entre elas está a soldagem por fricção com pino consumível. Objetivando as análises das variações no processo de soldagem por fricção com pino consumível em aço, através de modificações na carga axial aplicada, as soldas foram realizadas com diferentes cargas axiais aplicadas no pino. Para a avaliação do processo realizaram-se testes de dobramento, perfis de microdureza e análise visual com ataque químico. Os resultados esperados são variabilidade nas ligações entre material do pino e metal de base, resultando em alterações na zona termicamente afetada, juntamente com modificações nas propriedades mecânicas na área soldada.

Palabras Claves: *Soldagem por fricção com pino consumível, aço especial, ensaio de dobramento*

INFLUENCE OF THE AXIAL FORCE APPLIED IN STEELS FRICTION HYDRO-PILLAR WELDED JOINTS

ABSTRACT

The welding processes of metal joints are essential for our technological reality. Some of these methods have defects inherent in the process, encouraging the search for new techniques. Among them is the Friction Hydro-Pillar Processing (FHPP). Aiming the analysis of variations in the FHPP welds in low alloy steels, through changes in axial load applied in the rod. For the evaluation of the process, bending tests were performed, as well profiles of microhardness and visual analysis with chemical attack. The results expected are variability in the bonding between material of rod and metal base resulting in changes in the heat affected zone and in the mechanical properties of the welded region.

Keywords: *Friction Hydro-Pillar Processing, low alloy steel, bend test*

Recibido: 19-07-2010 ; **Revisado:** 11-12-2010

Aceptado: 16-12-2010 ; **Publicado:** 24-03-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 122-127

1. INTRODUÇÃO

A união de peças metálicas tem sido motivo de estudos ao longo de décadas. A busca pelo melhoramento dessa união gerou o desenvolvimento de diversos processos, dentre eles a soldagem por fricção com pino consumível (Friction Hydro-Pillar Processing). Esta técnica foi desenvolvida na década de 1990 pelo The Welding Institute, na Inglaterra e é executada de tal maneira que o processo ocorre no estado sólido [1].

Diferente da maioria dos processos convencionais de soldagem, que promove a fusão dos materiais envolvidos, a soldagem por fricção une as partes sem que a fusão ocorra, minimizando defeitos tais como fragilização por hidrogênio e problemas ligados à solidificação [2].

O processo é realizado através do atrito entre um pino e um furo (cilíndrico ou cônico) em uma base. O pino é rotacionado e em seguida é aplicada uma força axial empurrando o pino contra o material da base. A base por sua vez possui um furo previamente usinado com dimensões cilíndricas ou cônicas. Primeiramente o material do pino é plastificado na interface de rotação entre o pino e o furo, onde é mantido em uma condição sólido-viscosa suficiente para permitir ligações metalúrgicas pelas forças hidrostáticas envolvidas [3]. O pino vai sendo consumido e plastificado no furo, enquanto que a região de soldagem avança para fora do mesmo. Após o processamento a cavidade fica totalmente preenchida com material do pino plastificado. A Figura 1 ilustra de forma esquemática o processo de deposição do material.

O atrito decorrente do movimento relativo entre a superfície do pino (consumível) contra o metal base é a fonte geradora de calor. A elevação da temperatura promove a redução do limite de escoamento do material, permitindo a existência e manutenção de um fluxo plástico, o qual se desenvolve axialmente em relação ao consumível, e se une por difusão ao substrato, promovendo uma união metalúrgica na interface.

As juntas soldadas a partir deste processo não apresentam os problemas relacionados à solidificação, o que amplia muito o campo de aplicação do mesmo. O principal interesse neste processo é a sua aplicação como reparo de estruturas de aço, especialmente na indústria petrolífera. Apesar da gama de aplicações a metalurgia do processo ainda é pouco conhecida.

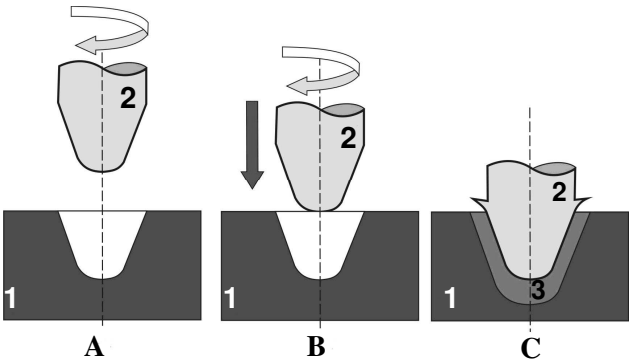


Figura 1. Soldagem por fricção de pinos consumíveis identificando (1) chapa base e (2) pino consumível e (3) junção. A seqüência de processamento: (A) Inicio com a aplicação de velocidade rotacional no pino. (B) Força axial no pino girando e aproximação dele à chapa base e (C) formação da união permanente com a geração da zona afetada termicamente e a deformação [4].

Publicações recentes [3-6] vêm demonstrando que esse tipo de solda sofre forte influência em sua qualidade quando parâmetros de carga axial são alterados, modificando a microestrutura, a zona afetada pelo calor e consequentemente a qualidade da união entre as peças.

O objetivo deste trabalho é obter um maior conhecimento acerca do efeito da aplicação de diferentes cargas axiais nas propriedades da solda através de análises visuais, perfis de microdureza e ensaios de dobramento.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados em um equipamento (Figura 2) denominado MPF 1000 (Máquina de Processos por Fricção) desenvolvida no Laboratório de Metalurgia Física (LAMEF), Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para a potência do sistema de deslocamento é utilizada uma unidade hidráulica conectada a um sistema de válvulas solenóides (Manifold) que permite por segurança interromper instantaneamente o fluxo de óleo hidráulico e cessar a força aplicada na solda pelo atuador. Para o sistema de potência de rotação foi utilizado um motor elétrico com potência de 132 kW. As soldas podem ser realizadas aplicando uma velocidade rotacional máxima de até 1500 rpm. O atuador tem capacidade para tração e compressão para até 1000 kN e velocidade máxima de deslocamento de 15 mm/s. O software de controle

©2011 Universidad Simón Bolívar

permite a programação e o monitoramento em tempo real dos parâmetros de soldagem.

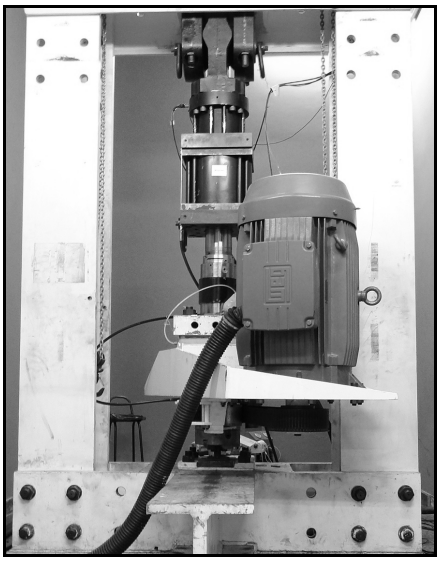


Figura 2. Imagem da máquina de soldagem.

No processo de soldagem foram utilizados aços de construção mecânica de ampla aplicabilidade: aço SAE 1020 para a base e SAE 8620 para o pino consumível. Suas composições químicas são descritas na Tabela 1. Os pinos foram confeccionados a partir de barras cilíndricas de aço com diâmetro de 38,1 mm (1,5 in). Para a base foram utilizadas chapas de aço com espessura também de 38,1 mm. Os parâmetros geométricos do pino e da base foram iguais em todos os ensaios (Figura 3).

As soldas foram realizadas aplicando uma velocidade rotacional de 1500 rpm, comprimento de queima (burn-off) de 21 mm e diferentes cargas axiais. Foi aplicado recalque em todos os níveis de cargas ensaiadas, ou seja, após o término da rotação do pino aplicou-se uma carga de forjamento e esta foi mantida durante 5 s. Para as soldas em que não se utilizou o recalque, a mesma carga de soldagem foi mantida também por 5 s. A Tabela 2 mostra os dados sobre as condições de carga axial aplicada e o recalque.

Após a soldagem dos corpos de prova, amostras para realização de imagens macroscópicas e realização de perfil de microdureza foram obtidas através de cortes paralelos ao eixo de aplicação da carga axial. Em seguida as amostras foram submetidas à lixamento com granulometria de 150, 320, 400, 600 mesh. Depois desta etapa as amostras foram submetidas a ataque químico com nital 3%, obtendo desta maneira uma seção completa que representa a visualização do material do pino, da base e zona afetada pelo calor e atrito durante a soldagem.

Tabela 1. Composição química dos materiais (% em peso).

Elemento	*SAE1020*	*SAE 8620*
C	0,15	0,22
Si	0,22	0,27
Mn	1,42	0,86
P	0,019	0,013
S	0,01	0,01
Cr	0,01	0,51
Ni	0,01	0,42
Mo	<0,005	0,19
Cu	<0,01	0,109

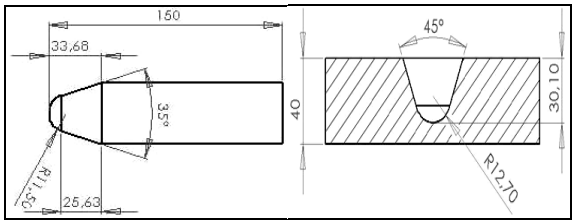


Figura 3. Geometria do pino e da chapa de base.

Tabela 2. Parâmetros utilizados nos ensaios.

Força Axial (kN)	*Força de Recalque (kN)*
50	N/A
100	N/A
250	N/A
450	N/A
50	100
100	200
250	450
450	900

N/A : Não aplicado

Os perfis de microdureza foram realizados com indentador Vickers, com carga de 200 gf e distância de 0,3 mm entre as indentações. Foi efetuado um perfil horizontal a 5 mm da face superior (Figura 4).

Para os testes de dobramento convencional foi utilizado dispositivo acoplado a um atuador hidráulico, utilizando uma taxa de deslocamento de

10 mm/min, resultando em um tempo médio de teste de 1,5 min. Os corpos de prova do tipo transversal lateral foram cortados na parte central da solda, no sentido paralelo ao de aplicação da carga (Figura 5). Esses corpos de prova foram devidamente preparados e retificados para se adequarem à geometria de acordo com a norma ASTM E 190-92 [7], sendo um mínimo de três para cada condição avaliada. Após cada ensaio media-se o ângulo de dobramento, onde os maiores os valores estão relacionadas à maior tenacidade.

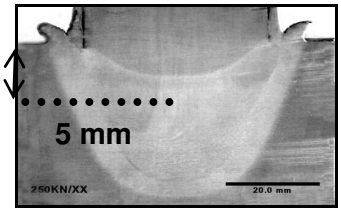


Figura 4. Perfil de microdureza.

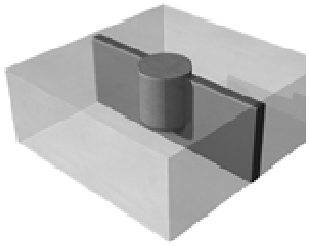


Figura 5. Localização da extração dos corpos de prova para dobramento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em cada ensaio os parâmetros de soldagem foram monitorados de maneira a permitir a visualização dos mesmos graficamente, além de garantir a repetitibilidade dos ensaios como ilustra a Figura 6.

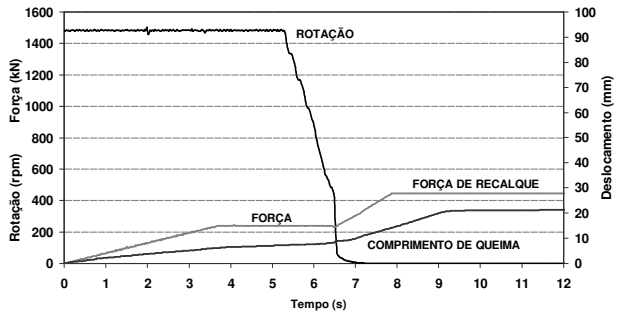


Figura 6. Parâmetros monitorados em tempo real no ensaio de 250 kN com recalque de 450 kN.

Nos testes para produção de soldas com carga de 450 kN e posterior recalque de 900 kN verificou-se que a etapa de aplicação de recalque não se mostrou viável devido às grandes deformações impostas ao pino consumível. Dessa forma optou-se por tornar inconclusivo os dados resultantes da solda com essa modalidade de carga e de recalque.

As análises macroscópicas realizadas na posição central da solda (Figuras 7 e 8) não evidenciaram defeitos ou falhas no preenchimento em nenhuma condição. Observou-se também que as diferentes cargas axiais aplicadas resultaram em diferentes regiões afetadas termicamente. Quando a solda foi executada com carga de 50 kN, a zona termicamente afetada (ZTA) apresentou-se com maior extensão, englobando todo o comprimento do pino. Mas ao aumentarmos a carga verificou-se que a ela diminui sua abrangência. Nas soldas com cargas menores, o tempo de soldagem é superior que as soldas realizadas com altas cargas, isto resulta em um maior aporte térmico aplicado aos materiais, promovendo uma maior extensão da ZTA [6].

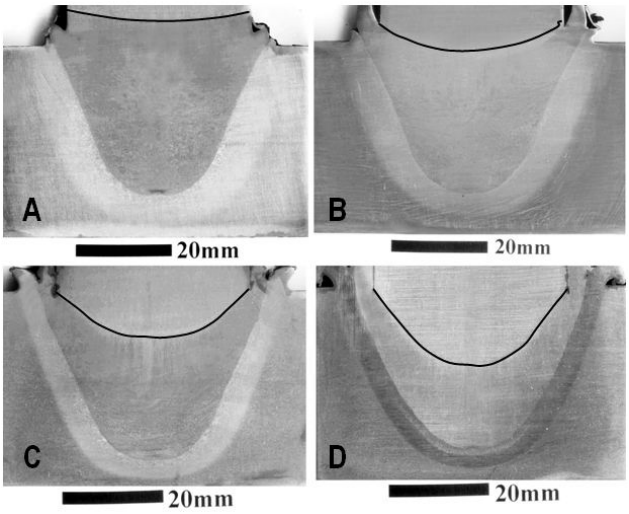


Figura 7. Imagens macroscópicas das amostras obtidas com o processo de soldagem sem utilização da carga de recalque. Em (A) 50 kN, (B) 100 kN, (C) 250 kN e (D) 450 kN. A linha corresponde ao início ZTA.

Os perfis de microdureza mostraram uma elevação nos valores de dureza entre a região do pino e o material da base, como pode ser observado nas figuras 9 à 12. O acréscimo da carga axial aplicada resultou em uma elevação dos níveis de dureza observados. O perfil da carga de 450 kN foi o que apresentou os maiores valores, onde o pico de

©2011 Universidad Simón Bolívar

microdureza atingiu 500 HV.

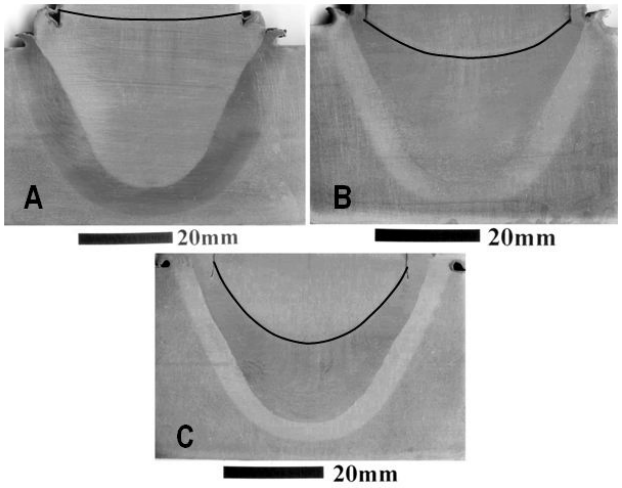


Figura 8. Imagens macroscópicas das amostras obtidas com o processo de soldagem com utilização da carga de recalque. Em (A) 50 kN/100 kN, (B) 100 kN/200 kN e (C) 250 kN /450 kN. A linha corresponde ao início ZTA.

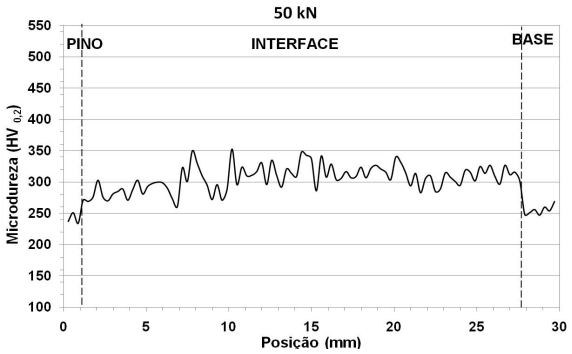


Figura 9. Perfil horizontal das soldas com carga de 50 kN sem recalque.

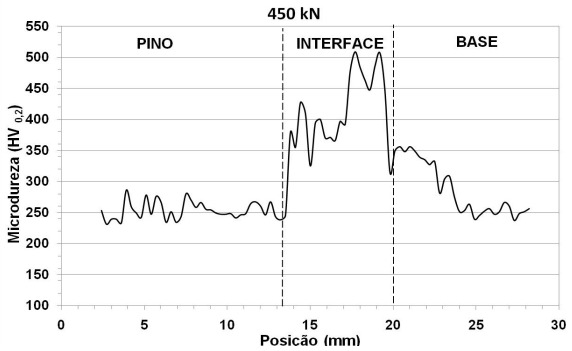


Figura 10. Perfil horizontal das soldas com carga de 450 kN sem recalque.

A etapa de recalque de 200 kN aplicado nos ensaios de carga de 100 kN foi a condição que apresentou a maior elevação nos valores de dureza.

As elevações nos valores de microdureza estão relacionadas às alterações microestruturais resultantes do trabalho termomecânico aos quais os materiais do pino e da base foram submetidos durante o processo de soldagem [8]. Os altos valores observados somente quando aplicou-se uma carga de 450 kN indicam que o ciclo térmico desta condição de soldagem possibilitou a formação de microestrutura do tipo martensita, caracterizada por sua dureza elevada. O mesmo não ocorreu nos menores níveis de cargas axiais pois o acréscimo no aporte térmico reduziu a possibilidade de ocorrer transformações martensíticas.

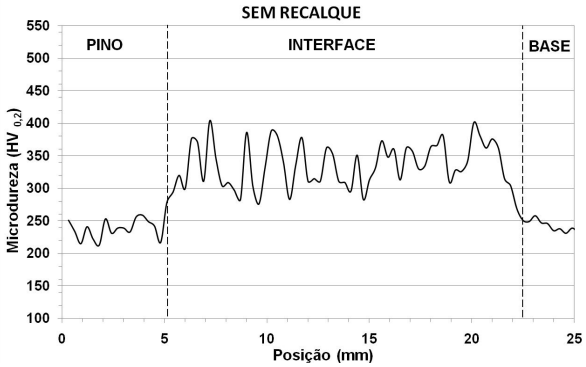


Figura 11. Perfil horizontal das soldas com carga de 100 kN sem recalque de 200 kN.

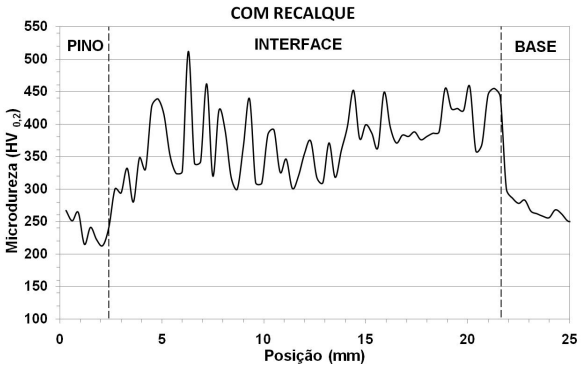


Figura 12. Perfil horizontal das soldas com carga de 100 kN com recalque.

Os testes de dobramento resultaram em dois posicionamentos distintos de ruptura (Figura 13). Os corpos de prova que tiveram a nucleação e propagação da trinca na parte central da solda apresentaram uma maior tenacidade visualizada pelo ângulo de dobramento. A segunda localidade de trinca ocorreu na interface superior entre as regiões mecanicamente transformadas do material do pino e o material da base. Esta diferença de localização das fraturas observada ocorreu em provavelmente em função do tamanho da ZTA, onde a área efetiva de

©2011 Universidad Simón Bolívar

material de base do pino não afetada pelo processo de soldagem apresentou-se maior.

De todas as condições soldadas a carga de 250 kN com recalque foi a que apresentou maior ângulo de dobramento. Das amostras que romperam na interface, a maioria foi soldada sem o recalque, o que mostra o efeito do mesmo nas propriedades das juntas soldadas.

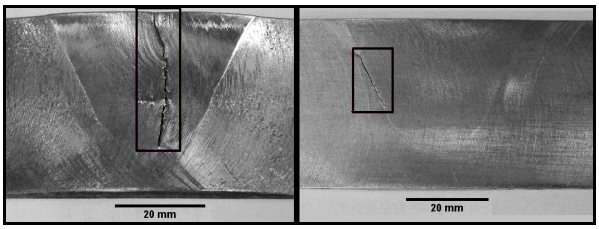


Figura 13. Imagens macroscópicas dos modelos de trinca que apareceram nos testes de dobramento.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados concluiu-se que:

Com a variação de carregamento testada e parâmetros utilizados não foi observado nenhum tipo de defeito relativo à falta de preenchimento de material com a geometria de pino e da base selecionada.

A elevação dos valores da carga axial aplicados na soldagem promoveu a diminuição no tamanho da ZTA e o aumento de dureza.

Os ensaios de dobramento com carga axial de 250 kN e com recalque de 450 kN mostraram os melhores resultados.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro proporcionado pelo CNPq e FINEP.

6. REFERENCIAS

[1]. Wayne M. T., Peter T. S. "Friction Plug Extrusion". *Patent Application GB 2306365A*

[2]. Andrews R.E., Mitchell J.S. *Met. Mater.* 1990; **6** (12): 796-797.

[3]. Meyer A. *Friction Hydro-Pillar Processing,* Tese de Doutorado. Hamburgo (Alemanha): Technischen Universität Braunschweig, 2002.

[4]. Unfried J, Hermenegildo T.F., Piza Paes M.T., Pope A., Ramirez A.J. *Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, 2009; **6** (2), p. 73-79*

[5]. Pires R. R. *Efeito da geometria da força axial e da rotação no reparo por atrito*, Dissertação de Mestrado. Uberlandia (Brasil): Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

[6]. Meyer A. "Friction Hydro Pillar Processing. Bonding Mechanism and Properties" *Relatório GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH*. Geesthacht. 2003.

[7]. Norma ASTM E190 – 92, *Standard Test Method for Guided Bend Test for Ductility of Welds,* Vol. 03.01, (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2008.

[8]. Jardim, M. P., Gonçalves, R. A., Piza Paes, M. T., Rezende Pires, R., Franco V.L.D.S., Franco, S. D. *Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo,* 2007; 4 (2): 27-32

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

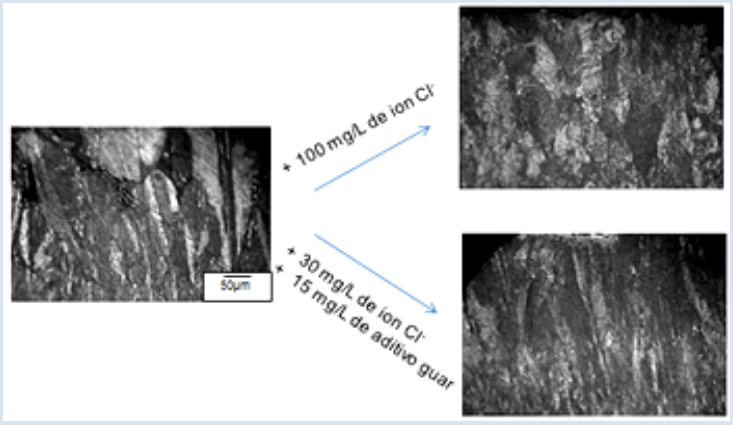
www.rlmm.org

EFECTO DE LA CONCENTRACION DE ION CLORURO EN LA ESTRUCTURA DE ELECTRODEPOSITOS DE COBRE

Juan Aragón M[1]*., Juan Camus A.*[2*]

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Arturo Prat. Iquique, Chile
2: Departamento de Química, Universidad de Playa Ancha. Valparaíso, Chile

** e-mail: jcamus@upla.cl*



RESUMEN

El análisis metalográfico de los depósitos de cobre obtenidos en soluciones ácidas de sulfato de cobre, cuando se cambia la concentración del cloruro, entre 20-50 mg/L, permite corroborar que el depósito de grano grueso de tipo "cristales que reproducen la base" (RB) inicial, empieza a afinarse pasando a un crecimiento de textura orientada en el campo de tipo FT a una estructura en forma de polvo o estructuras dispersas sin orientación, de tipo UD. Sobre los 50 mg/L de cloruro se produce el efecto contrario, el tamaño de grano empieza a aumentar. Además, al adicionar guar entre 15 y 30 mg/L, se observa que con 30 g/L de cloruro, mejora la calidad del depósito, la que se optimiza al aumentar la densidad de corriente hasta 290 A/m^2 y la temperatura hasta 55ºC.

Palabras Claves: *Cobre, electrocristalización, cloruro, guar.*

EFFECT OF THE CONCENTRATION OF CHLORIDE ION IN THE STRUCTURE OF ELECTRODEPOSITS OF COPPER

ABSTRACT

Metallography analysis of deposits of copper obtained from acidic solutions of copper sulphate, when changing the concentration of chloride, between 20 - 50 mg/L, allows to corroborate that the deposit of coarse-grained of type "crystals that reproduce the base" (RB) initial, begins to tune it to a growth of texture oriented in the field of type FT to the powder structure or scattered structures without orientation, of type UD. Over the 50 mg/L of chloride is produced the opposite effect, grain size began to increase. To add further guar between 15 and 30 mg/L, notes that with 30 g/L of chloride, improves the quality of the deposit, which is optimized increasing current density up to 290 A/m^2 and temperature to the 55ºC.

Keywords: *Copper, electrocristalyzation, chloride, guar,*

Recibido: 16-09-2010 **Revisado:** 11-01-2011
Aceptado: 19-03-2011 **Publicado:** 24-03-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 128-133

1. INTRODUCCIÓN

La obtención de cátodos de alta calidad, se produce sólo después que la solución procedente de la lixiviación de minerales oxidados y mixtos de cobre, es purificada y concentrada en la planta de extracción por solventes. En la etapa de electro-obtención, la solución es acondicionada para obtener cátodos de cobre 99,99% de pureza.

No obstante que con la aplicación del proceso de extracción por solventes se obtiene un electrolito con elevado nivel de pureza y con una concentración que satisface los requerimientos para llevar a cabo, en forma óptima, el proceso de electro-obtención, en la práctica es inevitable la presencia de ciertos iones, tales como Fe^{+2}, Mn^{+2}, Cl^{-}, entre otros, los que, aún en bajos niveles de concentración, pueden generar diversos efectos, tanto sobre la calidad del depósito como sobre la estabilidad de los materiales.

Observaciones en plantas de electro-obtención de cobre, dejan saber que la presencia del ion cloruro es beneficiosa para la obtención de un cátodo de cobre de mejor calidad, ya que se dice, disminuye el tamaño del grano y favorece las propiedades mecánicas del cátodo. También, es importante el trabajo de Loshkarev *et. al* [1] sobre la influencia de los iones cloruro en la velocidad de inhibición de los procesos electródicos. Gauvin y Winkler [2] informan que adiciones de ion cloruro bajo 50 ppm mejoran las propiedades mecánicas del cátodo debido al mayor afinamiento del grano, sin embargo, adiciones superiores causan la absorción deplorable del CuCl en el depósito bajando la eficiencia de corriente. Lakshmanan [3] observó que adiciones de ion cloruro a niveles de 10 ppm promueven la orientación (022) en los depósitos y cantidades superiores favorecen el crecimiento de los planos (111). Se recomienda mantener su concentración entre 12 a 30 ppm para evitar que este ion ocasione problemas operacionales y contaminaciones en el cátodo de cobre. Además, el ion cloruro influye en la sobretensión catódica, puesto que, se comporta como un despolarizador catódico hasta que su concentración excede ciertos niveles críticos a partir de los cuales actúa como polarizador catódico. El valor exacto de este nivel crítico parece depender de la temperatura y por consiguiente depende de las condiciones experimentales [4].

Por otra parte, la goma guar, producto comercializado bajo diferentes nombre de fantasía, se ha usado ampliamente como aditivo para mejorar la calidad del electrodepósito de cobre, en este sentido O'Keefe y Hurst [5] han realizado un aporte importante al investigar la influencia del antimonio, iones cloruro y goma sobre la electrorefinación del cobre. Wang *et. al* [6] investigaron el mecanismo de adsorsión de la goma guar en la interfase sólido-líquido. Grageda [7], en su tesis doctoral modeló, diseñó y desarrolló experimentalmente una celda de electro-obtención de cobre basada en Electro Diálisis Reactiva (EDR) y realizó una caracterización físico-química del electrodepósito y concluyó que el aditivo guar sumado a las adiciones de todas las impurezas presentes en el electrolito disminuyó la eficiencia de la corriente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El estudio se llevó a cabo realizando experiencias de electrólisis a nivel de laboratorio. Las pruebas de electro-depositación se realizaron en celdas de acrílico de aproximadamente un litro de capacidad y con doble camisa para mantener constante la temperatura del electrolito mediante la circulación de agua caliente. En cada celda se ubicaron dos cátodos de acero inoxidable y tres ánodos de cobre.

Las electrólisis se realizaron en duplicado y cada prueba tuvo una duración de diecisiete horas. Las condiciones básicas de cada experiencia fueron las siguientes:

i) Composición de electrolito base: Solución sintética de sulfato cúprico de 45 g/L expresado en cobre y H_2SO_4 180 g/L. Para la preparación de las soluciones se utilizaron reactivos de calidad para análisis Densidad de Corriente: 200 a 300 A/m^2 según prueba. Concentración de Aditivo Guar: 0 a 30 mg/L según prueba.

ii) Los depósitos obtenidos fueron desplacados, lavados, pesados y preparados en forma de briquetas usando resina transóptica, para observar su perfil de crecimiento con un microscopio metalográfico con aumentos de 100X y 200X.

iii) La investigación del efecto de la concentración de ion cloruro sobre el tipo de depósito obtenido se realizó a diversos valores de los parámetros de temperatura, densidad de corriente (i) y concentración de aditivo guar.

Sobre la base de lo anterior se planteó realizar las

©2011 Universidad Simón Bolívar

siguientes pruebas mínimas para cumplir con los objetivos planteados.

Tabla 1. Condiciones operacionales de pruebas de electrólisis programadas.

Nº	*T ºC*	*i, A/m²*	*Guar, mg/L*	*Cl⁻, mg/L*
1	45	230	0	0
2	45	230	15	0
3	45	230	30	0
4	45	230	0	10
5	45	230	0	20
6	45	230	0	30
7	45	230	0	40
8	45	230	0	45
9	45	230	0	60
10	45	230	0	100
11	45	230	15	30
12	45	230	30	30
13	25	230	15	30
14	45	250	15	30
15	55	230	15	30
16	45	290	15	30

3. RESULTADOS

En las figuras 1 y 2 se presenta el depósito de cobre con ampliación 100X y 200X, respectivamente, obtenido al usar el electrolito de composición base, sin aditivos, a una densidad de corriente de 230 A/m^2 y 45°C de temperatura. Se observa una estructura de grano grueso de tipo RB columnar, de acuerdo con la clasificación de electrodepósitos policristalinos de Fischer [8], con cierto grado de agrietamiento en los límites de grano, sin que se aprecie electrolito ocluido.

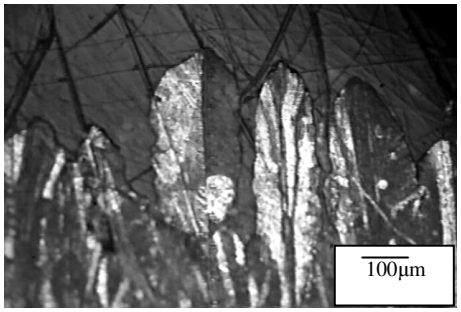


Figura 1. Electrodepósito de cobre sin aditivos,100X.

En la base de estos depósitos se pudo observar una estructura de grano poliédrico tipo UD [9].

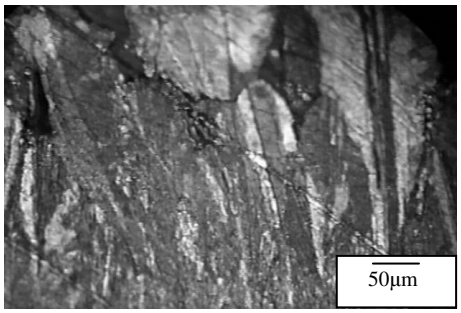


Figura 2. Electrodepósito de cobre sin aditivos, 200X.

Cuando se agregó ion cloruro al electrolito de base hasta alcanzar una concentración de 10 mg/L, se obtuvo un depósito de grano grueso de tipo RB, aunque de menor tamaño al mostrado en la figura 1, mezclado con cristales poliédricos pequeños, sin orientación preferente, como puede observarse en la figura 3.

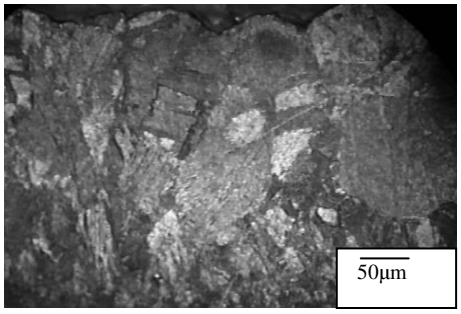


Figura 3. Depósito de cobre con adición de 10 mg/L de ion Cl, 200X.

Al aumentar la concentración de cloruro, manteniendo los parámetros de electrólisis anteriores, se aprecia un cambio de la estructura del depósito pasando a un crecimiento de textura orientada en el campo de tipo FT, es decir, se obtuvo una cristalización más fina, sin agrietamiento en los límites de grano, como se puede apreciar en las figuras 4 a 7.

En este intervalo de concentración de ion cloruro comprendido entre 20 y 50 mg/L se obtiene una estructura dispersa, en forma de polvo, sin orientación de tipo UD. Posteriormente, se observa una textura orientada en dirección del campo eléctrico con cierta cantidad de cristales aislados tipo FI columnar fino.

©2011 Universidad Simón Bolívar

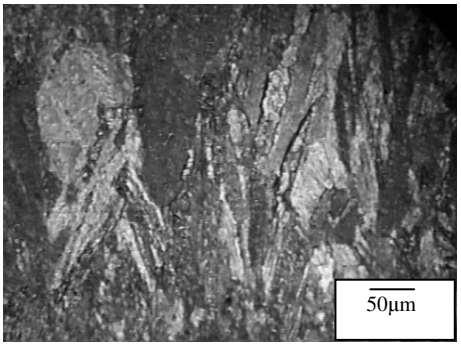


Figura 4. Depósito de cobre con adición de 20 mg/L de ion Cl^-, 200X

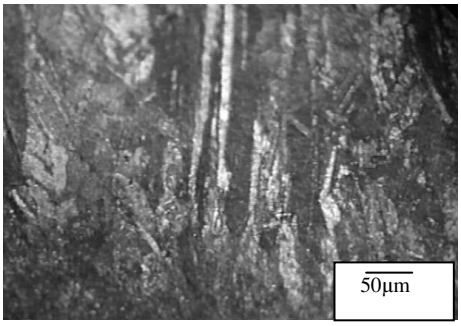


Figura 5. Depósito de cobre con adición de 30 mg/L de ion Cl^-, 200X

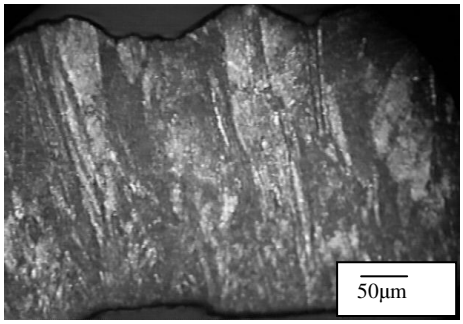


Figura 6. Depósito de cobre con adición de 40 mg/L de ion Cl^-, 200X.

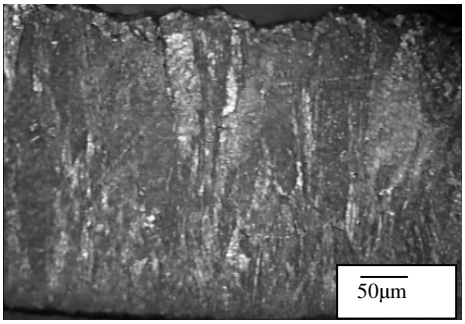


Figura 7. Depósito de cobre con adición de 50 mg/L de ion Cl^-, 200X.

A concentraciones mayores de 50 mg/L de cloruro se producen nuevamente variaciones de la estructura del depósito. Se observa en la figura 8, que con 60 mg/L se obtiene un depósito menos orientado hacia el campo y de textura menos fina que en el caso anterior, más parecida a la obtenida con baja concentración de cloruro.

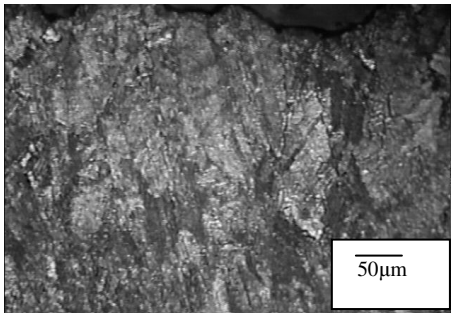


Figura 8. Depósito de cobre con adición de 60 mg/L de ion Cl^- 200X.

Con 100 mg/L de cloruro, el depósito obtenido muestra una estructura de grano grueso entremezclado con grano sin orientación de tamaño menor a este. Sin embargo, la característica principal de este depósito lo constituye la aparición de cavidades, que en algunos casos pueden ser de marcada profundidad, como puede ser observado en la figura 9.

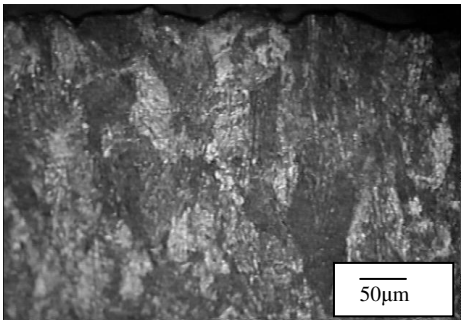


Figura 9. Depósito de cobre con adición de 100 mg/L de ion Cl^-, 200X.

En la figura 10 se representa la estructura de un depósito de cobre cuando al electrolito base se ha agregado 30 mg/L de ion cloruro y 15 mg/L de aditivo guar. Comparando con el depósito representado en la figura 5, que corresponde al obtenido a partir de un electrolito que contiene la misma concentración de cloruro, se aprecia un cambio de la estructura. Con el agregado de guar el

©2011 Universidad Simón Bolívar

depósito obtenido muestra menor orientación en el campo y en general, si bien se observa una cristalización de grano fino, ésta muestra escasa orientación. Además, se presentan cavidades que hacen que este tipo de depósito se acerque más al obtenido con un exceso de cloruro, por lo que podemos afirmar que cuando al electrolito base, además de cloruro, se le adicionó guar, no se obtuvo una mejoría en la calidad del depósito.

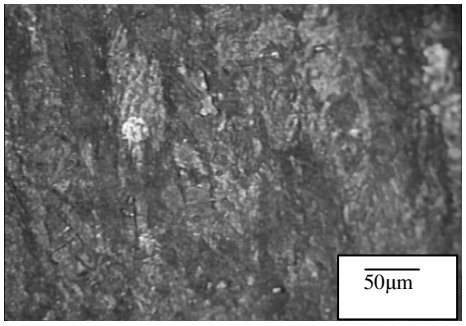


Figura 10. Depósito de cobre con adición de 30 mg/L de ion Cl^- y 15 mg/L de aditivo guar, 200X.

Sin embargo, si la electrólisis se lleva a cabo con la misma concentración de cloruro y guar, pero aumentando la densidad de corriente de 230 a 290 A/m^2, nuevamente se obtiene una textura con orientación en el campo, aunque pueden aparecer algunas cavidades, como se observa en la figura 11.

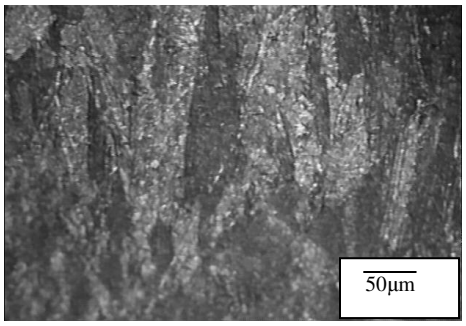


Figura 11. Depósito de cobre con adición de 30 mg/L de ion Cl^- y 15 mg/L de aditivo guar, i = 290 A/m^2, 200X.

Aún más fino y orientado, que en el caso anterior, se vuelve el grano con el aumento de la temperatura desde 45 hasta 55°C, condición en la cual se optimiza la calidad del depósito para las concentraciones de los aditivos especificadas, como se deduce de la comparación de los depósitos de las figuras 10 y 12.

