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

2012: Vol S5 (p. 1-54)
pISSN: 0255-6952
eISSN: 0244-7113

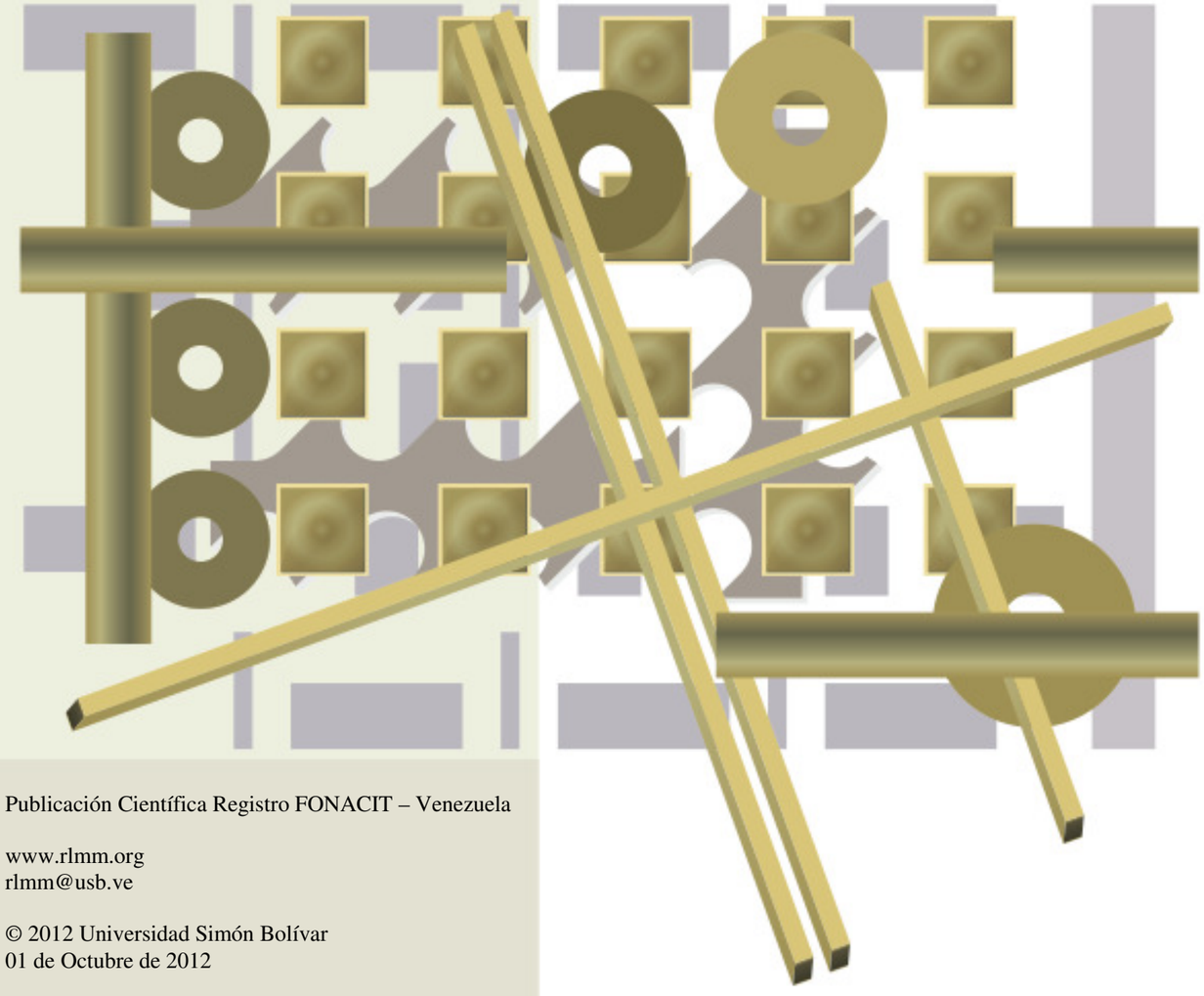


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. S5 (p. 1-54)

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela



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

© 2012 Universidad Simón Bolívar
01 de Octubre de 2012

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. Pablo Botta
Universidad Nacional del Mar del Plata, Argentina.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
Dr. Joan Josep Roa
Université de Poitiers, Poitiers, Francia.

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

Metalurgia y Nanomateriales (***Metallurgy and Nanomaterials***)
Dr. Domingo Antonio Ferrer
Microelectronics Research Center University of Texas, Estados Unidos.

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant
Dr. Arnaldo T. Lorenzo L.
Texas, USA.

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

©2012 Universidad Simón Bolívar

Consejo Editorial | Editorial Board

Albano, Carmen (Venezuela)
Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)
González, Felisa (España)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)
Quintero, Omar (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Rojas de G., Blanca (Venezuela)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Troconis de Rincón, Oladis (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

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.

CONTENIDO: Volumen S5 (2012)

CONTENTS: Volume S5 (2012)

Editorial RLMM 1

ARTÍCULOS SUPLEMENTO:

CLARIFICANDO LAS DIFERENCIAS ENTRE BIODEGRADACIÓN, BIOSANEAMIENTO, BIOCATÁLISIS Y BIODETERIORACIÓN
Pedro López (Venezuela) 2

HIDROXIAPATITA: EL BIOMATERIAL IDEAL
Gema González, Altair Contreras (Venezuela) 4

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE BIOCIDA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS
Y. Figueroa de Gil, Y. Bruzual, G. López de Gómez, C. Rodriguez, J.L. Prin, N. Bravo (Venezuela) 8

NECESIDAD DE SUSTITUCIÓN DE LAS FUENTES TRADICIONALES DE ALMIDÓN: AVANCES EN LOS ESTUDIOS DE GRÁNULOS DE ALMIDÓN OBTENIDOS DE OCUMO CHINO (Colocasia esculenta L Schott) Y DE SUS MEZCLAS CON CANAVALIA (Canavalia ensiformis)
Simón A. Barreto, Blanca Rojas de Gascue, José L. Prin, Elevina Pérez, Silvana Ortiz (Venezuela) 12

ESTUDIOS DE ABSORCION DE METALES Y SU RECUPERACIÓN EN HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIACRILAMIDA Y BIOPOLÍMEROS (QUITOSANO Y POLIHIDROXIALCANOATOS)
Blanca Rojas de Gascue, Rafael Rodríguez, Haidetty Villarroel, Luisa Rojas de Astudillo, José L. Prin, Daniel Contreras, Arnaldo Ramírez, Nain González, Jesus Contreras (Venezuela) 16

EL SECADO DE PUNTO CRÍTICO (SPC) COMO TÉCNICA APLICADA EN LA PREPARACIÓN DE GELES DE POLI(ACRILAMIDA-co-ÁCIDO ACRÍLICO) POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO
José L. Prin, Neudys González, Haidetty Villarroel, Marvelis Ramírez, Blanca Rojas de Gáscue (Venezuela) 20

ANÁLISIS TRIBOLÓGICO DE NANOCOMPUESTOS DE $AL_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ COMO UNA ALTERNATIVA PARA CABEZAS DE FÉMUR EN IMPLANTES DE CADERA
S. Visbal, S. W. Lee, C. Morillo, D.G. Carrillo, J. De Abreu, J. Lira-Olivares (Venezuela) 24

©2012 Universidad Simón Bolívar

ESTIMACION DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN EN POLIPROPILENOS TRATADOS CON PERÓXIDO EN PLANTA (PP DE REOLOGÍA CONTROLADA) MODIFICADOS CON ACRILAMIDA Y DIETILMALEATO
Ingrid Rojas, Blanca Rojas de Gascue, Luisa Rojas de Astudillo, José Luis Prin (Venezuela) 28

EVALUACIÓN DE HIDROGELES DE ACRILAMIDA-co-ÁCIDO ITACÓNICO EN LA DISMINUCIÓN DE IONES DE Fe CON POTENCIALES USOS EN PLANTAS PARA TRATAMIENTO DE AGUAS POTABILIZADAS
Arnaldo Ramírez, Henry Astudillo, José L. Prin, Lenny Mora, Blanca Rojas de Gáscue (Venezuela) 32

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA PARA DETERMINAR TRAZAS DE TITANIO, ALUMINIO Y MAGNESIO EN POLIPROPILENO COMERCIAL MEDIANTE LA TÉCNICA ICP-OES
Henry Astudillo, Blanca Rojas de Gascue, José Prin, Daniel Contreras, Neudys González, Juan Chirinos, Carlos Ruiz, Josvey Blanco, Luisa Rojas de Astudillo (Venezuela) 36

ESTUDIO DE HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO) CARGADOS CON ANTIBIÓTICO Y CON CALCIO
Blanca Rojas de Gáscue, Daniel Contreras, Arnaldo Ramírez, José L. Prin, Henry Astudillo, Luisa Rojas, Yelitza Figueroa, Carlos Palomo, Alejandro J. Müller, Issa Katime (Venezuela, España) 39

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN AGENTE COMPATIBILIZANTE A PARTIR DE POLIETILENO FUNCIONALIZADO CON ANHÍDRIDO MALEICO Y 4-AMINOPIRIDINA
María J. Rojas, Blanca Rojas de Gascue, Rita V. Tenía (Venezuela) 43

Instrucciones para Autores 47

Información sobre la Revista 53

©2012 Universidad Simón Bolívar

III TALLER DE BIODEGRADACIÓN "BIOMATERIALES Y NUEVAS TENDENCIAS"

Los días 22 y 23 de marzo del año 2012 se desarrolló exitosamente el III TALLER DE BIODEGRADACIÓN "Biomateriales y nuevas Tendencias", en la Universidad de Oriente (UDO). El III TALLER DE BIODEGRADACIÓN fue organizado de forma conjunta entre el Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO "Susan Tai" ubicado en Cumaná, la Asociación Venezolana de Polímeros (ASOVENP) y el Núcleo Nueva Esparta de la Universidad de Oriente.

El Oriente del país se ha caracterizado siempre por su inquietud cultural, la primera escuela fundada en Venezuela se creó en Cumaná en 1515, y desde entonces se desarrollaron actividades docentes que influyeron notablemente en la región y condujeron a la creación de Estudios a nivel Superior. Este Taller brindó la oportunidad para el intercambio de ideas y, el confrontamiento de resultados experimentales entre nuestros pares profesionales, para estimular la cooperación entre los ponentes. El objetivo principal de este evento fue la difusión y el intercambio del conocimiento en el área de materiales de alto peso molecular entre investigadores, profesionales y estudiantes provenientes de diferentes Universidades y centros nacionales:

- Universidad del Zulia. Depto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Maracaibo.
- Universidad Central de Venezuela, Centro de Microscopia Electrónica "Dr. Mitsuo Ogura". Caracas. Distrito Capital.
- Universidad Simón Bolívar, Centro de Ingeniería de Superficies. Valle de Sartenejas, Estado Miranda.
- Universidad de Oriente. Núcleo Nueva Esparta. Centro Regional de Investigaciones Ambientales (CRIA). Guatamare, Estado Nueva Esparta.
- Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, Caracas. Distrito Capital.
- Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO "Susan Tai", Cumaná, Estado Sucre.
- Alimentos Polar Comercial, Planta Cumaná. Av. Universidad, Cumaná, Estado Sucre.
- Universidad de Oriente. Núcleo de Anzoátegui. Dpto. Ingeniería Química. Estado Anzoátegui.
- Universidad de Oriente, Núcleo Bolívar, Unidad de Estudios Básicos, Ciudad Bolívar, Estado Bolívar.
- Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Departamento de Química. Cumaná, Estado Sucre.

Esta magna reunión contó con el auspicio fundamental de los Patrocinantes Institucionales: Consejo de Investigación de la UDO, CRIA, Fonacit-Locti y Apudons. Y especialmente el generoso apoyo de los entes privados: Toyota, Propilven, Moytoca, Corporación Científica, EsilCA y CTG 21 entre otros. A las cuales va nuestro sincero agradecimiento pues han contribuido para que este III TALLER DE BIODEGRADACIÓN se haya hecho realidad. Para la realización de este Evento, agradecemos muy especialmente, al comité de apoyo del IIBCA-UDO y su Recurso Humano.

El Comité organizador del III TALLER DE BIODEGRADACIÓN hace un agradecimiento muy especial a todos los asistentes y ponentes que en estos dos días de intensa actividad científica y tecnológica han hecho que este evento haya tenido un mayor realce.

©2012 Universidad Simón Bolívar

Deseamos reiterar nuestro sincero agradecimiento por el apoyo institucional recibido de la Universidad de Oriente, a través de sus autoridades Rectorales, del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA-UDO) y del Núcleo Nueva Esparta, lo cual permite seguirnos fortaleciendo en la investigación, divulgación y en el desarrollo de la Ciencia de Los Materiales.

Isla de Margarita, 22 de marzo del 2012.

Profa. Blanca Rojas de Gáscue
Coordinadora del III TALLER DE BIODEGRADACIÓN
"Biomateriales y nuevas Tendencias"

©2012 Universidad Simón Bolívar

EDITORIAL

La serie de suplementos tiene por objetivo divulgar proceedings o memorias de eventos de interés en áreas relacionadas a la Ingeniería y Ciencia de los Materiales en Iberoamérica.

En esta oportunidad, el SUPLEMENTO contiene doce trabajos en extenso presentados en el evento: *III TALLER DE BIODEGRADACIÓN "Biomateriales y nuevas Tendencias",* celebrado los días 22 y 23 de marzo de 2012, en el Núcleo de Nueva Esparta de la Universidad de Oriente de la Isla de Margarita, Venezuela.

La selección y el proceso de arbitraje de los doce trabajos presentados en este SUPLEMENTO de la RLMM estuvo a cargo del propio Comité Organizador del evento. El TALLER DE BIODEGRADACIÓN es una reunión científica y tecnológica que se celebra cada dos años, para discutir los avances, caracterización y tendencias de investigación relacionados con el área de la Biodeterioración en los Materiales.

Les invitamos a visitar nuestra página web:

www.rlmm.org

donde podrán encontrar la versión digital correspondiente a este SUPLEMENTO número 5 de la RLMM.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

EDITORIAL INVITADO

En este Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM), se publican doce trabajos extensos presentados en el III TALLER DE BIODEGRADACIÓN el cual se llevó a cabo en el Núcleo de la Universidad de Oriente, Isla de Margarita, en marzo del 2012.

Estos doce trabajos fueron presentados por profesionales y académicos del IVIC, UDO (Sucre, Nueva Esparta, Bolívar, Anzoátegui), USB, IIBCAUDO, CRIAUDO y Alimentos Polar de Venezuela. Los trabajos son de gran interés, ya que muestran resultados de investigación aplicada en las áreas de polímeros, metales y aleaciones, alimentos, hidroxiapatita, fármacos, biopolímeros, poliolefinas e hidrogeles entre otros. Teniendo como elemento común la *Biodeterioración* como un fenómeno que no sólo se presenta en los materiales plásticos, sino que se manifiesta en los metales y sus aleaciones mediante la corrosión, e incluso en los huesos y en sus componentes como la hidroxiapatita. En este Suplemento se presentan algunos de los avances logrados en estos campos, para mostrar una visión global de la forma en que los fluidos corporales, el agua y los microorganismos (u otros medios degradativos) afectan a los diferentes materiales. Los manuscritos evidencian además algunas de las técnicas disponibles en Venezuela para caracterizar los biomateriales y su degradación (Espectroscopía IR, Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microscopía Electrónica, Espectrometría ICP entre otros), así como algunas formas de sintetizarlos.

Conviene agradecer el esfuerzo de los autores de los trabajos publicados en el presente Suplemento de la RLMM, al someterse al arbitraje (a cargo del propio Comité Organizador del evento) y la revisión técnica de los manuscritos. También deseo agradecer el tiempo y dedicación del Dr. Arnaldo Lorenzo, Asistente del Editor en Jefe de la RLMM, quien tuvo a su cargo la elaboración de la plantilla modelo y la diagramación definitiva de todo el Suplemento. Finalmente, agradecemos al Comité Editorial de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM) por esta oportunidad de publicar algunos de los trabajos científicos presentados durante este Evento, en especial al Dr. Alejandro J. Müller, Editor en Jefe de la Revista, por el apoyo recibido en la edición de este número especial.

Profa. Blanca Rojas de Gascue
Consejo Editorial RLMM
Editora Invitada del Suplemento número 4 de la RLMM (2012)

©2012 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; **S5**: 1

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

CLARIFICANDO LAS DIFERENCIAS ENTRE BIODEGRADACIÓN, BIOSANEAMIENTO, BIOCATÁLISIS Y BIODETERIORACIÓN

Pedro López

Centro Regional de Investigaciones Ambientales. Universidad de Oriente, Núcleo Nueva Esparta. Venezuela.

**e-mail: pedro.lopez@ne.udo.edu.ve*

RESUMEN

En este trabajo se revisan los significados de los términos biodegradación, biosaneamiento, biocatálisis y biodeterioración; así como también la interrelación entre ellos. Se exponen algunos casos reportados referentes a la biodegradación de materiales poliméricos, especialmente los basados en polihidroxialcanoatos, poli(ε-caprolactona), quitina, quitosano y almidón.

Palabras Claves: *biodegradación, biosaneamiento, biocatálisis, biodeterioración.*

ABSTRACT

This paper clarifies the meanings of the terms biodegradation, bioremediation, biocatalysis and biodeterioration, as well as the interrelationship between them. Then, are exposed cases from the literature concerning biodegradation of polymeric materials, especially those based on polyhydroxyalkanoates, poly (ε-caprolactone), chitin, chitosan and starch.

Keywords: *biodegradation, biosaneamient, biocatalysis, biodeterioration*

La creciente liberación a gran escala de productos químicos en los ambientes constituye un serio problema que afecta a la calidad de vida en nuestros días. Anualmente salen al mercado centenares de nuevos productos químicos, la mayoría sin suficientes o ningún estudio en relación con su toxicidad. Además muchos de ellos no se degradan al ser liberados en los ambientes y se acumulan reduciendo el espacio disponible y aumentando los costos en la operación de los rellenos sanitarios [1]. El término degradación indica cambios en la estructura química de un compuesto con la alteración significativa de algunas de sus propiedades. La degradación se clasifica en: A) Degradación Química, B) Fotodegradación, y C) Biodegradación. La biodegradación se define como la capacidad de los agentes biológicos de remover sustancias químicas complejas de los ambientes. Los productos de la biodegradación son integrados a los ciclos biogeoquímicos naturales. Es un proceso multifacético en el cual están involucrados muchos factores bióticos y abióticos. Para que ocurra la biodegradación se precisan de tres factores: 1- Un material biodegradable, 2- Agentes biológicos, comúnmente bacterias y hongos con capacidad degradadora y 3- Condiciones ambientales favorables (temperatura, pH, salinidad, potencial de óxido-reducción, concentración de oxígeno disuelto, ausencia de inhibidores y presencia de cofactores de crecimiento).

Con los avances en la tecnología y el incremento en la población global, los materiales plásticos han encontrado aplicación en cada aspecto de la vida diaria y la industria, pero debido a su escasa o nula biodegradabilidad se han convertido en un serio problema ambiental [2]. En 1982, Imperial Chemical Industries desarrollo el "Biopol", poliéster termoplástico biodegradable aplicando cultivos en bioreactores con la bacteria *Wautersia eutropha* (*Cupriavidus necator*) [3]. Augusta *et. al.* [4], desarrollaron una prueba rápida en placas de agar para determinar la biodegradabilidad de varios polímeros. Por otra parte [5], mezclas poliméricas con diferentes cantidades de almidón, poli(ε-caprolactona), polihidroxibutirato y poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) al ser sometidas a un ambiente de lodo activado, mostraron ser biodegradables, sobre todo las que contenían mayor proporción de almidón. Wu [6], estudió los efectos de modificar la poli(ε-caprolactona) con ácido acrílico, injertándolo en la estructura de la poli(ε-caprolactona), también reportó las propiedades de un compuesto poli(ε-caprolactona)/quitosano y determinó mediante ensayos de biodegradación en suelos que el nuevo material era susceptible a la degradación microbiana, especialmente cuando había un alto contenido de

©2012 Universidad Simón Bolívar

quitosano. Deng *et. al.* [7], desarrollaron un copolimero biodegradable de tres bloques constituido por poli(etilen glicol)-b-poli(L-lactida)-b-poli(L-lisina) que mostró ser de potencial utilidad en la ingeniería de tejidos. Artham y Doble [8], estudiaron la biodegradación de un policarbonato usando cultivos fúngicos y determinaron que sometiéndole a pretratamiento con luz UV mejoró la biodegradabilidad.

Por otra parte, el biosaneamiento es definido como la tecnología para la recuperación de ambientes contaminados que aprovecha la capacidad degradadora de comunidades microbianas de remover contaminante o convertirlo a formas menos tóxicas. Tiene además la ventaja de que el tratamiento puede ser *in situ*, perturbando lo menos posible a la matriz contaminada. En el campo industrial se usan tres modalidades de biosaneamiento denominadas atenuación natural, en la cual se vigila que se cumplan las condiciones para lograr la biodegradación, mientras se realiza el monitoreo y predicción de los procesos naturales; la bioestimulación, en la cual se busca optimizar las condiciones favorables al proceso de biodegradación, por ejemplo aplicando fertilizantes (nutrientes) y humedad adecuada; y la tercera modalidad es la bioaumentación que consiste en inocular o añadir cultivos microbianos con capacidad demostrada de biodegradación [9].

Otros términos asociados a la biodegradación que requieren ser clarificados son la biocatálisis y la biodeterioración. La biocatálisis se define como el uso de enzimas o de sistemas celulares completos para la síntesis de compuestos orgánicos por presentar ciertas ventajas como por ejemplo, una más alta enantioselectividad, condiciones más suaves de presión y temperatura, y más bajos requerimientos de energía comparada con la síntesis química tradicional [10].

La biodeterioración es el daño físico o químico efectuado por diferentes tipos de organismos en materiales, particularmente en objetos, monumentos o edificios [11]. Afecta a materiales tan diversos como la madera, papel, rocas, concreto, metales, pinturas, plásticos y otros polímeros. Los principales microorganismos asociados a la biodeterioración son cianobacterias, bacterias y hongos [12]. Ascaso *et. al.* [13], demostraron el involucramiento de líquenes, cianobacterias y bacterias heterótrofas en la biodeterioración de las paredes de un monasterio medieval. De pinturas también de la época medieval, Radaelli *et. al.* [14], aislaron cepas de *Staphylococcus* y *Bacillus* sp., e indicaron que el crecimiento de los microorganismos podía controlarse mediante la filtración o el acondicionamiento del aire. Las especies bacterianas *Alcaligenes xylosoxidans*, *Pseudomonas aeruginosa*, y *Nocardia corynebacteriodes* fueron capaces de usar goma de caucho como única fuente de carbono y energía, causando la deterioración de este material polimérico [15].

REFERENCIAS

[1]. Negoroso S. 2000. Appl. Microbiol. Biotechnol. 54:461-470.
[2]. Tokiwa Y, BP Calabia, CU Ugwu, Aiba S. Int. J. Mol. Sci. 2009; 10:3722-3742.
[3]. Lenz RW, Marchessault RH. Biomacromolecules. 2005. 6(1):1-8.
[4]. Augusta J, Müller, Widdecke H. Appl. Microb. Biotechno. 1993. 39 (3):673-678.
[5]. Derval SR, Franco LM, Calil MR. Polimeros: Ciencia y Tecnologia. 11 (2):82-88.
[6]. Wu C.Polymer. 56 (2):147-155.
[7]. Deng C, Chen X, Yu H, Sun J, Lu T, Jing X. Polymer. 2007. 48(11):139-149.
[8]. Artham T, Doble M. Biomacromolecules. 2010. 11(1):20-28
[9]. Head, Ian M. 1998. Microbiol. 144(3):599-608.
[10]. Parales RE, Bruce NC, Schmid A, Wackett CP. Appl. Environ. Microbiol. 2002; 68 (10):4699-4709.
[11]. Crispim, C. A., Gaylarde C. C. 2005. Microbial Ecol. 49(9):1-9.
[12]. Videla, H. A., Guiamaet P. S., Gómez de Saravia S. G. 2003. Rev. Museo La Plata. 44:1-11.
[13]. Ascaso, C., Wierzchos J., Souza-Egipsy V., De los Ríos A., Delgado J. 2002. Int. Biodet. Biodegr. 49:1-12.
[14]. Radaelli, A., Paganini M., Basavecchia V., Elli V., Neri M., Zanotto C., Pontieri E., Giuli C. 2004. Lett. Appl. Microbiol. 38:447-453.
[15]. Pan, L., Gu J., Yin B., Shu-Pei C. 2009. Int. Biodeter. Biodegrad. 63(7):24-29.

©2012 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

HIDROXIAPATITA: EL BIOMATERIAL IDEAL

Gema González[1], Altair Contreras[2]

1: Laboratorio de Materiales, Centro de Ing. Materiales y Nanotecnología,
Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas, Venezuela
2: Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ing. Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Fac. Ingenieria

** e-mail: gemagonz@ivic.gob.ve*

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el diseño de andamios 3D de hidroxiapatita con diferentes porosidades para ser utilizados como implantes óseos, mediante la variación de algunos de los parámetros de sinterización: tiempo, temperatura y contenido de porosificador. Así mismo, fue objeto de estudio, la relación existente entre la microestructura obtenida para cada condición de sinterización con las propiedades de compresión de las probetas. La caracterización química y estructural se realizó mediante las técnicas de espectroscopía de Infrarrojo y difracción de rayos X, mientras que la caracterización física y morfológica de las muestras se realizó mediante el método de inmersión en líquido, ensayos de compresión y a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) respectivamente, con el objetivo de establecer una correlación entre la microestructura, propiedades mecánicas y la porosidad.

Palabras Claves: *hidroxiapatita,andamios tridimensionales, reemplazos oseos*

ABSTRACT

In the he present work the design of 3D scaffolds of hydroxyapatite with different porosities for applications in bone implants is studied through the variation of some sintering parameters such as time, temperature and porosifiier content. Also the relationship between the microstructure obtained for each codition and their mechanical properties was studied. The chemical and structural characterization was carried out by infrared spectroscopy and x-ray diffraction, while the physical and morphological characterization of the samples was performed by liquid immersion compression test and scanning electron microscopy, respectively, with the aim of establishing a correlation between microstructure, mechanical properties and porosity.

Keywords: *hydroxyapatite, three-dimensional scaffolds bone replacments*

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace varios años, las investigaciones relacionadas con el desarrollo de implantes de tejidos óseos, buscan simular, a través de la implementación de esquemas de síntesis y procesamiento de materiales, estructuras que permitan obtener piezas que cumplan con las características químicas, morfológicas y de propiedades mecánicas, que garanticen el buen desempeño del implante, con la finalidad de reducir la posibilidad de rechazo por parte del tejido circundante y de promover la aposición del tejido óseo. Una de las estrategias consiste en diseñar andamios tridimensionales que permitan a las células adherirse y guíen el crecimiento del nuevo tejido. En general, para regeneración ósea los andamios porosos parecen ser los más apropiados. El tipo, tamaño e interconectividad de los poros es de vital importancia. Por otro lado la hidroxiapatita (HA) es un fosfato de calcio ($Ca_{10}(PO_4)_6OH$) con composición similar a la parte mineral del tejido óseo, es biocompatible y bioactiva, por lo cual es un material ideal para regeneración ósea. El estudio de sus propiedades ha sido de gran relevancia en los últimos años, por su potencial aplicación médica para transplantes óseos y dentales [1-5]

Muchos métodos se han empleado para el diseño de andamios [6-8]. En todos los casos la importancia de. propiedades físicas tales como porosidad, geometría del poro, interconectividad y topografía de la superficie han sido reportadas como parámetros críticos para lograr respuestas biológicas específicas que afecten la función celular para promover la regeneración del tejido [9].

En el presente trabajo, se presenta un estudio del diseño de entramados porosos tridimensionales de hidroxiapatita, para ser utilizada como implantes óseos, mediante la variación de algunos de los parámetros de

©2012 Universidad Simón Bolívar

sinterización: tiempo, temperatura y contenido de porosificador, con el objetivo de establecer una correlación entre la microestructura, propiedades mecánicas y la porosidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de hidroxiapatita (HAp) se realizó utilizando el método de vía húmeda de acuerdo a ref[10],

Luego se procedió a la preparación de las mezclas con el PVA (polivinil alcohol), el cual es utilizado como porosificador, debido a que se volatiliza completamente a las temperaturas de los tratamientos térmicos seleccionados (aproximadamente su evaporación se inicia a 250°C). Previamente se hizo pasar el PVA por un tamiz malla 48. Los porcentajes de porosidad deseados fueron de 25, 50 y 75%, por lo que se mezclaron estas cantidades de PVA con HAp.

Se utilizaron tres porcentajes en volumen del polímero (25%, 50% y 75%). Luego, se procedió a la fase de sinterización, en un horno de mufla Marca Lindberg Serie 1700, con temperatura máxima de calentamiento de 1700 °C, para lo cual se diseñó una matriz de tratamientos térmicos que consta de tiempos comprendidos entre 2, 5, 10, 15 y 20 horas y temperaturas de 900, 1000, 1100, 1150, 1250 y 1300 °C, con el fin de diseñar materiales con diferente grado de porosidad.

Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX), y morfológicamente microscopia electrónica de barrido (MEB).

Las medidas de porosidad se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM: C 373-72 "Water Adsorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products"[11], determinadose el volumen de poros abiertos y la porosidad aparente. Se realizaron ensayos de compresión en probetas cilíndricas, con una relación altura: diámetro igual a dos, siguiendo la norma ASTM C773-88, "Standard Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whitewhare Materials"[12]

Las caras superior e inferior de la probeta deben ser paralelas por lo que se rectificaron manualmente con papel abrasivo de SiC Nº 600. Se utilizó una máquina tracción/compresión MTS 810. La velocidad de platina utilizada fue de 3 mm/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados correspondientes a la porosidad abierta o aparente (%Pa) y a la densidad volumétrica (Db), de las muestras sinterizadas para todas las temperaturas, tiempos y diferentes porcentajes de porosificador y a las variaciones de porosidad abierta con respecto a la temperatura, para todos los tiempos de sinterización y porcentajes de PVA utilizados, se muestran en la Fig 1.

Para las tres composiciones HAp-PVA, la tendencia de las curvas es diferente para bajos tiempos (2 y 5 horas) y altos tiempos de sinterización (10,15 y 20 horas). Para 2 y 5 horas, las curvas, muestran un ligero aumento en la porosidad a 1200ºC y 1250ºC, respectivamente. Este comportamiento se asocia a la transformación de fase observada por DRX e IR. Sin embargo, la tendencia observada es la disminución de la porosidad con la temperatura de sinterización. Para 10,15 y 20 horas, la porosidad disminuye en forma notoria con respecto a la temperatura, no así con el tiempo. Este comportamiento se espera para todos los sistemas, debido a que el aumento de la temperatura promueve la difusión y por tanto el contacto entre las partículas. La disminución de la porosidad abierta con la temperatura se acentúa para la composición 75%HAp-25%PVA, variando entre 50% y 20% aproximadamente para el intervalo de temperaturas comprendido entre 1100ºC y 1300ºC, mientras que para la composición 50%HAp-50%PVA, la disminución de la porosidad es de aproximadamente 10%, en todo el intervalo de temperaturas, esto se cumple para ambas composiciones en el intervalo de 10 a 20 horas de sinterización. Para la composición 25%HAp-75%PVA, la disminución de la porosidad es de 30% aproximadamente. Este cambio es notable a partir del intervalo de temperaturas comprendido entre 1200ºC y 1300ºC y entre 15 y 20 horas de sinterización. Estos resultados, se relacionan con el alto contenido de porosificador, que promueve el aumento en la velocidad de contracción a diferencia de los resultados descritos para la composición 75%HAp-25%PVA, en la cual la tendencia de la curva se debe al elevado contenido de HAp, lo que permite una consolidación más rápida debido al incremento en los puntos de contacto entre las partículas [13].

©2012 Universidad Simón Bolívar

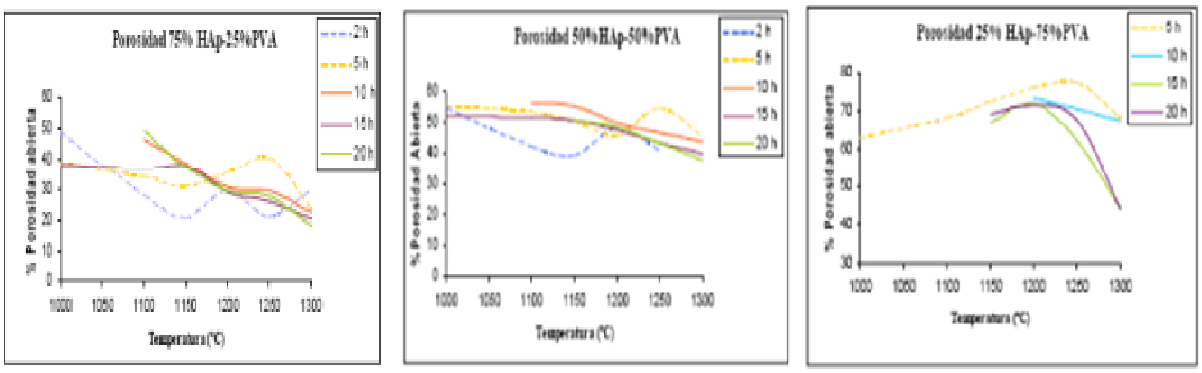


Figura 1. Variación de la porosidad con respecto a las temperaturas de sinterización, para cada tiempo y porcentaje de PVA: a) 75% HAp-25% PVA. b) 50% HAp-50% PVA. c) 25% HAp-75% PVA.

Por otra parte, en el presente trabajo, se busca la obtención de piezas porosas, por lo que incrementos de porosidad para ciertas condiciones de sinterización, no implican resultados desfavorables, aunque debe existir un compromiso entre la porosidad y la densificación de las paredes de la red porosa. De esta forma se seleccionan condiciones de sinterización donde se obtengan los valores de porosidad requeridos para el hueso trabecular (50 a 90%) y con densidades relativas inferiores a la unidad, que permitan obtener microestructuras semejantes al tejido óseo. Como se puede apreciar en las curvas, para todas las composiciones HAp-PVA, se obtienen valores altos de porosidad, aunque tomando en cuenta la falta de densificación alcanzada por las piezas con el máximo porcentaje de PVA, las composiciones 75% HAp y 50% HAp, presentan las mejores características para ser utilizadas como posibles reemplazos de piezas óseas.