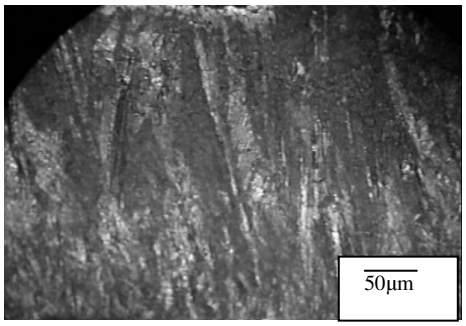


Figura 12. Depósito de cobre con adición de 30 mg/L de ion Cl^- y 15 mg/L de aditivo guar, i = 230 A/m^2, 55°C, 200X.

4. DISCUSION

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que el ion cloruro ejerce un efecto notable sobre la estructura metalográfica de los electrodepósitos de cobre obtenidos en pruebas de laboratorio. En el intervalo de 20 a 50 mg/L de ion cloruro produce una disminución del tamaño del grano, cambiando de una estructura de reproducción de base característica del depósito sin aditivo, a una de crecimiento de textura en dirección del campo eléctrico, donde prácticamente no se observan agrietamiento ni cavidades en la superficie entre granos. A una concentración inferior, se observó un decrecimiento del tamaño de grano en comparación al obtenido sin adicionar cloruro, el que se presenta con un crecimiento poliédrico y sin orientación. A concentraciones superiores a 50 mg/L se produce un deterioro del depósito, aumentando el tamaño de grano, éste pierde orientación, la estructura deja de ser columnar y aparecen cavidades en los límites de granos.

El guar que por sí solo ejerce un efecto semejante al del cloruro, cambiando la estructura metalográfica desde cristales que reproducen la base RB hasta estructuras texturadas FT en condiciones de electrólisis semejantes a las utilizadas en este trabajo, al ser agregado al electrolito que contiene cloruro, no necesariamente mejora la calidad del depósito, pues aparentemente actúa sumando su efecto al ejercido por dicho ion, produciendo un resultado semejante al obtenido con concentraciones elevadas del anión. Probablemente, existe una relación de concentración Cloruro/guar óptima, que debe ser investigada.

Como era de esperar, al aumentar la densidad de

©2011 Universidad Simón Bolívar

corriente, en electrolito que contenía ambos aditivos, aparentemente en una cantidad sumada en exceso, se produjo un decrecimiento del tamaño cristalino del depósito catódico, debido al aumento de la nucleación, recuperando las características de crecimiento de textura columnar. Lo mismo ocurrió con el aumento de la temperatura, aunque en este caso se esperaba un aumento del tamaño del grano debido al efecto despolarizador causado por el incremento de esta variable, sin embargo, al parecer fue mayor el efecto causado por la temperatura sobre la actividad de los aditivos, lo que por lo menos para el guar ha sido publicado [10].

5. CONCLUSIONES

- El ion cloruro cambia la estructura metalográfica del depósito de cobre desde el tipo BR hasta el tipo FT, efecto que se manifiesta en un intervalo de 20 a 50 mg/L para las condiciones experimentales estudiadas.
- La adición de aditivo guar a un electrolito que contiene ion cloruro, no necesariamente mejora la calidad del depósito, pues aparentemente sus efectos se suman, generando un depósito compuesto de una mezcla de grano grueso y fino con cavidades de diversa profundidad, semejante al obtenido con exceso de ion cloruro. Probablemente existe una relación de concentración cloruro/guar óptima que es necesario investigar.
- El aumento de la densidad de corriente, cuando se adiciona simultáneamente aditivo guar y cloruro, provoca la formación de una textura más fina, con mayor orientación en el campo, aunque si la concentración de ambos aditivos es insuficiente pueden producirse cristales pequeños sin orientación preferente.

  El aumento de la temperatura en el electrolito base con adiciones de cloruro y guar mejoran la calidad del depósito, produciendo un grano de textura más fina y orientada en el campo eléctrico.

6. REFERENCIAS

[1]. Loshkarev MA, Kriukova AA, Loshkarev YM, Diachenko TF, *Electrochimica Acta.* 1964; **9:** 119-1127

[2]. Winkler CA, Gauvin JWH, *J.Electrochem.. Soc*. 1952; **99:** 71

[3]. Lakshmanan VI, Mackinnon DJ, Brannen JM, *J. Appl. Electrochem*. 1977;**7:** 127-133.

[4]. Mandelcrorn L, Mc Donnel WB, Gauvin W, *J. Electrochem. Soc.* 1952, **99:** 84-88.

[5]. O'Keefe TJ, Hurst LR. *Journal of Applied Electrochemistry* 1978; **8**:109-119.

[6]. Wang J, Somasundaran P, Nagaray DR, *Miner.Eng*. 2005; **18:** 77-81**.**

[7]. Grageda MS, *Diseño, desarrollo experimental y modelación matemática de una celda de electro-obtención de cobre basada en EDR y caracterización físico-química del electro-depósito.* Tesis para optar al grado de Dr. En Ciencias de la Ingeniería. Santiago (Chile): Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2006.

[8]. Fischer H. *Elements in Electrocrystallization*. 1969; **56**: 1229-1233.

[9]. Winand R. "*Application of polarization measurements in the control of metal deposition*". Ed. I.H. Warren, Elsevier, 1984, pp 47.

[10]. Stantke P, "*Guar concentration measurement with the CollaMat System*". Copper 99, Volume III, 1999, pp 643 – 651.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

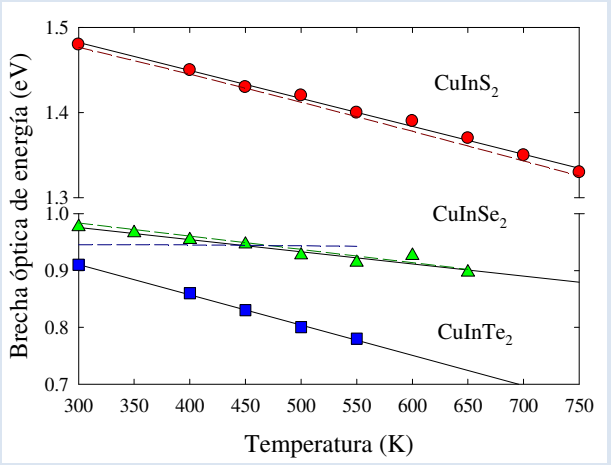
www.rlmm.org

ESTUDIO DE LA VARIACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA EN FUNCIÓN DE ALTAS TEMPERATURAS (300-750) K DE LOS SEMICONDUCTORES CUINVI$_2$ (S, SE, TE)

Chrystian Power, Pedro Grima-Gallardo, Marcos A. Muñoz, Ildefonso Molina*

Centro de Estudios en Semiconductores C.E.S. Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida, Venezuela.

** e-mail: ch_power@hotmail.com*



RESUMEN

Las medidas de absorción óptica en función de la temperatura (300 hasta 750)K sobre muestras semiconductoras de brecha de energía directa CuInVI$_2$ (S, Se y Te) fueron realizadas en el espectro de luz visible. Estos resultados son utilizados para determinar el valor de la brecha fundamental de energía directa *Eg* en función de la temperatura T, por medio de modelos teóricos clásicos. El parámetro d*Eg*/dT obtenido en el rango de altas temperaturas en los semiconductores ternarios $CuInS_2$, $CuInSe_2$ y $CuInTe_2$ son -3.3×10^{-4}eVK^{-1}, -2.1×10^{-4}eVK^{-1} y -5.3×10^{-4}eVK^{-1} respectivamente, estos resultados serán comparados con los reportados hasta los momentos en rangos menores de temperaturas (T<300K).

Palabras Claves: *Semiconductores, absorción óptica, brecha de energía, alta temperatura*

HIGH TEMPERATURE DEPENDENCE (300-750)k OF THE ENERGY GAP OF SEMICONDUCTORS COMPOUND CuInVi$_2$ (S, Se, Te).

ABSTRACT

Optical absorption measurements as a function of high temperature (300 to 750)K on semiconductor direct energy gap CuInVI$_2$ (S, Se and Te) were performed in the visible light spectrum. These results are used to determine the value of the fundamental direct energy gap *Eg* as a function of temperature T, through classical theoretical models. The d*Eg*/dT parameter obtained in the range of high temperature in the ternary semiconductor compounds $CuInS_2$, $CuInSe_2$ and $CuInTe_2$ are -3.3×10^{-4}eVK^{-1},-2.1×10^{-4}eVK^{-1} and -5.3×10^{-4}eVK^{-1} respectively, these results will be compared with those reported to date in lower ranges of temperatures (T <300K).

Keywords: *Semiconductors, optical absorption, energy gap, high temperature*

1. INTRODUCCIÓN

La caracterización de nuevos materiales bajo condiciones termodinámicas extremas no sólo es útil para comprender las variaciones de los fenómenos y procesos físicos involucrados, sino también para evaluar su comportamiento dentro de una futura aplicación tecnológica. En el caso particular de las brechas de energía fundamental de los materiales semiconductores, el efecto termodinámico no siempre es el mismo, ya que esto depende de si es una brecha directa o indirecta, aunque el fenómeno puede ser visto de manera simplificada por una aproximación o expansión de los átomos dentro de la estructura cristalina. Los compuestos ternarios semiconductores de la familia de los I-III-VI_2 ($CuInS_2$, $CuInSe_2$ y $CuInTe_2$) presentan una gran aplicación para la formación de dispositivos opto-electrónicos, especialmente detectores fotovoltaicos y celdas solares [1,2]. Estos compuestos muestran con la temperatura un comportamiento en su brecha de energía que podríamos llamarlo *típico* [3], dado que en el rango de baja temperatura T< 100K un coeficiente de temperatura despreciable y para temperaturas entre los 100K y 300K un coeficiente lineal negativo [4,5] para el $CuInS_2$ $-2.0x10^{-4}eV/K^{-1}$, el $CuInSe_2$ $-1.1x10^{-4}eVK^{-1}$ y para el $CuInTe_2$ $-2.4x10^{-4}eVK^{-1}$. Un simple análisis espectral nos indica que el la variación de *Eg* en función de la temperatura en este rango de temperatura está siendo afectado por el efecto del cambio de pendiente en este comportamiento. En el presente trabajo se estudia la variación de la brecha de energía de estos compuestos en función de un rango expandido de temperaturas (300-750)K, el cual nos asegura la estabilidad de la fase calcopirita según las temperaturas tanto de fusión como de orden desorden reportadas por Zunger [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Secciones finas plano-paralelas cortadas y pulidas a espesores menores de $20 \pm 3\mu m$, son utilizadas para las medidas de transmisión óptica normal de los compuestos semiconductores tipo *p*, $CuInVI_2$ (S, Se y Te). Estos compuestos son crecidos por medio de la técnica de Bridgman, sus parámetros de red y estructuras cristalinas fueron verificadas por medio de difracción de rayos-X, obteniendo que nuestras muestras cristalizan en la estructura de la calcopirita con grupo espacial $I\bar{4}2d$, y sus estequiometrias por medio de la microscopia electrónica [7], antes de realizar las medidas de transmisión óptica normal.

Estas últimas son realizadas por medio de un espectrómetro CARY17 con lámpara de tungsteno como fuente de luz, un fotodiodo de Ge como detector y un PAR modelo 5208 lock-in amplificador y como fuente de alta temperatura utilizamos un horno eléctrico regulado, con acceso óptico.

El coeficiente de absorción α es obtenido en función de la energía del fotón $h\nu$ por medio de la relación:

$$\alpha = (1/d)[2\ln(1-R) - \ln(T - T_{\min})] \quad (1)$$

donde $R = [(n - n_0)/(n + n_0)]^2$ es el coeficiente de reflexión, para cada uno de los compuestos [1]. Nosotros despreciamos la variación *R* vs. T, debido a que, para los compuestos de la familia I-III-VI_2, el coeficiente dn/dT es muy pequeño. *T* es la transmitancia experimental y d (μm) el espesor de cada muestra. En la ecuación 1, se observa que realizamos la corrección debida a la luz parásita (T_{min}) presente en la región de baja transmisión o altas energías [8].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como los compuestos estudiados $CuInVI_2$ (S, Se y Te), son materiales a brecha de energía directa [1-5], tal y como es posible observarlo en la figura 1.

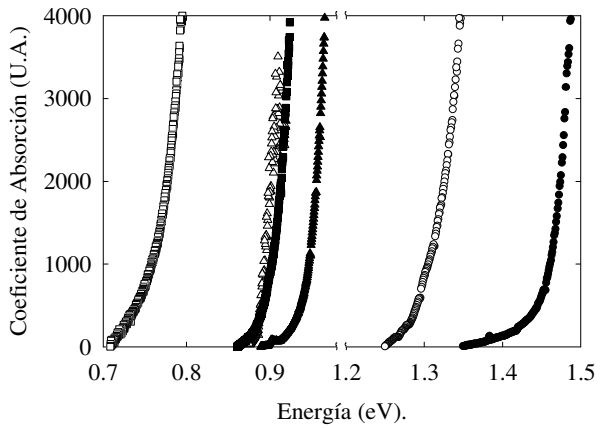


Figura 1. Espectro de absorción óptica normal de los compuestos: $CuInS_2$ (• 300K, o 750K), $CuInSe_2$ (▲ 300K, Δ 650K) y $CuInTe_2$ (■ 300K, □ 550K).

Según el modelo de estructura de bandas parabólicas, es posible relacionar la brecha de energía *Eg* y el coeficiente de absorción óptico α, para un semiconductor de brecha directa por medio

©2011 Universidad Simón Bolívar

de la relación:

$$\alpha h\nu = C\,(h\nu - Eg)^{1/2} \qquad (2)$$

donde α es el coeficiente lineal de la absorción del material, $h\nu$ es la energía del fotón y C una constante de proporcionalidad [9,10].

Los resultados son mostrados en la figura 2, estimando el error experimental en aproximadamente 5meV, para la determinación de Eg.

En la figura 2 es posible observar que la variación de la brecha de energía dentro de la fase estable de la calcopirita con la temperatura T (>300K), puede ser ajustada por medio de una relación de primer orden:

$$Eg(T) = Eg(0) + (dEg/dT)T \qquad (3)$$

En donde los valores de estos términos $Eg(0)$ y dEg/dT, son mostrados para cada muestra en la tabla 1.

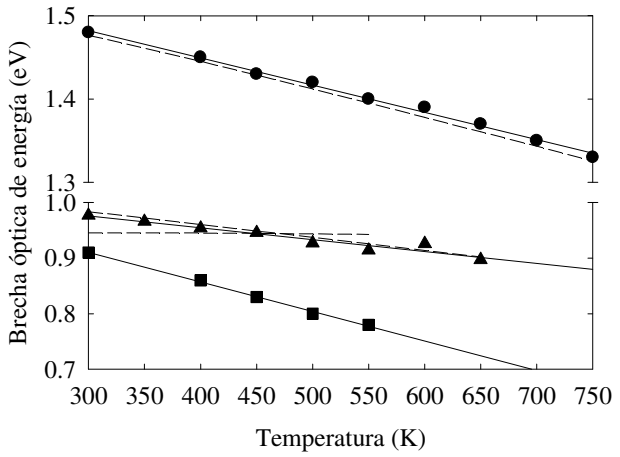


Figura 2. Variación de la brecha de energía (Eg) en función de la temperatura T, para el $CuInS_2$ (círculos cerrados), $CuInSe_2$ (triángulos cerrados) y $CuInTe_2$ (cuadrados cerrados). Líneas punteadas resultados por el modelo de Ravindra et al. [11].

Es conocido teóricamente [11] que la dependencia en temperatura de la brecha fundamental de energía, sigue la forma: dEg/dT proporcional a T^2, para $T<<\theta_D$ y dEg/dT proporcional a T, para $T>>\theta_D$, donde θ_D es la temperatura de Debye a T=0K, para un semiconductor [12].

Tabla 1. Valores del ajuste lineal de las curvas de absorción óptica normal de los compuestos semiconductores CuInS2, CuInSe2 y CuInTe2, sobre la variación de la brecha de energía en función de la temperatura (dEg/dT x10-4eVK-1).

Compuesto:	*Eg(0) (eV)*	*dEg/dT*	*Eg(0) (eV)*	*dEg/dT [7]*	*dEg/dT [4]*
$CuInS_2$	1.58	-3.3	1.58	-3.4	- 2.0
$CuInSe_2$	1.04	-2.1	1.05	-2.3	- 1.1
$CuInTe_2$	1.07	-5.3	0.94	-1.2	- 2.4

Rincón C et al. [4] y Ravindra NM [11]

Podemos suponer que un ajuste no lineal de estos comportamientos también presentaría un buen resultado, pero en el presente trabajo deseamos mostrar la diferencia entre los valores reportados para el coeficiente de temperatura entre estos dos rangos diferentes de temperatura. Además ese comportamiento no lineal de la variación de la brecha óptica en función de T puede ser atribuido a la descomposición térmica sufrida por la muestra. [13]. Es por eso que para cada diferente muestra los rangos de temperaturas estudiados no es el mismo, para el $CuInS_2$ se logro medir entre los 300K y los 750K, no siendo así para el $CuInSe_2$ y el $CuInTe_2$ que solo alcanzamos los 650K y 550K respectivamente.

Es posible observar que nuestros resultados experimentales del parámetro de dEg/dT para los compuestos estudiados en el rango de temperatura propuesto (T>300K), presentan diferencias significativas con los reportados hasta el momento para la región lineal desde 100K hasta 300K [4]. Para el CuInS2 nuestro dEg/dT = -3.3x10-4eVK-1 y para el CuInSe2 - 2.1x10-4eVK-1 y -5.3x10-4eVK-1 en el CuInTe2. Estos valores en modulo son mayores en un 63.5%, 94.5% y 125% que los máximos reportados en trabajos previos [4], esto se debe a que al no considerar el rango de altas temperaturas para la determinación de dicho coeficiente se está desestimando el verdadero comportamiento de la variación de la brecha en función de las altas temperaturas. Hemos adicionalmente reproducido este coeficiente por medio del modelo propuesto por Ravindra NM et al [11], el cual ajusta en buena manera con nuestros resultados experimentales salvo para el compuesto $CuInTe_2$, donde muestra un comportamiento en temperatura mucho menor, dada las limitaciones cuando la temperatura de Debye es baja.

©2011 Universidad Simón Bolívar

4. CONCLUSIONES

El parámetro de d*Eg*/dT en el rango de alta temperatura (300-750)K para los compuestos $CuInVI_2$ (S, Se y Te) es reportado por primera vez de manera conjunta. Nuestros valores experimentales presentan 63.5%, 94.5% y 125% mayores para el $CuInS_2$, $CuInSe_2$ y $CuInTe_2$ respectivamente que los reportados hasta ahora para estos compuestos para rangos de temperatura T<300K. Nosotros concluimos que en las medidas realizadas a temperaturas T<300K se está subestimando el coeficiente de temperatura de la brecha fundamental de energía d*Eg*/dT, haciéndose necesario desarrollar regiones de T, más lejanas a la temperatura de Debye. Debemos resaltar que la temperatura de Debye reportadas considerando exclusivamente el rango de bajas temperaturas, están en el orden de los 200K, siendo 273K, 243K y 195K [2] para cada uno de los compuestos siguiendo el orden señalado.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabajo es financiado por el CDCHT. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

6. REFERENCIAS

[1]. Bridenbaugh PM, Migliorato P, *Appl. Phys. Lett*. 1975; **26**: 459-460.

[2]. Tell B, Thiel FA, *J. Appl. Phys.* 1979; **50**: 5045 5046.

[3]. Shay JL, Wernick JH, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications,* Oxford (Inglaterra): Pergamon Press, 1975, p. 116-117.

[4]. Rincón C, González J, *Phys. Rev. B*, 1989; **40**: 8552-8554.

[5]. Madelung O, *Numerical Dataand Functional Relationships in Science and Technology, Group III*, Berlin (Alemania): Springer-Verlag, 1982, Vol. 17a and 22a.

[6]. Zunger A. *Appl. Phys. Lett*. 1987; **50**, 164-166.

[7]. Grima-Gallardo P, Durán-Piña S, Muñoz-Pinto M, Quintero M, Delgado G, Briceño JM, Romero H, Briceño V, Ruiz J, Fernández J. *Rev. Mex. Fís.,* 2007; **53**: 256–258.

[8]. González J, Power Ch. *Cryst. Res. Technol*. 1996; **31**: 225-228.

[9]. Escobedo-Morales A, Sánchez-Mora E, Pal U. *Rev. Mex. Fís.* 2007, **53**: 18-22.

[10]. Smith R A, Semiconductors, 2nd ed. (Cambridge University Press: Cambridge, 1978).

[11]. Ravindra NM, Srivastava VK, *J. Phys. Chem. Solids.* 1979; **40**: 791-793.

[12]. Pässler R, *Phys. Stat. Sol. B*, 1999; **216**: 975-1007.

[13]. Grima-Gallardo P, Orozco E, Muñoz M, Molina L, Molina I. *Adv. Mat. Sci. Tech*. 2000; **2** (3): 7-12.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

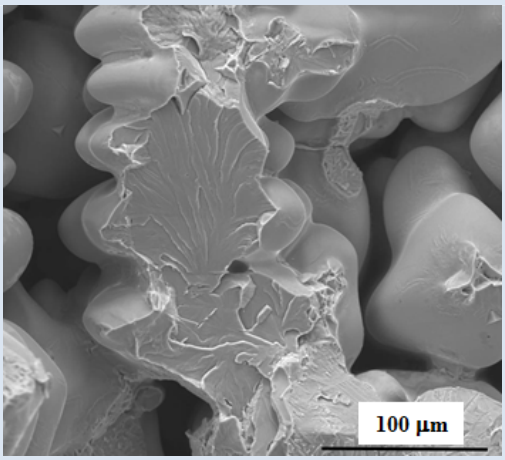
www.rlmm.org

SEM CHARACTERIZATION OF COMPLEX PRECIPITATES IN AN AS-CAST NB-V-TI MICROALLOYED STEEL

Gloria Basanta[1], Ana L. Rivas[2], Augusto Ruiz[2]*

1: Siderúrgica del Orinoco Alfredo Maneiro (SIDOR), Puerto Ordaz, Venezuela
2: Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

** e-mail: alrivas@usb.ve*



ABSTRACT

This article deals with the characterization of complex precipitates from commercial Nb-V-Ti microalloyed steel produced by continuous casting, using fracture surfaces from V-notch Charpy tests, and extracted precipitates. The samples were studied by means of scanning electron microscopy and X-ray energy dispersive spectroscopy, in combination with X-ray diffraction. Samples examination revealed micron size (Nb,Ti,V)(C,N) precipitates, most of them with a highly branched dendritic morphology, and Ti rich precipitates, corresponding to (Ti,Nb,V) (C, N). Also dendritic Nb(C,N) without Ti was observed. By means of the method used in this investigation, it was possible to easily reveal the precipitates, being able to fully characterize their distribution, size and morphology, and also their chemical composition and crystal structure.

Keywords: *Carbonitrides, dendritic Nb Precipitates, microsegregation, fracture.*

CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB DE PRECIPITADOS COMPLEJOS PRESENTES EN UN PLANCHÓN DE ACERO MICROALEADO DE NB, V Y TI.

RESUMEN

El artículo trata sobre la caracterización de precipitados complejos presentes en un acero comercial microaleado al Nb-Ti-V, producido mediante colada continua. Las muestras utilizadas son las provenientes de superficies de fracturas obtenidas mediante ensayos Charpy y precipitados extraídos de la matriz. Las muestras fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido equipado con EDS y a través de análisis de difracción de rayos X. Se observaron precipitados de (Nb,Ti,V)(C,N) con tamaños de micrones, la mayoría de ellos con estructura dendrítica, y precipitados ricos en Ti que correspondieron a (Ti,Nb,V) (C, N). Adicionalmente precipitados dendríticos de Nb(C,N) sin Ti fueron observados. La metodología de análisis utilizada en el estudio, permitió caracterizar completamente los precipitados, su distribución, tamaño y morfología, así como su composición química y estructura cristalina.

Palabras claves : *Carbonitruros, precipitados dendríticos de Nb, microsegregación, fractura.*

1. INTRODUCTION

Microalloyed steels are widely used for automotive applications to decrease vehicle weight [1]. and for pipeline applications at the oil industry that demands materials with high strength, good toughness and weldability [2-3]. The common microalloyed elements used for these applications are V, Nb, and Ti, which yield to substantial improvement on the mechanical properties by different hardening mechanisms. To optimize the precipitates effect and keep good control of ferrite grain size, it is desirable to completely dissolve the particles at the reheating temperature, and to precipitate them at lower temperatures [4]. The dissolution process is more critics in steels with multimicroalloying components, which can lead to the formation of precipitates with complex chemistry due to the mutual solid solubility of carbides and nitrides, with the subsequent effects on the mechanical properties of the material [5-9]. Therefore, it is of significant importance to identify the characteristics of precipitates present in the slab, in order to adjust the pouring and solidifications conditions and also to select suitable combinations of microalloy additions and appropriate processing conditions. The characterization of precipitates is usually done by transmission electron microscopy. In industrial practice, for instance, a characterization of precipitates present in as-cast slabs by a simple analysis is crucial, for setting the correct solidification and thermomechanical processing parameters that guarantee an appropriate microstructure. This study focuses on a comprehensive microstructural analysis of large precipitates that could be present on a as-cast slab of a Nb-V-Ti microalloyed steel produced by continuous casting. The analysis was centered on morphology, chemistry and crystal structure of precipitates, by using impact tests samples surfaces and extracted precipitates, analyzed by scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), in combination with X-ray diffraction (XRD) of precipitates, extracted from the matrix by chemical dissolution and filtration.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The microstructure examination was carried out upon an Nb-V-Ti steel in the as-cast condition, with chemical composition given in Table 1.

The material was provided by SIDOR (Iron and steel of the Orinoco Alfredo Maneiro), in the form of slab of 200 mm thick, produced by continuous casting. The samples for the study were cut out from the centerline segregation area of the as-cast slabs. The pieces were sectioned in various specimens for metallographic examination, Charpy impact tests, and precipitate extraction by chemical dissolution of steel matrix. The Charpy impact tests were conducted to reveal the precipitates at the fracture surface, and performed at 0°C on samples with parallel faces oriented along centerline segregation. The test pieces had dimensions of 10 x 10 x 55 mm3, with a machined V-notch, 2 mm deep. To extract the precipitates, the matrix was chemically dissolved in a HCl water solution at 50%, and heated in a sand bath at 70°C. The solution was left for 24 h in a beaker to allow the solids to sink. Subsequently, it was filtered using a 45µm Millipore filter. To avoid the interference in the analysis of microalloyed precipitates, previous to sample dissolution, the iron carbides were dissolved, by heating the sample at 750 ºC for 30 minutes and then quenched in iced water. The fracture surfaces and extracted precipitates were assessed by SEM with EDS, using an ESEM FEI-Quanta 200 and Oxford-Inca 200, respectively. The filters with precipitates were analyzed in backscattered images mode, using low vacuum. Additionally, XRD analysis was conducted on precipitates extracted from the steel matrix and directly collected in the filter. XRD data were obtained using Cu Kα radiation, a scan step of 0.030°, a step time of 2 s, and a 2θ range from 10 to 70° in a D4 Bruker diffractometer.

Table 1. Chemical composition of the steel examined in the present study (wt %).

C	*S*	*Si*	*Mn*	*V*	*Nb*	*Ti*	*N*
0.120	0.003	0.282	1.360	0.064	0.053	0.016	0.0064

3. RESULTS

3.1 Microstructural analysis by SEM-EDS

Figure 1 displays the characteristics of the fracture surface. The fractographic analysis revealed a mostly brittle fracture (Fig. 1a) with small contribution from the ductile mode (Fig. 1b). Figure 1a shows that the failure exhibited a combination of different brittle fracture modes, such as

©2011 Universidad Simón Bolívar

transgranular cleavage, with the characteristic flat facets, and intergranular fracture along the boundaries of dendrites colonies.

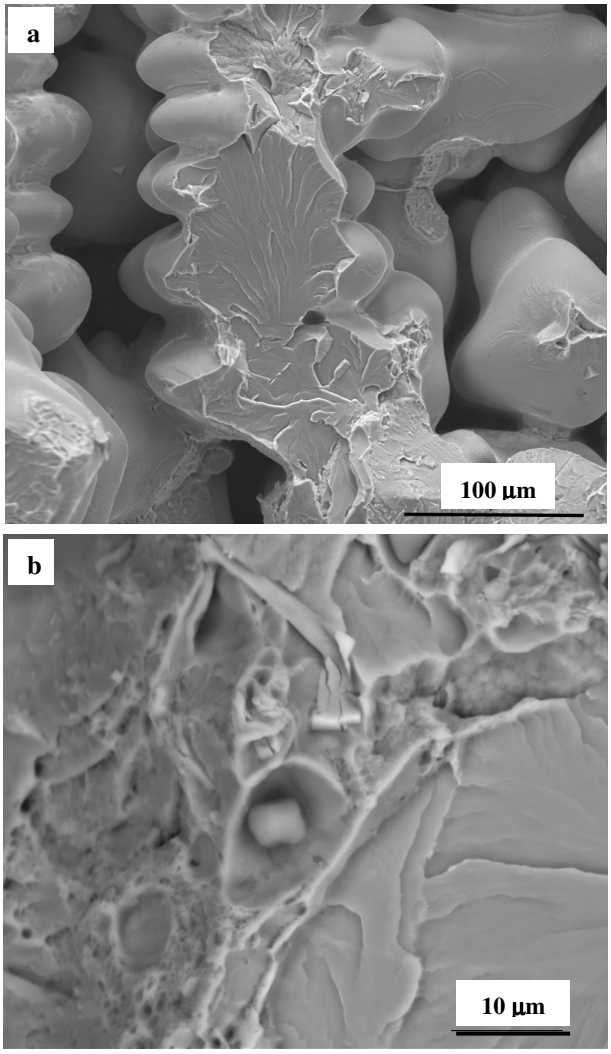


Figure 1. Fracture surface of samples taken from centerline zone of continuous casting slab. a) Brittle fracture, b) Combination of ductile and brittle fracture modes.

Close examination of the fracture surface at the matrix interdendritic zones, revealed large particles also dendritic-shaped, highly branched, as seen in the backscatter images of Figures 2a and 2b. Bulk microprobe analysis of these particles, Figure 2c, indicated that they were rich in Nb, Ti and V, which corresponds to complex precipitates which is in agreement to other authors [10]. Another feature worth to mention is the periodic contrast observed along the branches, showing light and dark zones (see Fig. 2a), which could be attributed to compositional differences.

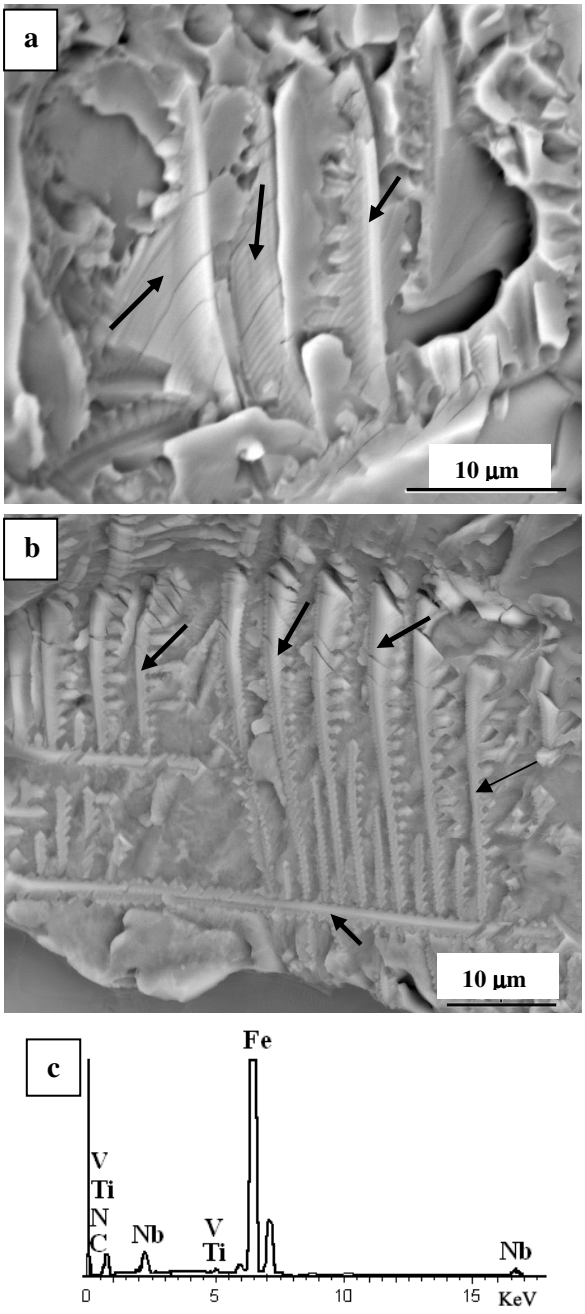


Figure 2. Dendritic Precipitates at the interdentric zone.of δ- ferrite, a and b (indicated by arrows) and their EDS (c).

The examination of the precipitates chemistry becomes more straightforward in samples containing the precipitates extracted from matrix, since it is not disturbed by the presence of iron. Figure 3a shows a backscatter image of a dendritic precipitate and its chemical composition, by way of mapping images of Nb, Ti, V and N, figures 3b, 3c, 3d y 3e, respectively. The mappings in Figures 3b

©2011 Universidad Simón Bolívar

and 3c, delineated two types of precipitates, one faceted and rich in Ti, and another with dendritic morphology and rich in Nb, that seems to be growth from the Ti rich precipitate. The Ti rich precipitates have dissolved some amount of Nb and V, as seen in Figure 3b and 3c and 3d, while the Nb rich precipitate does not contain Ti, and appears to have lesser amount of V. These precipitates seems to be a (Ti,Nb,V)(N,C) and (Nb,V)(N,C), respectively. However, Figure 4 shows that Nb rich precipitates can be found with Ti as well. The sizes of primary dendritic arms reach lengths up to 40 µm with secondary dendrite arm spacing between 1 to 8 µm.

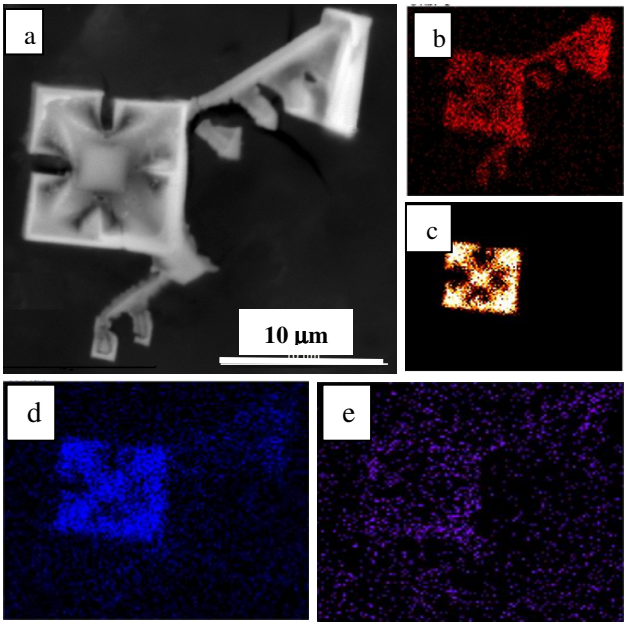


Figure 3. Backscatter image of chemically extracted precipitates from matrix (a), along with mapping images of Nb ,Ti , V , and N (b. c. d y e, respectively).

Precipitates with morphologies different from dendritic were also observed. Figure 5 is an example, which corresponds to an image of precipitates extracted from the steel matrix (a) and EDS spectrum of precipitates (b). These precipitates have cruciform (star like) and rounded morphologies, and are rich in Nb, which are commonly reported fore these types of microalloyed steel [11]. Besides their morphology, they were also distinguishable from the dendritic-shaped particles by their smaller size, typically inferior to 0.2 µm.

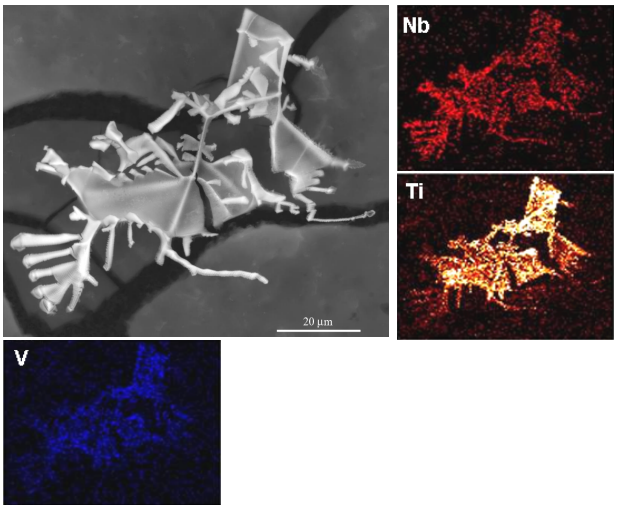


Figure 4. Backscatter image of chemically extracted precipitates from matrix, along with mapping images of Nb ,Ti and V

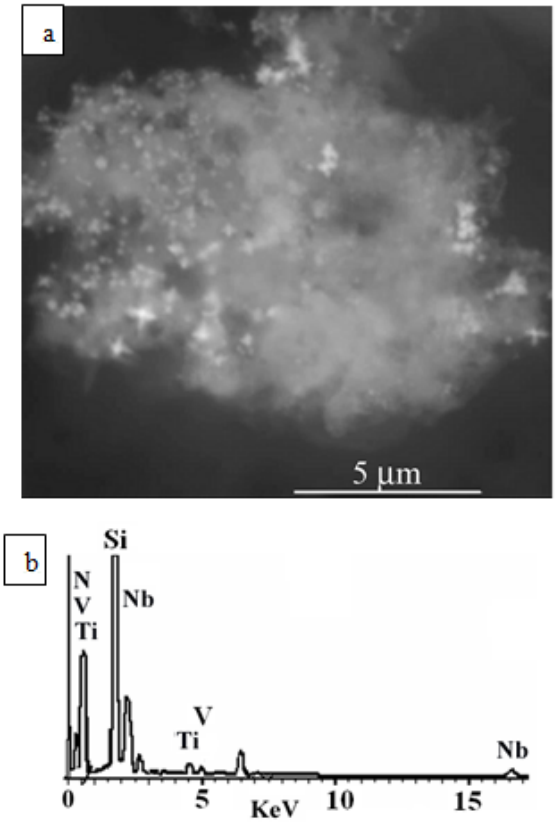


Figure 5. Backscatter image of chemically extracted precipitates from matrix (a), with the EDS spectrum (b).

3.2 X-ray diffraction (XRD) analysis of extracted precipitates from steel matrix

Figure 6 displays an X-ray diffraction pattern of the precipitates extracted from the steel matrix. The

©2011 Universidad Simón Bolívar

possible phases detected are listed in Table 2, mainly carbides and carbonitrides of the microalloying elements.

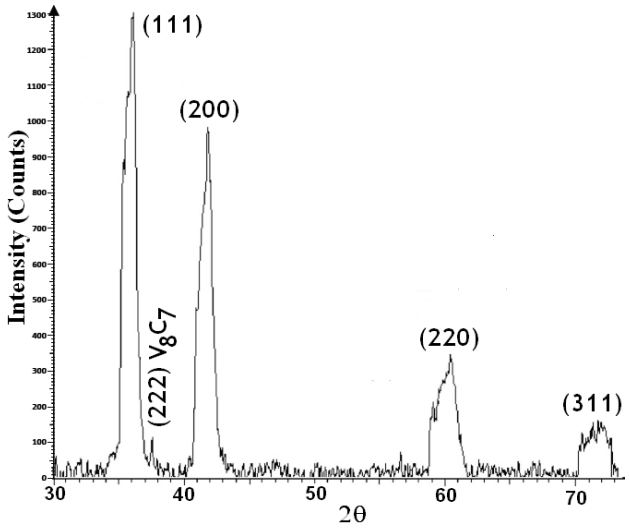


Figure 6. XRD pattern of chemically extracted precipitates from matrix.

Table 2. Phases identified from X-ray diffraction pattern of figure 5.

Phase	*Space Group*	*Lattice parameters (Å)*	*X ray Card Number*	*Ref.*
TiCN	Fm3m (225)	4.469	42-1488	[10]
TiCN		4.297	42-1489	
TiN		4.241	38-1420	
(Nb,Ti) C		4.427	47-1418	
NbC		4.469	38-1364	
VC		4.165	73-0476	
V_8C_7	$P4_132(213)$	8.334	35-0786	
$Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$	Fm3m (225)	-	-	[11]

4. DISCUSSIONS

The features of a highly branched dendritic morphology of carbonitrides precipitates, in conjunction with their interdendritic distribution, suggest a nucleation in the liquid state, as a consequence of solute segregation during solidification. The tendency of Nb and Ti to segregate in the liquid during solidification, is illustrated by Figure 7, with represents a plot of C_L/C_o ratio as a function of liquid fraction [12]. C_L is the amount of Nb or Ti in the liquid, and C_o is the composition of Nb or Ti in the steel. According to Figure 7, at low liquid fraction, C_L in the case of Nb, can be several times C_o, which can cause segregation of Nb. As suggested by [12], the strong segregation of Nb could explain the precipitation of Nb carbonitrides in the remaining liquid, between dendrites of δ- ferrite, at the final stage of solidification. Segregation of Ti in the liquid can also occur, but in less extension than Nb.