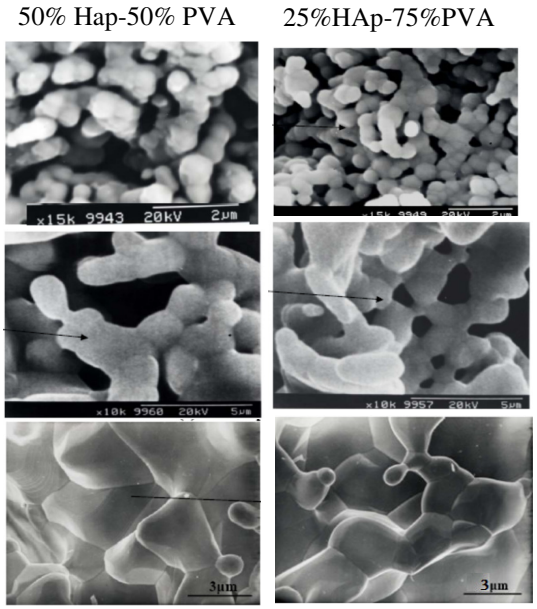


Figura 2. Fotomicrografías MEB de muestras con diferentes porcentajes de HA/PVA, sinterizadas a 1000°C por 20 h.

La Fig. 2, corresponden a las fotomicrografías de las muestras sinterizadas a 1000ºC, 1250°C y 1300°C durante 20 horas, para contenidos de porosificador de 50% y 75%. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, la densificación es mayor. Los tamaños de grano varían entre 0,5 y 1 µm para la composición 75% HAp. En los tres casos, se puede evidenciar una estructura de poros interconectados, característica fundamental deseada en piezas destinadas a implantes óseos.

Las medidas de resistencia a la compresión en estas muestras demostraron que las muestras sinterizadas por encima de 1250°C y 1300°C, fueron 25 kg/cm^2 y 50 Kg/cm^2, respectivamente. Los valores reportados de

©2012 Universidad Simón Bolívar

resistencia a la compresión para el hueso trabecular [13, 14] se encuentran en el intervalo de 5.1 a 56 Kg/cm^2. Por lo cual las muestras sinterizadas a estas temperaturas presentan características de porosidad y resistencia a la compresión similares a las del hueso trabecular, a partir de lo cual se puede considerar que poseen características para ser utilizadas como implantes óseos.

4. CONCLUSIONES

La mezcla de HAp con PVA resultó en muestras, con porosidad en un intervalo comprendido entre 20 % y 70% para los porcentajes mínimos y máximos de porosificador respectivamente.

Se obtuvo una estructura de poros interconectados con tamaño de poros que vario entre 2 a 100 µm.

La resistencia a la compresión de las muestras sinterizadas a 1250 y 1300°C, resulto con valores similares a la del hueso trabecular.

Considerando las características de composición, biocompatibilidad, porosidad y resistencia a la compresión, los materiales obtenidos se pueden considerar excelentes opciones para ser utilizados como piezas para reemplazo óseo

5. REFERENCIAS.

[1]. Hench L. J. Am. Ceram. Soc. 1991; 74 (7): 487-510.

[2]. De Groot K, Klein CPAT, Wolke JGC, De Blieck-Hogervorst JMA, "Chemistry of calcium phosphate bioceramics". En: Handbook of Bioactive Ceramics, vol. II (U.S.A.): CRC Press Inc., 1990, p. 3-16.

[3]. Narasaraju T. Phebe DE. J. Mater. Sci. 1996; 31: 1-21.

[4]. Hing K, Best S, Bonfield W. J. Mater. Sci. 1999; 10: 135- 145.

[5]. Hing KA, Best SM, Tanner KE, Bonfield W, Ravell PA. J. Mater Sci: Mater in Med. 1999; 10: 663-670.

[6]. Williams DF. J. Mater. Sci. 1987; 22, 3421- 3445.

[7]. Palmer LC, Newcomb CJ, Kaltz SR, Spoerke ED, Stupp SI. Chem. Reviews. 2008; 108: 4754-4783,

[8]. Hutmacher DW. Biomaterials. 2000; 21: 2529-2543

[9]. Tsang VL, Bhatia SN. Adv Drug Deliv Rev. 2004; 56:1635-1647

[10]. Spadavecchia U, González G. Rev. Fac. Ing. 2007; 22 (4): 37-44.

[11]. Norma ASTM C373-72: Standard Test Methods for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1977.

[12]. Norma ASTM C773-88: Standard Test Method for Compressive (Crushing) Strength of Fired Whitewhare Materials, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials (1999).

[13]. Muralithran ,G; Ramesh S. Ceramics International, 2000; 6: 221-230.

[14]. Rohl, I. J. Biomech. 1991; 24(12): 1143-1149.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE BIOCIDA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN INDUCIDA POR MICROORGANISMOS

Y. Figueroa de Gil[1], Y. Bruzual[1], G. López de Gómez[2], C. Rodriguez[1], J. L. Prin[1], N. Bravo[1]*

1.- Departamento de Ciencia de los Materiales. Laboratorio de Corrosión. Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA), Universidad de Oriente. Venezuela.

2.- Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Departamento de Mecánica. Núcleo de Anzoátegui. Universidad de Oriente. Venezuela.

* *e-mail: yelidegil@gmail.com*

RESUMEN

El objetivo general del presente trabajo fue evaluar la eficiencia del biocida comercial sulfato de bis[tetrakis(hidroximetil)fosfonio] conocido como THPS, sobre la corrosión inducida por microorganismos específicamente bacterias sulfato reductoras (BSR), realizándose pruebas electroquímicas en medios preparados con y sin biocida para determinar la rapidez de la corrosión y eficiencia inhibidora del mismo. Adicionalmente, se realizó un estudio morfológico (MEB y EDS) de las superficies expuestas a fin de determinar la morfología superficial del ataque corrosivo, así como la composición y distribución de los productos de corrosión. Esto último se realizó ya que a pesar del uso intensivo de inhibidores en la producción de petróleo, en la mayoría de los casos el mecanismo de acción hacia los microconstituyentes del acero se desconoce. De las evaluaciones realizadas se dedujo que el biocida THPS resultó efectivo en el control del crecimiento de BSR, presentando una acción preferencial hacia las regiones perlíticas en el acero J55, que posiblemente por su heterogeneidad estructural facilita la nucleación y fijación de cristales del producto inhibidor de la acción bacteriana. Sin embargo, en las aguas sin THPS, estas mismas zonas perlíticas son sitios preferenciales para la formación de nichos de bacterias, ya que la morfología y topografía accidentada de estas regiones, constituyen una superficie perfecta para el anclaje del exopolímero excretado por las bacterias, sustancia que es vital para el hábitat bacteriano.

Palabras Claves: *biocorrosión, biocida, THPS.*

ABSTRACT

The general aim of the present work was to evaluate the efficiency of the commercial biocide named THPS or bis [(tetrakis (hydroxymethyl) fosfonio] sulfate, on the corrosion induced by microorganisms, specifically the type induced by sulfate reducing bacteria (SRB). Electrochemical tests in media prepared with and without THPS were carried out to determine the corrosion rate and the inhibiting efficiency of the product. In addition, a morphologic study (SEM and EDS) of the exposed surfaces was conducted in order to determine the surface morphology of the corrosive attack, as well as the composition and distribution of the corrosion products. The above mentioned, was carried out since in spite of the intensive use of inhibitors in the production of oil, in most cases the mechanism of action towards the steel microconstituent is not known. The evaluation results showed that THPS turned out to be effective in the control of BSR's growth. A preferential action towards the protection of pearlític regions in the J55 steel was observed and this was possibly due to the structural heterogeneity of the pearlitic formations, which facilitate the nucleation and fixation of THPS crystals thus inhibiting the bacterial action. Nevertheless, in the waters without THPS, the same pearlitic zones were preferential sites for niches formations of bacterial habitats, may be due to the rough topography and morphology of these regions which constitute a perfect surface for the anchorage of the bacterial microorganism and their metabolic products.

Keywords: *Biocorrosion, Biocide , THPS.*

©2012 Universidad Simón Bolívar

1. INTRODUCCIÓN

La mitigación de la corrosión es un elemento fundamental para la preservación de la integridad de los sistemas industriales en el mundo y representa uno de los principales costos de operación y mantenimiento en sistemas de producción, almacenamiento y transporte de crudo.

La producción de gas y petróleo generalmente va acompañada de agua, la cual puede provenir de la formación, de la condensación, o del agua inyectada para mejorar su recuperación. Con frecuencia, los fluidos de producción también contienen bacterias y gases ácidos, tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) y el dióxido de carbono (CO_2). Estos gases ácidos y las bacterias aumentan la corrosividad del agua contra el acero, y pueden reducir significativamente la vida operativa de las tuberías y equipos de producción.

Para controlar la corrosión, en la industria petrolera se usan inhibidores de corrosión, principalmente en las tuberías que llevan el petróleo y el gas de los pozos a las plantas de proceso. Anualmente, sólo en América del Norte, se invierten 1600 millones de dólares americanos aproximadamente en el consumo de inhibidores [1]. No existe, sin embargo, un solo inhibidor que se adapte a todas las situaciones. La eficiencia de un inhibidor depende no solamente de la cantidad y propiedades de los líquidos producidos ni de las propiedades del inhibidor mismo, sino también de la manera en que se aplica éste y de las condiciones de operación (temperatura, velocidad de flujo y presión) que tenga el sistema.

Cuando el número de bacterias y de otros microorganismos afectan un proceso industrial, es necesario controlarlo, para ello es indispensable el uso de biocidas, los cuales son productos químicos tóxicos para los microorganismos. Estos biocidas son utilizados a menudo para eliminar bacterias y otros organismos unicelulares del agua y son, generalmente, dosificados a un sistema para reducir eficaz y rápidamente la población microbiana [2].

Los biocidas de sulfato de tetrakishidroximetilfosfonio, conocido por el acrónimo THPS son soluciones acuosas que no contienen compuestos orgánicos volátiles. A causa de que el THPS está libre de halógenos, no contribuye a la formación de dioxinas. Por su baja toxicidad y fácil manejo cuando se compara con otros productos, el THPS proporciona la oportunidad de reducir el riesgo para la salud e incidentes con la seguridad. Debido a su excelente perfil medioambiental, el THPS ha sido aprobado para su uso en áreas sensibles a lo largo de todo el mundo y está reemplazando a productos alternativos más peligrosos.

El estudio que se presenta corresponde a la unidad de producción petrolera Jobo, ubicada en Morichal estado Monagas, la cual posee pozos productores de petróleo que cuenta con tuberías de acero al carbono API J55, que ante la agresividad del medio han presentado con frecuencia fallas de tubería ahuecada por corrosión por CO_2, H_2S y bacterias. El objetivo general fue estudiar la eficiencia del biocida comercial THPS. Interesa determinar la velocidad de corrosión y como afecta el agua sin y con biocida a la superficie metálica y a los microconstituyentes del acero utilizado en las tuberías de producción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se analizó el agua proveniente de un pozo seleccionado para estudio, esto comprendió análisis fisicoquímico y análisis microbiológico para determinar las características del agua y la presencia de bacterias sulfato reductoras (BSR), las cuales se identificaron por diluciones seriadas (Norma API RP-38.) [3]. Se evaluó el biocida] THPS, cuya fórmula es $[(CH_2OH)_4P]2SO_4$, el cual fue adicionado a muestras de cortes de agua procedentes del yacimiento Jobo. Se prepararon dos series de dosificaciones a partir de una concentración de 100 ppm, y luego a diferentes concentraciones de estudio (10 ppm, 30 ppm y 50 ppm) y se incubaron a 30ºC hasta observar la aparición de las colonias de color negro. Finalmente se utilizaron muestras extraídas de un tubo de producción para su estudio metalográfico (MEB y EDS) identificar los microconstituyentes presentes y luego someterlas a pruebas electroquímicas en los medios preparados con y sin biocida para determinar la rapidez de la corrosión y relacionar la velocidad ce corrosión con la eficiencia inhibidora del THPS; esto se hizo mediante técnicas electroquímicas de polarización y comportamiento anódico-catódico. Adicionalmente, y para determinar el modo de acción de los medios preparados, se realizó un estudio morfológico (MEB y EDS) de las superficies expuestas a fin de determinar la morfología superficial del ataque corrosivo, así como

©2012 Universidad Simón Bolívar

la composición y distribución de los productos de corrosión. Esto último se realizó ya que a pesar del uso intensivo de inhibidores en la producción de petróleo, en la mayoría de los casos el mecanismo de acción hacia los microconstiyentes del acero se desconoce.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De la muestra de agua recolectada se pudo determinar que efectivamente se detectaron la presencia de grupos bacterianos anaeróbicos reductores de sulfato, donde el número de colonias presentes alcanzó un crecimiento de 100 000 BSR/ml como se puede constatar en la Fig.1. en la cual se puede observar el ennegrecimiento del agua y sedimento, que se produce generalmente, por la descomposición anaeróbica de compuestos orgánicos que contienen azufre o por la reducción bacteriana del sulfato resultando ser un gas ácido altamente corrosivo soluble en agua como lo es el sulfuro de hidrógeno (H_2S), donde se comporta como un ácido fuerte. Este compuesto precipita al combinarse con metales pesados y forma, en la mayoría de los casos, una película negra de sulfuro de hierro (FeS), ocasionando pérdidas localizadas de metal.

En la tabla 1, se muestran los resultados del THPS evaluado en las aguas de producción, a dosis de 10, 30 y 50 ppm y un tiempo mínimo inhibitorio de 21 días (3 semanas), presentando un control total en el crecimiento de colonias de BSR en las tres semanas de incubación disminuyéndola de 100 000 BSR ml^{-1} a 0 BSR ml^{-1}con las concentraciones de biocida de 30 y 50 ppm, teniendo una eficiencia del 100% y disminuyendo la eficiencia en un mínimo porcentaje en dosis de 10 ppm, el cual presentó un control total en el crecimiento de colonias en los 21 días de incubación de 100 000 BSR ml^{-1} a 10 BSR ml^{-1} que no es considerada como factor de crecimiento. Por otro lado, la capacidad de penetración de este biocida cumple con el criterio pre-establecido y, por lo tanto, deben ser evaluados en las industrias petroleras que presentan problemas de corrosión por BSR debido a su gran efectividad por sus componentes esenciales aptos para este tipo de bacterias. Las concentraciones obtenidas en esta investigación son consideradas a nivel de laboratorio, por lo que es interesante determinar la capacidad de penetración del biocida en el campo.

Los ensayos electroquímicos se iniciaron mediante la determinación del potencial a circuito abierto hasta que el sistema alcanzara un potencial estable. Los potenciales de corrosión medidos respecto a la condición del biocida, muestran un recorrido hacia la parte mas positiva, este cambio en el potencial es característico de biocidas de tipo anódico/catódico, las velocidades de corrosión van disminuyendo cuando se incrementa la dosis del biocida que forman una película protectora resistente que posee la capacidad para adaptarse al consorcio bacteriano, en este caso BSR, que reduce drásticamente el proceso de corrosión. (Fig 2). De las pruebas electroquímicas, se determinó que la velocidad de corrosión se reduce en 39,27% al utilizar el TPHS con la dosificación óptima de 30 ppm, donde se encontró una eficiencia de inhibición 100 %. (Tabla 2).

En las superficies expuestas a las aguas con TPHS se observaron picaduras diminutas en las zonas ferríticas, especialmente en zonas con inclusiones o impurezas ricas en aluminio; sin embargo, las regiones perlíticas no presentaron picaduras y fueron cubiertas por un producto constituido principalmente por P, S, Cl y Ca (Fig. 3).

De estas observaciones se dedujo que el biocida utilizado tiene una acción preferencial hacia las regiones perlíticas, que posiblemente por su heterogeneidad estructural facilita la nucleación y fijación de cristales del producto inhibidor de la acción bacteriana. Sin embargo, en las aguas sin TPHS, estas mismas zonas perlíticas son sitios preferenciales para la formación de nichos de bacterias, ya que la morfología y topografía accidentada de las regiones perlíticas, constituyen una superficie perfecta para el anclaje del exopolímero excretado por las bacterias, que es vital para el habitat bacteriano. Cabe destacar, que estas observaciones estarían en concordancia con lo establecido por Dugstad [4], quien estudió la corrosión de aceros al carbono y determinó que el grado de protección de un inhibidor aumenta con todos aquellos factores que restrinjan el transporte de productos de reacción de la superficie y que puedan servir de anclaje a los productos de corrosión que forman una barrera protectora entre el metal y el medio.

©2012 Universidad Simón Bolívar

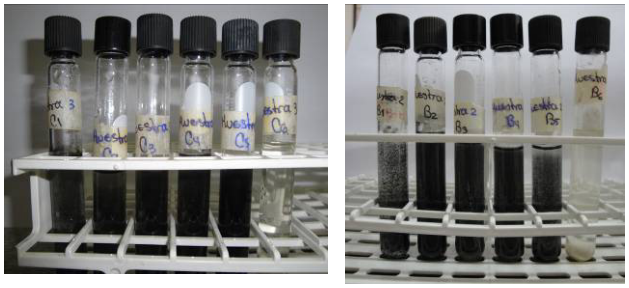


Figura 1. Crecimiento bacteriano 100 000 BSR ml^{-1}

Tabla 1. Concentración mínima inhibitoria a un tiempo de 21 días del biocida a base de THPS presentando el número de BSR ml^{-1}

Semanas de tratamiento	*10ppm*	*30 ppm*	*50 ppm*
1	10	0	0
2	10	0	0
3	10	0	0

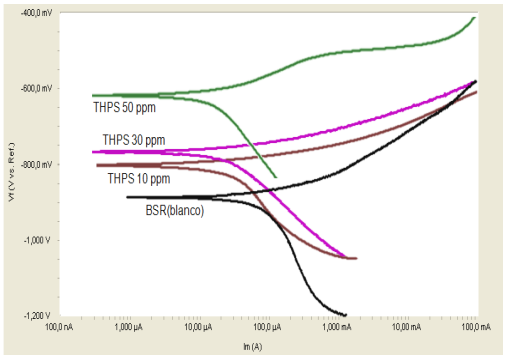


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámica del acero al carbono J-55 en medio BSR con THPS.

Tabla2. Parámetros electroquímicos del acero J-55 en medio de BSR con de dosis de biocida THPS.

Biocida THPS (ppm)	*I_{corr} ($\mu A\ cm^{-2}$)*	*E_{corr} (mV)*	*V_{corr} (mm años $^{-1}$)*
Blanco	76,10	-869,0	896,7 x10^{-3}
10	40,70	-804,0	472,7x10^{-3}
30	30,30	-764,0	351,8x10^{-3}
50	22,80	-614,0	264,8x10^{-3}

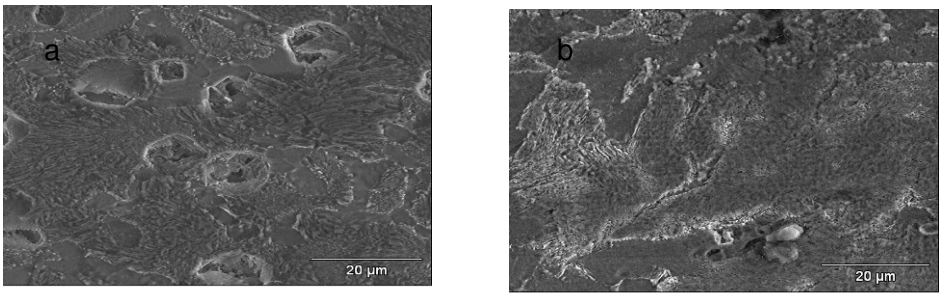


Figura 3. Morfología superficial de las muestras expuestas al agua de yacimiento. (a) Sin biocida. (b) Con biocida TPHS.

4. REFERENCIAS

[1]. Hopkins P, Unger M. Curso de integridad en evaluación de defectos en ductos de transporte de hidrocarburos. Fundación Concalidad, Tecnicontrol, Penspen Integrity. Cap J,. p. 2, Bogotá, Colombia, 2005.

[2]. Chapman, J. Int. Biodet. Biodeg., 2003, (51): 133-138.

[3]. Norma API RP-38. "Recommended Practice for Biological Analysis of Subsurface Injection Waters". Third Edition CIT. INTEVEP. 1975.

[4]. A. Dugstad. CORROSION. National Association of Corrosion Engineers. (31). Houston Texas, 1998

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

NECESIDAD DE SUSTITUCIÓN DE LAS FUENTES TRADICIONALES DE ALMIDÓN: AVANCES EN LOS ESTUDIOS DE GRÁNULOS DE ALMIDÓN OBTENIDOS DE OCUMO CHINO (*COLOCASIA ESCULENTA L SCHOTT*) Y DE SUS MEZCLAS CON *CANAVALIA (CANAVALIA ENSIFORMIS).*

Simón A. Barreto[1], Blanca Rojas de Gascue[2], José Luis Prin[2], Elevina Pérez[3], Silvana Ortiz[4]*

1: Alimentos Polar Comercial, Planta Cumaná. Av. Universidad, Cumaná, Estado Sucre. 2: Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente "Dra. Susan Tai" (IIBCAUDO). Cerro del Medio, Av. Universidad, Cumaná, Estado Sucre. 3: Universidad Central de Venezuela. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Caracas -Venezuela. 4: Instituto Universitario de Tecnología de Cumaná. Carretera Cumaná – Cumanacoa - Km 4. Cumaná, Estado Sucre. Venezuela.

* *e-mail:* sibarreto@cantv.net

RESUMEN

A fin de explorar nuevas posibilidades en la elaboración de alimentos a partir de leguminosas y tubérculos destinadas al consumo humano, se ha propuesto en esta investigación, la determinación de la morfología y el tamaño de los gránulos de almidón presentes en harinas de Colocasia esculenta L Schott (Ocumo chino) y harina de Canavalia ensiformis (Canavalia) con y sin tratamiento térmico a través de la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados demostraron la utilidad de las micrografías electrónicas de barrido en el diseño y desarrollo de alimentos, ya que a partir del tamaño, forma y organización de los gránulos, se pueden realizar inferencias relacionadas con las características reológicas y propiedades sensoriales de alimentos destinados a suplir necesidades energéticas y de proteínas en las poblaciones humanas los cuales pueden ser desarrollados a partir de Ocumo chino y Canavalia

Palabras Claves: *Canavalia, Ocumo chino, Microscopia Electrónica de Barrido*

ABSTRACT

In order to explore new possibilities in the elaboration of leguminous foods from and tubercles destined to the human consumption, one has seted out in this investigation, the determination of the morphology and the size of present starch grains flour of *Colocasia esculenta L Schott* (Taro) and flour of *Canavalia ensiformis* (Jack Beans) with and without heat treatment through the Scan Electronic Microscopy (SEM). The results demonstrated the utility of the scanning electronic micrographs in the design and food development since from the size, it trains and organization of grains, inferences related to the reological characteristics and sensorial protein and food properties can be realized destined to replace needs energetics in the human populations which can be developed from Taro and Jack beans

Keywords: *Jack beans, Taro, Scanning Electronic Microscopy (SEM)*

1. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda de alimentos a nivel mundial hace indispensable diversificar los cultivos que puedan aportar las calorías necesarias a las poblaciones humanas. Una importante opción para esta tarea es la utilización de raíces y tubérculos, ya que por la simplicidad en su cultivo, productividad promedio por hectárea, cualidades sensoriales y nutricionales, las hacen idóneas para suplir las carencias de estas poblaciones. Los cultivos de raíces y tubérculos desempeñarán un rol múltiple en la alimentación del mundo en desarrollo durante las próximas décadas.

La adaptación de las raíces y tubérculos a ecologías marginales y su contribución a la seguridad alimentaria familiar los convertirán en un componente importante en la alimentación mundial. El valor de las raíces y tubérculos reside en su capacidad para producir más energía digerible por hectárea por día que cualquier otro producto básico.

Por otra parte, el uso potencial de semillas de leguminosas como fuente de proteínas para el mejoramiento de la nutrición humana, consumidas solas o como complemento proteico de los cereales ha sido objeto de interés y estudio debido al contenido aminoacidico relativamente alto [1-3]. Así mismo son un alimento de bajo costo, accesible a todos los estratos sociales de la población y relativamente fáciles de cultivar, transportar, almacenar

©2012 Universidad Simón Bolívar

y distribuir [4].

Pero industrializar estas fuentes de carbohidratos en el caso de la *Colocasia esculenta* y de proteínas en el caso de la *Canavalia ensiformis* amerita una serie de investigaciones a fin de optimizar su aprovechamiento a nivel industrial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las harinas sometidas a ensayo se obtuvieron a partir de *Colocasia esculenta L Schott* y *Canavalia ensiformis* antes y después de ser tratadas térmicamente. La harina de *Colocasia* sin tratamiento térmico, se obtuvo mediante la molturación de los cormos crudos, filtrado y desecación a temperatura ambiente; mientras que la tratada térmicamente fue obtenida a partir de la molienda de láminas de 5mm de espesor colocadas en un horno de calentamiento por convección a 65°C durante 8 horas. La harina cruda de *Canavalia ensiformis* se obtuvo mediante la molienda de los granos enteros y la tratada térmicamente, fue elaborada a partir de la molienda de granos llevados a cocción por 2 horas a 100°C y luego deshidratados a 80°C durante 12 horas. Se procedió luego a la preparación de las muestras para microscopia electrónica de barrido (MEB), colocándolas en un porta-muestra de aluminio con cinta de carbón de doble adhesión, pintura de carbón en los bordes y sometidas a deposición con cromo metálico mediante un evaporador de alto vacio. Las muestras fueron analizadas en un MEB de emisión de campo, marca HITACHI, modelo S-800 FE, operado con un voltaje de aceleración de 10 keV.

Una vez obtenidas las micrografías, se utilizó el programa TPS Dig2 para medir los diámetros de los gránulos [5,6]. Este programa se basa en morfometría geométrica, la cual constituye una herramienta útil para distinguir entre forma y talla [7] además, permite comparar organismos mediante estructuras homólogas, cuantificar la variabilidad de la forma en múltiples escalas espaciales y estudiar las posibles correlaciones entre la variabilidad y otros parámetros morfológicos y/o ambientales [8]. Para la medición de los gránulos, se realizaron cinco mediciones por cada gránulo. Los datos fueron graficados en histogramas de frecuencia, obteniéndose a nivel estadístico: el promedio, rango y la desviación estándar de la población medida. Así mismo en las micrografías, se realizaron observaciones visuales de la forma, superficie y grado de aglomeración de los gránulos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para los gránulos de *Colocasia esculenta* se observaron cuerpos pequeños, poligonales e irregulares, dispuestos de manera no arracimada y de diámetros mucho menores en comparación con los gránulos de almidón de *Canavalia ensiformis*. Esta conformación poliédrica de los gránulos de almidón de *Colocasia* así como su tamaño, influye en las características viscosimétricas de los fluidos obtenidos a partir de estos almidones.

Para el caso de los gránulos de *Canavalia ensiformis* se observaron cuerpos con simetría regular, ovoides dispuestos en conjunto. Estos gránulos al parecer se encuentran dentro de una matriz proteica por los fragmentos de láminas o capas que los rodean, tal como están representados en las micrografías de la Figura 1.

Los gránulos de almidón de *Colocasia esculenta* varían de tamaño entre 1 a 6,6 micrones y están compuestos principalmente por amilosa, son muy pequeños comparados con los hallados en la papa y el maíz) [9] (figura 2).

Esta característica, influye positivamente en la digestibilidad y biodisponibilidad que asciende a 99% [10], la cual es apropiada para la formulación de alimentos destinados a infantes y personas en convalecencia [11]. Del mismo modo, los almidones se pueden hidrolizar a glucosa y utilizar como edulcorantes o como materias primas para la elaboración de películas plásticas [12].

©2012 Universidad Simón Bolívar

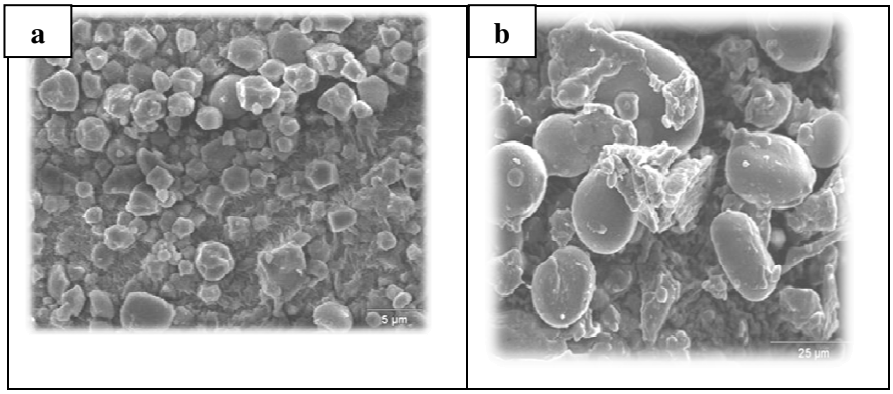


Figura 1. Micrografías obtenidas por MEB de gránulos de almidón sin tratamiento térmico de (a) *Colocasia esculenta L Schott* y (b) *Canavalia ensiformis*.

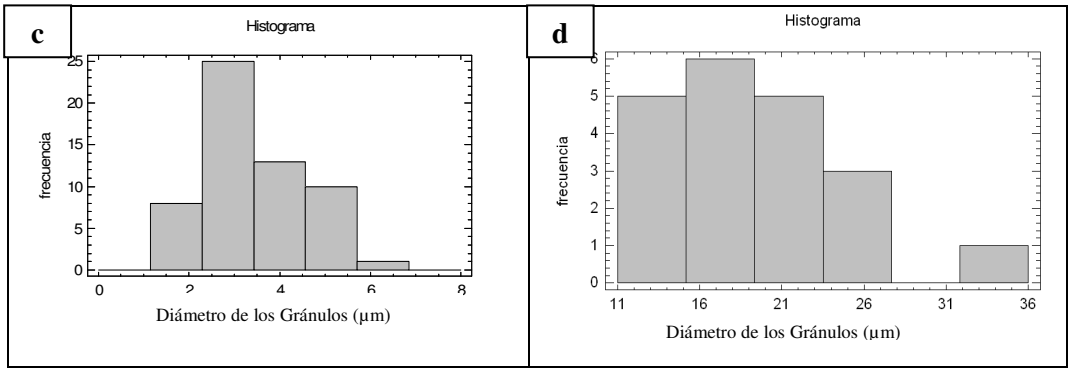


Figura 2. Histogramas de frecuencia para la distribución granular en (µm) de los almidones en las harinas de (c)*Colocasia esculenta L Schott* y (d)*Canavalia ensiformis* sin tratamientos térmicos.

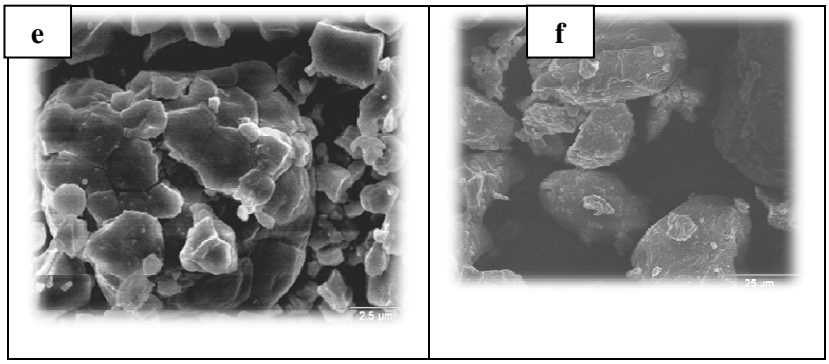


Figura 3. Micrografías obtenidas por MEB de gránulos de almidón de (e) *Colocasia esculenta L Schott* deshidratado en bandejas y de (f) *Canavalia ensiformis* obtenidos por cocción.

Con relación a los gránulos de almidón de *Colocasia* se observa que el proceso de deshidratación en bandeja no modificó el tamaño de estos y en consecuencia no hubo lixiviación de los polímeros de amilosa y amilopectina que se encuentran dentro de los gránulos, (figura 3). Para el caso de los gránulos de *Canavalia ensiformis* si se observa un incremento en los valores de los diámetros, (figura 4).

Los gránulos de almidón se hinchan relativamente cuando se suspenden en agua fría y su diámetro aumenta en un 30 - 40%. Al calentar la suspensión, se produce la gelatinización a partir de la temperatura denominada

©2012 Universidad Simón Bolívar

temperatura de gelatinización la cual es característica para cada tipo de almidón y origina en la estructura una serie de modificaciones irreversibles.

Los histogramas demuestran que los procesos hidrotérmicos modifican el tamaño granular. En consecuencia se produce lixiviación de la amilosa y la amilopectina contenida dentro de los gránulos de *Canavalia ensiformis*. Esta propiedad confiere a los productos farináceos propiedades tales como el incremento en la viscosidad y mayor digestibilidad de los almidones [10].

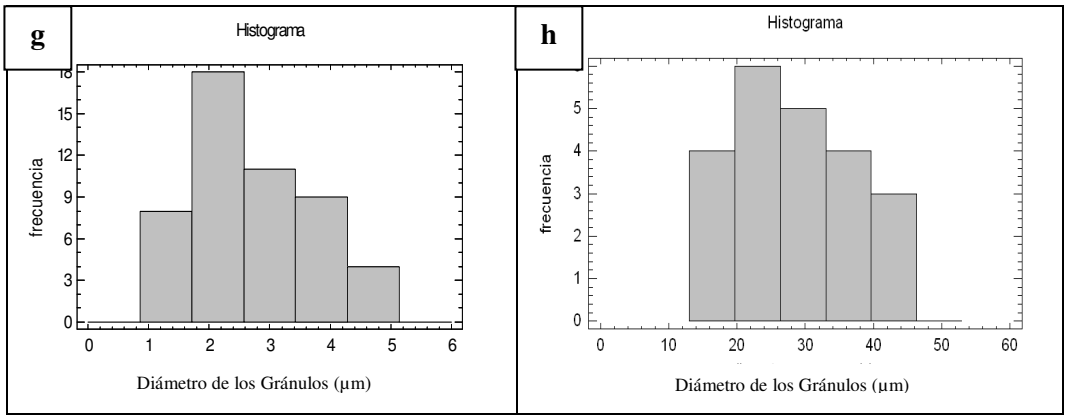


Figura 4. Histogramas de frecuencia para la distribución granular en (µm) de los almidones de (g) *Colocasia esculenta L Schott* deshidratado en bandejas y de (h)*Canavalia ensiformis* obtenidos por cocción.