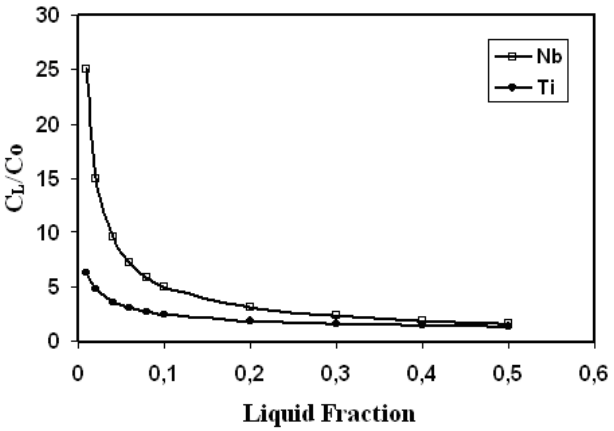


Figure 7. Variation of C_L/C_o as a function of liquid fraction [12].

The Nb carbonitrides have a cubic F structure. In these structures is common to have the primary dendrite branch, or trunk, growing in the <100> directions. Secondary branches appear in the [001] directions, perpendicular to the trunk [13], when the planar interface breakdown because the instability of the growing front. Tertiary arms could develop, when primary arms are largely spaced and such seems to be the case for some dendritic carbonitrides precipitates observed in the present study, as showed in Figure 2.

Small Nb rich particles were also observed in the sample. These particles, could have precipitated in the austenite phase, due to the oversaturation of Nb in austenite. These particles can coprecipitate on Ti rich particles and also on FeS inclusions. These results are consistent with previous work, using TEM analysis [14- 16].

The possible phases identified by X-ray diffraction, all, except one, have the same crystal structure Fm3m (225) with very close lattice parameters. It means that all the anions and cations of

©2011 Universidad Simón Bolívar

microalloyed elements, could be substituted among themselves. For this reason, the diffraction pattern shows wide peaks, especially around 2θ equal 60 and 72 degrees, due to the variation in interplanar distance because of the contribution of precipitates with variable composition and lattice parameter. This result could be related to the differences in contrast observed in the dendritic precipitates, as a consequence of changes in composition during their growth process. In this way, it is expected that the core of primary and secondary arms could be rich in Ti surrounded by a case rich in Nb, considering that Ti precipitates at higher temperatures than Nb or V. However, deeper study is required to corroborate this statement. On the other hand, it is important to point out that TiN can precipitate in liquid before starting the δ-ferrite solidification, leaving only a partial amount of Ti free to precipitate at the interdendritic zones of δ-ferrite.

Dendrite precipitates have been reported on studies done by TEM [17]. However, the observation and definition of highly branched dendritic precipitates as evident as the reported in the present study by SEM analysis are not showed in the revised literature. The observation of this morphology was facilitated by de use of fracture surfaces in combination with extracted particles, providing a better visualization of the complete volume of the precipitate. Additionally this methodology allows an easier localization of dendrite particles at the ferrite matrix. This type of observation is limited in samples prepared by the conventional mechanical grinding and polishing, which was also carried out in this study for comparison, without good results.

Thus, the identification of precipitates carried out during the present work, revealed a series of interesting precipitates characteristic, evident by the contrast of backscattered images, that distinguish it from other published studies, and introduce a different way to analyze the as-cast structures, without the need of using transmission electron microscopy.

The large and complex Ti-Nb-V-dendritic precipitates present in the steel under study, could have detrimental effects on the mechanical properties of the material due to the difficulties of having them completely dissolved during reheating process, which counteract the hardening potential effects of the microalloyed elements. Upon the bases of these results, it is important to evaluate the production conditions of the steel and to asses the dissolution kinetic of precipitates.

5. CONCLUSION

Large complex carbonitrides of the order of micrometers in size were identified in the continuous casting slab. These phases had dendritic morphology, precipitated in the liquid state between dendrites of δ- ferrite, and develop changes in composition during the growth process. Non-dendritic complex precipitates, smaller than 0.2 μm, were also present. Given the variations in chemical compositions, it may be more convenient to refer to these phases as solid solutions of (Ti,Nb,V)(C,N) or (Nb,Ti,V)(C,N), depending on which microalloyed element is in greater proportion in the precipitate.

The analysis of fractured samples and chemically extracted precipitates by SEM operated in backscattered images mode, together with EDS and XRD, provides useful information to fully characterize large precipitates in microalloyed steels.

6. REFERENCES

[1]. Hong.S.G., H.J. Jun, Kang K.B. and Park: C.G.. Scripta Materialia 2003; **48**:1201-1206.

[2]. Reip C.P., Shanmugam S. and Misra R..D.K. Materials Science and Engineering A. 2006; **424**:307-317.

[3]. Lu J., Heneim H. and Ivey D.G.. Materials Science and Technology (MS&T) 2007. Automotive: Advanced High-strength and other specialty Sheet Steel Products for the automotive industry 2007; 123-134.

[4]. Speer J. Vanadium in Colled-rolled sheet steels. International Seminar 2005 on Applications Technologies of Vanadium in Flat-Rolled. Steels. Golden, CO. USA, 2005, p.34-42.

[5]. Houghton D.C. Acta Metal. Mat. 1993; **41**:2993-3006.

[6]. Bjärdo A. and Hättestrand M. Metallurgical and Materials Transaction A. 2001; **32A:** 19-27.

[7]. Strid J. and Easterling K. E. Acta Metal. 1985; **33:** 2057-2074.

[8]. Craven A. J., He K., Garvies L.A.J. and Baker T. N. Acta Materialia. 2000; **48**: 3857-3868.

[9]. Poths R.M., Higginson R.L. and Palmieri E. J. Scripta Materialia. 2001; **44**:147-152.

[10]. X-ray diffraction 1997 JCPDS cards.

©2011 Universidad Simón Bolívar

[11]. Córdoba J. M., Sayagués M., J. Alcalá M. D. and Gotor F. J. Journal of Materials Chemistry. 2007; **17**:650-653.

[12]. Zhou C. and Priestner R.. ISIJ International. 1996; **36** (11): 1397-1405.

[13]. Kurz W. and Fisher D. J.. Fundamentals of Solidification. Third Edition: Trans Tech Publications, 1992, p. 69.

[14]. Wang R., Garcia C. I., Hua M., Cho K., H. Zhang and Deardo J.. ISIJ International. 2006, **46**, (9):1345-1353.

[15]. Akhlaghi S. and Ivey D. G.. Canadian Metallurgical Quarterly. 2002; 111-119.

[16]. Jun H. J., Kang K. B. and Park C. G.. Scripta Materialia. 2003; **49**: 1081-1086.

[17]. Li Y., Wilson J. A., Crowther D. N., Mitchell P. S., Craven A. J. and Baker.T. N. The Effects of Vanadium, Niobium, Titanium and Zirconium on the Microstructure and Mechanical Properties of Thin Slab Cast Steels. V A N I T E C, Vanadium International Technical Committee. Disponible en internet en: http://www.vanitec.org

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

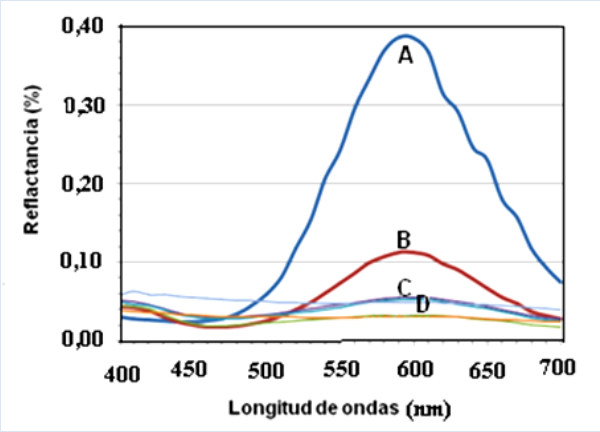
www.rlmm.org

EFECTO DE LA PLATA SOBRE EL PROCESO DE SÍNTESIS POR FUSIÓN DE UN PIGMENTO DEL TIPO AZUL ULTRAMARINO

*Wilmer Castillo[1], Luis González[1], Selene Sánchez[1], Freddy Ocanto[2], Carlos F. Linares[2,]**

1: Instituto Universitario de Tecnología de Valencia, Departamento de Química, Valencia, Edo. Carabobo
2: Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición. Facultad de Ciencias y Tecnología. Departamento de Química. Universidad de Carabobo. Bárbula. Edo. Carabobo. Apartado Postal 3336. Venezuela.

** e-mail: clinares@uc.edu.ve*



RESUMEN

Se realizó la síntesis de pigmentos inorgánicos del tipo azul ultramarino a partir de la mezcla de zeolita A, carbonato de sodio, azufre elemental y contenido de plata entre un 0 al 5% p/p a una temperatura de 800°C por espacio de 4h. Los sólidos fueron caracterizados por la técnicas de difracción de rayos X (DRX), infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopia de reflectancia de UV a fin de verificar la estructura y coloración de los materiales obtenidos. Los resultados mostraron que la presencia de plata en la mezcla no afecta la estructura sodalita pero afecta la coloración azul del pigmento. Esto puede deberse a la formación de sulfuro de plata, lo cual impidió la formación de los polisulfuros responsables del color y del intercambio de los iones plata por sodio en la estructura de la sodalita.

Palabras Claves: *Azul ultramarino, Plata, Sodalita, FT-IR, DRX, Reflectancia Difusa*

EFFECT OF SILVER ON THE MELT SYNTHESIS PROCESS OF ULTRAMARINE BLUE-TYPE PIGMENTS

ABSTRACT

Ultramarine blue-type inorganic pigments were synthesized using zeolite A, sodium carbonate, elemental sulphur and silver content between 0 and 5 % w/w at 800ºC for 4 h. Solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy(FT-IR) and UV-visible reflectance spectroscopy to verify the structure and colour of obtained materials. Results showed that the silver in the mixture does not disturb the sodalite structure but the blue colour is modified in this pigment. This could be due to the formation of silver sulphur which does not allow the formation of polysulphurs responsible of the colour and the exchange of silver ions by sodium cations in the sodalite structure.

Keywords: *Ultramarine, Silver, Sodalite, FT-IR, XDR, Diffuse Reflectance*

Recibido: 18-08-2010 **Revisado:** 15-11-2010
Aceptado: 26-11-2010 **Publicado:** 28-03-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 145-149

1. INTRODUCCIÓN

Un pigmento es un material que cambia el color de la luz que refleja como resultado de la absorción selectiva del color y que por lo general tienen propiedades especiales que los vuelven ideales para colorear otros materiales [1]. Por sus características, los pigmentos pueden ser orgánicos e inorgánicos.

Los pigmentos orgánicos, no suelen ser biodegradables y presentan por tanto un perfil ecológico y toxicológico poco favorable.

Por su parte, los pigmentos inorgánicos son compuestos basados fundamentalmente en metales de transición, que al tener variedad de estados de oxidación permite una gran diversidad de colores. Sin embargo, el empleo de metales pesados como plomo, cromo o níquel han limitado el uso de este tipo de materiales.

Una alternativa a estos pigmentos inorgánicos, lo constituyen los pigmentos del tipo azul ultramarino [2], ya que su potente color azul, lo hace útil en la formulación de detergentes y jabones, colores, plásticos y otros. Este pigmento tiene la gran ventaja de presentar una muy baja toxicidad.

El azul ultramarino ($Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$) es un pigmento inorgánico derivado del mineral lapislázuli. Su organización estructural es similar a la sodalita, con átomos de azufre en las esquinas y en el centro de la unidad cúbica, cada uno rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de sodio, y cada átomo de sodio unido a tres de oxígeno de la estructura tetraédrica. El color del azul es debido al radical de azufre ($S3^-$). Además del cromóforo azul ($S3^-$) existe también una pequeña proporción de otros radicales de azufre ($S2^-$ coloración amarilla y $S4^-$ coloración roja). Sin embargo no toda la caja es ocupada por cromóforos ya que algunos de ellos están ocupados por otra especie aniónica como sulfatos. Esta distribución puede ser posible debido a la alta flexibilidad de la estructura sodalítica y también por la rotación que genera el marco tetraédrico, permitiendo adaptarse al tamaño de la especie atrapada dentro la caja o jaula[3].

Durante la síntesis del azul ultramarino, la materia prima utilizada es usualmente caolín, carbonato de sodio, cuarzo, azufre y brea, la cual es calcinada a 800°C originando la estructura del silicoaluminatos polisulfurado de sodio. Según Landman y Wall[2], las reacciones químicas son complejas y se dan en dos pasos: primero, bajo condiciones reductoras, donde se forma sulfuro de sodio por la reacción de carbonato de sodio y azufre. La segunda es la formación a altas temperaturas del azul ultramarino primario con la construcción de la caja tipo sodalita.

Asimismo, la coloración azul ultramarino de este tipo de compuesto puede ser variada mediante la modificación o intercambio con otros cationes de compensación que participen en la estructura básica del compuesto. Dos métodos son usualmente llevados a cabo para el intercambio catiónico en este tipo de sólidos: en medio hidrotérmico [4], y en solución sólida, calcinando la muestra a altas temperaturas el cual resulta más efectivo dependiendo del catión utilizado [4, 5].

Así, Kowalak et al [5] establecieron la influencia del catión en la estructura del azul ultramarino preparado a partir de la zeolita tipo A. Los resultados demostraron que la mezcla de varios cationes como K+, Li+, NH4+ y Ca+2 con azufre elemental y álcalis, modificaron algunas propiedades tales como el color del producto obtenido y de la estructura según el tipo catión utilizado.

Por su parte, Booth et al. [6], determinaron el efecto del potasio como catión de compensación en las síntesis y propiedades del azul ultramarino. Para ello, se utilizó carbonato de potasio lo que dio como resultado una tonalidad rojiza en el pigmento. En este procedimiento se sustituyó alrededor de un 20% del sodio en la muestra patrón.

El objetivo de este trabajo es sintetizar, mediante el método de fusión, estructuras del tipo azul ultramarino utilizando una solución sólida con nitrato de plata en diferentes proporciones, y zeolita A como fuente de Si y Al, ya que se ha reportado que el intercambio, en medio hidrotérmico, con cationes Ag en la zeolita azul ultramarino origina una tonalidad verdosa muy apreciada en el campo de las pinturas artísticas [4].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de la estructura del tipo verde ultramarino

Se siguió el procedimiento utilizado por Booth et al [6] con algunas modificaciones. Para ello se tomó un gramo aproximadamente de zeolita A mezclado con azufre elemental y carbonato de sodio en relación molar Na_2/S = 1. El contenido total de

©2011 Universidad Simón Bolívar

azufre se mantuvo en un 40% del peso de la zeolita. A la mezcla anterior, se añadió nitrato de plata sólido de manera tal que el porcentaje de plata, con respecto al contenido total de carbonato de sodio estuviese entre 0 y 5% en peso (Tabla 1). Esta mezcla se colocó en crisoles de porcelana y se introdujo en una mufla a 800°C por una hora. Una vez enfriado el crisol, la mezcla resultante se lavó con abundante agua destilada, se filtró y se secó a 80°C por 24h

Tabla 1. Síntesis de pigmentos tipo verde ultramarino

Código	*Zeolita A ± 0,0001g*	*Na_2CO_3 ± 0,0001g*	*Azufre ± 0,0001g*	*$AgNO_3$ ± 0.0001g*
0,0%Ag	1.0007	0.9218	0.4001	--------
0,3%Ag	1.0001	0.9218	0.4002	0.0027
0,7%Ag	1.0002	0.9218	0.4009	0.0066
1,2%Ag	1.0008	0.9224	0.4028	0.0110
2,2%Ag	1.0003	0.9217	0.4005	0.0202
3,3%Ag	1.0003	0.9228	0.4005	0.0300
4,4%Ag	1.0015	0.9225	0.4015	0.0402

2.2 Caracterización de los sólidos

Los sólidos anteriores fueron caracterizados mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (DRX) a fin de determinar la estructura y posibles fases contaminantes del azul ultramarino. Para la determinación del color resultante, los sólidos fueron analizados por espectroscopia de reflectancia difusa del estado sólido.

Para los estudios de FT-IR se utilizó un equipo Shimadsu, FTIR – 8400S. Durante la preparación de las muestras, una cantidad fija de sólido fue mezclada con KBr para la formación de una pastilla fina. Esta pastilla fue corrida en el equipo de FT-IR antes mencionado y grabado el espectro entre 4500 y 400 cm-1.

Los sólidos también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X utilizando el método de polvo en un difractómetro Phillips PW 3442 con radiación de CuKα (1.54060 Å) entre 5 y 80o (2θ) con el fin de determinar la fase cristalina presente. Los espectros fueron analizados utilizando el programa PDFWIN

Los análisis de reflectancia difusa se llevaron a cabo con un Miniscan XE plus system (modelo 4500L, geometría 45°/0°). El sólido, en forma de polvo, fue colocado en un portamuestra y analizado su espectro entre 400 y 700 nm. Se usó sulfato de bario como blanco para las corridas de los pigmentos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los sólidos sintetizados con nitrato de plata fueron analizados, en un principio, por espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR). En la figura 1, se muestra los espectros obtenidos.

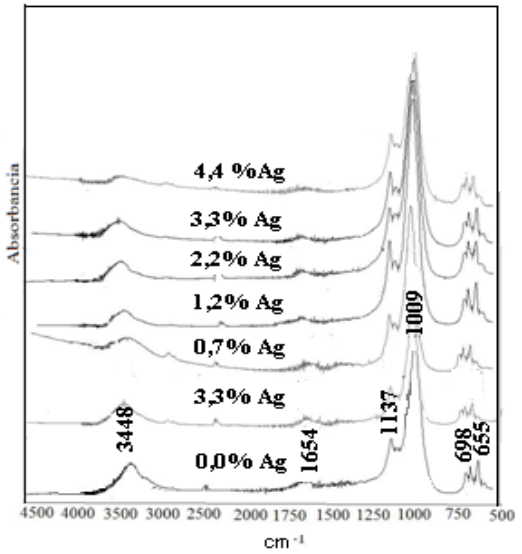


Figura 1. Espectro de infrarrojo para las muestras sintetizadas sin y con diferentes proporciones de plata

Tal como podemos observar, básicamente no existen diferencias en los espectros de las muestras sintetizadas con y sin plata. Los espectros de FT-IR corresponden con la estructura de la sodalita.

Algunas bandas pudieron ser identificadas, tal como se mencionan: una banda alrededor de 1050-950 cm-1, que coincide en todos los sólidos, ha sido adjudicada a las vibraciones asimétricas de los enlaces Si-O-Al presentes en la sodalita (azul ultramarino). Las dos bandas entre 700 y 600 cm-1 corresponden con los estiramientos simétricos de los enlaces Si-O-Al y son típicas de la estructura de sodalita [2,7,8].

Los sólidos del tipo azul ultramarino generalmente son identificados por una pequeña banda a 583 cm-1, la cual corresponde con la especie cromófera del radical azufre ($S3^-$) responsable de color azul; sin embargo, en los espectros obtenidos de las muestras, esta banda no aparece bien definida; tal

©2011 Universidad Simón Bolívar

vez el ancho de la banda ubicada a 655 cm-1 solapa dicha banda ($S3^-$)[2,7,8]. La tabla 2 resume las bandas determinadas.

Tabla 2. Bandas determinadas en los espectros de IR según figura 1

Bandas (cm^{-1})	*Asignación*	*Referencias*
3448	H2O	[2,7,8]
1654	H2O	[2,7,8]
1137/1009	Estiramiento asimétrico Si-O-Al	[2,7,8]
698/665	Estiramiento simétrico Si-O-Al	[2,7,8]

La figura 2 muestra los espectros de DRX de los sólidos sintetizados con y sin plata. Los espectros muestran el típico espectro de DRX de la sodalita como fase principal. Las muestras C y D, donde el contenido de plata es bajo, sólo muestran el difractograma del Azul Ultramarino (ICDD#46-0103). Para las muestras A y B, donde el contenido de plata es mayor, se observó la presencia, además de la fase Azul Ultramarino, la fase de sulfuro de plata (ICDD#-04-0774) y una fase no identificada (circulo sin relleno).

Esta fase de sulfuro de plata fue más intensa cuando el contenido de plata era mayor. El sulfuro de plata es producto de la reacción, en fase sólida, entre el nitrato de plata y el azufre elemental. El pigmento azul ultramarino [5] y sus variantes tienen como estructura fundamental a la sodalita, por lo tanto mediante estos análisis (FT-IR y DRX) no sería posible distinguir entre las diversas tonalidades que puede presentar esta estructura. Sin embargo, fue posible la identificación de fases contaminantes que estan acompañando a la sodalita. Los sólidos también fueron analizados mediante reflactancia difusa del estado sólido (Figura3). Esta técnica muestra el espectro visible de estos sólidos y es muy útil ya que los sólidos presentan coloración en el visible. Estos espectros son el resultado de la coloración ejercida por el cromóforo de azufre enclaustrado dentro de la estructura sodalítica con los cationes extra estructurales del sólido.

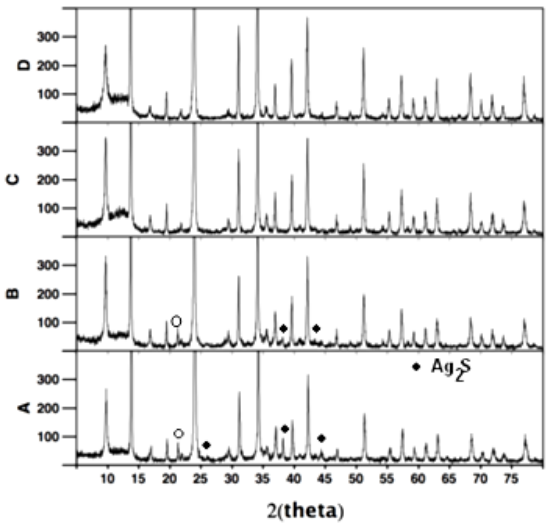


Figura 2. Espectro de difracción de rayos X para muestras sintetizadas seleccionadas sin y con diferentes proporciones de plata: A) 4,4%Ag, B) 3,3%Ag, C) 0,7%Ag y D) 0,0% Ag

En la figura 3, hay una banda principal a 600 nm la cual refleja el color azul debido a los radicales de azufre (S_3^-) [5]. Esta banda es más intensa en las muestras sin plata. A medida que aumenta el contenido de plata, esta banda va disminuyendo progresivamente. Asimismo, el color azul intenso de las muestras sin plata fue tornándose grisáceo a medida que aumentaba el contenido de ese metal en las muestras. Se esperaría que la presencia de plata, en tal caso de que hubiese sucedido el intercambio catiónico por iones sodio, originara una coloración verdosa en los sólidos.

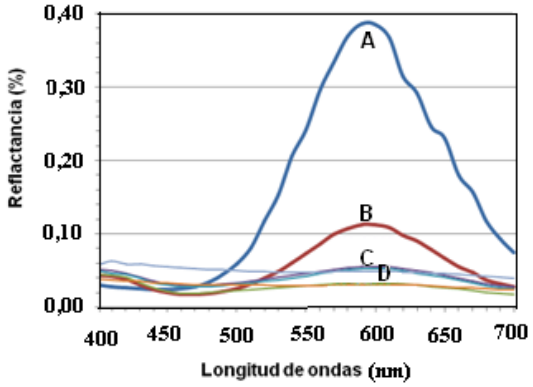


Figura 3. Espectro de reflectancia difusa para muestras sintetizadas seleccionadas sin y con diferentes proporciones de plata: A) 0%Ag, B) 0,7%Ag, C) 3,3%Ag y D) 4,4% Ag

©2011 Universidad Simón Bolívar

En este caso, los resultados no mostraron lo esperado. Esto nos invita a pensar que el método de fusión establecido por Booth et al[6], utilizando sales de potasio, no fue efectivo utilizando las sales de plata.

El color oscuro tomado por las muestras de plata indica que el azufre sólido reaccionó con los cationes plata formando sulfuro de plata, el cual es de color negro. La fase de sulfuro pudo ser identificada mediante DRX especialmente en aquellas muestras donde el contenido de plata fue mayor (Figura 2). Al reaccionar el azufre elemental con los cationes plata, no sería posible la formación de los polisulfuros responsables del color característico del azul ultramarino. Este comportamiento básicamente está establecido por lo reactivo de los iones plata en presencia de azufre que conlleva a compuestos sumamente estables e insolubles[9]. Los resultados obtenidos demuestran que la vía posible para la obtención de ultramarinos verde es utilizando el método hidrotérmico reportado previamente por Jaeger [4].

4. CONCLUSIONES

Se intentó la síntesis del azul ultramarino intercambiado con iones plata usando el método de fusión. Los análisis de DRX e FT-IR demostraron la formación de la estructura sodalita, propia del azul ultramarino, aún con contenido de plata alto durante la síntesis. Sin embargo, los estudios de reflectancia difusa señalaron que el azul ultramarino propio del pigmento iba disminuyendo a medida que el contenido de plata aumentaba. El color verde esperado, propio del intercambio con plata, pasó a un color grisáceo producto de la combinación del sulfuro de plata, el cual es de color negro, con el blanco de la sodalita sin sulfuro. Utilizando este método no fue posible la obtención del azul ultramarino intercambiado con plata.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CDCH-UC por el apoyo financiero y a los árbitros anónimos que permitieron mejorar el documento

6. REFERENCIAS

[1]. Palet A. Brydson JA. *Historia de los Pigmentos", Tratado de Pintura (Color Pigmentos y Ensayo).* Ediciones Universitat de Barcelona (España). 2002, p. 79.

[2]. Landman A, de Waal D. *Mater. Research Bull.*2004; **39**: 655-667.

[3]. Gobeltz N, Demortier A, Lelieur JP, Duhayon C. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*1998; **94**(15): 2257-2260.

[4]. Jaeger F.M. *Trans. Faraday. Soc.* 1929; **25**: 320-345

[5]. Kowalak S, Jankowska A, Łączkowska S. *Stud. Surf. Catal*. 2005, **158**: 215-222.

[6]. Booth DG, Dann SE, Weller MT. *Dyes and pigments*. 2003, **58**:73-82

[7]. Hermeler G, Buhl J-Ch, Hoffmann W. *Catalysis Today.*1991; **8**: 415-426.

[8]. Flaningen EM, Khatami H. *Infrared structural studies of zeolite framerwork, Advances in Chemistry Series.*1971; **16**: 201-229.

[9]. Cotton A, Wilkinson G. *Química Inorgánica Avanzada .Edt. Limusa, México.* 1975, p.1074

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

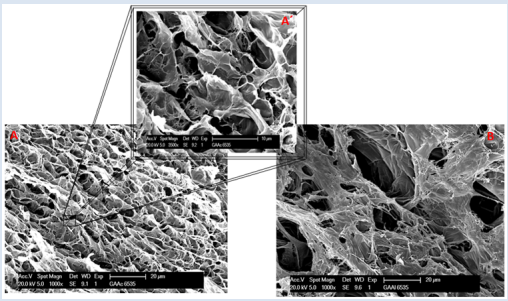
www.rlmm.org

ESTUDIO VISCOELÁSTICO DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA COPOLIMERIZADA CON ÁCIDOS ORGÁNICOS PARA MEJORAR EL FACTOR DE RECUPERACIÓN DE PETRÓLEO

Genaro Bolívar[1], Manuel Mas[2], Marvelis Ramírez[1], María Tortolero[2] y Edgar Cañizales[2]*

1: Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química. Mérida-Venezuela.
2: PDVSA-Intevep, Los Teques-Venezuela.

** e-mail: gienaro@ula.ve*



RESUMEN

Se realizó la síntesis de dos sistemas de geles, tomando como base la acrilamida (AAm) y copolimerizándola con ácido acrílico (AAc) y ácido itacónico (AI) para determinar si las propiedades del sistema acrilamida/ácido itacónico ofrecen mejoras en el factor de recuperación en pozos petroleros al disminuir la producción de agua. Los geles fueron preparados mediante copolimerización vía radical libre, en disolución acuosa y bajo diferentes composiciones (variando la relación de comonómeros entre 0 y 13 mmol respecto a la cantidad de monómeros totales); se utilizó persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) como iniciador y N´,N–metilenbisacrilamida (MBAAm) como agente entrecruzante. La obtención de los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´) se determinaron en el intervalo de viscoelasticidad lineal. Con esto se logró establecer que los geles de AAm/AI presentan un menor comportamiento elástico en comparación con sistemas a base de AAm y AAm/AAc. Bajo condiciones de pH 8 se generó un marcado efecto en los módulos G´ y G´´ para los sistemas de AAm/AI en comparación a los de AAm/AAc que, difieren de su comportamiento bajo condiciones de pH ácido. La relación de comonómeros reveló una caída en los módulos por efecto del AI. El estudio morfológico se efectuó por Microscopía Electrónica de Barrido.

Palabras Claves: *hidrogeles, módulo de almacenamiento y módulo de pérdida.*

VISCOELASTIC STUDY OF POLYACRYLAMIDE AND ORGANIC ACIDS COPOLYMERS HYDROGELS IN ORDER TO IMPROVE THE OIL RECOVERY FACTOR.

ABSTRACT

Two gel systems were synthesized based on the acrylamide (AAm) which was copolymerized with acrylic acid (AAc) and the itaconic acid (AI) to evaluate if the properties of itaconic acid (AI) system improve the recovery factor in oil wells in order to reduce water production. The gels were prepared by copolymerization the way radicals free in aqueous solution at different compositions (comonomer content was modified between 0 and 13 mmol of whole feed amount). Potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) was used as initiator and N, N´-metilenbisacrylamide (MBAAm) as crosslinking agent. Viscoelastic studies were carried in Range Viscoelastic Line (RVL). It was obtained that the gels of AAm/AI have a lower elastic behavior compared with systems based on AAm and AAm/AAc. At pH 8 there is a marked effect on the storage and loss modules (G 'and G") for systems of AAm/AI compared to those of AAm/AAc that differ in his behavior to acid conditions. The ratio of comonomers showed a fall of the modules by the AI effect. The morphologic study was performed by scanning electronic microscopy.

Keywords: *Hydrogels, storage modulus, loss modulus*

Recibido: 17-09-2010 ; **Revisado:** 24-11-2010
Aceptado: 17-12-2010 ; **Publicado:** 29-03-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 150-160

1. INTRODUCCIÓN

El avance en el estudio de hidrogeles (HG) ha contribuido a solventar diferentes problemas en la industria petrolera, principalmente en el factor de recuperación. El estudio de sus propiedades mecánicas por Reometría Dinámica Oscilatoria ha sido una de las principales técnicas para evaluar estos sistemas. Kakadjian *et al*. [1] determinaron, mediante estos ensayos, la existencia de una etapa inicial predominantemente viscosa para HG de poliacrilamida, donde G´´ > G´ (G´ ~ 0 Pa mientras que G´´~ 5 Pa). Una vez transcurrido un tiempo próximo a las 4 h de reacción los valores se invierten siendo G´ > G´´ (G´~200 Pa y G´´~100 Pa). Según estos autores es el tiempo comprendido entre 15 min. y 1 h de reacción, donde ocurren los máximos cambios en la consistencia del gel. Este comportamiento genera un incremento en los valores de G´ que van desde 1.5% hasta 96.8% para periodos de 4 h de reacción.

Por otra parte, Vallés *et al*. [2] desarrollaron HG de acrilamida copolimerizada con ácido itacónico, monoitaconato de metilo, monoitaconato 2-etoxietilo, monoitaconato de 2,2-etoxietilo y monoitaconato de 2,2-etoxibutoxietilo entrecruzados con N,N´-metilenbisacrilamida. Los estudios de hinchamiento así como de propiedades mecánicas, mostraron que los ésteres del AI poseen mayor capacidad de hinchamiento en comparación con los copolímeros de AI. Los ensayos por Reometría Dinámica Oscilatoria indicaron que los HG de AAm/AI poseen mejores propiedades mecánicas en comparación a sus ésteres (monoitaconatos). No obstante, un incremento en la relación del comonómero ácido genera una disminución en el módulo elástico.

En vista de estas propiedades es que en años recientes Huh *et al*. [3], presentaron en la conferencia anual de la Sociedad de Ingeniería de Petróleo (SPE) celebrada en Dallas en el año 2005, un sistema basado en polímeros iónicos, formulado principalmente para la recuperación de crudo. El principal objetivo de ese trabajo fue presentar un estudio acerca de la factibilidad de emplear polielectrolitos en la recuperación de crudo, para de esta forma minimizar el uso de polímeros de alto peso molecular que ocasionan aumentos excesivos de la viscosidad.

Los resultados experimentales mostraron que:

- Es posible a través del modelo de equilibrio de hinchamiento desarrollado por Brannon-Peppas y Peppas, realizar la descripción acerca de la dependencia de la viscosidad aparente del medio en función del pH.
- El estudio reológico de estos sistemas puede modelarse adecuadamente a través de la ecuación de Carreau.

Con base en estos resultados, se considera la aplicación in-situ de estos sistemas para la recuperación de crudo en yacimientos petrolíferos.

Al año siguiente Wang *et al*. [4] desarrollaron geles basados en poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM)/acetato de cromo (III), investigando la posibilidad de usar mediciones reológicas para mejorar las propiedades de geles de fractura. Esto debido a que, durante la aplicación de estos sistemas gelificantes, en las cavidades del reservorio se genera un gradiente de presión que depende principalmente del tamaño de la cavidad y de la composición del gel. Es por ello que se realizaron mediciones reológicas bajo diferentes valores de gap (distancia de los platos en un ensayo reológico de sistemas plato-plato), para simular las condiciones de obstrucción que experimenta el gel al entrar en la formación rocosa. Los resultados indicaron que, producto del incremento en la tasa de corte y la concentración total del polímero, se generan gradientes de presión que minimizan la efectividad de fractura.

Un sistema similar fue sintetizado por Solpan *et al*. [5] del departamento de química de la Universidad de Hacettepen en Turquía, quienes desarrollaron el estudio de HG de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) entrecruzados por irradiación con rayos γ. El estudio comprende una descripción detallada del proceso de difusión en este tipo de materiales donde, según estos autores, se describe como no-fickiano y aumenta considerablemente su equilibrio de hinchamiento ante la presencia de colorantes catiónicos específicamente Safranina-O; además afirman que estos sistemas presentan una isoterma de absorción del Tipo-**S** según la clasificación de Gile [5]. Estos resultados contribuyen aun mas a la descripción de estos sistemas que, para fines de este trabajo, serán comparados con HG de AAm/AI.

Estudios realizados por Ko-Shao *et al*. [6] acerca de la morfología de este tipo de materiales, sugieren que en el caso de hidrogeles de N-vinil-2-

©2011 Universidad Simón Bolívar

pirrolidona/ácido itacónico la distribución en los tamaños de poro oscila entre 25–40 µm. Sin embargo, una acotación importante, por parte de estos autores, indica que elevadas temperaturas durante el liofilizado de las muestras (-20 ºC) generan un mayor número de núcleos durante la cristalización del agua que se encuentra en el interior de la red, lo que podría ocasionar una ruptura del retículo, no obstante se considera despreciable bajo condiciones de temperatura inferiores a -20 ºC.

Finalmente, El-Hamshary *et al*. [7] sugieren una gran efectividad por parte de HG de acrilamida/ácido itacónico entrecruzados con N, N´-metilenbisacrilamida en la absorción de agua. Ellos afirman un aumento en la capacidad de hinchamiento a medida que se incrementa la relación del comonómero ácido (AI) de 458 % hasta un 1700%. Sin embargo, estos valores pueden incrementarse al variar el pH del medio por encima de los valores de pK_a del comonómero AI.

Con base en estos resultados, es que en el presente trabajo se realizara el estudio comparativo de sistemas de hidrogeles a base de acrilamida/ácido itacónico con sistemas ampliamente desarrollados por la industria, para mejorar el factor de recobro en pozos petroleros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Todos los reactivos empleados, tales como acrilamida (monómero base, 99%), ácido itacónico (comonómero, 99%), ácido acrílico (comonómero, 99%), persulfato de potasio (iniciador, 99%) y N, N´–metilenbisacrilamida (entrecruzante, 99%) son marca Aldrich. La acrilamida se recristalizó en n-hexano; mientras que, en el caso del ácido acrílico fue eliminado el inhibidor por destilación a presión reducida a una temperatura de 70,0 $\pm$ 0,1 ºC. En todas las pruebas se utilizó agua desionizada de 18Ω cm^{-1}.

Tabla 1.Composición de las unidades de comonómero para la mejor formulación de sistemas de hidrogeles de AAm, AAm/AAc y AAm/AI.

Muestra	*AAm (mmol)*	*AAc (mmol)*	*AI (mmol)*	*MBAAm (mmol) x10^{-2}*	*Conc.total (% p/p)*[c]
HGAAm	28,1	0	0	2,59	6
HGAAm/AAc(a)[a]	25,3	2,77	0	2,59	6
HGAAm/AAc(b)[a]	22,5	5,55	0	2,59	6
HGAAm/AAc(c)[a]	19,6	8,33	0	2,59	6
HGAAm/AAc(d)[a]	16,9	11,1	0	2,59	6
HGAAm/AAc(e)[a]	14,1	13,9	0	2,59	6
HGAAm/AI(a´)[b]	25,3	0	1,54	2,59	6
HGAAm/AI(b´)[b]	22,5	0	3,75	2,59	6
HGAAm/AI(c´)[b]	19,6	0	4,61	2,59	6
HGAAm/AI(d´)[b]	16,9	0	6,15	2,59	6
HGAAm/AI(e´)[b]	14,1	0	7,69	2,59	6

a: Composición de hidrogeles (HG) de Acrilamida (AAm)/ Ácido Acrílico (AAc).
b: Composición de hidrogeles (HG) de Acrilamida (AAm)/Ácido Itacónico (AI).
c: Concentración de comonómeros totales (masa del monómero A + masa del monómero B +masa del agente entrecruzante/masa de la disolución total).

©2011 Universidad Simón Bolívar

2.2 Preparación de los hidrogeles (HG) por copolimerización radical.

La reacción de copolimerización radical se realizó, en solución acuosa, con diferente formulaciones (4, 6, 9 y 16% p/p de comonómeros totales en solución) Las cantidades utilizadas de agente entrecruzante (MBAAm) e iniciador (KSP) se estimaron con relación a la cantidad de comonómeros totales en solución (Tabla 1). El tiempo empleado para la síntesis fue de 6 horas; a una temperatura de 60,0 ± 0,1°C y en atmósfera de nitrógeno. Las pruebas de variación en concentración y efecto del pH fueron realizadas en botellas de vidrio de 80 mL de capacidad (marca PYREX), con tapas plásticas y bajo atmósfera de nitrógeno; también se varió la concentración del entrecruzante. Todos los geles sintetizados (AAm, AAm/AI y AAm/AAc) fueron transparentes, de consistencia no móvil y moderadamente deformables.

2.3 Mediciones por Reometría Dinámica Oscilatoria.

Según los requerimientos que demandaba el equipo Physica MCR, con el cual se caracterizaron los sistemas de HG considerados en este estudio, se procedió al diseño de reactores de (7,5 ± 0,1) cm de diámetro por (12,0 ± 0,1) cm de alto, provistos de una llave que facilitaba la salida del N_2 y una boca lateral por la cual era suministrada la entrada del N_2. De esta manera se aseguraba un total recubrimiento del plato empleado para la caracterización de estos sistemas. Posteriormente fueron sintetizados geles de AAm, AAm/AAc y AAm/AI en diferentes formulaciones variando la concentración de comonómeros totales en solución, cantidad de agente entrecruzante, relación de comonómeros y pH del medio de reacción. La determinación de los módulos de almacenamiento (G´) y perdida (G´´) se efectuaron en el intervalo de RVL, en un rango de frecuencia de 1 a 10Hz, a una temperatura igual a 25,0 ± 0,1 ºC.

2.4 Estudio por MEB.

Inicialmente se utilizaron muestras de geles de AAm/AAc y AAm/AI en las siguientes relaciones mmol/mmol: 19,6/8,3; 14,1/13,9 de la primera y 19,6/4,6; 14,1/7,7 de la segunda formulación respectivamente. Las síntesis se realizaron en frascos de vidrio marca PYREX a una temperatura de (60,0 ± 0,1) °C, por intervalo de 6 horas. Posteriormente fueron secados al vacío a una temperatura de (50,0 ± 0,1) °C. Los xerogeles, así obtenidos, se introdujeron en nitrógeno líquido (-195,8 ± 0,1) °C por espacio de 5 minutos. Luego fueron fracturados con una cuchilla previamente enfriada a la misma temperatura. Durante la fractura se logró apreciar que la serie correspondiente a los HG de AAm/AI presentaban mayor disposición a la fractura en comparación a los de Am/AAc.