4. REFERENCIAS

[1]. Jaffé, W. 1971. Las semillas de leguminosas como fuente de proteína. En: Recursos proteínicos en América Latina. INCAP. p. 228.

[2]. Dutra de Oliveira, J.E. 1973. Studies on the nutritive value of beans. En: Nutritionals aspects of common beans and other legumes seeds as animal and human foods. Arch. Latin. Nutr, edición especial.

[3]. Orraca Tetteh, R. 1973. Arch. Latinoam. Nutr. 297-302.

[4]. Garcia, O; Infante, R. y Rivera, C. 2009. Las leguminosas, una fuente importante de fibra alimentaria: Una visión en Venezuela. INHRR. 40 (1): 57-63.

[5]. Rohlf, F. J. 2004. tpsDig, digitize landmarks and outlines, version 2.0. Department of Ecology and Evolution, State University of New York at Stony Brook.

[6]. Rohlf, F.J. 2006. TPS Dig2 versión 2,05. Ecology and Evolution, Suny at Stony Brook.

[7]. Zelditch, M. L., Swiderski, D. L., Sheets, H. D. y Fink,W. D., 2004. Geometric morphometrics for biologists: A primer. Elsevier Acad. Press, New York.

[8]. García, A. Román, V. y González, M. 2010. Revista de Biología Tropical, 58: 801–811.

[9]. Pérez, E. 2001. Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades químicas y funcionales de las harinas de ocumo chino (Colocasia esculenta), batatas (Ipomea batata) y ocumo criollo (Xanthosoma sagittifolium). Universidad Central de Venezuela. Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Caracas -Venezuela.

[10]. Stendal, B.R. 1979. Tropical foods of the pacific region. In: Inglett G.E. and Charalambous G. (Eds) Tropical Foods: Chemistry and Nutrition. Academic Press, New York. (1): 1-5

[11]. Rasper, V. Coursey, D.G. 1996. J. Sci. Food. Agric.18: 240-244.

[12]. Ammar, M.S; Hegazy, A.E. y Bedeir, S.H. 2009. Using of Taro Flour as Partial Substitute of Wheat Flour in Bread Making. World Journal of Dairy and Food Sciences 4 (2): 94-99. IDOSI Publications.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

ESTUDIOS DE ABSORCION DE METALES Y SU RECUPERACIÓN EN HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIACRILAMIDA Y BIOPOLÍMEROS (QUITOSANO Y POLIHIDROXIALCANOATOS)

Blanca Rojas de Gascue[1], Rafael Rodríguez[1], Haidetty Villarroel[1], Luisa Rojas de Astudillo[1], José Luis Prin[1], Daniel Contreras[1], Arnaldo Ramírez [1], Nain González[2] y Jesús Contreras[2]

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai", IIBCA-UDO, Laboratorio de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales. Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

2: Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela

** e-mail: blanca_gascue@yahoo.com*

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en polímeros hidrogeles (HG) de tipo semi-Interpenetrados (semi-IPNs) de poli(acrilamida)/quitosano y poli(acrilamida)/poli(hidroxialcanoatos). Los máximos grados de hidratación alcanzados por los HG semi-IPN poli(acrilamida)/quitosano, en comparación con el hidrogel de poliacrilamida arrojó que la presencia del quitosano (Q) ocluido en la red favoreció su expansión generando grados de hinchamiento más altos. Resultados similares se obtuvieron cuando se sintetizó con el biopolímero PHB, poli(hidroxibutirato) en los hidrogeles poli(acrilamida)/PHB. Sin embargo, cuando se sintetizaron los HG alimentando 10 y 20% de P(HB-*co*-HV), poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) se generaron geles de poli(acrilamida)/P(HB-*co*-HV) con menor grado de hinchamiento. Se compararon sus propiedades de absorción con hidrogeles semi-IPN de poli(acrilamida)/poli(ácido acrílico), PAAm/PAAc y de tipo copolímeros de poli(acrilamida-co-acido acrílico), AAm-co-AAc. Los resultados obtenidos apuntan que, al menos cuando se alimentan bajas proporciones de biopolímero Q o PHB se favorece la expansión de la red en los semi-IPN al adicionar el biopolímero. No obstante, los análisis realizados mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) demostraron que la interacción de estos HG con los iones metálicos fue débil, en comparación a los hidrogeles copolímeros de AAm-co-AAc y los semi-IPN de PAAm/PAAc. Pero se demostró que la recuperación posterior de los elementos en una solución de HNO_3 es efectiva.

Palabras Claves: *Hidrogeles, Quitosano, Biopolimeros, semi-IPN.*

ABSTRACT

In this paper we present the results of semi-interpenetrating (semi-IPNs) hydrogels (HG) of poly (acrylamide)/chitosan and poly(acrylamide)/poly (hydroxyalkanoates). The maximum hydration degree reached by the semi-IPN poly(acrylamide)/chitosan HG as compared with polyacrylamide hydrogel showed that the presence of chitosan (Q) occluded in its network expansion favored greater swelling degrees. Similar results were obtained when the synthesis was made with the biopolymer PHB, poly (hydroxybutyrate) in poly(acrylamide)/PHB hydrogels. However, when in the HG synthesis were feed 10 and 20% of P(HB-co-HV), poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate), were generated gels of poly (acrylamide)/P (HB-co-HV) with minor swelling degree. We compared their absorptive properties with semi-IPN poly(acrylamide)/poly (acrylic acid), PAAm/PAAc and poly (acrylamide-co-acrylic acid) AAm-co-Aac hydrogels. The results suggest that, at least when low proportions of biopolymer Q or PHB was feed, increases the expansion of the network in the semi-IPN by adding the biopolymer. However, analyzes performed by optical emission spectrometry and inductively coupled plasma (ICP-OES) demonstrated that the interaction of these HG with metal ions was weak as compared to copolymers of hydrogels AAm-co-AAc and the semi-IPN PAAm/PAAc. But it was shown that subsequent recovery of the elements in a solution of HNO_3 is effective.

Keywords: *Hydrogels, Chitosan, Biopolymers, Semi-IPNs*

1. INTRODUCCIÓN

Las redes de polímeros interpenetradas (IPN) son una combinación de dos o más redes poliméricas que son sintetizadas simultáneamente. Mientras que en los hidrogeles semi-IPN lo que se tiene es una mezcla de dos polímeros, donde sólo uno esta reticulado [1,2]. Se ha reportado que no hay enlaces covalentes entre los dos componentes del semi-IPN, aunque el polímero lineal ocluido físicamente en la red se espera que mejore las

©2012 Universidad Simón Bolívar

pobres propiedades mecánicas que tienen, en general, los hidrogeles (HG) al hidratarse. En trabajos previos reportados por nuestro grupo[3], se sintetizaron HG semi-IPN de poli(acrilamida)/poli(ácido acrílico), PAAm/PAAc y, los mismos fueron comparados con los HG de tipo copolímeros de poli(acrilamida-co-acido acrílico), AAm-co-AAc, encontrándose el efecto producido por las largas cadenas con grupos hidrófilos, provenientes del poli(ácido acrílico) en el IPN ya que el grado de hinchamiento del semi-IPN estuvo por encima de la del copolímero. Por otra parte, se ha reportado por varios autores que los hidrogeles con grupos ácidos (acrílico, itacónico, maleico, aspartico) [2-5], son eficientes interaccionando con los elementos (Cu, Mg, Na, Ni entre otros) comprobando su efecto descontaminante incluso en aguas residuales de una empresa automotriz [3] o en soluciones de acetato de uranilo [2]. En este sentido, este trabajo explora la capacidad de absorción y de interaccionar con iones metálicos de hidrogeles semi-IPN potencialmente biodegradable, para ello se partió de poliacrilamida y diferentes biopolímeros lineales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los hidrogeles semi-IPN se realizó de igual manera a la síntesis de los copolímeros [3], sin embargo, el biopolímero se disolvió en ácido acético glacial, para ello se colocó en un baño entre 80 y 100ºC (dependiendo de cual fuera el biopolímero). Posteriormente, se mezcló en un tubo de ensayo con la acrilamida (AAm) y el agente entrecruzante, agitando hasta que la mezcla fuese homogénea Posteriormente, se colocó la mezcla a 60ºC con la adición del iniciador previamente disuelto en 1 ml de agua. El tiempo de síntesis fue de 3 horas. Al iniciarse la reacción, el tubo se purgó con nitrógeno para mantener una atmosfera inerte por un espacio de 20 minutos, al cabo de este tiempo el tubo se selló.

Para la determinación del grado de hinchamiento de los hidrogeles en agua desionizada, la pastilla de xerogel se llevó a una masa de 0,1 g y se sumergió en agua desionizada Luego, a intervalos de tiempos constantes se extraía la pastilla, se secaba cuidosamente con un papel de filtro y se pesaba, posteriormente se colocaba nuevamente en la solución. Este procedimiento se realizó cada 10 minutos durante la primera hora, luego cada 30 minutos hasta las 180 minutos, posteriormente cada hora hasta los 480 minutos y finalmente cada 24 horas. A los 7 días se registró la masa final (hidratación máxima en el equilibrio) [6].

Como biopolímero fue usado Quitosano (Q), obtenido a partir de conchas de cangrejo (85% desacetilado con viscosidad Brookfield en solución al 1% de ácido acético superior a 200 cps). También se sintetizaron HG Semi-IPN a partir de los poli(hidroxialcanoatos) suministrados por la empresa Copersucar: Poli(hidroxibutirato) PHB y Poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato), P(HB-*co*-HV).

Para la determinación de la absorción de iones metálicos, las pastillas de xerogel se sumergieron en soluciones de diferentes sales metálicas (sulfato de Cu^{2+}, Ni^{2+} y Mg^{2+}) en agitación continua durante 24 h, realizando extracciones continuas de alícuotas de 5 ml para monitorear el pH de la solución. Una vez cumplidas las 24 h, se extrajeron las pastillas cuidadosamente para posteriormente caracterizarlas y las soluciones tanto finales como iníciales fueron analizadas en un espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), Perkin Elmer, modelo Optima 5300DV. Los parámetros de medida utilizados fueron los siguientes: flujo de gas en plasma de 15 $l \cdot min^{-1}$, en auxiliar de 0,2 $l \cdot min^{-1}$, en nebulizador de 0,80 $l \cdot min^{-1}$ a radiofrecuencia (RF Power) de 1300 W.
Se realizó el proceso de recuperación o desorción de los iones absorbidos por las pastillas. Para ello el hidrogel se extrajo de la solución (de Ni^{2+} y Cu^{2+}) y se sumergió en una solución de ácido nítrico 0,1 $mol \cdot l^{-1}$ donde había permanecido por 24 h [4]. Posteriormente, se extrajo el hidrogel y la solución ácida resultante (con los iones extraídos del hidrogel) fue analizada en el ICP-OES.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El grupo de los HG semi-IPN obtenidos a partir de AAm y PHB, aún siendo este último un biopoliester, arrojaron resultados de absorción de agua que reflejaron que el hidrogel poli(AAm)/PHB 70/30 era capaz de retener mayor cantidad de agua en el hidrogel (2,65 g) que el hidrogel de poliacrilamida (que solo absorbió 0,97 g). Los resultados obtenidos indicaron que a medida que se aumentó la proporción de alimentación del biopoliester en el hidrogel, este se incorporó a la red de poli (AAm) de una forma efectiva generando una

©2012 Universidad Simón Bolívar

mayor capacidad de absorción de agua, facilitada posiblemente más bien por efectos estéricos que expanden la red.

En la Figura 1 se puede apreciar la máxima capacidad de los hidrogeles, a través de las masas alcanzadas en agua a los 5760 minutos ($masa_{5760}$), a partir de una masa seca de 0,1 g en todos los casos. No obstante, también se puede apreciar que los hidrogeles de poli (AAm)/PAAc absorbieron mayor cantidad de agua con respecto a los hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/PHB sintetizados con la misma proporción de AAm . Estos resultados indican que el polímero PAAc en el hidrogel semi-IPN de AAm/PAAc además de la influencia estérica genera una mayor cantidad de puentes de hidrogeno con el agua que el hidrogel semi-IPN AAm/PHB.

Por el contrario, cuando se sintetizaron los HG alimentando 10 y 20% de P(HB-*co*-HV), se generaron geles de poli(Aam)/P(HB-*co*-HV) con menor grado de hinchamiento que los de poli (AAm). Estas diferencias se están analizando actualmente variando otros parámetros de la síntesis, como el solvente y el pH [7].

Resultados similares al PHB se obtuvieron con los HG de poli(AAm)/quitosano, que en comparación con el hidrogel de poli (AAm) resultó que la presencia del quitosano (Q) ocluido en la red favoreció su expansión generando grados de hinchamiento más altos (25% mayor con solo 10% de Q y un incremento superior al 50% con una alimentación del 20% de Q) [8].

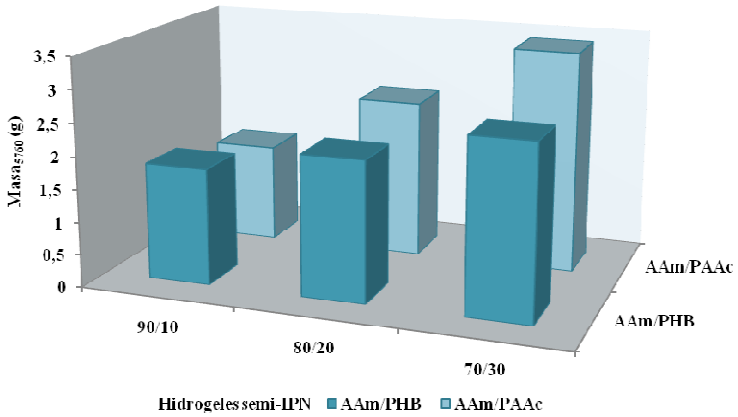


Figura 1. Masa hidratada los 5760 min alcanzada para los hidrogeles semi-IPN de poli(AAm)/PAAc y poli(AAm)/PHB sintetizados en diferentes proporciones.

Los niveles de absorción de los diferentes iones metálicos por parte del hidrogel de poliAAm sintetizado con 10% m/m de Q, fueron similares a los del hidrogel de poli (AAm). Cuando la proporción de Q fue incrementada en la alimentación a 20%, se obtuvieron reducciones en la concentración inicial de cada metal, aunque las mismas fueron muy pequeñas (aprox. 3 $mg.l^{-1}$). Estos resultados reflejan que en los hidrogeles semi-IPN poli(AAm)/Q, los electrones desapareados del Q en el hidrogel solo establecen débiles y pocas interacciones con los iones metálicos del medio [9].

Por su parte, se pudo apreciar que la absorción de los hidrogeles IPN obtenidos a partir de poli (AAm)/PHB arrojó absorciones bajas con respecto a los IPN de poli (AAm)/PAAc. En la Tabla 1 se pueden apreciar la absorción con respecto a Cu^{2+} (9,02 mg•l-1) que fue la más alta y la del Ni^{2+} , que fue solo de 3,02 mg•l-1. La baja capacidad del grupo ester del PHB para ionizarse a temperatura ambiente a un pH relativamente neutro (6±0,1), dificultó su capacidad de interaccionar con los iones evaluados.

Los resultados de la tabla 1 confirman que los grupos ionizables sobre los polímeros, como los grupos carboxílicos que provienen del AAc, son los que pueden incrementar la interacción electroestática entre los iones de metal catiónico y los grupos aniónicos del ácido en los hidrogeles [10,11].

En la figura 2 se presenta la recuperación de los iones de Cu^{2+} por parte del HNO_3 a partir del hidrogel de poli(AAm-co-AAc). Varios investigadores como Katime y Rodríguez [4], han utilizado este método de desorción para confirmar la efectividad de la absorción por parte de los hidrogeles y han reportado que los

hidrogeles después de haber estado en contacto en una solución ácida pueden seguir siendo reutilizados en la recuperación de metales.

Tabla 1. Concentraciones de los metales Cu^{2+} y Ni^{2+} medidas en la solución de HNO_3 después de haber estado en contacto con los diferentes hidrogeles cargados.

Hidrogeles	Cu^{2+} ($mg \cdot l^{-1}$)	Ni^{2+}($mg \cdot l^{-1}$)
Poli(AAm)/PHB 70/30	9,02	3,02
Poli(AAm)/PAAc 60/40	16,59	9,21
Poli(AAm)/AAc 60/40	51,85	34,32



Figura 2. Desorción del hidrogel de poli (AAm-co-AAc), 60/40 después de haber estado sumergido en la sal de Cu^{2+}, en una solución de HNO_3 [11].

4. REFERENCIAS

[1]. Frisch KC, Klempner D, Frisch HL. Polym. Eng. Sci.1985; 25 (8): 488-493

[2]. Akkas P, Güven O. J Appl Polym Sci. 2000; 78: 284–289

[3]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2010; 30 (1): 28-39

[4]. Katime, I., Rodríguez, E. J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., 2001. A38 (5&6): 543-558.