Los criogeles obtenidos de esta forma son extraídos y colocados en porta muestras, para posteriormente realizar un recubrimiento de oro utilizando un equipo SPUTTERING marca BAL-TEC, modelo SCD O50 SPUTTER COATER, aplicando un vacío de 1 x 10^{-3} milibar. Una vez recubiertas, las muestras son examinadas finalmente en un Microscopio Electrónico de Barrido marca Phillips, modelo XL30. Una segunda serie de estas muestras fue llevada hasta el equilibrio de hinchamiento y liofilizada en un equipo marca LABCO, modelo FREEZE DRY SYSTEM/ FREEZONE 4.5. Las muestras fueron sacadas del medio acuoso (agua desionizada a pH=7) e introducidas en balones de 50 mL de capacidad que, posteriormente, se sumergieron en nitrógeno líquido hasta su congelación total. Finalmente, las muestras liofilizadas mostraron una consistencia muy ligera y blanda además, de una coloración blanca.

2.5 Estudio de hinchamiento de los geles.

Los geles sintetizados, fueron cortados en forma de discos, presentando la siguiente geometría cilíndrica: 9,830 ± 0,001 mm de diámetro y 6,248 ± 0,001 mm de longitud. Posteriormente, fueron secados al vacío, a una temperatura de 50,0 ± 0,1 ºC hasta alcanzar un peso constante (geometría cilíndrica de 2,642 ± 0,001mm de alto y 5,055 ± 0,001mm de diámetro). El contenido de agua en el equilibrio se determinó por el método gravimétrico; donde los geles son sumergidos en agua y removidos cada intervalo de tiempo, se pesaron y se retornaron al medio de hinchamiento. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar peso constante.

El grado de hinchamiento se calculó de acuerdo a la fórmula $W=[(W_w-W_o)/W_o]x100$; donde W_w es la masa del HG en el tiempo t y W_o es la masa del xerogel. Mientras que la capacidad de hinchamiento q_m se estableció por la siguiente relación: $q_m=m_s/m_e$;

donde m_s y m_e corresponden a los pesos de los HG en los estados hinchados y secos, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Mediciones por Reometría Dinámica Oscilatoria.

En la Tabla 2 se registran los valores de los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´) para sistemas de HG de AAm/AI en una relación de comonómeros 25,3/1,5 mmol al 2 % de agente entrecruzante, para diferentes valores de concentración de comonómeros totales. Los resultados indican un aumento en el comportamiento elástico de estos sistemas con la concentración total de comonómeros. Atribuido a una mayor proximidad de las unidades reactivas bajo condiciones de mayor concentración que favorece un ligero incremento en la densidad de entrecruzamiento efectivo del macrogel además, de una mayor incorporación del comonómero ácido (AI) en la estructura final del hidrogel.

A mayor concentración se favorece el incremento en la densidad de entrecruzamiento efectivo de las cadenas del copolímero, las cuales contribuyen, aún más, al comportamiento elástico de estos sistemas. Dicho comportamiento se ilustra, a través de los valores de la tan δ (tan δ = G´´/G´), en donde la tendencia es a decrecer considerablemente a medida que aumenta la concentración en solución de comonómeros totales (Figura 1) [8].

El efecto del agente entrecruzante, en la formulaciones de estos sistemas, se aprecia a través de la determinación de los módulos G´ y G´´ (Tabla 3), en donde el incremento del módulo de almacenamiento varía con la cantidad de agente entrecruzante en la mezcla de reacción. Este comportamiento específico se corresponde a la teoría de elasticidad de las gomas de Flory (ec. 1).

$$G_e = \left(\frac{1-2}{f}\right) \nu_e RT \frac{\langle r^2 \rangle}{\langle r_0^2 \rangle} \qquad (1)$$

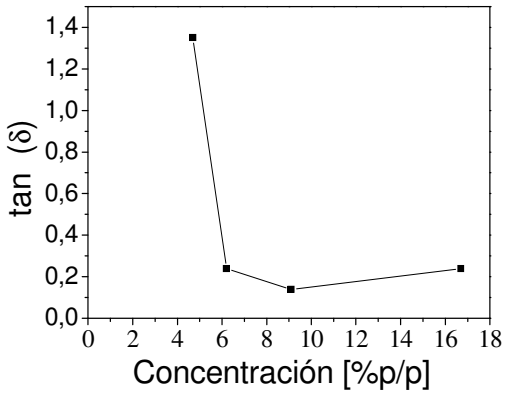


Figura 1. Representación de los valores de tan δ para HG de AAm/AI en una relación de comonómeros 25,3/1,54 mmol al 2% de agente entrecruzante.

Donde *f* corresponde al número de puntos de anclaje asociados al agente entrecruzante, υ_e (mol.m^{-3}) el número de cadenas efectivas por unidad de volumen y suele estar relacionada con la densidad de entrecruzamiento efectivo n_e, R constante universal de los gases ideales (8,314 J.mol^{-1}K^{-1}), T temperatura, $\langle r^2 \rangle$ distancia extremo – extremo cuadrática media en el estado de hinchamiento de equilibrio y $\langle r_o^2 \rangle$ es el valor de $\langle r^2 \rangle$ al final del proceso de gelificación. De acuerdo a Calvet *et al.* [8 - 9] esta ecuación puede expresarse de forma simplificada, tal y como se presenta a continuación en la ecuación 2.

Tabla 2. Efecto de la concentración de comonómeros totales en la determinación de los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´) en HG de AAm/AI.

Muestra	*Módulo G´[kPa]*	*Módulo G´´ [kPa]*	*tan δ*	*Cantidad de agente entrecruzante (mmol) x 10^{-2}*	*Conc. total (%p/p)*
HGAAm/AI(a´)	2,3x10^{-3}	3,1 x10^{-3}	1,35	2,59	4,7
HGAAm/AI(a´)	0,16	0,04	0,24	2,59	6,2
HGAAm/AI(a´)	0,90	0,12	0,14	2,59	9,1
HGAAm/AI(a´)	2,52	0,53	0,24	2,59	16,7

©2011 Universidad Simón Bolívar

$$G' = n_e RT \qquad (2)$$

Donde G´ corresponde al módulo de almacenamiento (Pa), n_e densidad de entrecruzamiento efectivo (mol.m^{-3}), R constante de los gases ideales (8,314 J.mol^{-1}K^{-1}) y T la temperatura.

Esta ecuación sugiere una proporcionalidad entre la densidad de entrecruzamiento efectivo (n_e) y el módulo de almacenamiento (G´), tal y como se aparecía en los resultados de la Tabla 3. Estos resultados guardan relación con la descripción matemática sugerida por Calvent *et al*. [8] para sistemas de HG de poliacrilamida, en donde se afirma la existencia de un incremento en el módulo de almacenamiento con la alimentación de agente entrecruzante en la mezcla de reacción.

Al comparar los sistemas de AAm/AAc y AAm/AI, se aprecia un aumento en el módulo de almacenamiento (G´) para HG de AAm/AAc en comparación a geles de AAm/AI (Figura 2).

Esto nos sugiere un efecto por parte del comonómero de AI, el cual genera un decrecimiento en la longitud de la cadena del copolímero que se manifiesta, posteriormente, en el carácter viscoelástico del material, ya que la inserción de unidades ácidas en la cadena del copolímero tiende a sufrir una caída a medida que incrementa la densidad de carga en la unidad del comonómero [10-13]. Esto se traduce en una caída abrupta del módulo G´ para sistemas de HG de AAm/AI en comparación a sistemas de HG de AAm/AAc, donde la densidad de carga por unidad de comonómero ácido es menor con relación al comonómero AI. Esta tendencia en los valores de G´ para sistemas de HG de AAm/AI guarda relación con resultados presentados por Tong *et al*. [14–16], donde se evidencia una dependencia del modulo G´ en función de la densidad de carga en la estructura final del HG.

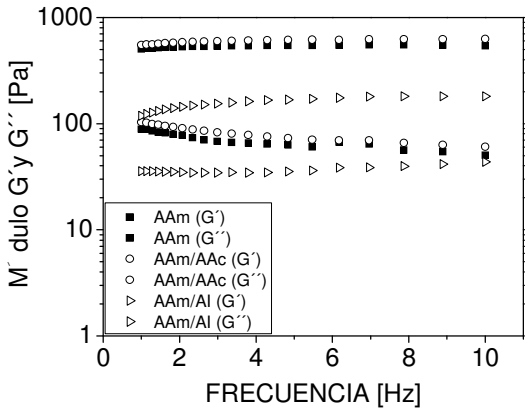


Figura 2. Determinación de los módulos G´ y G´´ para hidrogeles de AAm, AAm/AAc y AAm/AI

En la Tabla 4 se indican las concentraciones de comonómeros totales que fueron necesarias para lograr una relación 1:1 de AAm/AI. Los resultados del efecto en la relación de comonómeros sobre los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´) se ilustran en las Figuras 2 y 3. En estos gráficos se puede apreciar como a medida que se incrementa la relación del comonómero ácido en la mezcla de reacción, se genera el decrecimiento del módulo de almacenamiento (G´) para hidrogeles de AAm/AI en comparación a geles AAm/AAc.

Tabla 3. Efecto de la cantidad de agente entrecruzante en los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´)

Muestra	*Modulo G´ [kPa]*	*Cantidad de agente entrecruzante (mmol) x10^{-2}*	*Conc. total (%p/p)*
HGAAm/AAc(a)	0,57	1,29	6
HGAAm/AAc(a)	0,59	2,59	6
HGAAm/AAc(a)	0,85	3,89	6
HGAAm/AI(a´)	0,12	1,29	6
HGAAm/AI(a´)	0,16	2,59	6
HGAAm/AI(a´)	0,58	3,89	6

©2011 Universidad Simón Bolívar

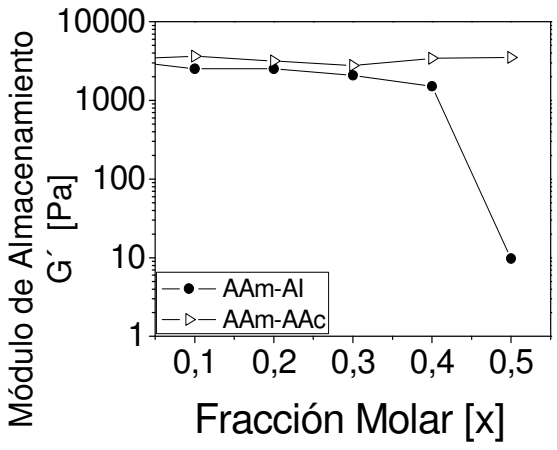


Figura 3. Variación de los módulos G´ y G´´ con relación al aumento en la cantidad de comonómeros en hidrogeles de AAm/AAc y AAm/AI.

Estos resultados guardan relación con trabajos desarrollados por Gundogan *et al*. [14 – 17], donde la correlación del módulo G´ en función de la densidad de carga sugiere un decrecimiento de G´ a medida que incrementa el grado de ionización del comonómero ácido. En el caso de este tipo de HG las condiciones de síntesis a pH=4, sugieren la disociación de un mayor número de unidades ácidas en el comonómero de AI (pK_{a1}= 3,84 pK_{a2}=5,44) en comparación a unidades ácidas en el comonómero de AAc (pK_a= 4,25).

Esto pudiera indicar que, debido al aumento en la fracción molar del comonómero iónico, se estaría generando un incremento en la densidad de carga, lo cual trae como consecuencia una disminución en la densidad de entrecruzamiento efectivo (n_e) de la red polimérica final, ya que la proximidad de las cadenas de copolímero se ve impedida en la etapa de pre-gel [9], debido a la repulsión de cargas a lo largo de la cadena del copolímero.

En la Figura 4 se ilustra el carácter elástico de los sistemas de hidrogeles de AAm/AAc frente a HG de AAm/AI mediante la representación de los valores de tan δ. Aquí se aprecia como se aproxima al comportamiento viscoelástico de sistemas ampliamente utilizados en la industria a base de ácido acrílico, mediante la formulación de hidrogeles de AAm/AI en una relación de comonómero 19,6/4,61 mmol (x ≈ 0.3). Alcanzando con ello igualdad en propiedades viscoelásticas, a una menor relación mmol de comonómero ácido en comparación a formulaciones empleadas en la síntesis de hidrogeles de AAm/AAc.

Tabla 4. Efecto de la relación de comonómeros en los módulos de almacenamiento (G´) y pérdida (G´´).

Muestra	*Módulo G´[kPa]*	*Módulo G´´ [kPa]*	*tan δ*
GAAm	3,31	0,35	0,11
HGAAm/AAc(a)	3,66	0,24	0,07
HGAAm/AAc(b)	3,17	0,25	0,08
HGAAm/AAc(c)	2,77	0,21	0,08
HGAAm/AAc(d)	3,44	0,39	0,12
HGAAm/AAc(e)	3,53	0,80	0,23
HGAAm/AI(a´)	2,52	0,53	0,24
HGAAm/AI(b´)	2,52	0,45	0,18
HGAAm/AI(c´)	2,08	0,24	0,12
HGAAm/AI(d´)	1,51	0,29	0,19
HGAAm/AI(e´)	0,01	0,01	1,11

*Agente entrecruzante $2{,}2\times10^{-2}$mmol

**Concentración total 16,7 %p/p

***a, b, c,….a´, b´, c´,…..hace referencia a la formulación que se especifica en la tabla 1 de este trabajo

©2011 Universidad Simón Bolívar

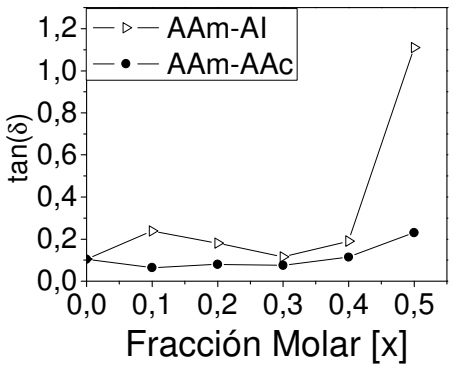


Figura 4. Representación de la tan δ en función de la fracción Molar de comonómero acido en HG de AAm/AAc y AAm/AI.

En la Figura 5 se ilustra un modelo esquemático de la manera en la cual se estructuran estos sistemas de HG. La variación en las condiciones de pH (pH=8) durante la síntesis de HG de AAm/AAc (relación 25,3/2,77 mmol) y AAm/AI (relación 25,3/1,54 mmol), genera la ionización de las unidades ácidas que ingresen a la red polimérica en crecimiento. Tal y como lo afirman algunos autores [13 – 14], el grado de ionización de las unidades ácidas presentes en la estructura del HG generan en un etapa inicial un leve incremento del módulo G´, asociado a la contribución por parte de las interacciones del tipo electroestática de los grupos cargados a la energía elástica del HG [14]. Este comportamiento de G´ en función de una componente de carácter electroestático es descrito por la siguiente ecuación desarrollada por Tong y colaboradores [14].

$$G_e^{'} = G_{e0}\left(1+\phi_N+\phi_E\right) \qquad (3)$$

Donde G_e corresponde al módulo elástico en el equilibrio y suele estar asociado al plateau de G´, G_{e0} es el módulo elástico obtenido a través de la teórica clásica de elasticidad de las gomas, ϕ_N es la contribución de la extensión límite de la cadena expandida y ϕ_E es la contribución a la interacción electrostática desarrollada por Tong y colaboradores. Este efecto asociado a una posible tensión de la red polimérica producto de la interacción electrostática de los grupos ionizables presentes en la estructura de la red polimérica, daría explicación al comportamiento por parte de los módulos G´ y G´´ para sistemas de HG de AAm /AI en comparación a HG de AAm/AAc bajo condiciones de pH=8. Dicho comportamiento es atribuido entonces a la doble funcionalidad ácida por parte del comonómero de AI que, bajo condiciones de síntesis de pH=8 generan un mayor grado de ionización en comparación a HG de AAm/AAc. En el caso de HG formados por cadenas de polímeros iónicos, las discusiones con relación a este tipo de comportamiento por parte del módulo G´ ha generado una abierta controversia entre diferentes autores [9; 14; 17] que, convergen en una idea principal sugiriendo la caída del módulo G´ por efecto del grado ionización de los grupos ionizables distribuidos a lo largo de la red polimérica. En otros casos, suele discutirse desde punto de vista de la fuerza iónica del medio donde son sintetizados este tipo de HG, tal y como lo plantean Rubinstein y colaboradores en trabajos desarrollados en años recientes [17].

3.2 Estudios por MEB

Como técnica complementaria se utilizó la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), analizando la morfología de los diferentes sistemas. A continuación, en la Figura 6, se presentan las micrografías que corresponden a los geles de AAm/AAc y AAm/AI en una relación de comonómeros de 18,3/9,71 y 18,3/5,38 mmol respectivamente, a una concentración del 9% p/p de comonómeros totales en solución y al 2% de agente entrecruzante con relación a la cantidad de monómeros totales.

El aumento a la cual se estudiaron estos sistemas fue de 250x, 500x, 1000x y 3500x; siendo las micrografías tomadas a 1000x de aumento las que se tomaron para determinar de la distribución del tamaño promedio de poro. Mediante este estudio morfológico y comparativo se logró apreciar una distribución de tamaño de poro mayor (0,80 – 0,91 µm) para sistemas de hidrogeles de AAm/AI en comparación con geles de AAm/AAc (0,56 – 0,67 µm). Se determinó que, gracias a esta diferencia en la distribución del tamaño de poro observada por Microscopia Electrónica de Barrido (Figura 7), se generan variaciones en el comportamiento viscoelástico de estos sistemas de hidrogeles. Estableciéndose en el caso de HG con una mayor distribución en el tamaño de poro (HG de AAm/AI), un decrecimiento en el valor del módulo G´ en comparación aquellos sistemas donde la distribución de tamaño de poro fue menor y uniforme de acuerdo a la distribución que se representa en el gráfico de la Figura 7.

©2011 Universidad Simón Bolívar

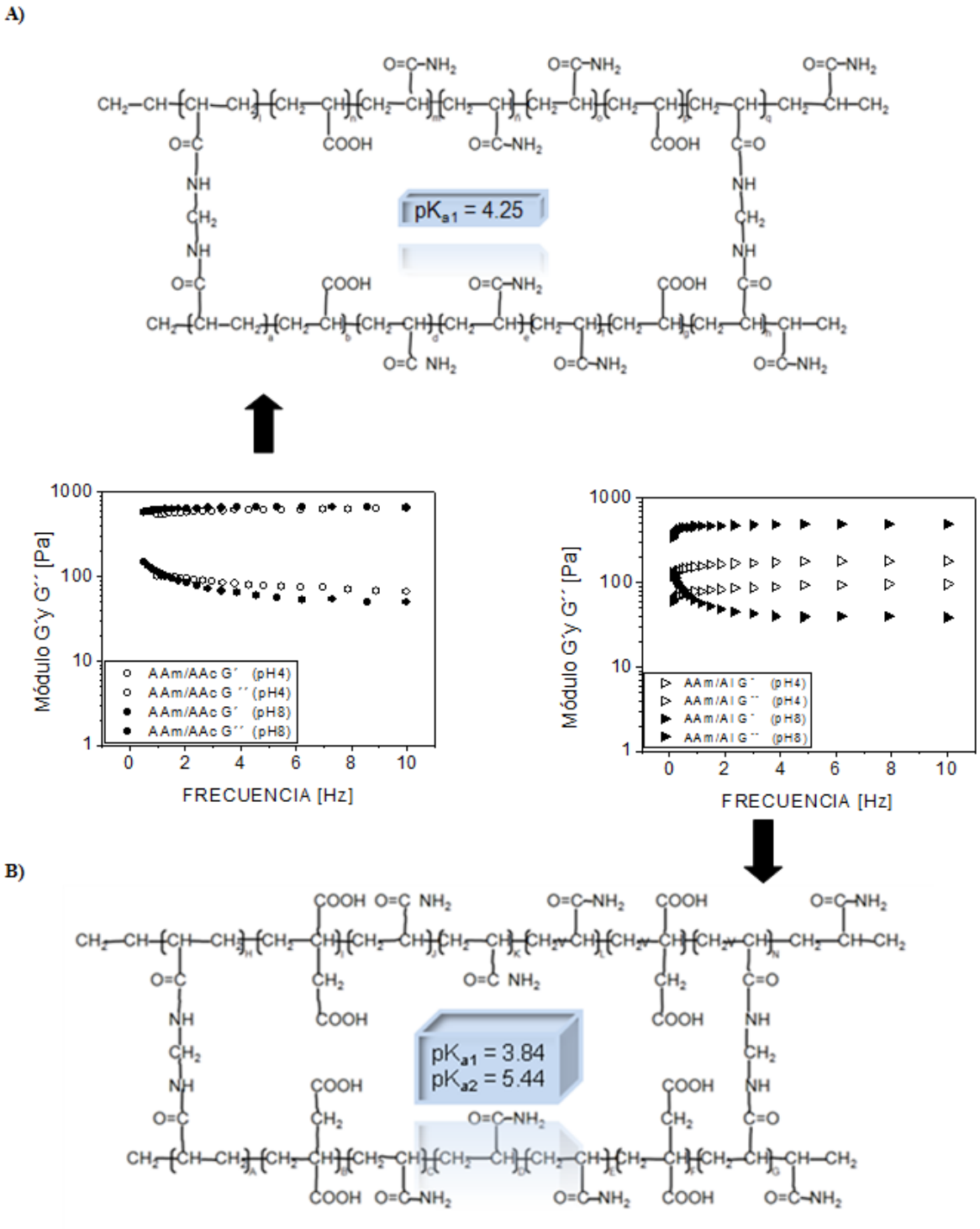


Figura 5. Diseño de una red ideal para hidrogeles (HG) del copolímero de: A)AAm/AAc y B) AAm/AI

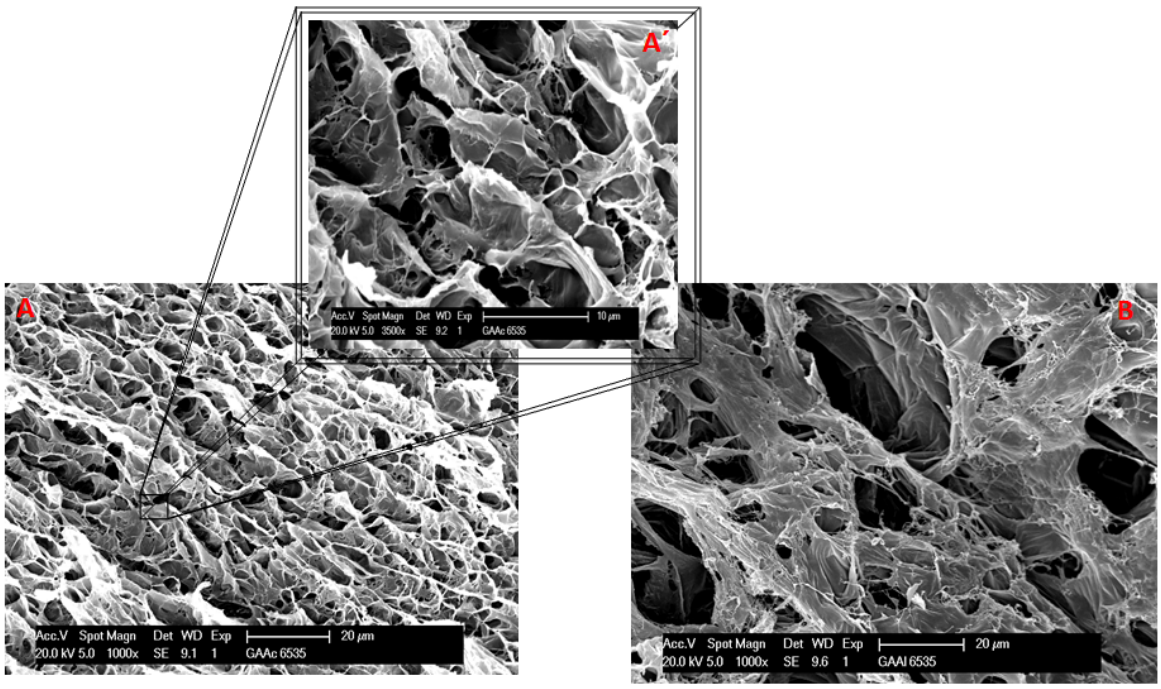


Figura 6. Micrografías de **A)** HG de AAm/AAc en una relación de comonómeros 18,3/9,71 mmol. Y **B)** HG de AAm/AI en una relación de comonómeros 18,3/5,38 mmol. Ambos en el equilibrio de hinchamiento y bajo una resolución de 1000x.

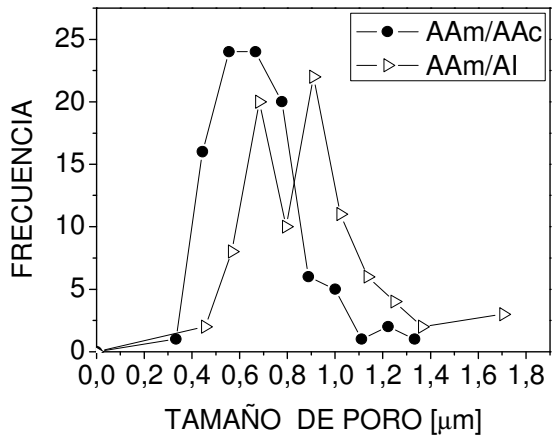


Figura 7. Distribución de tamaños de poros, en el equilibrio de hinchamiento para: (▪) HG 18,3/9,71 mmol de AAm/AAc; ( ) HG 18,3/5,38 mmol de AAm/AI.

3.3 Estudio de hinchamiento de los geles

Finalmente, esta percepción de un macroporo en los sistemas de HG de AAm/AI en comparación a HG de AAm/AAc hace pensar que la absorción de agua sea más efectiva que la que pudiera presentarse para sistemas de hidrogeles de AAm/AAc. Sin embargo, de acuerdo a los estudios realizados por El-Hamshary, H. y colaboradores [7] para sistemas de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), estos pueden presentar una capacidad de hinchamiento de hasta 1700 % W∞ , que al ser comparados con estudios realizados por Solpan, D. y otros investigadores [5] acerca de la capacidad de absorción en agua de sistemas de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico), se aprecia que estos últimos pueden llegar hasta un 2700% W∞ superando hasta en 1000% la capacidad de absorción en comparación a HG de AAm/AI.

En el gráfico de la figura 8 se ilustran las isotermas de absorción para HG de AAm/AAc y AAm/AI en una solución buffer de NaHCO3 – Na2CO3 y bajo una relación de comonómeros de 25,3/2,7 y 25,3/1,5 mmol, respectivamente, al 1% p/p de agente entrecruzante. En este gráfico se aprecia que los sistemas de hidrogeles de AAm/AI muestran una mayor capacidad de respuesta frente a geles de AAm/AAc (esquina superior derecha del grafico de la figura 8), al encontrarse en medio acuoso y en un valor de pH=10.

Esto se debe a la mayor relación de unidades ácidas por unidad de comonómero que presenta el AI, que

©2011 Universidad Simón Bolívar

al encontrase en medio alcalino superior a los valores de pKa de cada una de las unidades ácidas en el comonómero de AI, muestra una ligera ventaja en la velocidad de absorción de agua en comparación con geles de AAm/AAc.

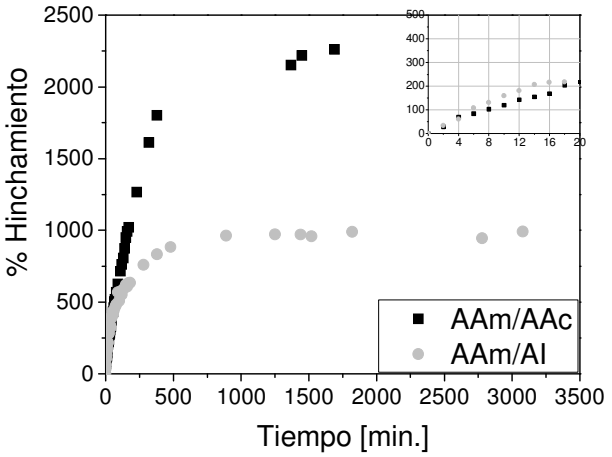


Figura 8. Cinética de Hinchamiento de xerogeles de: A) AAm/AAc y AAm/AI al 1% de Agente Entrecruzante.

4. CONCLUSIONES

Se concluye que el HG de acrilamida modificado con ácido itacónico presenta un menor comportamiento elástico en comparación a sistemas a base de AAm y AAm/AAc. La caída en el módulo de almacenamiento (G´) fue mayor en el caso de HG de AAm/AI en comparación a HG de AAm/AAc y se encuentra en función de la densidad de carga en la estructura del HG. Estudios morfológicos y comparativos de estos sistemas por MEB, sugieren una variación en la distribución de los tamaños de poro que altera significativamente el comportamiento viscoelástico de estos sistemas y en el caso de HG de AAm/AI, puede llegar a ser aún más significativo a medida que aumenta la concentración del comonómero ácido a la mezcla de reacción.

Una mayor relación de agente entrecruzante brinda, a sistemas de hidrogeles de AAm/AI, un comportamiento reológico similar a los mostrados por geles de AAm/AAc. Sin embargo, de acuerdo a aquellos sistemas que la industria considera como adecuados para incrementar el factor de recobro [1] es que se consideró una formulación tipo, en la cual fueron los sistemas de hidrogeles de AAm/AI en una relación de comonómero 19,6/4,61 mmol al 2% p/p de agente entrecruzante y al 6% p/p de comonómeros totales, los que presentaron un comportamiento mas próximo a sistemas ampliamente utilizados por la industria y con una relación mmol de comonómero ácido menor.

5. AGRADECIMENTOS

A la Gerencia General de Exploración y Producción de PDVSA–Intevep y al CDCHT de la Universidad de Los Andes por el financiamiento otorgado al proyecto C- 1597-08-08-B.

6. REFERENCIAS

[1]. Kakadjian S., Rauseo O., Mejias F, PDVSA-Intevep. SPE 1999; **50751**: 16-19.

[2]. Valles E., Durando D, Katime I, Mendizabal E, Puig E. Polymer Bulletin 2000; **44**: 109-114.

[3]. Huh H, Chol S, Sharma M, U. of Texas at Austin. SPE 2005; **96914**: 9-12.

[4]. Wang Y, Seright R, New Mexico Petroleum Recovery Center SPE 2006; **99462**: 22-26.

[5]. Dilek S., Sibel D., Murat T. Radiation Physics and chemistry 2008; **77**: 447 – 452.

[6]. Chen K., Ku Y., Lin H., Yan, T., Sheu D., Chen, T., Lin F. Materials chemistry and physics 2004; **91**: 484–489.

[7]. El-Hamshary, H. European Polymer Journal 2007; **43**: 4830 – 4838.

[8]. Benguigui, L. Journal Physique II 1995; 5: 437 – 443.

[9]. Calvet D., Wong J., Giasson S., Macromolecules 2004; **37**: 7762 – 7771.

[10]. Erbil, C.; Özdemir, S.; Uyanik, N.; polymer 2000; **41**: 1391 – 1394.

[11]. Uyanik, N.; Erbil, C.; European Polymer Journal 2000; **36**: 2651 – 2654.

[12]. Rintoul, I.; Wandrey, C.; Polymer 2005; **46**: 4525 – 4532.

[13]. Okay O., Durmaz S., Polymer 2002; **43**: 1215 – 1221.

[14]. Tong, Z.; Liu, X.; Macromolecules 1993; **26**: 4964 – 4966.

[15]. Skouri, R.; Schosseler, F.; Munc, J.; Candau, S.; Macromolecules 1995; **28**: 197 – 210.

[16]. Gundogan, N.; Melekaslan, D.; Okay, O.; Macromoleculas 2002; **35**: 5616 – 5622.

[17]. Rubinstein, M.; Colby, R.; Macromolecules 1996; **29**: 398 – 406.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

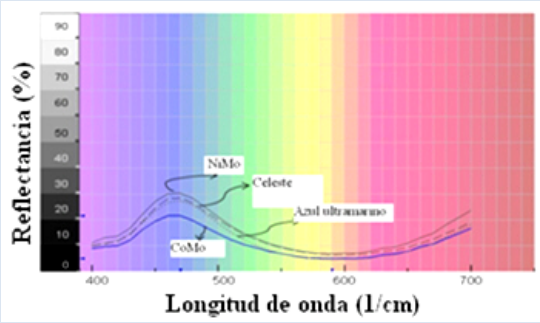
www.rlmm.org

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE C_OM_O Y N_IM_O/CELESTE ULTRAMARINO Y SU USO EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

*Yuliana Leonardo, Ruth Álvarez, Freddy Ocanto, Carlos F. Linares**

Laboratorio de Catálisis y Metales de Transición, Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Universidad de Carabobo, Valencia, Código Postal: 2123, Venezuela

** e-mail: clinares@uc.edu.ve*



RESUMEN

Las reacciones de hidrotratamiento son de gran aplicabilidad en la industria, ofreciendo alternativas simples para la remoción de componentes perjudiciales para el ambiente, principalmente el azufre. En este trabajo se propuso estudiar la actividad catalítica, en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, de los pares NiMo y CoMo soportados en sodalitas tipo celeste ultramarino. El experimento partió de la síntesis del soporte, utilizando una zeolita A, Na_2CO_3 y S elemental como materia prima en relación molar Na_2/S = 1y luego fue impregnado con los pares CoMo y NiMo. Los precursores catalíticos fueron caracterizados mediante las técnicas de FT-IR, DRX y reflectancia difusa UV, lográndose obtener con ello, información acerca de la estructura, coloración y comportamiento en la reacción de HDS. La reacción de HDS de tiofeno señaló que el catalizador NiMo/celeste ultramarino fue más activo que el CoMo/celeste ultramarino. Asimismo, se determinó una menor desactivación en el catalizador CoMo/celeste ultramarino.

Palabras Claves: *Celeste ultramarino, Hidrodesulfuración, Tiofeno, CoMo, NiMo*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF C_O/M_O AND N_IM_O/PALE BLUE ULTRAMARINE AND THEIR USE ON THE HYDRODESULPHURATION REACTION OF THIOPHENE

ABSTRACT

HDS reactions are useful in the industry, offering simple alternatives to remove noxious heteroatoms for environmental like sulphur. This work studied the catalytic activity of HDS of thiophene using NiMo and NiMo supported in pale blue ultramarines-type structures. Experiments became with the synthesis of support using zeolite A, Na_2CO_3 and elemental S as starting material using a Na_2/S molar ratio equal to 1. The catalytic precursors were characterized by FT-IR, X-ray diffraction and UV-reflactance. These techniques allowed characterizing the structure´s type, colour and its behaviour in the catalytic reaction of HDS of thiophene. Results showed that NiMo/ pale blue ultramarine was more active that CoMo/ pale blue ultramarine. Likewise, it was determined a less catalytic deactivactivation using CoMo/ pale blue ultramarine.

Keywords: *Pale blue marine, hydrodesulphuration, thiophene, CoMo, NiMo*

Recibido: 28-07-2010 ; **Revisado:** 11-12-2010

Aceptado: 07-02-2011 ; **Publicado:** 29-03-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 161-167

1. INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento (HDT) es un grupo importante de procesos que se aplican durante el refinado del petróleo, sometiendo los cortes de crudo a un tratamiento con hidrógeno gaseoso bajo condiciones específicas que pueden oscilar entre 3 a 50 atm de presión, 300 a 400 °C de temperatura y 0,5 a 2,5 h^{-1} de velocidad espacial, según sea la carga a hidroprocesar, y un catalizador, que no altere demasiado el intervalo de temperatura de ebullición de la alimentación. Este procedimiento permite la purificación y la conversión de las fracciones de petróleo alimentadas, ya que remueve los heteroátomos presentes, principalmente azufre, nitrógeno y metales, sustituyendo el heteroátomo por un átomo de hidrógeno, convirtiendo así moléculas complejas y de poco interés comercial, en hidrocarburos de mayor interés y aplicación.

En la medida que las regulaciones legales de protección ambiental sean más estrictas, las exigencias para los catalizadores de HDT serán mayores. Esto explica el gran interés por los procesos y catalizadores de HDT en los últimos años [1, 2] y la aparición de nuevos catalizadores que ofrecen mejor actividad, selectividad y tolerancia al azufre que los catalizadores convencionales [2].

Actualmente, los trabajos en hidrotratamiento están orientados, ya sea a la modificación del soporte utilizado tradicionalmente (Al_2O_3) o cambiar por nuevos soportes, modificar la fase activa con algún aditivo, o al uso de metales nobles o metales no convencionales diferentes al Co, Ni, Mo y W [1].

En este sentido, una alternativa la constituye el uso de sólidos tipo ultramar. Éstos son sólidos minerales inorgánicos que posee un limpio y brillante matiz azul rojizo, lo que les caracteriza de los restantes pigmentos azules existentes en el mercado y lo hace especialmente atractivos [3]. La estructura general del azul ultramarino es: $Na_{8-x}[SiAlO_4]_6.[S_2,S_3,SO_4,Cl]_{2-x}$ y se define como una estructura tipo silicoaluminato formada por cajas tipo sodalitas (β) que contienen cationes sodio y por lo general aniones sulfuro; la disposición indica que los átomos de silicio y aluminio están unidos por átomos de oxígeno, formando anillos cúbicos (4 miembros, $Al_2Si_2O_8$) y hexagonales (6 miembros, $Al_3Si_3O_{12}$). Los iones sodio se insertan dentro de la caja, neutralizando así la carga. Las especies cromóforas, como los radicales aniones sulfuro, se hallan dentro de la caja en forma de sales (sulfuros de sodio). Esta estructura es estable química y térmicamente [3]. Estudios realizados han determinado que las especies de sulfuros predominantes en el ultramarino azul son S_3^- y, en menor grado S_2^-. El radical polianiónico S_3^- es el responsable de la gran absorción en la región visible, por lo tanto es el que produce el intenso color azul [4, 5].

Clark *et al.*[5] estudiaron la naturaleza de las especies de azufre (cromóforos) responsable del color en ultramarinos azules, verdes, violetas y rosas. Sus resultados demostraron que los cromóforos S_3^- y S_2^- están presentes en las diferentes tonalidades observadas. Para el caso del ultramarino verde, los radicales S_3^- y S_2^- están en proporciones semejantes. Caso contrario ocurre con el azul ultramarino, donde el radical S_3^- está en mayor proporción que el radical S_2^- . Para el caso de las ultramarinas violeta y rosa, otros radicales diferentes al S_3^- y S_2^- están presentes. Estas tonalidades dependen de ciertos tratamientos químicos que estimulan la tonalidad violeta o rosa sin que la estructura zeolítica se vea afectada. La naturaleza de las especies presentes en estas formas dos últimas forma de ultramarinos no está completamente definida, ni se sabe si las proporciones de los cromóforos cambian continua o gradualmente de un tono de ultramarino a otro [5].

Estas características tan especiales de lo materiales ultramar, permitieron que Dudzik [6] investigara la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno en un intervalo de 17-400°C en un sistema de flujo y utilizando como catalizadores sólidos ultramarinos en una variedad de tonos: azul, azul claro, rosa y blanco en presencia de hidrógeno a 450°C. La composición de los productos se asoció con los radicales libres de azufre presentes en el ultramarino. Los resultados de esta investigación, determinaron que los diversos ultramarinos suministrados no tuvieron actividad catalítica al inicio de la reacción, pero a medida que se elevó la temperatura de reacción, la cantidad de sulfuro de hidrógeno fue aumentando y la actividad catalítica se fue desarrollando. Asimismo, los catalizadores derivados de los ultramarinos blancos y rosados fueron de dos a tres veces más activos que los derivados del ultramarino azul. Por otra parte a una temperatura de reacción estándar de 400°C, las

©2011 Universidad Simón Bolívar

actividades fueron suficientes para lograr una hidrodesulfuración de 3 a 8% del tiofeno.

Estas investigaciones previas hacen suponer que este tipo de soporte son activos a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Sin embargo, es muy posible que algunos metales activos a las reacciones de hidrotratamiento, como Mo, y algunos promotores igualmente activos como Co o Ni, puedan mejorar el desempeño catalítico de estos soportes. El MoS posee una fuerza moderada del enlace metal-azufre, el cual es un parámetro crítico para la alta actividad observada en la reacción de HDS [7]; mientras que el Co ó el Ni promueven la fase MoS posiblemente donando electrones al Mo en el sulfuro bimetálico [8].

El objetivo de este trabajo fue sintetizar e impregnar ultramarinos celestes con Mo, como fase activa, y Co y Ni como promotores para ser utilizados como catalizadores en la reacción de hidrotramiento de tiofeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del celeste ultramarino

Se siguió el procedimiento descrito por Kowalak *et al*[9]. Para ello se tomó 2,5g de zeolita A y se mezcló con 2,3g Na_2CO_3 y 1g azufre elemental, de manera de mantener una relación molar Na_2/S = 1. La mezcla anterior fue finamente pulverizada, mezclada y colocada en un crisol de porcelana con tapa. Luego, se precalentó una mufla a 800 °C y se introdujo el crisol por espacio de 2h, luego del cual se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. El sólido obtenido fue lavado con agua destilada calentada a 40 °C. El sólido fue filtrado y secado en estufa a 80 °C por 16h. Este sólido, de un color azul oscuro, fue sometido al paso de vapores de gases de cloruro de hidrógeno por 2h, luego del cual el sólido tomó un color celeste. Este material también fue lavado y secado en estufa por 16h a 80°C.

2.2 Síntesis de los precursores catalíticos.

El soporte celeste ultramarino fue impregnado, por el método de humedad incipiente, con una solución de Mo ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$, 8% como MoO_3). Este sólido se dejó secar a temperatura ambiente por 24h, y luego fue co-impregnados con Co ó Ni usando soluciones de $Co(NO_3)_2.6H_2O$ ó $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, según fuese el caso, en una relación atómica Co (Ni):Mo de 1:3. De manera semejante, los sólidos se dejaron secar a temperatura ambiente por 24h y finalmente se calcinaron en una atmósfera de aire a 450 °C por 4h.

2.3 Caracterización de los sólidos

Los sólidos sintetizados, y los precursores catalíticos antes y después de reacción fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X de polvo (Phillips PW3710 BASED, CuK(α): 1,542), espectroscopia de infrarrojo utilizando KBr para la formación de la pastilla (Shimadzu 8400s IRFT) y reflectancia UV del estado sólido (Mira Skan, Hunter Lab). Los espectros fueron grabados entre 400 y 700 nm por limitaciones del equipo.

2.4 Pruebas de actividad catalítica

Los precursores catalíticos Co(Ni)Mo/celeste ultramarino y el soporte (celeste ultramarina) fueron sometidos a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Previo a la reacción, 200 mg del sólido fueron colocados en un reactor de vidrio y sulfurados por 3h utilizando una fuente sulfurante de CS2/heptano (10 mL/h) al 10% v/v junto con una corriente de H2 (100 mL/h) a 350 °C. Luego de sulfurados los sólidos, la temperatura de reacción fue ajustada a 325 °C. Se fijó un flujo de H2 en 1 mL/s y se pasó por el reactor una carga de tiofeno/heptano al 1 ó 6% p/p en tiofeno a una velocidad de 0,5 mL/h según fuese el caso. Los productos de reacción fueron inyectados en un cromatógrafo de gases (Varian 3000) con FID y usando para ello una columna capilar CP-Sil 5-SB 30m x 0,25 mm x 0,25 µm).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los sólidos

Los precursores catalíticos presenta una composición nominal del 8% como MoO_3, 0,83% como NiO (NiMo/celeste ultramarino) y 0,81% como CoO (CoMo/celeste ultramarino).

Por otra parte, se obtuvieron los espectros de FT-IR del soporte y de los sólidos impregnados con Co(Ni)-Mo. En general, se observó para todos los sólidos, varias bandas (se muestra el espectro del soporte celeste ultramarino para mayor claridad, Fig. 1): una banda centrada a 3452 cm^{-1} corresponde a los grupos ^{-}OH del agua ocluida en el sólido. Las bandas entre 1002 y 424 cm^{-1} fueron adjudicadas a los enlaces Si-O-Al de la armazón de la red de la zeolita sodalita. Un grupo de bandas entre 690 y 588 cm^{-1} son especialmente importantes porque definen

©2011 Universidad Simón Bolívar

la estructura de la zeolita sodalita ("huella digital") [10]. Una pequeña banda alrededor de 585 cm^{-1} se corresponde con el azufre encapsulado dentro de la caja zeolítica, sin embargo, muchas veces, esta banda es de baja intensidad [3] y no se observa, tal como ocurrió en este caso.

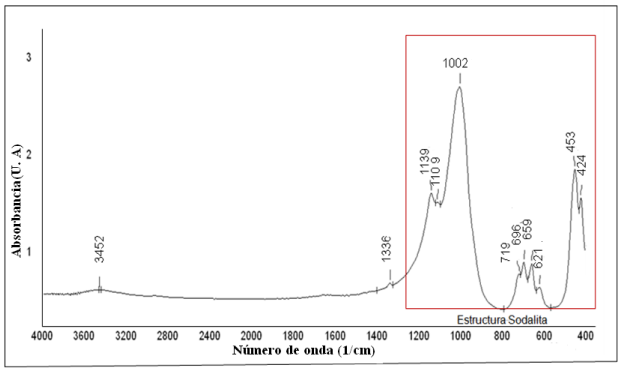


Figura 1. Espectro de FT-IR del sólido azul ultramarino sintetizado con una relación molar Na_2/S = 0,8.

Los resultados de IR muestran que no es suficiente tener una estructura de zeolita bien definida para obtener el color deseado, sino que debe tomarse en cuenta un factor adicional, como es el proceso de óxido-reducción en el sistema, para tener una buena calidad del color.

Los sólidos empleados como catalizadores, se caracterizaron después de la reacción de HDS del tiofeno, por medio de la técnica de FT-IR. Físicamente todos los sólidos mostraron un cambio brusco en la coloración, siendo esta completamente negruzca en lugar de azul al retirarlos del reactor. El color negro se debe a la presencia de coque generado durante la prueba catalítica[11].

Los resultados de IR, después de reacción, independientemente de la concentración de tiofeno usado, indicaron que no hubo cambio en la estructura de los sólidos, tal como se puede apreciar en los espectros de IR (Fig. 2, se muestra un solo espectro para mayor claridad).

El fin de caracterizar los sólidos tras la reacción fue corroborar el hecho de que no ocurrieron cambios estructurales en los sólidos. Esto nos indica que el soporte fue capaz de mantenerse estable tanto a la temperatura de reacción como a la acidez de la atmósfera de reacción (H_2S).

Ahora bien, según Kowalak *et al.* [9] quienes sintetizaron azul ultramarino a partir de la misma materia prima, se puede hacer una estimación visual de la coloración de los sólidos a través de la técnica de reflectancia difusa UV. El azufre elemental y los polisulfuros de sodio son la materia prima utilizada como precursores radicales; el radical S_3^- juega el rol de cromóforo azul, y el S_2^- es responsable del color amarillo. Una generación de radicales menos estables (S_4^-, rojo) también es posible. Para el caso de los compuestos estudiados, dada la coloración azul intensa del ultramarino original en su estructura predominará la especie S_3; mientras que el radical S_2^- estará presente en proporciones muy bajas. Para el sólido celeste, debido a que el color es próximo al azul, se presume la presencia de radicales S_3^- mayoritariamente, S_2^- minoritariamente y S_4^- en cantidades trazas que le imprime un tono violáceo al compuesto. Tras la impregnación, hubo leves modificaciones de color, que no tienen incidencia estructural (respecto a la proporción de radicales sulfuro), pero si visualmente, y se observó que el sólido impregnado con cobalto se refleja más claro y el compuesto impregnado con níquel más oscuro (Fig. 3)

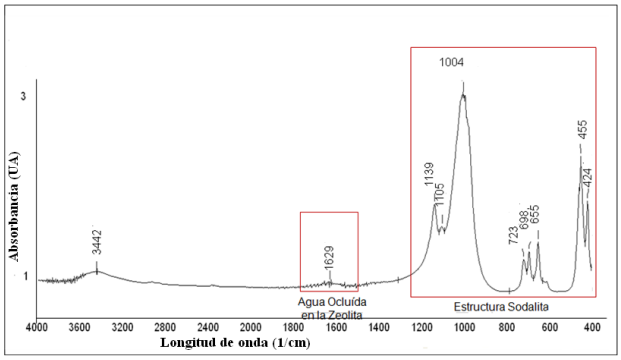


Figura 2. Espectro de FT-IR del soporte catalítico tras la reacción de HDS.

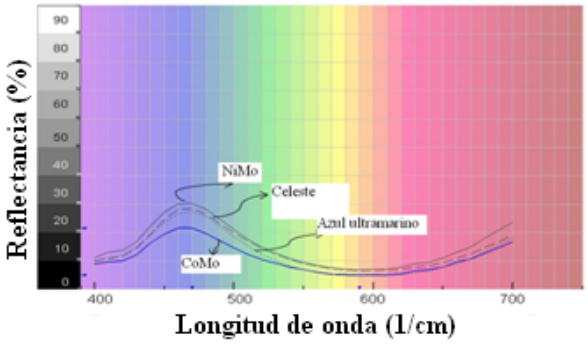


Figura 3. Espectro de reflectancia difusa UV para todos los precursores catalíticos sintetizados.

Efectivamente, en similitud con lo que plantean Kowalak *et al*.[9], se observó a 400 nm un mínimo para todos los sólidos caracterizados, mientras que entre 450 y 500 nm existe un máximo de reflectancia, referido a una mayor cantidad de radicales S_3^- que son responsables del color azul, decayendo nuevamente la reflectancia alrededor de 600 nm.

Asimismo, los análisis de DRX mostraron que se obtuvo la estructura de la sodalita correspondiente al sólido ultramarino (Fig. 4 y 5)

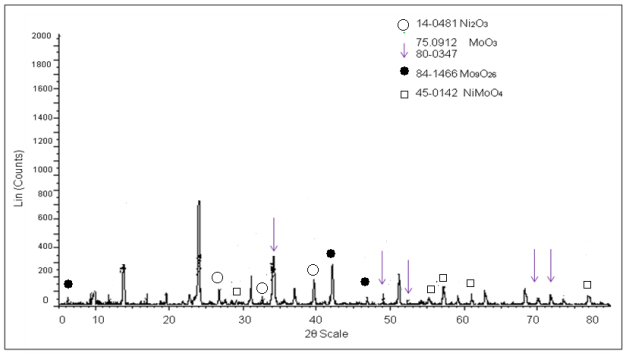


Figura. 4. Patrón de difracción del sólido celeste ultramarino impregnado con NiMo. Picos sin identificación corresponden a la estructura base de la sodalita

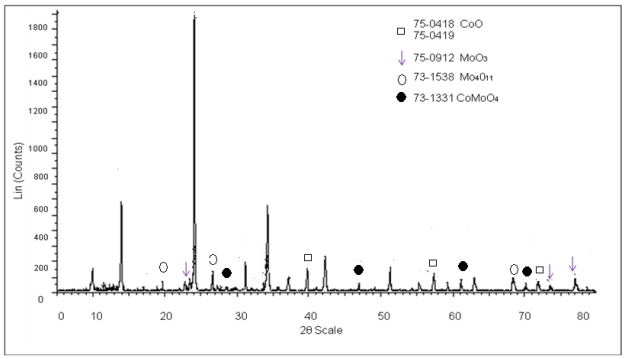


Figura 5. Patrón de difracción del sólido celeste ultramarino impregnado con NiMo. Picos sin identificación corresponden a la estructura base de la sodalita

Cuando se impregnaron los sólidos con Mo y Ni ó Co, se observó, además de la estructura base de la sodalita, algunos óxidos de los metales impregnados (Fig 4 y 5): Ni_2O_3 (PDF-14-0481) y para el cobalto la especie encontrada fue CoO (PDF-75-0418 y PDF-75-0419); mientras que para el molibdeno, cuya variedad de óxidos es mayor, se logró determinar MoO_3 principalmente (PDF-75-0912 y PDF-80-0347), y también Mo_9O_{26} (PDF-84-1466) y Mo_4O_{11} (PDF-73-1538 y PDF-84-0687), así como molibdatos de níquel $NiMoO_4$ (PDF-45-0142) y cobalto $CoMoO_4$ (PDF-73-1331).

3.2 Pruebas catalíticas

Se iniciaron las prueba catalíticas utilizando el soporte catalítico (celeste ultramarino) como blanco de comparación frente a los soportes impregnados con los metales catalíticamente activos y sus promotores. Todas las reacciones se llevaron a cabo a 350ºC y en presencia de hidrógeno (100 mL/h).

Cabe señalar que se realizaron dos reacciones, una sulfurando, y otra sin sulfurar el soporte. La idea de realizar una reacción sin sulfuración previa, viene dada porque la estructura del sólido ultramarino contiene encapsulados iones sulfuro; debido a eso, se buscó probar el efecto que podían ejercer dichos iones sobre la reacción. En vista de las bajas conversiones para ambas reacciones (cerca de un 0%) quedó demostrado que, o bien la cantidad de sulfuro presente es muy baja, o la estructura tipo caja de la sodalita no permite que tales iones migren de la misma para favorecer la actividad catalítica.

Estos resultados son contrarios a los obtenidos previamente por Dudzik [6] quien estudió la reacción de HDS de tiofeno en un intervalo de 17 a 400°C utilizando diversos ultramarinos (verde, azul, rosa y blanco, en ausencia de Mo, Ni o Co). Si bien estos sólidos fueron inactivos a temperaturas bajas, a medida que se incrementó la misma, empleando una corriente de hidrógeno, la cantidad de sulfuro de hidrógeno fue aumentando y la actividad catalítica se fue desarrollando. Esto ocurrió a temperaturas mayores de 20°C para el azul ultramarino y el azul claro, lográndose conversiones de hidrodesulfuración del 3 a 8 % de tiofeno.

Asimismo, se probó la actividad catalítica del sólido NiMo/celeste ultramarino sin sulfurar y sulfurando. La ausencia de una sulfuración previa en este soporte no generó ningún tipo de conversión, resultando lógico ya que el azufre de la estructura no migra para sulfurar los metales activos.

Por ello, se decidió trabajar con el catalizador NiMo/celeste ultramarino sulfurado, utilizando dos concentraciones de tiofeno 6 y 1%. Inicialmente se llevó a cabo la reacción con tiofeno al 6% y debido a las muy bajas conversiones obtenidas, se probó utilizando tiofeno al 1%, basándose en el hecho que

©2011 Universidad Simón Bolívar

a menor cantidad de tiofeno para convertir, mayor debería ser la conversión.

Bajo el mismo protocolo usado para las pruebas catalíticas con NiMo/celeste ultramarino, se efectuaron las reacciones de HDS de tiofeno para el catalizador CoMo/celeste ultramarino sin sulfurar, siendo la conversión para el catalizador nula, aducido a las mismas causas antes mencionados, es decir a la falta de sulfuración de los metales activos. Igualmente, se trabajó con tiofeno al 6% en un principio, consiguiéndose conversiones tan bajas como en el caso de NiMo. De hecho, no se observó mucha diferencia en la actividad entre ambos catalizadores cuando la reacción se efectuó con una solución de tiofeno al 6%. Sin embargo, se observó un incremento en la conversión del tiofeno cuando se utilizó la disolución al 1% en tiofeno, confirmando que puede ocurrir la saturación de los sitios activos del catalizador cuando las concentraciones de tiofeno empleadas no son adecuadas. Una posible causa de esta rápida saturación de los sitios activos puede deberse a la muy baja área superficial que presentan estos materiales[3].

Los resultados obtenidos demostraron que el catalizador NiMo fue mas activo, frente a una conversión del 6 o 1% en tiofeno; luego y con el aumento del tiempo, el catalizador más activo fue le CoMo/celeste ultramar.

Asimismo, se presentan las figuras comparativas (Fig. 6 y 7) que dejan ver claramente una pequeña diferencia entre la eficiencia de estos catalizadores cuando se trabaja con tiofeno al 6%, mientras que para la reacción con tiofeno al 1% ésta diferencia se incrementa aún más sobre todo en los primeros tiempos de reacción. De igual forma, es importante notar, que el catalizador CoMo/celeste ultramarino sufre una menor desactivación durante la reacción. En las figuras 6 y 7, se puede observar que las conversiones presentada por el catalizador CoMo/celeste ultramarina decrecen progresivamente en un intervalo mucho menor en comparación a los resultados de conversión obtenidos con el catalizador NiMo/celeste ultramarino. La causa de la desactivación de estos catalizadores es aducida a la formación de coque durante la reacción [11]. En todos los casos se observó que los catalizadores a base de Co fueron más estables que aquellos con Ni pese a que la conversión obtenida no fue tan alta, se pudiera mejorar el procedimiento de síntesis del catalizador utilizando otro tipo de metales activos o promotores, de manera tal que se logren conversiones comparables con las obtenidas para el sólido comercial CoMo/γ-alúmina. Pudiéndose, a *posteriori*, utilizar estos sólidos como alternativa en la reacción de HDS, con lo cual se aportarían una serie de factores positivos que incluyen la disminución de costos y la reducción de agentes contaminantes del ambiente.

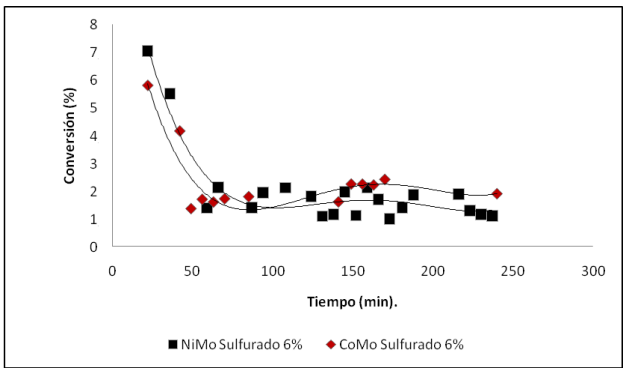


Figura. 6. Comportamiento comparativo de los catalizadores NiMo y NiMo en la reacción de HDS de tiofeno al 6%.

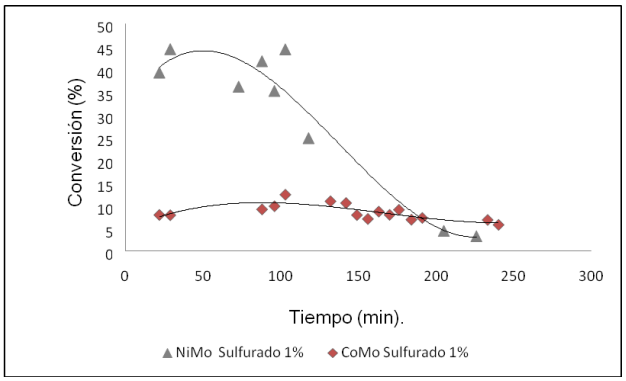


Figura 7. Comportamiento comparativo de los catalizadores NiMo y NiMo en la reacción de HDS de tiofeno al 1%.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó el sólido celeste ultramarino. Estos sólidos, después de impregnación con Ni(Co)-Mo, resultaron activos a la reacción de HDS de tiofeno. El catalizador NiMo/celeste ultramarino resultó más activo a la reacción de HDS de tiofeno pero tuvo una mayor tendencia a la desactivación que el catalizador CoMo/celeste ultramarino.

©2011 Universidad Simón Bolívar

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen al CDCH-UC y al FONACIT por el financiamiento recibido.

6. REFERENCIAS

[1]. Alves G, García R, Cid R; *Bol. Soc. Chil. Quím.* 1999; **44:** 337-344.
[2]. Whitehurst DD, Farang H, Nagamatsu T, Sakanishi K, Mochida, I. *Catal. Today*, 1998; **45**: 299-305
[3]. Goncalves L. *Síntesis de pigmentos inorgánicos del tipo azul ultramarino utilizando materia prima nacional*. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo. Valencia, (Venezuela), 2007
[4]. Gobeltz N, Demortier A, Lelieur JP, Duhayon C. *J. Chem. Soc, Faraday Trans.1998;* **94**:2257-2260
[5]. Clark R, Dines T, Kurmoo M. *Inorg. Chem.,* 1983; **22**: 2766-2772
[6]. Dudzik Z. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chem.1967;* ***15****:* 405
[7]. Ledoux MJ, Michaux O, Agostini G, Panissod P. *J. Catal*. 1986; **102**: 275-288
[8]. Harris S, Chianelli RR. *J. Catal.*1986; **98**:17-31
[9]. Kowalak S, Jankowska A, Zeidler S. *Micro. Meso. Mater.* 2006; **93**: 111-118.
[10]. Ocanto F, Linares CF, Urbina de Navarro C, Álvarez R. *Acta Microscopica*. 2005; **14**:15-21.
[11]. Furimsky E, Massoth FE. *Catal. Today*.1999; **52**: 381–495.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

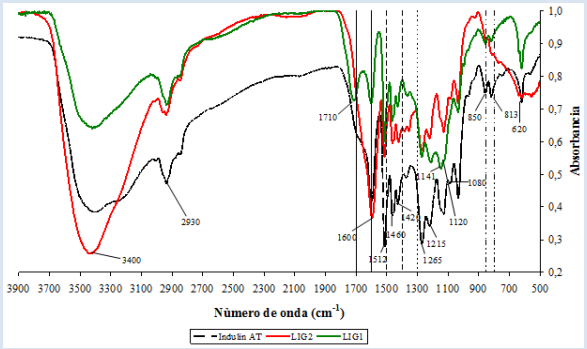
www.rlmm.org

ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE IONES DE N_I Y V POR PARTE DE LIGNINAS PRECIPITADAS DEL LICOR NEGRO KRAFT

Narciso Pérez, Jean González, Luisa A. Delgado*

Dpto. de Procesos y Sistemas-Sección de Procesos Químicos, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

** e-mail: naperez@usb.ve*



RESUMEN

En el presente estudio se efectuó un análisis del proceso de adsorción de Ni y V con ligninas provenientes de licores negros nacionales, usando principios termodinámicos. Para ello se compararon dos ligninas precipitadas con una lignina comercial de grado analítico. Luego, se procedió a evaluar la capacidad adsortiva de ambas ligninas por medio de la construcción de isotermas, a cuyos datos se les aplicaron los modelos de adsorción de: Freundlich, Langmuir y Redlich – Peterson. De estos modelos, el que mejor ajustó para los casos en estudio fue el de Langmuir. Se calcularon, además, los parámetros termodinámicos ΔGº, ΔHº y ΔSº para cada caso. La entalpía de adsorción arroja valores menores a 40 KJ/mol lo cual no permite dilucidar que tipo de adsorción (física o química) se llevan a cabo, ya que ambos tipos de adsorción pueden estar presentes. Con relación a la energía libre de Gibbs, se obtuvieron valores negativos para la adsorción del Ni sugiriendo un proceso espontáneo, mientras que para el V se obtuvieron valores positivos, lo cual sugiere un proceso no espontáneo. En cuanto a la entropía se obtuvo un valor negativo para la adsorción de níquel, que es indicativo del proceso de adsorción, en cambio para el vanadio, de forma contraria, se obtuvo un valor positivo y bajo, que debido a la baja adsorción que se obtuvo no se pudo interpretar de forma precisa este resultado.

Palabras Claves: *adsorción metales pesados, ligninas, isotermas de adsorción*

THERMODYNAMIC EVALUATION OF THE N_I AND V ADSORPTION PROCESS BY PRECIPITATED LIGNINS FROM KRAFT BLACK LIQUOR.

ABSTRACT

In the present study an analysis of the adsorption of Ni and V on lignin from national black liquor was carried out using thermodynamic principles. A comparison was established between both the precipitated lignins and one commercial analytical grade lignin. The adsorptive capacity of both materials was evaluated through the construction of isotherms whose data was fitted to the following models: Freundlich, Langmuir and Redlich - Peterson. For all these models, the best fit for the obtained data was the one of Langmuir's. For the adsorption process, the thermodynamic parameters ΔGº, ΔHº y ΔSº, were also calculated. The adsorption enthalpy yielded values of less than 40 KJ / mol, which can not clarify what type of adsorption (physical or chemical) is ocurring, since both types of adsorption may be present. With respect to the Gibbs free energy, negative values were obtained for the adsorption of Ni, suggesting a spontaneous process, while for V values were positive, suggesting a not spontaneous process. In the case of the calculated entropy, a negative value was obtained for the adsorption of nickel, which is indicative of the adsorption process. On the other hand, for V this value was small and positive, which combined with the low adsorption obtained, does not permit to accurately interpret the results.

Keywords: *adsorption of heavy metals, lignin, isotherm of adsorption*

1. INTRODUCCIÓN

Venezuela cuenta con una de las reservas de crudos pesados y extrapesados más grandes del mundo [1]. Estos crudos se caracterizan por contener elevadas concentraciones de azufre, vanadio y níquel, al punto que el crudo Venezolano es el de mayor contenido de vanadio en el mundo (687 ppm), le sigue Estados Unidos (334 ppm) e Irán (323 ppm) [1].

La recuperación del vanadio ha pasado a tener un peso importante como fuente de este metal, ya que al ser el crudo Venezolano el de mayor contenido de vanadio en el mundo, se estima que el potencial de producción de vanadio a partir de flexicoque alcanzaría a cubrir el 70% de la demanda internacional [1]. Además, este proceso es de vital importancia para el resto de las aplicaciones industriales del coque las cuales se ven afectadas y limitadas en su implementación principalmente debido a las impurezas metálicas presentes en este material [1].

En un proceso que permite la desmetalización tanto de crudos como de coque de petróleo mediante digestión ácida asistida por microondas se logra la remoción eficiente principalmente de vanadio y níquel, con porcentajes de extracción que varían dependiendo del tipo de coque utilizado y de variables como la granulometría del material de partida, la relación masa/ácido y el tiempo de irradiación [2].

Sin embargo, estos metales, una vez removidos del hidrocarburo, quedan disueltos en soluciones fuertemente ácidas que se obtienen como residuo del proceso.

Estudios previos [3] han demostrado la efectividad de las ligninas, provenientes del licor negro residual de la industria papelera (una de las mas importantes del país, y con mayores dificultades para el tratamiento de sus desechos), en la remoción de níquel y vanadio presentes en soluciones acidas. Más aún, se ha encontrado que dependiendo de las condiciones de obtención de las ligninas, éstas varían su capacidad adsortiva. Desde hace más de un siglo se ha podido caracterizar el proceso de adsorción por medio del desarrollo de modelos termodinámicos que parten de conjuntos de suposiciones que de ajustarse a los datos experimentales permiten suponer cual es el mecanismo de interacción adsorbente-adsorbato. Entre las suposiciones más usadas en la construcción de cada modelo se encuentran: la formación de una monocapa o de múltiples capas o una combinación de las dos anteriores, así como la posibilidad de interactuar entre los centros activos. En el presente trabajo se plantea estudiar el proceso con que pueden ser adsorbidos el Ni y el V por las ligninas, mediante el ajuste a los distintos modelos de equilibrio de adsorción de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Obtención de las ligninas

De estudios previos se verificó que el proceso de precipitación de las ligninas afecta su estructura molecular y en consecuencia su poder adsortivo de tanto de Ni(II) como de V(V) [4,5]. Además se comprobó que los mecanismos de adsorción de Ni(II) y V(V) son distintos dado, que el primero en solución es un catión y el segundo se comporta como anión por lo que habrá cierta selectividad en la adsorción dependiendo de los grupos presentes en las ligninas usadas como adsorbentes, ya sea por su condiciones de obtención o adsorción [4]. Por lo cual se seleccionaron 2 ligninas obtenidas, a diferentes condiciones de precipitación, a partir del licor negro Kraft (LNK), proveniente de la industria papelera venezolana, cada tipo de lignina responde a una buena capacidad adsorbente por separado tanto de Ni como de V respectivamente y que fue evaluada en trabajos previos [6]. Las condiciones para la precipitación de las ligninas se muestran en la tabla 1. Para separar el precipitado del licor se procedió a filtrar por gravedad el sólido obtenido, sobre un embudo Büchner con papel de filtro Whatman #4. La pasta obtenida se secó utilizando una lámpara a una temperatura cercana a los 100°C por espacio de 90 minutos aproximadamente. Una vez seca se procedió a homogenizar con un mortero el sólido obtenido, pasando nuevamente a secarla durante algunos minutos sobre la lámpara. Las ligninas obtenidas fueron comparadas con la lignina comercial identificada como INDULIN AT.

Tabla 1. Condiciones para la precipitación de las ligninas.

Lignina	*Agente de precipitación*	*Conc. (N)*	*pH final*	*Volumen de LNK (mL)*
LIG1	H_2SO_4	0,1	2,00	200
LIG2	HCl	1	5,00	200

©2011 Universidad Simón Bolívar

2.2 Caracterización de las ligninas

La caracterización se llevó a cabo en dos instancias diferentes: análisis espectroscópico para la elucidación estructural y de grupos funcionales, y análisis elemental para obtener la proporción de algunos elementos claves en la lignina.

2.2.1 Análisis espectroscópico

Se utilizaron dos técnicas espectroscópicas; la espectroscopía de infrarrojo (IR) y la espectroscopía del ultravioleta (UV). La primera con la finalidad de determinar los grupos funcionales presentes en las ligninas precipitadas, mientras que la segunda fue utilizada para estimar su grado de pureza, al ser comparado con la INDULIN AT.

ESPECTROSCOPÍA DEL INFRARROJO

El método de IR empleado fue el de Pastilla de KBr con un porcentaje de muestra de 5% por gramo de KBr, en un equipo marca TENSOR 27 de 8 ciclos, una resolución de 4 cm^{-1} y un rango de trabajo: 4000-400 cm^{-1}.

ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA

Se realizó una curva de calibración con el INDULIN AT, y posteriormente se determinó cuantitativamente la cantidad de lignina presente en cada adsorbente obtenido en el laboratorio. Para ello se disolvió 0,01 g. de lignina en una solución 9:1 de agua etanol respectivamente. El espectro de ultravioleta (UV) se obtuvo empleando un espectrómetro modelo 50Conc de la Varian Carey.

2.2.2 Análisis elemental

Los elementos determinados mediante estos análisis fueron: carbono, hidrógeno, azufre, sodio, potasio y calcio. Los tres primeros por tratarse de materia orgánica, los últimos debido a que el proceso por el cual el licor negro es obtenido (método Kraft) conlleva el uso de bases fuertes como KOH y NaOH. La determinación de los anteriores elementos fueron realizados empleando las siguientes normas:

- Carbono e Hidrógeno: Norma AFNOR M03 032.
- Azufre: Norma AFNOR M03-038 y M07-025.
- Sodio, Potasio y Calcio: Método 3030-G [7], con la posterior detección vía ICP.

2.3 Evaluación de la capacidad adsortiva

Se prepararon dos soluciones de concentración 20 mg/L de Ni y de V por separado a partir de sus soluciones patrones de concentración 1000 mg/L. En dicho caso, se tomaron 20mL de cada solución madre y se aforaron a 1000 mL. Cada solución se llevó a pH 4 previamente. Luego, se agregó 0,400g de cada una de las ligninas precipitadas en 100mL de solución de concentración 20 mg/L de Ni y V por separado, las mezclas resultantes fueron sometidas a un proceso de agitación por espacio de 2 horas, tiempo óptimo para la adsorción de Ni según Pérez et al. [3] que se realizó sobre ligninas con características superficiales equivalentes a las empleadas en este trabajo (durante el proceso de adsorción no se ajustó pH). Finalmente, se procedió a filtrar cada mezcla al vacío mediante filtro de vidrio poroso, el filtrado fue posteriormente analizado por absorción atómica mediante la técnica de plasma acoplado inductivamente (ICP), con la finalidad de medir la concentración final de cada uno de los metales.

2.4 Isotermas de adsorción

Para la construcción de las isotermas se realizaron pruebas de adsorción variando las concentraciones iniciales, de cada metal por separado, desde 5 mg/L hasta 50 mg/L. manteniendo constantes el volumen del adsorbato y la cantidad de adsorbente. Luego que las soluciones fueron filtradas se determinaron las concentraciones finales de cada metal por ICP. Partiendo de estos datos, con la finalidad de estudiar la naturaleza de la adsorción, se realizaron los ajustes a los diversos parámetros de los modelos: Langmuir, Freundlich y Redlich–Peterson.

Modelo de Langmuir: Isoterma de equilibrio que relaciona la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie con la concentración del soluto [8]. Esta ecuación es derivada al suponer la no existencia (o despreciable) interacción entre las moléculas adsorbidas y de que, una vez que una molécula ocupa un sitio no existe adsorción posterior. Puede ser reducida a la ley de Henry para concentraciones iniciales bajas. Alternativamente a concentraciones altas, predice una capacidad adsortiva de una monocapa. Esta última se denomina capacidad adsortiva de la monocapa saturada.

Modelo de Freundlich: Isoterma de adsorción empírica para adsorción no ideal sobre superficies heterogéneas así como adsorción sobre varias capas. La isoterma de Freundlich ha sido obtenida al asumir un decaimiento exponencial en la distribución energética de los sitios de adsorción. Esta ecuación tiene la limitación de no seguir la base

©2011 Universidad Simón Bolívar

fundamental de la termodinámica, al no poder ser reducida a la ley de Henry a concentraciones bajas[8].

Modelo de Redlich – Peterson:

Este modelo combina elementos de Langmuir y Freunlich, por lo que el mecanismo de adsorción es un híbrido que no sigue el postulado ideal de adsorción por monocapas. Dicho modelo es ampliamente usado y visto como un intermedio entre el sistema tipo Freundlich y el sistema tipo Langmuir.

2.5 Determinación de los parámetros termodinámicos

El análisis de estos parámetros permitieron estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos, en el caso de este trabajo se estimaron: El cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°) [5,9].

Energía libre de Gibbs: Permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de ΔG° implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Se calcula a partir de la ecuación:

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T \times \Delta S^{o} \qquad (1)$$

Esta ecuación se utiliza en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfases sólido líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal.

La ecuación de Van't Hoff permite obtener de manera gráfica los valores ΔH° y ΔS° [5]. Esta ecuación nace de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G^{o} = -R \times T \times \ln K_c \qquad (2)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura en Kelvin y K_C es la constante de equilibrio.

Al igualar (1) y (2) se obtiene:

$$-R \times T \times \ln K_c = \Delta H^{o} - T \times \Delta S^{o} \qquad (3)$$

Despejando ln K_C se obtiene la ecuación de Van't Hoff

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H^{o}}{R \times T} + \frac{\Delta S^{o}}{R} \qquad (4)$$

Un gráfico de ln Kc en el eje de las abscisas y T^{-1} en el eje de las ordenadas debería ser lineal y el intercepto equivaldría a ΔS°/R mientras que la pendiente sería numéricamente igual a ΔH°/R. Por su parte K_C se determina de la siguiente manera [1]:

$$K_c = \frac{C_{Ae}}{C_{Se}} \qquad (5)$$

C_{Ae} es la concentración del adsorbato en el equilibrio contenido en la superficie del adsorbente y C_{Se} es la concentración en solución en el equilibrio.

Entalpía de adsorción: Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos). Se calcula a partir de:

$$\Delta H^{o} = \left[\frac{R \times T_1 \times T_2}{(T_2 - T_1)}\right] \times \ln\left(\frac{K_{c2}}{K_{c1}}\right) \qquad (6)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, K_{C1} y K_{C2} son las constantes de equilibrio a las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente [5,7].

Entropía de adsorción: Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad. Se calcula partiendo de la ecuación 7.

Empleando las suposiciones de Van't Hoff es posible estimar el rango de las propiedades termodinámicas tales como entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de los procesos de adsorción estudiados. Para ello se realizaron pruebas de capacidad adsortiva de las muestras a tres temperaturas (25, 50 y 75 ºC) en consonancia con los trabajos de otros autores [5,9] donde también se barrieron tres temperaturas las cuales le resultaron suficientes para la interpretación del proceso de

©2011 Universidad Simón Bolívar

adsorción a partir de una aproximación a la termodinámica del mismo, ya que la diferencia entre los valores que se obtendrían entre ambos tipos de adsorción (física o química) son lo suficientemente amplios para que con las estimaciones obtenidas poder identificar el comportamiento del proceso. La concentración inicial de cada metal se fijó a 20 mg/L. Luego se determinó la concentración final de cada metal luego de la adsorción y con ello se estimó la cantidad de metal removido, con esta información se procedió a realizar un gráfico $\ln K_c$ contra T^{-1} y se calcularon los parámetros termodinámicos requeridos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención de las ligninas

Las cantidades de ligninas obtenidas en cada caso varían de acuerdo al pH final precipitación como se puede observar en la tabla 2. En el caso del licor acidificado a pH=2,00 con H_2SO_4 (LIG1) la cantidad es sensiblemente mayor, debido a que las condiciones finales son más ácidas si se les compara con el caso del mismo licor acidificado hasta pH=5,00 con HCl (LIG2).

Tabla 2. Rendimientos de ligninas precipitadas

Lignina	*Masa obtenida (g)*	*% Rendimiento (g de lig./mL de LNK)x100*
LIG1	22,0	11,00
LIG2	17,3	8,65

Experimentalmente se observó que al entrar en contacto el HCl con el licor negro se crea una capa de precipitado en la superficie de éste más rápidamente que con el H_2SO_4, por lo que para evitar esto se aumentó la velocidad de agitación.

3.2 Caracterización de las Ligninas

En esta sección, el análisis espectroscópico de IR aporta información cualitativa en torno a los grupos funcionales presentes en las ligninas estudiadas. A su vez el análisis elemental y UV se utilizaron para comparar las ligninas precipitadas con la INDULIN AT.

3.2.1 Espectroscopía Infrarroja

Se obtuvo una serie de cinco (5) espectros. El primero de ellos correspondió a la lignina comercial INDULIN AT. Por otro lado, A cada lignina se le realizó un análisis de IR antes y después de utilizarla como adsorbente. Esto fue hecho con la finalidad de comparar si existen diferencias apreciables a nivel estructural, permitiendo determinar los grupos funcionales más propensos interactuar con el níquel o vanadio según sea el caso. En la figura 1 se presentan los espectros de las ligninas antes de adsorber los metales junto con el de la lignina INDULIN AT. Observándose la existencia de una similitud entre las ligninas obtenidas por medio de precipitación ácida y la INDULIN AT, las cuales si bien difieren en el tipo de madera a partir de la cual son obtenidas, son esencialmente producidas utilizando un proceso similar (acidificación de un licor negro).

Al evaluar los espectros IR de la figura 1, los mismos albergan todas las bandas características de la lignina [10]. Alrededor de los 3400 cm^{-1} se nota una diferencia marcada en la intensidad de la banda correspondiente al grupo hidroxi (OH), esto puede deberse a la diferencia en el porcentaje de humedad de las muestras. El siguiente rasgo característico son las bandas sobre 2930 cm^{-1} correspondientes al alargamiento de los enlaces carbono hidrógeno para los grupos metil y metileno, los cuales se encuentran presentes en los tres espectros. La presencia de un pico en 620 cm^{-1} es sinónimo de la presencia de azufre en la muestra, y está presente en el patrón y en la lignina utilizada para adsorber vanadio (LIG1), mas no en la lignina utilizada para adsorber níquel (LIG2). Esto se debe al método de precipitación, por un lado se utilizó H_2SO_4 y por otro HCl

Como consecuencia del proceso de precipitación con cada ácido, la lignina precipitada con HCl presenta una diferencia mayor con el patrón, en comparación con su contraparte precipitada con H_2SO_4. Estudios anteriores [8,11] demuestran una estrecha relación entre la estructura química y las características adsortivas de las ligninas. Las diferencias estructurales a su vez se reflejan en los espectros, como es el caso de la vibración del esqueleto aromático a 1600 cm^{-1} y la deformación en el plano del enlace C-H en el anillo aromático a 1030 cm^{-1} donde las unidades, dependiendo de su naturaleza serán más o menos activas a dichas frecuencias de vibración, lo cual se aprecia directamente en la intensidad del pico.

Alrededor de 1512 cm^{-1} se presentan vibraciones del esqueleto aromático asociadas a las unidades siringil y guayacil [12,13], las cuales se aprecian claramente en el espectro de los tres adsorbentes. A

©2011 Universidad Simón Bolívar

1460 cm^{-1} se tienen la deformación de los enlaces C-H, mientras que a 1420 cm^{-1} vibraciones del esqueleto aromático, combinadas con deformación en el plano de enlaces C-H [12,13]. A 1080 cm^{-1} se representan deformaciones en el plano de enlaces C-O en alcoholes secundarios y éteres alifáticos. Alrededor de 1265 cm^{-1} se presentan el estiramiento del enlace carbonilo en los anillos de las unidades guayacil más la vibración de enlaces C-O [10]. En la INDULIN AT y LIG2 se presentan dos picos, 1141 y 1120 cm^{-1} correspondientes a la deformación en el plano de enlaces C-H típico de unidades guayacil y el correspondiente de unidades siringil respectivamente, así como de alcoholes secundarios y grupos carbonilos. El espectro de INDULIN AT reporta un máximo en 1124 cm^{-1} que representa la vibración de la unidad éter (enlaces C-O) [13].

Finalmente 1213 cm^{-1} se debe a vibraciones enlaces de tipo C=O, C-O y C-C en unidades guayacil, teniendo una mayor contribución la forma condensada que la esterificada [13]. Todos los adsorbentes presentan ambos picos en valores alrededor de 850 y 813 cm^{-1}, los cuales representan vibraciones de los enlaces C-H fuera del plano en las posiciones 2 y 6 de los anillos aromáticos, para unidades guayacil y siringil respectivamente[12,13].

Siguiendo con los estudios mediante IR, se procedió a comparar los adsorbentes obtenidos antes y después del proceso de adsorción. Esto con la finalidad de determinar cuales grupos son los más propensos a adsorber los metales en solución y dar un paso más hacia la elucidación del mecanismo de adsorción. En la figura 2, se aprecian los espectros de la lignina que adsorbió vanadio, antes y después del proceso de adsorción. Como se puede observar en esta figura, se aprecia una disminución general en la intensidad de los picos, los cuales pueden estar relacionada con diferencias en la proporción KBr-Lignina al momento de realizar el estudio de IR, sin embargo, es posible observar diferencias en la intensidad relativa de algunos picos tal como se muestra en la tabla 3, donde la intensidad relativa de los grupos carbonilos C=O, enlaces C-O en unidades guayacil (1213 cm^{-1}) diminuye además de aquellas de las deformaciones C-H de las mismas unidades, que puede indicar que posiblemente grupos con configuraciones especificas sean los responsables de la adsorción de V.