[5]. Zhao Y, Kang J, Tan T. Polymer. 2006; 47: 7702-7710.

[6]. Rojas de Gascue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, y Katime I. Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia. 2007; 30 (1): 74-84.

[7]. González N, Contreras J, López - Carrasquero F, El-Halah A, Torres C, Prin JL, Benítez JL, Rojas de Gáscue B. resultados no publicados.

[8]. Rojas de Gáscue B, Rodríguez R, Prin JL, Ramírez A, Astudillo H, Contreras D, Rojas L, Figueroa Y, Ramírez M, Katime I. Rev. Iberoam. Polim. 2011; 12(6): 342-351

[9]. Rodríguez R. 2010. "Estudio de Polímeros Hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida, quitosano y diferentes ácidos" Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

[10]. Villarroel H, Prin JL, Ramírez M, Bolívar G, Rojas de Astudillo L, Katime I, Laredo E, Rojas de Gáscue B. Rev. Iberoam. Polím.2010; 11(7): 625-631

[11]. Villarroel H. 2009. "Estudio de los Polímeros Hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida con el Biopolímero poli(3-hidroxibutirato) y el ácido acrílico". Tesis de grado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

EL SECADO DE PUNTO CRÍTICO (SPC) COMO TÉCNICA APLICADA EN LA PREPARACIÓN DE GELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ACRÍLICO) POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

José Luis Prin [1], Neudys González [1], Haidetty Villarroel [1], Marvelis Ramírez [2] y Blanca Rojas de Gáscue [1]*

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai", IIBCAUDO, Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

2: Universidad de los Andes. Departamento de Química, Grupo de Polímeros, Estado Mérida, Venezuela.

**e-mail: joseluis_prin@hotmail.com y blanca_gascue@yahoo.com*

RESUMEN

En este trabajo se presentan los parámetros de la técnica del secado de punto crítico (SPC) como herramienta de la microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar la morfología en hidrogeles. El tratamiento de los hidrogeles en el SPC los transforma en aerogeles, redes tridimensionales en estado seco, los cuales mantienen el tamaño de los poros que tenían cuando estaban hidratados. Las morfologías analizadas de los hidrogeles, reveló que la técnica empleada fue adecuada, ya que permitió establecer diferencias significativas producidas por efecto de la síntesis en el tamaño de poros, tal como lo reflejan los histogramas obtenidos a partir de las micrografías MEB.

Palabras Claves: *Hidrogeles, secado de punto crítico, microscopía electrónica de barrido, morfología.*

ABSTRACT

In this paper, the technical parameters of the critical point drying (CPD) as a tool for scanning electron microscopy (SEM) to observe the hydrogel morphology is presented. The hydrogel processing in the SPC transforms into aerogels, three dimensional networks in the dry state, which maintain the pore size than when they were hydrated. The morphologies of the gels analyzed, revealed that the technique used for the hydrogels was appropriate to establish significant differences effect produced by the synthesis in the pore size, as reflected in the histograms obtained from SEM micrographs.

Keywords: *Hydrogels, critical point drying (CPD), scanning electron microscopy.*

1. INTRODUCCIÓN

La microscopía electrónica de barrido (MEB) permite el estudio morfológico externo de todo tipo de muestras. No obstante, cada muestra requiere el desarrollo de una metodología o protocolo apropiado. El objetivo de este trabajo es presentar los parámetros instrumentales de la técnica del secado de punto crítico (SPC) como herramienta de la MEB para observar la morfología en geles.

La apariencia externa que tiene un gel depende de su proporción líquido / sólido. Los hidrogeles, por ser polímeros entrecruzados mantienen su aspecto de sólidos elásticos al estar solvatados; sin embargo, la forma no hidratada suele ser vítrea y dura (xerogel). La consistencia suave y elástica en el estado hidratado está determinada por la baja densidad de entrecruzamiento del polímero y por los monómeros hidrófilos de partida[1].

El secador de punto crítico (SPC) es utilizado generalmente en la preparación de muestras biológicas (órganos, tumores) a ser analizadas en el MEB. Su principio se basa en que una muestra orgánica hidratada (polímeros hidrogeles, almidón) o biológica (células, tejidos, sangre, parásitos, espermatozoides, entre otros) es previamente tratada con diferentes solventes y posteriormente el fluido es desplazado con el fin de mantener la microestructura inicial del estado hidratado [2]. Es importante destacar que las muestras que quieran ser investigadas mediante microscopía electrónica de barrido deben ser secadas antes de ser introducidas en el microscopio, de otro modo la baja presión en el microscopio electrónico causará que el agua (y otros líquidos volátiles) se evapore saliendo violentamente del espécimen, alterando la estructura del mismo. Muestras con una rigidez inherente como metales, rocas, huesos, etc. se pueden secar al aire o en un desecador de vacío sin que su estructura sufra alteración alguna [3]. Sin embargo, las estructuras blandas con un alto contenido en agua se deformarán si se dejan secar al aire ya que las fuerzas de tensión superficial asociadas a la salida del agua causarán daños estructurales.

©2012 Universidad Simón Bolívar

Para evitar los efectos dañinos que las fuerzas anteriormente mencionadas tienen en la estructura de los especimenes secados al aire, durante el proceso de secado debe pasarse el límite entre la fase "líquido-gas". Entre los métodos que existen para conseguirlo se encuentra el método del punto crítico en el cual el líquido pasa directamente a la fase gas. De este modo, las fuerzas de deformación se evitan debido a que el proceso de secado tiene lugar por encima del punto crítico del líquido, donde el límite entre la fase líquida y la fase gas no existe. El punto crítico es aquel estado particular de un gas en el cual todavía puede sufrir licuefacción. Este estado viene determinado por la presión crítica y la temperatura crítica, por encima de este punto el gas no puede experimentar licuefacción debido a que el límite entre la fase gaseosa y la fase líquida ha desparecido: en este punto el estado líquido y el estado gas son igualmente densos. En el punto crítico el líquido pasa a la fase gas sin pasar por el límite de fases "líquido-gas", y la muestra se seca sin los efectos dañinos del secado en aire. Según los valores de presión y temperatura crítica del agua (228.5 bar y 374 ºC), si una muestra contiene agua no puede ser secado mediante el método del punto crítico ya que los valores tan altos de presión y temperatura podrían destruirlo. Así, la muestra debe ser transferida a un agente apropiado, llamado fluido transicional, tal como es el dióxido de carbono cuyos valores de punto crítico son considerablemente más ventajosos (73.8 bar y 31 ºC) [4]. En el caso de los hidrogeles, es de especial interés investigar su estructura en el estado hinchado, una vez alcanzado el equilibrio. Si se deja secar al aire, el tamaño de los poros se reduce debido a la expulsión del agua, por lo que es importante emplear el método antes descrito.

Es importante destacar que el aporte de este trabajo se basa en que los hidrogeles fueron tratados como una muestra biológica, considerando sus propiedades físicas semejantes a las de los tejidos vivos (contenido en agua relativamente alto, consistencia blanda y elástica y baja tensión superficial). Por otro lado, se puede mencionar que en trabajos previamente reportados sobre la morfología de los hidrogeles, las micrografías presentadas reflejan que ocurre el cierre de los poros cuando previamente se prepara el gel para ser observado por MEB en forma seca (xerogel) [5], o se deforma cuando es fracturado criogénicamente [6] impidiendo, en tales casos,(meter coma) poder distinguir la estructura porosa característica de los hidrogeles y poder reportar las dimensiones reales de los poros que posee este material al alcanzar el equilibrio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los hidrogeles

Los geles se prepararon en forma de poliacrilamida (PAAm) y de copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido acrílico), a partir de una alimentación AAm/AAc, 90/10. Para todos los hidrogeles se utilizó como agente entrecruzante N,N´-metilenbisacrilamida (NNMBA) y persulfato de amonio como iniciador. Los hidrogeles obtenidos se colocaron en agua desionizada, donde se realizaron lavados continuos (cada 24 h) hasta ajustar el pH de agua aproximadamente a 7 y por último, se secaron a temperatura ambiente y se almacenaron protegidos de la luz y el aire [7].

2.2 Análisis de los hidrogeles en el MEB y tratados previamente por SPC

Los geles fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido y preparados en un secador de punto crítico (SPC). En el SPC se incrementa la temperatura hasta que en la muestra se alcance una temperatura y presión critica, en la cual la densidad de la fase liquida sea iguala al de la fase gaseosa y la diferencia entre una fase a la otra desaparece, por lo cual la tensión superficial es cero y la ultraestructura se mantiene en el estado seco. Este es el punto crítico o estado supercrítico de la materia, en que la densidad del fluido es igual en cualquier punto del volumen que ocupa dentro de la muestra. Una vez culminado este proceso la muestra se prepara para que sea conductora y su topografía puede ser analizada en el microscopio electrónico [3,4].

De manera que para su análisis en el MEB primero una porción de la pastilla se dejó hinchar hasta el equilibrio fisicoquímico en agua desionizada. Luego se les realizó una deshidratación paulatina en soluciones de etanol/agua 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% y 70% por 25 min. en cada solución. Posteriormente se colocó en el porta muestra y se llevó al SPC, marca Hitachi modelo HCP−2, donde se hicieron lavados sucesivos con CO_2 con la finalidad de deshidratar la muestra sin modificar su estructura. Seguidamente se colocaron en un taco de aluminio con cinta conductora de doble adhesión y evaporación de cromo en un evaporador de alto vacío, marca Hitachi modelo HUS−5GB. Para poder obtener las micrografías se analizaron los geles

secos en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo analítico, modelo S−800 FE marca Hitachi operado a 10 KeV. Posteriormente se comprobó que al menos en los geles de PAAm, podía obviarse el paso de la deshidratación en soluciones de etanol/agua, y se mantenía la misma estructura porosa, gracias al uso del SPC. No obstante, esto debe optimizarse en función de la composición del gel, ya que en hidrogeles con almidón la deshidratación paulatina ha sido requerida [8].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las morfologías analizadas de los hidrogeles revelaron que la técnica empleada fue adecuada, ya que permitió establecer diferencias significativas producidas por efecto de la síntesis en el tamaño de poros, tal como lo reflejan los histogramas obtenidos a partir de las micrografías (Figura 1).

En la figura 2 se muestran las micrografías obtenidas para los hidrogeles sintetizados a partir de poliacrilamida y poli (acrilamida-co-ácido acrílico). Es de resaltar que en este último se midieron poros que iban desde 14 micras a 121 μm, aunque la mayor población de poros está entre 40 y 60 μm, mientras que en el hidrogel de poliacrilamida el tamaño de los poros no llegaba a 2 μm, como se puede apreciar en su micrografía.

El tratamiento con el SPC, convierte los hidrogeles en "aerogeles" tal como han sido denominados recientemente [9,10]. De igual forma, se pudo apreciar la estructura tridimensional en forma de malla en ambos tipos de polímeros, característica de estos geles. Pero la presencia de poros interconectados se destacó especialmente en las micrografías del copolímero, característica que le confiere al material la propiedad de capilaridad que le permite recibir una mayor cantidad de líquido.

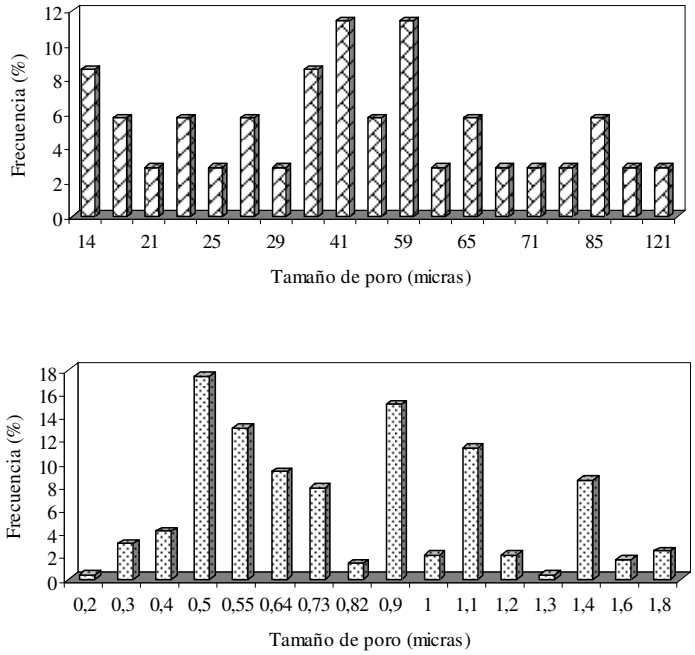


Figura 1. Histogramas de tamaños de poro en los hidrogeles de: poli(AAm-coAAc) (superior) y poliAAm (inferior).

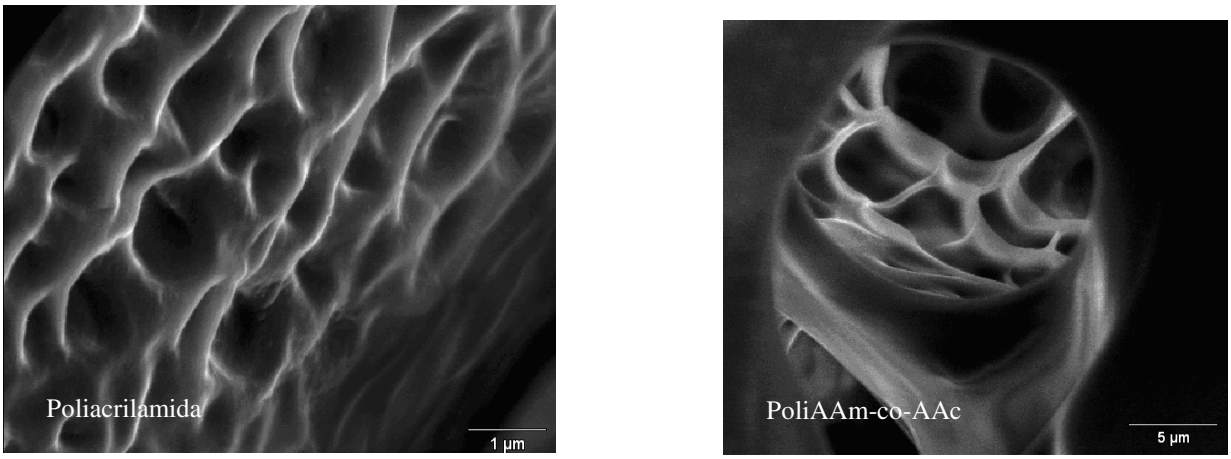


Figura 2. Micrografías MEB de los hidrogeles de poliAAm (izquierda) y poli(AAm-coAAc) (derecha)

Los resultados obtenidos han reflejado la efectividad del SPC para la preparación de los geles previamente hidratados, no obstante hay que resaltar que el tratamiento de liofilizado previo de los geles también ha demostrado ser un tratamiento adecuado para mantener la malla del gel sin deformarse ni colapsar [11-13].

4. REFERENCIAS

[1]. Katime I, Katime O, Katime D. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao España, 2004.

[2]. Cortés R, Licea S. Rev. Lat. Amer. Microbiol. 1999; 41 (3): 157-166

[3]. Ojeda Sahagún J.L. "Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido en Biología". Servicio de Publicaciones de la Universidad de Cantabria, Santander España, 1997

[4]. http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/sem.html

[5]. Zhao Y, Kang J, Tan T. Polymer. 2006; 47: 7702-7710

[6]. Serrano Aroca A, Campillo Fernández AJ, Gómez Ribelles JL, Monleón Pradas, Gallego Ferrer G, Pissis P. Polymer. 2004; 45: 8949-8955.

[7]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2010; 30 (1): 28-39.

[8]. González N, Prin JL, Benítez JL, Ramírez A, García A, Ramírez M, Sabino M, Rojas de Gáscue B. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; 32 (1): 136-144.

[9]. Quignard F, Valentin R, Di Renzo F. New J. Chem. 2008; 32: 1300–1310

[10]. Jagur-Grodzinski J. Polym. Adv. Technol. 2010; 21: 27–47

[11]. Barbucci R, Magnani A, Leone G. Polymer. 2002; 43: 3541- 3548

[12]. Bolívar G, Mas M, Ramírez M, Tortolero M, Cañizales E. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; 31 (2): 150-160.