Los cambios en la intensidad relativa sugieren un cambio estructural que se indican en la tabla 3.

De igual manera, la lignina utilizada para adsorber níquel fue comparada antes y después de adsorber el metal. En la figura 3 se aprecia los dos espectros del adsorbente. A primera vista se ve una disminución de algunos picos, mas no como en el caso del vanadio. En esta oportunidad se ve una disminución en la tensión de los grupos OH (banda alrededor de 3400 cm^{-1}), esta no está acompañada de la disminución similar en 2930 cm^{-1}, efecto que si se aprecia en la comparación realizada con el adsorbente de vanadio.

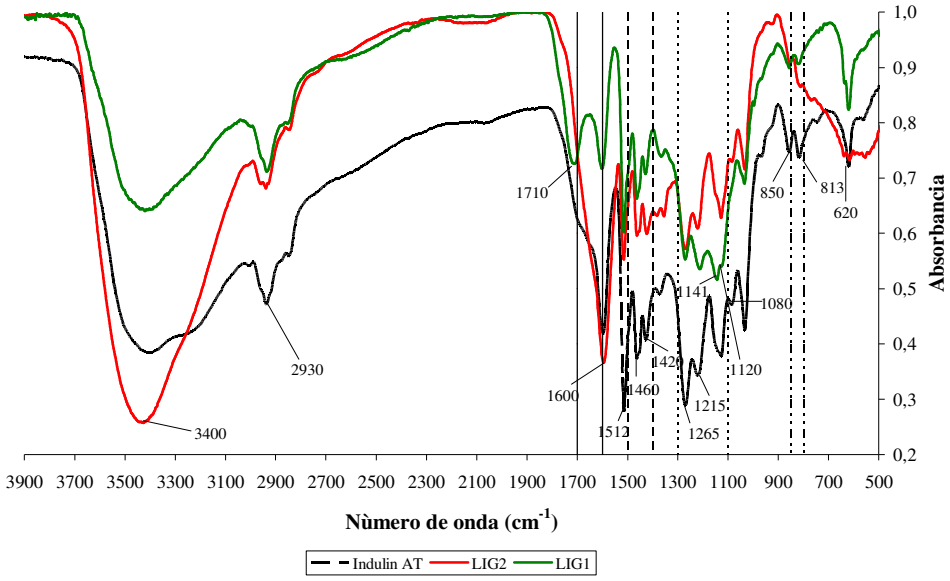


Figura 1. Espectros infrarrojos para INDULIN AT y las 2 ligninas precipitadas en el laboratorio

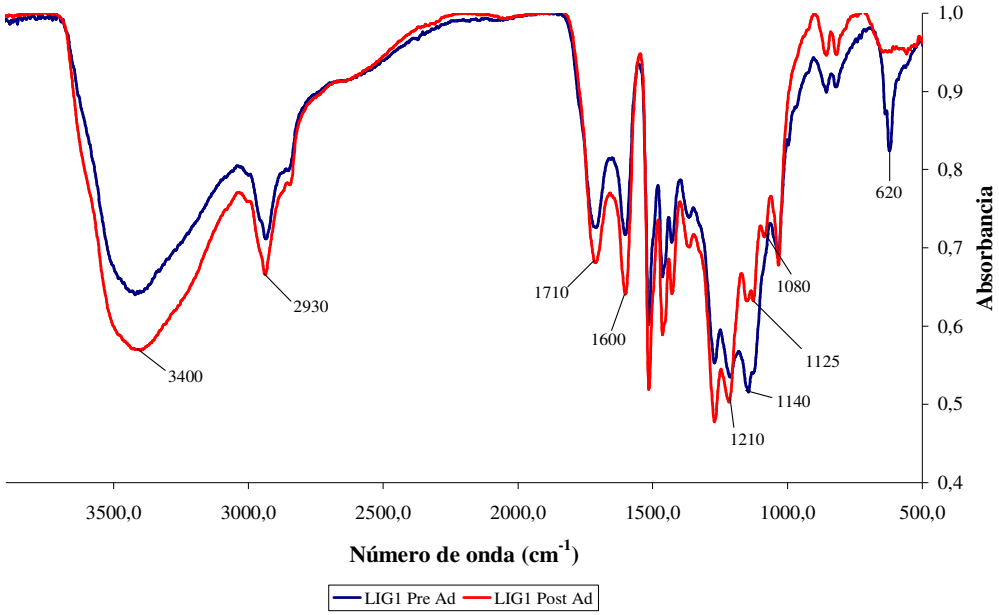


Figura 2. Comparación de espectros IR para adsorción de vanadio

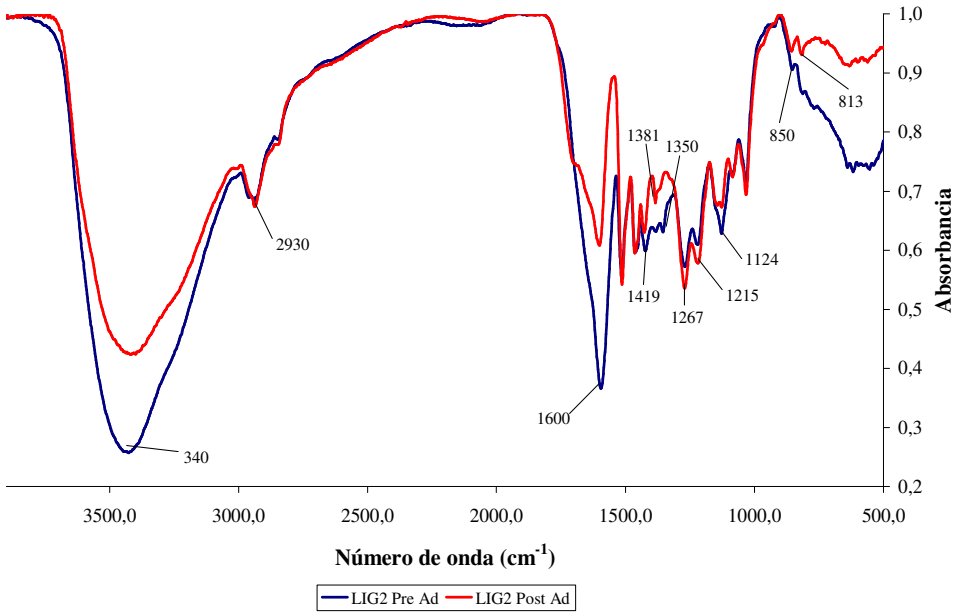


Figura 3. Comparación de espectros IR para adsorción de níquel

Tabla 3. Asignación de los cambios, lignina para vanadio.

Número de onda (cm^{-1})	*Asignación*	*Efecto*
1213	vibraciones C=O, C-O, C-C unidades guayacil	Disminución
1141	deformación en el plano C-H típico de unidades guayacil	Disminución
1125	Vibración éter	Disminución
1080	Deformación C-H aromático	Aparición
620	Vibración grupo sulfónico C-S	Desaparición

Al comparar los espectros de la figura 3, se ve una variación en otros grupos, los cuales se encuentran resumidos en la tabla 4.

Tabla 4. Asignación de los cambios, lignina para níquel.

Número de onda (cm^{-1})	*Asignación*	*Efecto*
3400	Tensión OH	Disminución
1600	Tensión C=O	Disminución
1419	Vibración esqueleto aromático Deformación C-H en plano	Disminución
1381	OH fenólico	Aparición
1350	Vibración C-H en CH_3, no OCH_3	Desaparición
1267	Vibración C-O + anillo guayacil	Aumento
1215	Vibraciones C=O, C-O, C-C unidades guayacil	Aumento
1124	Vibración éter	Aparición

De la tabla 4, se aprecia una afinidad entre los oxígenos y el níquel presente, evidenciada por los picos en 3400 y 1600 cm-1, lo cual corrobora el mecanismo propuesto por Parajuli et al. [14], en el cual contempla la posibilidad de formación de quelatos debido a la coordinación de los grupos metoxi con el metal.

Bajo esta hipótesis es posible pensar que la interacción del níquel con los oxígenos presentes en el adsorbente sigue un mecanismo diferente al vanadio, ya que los grupos carbonilo y metoxilo son bastante abundantes en ambos adsorbentes, sin embargo sólo en el caso del níquel existe una marcada tendencia que sugiere la interacción metal-oxígeno. Se aprecia además la aparición de una banda ancha en la región de huella dactilar (900-500 cm^{-1}), la cual puede deberse al níquel presente en la lignina luego de la adsorción.

3.2.2 Espectroscopía Ultravioleta

Para este estudio se utilizó nuevamente la lignina comercial INDULIN AT como patrón. Luego de las sucesivas diluciones, se obtuvo una curva de calibración, tomando en cuenta la absorbancia de las diluciones a un valor de 276,1 nm. El cual se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura alrededor de 280 nm [15]. Se realizó una curva con 6 puntos, y utilizando la función de regresión lineal, se determinaron los valores de pendiente e intercepto para la curva de calibración. En la figura 4 se observan los valores tanto para la pendiente como para el intercepto, así como el coeficiente de correlación entre los datos. Esta recta permite determinar el contenido de lignina presente en cualquier muestra que tenga una estructura similar a la del patrón.

Luego con los valores de absorbancia obtenidos a partir de las soluciones preparadas con los adsorbentes obtenidos en el laboratorio como soluto, se calculó el porcentaje de similitud de la lignina precipitada con respecto a la INDULIN AT. En la tabla 5 se presentan los valores de absorbancia registrados, la concentración y el porcentaje obtenido.

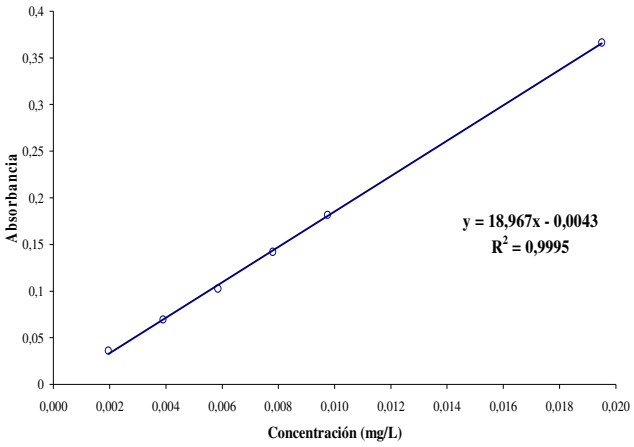


Figura 4. Curva de calibración, análisis UV.

Se puede apreciar que el porcentaje de ligninas

presentes en los precipitados con respecto a la INDULIN AT son bajos. El bajo valor en general se debe a la presencia de impurezas como sodio, potasio, calcio, celulosa, hemicelulosa contenidas en el licor negro del que se parte y que disminuyen sensiblemente la pureza del adsorbente. Se nota además que las diferencias en los porcentajes son superiores al 10% entre las ligninas precipitadas. Éstas diferencias, representan por un lado la forma en la que la lignina es obtenida (H_2SO_4 y HCl) y por otro lado la falta de purificación. Se debe recordar que esto no se llevó a cabo ya que lo que se quiere es un producto con poco tratamiento que pueda ser utilizado como un adsorbente de bajo costo. Muy probablemente el valor más bajo de la lignina obtenida a partir de H_2SO_4 sea debido a la presencia de sales de azufre (sulfatos y sulfitos, posiblemente de calcio, sodio y potasio) las cuales no han sido separadas del adsorbente. En contraparte existe la posibilidad de encontrar cloruros en la lignina precipitada con HCl.

Tabla 5. Absorbancia, concentración y porcentajes para las ligninas obtenidas

Ácido	*Masa inicial (±0,0001g)*	*Abs.*	*Conc. (mg/L)*	*Porcentaje Lignina (%)*
H_2SO_4	0,0108	0,1023	0,00562	52,02
HCl	0,0112	0,1321	0,00719	64,19

Inicialmente cuando la lignina se precipitó del licor negro, las condiciones de precipitación fueron diferentes en cuanto al pH final y concentración del ácido, la diferencia en los porcentajes es también un reflejo de estas condiciones ya que el porcentaje más alto está relacionado con el pH final más alto. Finalmente se debe considerar que las estructuras del patrón y los adsorbentes difieren debido a la madera a partir de la cual se obtienen los adsorbentes.

3.2.3 Análisis elemental

El análisis elemental determina los porcentajes de elementos presentes en la muestra. En la tabla 6 se pueden ver los valores obtenidos para los elementos estudiados.

El contenido de carbono elemental se muestra bajo en comparación con los otros reportados mostrados en la tabla 6. Se podría pensar inicialmente que los relativamente altos valores de sodio, los cuales son sinónimo de impurezas (inherentes del proceso industrial del cual se deriva el licor negro, precursor de las ligninas estudiadas), podrían ser los causantes de esta baja cantidad de carbono. Pero se ve que la misma tendencia no se observa para los porcentajes de hidrógeno los cuales se encuentran en un rango esperado, 4,5-6,5% [12]. Si existiese la necesidad de aumentar el contenido de estos elementos en futuros estudios se podría utilizar algún proceso de purificación como lavar el sólido resultante con agua destilada [17] o con solución de etanol agua [12].

Tabla 6. Análisis elemental de las ligninas estudiadas y aquellas reportadas en la literatura.

Elem.	*LIG1*	*LIG2*	*Lignina Kraft* *El Mansouri et al. [16]*	*INDULIN AT* *Singh, [12]*
C	38,16	37,45	48,6	59,57
H	6,89	7,28	4,5	6,29
S	5,29	0,49	1,68	2,16
Na	5,76	9,9	N. R.	1,042
Ca	0,14	0,16	N. R.	N. R.
K	0,25	0,41	N. R.	N. R.

Por otro lado, existe una diferencia muy notoria en los porcentajes de azufre, en el caso de la lignina utilizada para adsorber vanadio es de esperarse ya que fue obtenida mediante precipitación con H_2SO_4. Sin embargo no es posible afirmar que todo ese azufre se encuentra a nivel estructural debido a que no se ha sometido al adsorbente a un proceso de purificación, con la finalidad de eliminar las sales de azufre que posiblemente estén presentes en el adsorbente. Sin embargo los espectros IR arrojan un pico en un valor característicos en la región de huella dactilar entre 1100 y 1150 cm^{-1} correspondientes a los sulfatos iónicos (SO_4) [15], señal que está presente también en el patrón pero no en la lignina precipitada con HCl.

El alto porcentaje de sodio se debe al proceso de elaboración del papel. El método Kraft o del sulfito emplea grandes cantidades de reactivos alcalinos como hidróxido de sodio y potasio con la finalidad de separar la celulosa de la madera.

3.3 Isotermas de Adsorción

Luego de terminado el proceso de caracterización se procedió a la construcción de las isotermas de adsorción. En un estudio realizado por Guo et al. [17] se revela que un aspecto fundamental para la

©2011 Universidad Simón Bolívar

obtención de isotermas de adsorción reproducibles es mantener el pH constante durante todo el proceso de adsorción. Ya que en el caso de las ligninas este factor influye marcadamente en el fenómeno de adsorción ya que una variación de 0,5 en la unidad de pH puede cambiar fácilmente entre un 10% (caso vanadio) y un 40% (caso níquel) la cantidad de metal adsorbido. Por otro lado también se tiene que la cantidad de lignina inicial varía el pH de la solución como lo reporta Lalvani et al. [18]. Este comportamiento se apreció durante las experiencias, teniendo comportamientos marcadamente diferentes. Mientras que LIG1 aumenta el pH de la solución en la que se encuentra, LIG2 lo disminuye. Este comportamiento está directamente relacionado con los grupos presentes en la lignina y su capacidad de solubilización.

La figura 5 muestra las dos isotermas obtenidas. En primera aproximación, ambas isotermas presentan una forma tipo clásica. La tendencia del níquel es más pronunciada y con un cambio mas acentuado en la forma de la isoterma. Esto es indicativo de que ambos procesos de adsorción son diferentes, lo cual se viene evidenciando desde la obtención de los espectros de IR. Con los datos obtenidos de la figura 5 fue posible simular las isotermas de Langmuir, Freundlich y Redlich-Peterson.

Partiendo de la pendiente y el intercepto del modelo de Langmuir, es posible calcular los valores característicos K_L y qm, donde el primero es la constante de equilibrio del sistema definido como el cociente de la constante de adsorción y la constante de desorción (Kads/Kdes) y qm es la cantidad máxima de adsorbato en el adsorbente o en términos teóricos volumen de la monocapa. Estos se presentan en la tabla 7.

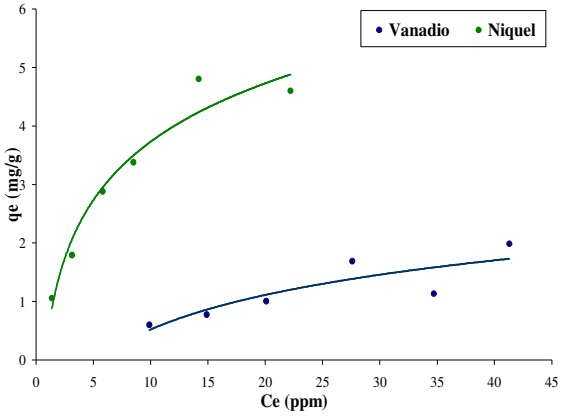


Figura 5. Isotermas de adsorción para níquel y vanadio

3.3.1 Isoterma de Langmuir

Las rectas obtenidas en cada caso se muestran a continuación en la figura 6.

Los coeficientes de correlación de los datos, sugieren que el modelo de Langmuir sólo explica el proceso de adsorción para el níquel, donde se obtuvo un valor para el coeficiente de correlación mucho más cercano a la unidad. Además el valor de saturación se acerca a los reportados por Guo et al. [17] para el mismo metal. En este caso se obtuvo un qm de 0,104 mmol/g mientras que el grupo de Guo et al. [17] obtuvo un valor de 0,102 mmol/g. Comparado con Pérez et al. [3], este valor es mayor (0,00928 mmol/g), lo cual es sinónimo de un adsorbente con una capacidad adsortiva mayor. Por su parte el vanadio presenta un valor de qm de 0,0767 mmol/g que comparado con el estudio de Pérez et al 2007 está en el mismo orden de magnitud (0,00895 mmol/g).

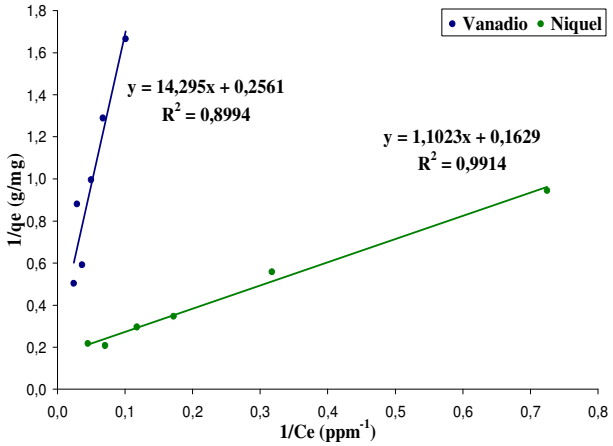


Figura 6. Modelo de Langmuir para níquel y vanadio

Tabla 7. Parámetros de ajuste del modelo Langmuir para níquel y vanadio

	Vanadio	*Níquel*
1/qe (g/mg)	14,295/Ce+0,2561	1,1023/Ce+0,1629
R^2	0,8994	0,9914
Parámetros		
K_L *(L/mg)*	0,0179	0,1478
q_m *(mg/g)*	3,9053	6,1379
R_L	0,1299	0,5211

A su vez, un aspecto importante del modelo de Langmuir es el parámetro de equilibrio expresado en

la ecuación (2). La concentración inicial utilizada fue la más alta como lo hace Gode y Pehlivan, [19]. El valor obtenido fue de R_L=0,1299 para el caso del níquel, lo cual es indicativo de un proceso espontáneo [5,19]. Para el caso del vanadio, el valor de R_L=0,5211 que indica un proceso menos espontáneo [19].

3.3.2 Isoterma de Freundlich

De manera análoga al modelo de Langmuir, se presentan a continuación las rectas obtenidas mediante la linealización usando el modelo Freundlich.

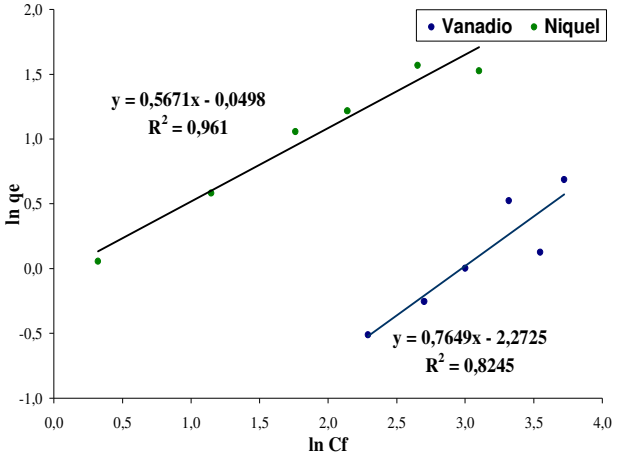


Figura 7. Modelo de Freundlich para níquel y vanadio

Finalmente los valores característicos para el modelo de Freundlich son calculados. K_F es la constante de Freundlich y al igual que 1/n que es un factor adimensional no tienen un significado físico. Estos valores corresponden a los expresados en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros de ajuste del modelo Freundlich para níquel y vanadio

	Vanadio	*Níquel*
ln (qe)	0,7649*ln(Ce)-2,2725	0,5671*ln(Ce)-0,0498
R^2	0,8254	0,9610
Parámetros		
K_F *(mg/g)(L/g)*	0,1030	0,9514
1/n	0,7649	0,5671

Comparado con el modelo de Langmuir este modelo, estadísticamente no es mejor, prueba de ello es el coeficiente de correlación de la regresión lineal aplicada a los datos, los cuales son sensiblemente menores en este caso. Esto se debe a que el modelo de Freundlich es utilizado usualmente para procesos en los que el fenómeno de adsorción es físico, mientras que Langmuir es utilizado para procesos con adsorción química. Debido a la naturaleza de la lignina con la gran cantidad de grupos funcionales, se puede afirmar que el proceso de adsorción en las ligninas es predominantemente químico [3] y debido a ello Langmuir ajusta mejor.

En ambos casos, los coeficientes calculados son mayores a los obtenidos por Pérez et al. [3], lo cual implica que la cantidad de metal removido del seno de la solución es mayor para el adsorbente estudiados en este trabajo.

3.3.3 Isoterma de Redlich – Peterson

Siguiendo la metodología anterior las rectas obtenidas para este modelo de adsorción se muestran en la figura 8:

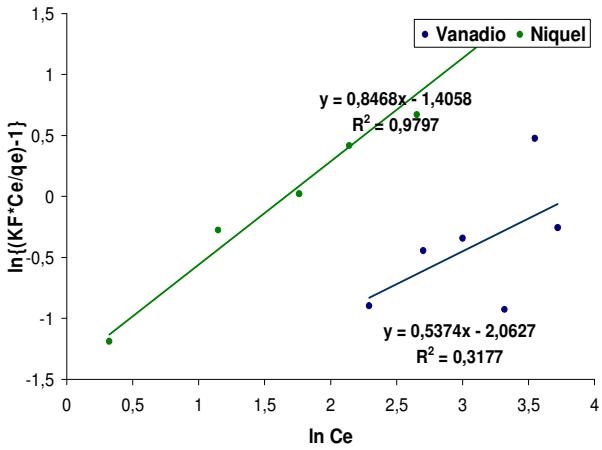


Figura 8. Modelo de Redlich - Peterson para níquel y vanadio

Es de notar que para el caso del vanadio, el modelo no ajusta tan bien como si lo hace para el caso del Níquel, indicativo de esto es el valor del coeficiente de correlación de datos (R^2). En la tabla 9 se muestran los resultados del análisis del modelo para los sistemas en estudio, de los resultados mostrados en esta tabla es importante resaltar el hecho de la existencia de valores de β diferentes en ambos casos muestran un comportamiento diferente en el proceso de adsorción. Por un lado el vanadio arroja un valor cercano a cero lo cual sugiere un proceso que sigue la ley de Henry, sin embargo, no es un valor confiable debido a que como fue señalado

©2011 Universidad Simón Bolívar

previamente, el coeficiente de correlación sugiere que el modelo no explica el fenómeno de adsorción. Por su parte el níquel presenta un valor relativamente cercano a la unidad, lo cual sugiere un proceso de adsorción similar a Langmuir, que como se puede ver es el modelo que mejor se ajusta a la serie de datos que fue obtenida, siendo esto otra confirmación de que el proceso de adsorción es llevado a cabo mediante una interacción química entre el metal en solución y los grupos funcionales de la lignina.

Tabla 9. Parámetros de ajuste del modelo Redlich - Peterson para níquel y vanadio

	Vanadio	*Níquel*
$ln\{(K_F*Ce/qe)-1\}$	0,5374*ln(Ce)-2,0627	0,8468*ln(Ce)-1,4058
R^2	0,3177	0,9797
Parámetros		
K_R (L/mg)	0,0854	1
a_R $(L/mg)^{\beta}$	0,1271	0,2452
β	0,5374	0,8468

3.4 Obtención de los parámetros termodinámicos

Los parámetros termodinámicos se calcularon en ambos casos de manera gráfica, utilizando la ecuación 9. Para el caso del níquel se muestra en la figura 9.

Los parámetros característicos de la recta presentada previamente con su respectivo error se presentan en la tabla 10.

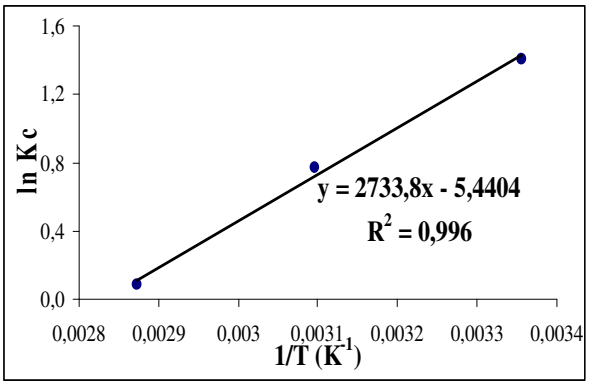


Figura 9. Modelo de la ecuación de Van't Hoff para el níquel

Tabla 10. Regresión lineal gráfico Van't Hoff para níquel

	Pendiente	*Intercepto*
Valor	2733,78	-5,44
Error	172,50	0,54

Directamente de los valores de la pendiente y el intercepto del gráfico y tomando en cuenta la constante de los gases ideales R, es posible determinar ΔHº de adsorción y ΔSº de adsorción. Posteriormente, se calculó ΔGº. A continuación se presentan los valores obtenidos.

Los valores negativos de ΔGº indican la espontaneidad del proceso de adsorción. La entalpía asociada al proceso se encuentra por debajo de 40 KJ/mol lo cual sugiere la coexistencia de adsorciones físicas y químicas [5]. Este valor es contradictorio con el modelo de isoterma para el caso del níquel, sin embargo esta contradicción es usual [20] y es debido en parte a que ambos tipos de adsorción toman lugar, y en parte a que los modelos no interpretan exactamente el proceso. Igualmente se corresponde con valores encontrados en la literatura para procesos de adsorción similares [5,7]. Adicionalmente el valor negativo de este parámetro es un indicativo directo de la exotermicidad del proceso.

Tabla 11. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de níquel

T (ºC)	*ΔGº (J/mol)*	*ΔHº (J /mol)*	*ΔSº (J/(mol K))*
25	-3544,77	-22728,64	-64,38
50	-1935,39		
75	-326,00		

El mismo procedimiento fue aplicado a las adsorciones de vanadio obteniéndose la figura 10.

Lamentablemente el ajuste obtenido en la figura 10, repercute en una baja confianza de los resultados de la tabla 12, que se pueden usar únicamente con fines referenciales para futuros estudios.

Los valores positivos de ΔGº indican la no espontaneidad del proceso de adsorción para esta lignina, y justificaría porque la adsorción aumenta ligeramente con la temperatura. La entalpía asociada al proceso se encuentra por debajo de 10 KJ/mol lo que indicaría una mayor importancia de los procesos de adsorción física que en el caso del níquel, pero su

©2011 Universidad Simón Bolívar

valor es positivo indicaría la existencia de un proceso endotérmico.

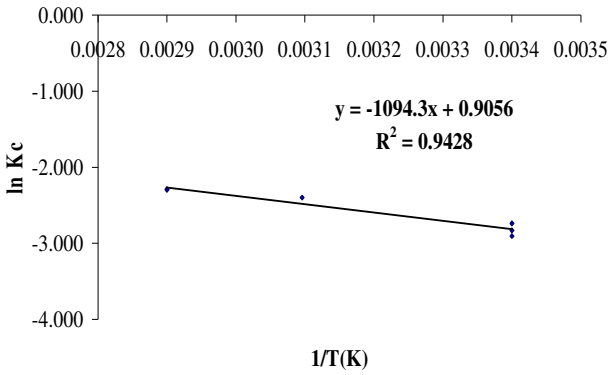


Figura 10. Modelo de la ecuación de Van't Hoff para el vanadio

Tabla 12. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de vanadio

T (ºC)	*ΔGº (J /mol)*	*ΔHº (J/ mol)*	*ΔSº (J (/mol K))*
25	6854,60	9098,38	7,53
50	6666.19		
75	6477.94		

ΔSº por su parte resultó de baja magnitud y positiva, concordante para la baja adsorción obtenida para esta lignina en este estudio, indicando que este proceso es reversible.

4. CONCLUSIONES

De los ajustes a los distintos modelos de adsorción estudiados, se encontró, que el que mejor representa los dos casos en estudio, es decir, la adsorción de níquel y vanadio, dados los mayores coeficientes de correlación obtenidos, es el modelo de Langmuir, que es indicativo de los fenómenos asociados a la adsorción química. Para el caso de la adsorción de vanadio se recomienda realizar un mayor número de estudios, dado que la baja adsorción obtenida podría ser un factor que genera distorsiones al inferir que clase de adsorción se está llevando a cabo.

Los parámetros termodinámicos fueron estimados para la adsorción de los sistemas níquel-lignina y vanadio-lignina. En el caso de la adsorción de níquel, los valores obtenidos permiten interpretar el proceso como un fenómeno espontáneo, exotérmico y el valor negativo de la variación de la entropía es característico de los fenómenos que van a un mayor grado de ordenamiento, como lo es la adsorción. En el caso de la adsorción de vanadio, se obtuvo que el proceso se comporta de forma no espontánea, endotérmica y el valor positivo de la variación de la entropía es un indicio que la adsorción del vanadio a las condiciones de operación que se trabajaron no se está dando, lo cual concuerda con la baja adsorción obtenida.

5. AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecen al FONACIT-Venezuela por el financiamiento de la siguiente investigación a través del proyecto G-2005000432. Así como al CESMA-USB por el desarrollo del diseño experimental usado en el proyecto y a la UGA-USB por la determinación de la concentración de los metales en las soluciones generadas.

6. REFERENCIAS

[1] Gonzáles N, Pérez NA, Rincón G, Delgado L. *Adsorption.* 2006; **12**: 279-286.

[2] De Chamorro, M. and Romano, M. Simultaneous demetallization and desulphuration of carbonaceous materials via microwaves. United States Patent. 6,068,737 (2000).

[3] Pérez N, Sánchez M, Rincón G, Delgado L. *Lat. Am. Appl. Res.*. 2007; **37** (2): 157-162.

[4] González J. *Caracterización de ligninas nacionales precipitadas por diferentes vías*. Trabajo de Grado en licenciatura Química, Universidad Simón Bolívar., 2008.

[5] Acemioglu B. *Bioresour. Techno*l. 2004, **93**: 99-102.

[6] Hernández A. *Precipitación de lignina a partir de licores negros nacionales*. Trabajo de grado de Licenciatura en Química, Universidad Simón Bolívar. 2007.

[7] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF) 2005.

[8] Vasanth,K, Sivanesan S. *J. Hazard. Mater*. 2006, **134**, (1-3): 237-244.

[9] Acemioglu B, Alma M.H. J. Colloid Interface Sci. 2001, **243**: 81-84.

[10] Pearl IA, "The Chemistry of Lignin". New York(EE.UU): Marcel Dekker Inc. 1967.

[11] Fernández J, *Evaluación de la calidad adsortiva para Ni y V de lignina Kraft precipitada a*

©2011 Universidad Simón Bolívar

diferentes condiciones. Trabajo de grado de Ingeniería Química, Universidad Simón Bolívar. 2007.

[12] Singh R, Singh S, Trimukhe K D, Pandare KV, Bastawade KB, Gokhale DV, Varma A J. *Carbohydr. Polym*. 2005, **62:** 57-66.

[13] Sarwar M, Nasima DA, Islam, M, Iqbal S M. *Bioresour. Techno*l. 2007, **98**:. 465-469.

[14] Parajuli D, Inoue K, Ohto K, Oshima T, Murota A, Funaoka M., Makino K. *Reactive & Functional Polymers*. 2005, **62**: 129-139.

[15] Wallberg O, Jönsson A, Wimmerstedt R. *Desalination*. 2003, **154**: 187-199.

[16] El Mansouri N, Salvadó J. *Industrial Crops*. 2006, **24**, p. 8-16.

[17] Guo X, Zhang S, Shan X. *J. Hazard. Mater.* 2008, **151**: 134-142.

[18] Lalvani SB, Hübner A, Wiltowski TS. *Energy Sources*. 2000, **22**: 45-56.

[19] Gode F, Pehlivan. E. *J. Hazard. Mater.* 2006, **136** (2): 330-337.

[20] Wan Ngah WS, Hanafiah M. *Biochemical Engineering Journal*. 2007, **39** (3): 521-530.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

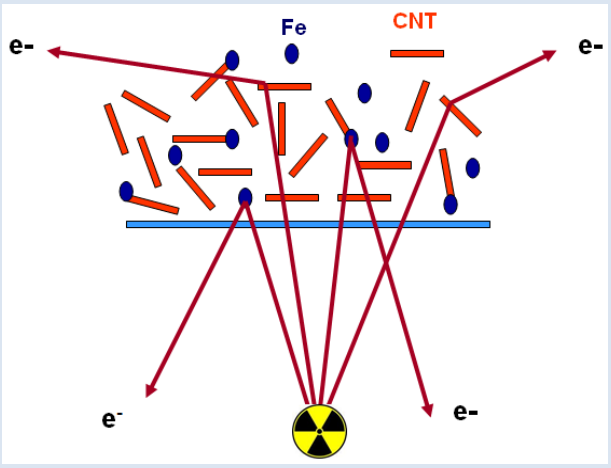
www.rlmm.org

MÉTODO PARA EL ANÁLISIS EXPRESO Y REPRESENTATIVO DE CATALIZADORES Y CONTAMINANTES METÁLICOS EN NANOMATERIALES DE CARBONO

Maridelin Ramos, Iván Pupo, Carlos A. Corcho, Juan R. Estevez, Luís F. Desdin.

Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear (CEADEN). Miramar, C.Habana, Cuba.P.O.B6122.

** e-mail: desdin@ceaden.edu.cu*



RESUMEN

Muchas nanopartículas de naturaleza binaria carbono – metal se encuentran actualmente en los laboratorios y en las industrias. En unos casos constituyen el producto de síntesis deseado, en otros subproductos contaminantes. El contenido de metales en estos materiales es un parámetro importante y de trascendencia para algunas aplicaciones. En el presente trabajo, se exploran las potencialidades y limitaciones de la retrodispersión de electrones rápidos para la determinación del contenido de metal en materiales que combinan nanopartículas carbono – metal, de forma expresa, representativa y económica.

Palabras Claves: *Nanopartículas de Carbono, contaminantes metálicos, retrodispersión, electrones rápidos.*

METHOD FOR THE EXPRESS AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF METAL CATALYSTS AND CONTAMINANTS WITHIN CARBON-BASED NANOMATERIALS.

ABSTRACT

Many binary carbon–metal nanoparticles can be found in laboratories and industries. In some cases, they are synthesized products while in other cases they are contaminant by-products. In any of both, the metal content is an important factor, and, for some applications, the metal content is crucial. In the present paper, the potential and limitations of a fast electron backscattering technique, for the express, representative and economic chemical analysis of metal content in carbon – metal nanoparticles materials are explored.

Keywords: *Carbon nanoparticle, metallic contaminant, backscattering, fast electrons*

Recibido: 20-11-2009 ; **Revisado:** 15-02-2011

Aceptado: 25-02-2011 ; **Publicado:** 29-03-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 182-186

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales reducidos a nanoescala pueden exhibir propiedades muy diferentes a las que poseen en su estado macro, permitiendo aplicaciones únicas.

La mayor parte de los nanomateriales que actualmente se comercializan en grandes volúmenes corresponden a los de "primera generación" o de "usos pasivos" con estructuras complejas y composiciones que incluyen sólo a dos o tres elementos químicos. A este grupo se adscriben las nanopartículas de naturaleza binaria carbono – metal.

Las nanopartículas carbono – metal en unos casos constituyen el producto de síntesis deseado y en otros subproductos contaminantes. Entre las primeras se puede citar a nanopartículas de metales de transición (ejemplos, Fe, Ni y Co) encapsuladas en capas de grafenos (M@CNPs) con aplicaciones promisorias en el campo de la biología y la medicina [1], así como nanotubos de carbono con nanopartículas de paladio incluidas con potencialidades para el almacenamiento de hidrógeno [2]. Entre los contaminantes más notorios se pudieran señalar las nanopartículas de catalizadores metálicos encapsuladas en carbono y originadas en los procesos de síntesis de nanotubos de carbono de pared simple. La presencia de tales impurezas requiere la aplicación de potentes procedimientos de purificación [3-5] lo cual conduce al incremento de los costos.

El contenido de metales en estos materiales es un parámetro importante y de trascendencia para algunas aplicaciones. La optimización de su producción a gran escala con apropiados estándares de calidad requiere desarrollar métodos expresos, representativos y económicos para determinar el contenido de metal.

Uno de los métodos de determinación de metales más usado en nanomateriales de carbono según se afirma en la revisión del estado del arte de caracterización es el análisis termogravimétrico (ATG) [6]. En éste la fracción de metal puede determinarse, midiendo el residuo del ATG, después que la temperatura haya superado los 1000 ^{0}C. Como resultado de la formación de los óxidos, al peso del residuo deberá sustraerse un valor de aproximadamente un 20% para corregir el peso del oxígeno presente en los productos de pirólisis.

Considerando la notable diferencia entre los números atómicos de los elementos presentes en las nanopartículas señaladas, el método de retrodispersión de electrones rápidos (RER) constituye uno de los candidatos que potencialmente pudiera satisfacer las exigencias mencionadas anteriormente. Métodos analíticos basados en la retrodispersión de electrones rápidos han recibido un amplio uso en el análisis de aleaciones y mezclas binarias y en la medición de recubrimientos de capas finas.

El coeficiente de retrodispersión beta R se define como la relación del número de partículas retrodispersadas (para una geometría dada) I y el número de partículas que alcanzan la superficie del material dispersor I_0:

$$R = I / I_0 \qquad (1)$$

I aumenta con el incremento del espesor del material irradiado hasta que alcanza el espesor de saturación, más allá del cual su crecimiento no tiene influencia en I. La relación básica que representa la dependencia entre la intensidad I y el número atómico del material dispersor puede describirse como:

$$R = \alpha Z^{\beta} \qquad (2)$$

donde α y β son constantes, la primera que depende de la energía máxima del espectro de electrones y la segunda que depende de la geometría de la instalación y Z el número atómico.

Cuando el material dispersor está compuesto por varios elementos la radiación retrodispersada es función de su número atómico efectivo. El número atómico efectivo puede expresarse como la suma de los productos de los números atómicos de los elementos presentes en el material por sus correspondientes fracciones en peso [7]:

$$Z = \Sigma\, C_i Z_i \qquad (3)$$

donde C_i es la fracción en peso y Z_i el número atómico del elemento i.

El presente trabajo esta dirigido a explorar las potencialidades y limitaciones de la retrodispersión de electrones rápidos (RER) para el análisis rápido, representativo y económico del contenido de metal en nanopartículas carbono - metal.

©2011 Universidad Simón Bolívar

2. PARTE EXPERIMENTAL

El esquema de la instalación experimental se muestra en la Fig. 1. El portamuestra (1) que contiene la muestra analizada (2) se elaboró con una ventana de acetato de polivinilo (3) de 5 mg/cm2 para reducir la absorción y retrodispersión de los electrones al mínimo posible. La instalación cuenta con un blindaje de plomo (5) que tiene un orificio en la parte superior que permite colimar a un haz estrecho de electrones (Φ = 1.5 mm), emitidos por una fuente 30 mCi (1.11· 10^9 Bq) de ^{90}Sr / ^{90}Y (6) contenida en el interior de dicho blindaje, que minimiza el fondo de electrones, radiación gamma y rayos X registrados por el sistema de medición. Un par de detectores Geiger – Muller (GM) (4) conectados en paralelo a un radiómetro sirven para registrar los electrones retrodispersados en la muestra.