[13]. Urbina de Navarro C, Bolívar G, Ramírez M, Prin JL, Rodríguez R, Rojas de Gáscue B. Resultados no publicados.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

ANÁLISIS TRIBOLÓGICO DE NANOCOMPUESTOS DE $AL_2O_3/TIO_2/ZRO_2$ COMO UNA ALTERNATIVA PARA CABEZAS DE FÉMUR EN IMPLANTES DE CADERA

S. Visbal[1], S.W. Lee[1a], C. Morillo[2b], D.G. Carrillo[1c], J. De Abreu[2d] y J. Lira-Olivares[2e]

1: Department of Materials Engineering, Sun Moon University, Asan, Korea.
2: Surface Engineering Center, Simón Bolívar University, Caracas, Venezuela.

e-mail: [a]swlee@sunmoon.ac.kr, [b]cgmorillo@hotmail.com, [c]daniel_carrillo_salazar@yahoo.com, [d]jessicadeabreu@hotmail.com, [e]jlira_olivares@hotmail.com

RESUMEN

Se estudió la microestructura y el comportamiento tribológico de nanocompuestos de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ para ser usados como parejas tribológicas en la cabeza de fémur, en reemplazo de articulaciones de cadera. Se añadieron partículas de tamaño nanométrico de TiO_2 y ZrO_2 para incrementar la resistencia a la fractura de la alúmina y mejorar las propiedades tribológicas. Los especímenes contenían 10% mol de TiO_2, diferentes porcentajes de ZrO_2 (0; 2,5; 5; 7,5; 15 and 20 mol %) y el resto de alúmina. Los discos fueron prensados en caliente a 1500 °C y 25 MPa, en una atmósfera de Argón por 1 h. Dado que la muestra que contenía 7.5 %mol de ZrO_2 mostró el menor volumen de desgaste, fue prensada en caliente de nuevo a 1400, 1300 y 1200 °C para evaluar la condición de mejor temperatura para la sinterización. Para una composición de 7,5% mol de ZrO_2 se alcanzó el menor coeficiente de fricción (0.1-0.3) y menor volumen de desgaste (0.0046 mm^3). No se encontró una relación directa entre propiedades mecánicas y tribológicas. Sin embargo, esos nanocompuestos pueden ser considerados como candidatos para el remplazo de una nueva generación de articulaciones de cadera.

Palabras Claves: *desgaste, fricción, titanio, alúmina, circonia y articulación de cadera.*

ABSTRACT

This work studied the microstructure and tribological behavior of $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ nanocomposites to be used in hip joint replacements. To increase the fracture toughness of alumina and enhance the tribological properties, nanometer sized particles of TiO_2 and ZrO_2 were added. The specimens contained 10 mol% of TiO_2, different percentages of ZrO_2 (0, 2.5, 5, 7.5, 15 and 20 mol %), and alumina as a remainder. Disks were hot pressed at 1500 ºC and 25 MPa, in an Argon atmosphere for 1 hour. Given the fact that the sample containing 7.5 mol% of ZrO_2 showed the lowest wear volume, it was hot pressed again at 1500, 1400, 1300 and 1200 ºC to assess the best temperature condition for sintering. For a composition of 7.5 mol% of ZrO_2 the lowest coefficient of friction (0.1-0.3) and the lowest wear volume (0.0046 m3) were achieved. A direct relation between mechanical and tribological properties was not found. However, these nanocomposites may be considered as a candidate for a new generation of hip joint replacement material.

Keywords: *wear, friction, titania, alumina, zirconia, hip replacement.*

1. INTRODUCCIÓN

El principal problema de la alúmina es su relativamente baja resistencia a la fractura, lo que la hace propensa a una falla catastrófica [1]. La resistencia a la fractura y a la flexión de una matriz cerámica pueden ser mejoradas por la dispersión de una segunda fase cerámica de tamaño nanométrico, de mayor resistencia mecánica [2]. En trabajos anteriores, los bajos niveles de desgaste se han encontrado cuando se añaden partículas de tamaño nanométrico de 10% mol de TiO_2 [3] y 10% mol de TiO_2/(0-5)% mol de SiC [4] a una matriz de alúmina. Desde 1997 el grupo Niihara ha estudiado las propiedades mecánicas de nanocompuestos de Al_2O_3 con la adición de 12% mol Ce-TZP [5], Ce-TZP [6] y TiO_2 (0-2) %mol, y se ha encontrado una alta resistencia mecánica. Por esto, el propósito de este trabajo es fabricar nanocompuestos de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ con altos valores de resistencia al desgaste, dureza, resistencia a la fractura y bajo coeficiente de fricción.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se usaron productos en polvo de alta pureza como α-Al_2O_3 (AKP-50, 100-300 nm, Sumitomo Chemical Co., LTD, Japón), TiO_2 (Aeroxide, P25, 21nm, Japón) y ZrO_2 (TZ-8YS, 100 nm Tosoh, Japón). La molienda húmeda de estos polvos se hizo en un recipiente de polietileno con bolas de alúmina y 300 ml de etanol durante 24 h. Los polvos de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ contenían cantidades variables de ZrO_2, 10% mol de TiO_2 y remanente de

©2012 Universidad Simón Bolívar

Al_2O_3 como se ve en la Tabla 1.

La mezcla de polvo se molió nuevamente pero en seco durante 12 h, en un frasco de polietileno, usando bolas de alúmina. La mezcla de polvos se compactó en un manguito de grafito revestido con BN. El prensado en caliente se llevó a cabo a 1500ºC y 25 MPa, en una atmósfera de gas Ar durante 1 h. Las densidades se calcularon por el método de Arquímedes en un medio de tolueno. Las fases cristalinas de los compuestos fueron estudiadas por análisis de DRX con CuKα. La microestructura se observó mediante SEM después del grabado térmico. Las muestras fueron cortadas y pulidas. La dureza Vickers se midió con una carga de 98 N por 15 segundos y se calculó la resistencia a la fractura.

Se llevaron a cabo pruebas tribológicas en un tribómetro pin-sobre-disco en aire usando bolas de nitruro de silicio (NBD200). Se empleó un perfilómetro (Rank Taylor Hobson Compañía, Londres, Reino Unido) para leer y llevar un seguimiento de la profundidad de desgaste y un planímetro para medir el área desgastada. Con estos datos se calculó el volumen desgastado. Se observó mediante SEM (JSM -6400, JEOL, Japón) la superficie de desgaste. La muestra que mostró el menor volumen de desgaste se sinterizó de nuevo a 1200, 1300 y 1400 ºC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La Tabla 1 muestra las propiedades mecánicas, la densidad relativa y el tamaño de grano de las muestras con variación en el contenido de circonia, la temperatura de sinterización y el tiempo de sinterización. La Al_2O_3 y el Ti_2O_3 fueron las principales cerámicas presentes en la muestra sin contenido de ZrO_2. En la muestra con 7,5% mol de ZrO_2 las fases presentes fueron α-Al_2O_3, Ti_2O_3 y $Zr_5Ti_7O_{24}$.

Como puede verse en la Tabla 1, la muestra ATZ75 alcanzó la granulometría fina deseable y en todas las muestras se lograron densificación completa. Esto es importante para manejar los polvos verdes de forma tal que no se muestren aglomerados, como se observó aquí. El aglomerado libre de polvos produjo microestructuras densificadas [7]. Estas características también están relacionadas con el proceso de sinterización y la composición, el prensado en caliente promueve una estructura completamente densa [8] mientras que la adición de TiO_2 y ZrO_2 parece promover la microestructura de grano fino.

La dureza Vickers obtenida fue alta debido a la densidad relativamente alta, al grano fino y a la microestructura libre de poros. No hubo un aumento significativo de la resistencia a la fractura; Nawa *et al.* [5] encontraron que cuando se añadía 1% mol de TiO_2 a un nanocompuesto de 12Ce-TZP/30 vol% Al_2O_3, la resistencia mecánica y la tenacidad a la fractura disminuía. Esto ocurre porque el TiO_2 retiene la transformación tetragonal-monoclínica; aquí el ión Ti se disolvió probablemente en la red de ZrO_2 que sostiene la transformación, por lo tanto la fase tetragonal no se mantuvo y las mejoras en la resistencia a la fractura no se lograron [5].

Tabla 1. Nomenclatura y propiedades mecánicas de las diferentes muestras en función del contenido ZrO_2 y las condiciones de sinterización. En todas las muestras el contenido remanente de Al_2O_3 y TiO_2 fue constante a 10%.

Muestra	*ZrO_2 (mol %)*	*Temperatura de Sinterización (s)*	*Tiempo de Sinterización (s)*	*Dureza Vickers (GPa)*	*Resistencia a la Fractura (MPa.m$^{1/2}$)*	*Densidad Relativa*	*Tamaño de Grano (μm)*
AT	0	1500	3600	16.46	3.66	97.98	1.80
ATZ25	2.5	1500	3600	17.06	2.86	98.48	0.86
ATZ50	7.5	1500	3600	18.30	3.03	98.59	1.06
ATZ75	5.0	1500	3600	18.04	3.01	99.87	0.78
ATZ150	15.0	1500	3600	18.67	3.31	99.89	2.49
ATZ200	20.0	1500	3600	20.08	3.20	99.96	1.48
ATZ7514	7.5	1400	3600	21.62	2.55	96.54	3.18
ATZ7513	7.5	1300	3600	21.90	3.40	96.77	3.26
ATZ7512	7.5	1200	3600	7.84	2.04	97.53	1.45

Es bien conocido que la adición de partículas cerámicas de tamaño nanométrico a una matriz cerámica mejora sus propiedades mecánicas [2]. Kim *et al.* [9, 10] encontraron que estos materiales tienen mejores propiedades tribológicas, es decir, alta resistencia al desgaste y baja fricción cuando las propiedades mecánicas se mejoran con la adición de dopantes. En este trabajo, la variación de volumen de desgaste con el contenido de circonia se

©2012 Universidad Simón Bolívar

muestra en la figura 1, el valor más bajo de volumen de desgaste (0,0046 mm^3) correspondió a la muestra ATZ75, y no se observó una relación evidente con la alta dureza Vickers (18,04 GPa) y la baja resistencia a la fractura (3,01 $MPa.m^{1/2}$). En conclusión las menores tasas de desgaste se encontraron en las muestras con bajas propiedades mecánicas. Como en el trabajo de Rodríguez *et al.* [11], donde no se encontró la relación entre las propiedades mecánicas y tribológicas de los nanocompuestos de Al_2O_3/SiC.

En la figura 2 se reporta la variación de los coeficientes de fricción para los nanocompuestos de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ con el tiempo de deslizamiento para las diferentes composiciones de circonia, para la mayoría de las muestras los valores oscilaron entre 0,3 y 0,5. En el caso de la muestra AZT75 sin embargo, el coeficiente de fricción disminuye hasta 0,1. Es bien sabido que el coeficiente de fricción y la dureza de los materiales están relacionados en proporción inversa de acuerdo con la ley de Archard [12]. A pesar de este hecho, en nuestro estudio la muestra más tenaz y dura fue la ATZ7530 (ver tabla 1); además, la muestra ATZ75 fue la de menor tenacidad, lo cual condujo a la conclusión de que las buenas propiedades tribológicas encontradas aquí están probablemente relacionadas con la microestructura de grano fino (0,78 μm de ATZ75) en vez de con las propiedades mecánicas [13].

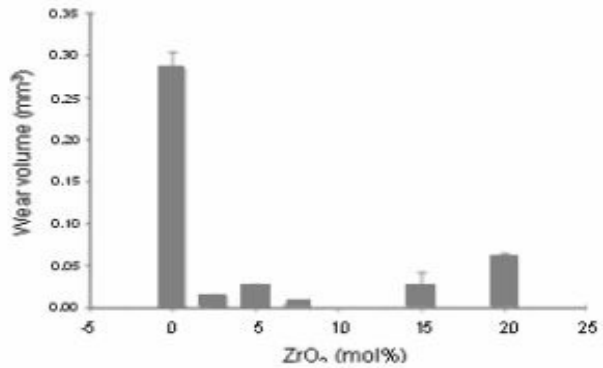


Figura 1. Volumen de desgaste del nanocompuesto de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ para diferentes contenidos de circonia.

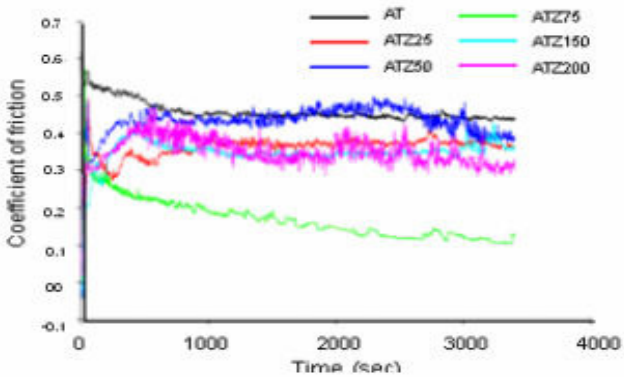


Figura 2. Variación del coeficiente de fricción con respecto al tiempo de deslizamiento para el nanocompuesto de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ para diferentes contenidos de circonia.

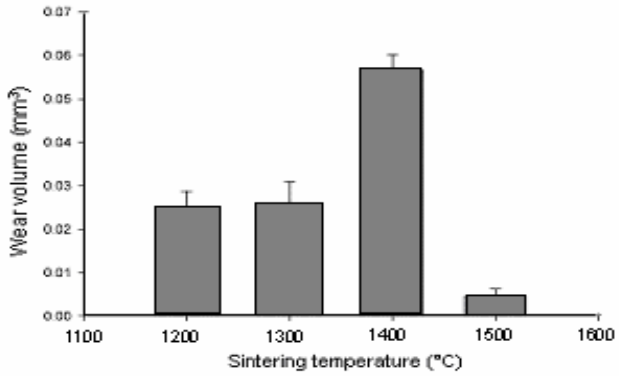


Figura 3. Volumen de desgaste del nanocompuesto ATZ75 a diferentes temperaturas de sinterización.

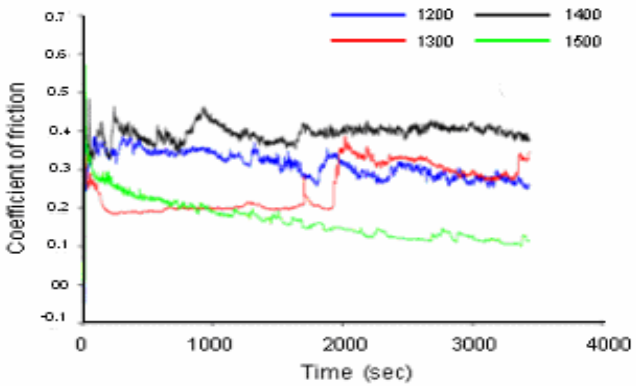


Figura 4. Variación del coeficiente de fricción con el tiempo de deslizamiento para la muestra ATZ75 a diferentes temperaturas de sinterización.

Con la inspección posterior de los datos mostrados en la figura 2, pudo observarse que todas las muestras a excepción de la ATZ75, se someten a un paso inicial durante los primeros 20 minutos llamado "primer estado del desgaste". Después de 20 minutos, los coeficientes de fricción de las muestras AT, ATZ25, ATZ50, ATZ150 y ATZ200 tienden a valores constantes entre 0,3 y 0,5. Esto es debido al desgaste de las partículas en

©2012 Universidad Simón Bolívar

contacto [14]. El coeficiente de fricción para ATZ75 disminuye durante la prueba de desgaste, lo que puede ser atribuido al fenómeno de transferencia y retrotransferencia de partículas desgastadas, donde algunas partículas se adhieren y desprenden de la superficie [15].

El menor volumen de desgaste se encontró a 1500°C (ver figura 3). Como se menciona antes, no hay relación evidente entre las propiedades mecánicas y las propiedades tribológicas de los nanocompuestos de $Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2$ y los bajos niveles de desgaste se encuentran incluso a bajos valores de resistencia a la fractura.

El coeficiente de fricción más bajo se alcanzó a 1500°C para la muestra ATZ75 sinterizada a diferentes temperaturas (ver figura 4).

4. CONCLUSIONES

La muestra con 7,5% mol de ZrO_2 sinterizada a 1500 ºC durante 1 hora mostró el mejor comportamiento tribológico. Las otras muestras mostraron un mejor comportamiento mecánico en lugar de tribológico. Las variables que influyen en el aumento de la resistencia al desgaste de los nanocompuestos son el contenido de circonia y el tiempo de sinterización. Debido a los bajos valores encontrados para los coeficientes de fricción, estos nanocompuestos pueden ser utilizados como material para fabricar prótesis de cadera.

5. REFERENCIAS

[1]. Begin-Colin S, Mocelin A, Vin Stebut J, Bordi K, Mainard D, Mater J. Science. 1998; Vol. 33, p. 2837.

[2]. Niihara K, Ceram. Soc. 1991; Vol. 99, p. 974.

[3]. Lee S, Morillo C, Lira J. Wear. 2003; Vol. 255, p. 1040.

[4]. Lee S, Visbal S, Lira J. Microstructural and Tribological Properties of $Al_2O_3/TiO_2/SiC$ Nanocomposites for the Femoral Head of Hip Joint Replacements. The 4th International Biotribology Forum and the 24th Biotribology Symposium (Japón). 2003.

[5]. Nawa M, Bamba N, Sekino T, Niihara K. Eur. Ceram. Soc. 1998; Vol. 18, p. 209.

[6]. Nawa M, Nakamoto S, Sekino T, Niihara K. Ceram. Int. 1997; Vol. 24, p. 497.

[7]. Shindo Y, Moffatt W, Bowen H. Mat. Lett. 1990; Vol. 10, p. 79.

[8]. ASM Handbook, Glass and Ceramics. 1992;Vol. 4, p. 186.

[9]. Kim S, Lee S, Aum H, Chung Y, Kor J. Ass. Cry. Grow. 1999; Vol. 9, p. 217.

[10]. Kim S, Lee S, Kim Y, Riu D, Sekino T, Niihara K, Kor J. Ceram. Soc. 2001; Vol. 38, p. 1080.