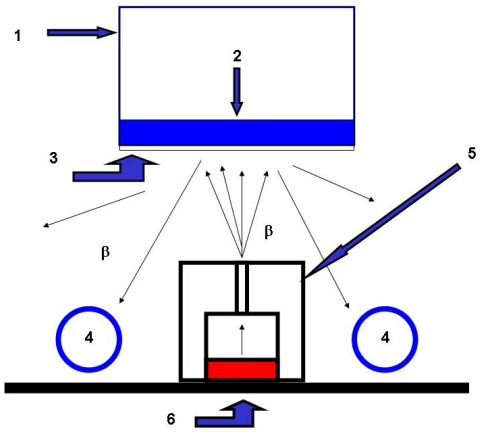


Figura 1. Esquema de la instalación experimental.

La ventana de los detectores GM esta elaborada de una aleación (Fe 75.82%, Cr 17%, Ni 6.7%, Ti 0.36% y Mo 0.12%) con un espesor de 45.22 mg/cm^2) lo que determina que sólo se registren electrones con E > 250 keV provenientes de la dispersión en el campo de los núcleos y se discrimine a la mayoría de los electrones provenientes de la dispersión múltiple en los electrones de la muestra. La circunstancia de que la energía de los electrones registrados está confinado en el intervalo entre 250 keV y 2.18 MeV (valor máximo del espectro de emisión de la fuente) muy superior a las energías de los enlaces químicos permite emplear patrones constituidos por mezclas de reactivos que simulen la composición de los nanomateriales, ya que debido al valor de la longitud de onda de los electrones registrados, éstos sólo han interactuado electromagnéticamente con una colección núcleos y electrones independientes. La naturaleza del enlace y la estructura del nanomaterial no aportan ninguna contribución detectable.

Se prepararon dos grupos de patrones para la determinación de Fe y Ni, el primer grupo a partir de una mezcla de Fe_2O_3 más grafito puro y el segundo por la mezcla de Ni_2O_3 más grafito puro. En ambos casos se efectuó un procedimiento previo de homogenización. La comprobación de la homogeneidad de los patrones se realizó empleando el propio método de RER. Para ello se elaboraron 200 g de mezcla para cada patrón y se procedió a tomar una fracción de 50 g del total, a la cual se le media I (magnitud proporcional a su capacidad de retrodispersión) en conteos por segundo. A continuación la fracción medida se añadía nuevamente al total (200 g) y se volvía a tomar del total otra nueva muestra de 50 g para ser medida. Este procedimiento se repetía 20 veces. El valor de la desviación estándar correspondió a un rango que se explica perfectamente por la naturaleza estocástica de la emisión de la fuente, lo cual demuestra que el nivel de homogeneización es satisfactorio para la naturaleza del método analítico empleado. Cada muestra contó con tres réplicas y los valores de la intensidad de electrones retrodispersados es el promedio de las mediciones en dichas réplicas.

La elección de los óxidos metálicos en lugar de metal en polvo obedece a la necesidad de evitar la alteración del número atómico efectivo de la muestra como resultado de los procesos de oxidación. Las concentraciones en peso de los metales en los patrones fueron de 0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 %. Para evaluar la exactitud de la técnica de RER se elaboraron 10 muestras de oxido de Ni + carbono con concentraciones de Ni de 3, 5, 8, 10, 12, 15, 18, 20, 22 y 28 % en peso, procediéndose a medirlas simultáneamente por RER y por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX). El método de FRX empleado fue la variante de calibración de sensibilidades implementado en el programa AXIL facilitado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) [8]. Este método es una técnica muy exacta y de amplio uso en la determinación de Fe y Ni en variadas matrices, pero que exige el

©2011 Universidad Simón Bolívar

empleo de un equipamiento mucho más costoso y sofisticado demandando tiempo de mediciones en estas muestras unas 5 veces mayor (10^3 s) que con el empleo de la RER.

Las muestras empleadas tenían una masa de 50 g y su tiempo de medición fue de 200 s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los patrones analizados pueden considerarse como un sistema binario con una matriz de bajo valor de Z (carbono más oxigeno presente en el óxido) y otra de alto valor de Z (Metal (Fe, Ni)). Al emplear un óxido metálico en lugar del metal puro se aumenta el valor de Z de la matriz con respecto al que tendría de usarse solo el metal. Ello conduce a una reducción de la sensibilidad y el límite de detección en aras de eliminar los errores que introduce la oxidación del metal. El hecho de que para la instalación experimental empleada se cumple que $\beta \approx 1$, permite que a partir de las ecuaciones 1, 2 y 3 se pueda obtener la siguiente dependencia de la intensidad de conteo por segundo I (c.p.s.) en función de la concentración (%) del metal analizado:

$$I(\%M) = B \bullet (\%M) + A \qquad M = Fe, Ni \qquad (3)$$

donde A y B son constantes.

En la Fig.2 se muestra las curva de calibración I como función del % Fe y en la Fig.3 la curva de calibración I como función del. % Ni. Las curvas experimentales pueden ajustarse apropiadamente a la ecuación de una recta:

$$I(\%\ Fe) = (1.24 \pm 0.03) \cdot (\%\ Fe) + (54.3 \pm 0.5)$$

$$(R = 0.996) \qquad (4)$$

$$I(\%\ Ni) = (1.38 \pm 0.03) \cdot (\%\ Ni) + (54.4 \pm 0.3)$$

$$(R = 0.998) \qquad (5)$$

La proximidad en los valores de las pendientes se explica porque estos metales sólo difieren en dos unidades en sus números atómicos. Los valores del intercepto (carbono puro) coinciden dentro de los márgenes del error asociado a la estadística de conteo. El limite de detección del Fe resultó de 1.3%, mientras que para el Ni es de 1.1%, en ambos casos se empleo el criterio definido en [9]. Para evaluar la exactitud del método se compararon los resultados obtenidos por la RER con los del método de FRX, cuyos valores se tomaron como el valor exacto del contenido del metal. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos por RER y por FRX para las muestras de óxido de Ni más grafito.

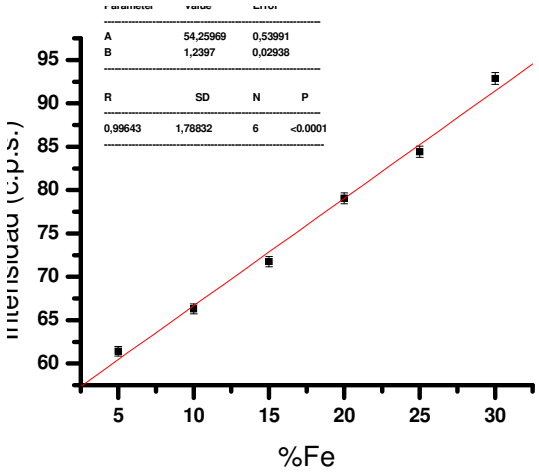


Figura 2. Dependencia del número de electrones retrodispersadas en función de la concentración de Fe.

Tabla 1. Comparación de los contenidos de Ni en las muestras obtenidos por RER y FRX.

Muestra No.	*Contenido Ni (%)*			
	Añadido	*RER*	*FRX*	*(RER–FRX) / FRX (%)*
1	3.0	2.5±0.1	2.4	4.2
2	5.0	5.0±0.1	4.9	2.0
3	8.0	7.8±0.2	7.6	2.6
4	10.0	10.1±0.2	9.8	3,1
5	12.0	11.9±0.3	11.6	2.6
6	15.0	15,1±0.4	14.9	1.3
7	18.0	17.9±0.4	17.7	1.3
8	20.0	20,1±0.5	19.9	1,0
9	22.0	21,9±0.5	21.7	1.0
10	28.0	28,1±0.7	27.8	1.1

Aunque los valores de RER coinciden con los de FRX en los márgenes de los intervalos de los errores, los primeros resultan sistemáticamente mayores a los segundos como consecuencia de la aproximación adoptada de considerar al oxigeno presente en los óxidos metálicos como carbono.

Si se compara la RER que emplea muestras del orden de los 50 g con la técnica de ATG cuyas muestras típicas se encuentran en el entorno de 1 mg

©2011 Universidad Simón Bolívar

a 5 mg se concluye que el primero es mucho más representativo. En el caso de la producción a escala industrial la RER se puede implementar para el control de nanomateriales de carbono – metal en bandas transportadoras, logrando aumentar aun más la representatividad del análisis integrando el valor de la intensidad de electrones retrodispersados durante un periodo T.

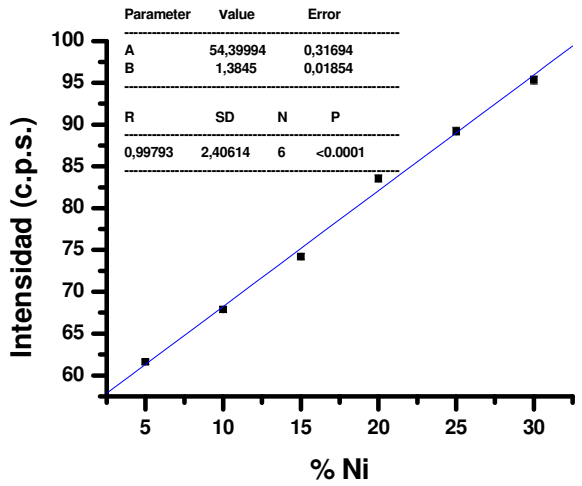


Figura 3. Dependencia del número de electrones retrodispersadas en función de la concentración de Ni.

En el caso del tiempo de medición de una muestra con la RER se requieren 200 s, mientras que en ATG el incremento de la temperatura es típicamente de 5 0C/min lo que exige para estas mediciones más de 3 horas.

4. CONCLUSIONES

El método de RER por su naturaleza no destructiva, representativa, rápida y económica, constituye un candidato promisorio para su empleo en el análisis a escala industrial del contenido de metal en nanopartículas carbono – metal o en nanomateriales de carbono donde el metal constituya un contaminante. También, resulta prometedor como herramienta para el ajuste de los procesos de síntesis por su rapidez y representatividad. El método de RER resulta apropiado para estos tipos de nanomateriales debido a la notoria diferencia del número atómico del metal (Fe, Ni) con respecto al del carbono y el oxígeno. En casos como el del CNT decorados con paladio por ejemplo, donde la diferencia de números atómicos es aún mayor, el método es más sensible. También el método es aplicable a la determinación de metales en fullerenos endohedricos. Frecuentemente se encuentran en el mercado productos que no han sido sometidos a procesos de purificación, ya que los usuarios prefieren adquirirlos a menor precio para efectuar ellos mismos el proceso de purificación, con la garantía que ello representa. En este caso específico la RER puede ser de utilidad. La mayor limitación del método radica en los relativamente altos límites de detección.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a M. Rapado por las facilidades brindadas para la ejecución de este trabajo y a D. Soguero por su ayuda en el montaje de la instalación y en los aspectos de la Protección Radiológica.

6. REFERENCIAS

[1]. Y.L. Hsin, C.F. Lin, Y.C. Liang, K.C. Hwang, J.C. Horno, J.A. Ho, C.C. Lin, J.R. Hwu. *Adv. Func. Mater.*, No.18, pp. 2043 – 2056, (2008).

[2]. D. Bera, S.C. Kuiry, M. McCutchen, A. Kruize, H. Heinrich, M. Meyyappan, S. Seal. *Chem. Phys. Letters* No. 386, pp. 361 – 368 (2004).

[3]. A.G. Rinzler, J. Liu, J. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffmann, F. Rodríguez – Macias, P.J. Boul, A.H. Lou, D. Heyman, D. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fisher, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.E. Smalley. *Appl. Phys. A*, 67, pp. 29 – 37, (1998).

[4]. A.C. Dillon, T. Gennett, K.M. Jones, J.L. Alleman, P.A. Parrilla, M.J. Heben. *J. Adv. Mate*r 11, pp. 1354 – 1358, (1999).

[5]. H. Hu, B. Zhao, M.E. Itkis, R.C. Haddon. *J. Phys. Chem*. B. 107, 13838 – 13842, (2003).

[6]. M.E. Itkis, D.E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R.C. Haddon. *J. AM. Chem. Soc.* V. 127, pp. 3439 – 3448, (2005).

[7]. N.S.Batchvarob, I.D. Vankov, L.P. Dimitrov, Ch.D. Shukob, P.A. Pavlov. *Isotopenpraxis*. 19, 9, pp.312 – 314, (1983).

[8]. Manual for QXAS . Quantitative X-Ray Analysis System (version 3.2) IAEA, Vienna, (1995)

[9]. L. Currie. *Anal. Chem*. 40, 3, pp.586- 593, (1968).

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

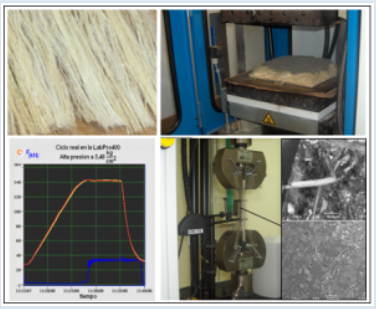
www.rlmm.org

DESEMPEÑO MECÁNICO DEL COMPUESTO POLIETILENO ALUMINIO REFORZADO CON AGRO FIBRAS CONTÍNUAS DE FIQUE

Miguel A. Hidalgo[1], Mario F. Muñoz[1], Karen J. Quintana[1]*

1: Facultad de Ingeniería, GITEM, Universidad Autónoma de Occidente, GMC, Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia

** e-mail: mahidalgo@uao.edu.co*



RESUMEN

El presente artículo muestra el estudio del comportamiento físico-mecánico del PEBD/Al recuperado de empaques de Tetra Pack de origen post consumo reforzado con fibras contínuas de fique dispuestas de forma unidireccional. Los compuestos se obtuvieron a diferentes porcentajes de fibra (10, 30, 50 % v/v), se evalúo el desempeño del material a tensión, flexión, impacto, densidad y absorción de agua; se pudo observar la evolución de la rigidez del compuesto respecto a la incorporación de fibras sin tratamiento en la matriz, se presentó un incremento en las propiedades como la resistencia y módulo a tensión y flexión, pero decrece considerablemente la capacidad de deformación del material. Por otra parte, la capacidad del compuesto para absorber agua, es influenciada directamente por la naturaleza hidrofílica del fique. Adicionalmente se realizaron observaciones del compuesto utilizando la técnica MEB, con el objeto de observar la adherencia de la fibra a la matriz, la homogeneidad y porosidad del compuesto; se identificó que la adherencia interfacial es aceptable, a volúmenes bajos de fibras, y deficiente a volúmenes altos de incorporación, por la presencia de vacíos en la interfaz y ausencia de matriz en la superficie de la fibra. Las probetas se obtuvieron de tableros fabricados de en prensa de platos calientes.

Palabras Claves: *NFPCs, Compuesto, Fibras de fique, PEBD/Al, Fibra Contínua, Tetra Pak.*

MECHANICAL BEHAVIOR OF POLYETHYLENE ALUMINUM COMPOSITE REINFORCED WITH CONTINUOUS AGRO FIQUE FIBERS

ABSTRACT

The study of physical-mechanical behavior of recycled LDPE/AL recovered from Tetra Pak packing post-consumer source reinforced with continuous Fique fibers arranged in only one direction is presented in this paper. The composites were obtained from different fiber percentages (10, 30, 50 % v/v) and according to a design methodology, tensile, flexural, impact, density and water absorbing tests were made. An increase of strength, tensile modulus and flexion properties was presented where the stiffness evolution of composite compared to untreated fiber incorporation into the matrix was observed, but the capacity of deformation of the material decreases considerably. More over, the composite's ability to absorb water is directly influenced by the hydrophilic Fique nature. Additionally, observations of the composite were made using SEM in order to observe the fiber adhesion to the matrix, and the composite's homogeneity and porosity. An acceptable interfacial adhesion was identified with low fiber volume incorporation, and a deficient interfacial adhesion with high fiber volume incorporation, due to the presence of voids at the interface and lack of matrix in the fiber surface. The specimens were obtained from manufactured boards according to ASTM D4703 through the molding process in a hot press controlled by computer.

Keywords: *NFPCs, Composite, Fique fiber, LDPE/Al, continuous fibers, mechanical Behavior, Tetra Pak.*

Recibido: 28-10-2010 ; **Revisado:** 01-03-2011

Aceptado: 05-04-2011 ; **Publicado:** 08-04-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; 31 (2): 187-194

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad algunos sectores industriales como el aeroespacial, el automotriz y el de la construcción; han mostrado un gran interés por los compuestos y por su desarrollo, siendo esto debido a que presentan muy buenas propiedades específicas y su costo es bajo frente a los materiales tradicionales.

Los compuestos de matriz polimérica están conformados por dos fases, una fase contínua (matriz polimérica) y una fase dispersa (partículas o fibras). Estos son evaluados principalmente por medio de sus propiedades mecánicas, las cuales dependen de cada uno de sus componentes, de la disposición de la fase dispersa en la contínua y de la interacción interfacial de los componentes.

En los últimos años ha crecido el interés mundial por la incorporación de fibras celulósicas, como el sisal, jute, henequén, pulpa de madera, entre otras, en los materiales compuestos; esto debido a que actualmente se encuentran estudios que demuestran sus buenas propiedades mecánicas, debido a la incorporación de fibras naturales, evidenciando que las fibras pueden actuar como refuerzo de matrices poliméricas[1]. Estas fibras naturales le proporcionan a los compuestos de matriz polimérica algunas ventajas como son la baja densidad y un cierto grado de biodegradabilidad. Sin embargo, los compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras naturales presentan algunas dificultades causadas principalmente por la poca compatibilidad entre las fases; se ha observado este comportamiento debido a la naturaleza hidrofílica de las fibras y las características hidrofóbicas de la matriz[2].

El polialuminio (PEBD/Al) es un material fabricado a partir del reciclado de envases contínua vida de Tetra Pak, estos envases están compuestos por 5 % de aluminio, 20 % polietileno y 75 % papel, los cuales son materiales con un período de descomposición muy prolongado. El reciclaje de este producto se basa en la separación de la pasta celulósica de las capas de polietileno y aluminio que conforman el material; este proceso se denomina hidropulpado. De acuerdo a esto el PEBD/Al se puede clasificar como un material compuesto particulado con aproximadamente 20 % de aluminio y 80 % polietileno de baja densidad [3].

El PEBD/Al ha sido estudio por diferentes autores, quienes han determinado sus propiedades físico-mecánicas, permitiendo el uso de este material en la industria[4-5], en aplicaciones de baja exigencia estructural, como las tejas plásticas, láminas para cubiertas, pupitres y similares [6]. Con miras a incrementar estas propiedades con el fin de ampliar el rango de aplicaciones industriales, en este estudio se evaluó el comportamiento físico-mecánico de este material reforzado con fibras de fique. El fique es la fibra con mayor producción en Colombia, la cual genera un promedio de aproximadamente 11200 empleos anuales directos en más de 17000 Has. distribuidas en diferentes departamentos del país, principalmente en Cauca, Nariño, Santander y Antioquia, departamentos que producen el 98 % de las fibra en Colombia. La industria nacional consumió el 52 % de la producción nacional durante el 2003 [7].

Por lo tanto, en el presente trabajo se estudia el comportamiento de los compuestos obtenidos con fibras de fique contínuas dispuestas de forma unidireccional, las fibras no fueron tratadas, por lo tanto la respuesta mecánica está relacionada con la interacción entre la fibra sin tratar y la matiz reciclada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo de este proyecto comprende en su fase experimental, las especificaciones generales del PEBD/Al y la fibra de fique, la preparación del material compuesto, además de los parámetros implementados en cada una de las pruebas de caracterización. Con el fin de determinar el comportamiento del compuesto y el efecto causado por la incorporación del fique a la matriz, se trataron tres porcentajes de carga de fibra contínua (10, 30 y 50 %), y se evalúo el desempeño a la tensión, flexión, impacto, densidad y absorción de agua.

2.1 Materiales.

El material estudiado está compuesto por PEBD/Al y fibras de fique, algunas propiedades de estos materiales se muestran en la tabla 1 [3,8-10].

2.2 Procesamiento.

El PEBD/Al se llevó a un tamaño mínimo de partícula, por medio de un proceso de molienda, el cual fue necesario para facilitar la impregnación de las fibras con la matriz durante el moldeo en prensa de platos calientes. Para la producción de los tableros se utilizó una prensa automática (*Automatically operated platen press, type LabPro400 of FONTIJNE PRESSES*), controlada

©2011 Universidad Simón Bolívar

por computador. Las muestras fueron moldeadas por compresión a 140 °C y 3.48 kg/cm2 durante 12 min incluyendo el tiempo de refrigeración, el ciclo se puede observar en la figura 1. Las fibras de fique se secaron en un horno de vacío a 70 °C durante 12 horas antes de la preparación de los compuestos.

Tabla 1. Propiedades de las componentes del material estudiado.

Material	*PEBD/Al*	*Fique*
Densidad (g/cm³)	1,08	1,47
Absorción de agua (%)	0,12	60
Temperatura de fusión °C	107	---
Temperatura de degradación °C	---	220
Diámetro (µm)	---	0,24
Resistencia a tensión (MPa)	11	132,40
Módulo de elasticidad (GPa)	0,16	8,20-9,10
Elongación última (%)	46	9,80

En la prensa las fibras contínuas de fique se organizaron de forma unidireccional y se distribuyó homogéneamente en la matriz, de acuerdo a cada uno de los porcentajes establecidos, como se muestra en la figura 2.

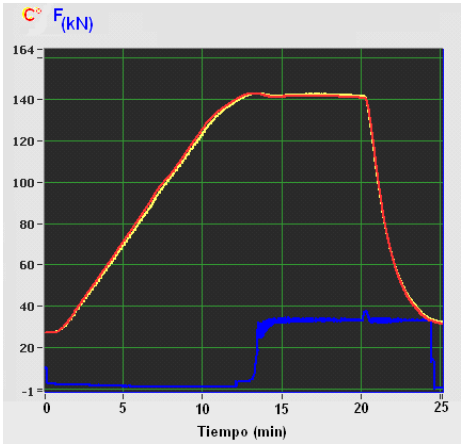


Figura 1. Gráfica de procesamiento de tableros, utilizando prensa de platos calientes LabPro400.

Adicionalmente se realizaron placas de PEBD/Al sin reforzamiento, bajo los mismos parámetros de proceso usados para la fabricación del compuesto.

2.3 Caracterización.

Los parámetros y las normas bajo los cuales se realizaron las pruebas se presentan en la tabla 2.

Debido a la propiedad hidrofílica que presenta la fibra de fique fue descartado el ensayo de densidad convencional de inmersión en agua destilada, siendo necesario utilizar como líquido de inmersión aceite mineral, el cual tiene una densidad de 997,60 g/cm^3.

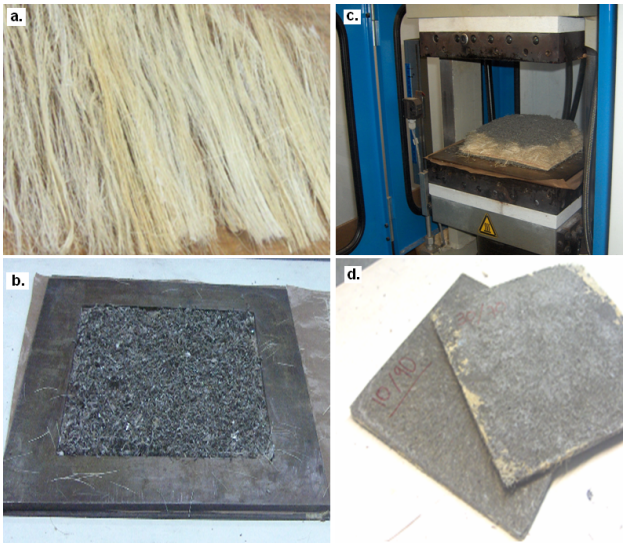


Figura 2. a.) Fibras contínuas de fique, b.) PEBD/AL molido, c.) Montaje en prensa de platos calientes, d.) Apariencia del material para troquelar probetas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Ensayo de tensión.

En la figura 3, se puede observar algunas probetas troqueladas para los ensayos de tensión.



Figura 3. Aspecto de probetas troqueladas para ensayos de tensión ASTM D638 del compuesto.

En la figura 4, se presenta los resultados de curvas promedio de los ensayos de tensión de los diferentes compuestos, se puede evidenciar fácilmente que en la medida en la que se incrementa el contenido de fique, las propiedades a tensión evoluciona favorablemente; mientras que la deformación disminuye significativamente respecto a la deformación obtenida en el PEBD/Al.

©2011 Universidad Simón Bolívar

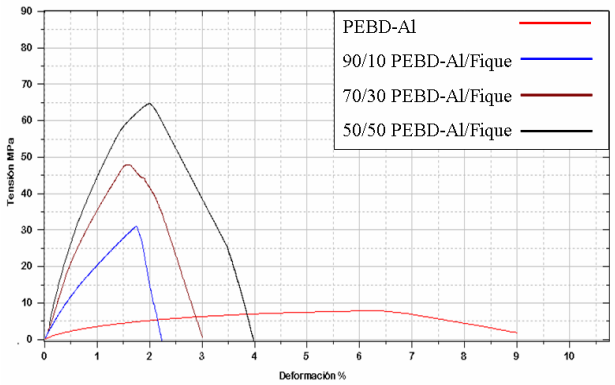


Figura 4. Curva Esfuerzo – deformación. Ensayo de tensión.

Tabla 2. Parámetros de ensayos.

Ensayo	*Norma*	*Acond.*	*Parámetros de ensayo*	
Tensión	ASTM D638	50 % Humedad 25 °C por 48h	Velocidad	5 mm/min
			Temperatura	25 °C
Flexión	ASTM D790	50 % Humedad 25 °C por 48h	Velocidad	1,71 – 3,24 mm/min
			Temperatura	25 °C
Impacto	ASTM D256	50 % Humedad 25 °C por 48h	Velocidad	11 ft/s
			Temperatura	25 °C
			Escala del martillo	2 y 10 lb.ft
Densidad	NTC 907	50 % Humedad 25 °C por 48h	Liquido de inmersión	Aceite mineral
Absorción de agua	ASTM D570	50 °C por 24h	Tiempo	24 h
			Temperatura	23 °C

En el compuesto, la respuesta a la deformación no se ve afectada por los diferentes porcentajes de fibra incorporados, se presenta un incremento significativo del módulo, lo que se puede interpretar como una tendencia a la rigidización del compuesto. En el caso del compuesto reforzado con 50 % de fibra contínua, se alcanza un valor máximo de resistencia a la tensión de 67,26 MPa, y un módulo de elasticidad de 7,13 GPa, representando un incremento del 755 % y 1102 % respectivamente frente a la matriz; por otra parte la elongación pasa de 6,50 % para la matriz a 1,89 % para este compuesto, lo cual representa una reducción del 71 %.

La tendencia de la resistencia a tensión, módulo de elasticidad y elongación, descritas anteriormente pueden apreciarse con mayor claridad en la figura 5.

Teniendo en cuenta que los materiales compuestos fibroreforzados toman propiedades tanto de la matriz como de las fibras, es posible explicar la tendencia a la rigidización del material compuesto, atribuyéndolo a la incorporación de la fibra de fique la cual, como se evidencia en la tabla 1, se caracteriza por tener este tipo de comportamiento altamente rígido, presentando valores de resistencia y módulo de elasticidad superiores al de la matriz y un valor de elongación inferior al reportado para esta.

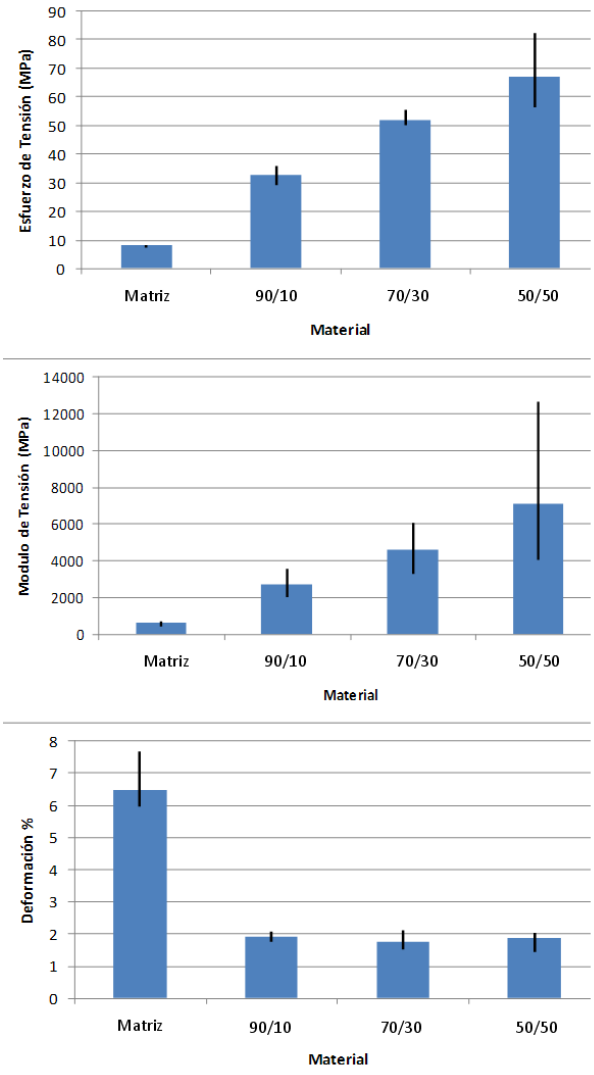


Figura 5. Propiedades a tensión.

3.2 Ensayo de flexión.

En las figuras 6 y 7 se pueden apreciar los resultados obtenidos del ensayo de flexión para los compuestos con las diferentes cargas de fibra y para la matriz.

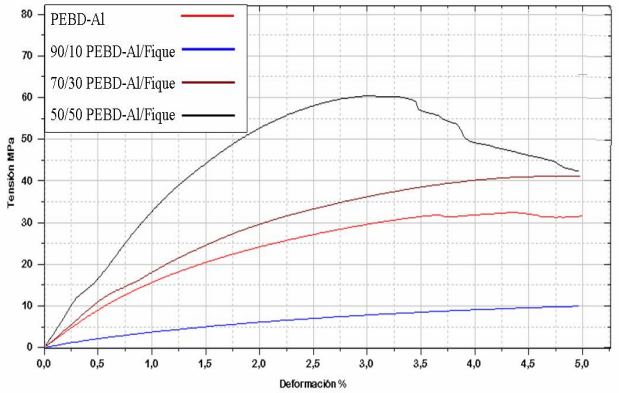
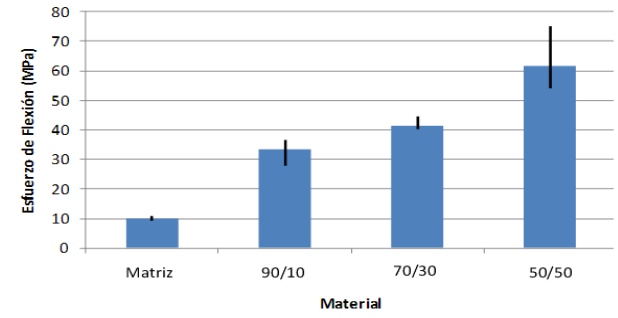


Figura 6. Curva esfuerzo - deformación. ensayo de flexión.



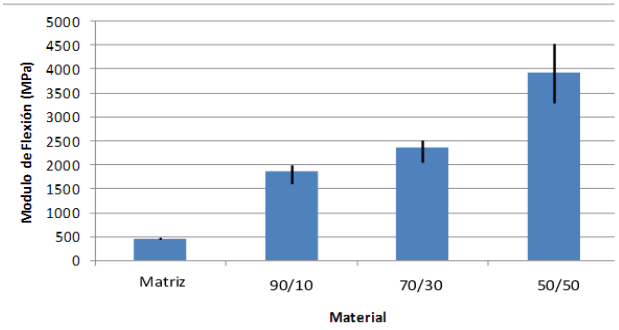
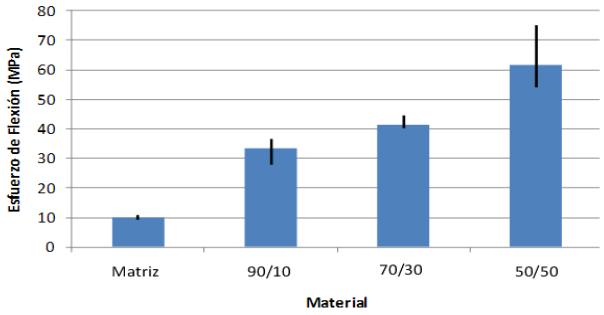


Figura 7. Propiedades a flexión.

En la figura 6, se presentan las curvas promedio para cada uno de los materiales evaluados a flexión, en las cuales se puede observar que el comportamiento a flexión del material compuesto frente a la matriz se conserva, sin embargo, es clara la tendencia a mejorar propiedades como la resistencia y el módulo a flexión conforme incrementa el porcentaje de fibra de fique en el compuesto.

Como se muestra en la figura 7, el reforzamiento del PEBD/Al con fibra contínua mejora las propiedades a flexión del compuesto notoriamente; obteniendo un incremento máximo, para la carga 50/50, de la resistencia y el módulo a flexión de un 517 y 774 % respectivamente, frente a la matriz.



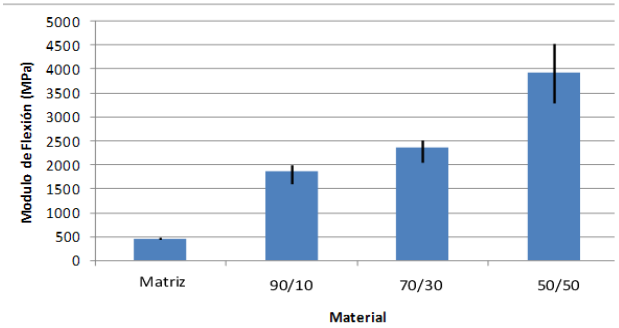


Figura 7. Propiedades a flexión.

3.3 Ensayo de impacto.

La figura 8 muestra el comportamiento del compuesto cuando es sometido a impacto, se puede observar que la resistencia al impacto presenta una relación directa con la carga de fibra. Al incorporar un refuerzo del 50 % de fibra de fique contínua, fue posible incrementar la resistencia al impacto de la matriz (PEBD/Al) en un 598 %.

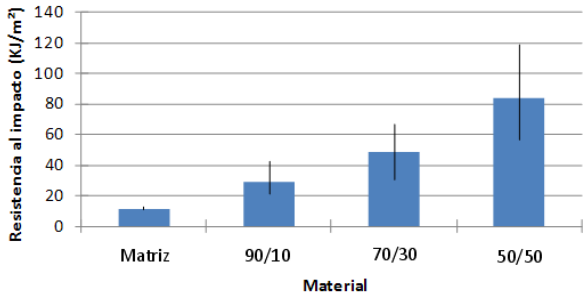


Figura 8. Resistencia al impacto.

Pese a la rigidización que presenta el material a causa de la incorporación de las fibras de fique, este buen comportamiento de resistencia al impacto del material compuesto puede explicarse teniendo en cuenta que el ensayo de impacto se puede considerar como un ensayo de flexión a alta velocidad, en el cual la mitad del material que está directamente expuesta al impacto trabaja a compresión y la otra trabaja a tensión, por lo que, al relacionar este comportamiento con los resultados obtenidos en el ensayo de flexión y tensión, mostrados anteriormente, es de esperarse una respuesta adecuada para este ensayo, en el cual la disposición de las fibras incrementan la resistencia del material al impacto, siendo necesario consumir mayor cantidad de energía para fracturarlas en la medida en que la carga de estas en el compuesto sea mayor.

En esta propiedad mecánica la contribución de la matriz desempeña un papel importante, con un aporte significativo de ductilidad, permitiendo que el compuesto presente una fractura de tipo dúctil, específicamente tipo P de acuerdo a la norma ASTM D1822, en lugar de una abrupta fractura frágil.

3.4 Ensayo de densidad.

Los resultados obtenidos del ensayo de densidad, presentados en la figura 9, muestran un comportamiento casi constante alrededor de 1,04 g/cm^3 frente a la matriz que tiene una densidad de 1,09 g/cm^3.

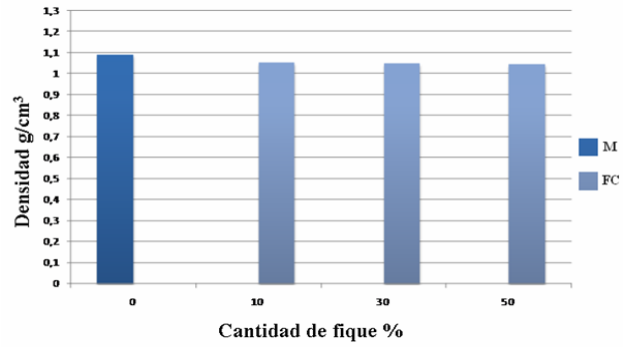


Figura 9. Densidad de los compuestos.

Estos valores representan una disminución del peso del compuesto frente a la matriz, lo que le da un valor agregado al compuesto importante, teniendo en cuenta que se están mejorando las propiedades mecánicas de la matriz con un peso ligeramente inferior, se estarían incrementando las propiedades específicas del material; permitiendo así optimizar el material desde el punto de vista de diseño y aplicaciones de ingeniería.

Esta ligera reducción en la densidad del material, contraria a las predicciones basadas en los valores de densidad del PEBD/Al y la fibra de fique, los cuales son superiores al valor obtenido experimentalmente para los compuestos, se atribuye a la alta porosidad del material, como se confirmó con las macrografías MEB que se muestran posteriormente.

3.5 Absorción de agua.

La figura 10 muestra el comportamiento del compuesto en cuanto a absorción de agua. La tendencia a incrementar la absorción de agua del compuesto en la medida que se incorpora mayor cantidad de fibra de fique es claramente identificada, y se atribuye a la influencia de la propiedad hidrofílica de la fibra natural; esta situación limita considerablemente las aplicaciones de este compuesto frente a la matriz, la cual es de característica hidrofóbica, afectando sus propiedades y desempeño en situaciones específicas que estén expuestas a ambientes húmedos.

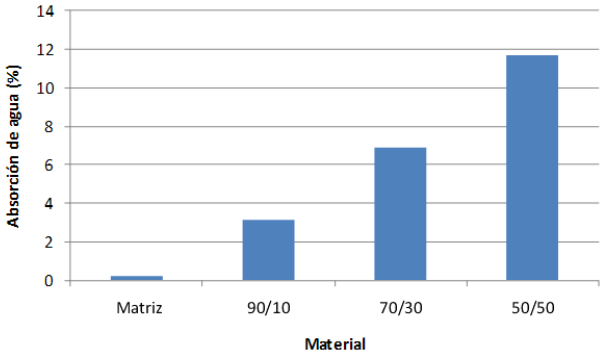


Figura 10. Absorción de agua

Esta problemática puede ser abordada desde dos puntos de vista, I) Por medio de un tratamiento de pre-impregnado a la fibra con un polímero compatible con la matriz, en este caso PEBD, logrando la impermeabilización de la fibra, además de incrementar la calidad interfacial del compuesto [11-12]. II) Debido a que la principal absorción de agua se da en los extremos de la fibra, los cuales quedan ubicados en las zonas laterales del material, es posible impermeabilizar estos extremos mediante la deposición de materiales adecuados que impidan la filtración de agua hacia el interior del material.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Este alto porcentaje de absorción de agua presentado por el compuesto es también atribuido a la presencia de poros y oquedades en el material, lo cual facilita la retención de líquidos en estos espacios vacíos, situación que fue corroborada con las imágenes obtenidas por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido.

3.6 Microscopia Electrónica de Barrido

Por medio de imágenes obtenidas mediante la técnica MEB, se observó el tipo de fractura presente en el ensayo de tensión, para el compuesto de fibra contínua como se muestra en la figura 11a, así como la distribución del refuerzo en el compuesto, la cual se puede apreciar en la 11b.

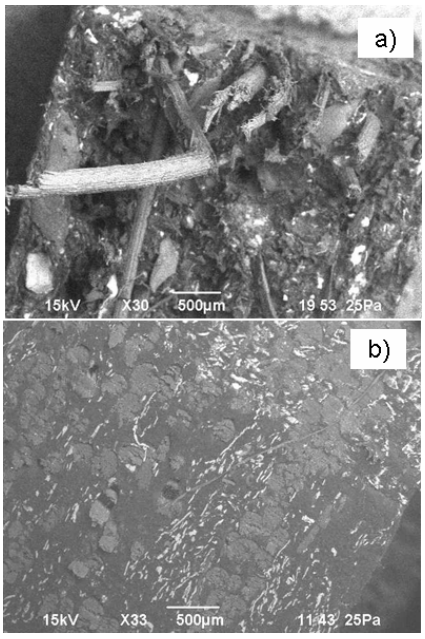


Figura 11. Imágenes MEB. a) Fractura a tensión del compuesto, b) distribución de fibras en la matriz.

La figura 11a, se puede apreciar la contribución dúctil de la matriz y la fragilidad de la fibra, confirmando el tipo de fractura mencionado en el ensayo de impacto.

En la figura 11b se puede apreciar que la distribución y orientación de las fibras del compuesto se presenta de acuerdo a lo establecido en el proceso de fabricación, evidenciando una distribución unidireccional y relativamente uniforme de las fibras de fique en el compuesto.

Los poros del material observados en la figura 12 se atribuyen a la presencia de humedad en las fibras, lo que genera vapores en el proceso de fabricación, ocasionando poros y afectando las propiedades del compuesto, principalmente la absorción de agua y la densidad.

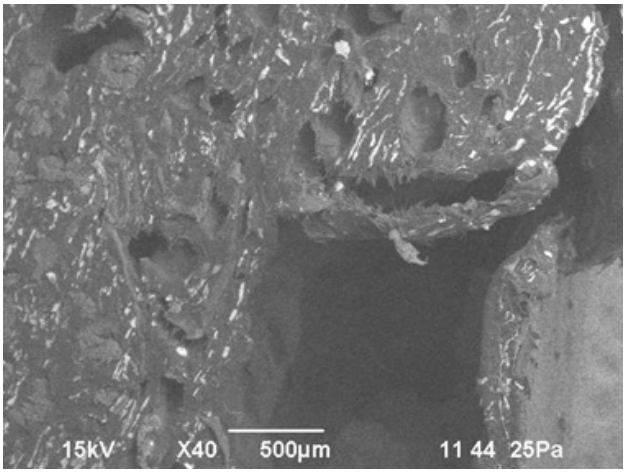


Figura 12. Imagen MEB. Porosidad del material.

4. CONCLUSIONES

Las propiedades mecánicas obtenidas para los diferentes compuestos superan ampliamente las propiedades de la matriz sin refuerzo, diferencia que se hace más significativa en la medida en la que se incorpora mayor carga de fique al compuesto; este comportamiento se debe a que las fibras contínuas soportan las cargas permanentemente a lo largo del material, y la transmisión de esfuerzos no es interrumpida debido a la longitud de las fibras.

No obstante las excelentes mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas del compuesto, el reforzamiento con fibra de fique incrementa la absorción del agua del compuesto, lo que conlleva a la búsqueda de alternativas para contrarrestar esta absorción, tales como, tratamientos de pre-impregnado a las fibras de fique e impermeabilización de las placas del material compuesto obtenido.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Wambua P, Ivensn J, Verpoest I. composites science and technology. 2003; 63: 1259-1264.

[2]. Valadez A. Efecto del tratamiento superficial de fibras de henequén sobre la resistencia interfacial fibra- matriz y en las propiedades efectivas de materiales compuestos termoplásticos, Tesis Ph.D. México D.F. (México): Universidad Autónoma Metropolitana, 1999.

©2011 Universidad Simón Bolívar

[3]. Lopes C, Felisberti M. Journal of Applied Polymer Science. 2006; 101: 3183-3191.

[4]. Hidalgo M. Journal of Scientific and Industrial Research, 2011; 70: 232-234.

[5]. Desdiera C. Blendas de poliamida reciclada e polietileno proveniente da recuperação de embalagens multicamadas, Tesis Ph.D. Campinas (Brasil): Universidade Estadual De Campinas, 2007.

[6]. Neves A. O Papel, 1999; 53: 24-31.

[7]. Martínez H, Pinzón N. La cadena del fique en Colombia una mirada global de su estructura y dinámica 1991-2005. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2006.

[8]. Hidalgo M. "Study of manufacturing process optimization of rigid boards of PEBD/Al composite recycled" En: Proceedings of the 2010 ASME International Manufacturing Science and Engineering Conference. Pennsylvania (EE.UU), 2010.

[9]. Delvasto S, Toro E, Perdomo F, Mejia R. Construction and Building Materials, 2010; 24: 187–19.

[10]. Gañán P, Mondragon I. Polymer Composites. 2002; 23 (3): 383-394.

[11]. Herrera PJ, Valadez A. Composites: Part B, 2005; 36: 597-608.

[12]. Valadez A, Herrera PJ. Composites: Part A, 2004; 35: 339–345.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

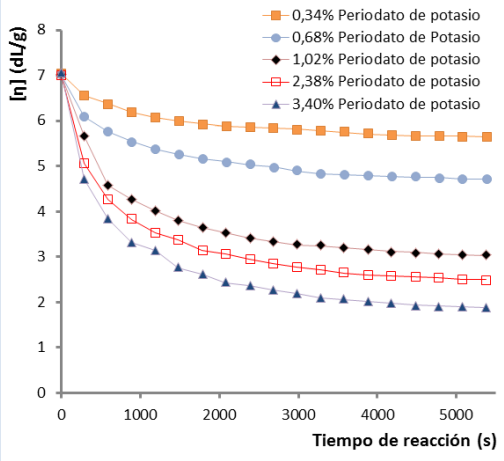
www.rlmm.org

DESPOLIMERIZACIÓN DE QUITOSANO CON PERYODATO DE POTASIO

Cristóbal Lárez Velásquez, Leonardo Zambrano Díaz*

Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5101, Venezuela

** e-mail: clarez@ula.ve*



RESUMEN

La degradación de quitosano con peryodato de potasio fue estudiada en condiciones acuosas bien controladas (tampón de ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M) y 25ºC) con el fin de establecer cual es el proceso preferencial que ocurre durante los estadios iniciales de la reacción. La despolimerización del polisacárido a través de la hidrólisis de los enlaces glucosídicos parece ser la reacción principal debido a que los espectros de FTIR de las muestras reaccionadas no muestran cambios apreciables pero sus viscosidades y sus trazas de gpc indican un decrecimiento pronunciado del peso molecular. Adicionalmente se realizó un estudio cinético empleando datos viscosimétricos (ecuación de Sano) y el método de las velocidades iniciales, dando como resultado la siguiente ecuación para la velocidad de despolimerización aparente: $v = 1.878[\text{quitosano}]^{1,40}[IO_4^-]^{0,65}$.

Palabras Claves: *Despolimerización, quitosano, oxidación con peryodato, hidrólisis, viscosimetría; ecuación de Sano.*

CHITOSAN DEPOLYMERISATION BY POTASSIUM PERIODATE

ABSTRACT

Chitosan degradation with potassium periodate was studied in well controlled aqueous conditions (acetic acid (0.3M)/sodium acetate (0,2M) buffer and 25ºC) in order to establish the preferential process occurring during the initial stages of the reaction. Depolymerization of the polysaccharide through of the hydrolysis of glucosidic bonds seen to be the principal reaction due to FTIR spectra of the reacted samples did not show appreciable changes but their viscosity and gpc traces indicate a pronounced molecular weight decreasing. Additionally, a kinetic study was also carried out - employing viscosimetric data (Sano´s equation) and the initial velocity approach - giving as result the following equation for the depolymerization apparent velocity: $v = \mathbf{1.878}[\text{chitosan}]^{1,40}[IO_4^-]^{0,65}$.

Keywords: *Depolymerization, chitosan, periodate oxidation, hydrolysis, viscosimetry, Sano's equation.*

Recibido: 28-09-2009 ; **Revisado:** 24-11-2010

Aceptado: 08-04-2011 ; **Publicado:** 19-04-2011

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 195-202

1. INTRODUCCIÓN

La despolimerización del quitosano con la finalidad de obtener oligómeros y materiales de bajo peso molecular basados en este biopolímero es un área de mucho interés actual por varias razones. En primer lugar, estos derivados de bajo peso molecular muestran mayor solubilidad en medios acuosos de pH neutro que sus homólogos de mayor tamaño [1,2]. También estos materiales han mostrado mayor bioactividad en algunas aplicaciones específicas, donde pueden tomar ventaja adicional de su origen natural, como por ejemplo en la preservación de alimentos [3], aplicaciones agrícolas [4], terapia génica [5,6], etc., debido a que son sustancias más amigables con el ambiente y/o presentan excelentes características de biocompatibilidad. Similarmente, su baja toxicidad es también un factor a considerar.

La despolimerización del quitosano ha sido lograda por una diversidad de rutas hidrolíticas, incluyendo el uso de sustancias químicas tales como el ácido nitroso [7], agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno [8], radicales libres como el persulfato de potasio [9], etc.; métodos físicos como la fotodegradación [10], tratamientos ultrasónicos [11], radiación ionizante [12], etc.; y tratamientos biológicos mediante el empleo directo de enzimas [13,14] o de micro-organismos que generan sustancias quitinolíticas [15].

Como se puede apreciar de la amplia diversidad de métodos que se ha venido estudiando en los últimos años para producir quitosanos de bajo peso molecular y oligoquitosanos, el tema pareciera crecer en interés debido a que las distintas vías degradativas pueden generar materiales con estructuras y, por ende, con propiedades diferentes. Una reacción que permite ilustrar con claridad la diversidad de estructuras que pueden obtenerse durante la degradación del quitosano es su oxidación con peryodato, debido a que este reactivo puede inducir la ocurrencia de diversas reacciones, cuyas extensiones obviamente dependerán en gran medida de las condiciones en las cuales se realicen los experimentos. Entre las posibles reacciones que pueden ocurrir tenemos [16]: (a) reacciones de oxidación de enlaces C-C con sustituyentes que poseen heteroátomos, como grupos hidroxilo y amino vecinales (reacción de Malaprade [17]), (b) la reacción de desconchado (oxidación extensiva en las unidades terminales) y (c) la reacción de despolimerización por hidrólisis de los enlaces glucosídicos.

La oxidación del quitosano con peryodato ha sido estudiada recientemente por Christensen *et al.* [18], usando el agente oxidante en proporciones que permiten oxidar extensiones mayores al 5% de las unidades glucosamina. En este caso se reporta la ocurrencia de la reacción de Malaprade, con la consecuente flexibilización de la cadena, pero también se reporta la ocurrencia notoria de la reacción de despolimerización, como ha sido propuesto en estudios previos [19]. La despolimerización de polisacáridos es un proceso que puede verse favorecido por un mecanismo de radicales libres [20], lo cual merece especial atención en el caso de reacciones con peryodato en presencia de luz, porque se sabe desde hace mucho tiempo que en tales condiciones éste se descompone espontáneamente en radicales libres [21,22]. Recientemente se ha reportado que esta descomposición es una reacción compleja que puede producir varios tipos de radicales libres, incluyendo radicales $HO^{\bullet}$, $IO_3^{\bullet}$ y $IO_4^{\bullet}$ [23].

En ese sentido, el uso de proporciones pequeñas del agente oxidante (con relación a los cantidades de grupos amino presentes en la solución de quitosano) debería favorecer la reacción de despolimerización, como se puede inferir del estudio de Christensen *et al*. [18], donde se comprobó que las reacciones de Malaprade y de "desconchado" (peeling) ocurren apreciablemente para proporciones más altas de agente oxidante que las ensayadas en el presente trabajo.

Por ello, en este trabajo se ha tratado de establecer, trabajando en condiciones bien controladas, cual es la reacción que ocurre preferencialmente en los inicios de la degradación de una muestra de quitosano comercial cuando ésta es tratada con cantidades pequeñas de peryodato de potasio en un medio acuoso con pH controlado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

Todos los experimentos se realizaron usando agua desionizada Millipore (Milli Q18). Los solventes y reactivos: ácido acético (Riedel de Haen, 99,8%), hidróxido de sodio (EKA Chemical, 99%), acetato de sodio (Pro analysi, 99% anhidro), peryodato de potasio (Pro analysi, MERCK 98,9%) fueron usados como vienen del proveedor.

©2011 Universidad Simón Bolívar

Caracterización del quitosano de partida.

El quitosano (Fluka-BioChemika, MW ~150 kDa) fue caracterizado para confirmar su peso molecular promedio viscoso (M_v) por viscosimetría capilar en una solución tampón de ácido acético (0,30 M)/acetato de sodio (0,20 M) a 25ºC. En estas condiciones los parámetros de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) son conocidos (K = $7{,}4x10^{-4}$; a = 0,86) [24]. La viscosidad intrínseca del polímero fue determinada por dos métodos: (a) extrapolación gráfica usando la ecuación de Huggins y (b) método de un solo punto usando la ecuación de Sano [25], obteniéndose para este último un valor promedio con los valores arrojados por las distintas concentraciones estudiadas. El grado de acetilación (GA) del quitosano de partida se determinó por espectroscopia de FTIR tomando un promedio de los valores arrojados cuando se usan las relaciones de absorbancia (A_{1655}/A_{3450}) [26] y (A_{1320}/A_{1420}) [27].

2.2 Instrumentación

Las medidas de viscosidad se realizaron con un viscosímetro Cannon (150-D503) en un baño termostátizado Gallenkamp a 25 ºC. Los espectros de FTIR se tomaron en un espectrómetro Perkin Elmer modelo 2000. La cromatografía de permeación de geles se realizó en un cromatografo líquido de alta resolución (HPLC) Waters 600E, el cual tiene como detector un refractómetro diferencial Waters 410, equipado con columnas Waters Ultrahydrogel 250 y Ultrahydrogel 2000.

2.3 Degradación del quitosano

2.3.1 Seguimiento viscosimétrico:

Para los estudios a concentración constante de quitosano se procedió de la siguiente manera: se prepararon cinco soluciones de quitosano, con una concentración constante de 0,1516 g/dL en el tampón ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M), midiéndose los tiempos de elución de las soluciones iniciales. Posteriormente, se agregó un volumen constante de 200 µL de peryodato de potasio para generar diferentes concentraciones finales de este reactivo (0,00; 0,34; 0,68; 1,02; 2,38 y 3,40 % molar con relación a los equivalentes de grupos amina en la solución de quitosano), se marcó el tiempo inicial de reacción y se procedió a tomar los tiempos de elución de la solución en intervalos de aproximadamente cinco minutos, hasta alcanzar 90 minutos de reacción. Similarmente, para los estudios a concentración constante de peryodato se prepararon cinco soluciones de quitosano con distintas concentraciones (0,2488; 0,1992; 0,1516; 0,0996 y 0,0504 g/dL) disueltas en el tampón ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M), midiéndose los tiempos de elución de estas soluciones iniciales en el viscosímetro. Seguidamente, se agregó a todas ellas un volumen constante de 200 µL de peryodato de potasio para obtener una concentración de $2{,}1304x10^{-05}$ eq/L (en el mismo tampón que las soluciones de quitosano), se marcó el tiempo inicial de reacción y se procedió a tomar los tiempos de elución de la solución en intervalos de aproximadamente cinco minutos, hasta alcanzar 60 minutos de reacción.

2.3.2 Estudios de cromatografía de GPC:

Se realizaron análisis a cada una de las soluciones poliméricas estudiadas, antes e inmediatamente después de finalizar el tiempo de reacción, para observar la forma del cromatograma y los tiempos de retención de las muestras degradadas. El equipo y el calibrado del mismo se mantuvieron igual que en la sección de caracterización del quitosano. La cantidad de muestra inyectada al cromatografo fue de 200 µL para las soluciones de concentración constante de quitosano.

2.3.3 Espectroscopia FT-IR:

Se separó una porción de las muestras degradadas después de la reacción de degradación mediante precipitación de la solución final por adición de NaOH, filtración, lavados con abundante agua desionizada y secado en una estufa a 40ºC. Posteriormente se obtuvieron sus espectros de FTIR en pastillas preparadas con 1,5 mg de estas muestras y 65 mg de KBr.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del quitosano de partida

Los resultados obtenidos en la determinación del GA del material de partida por espectroscopia de FTIR se resumen en la tabla 1. El valor promedio así obtenido genera un valor para el grado de desacetilación (GDA = 1-GA) de 0,773. En la tabla 2 se aprecian los resultados obtenidos para la determinación del peso molecular del quitosano de partida siguiendo el procedimiento descrito en la parte experimental. Se asumen los valores para a y K reportados por Rinaudo *et al*. [24].

©2011 Universidad Simón Bolívar

Tabla 1. Resultados del análisis espectroscópico por FTIR del quitosano de partida en la determinación del grado de acetilación.

Bandas (cm^{-1})	*Absorb.*	*Línea base* $\nu_{inic.}-\nu_{fin.}$ (cm^{-1})	*GA*	*GA promedio*
3.450[a]	0,9357	3.751 – 2.995	0,249	0,227
1.655[a]	0,2025	1.705 – 1.634		
1.420[b]	0,1057	1.507 – 1.347	0,206	
1.320[b]	0,1085	1.347 – 1.279		

a) Método propuesto por Baxter *et al*. [19]
b) Método propuesto por Brugnerotto *et al*. [20]

Tabla 2. Determinación del peso molecular promedio viscoso a partir del gráfico de Huggins.

a	$Kx10^5$ ($dL\ g^{-1}$)	$[\eta]$ ($dL\ g^{-1}$)	M_v ($g\ mol^{-1}$)	*M (Fluka)* ($g\ mol^{-1}$)
0,76	74	6,447	152.901	~150.000

3.2 Degradación del quitosano

Los resultados espectroscópicos de FTIR muestran que la oxidación de la unidad glucosamina, vía reacción de Malaprade, no parece ocurrir en las condiciones ensayadas en este trabajo (figura 1). Como se puede observar, los espectros de FTIR no muestran cambios apreciables en la disminución de los grupos aminas, ni tampoco la aparición de señales correspondientes a grupos aldehídos y/o carboxílicos, aún en las condiciones de mayor adición de KIO_4. Estos resultados apuntan hacia la preservación de la integridad de las unidades repetitivas glucosamina en la cadena del biopolímero, al menos en las fracciones precipitadas. Se debe resaltar que los espectros mostrados en la figura 1 corresponden a la fracción de quitosano precipitada después de su reacción de degradación, para cada uno de los porcentajes de peryodato añadido y manteniendo fija la concentración del quitosano.

Un punto adicional en favor de la no ocurrencia de la reacción de Malaprade en una extensión apreciable proviene de los estudios de GPC (figura 2 y tabla 3). Como puede apreciarse, los pesos moleculares disminuyen drásticamente y su distribución se va haciendo más estrecha en la medida que la concentración de peryodato añadido se va incrementando. Esta tendencia apuntaría hacia el consumo del peryodato añadido para producir la reacción de despolimerización, probablemente vía hidrólisis de la unión glucosídica mediante una reacción de radicales libres, similar a la propuesta por Hsu *et al*. para el quitosano usando persulfato de potasio como agente hidrolítico [9].

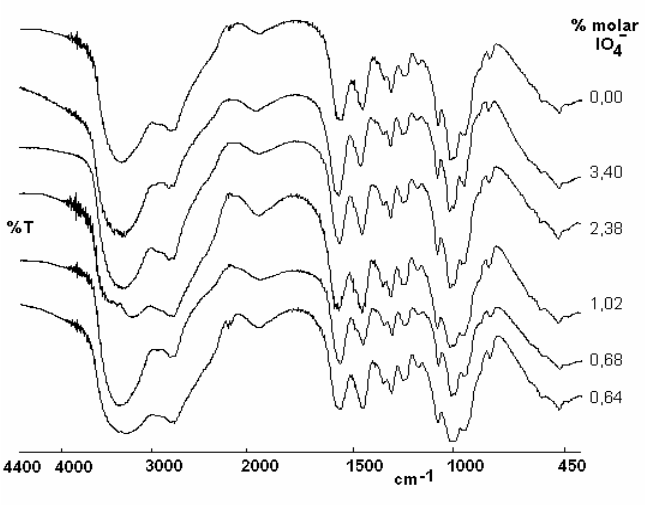


Figura 1. Espectros de FTIR para los productos de la degradación del quitosano de partida con distintos porcentajes de peryodato (100xeq. IO_4^-/eq. NH_2)

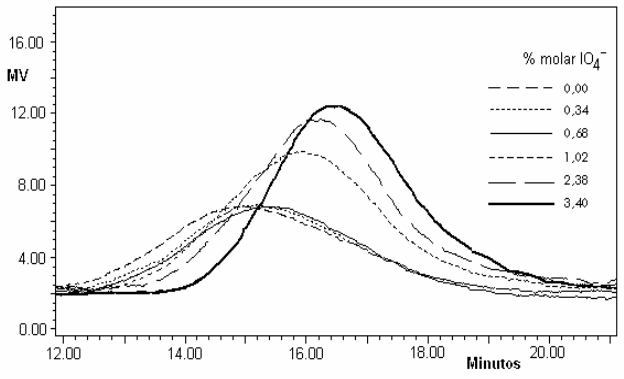


Figura 2. Curvas de GPC de las soluciones de quitosano (0,1516 g/dL) degradados con diferentes concentraciones de peryodato de potasio. Medio de reacción: ácido acético (0,3M)/ acetato de sodio (0,2M). Temperatura = 25 ºC.

3.3 Cinética de la despolimerización

Tomando en cuenta las consideraciones de la parte anterior sobre el favorecimiento de la reacción de despolimerización del quitosano en las etapas iniciales, debido solo a su interacción con cantidades limitadas de IO_4^-, se puede usar el método de las velocidades iniciales para estimar los

parámetros cinéticos de esta reacción. En ese sentido, se puede asumir que la reacción de hidrólisis de la unión glucosídica puede ser representada por la siguiente ecuación:

~O-[glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]-O~ + IO_4^- →

~O-[glu(NHR)]-OH + HO-[glu(NHR)]-O~ (1)

donde –[-glu(NHR)-O-] representa la unidad constitucional repetitiva del quitosano, que como se sabe puede ser de dos tipos: acetilada (R = -$COCH_3$) y desacetilada (R = H). La fracción de cada una de ellas en la cadena del polímero viene definida por el GA y el GDA, respectivamente.

La velocidad de esta reacción se puede describir mediante la ecuación general:

$$v = -d\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}/dt = = -d\{IO_4^-\}/dt = k\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}^m\{IO_4^-\}^n \quad (2)$$

Tabla 3. Resultados del análisis por GPC de las soluciones degradada de quitosano 0,1516 g/dL con diferentes porcentajes molares de KIO_4 en ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2M). Temperatura = 25 ºC.

*[KIO_4] (%)**	*$t_{retención}$ (min.)*	*M_n (Da)*	*M_w (Da)*	*M_p (Da)*	*D*
0,00%	14,98	39.49	231.925	126.376	5,8
0,34%	15,19	35.70	157.384	103.589	4,4
0,68%	15,35	37.69	145.789	89.649	3,8
1,02%	15,91	26.09	96.810	53.484	3,7
2,38%	16,24	18.71	66.525	39.610	3,5
3,40%	16,56	14.88	41.965	29.850	2,8

* Porcentaje molar de KIO_4 con respecto a los equivalentes de NH_2

En la ecuación 2, k es la constante de velocidad total de la reacción, n el orden de reacción con respecto a los enlaces glucosídicos, m el orden de reacción con respecto al IO_4^-, {[glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]} la concentración de enlaces glucosídicos y {IO_4^-} la concentración de peryodato.

El método de las velocidades iniciales se basa en la medición de la velocidad inicial (v_o) para diversas mezclas de reacción en las que se mantienen constantes todas las concentraciones de reactantes excepto una. En esas condiciones, la velocidad aparece como una función de la única concentración variable y, por lo tanto, se puede determinar fácilmente el orden de reacción respecto a dicha especie. Así, en la reacción anterior, para determinar n se debe mantener constante la concentración de quitosano y se haría uso de la expresión:

$$v_o = k'\{IO_4^-\}_o^n \quad (3a)$$

donde

$$k' = k\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}_o^m \quad (3b)$$

es la constante de velocidad en estas condiciones, la cual incluye la concentración inicial constante de enlaces glucosídicos y la constante de velocidad total de reacción. Tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación (3a) resulta:

$$Log(v_o) = Logk' + n\ Log\{KIO_4\}_o \quad (4)$$

La ecuación 4 permite manejar la ecuación (3a) en forma lineal y obtener de esta manera el orden de reacción n como la pendiente de la recta obtenida del grafico de Log(v_o) *vs*.Log{KIO_4}$_o$, así como el valor de Logk´ de su intercepto con el eje de las coordenadas.

Para determinar m se mantiene constante la concentración del IO_4^- y se hace uso de la expresión:

$$v_o = k''\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}_o^m \quad (5a)$$

donde

$$k'' = k\{KIO_4\}_o^n \quad (5b)$$

es la constante de velocidad en estas condiciones e incluye el término constante para la concentración inicial de IO_4^- y la constante de velocidad total de la reacción. Tomando logaritmos a ambos lados de la ecuación 5a resulta:

$$Log(v_o) = Logk'' + mLog\{[glu(NHR)]\text{-}O\text{-}[glu(NHR)]\}_o \quad (6)$$

la cual permite obtener el valor de m de la pendiente del gráfico de Log(v_o) *vs*. Log{[glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]}$_o$ así como el valor de Logk´´ de su intercepto con el eje de las coordenadas.

En la figura 3(a) se pueden apreciar las variaciones en la viscosidad intrínseca [η] de las soluciones de quitosano para varias concentraciones iniciales del biopolímero en el tampón ácido acético

©2011 Universidad Simón Bolívar

(0,3M)/acetato de sodio (0,2 M), manteniendo fija la concentración de IO_4^- en un 3,50 % (relación molar con respecto a los grupos amina presentes); en la figura 3(b) se puede apreciar el comportamiento del mismo sistema pero ahora manteniendo fija la concentración de quitosano (0,1516 g/dL, $9{,}0724 \times 10^{-4}$ eq/dL) y variando la concentración de IO_4^-.

En ambos casos se utiliza el método de un solo punto, basado en la ecuación 7 [25], para la obtención de los valores de [η]:

$$[\eta] = 8/c\ [(\eta_r)^{1/8} - 1] \qquad (7)$$

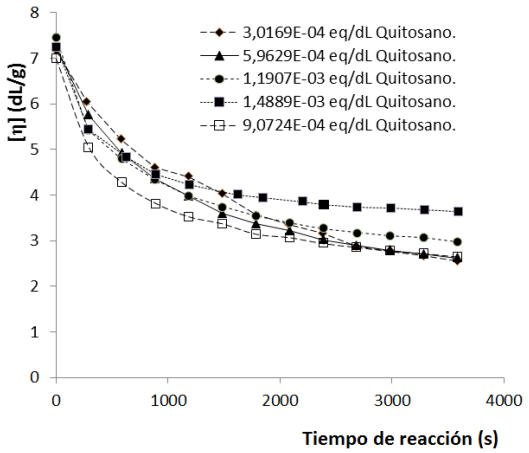
donde c es la concentración del polímero en la solución, en g/dL, η_r la viscosidad relativa de la solución, que se define como el cociente del tiempo de caída de la solución (t) y el tiempo de caída del solvente solo (t_o).

Usando los valores instantáneos para [η] obtenidos en la parte anterior, para cada una de las soluciones estudiadas, y la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada:

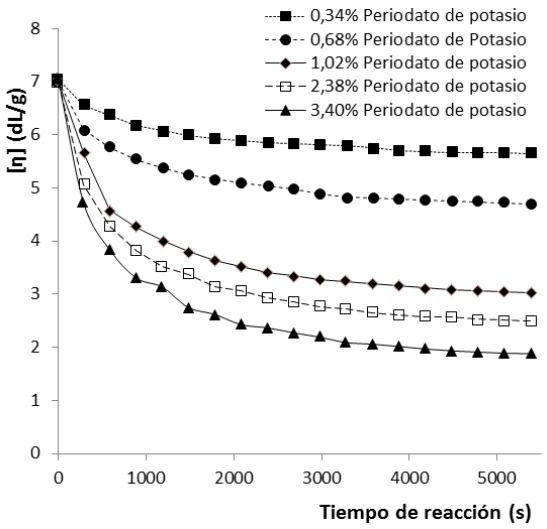
$$[\eta] = KM_v^{\ a} \qquad (8)$$

se obtiene la variación del peso molecular promedio viscoso (M_v) en el tiempo. Igualmente, el cociente M_v/M_{ur} produce valores instantáneos para del grado de polimerización promedio viscoso (X_v), donde M_{ur} ~ 169,4 g/mol es el peso molecular promedio de la unidad repetitiva para el quitosano inicial.

La variación inicial de X_v en el tiempo produce la velocidad inicial promedio por molécula (v_{om}), la cual indica, en términos prácticos, el número de unidades repetitivas por molécula de quitosano que se están escindiendo por unidad de tiempo en cada solución inicial. Si este valor se multiplica por la concentración inicial se obtiene la velocidad inicial de la reacción (v_o). Los valores obtenidos de esta manera, para cada una de las soluciones estudiadas, se muestran en la tabla 4. Estos valores son graficados como se explicó anteriormente, obteniéndose las parejas de n, k´ y m, k" de las rectas mostradas en la figura 4. Un resumen de todos los valores obtenidos, incluyendo un valor para la constante de velocidad total (k) se muestra en la tabla 5.



(a)



(b)

Figura 3. Variación de [η] para soluciones de (a) varias concentraciones iniciales de quitosano en el tampón ácido acético (0,3M)/acetato de sodio (0,2 M). $[IO_4^-]$ = 3,50 % (relación molar con respecto a los grupos amina presentes), (b) varias concentraciones iniciales de de IO_4^- en el mismo tampón y manteniendo fija la concentración de quitosano (0,1516 g/dL, $9{,}0724 \times 10^{-4}$ eq/dL). T = 25 ºC.

Con los valores mostrados en la tabla 5 la ecuación de velocidad para la reacción de despolimerización de quitosano con peryodato de potasio, en las condiciones estudiadas, queda de la siguiente manera:

$$v = \mathbf{k}\{[\text{glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]}\}^{\mathbf{m}}\{IO_4^-\}^{\mathbf{n}}$$

$$v = \mathbf{1.878}\{[\text{glu(NHR)]-O-[glu(NHR)]}\}^{\mathbf{1,40}}\{IO_4^-\}^{\mathbf{0,65}}$$

tomando para k el valor promedio (1.878 ± 16)

entre los dos valores mostrados en la tabla 5.

Tabla 4. Valores obtenidos para las velocidades iniciales durante la despolimerización de quitosano con KIO4 usando el método de un solo punto (ecuación de Sano) para calcular valores de [η] instantáneos. Los estudios con concentraciones iniciales variables de IO_4^- se realizaron con soluciones de quitosano de concentración inicial 0,1501 g/dL (8,861x10^{-3} eq. NH_2.L^{-1}). Para los estudios con concentraciones iniciales variables de quitosano la concentración inicial de KIO_4 se mantuvo constante en 2,1304x10^{-3} eq.L^{-1}.

Reactivo de concentración variable	*$\{IO_4^-\}_o$ (eq. L^{-1})*	*$\{[glu(NHR)]_2O\}_o$ (eq L^{-1})*	*v_{om} (s^{-1})*	*v_o (ur s^{-1} L^{-1})*	*Logc (eq L^{-1})*	*Log(v_o) (ur s^{-1} L^{-1})*
KIO_4 (Cálculo de n)	3,013x10^{-5}	0,008861	0,3183	0,00282	-4,52095	-2,54976
	6,027x10^{-5}	0,008861	0,5798	0,00514	-4,21992	-2,28923
	9,040x10^{-5}	0,008861	0,8512	0,00754	-4,04383	-2,12250
	2,109x10^{-4}	0,008861	1,2036	0,01066	-3,67585	-1,97204
	3,013x10^{-4}	0,008861	1,4504	0,01285	-3,52095	-1,89105
Quitosano (Cálculo de m)	2,109x10^{-4}	0,002946	0,7602	0,00223	-2,53080	-2,64986
	2,109x10^{-4}	0,005845	0,9626	0,00563	-2,23323	-2,24978
	2,109x10^{-4}	0,008861	1,2036	0,01066	-2,05254	-1,97204
	2,109x10^{-4}	0,011667	1,3016	0,01518	-1,93307	-1,81861
	2,109x10^{-4}	0,014606	1,1503	0,01680	-1,83547	-1,77464

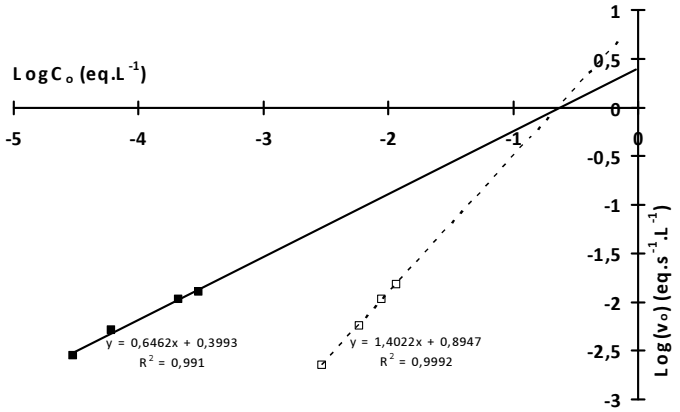


Figura 4. Gráficos de Log(v_o) vs Log(c_o) (__) para soluciones de KIO_4 (concentración variable) y quitosano (concentración constante = 8,861x10^{-3} eq.L$^-$) y (**...**) para soluciones de quitosano (concentración variable) y KIO_4 (concentración constante = 2,109x10^{-4} eq.L^{-1}). Temperatura 25ºC.

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos para la despolimerización de quitosano con KIO_4 usando el método de un solo punto (ecuación de Sano) para obtener valores instantáneos de [η]. Temperatura: 25ºC.

Método	*Cálculo de n*					*Cálculo de m*				
	{quitosano} constante (eq.L^{-1})	*R^2*	*k´ (eq.s^{-1}.L^{-1})*	*n*	*k (s^{-1})*	*{KIO_4} constante (eq.L^{-1})*	*R^2*	*k´´ (eq.s^{-1} L^{-1})*	*m*	*k (s^{-1})*
Ecuación de Sano	8,861x10^{-3}	0,9910	2,5078	0,65	1.894	2,109x10^{-4}	0,9992	7,8469	1,40	1.862

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo presenta evidencia importante sobre la ocurrencia preferencial de la reacción de despolimerización en las primeras etapas del tratamiento de quitosano con el agente oxidante KIO_4. El uso de porcentajes pequeños del agente oxidante ha permitido realizar un estudio cinético, empleando la viscosimetría capilar y el método de un solo punto (ecuación de Sano) para obtener valores instantáneos de la viscosidad intrínseca del biopolímero en un medio de pH controlado, el cual ha arrojado la siguiente expresión de velocidad para la reacción de despolimerización:

$$v = \mathbf{1.878}[\text{quitosano}]^{\mathbf{1,40}}[IO_4^-]^{\mathbf{0,65}}\mathbf{.}$$

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico del Consejo de Desarrollo Científico Tecnológico y Humanístico de la Universidad de Los Andes (CDCHT-ULA) a través del proyecto C-1307-05-08-B.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Qin C, Du Y, Xiao L, Li Z, Gao X. *Int. J. Biol. Macromol.* 2003; **31**, 111–117.

[2]. Vishu-Kumar A, Varadaraj M, Gorda L, Tharanathan R. *Biochem. J.* 2005; **391**, 167–175.

[3]. Sekiguchi S, Miura Y, Kaneko H, Nishimura S, Nishi N, Iwase M, Tokura S. *Food Hydrocolloids: Structure, Properties and Functions*. Plenum Press, New York (Eds.: K. Nishinari and E. Doi) 1994.

[4]. Lárez-Velásquez C. *UDO-Agrícola* 2008; **8** (1), 1-22.

[5]. Eliyahu H, Barenholz Y, Domb A. *Molecules* 2005**; 10**, 34-64.

[6]. Krishnendu R, Hai Q, Shau K, Kam W. *Nature Medicine* 2007**; 5** (2), 381-387.

[7]. Tommeraas K, Varum K, Christensen B, Smidsrod O. *Carbohydrate Research* 2007**; 333**, 137-144.

[8]. Qin C, Du Y, Xiao L. *Polymer Degradation and Stability* 2002; **76**, 211-218.

[9]. Hsu S, Don T, Chiu W. *Polymer Degradation and Stability* 2002; **75**, 73-83.

[10]. Wang S, Huang Q, Wang Q. *Carbohydrate Research* 2005**; 340**, 1143-1147.

[11]. Liu H, Bao J, Du Y, Zhou X, Kennedy J. *Carbohydrate Polymers* 2006; **64**, 553-59.

[12]. Hai L, Diep T, Nagasawa N, Yoshii F, Kume T. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2003; **208**, 466–470.

[13]. Patil R, Ghormade V, Deshpande M. *Enz. Microb. Technol.* 2000; **36**, 473–483.

[14]. Lárez-Velásquez C, Medina D, Torres C, Millán E. *Avances en Química* 2007; **2** (2), 25-32.

[15]. Struszczyk K, Szczęsna-Antczak M, Antczak T, Rzyska M, Bielecki S, Struszczyk H. *Polish Chitin Society* 2006**; Monograph XI**, 153-158.

[16]. Vold I. Periodate oxidised chitosans: structure and solution properties. Doctoral thesis. Norwegian University of Science and Technology. Faculty of Natural Sciences and Technology. Department of Biotechnology. 2004.

[17]. Malaprade L. *Bull. Soc. Chim. France* 1928; **(4e)** 43, 683.

[18]. Christensen B, Vold I, Varum K. *Carbohydrate Polymers* 2008; **74**, 559-565.

[19]. Vold I, Christensen B. *Carbohydrate Research* 2005; **340**, 679-684.

[20]. Painter T. *Carbohydrate Research* 1988; **179,** 259-268.

[21]. Symons M. *J. Chem. Soc.* 1955; 2794-2796.

[22]. Scott J, Page-Thomas D. *Carbohydrate Research,* 1976**; 52**, 214-218.

[23]. Domenech X, Jardim W, Litter M. *Remoción de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*. Editorial CIEMAT, Madrid, España (Eds.: M. Blesa, B. Sánchez) 2004.

[24]. Rinaudo M, Milas M, Le Dung P. *Int J. Biol Macromol.* 1993**; 15**, 281-285.

[25]. Sano Y. *Bull. Natl. Inst. Agrobiol. Resour.* 1985**; 1**, 53-62.

[26]. Baxter A, Dillon M, Taylor K, Roberts G. *Int. J. Biol. Macromol.* 1992; **14**, 166-169.

[27]. Brugnerotto J, Lizardi J, Goycoolea F, Arguelles-Monal W, Desbrieres J, Rinaudo M. *Polymer* 2001; **42** (8)**,** 3569-3580.

©2011 Universidad Simón Bolívar

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA[1], NombreB ApellidoB[1*], NombreC ApellidoC[2]

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 that 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 los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerando 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, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.- Texto principal

Todo el texto debe ser escrito en tamaño 11, párrafos justificados y sin sangría, con un espaciado entre párrafo de 4 ptos, 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

©2011 Universidad Simón Bolívar

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 ptos una vez definido el tamaño definitivo.

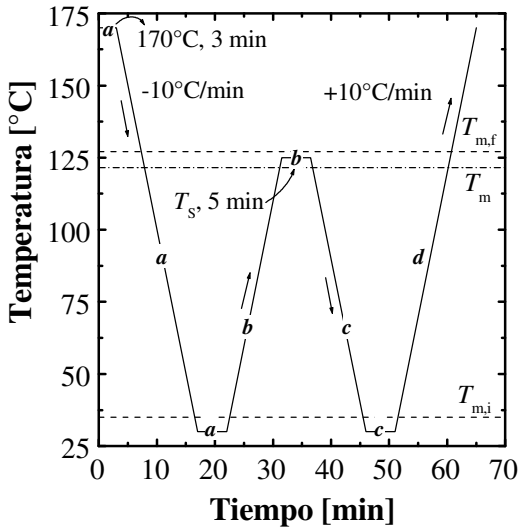


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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.	Homopol.
Contenido de ácido isoftálico [% mol][a]	2,32	2,28	-
Contenido de dietilénglicol [% 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).

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 203-208

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:

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

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.- 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 Proccesing 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.

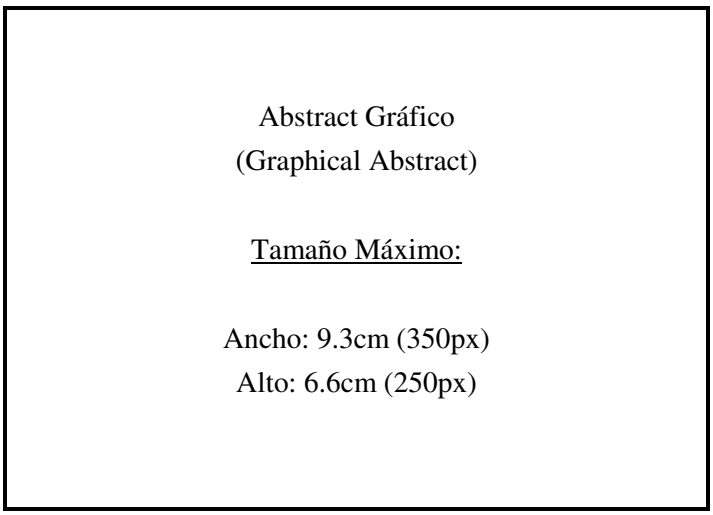
[6]. Norma ASTM D 790-02, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.

[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).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

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



ENVÍO DEL MANUSCRITO

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

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

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

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

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

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

©2011 Universidad Simón Bolívar

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 tres (3) 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 los tres (3) meses establecidos, 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 la versión impresa de la revista.

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; **31** (2): 209-210

3. INDEXACIÓN

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

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluída en los siguientes índices:
  - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
  - Earthquake Engineering Abstracts
  - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluída 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: Incluída en los siguiente índices:
  - Aluminium Industries Abtracts
  - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
  - Copper Data Center Database
  - Corrosion Abstracts
  - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
    - Advanced Polymer Abtracts
    - 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 Latioamericanas en Ciencias
- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la* ***Colección ScieLo Venezuela certificada*** *el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

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

©2011 Universidad Simón Bolívar