[11]. Rodriguez J, Martin A, Pastor J, Llorca J, Bartolome J, Moya J. Am. Ceram. Soc. 1999; Vol. 82, p. 2252.

[12]. Stolarski T. Tribology in Machine Design. Inglaterra: Industrial Press Inc., 1990.

[13]. Davidge R, Riley F. Wear. 1995; Vol. 186-187, p. 45.

[14]. Kim S, Lee S, Park, Kor J. Ceram. 2000; Vol. 6, p. 193.

[15]. Rabinowicz E. Friction and Wear of Materials. 1965.

©2012 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

ESTIMACION DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN EN POLIPROPILENOS TRATADOS CON PERÓXIDO EN PLANTA (PP DE REOLOGÍA CONTROLADA) MODIFICADOS CON ACRILAMIDA Y DIETILMALEATO

Ingrid Rojas[1,2], Blanca Rojas de Gascue[1], Luisa Rojas de Astudillo[1] y José Luis Prin[1].

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, "Dra. Susan Tai", Av. Universidad. Cerro del Medio, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

2: Universidad de Oriente. Núcleo de Anzoátegui. Unidad de Estudios Básicos. Anzoátegui, Venezuela

e-mail: ingridrojas@yahoo.com y blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo se realizó la caracterización de polipropilenos (PP) antes y después de ser modificados químicamente con peróxido (PP-perox), en una extrusora industrial de la Empresa Petroquímica PROPILVEN. Posteriormente, los mismos fueron funcionalizados en solución con acrilamida (AAm) y dietilmaleato (DEM) en presencia de un biperóxido (DBPH) como iniciador. Mediante análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en los PP funcionalizados (PP-f-AAm y PP-f-DEM), se detectó la aparición de nuevas bandas de absorción en el espectro FT-IR, reflejándose la presencia de los grupos funcionales provenientes de la AAm y del DEM, indicando la inserción efectiva de ambos en la cadena del PP. En todos los espectros de los PP funcionalizados se observó una banda de absorción asignada a los estiramientos de los grupos carbonilos (C=O). Cuando se funcionalizó con DEM la banda se observó alrededor de 1739 cm^{-1}. Cuando se uso AAm se observó una banda a 1666 cm^{-1} atribuida a los estiramientos del mismo tipo de enlace. En función de los resultados, se determinó el grado de funcionalización, GF (% en masa) mediante una curva de calibrado, la cual indicó el número de grupos funcionales injertados en las cadenas de los polipropilenos. Se concluye que para ambos agentes funcionalizantes (DEM y AAm) el mayor grado de funcionalización se obtuvo cuando los PP fueron modificados reológicamente previamente con peróxido. De los resultados obtenidos en este trabajo sobre el GF se infiere que el tratamiento previo de los PP con peróxidos favorece la formación de los injertos ya sea porque las masas molares son menores o por la presencia de una mayor cantidad de centros ya activados en las cadenas del PP.

Palabras clave: *polipropileno, acrilamida, dietilmaleato, funcionalización, FTIR , peróxido*

ABSTRACT

In this paper, Polypropylene (PP), before and after being chemically modified with peroxide (PP-perox), in an industrial extruder of PROPILVEN Petrochemical Company, was characterized. Subsequently, PP was functionalized in solution with acrylamide (AAm) and diethylmaleate (DEM) in the presence of biperóxido (DBPH) as initiator. By spectroscopic analysis with Fourier transform infrared (FTIR) of functionalized (grafted) PP (PP-g-AAm and PP-g-DEM) revealed the presence of new functional groups from the DEM and AAm, indicating the effective insertion of both in the PP. In the spectra absorption was observed a band for both PP modified, assigned to stretching of the carbonyl groups (C = O) present. When the functionalized was done with DEM the band was observed around 1739 cm^{-1}. To acrylamide was detected a band at 1666 cm^{-1} attributed to stretching of the same bond. Depending on the results, we determined the percentage of functionalization degree (% GF) using the calibration curve, which indicated the number of functional groups inserted in the chains of the PP. We found that for both grafting agents (DEM and AAm) the highest degree of functionalization was obtained when used the rheologically modified PP pre-treated with peroxide. From the results obtained in this work on GF is inferred that pre-treatment of PP with peroxide promotes the formation of grafts because: the molar masses are lower, or the presence of a greater number of activated centers in PP chains PP.

Keywords: *polypropylene , acrylamide , diethylmaleate , functionalization, grafting, FTIR, peroxide*

1. INTRODUCCIÓN

El polipropileno (PP) es uno de los polímeros más versátiles que se conoce. Sus dos principales campos de aplicación son los envases y las fibras, siendo pionero en el campo de los envases resistentes al uso en microondas. El polipropileno tiene un excelente balance de propiedades y procesabilidad, así que se adapta

©2012 Universidad Simón Bolívar

perfectamente a todos los tipos de máquinas de moldeo (inyección, extrusión, termo conformado) [1].

No obstante su alta viscosidad en el estado fundido ha originado los PP de reología controlada que se obtienen modificándolo industrialmente con peróxido. La degradación controlada del polímero, en etapas posteriores a la síntesis del mismo en reactor, es un proceso que involucra la disminución de la masa molar y de la polidispersidad, con la consiguiente mejora de las propiedades de flujo de los PP de reología controlada [2].

Por otra parte, el PP, como la mayoría de las poliolefinas, presenta incompatibilidad en mezclas con muchos polímeros de gran interés tecnológico debido a su apolaridad, una de las vías para mejorar esta limitación en las poliolefinas es la funcionalización, mediante la cual se incorporan grupos polares a las cadenas poliméricas [3]. El objetivo es obtener un agente compatibilizante que pueda ayudar en la síntesis de mezclas de poliolefinas con polímeros ingenieriles, que generalmente son polares. Estos grupos funcionales le otorgan a los polímeros diferente reactividad frente a distintos agentes e introducen nuevas propiedades, todo ello con el objetivo de producir nuevos materiales con propiedades tecnológicas mejoradas, a partir del mezclado de polímeros. La selección del monómero a ser injertado en la poliolefina, que generará el agente compatibilizante, debe hacerse considerando que el mismo sea insaturado, polar y estable a la temperatura de las reacciones de funcionalización, además de que sea soluble en el medio de reacción [4].

En el presente trabajo de investigación se presenta la funcionalización de PPs comerciales y tratados previamente con peróxido y su caracterización mediante espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier para determinar su grado de funcionalización. Se estudiaron dos tipos de agente funcionalizante así como el efecto del tratamiento previo con peróxido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El procedimiento realizado para la funcionalización en solución fue el siguiente: Dentro de un matraz de tres bocas se colocó un PP comercial (grado J846 de PROPILVEN)) en *o*-diclorobenceno y se calentó la mezcla con agitación magnética. Luego, se añadió el monómero polar en este caso la acrilamida (AAm) y el iniciador biperóxido (DBPH), midiendo el tiempo de reacción a partir de dicho momento. Transcurridos 67 min, el producto se sometió a una exhaustiva extracción Soxhlet con acetona durante 9 h y el secado final en un horno al vacío a 60 ºC por 12 h. El PP se funcionalizó también con dietilmaleato (DEM) como otro agente modificador.

Este mismo procedimiento se repitió con un PP de menor peso molecular (PP-perox). El PP-perox se obtuvo en una extrusora industrial de Propilven a 230ºC, donde se procesó el PP mezclándolo con un concentrado de peróxido 1,3-bis(t-butilperoxiisopropil) benceno. El tiempo de residencia en la cámara de la extrusora fue de 10s. La caracterización de los PP fue realizada previamente, reportándose que los valores medidos de viscosidad intrinseca $[\eta]$, entre ambos PP tenia una diferencia de aproximadamente 30% del PP-RC (10.560 ml/g) respecto al PPJ8 original (15.210 ml/g), esta reducción evidenció la escisión efectiva en las cadenas del PP que se logró en la extrusora industrial [5].

En la caracterización de los polímeros por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), se realizaron 24 barridos para cada espectro FTIR a una resolución de 2 cm^{-1} en un rango de 400 a 4000 cm^{-1}. A partir de los espectros FTIR de los PP funcionalizados, se midió el índice de grupos carbonilos (I_c) utilizando el cociente de las áreas de las bandas determinadas para la funcionalización [6]. Con acrilamida se analizó en 1666 cm^{-1} para el grupo carbonilo y 1165 cm^{-1} del grupo metilo y con dietilmaleato, el área de las bandas a 1739 cm^{-1} para el grupo carbonilo y 1163 cm^{-1} del grupo metilo. En ambos casos se utilizó el cociente de las áreas de las bandas del grupo carbonilo y la banda ubicada entre 1165 y 1163 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de flexión de los grupos metilo (CH_3); esta última banda se utilizó como referencia interna ya que es característica del PP.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las muestras funcionalizadas (PP-f-AAm y PP-f-DEM), se detectó la aparición de nuevas bandas de absorción en el espectro FT-IR del PP, reflejándose la presencia de los grupos funcionales provenientes de la AAm y del DEM, indicando la inserción efectiva de ambos en la cadena del PP mediante reacciones de

funcionalización. En los espectros (ver figura 1) se analizó específicamente la banda de absorción promedio asignada a los estiramientos del enlace C=O de los grupos carbonilos presentes. Esta se ubicó alrededor de 1739 cm^{-1} para los PP modificados con el dietilmaleato (DEM). Para la acrilamida (AAm), se detectó una banda a 1666 cm^{-1} atribuida a los estiramientos del mismo tipo de enlace.

Con las determinaciones del I_c se construyó la curva de calibrado y en función de los resultados, se determinó el grado de funcionalización (%GF en masa) reportada en la figura 2, que indica el número de grupos funcionales injertados en las cadenas de los Polipropilenos [7].

En la tabla 1, se presentan los GF estimados para los PP funcionalizados. Se pudo observar que el injerto de la AAm en la cadena del PP es más alto con respecto al del dietilmaleato y se encontró que para ambos agentes funcionalizantes (DEM y AAm) el mayor grado de funcionalización se obtuvo cuando se funcionalizaron los PP tratados previamente con peróxido en la extrusora de la empresa PROPILVEN.

En la figura 3 se muestra una de las reacciones que ha sido postulada que ocurre después de la adición del monómero funcional al PP [8]. De los resultados obtenidos en este trabajo sobre el GF se infiere que el tratamiento previo de los PP con peróxidos favorece la formación de los injertos porque: las masas molares son menores, o por la presencia de una mayor cantidad de centros ya activados en las cadenas del PP.

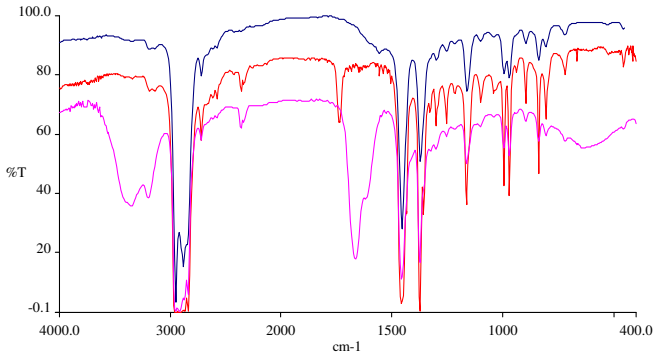


Figura 1. Espectro infrarrojo del PP-J846: Puro (línea azul), funcionalizado con dietilmaleato (línea roja) y funcionalizado con acrilamida (línea rosada).

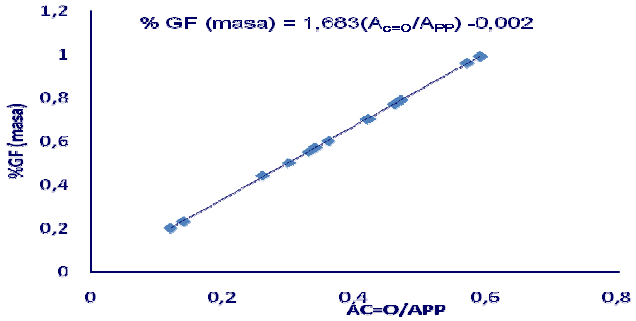


Figura 2. Curva de calibración usada para determinar el grado de funcionalización de los PP modificados [7].

Tabla 1. Grados de funcionalización (%GF) estimados para los polipropilenos funcionalizados

Muestra	%GF (masa) ± %Desviación Estandar
PP-f-AA	8,20 ± 0,17
PP-f-DEM	1,21 ± 0.02
PP-Perox-f-AA	9,41 ± 0,40
PP-Perox-f-DEM	0,82 ± 0,01

GF estimados a partir de la curva de calibrado que considera el cociente $A_{C=O}/A_{PP}$, donde $A_{C=O}$: es la banda del grupo carbonilo y A_{PP}: es la banda del grupo metilo.

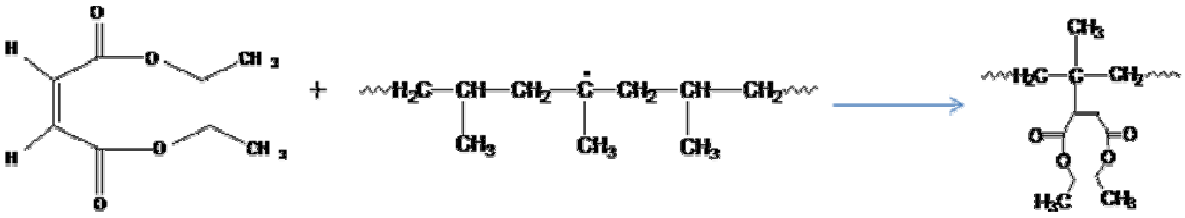


Figura 3. Reacción propuesta para la adición del monómero funcional de dietilmaleato (DEM) en la cadena del polipropileno (PP).

4. REFERENCIAS

[1]. Harutun K. Handbook of polypropylene and polypropylene composites, 2da Ed. (New York). Plastics Engineering. 2003, p.11-40.

[2]. Marco C, Blanca C. Rev Iberoam. Polím.2006; 7(1): 67-85.

[3]. González N, Rojas B, Figuera W, Lorenzo R, Bracho N. Rev. Iberoam. Polim. 2008, 9(3): 331-335.

[4]. Rojas B, López J, Prin J, Hernandez G, Reyes Y, Marcano L, López F, Puig C, Muller A. Interciencia. 2005, 30(7): 388-394.

[5]. Ramos JR, Rojas de Gáscue B, González N, Prin JL, Rajmankina T, Castillo RV, Muller AJ, Bracho N., *Rev. LatinAm. Metal. Mater.* 2009; **S2** (1): 113-114

[6]. Valea A, Juanes FJ, Miguez JC, González ML. Anales de Mecánica de la Fractura. 2008, 25(2) : 748 - 752

[7]. Nachtigall S, Baumhardt R,Mauler R. Rev. Polimer Engineering and science. 1999. 39(4): 630-210.

[8]. Ramos JR. Estudio de la microestructura y propiedades físico-químicas de Polipropilenos modificados post-reactor vía peróxido y con agentes funcionalizantes, Tesis de Grado. Cumaná (Venezuela): Universidad de Oriente, 2009.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

EVALUACIÓN DE HIDROGELES DE ACRILAMIDA-co-ÁCIDO ITACÓNICO EN LA DISMINUCIÓN DE IONES DE Fe CON POTENCIALES USOS EN PLANTAS PARA TRATAMIENTO DE AGUAS POTABILIZADAS

Arnaldo Ramírez[1, 2], Henry Astudillo[1], José L. Prin[1], Lenny Moya[3] y Blanca Rojas de Gáscue[1]

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO "Susan Tai", Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

2: Universidad de Oriente, Núcleo Bolívar, Unidad de Estudios Básicos, Área de Química, Ciudad Bolívar, Edo. Bolívar

3: HIDROBOLÍVAR, C.A., Gerencia de Control de Calidad. Puerto Ordaz. Edo. Bolívar.

**e-mail: arnaldoluisramirez@gmail.com y blanca_gascue@yahoo.com*

RESUMEN

En el siguiente trabajo se sintetizaron copolímeros hidrogeles (HGs) a partir de acrilamida con ácido itacónico (AAm-co-AI) en agua desionizada. Se utilizó como iniciador persulfato de amonio (PSA) y como agente entrecruzante N,N`metilenbisacrilamida (NMBA). La determinación del grado de hinchamiento (GH) se realizó gravimétricamente en agua desionizada y soluciones de $FeSO_4 \cdot 3H_2O$, encontrándose que el GH presentó una disminución desde 9286 % en agua desionizada hasta 557 % en una solución de 150 mg/L de Fe^{2+}; estas variaciones pueden ser explicadas en función del entrecruzamiento iónico generado y evaluando la formación de complejos entre los grupos C=O y los iones hierro, que estarían sustituyendo a la formación de los puentes de hidrógeno que se generan con el agua. Se estudió el efecto de la concentración inicial de la solución de $FeSO_4 \cdot 3H_2O$ sobre la capacidad de absorción de iones Fe^{2+} en los hidrogeles sintetizados. Se prepararon soluciones con las siguientes concentraciones de Fe^{2+}: 10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L y 150 mg/L, encontrándose un incremento en la capacidad de absorción a medida que se aumentó la concentración inicial de la solución. Los resultados son relevantes porque dan indicios sobre las características iniciales que debe tener el efluente a tratar para lograr la mayor absorción posible de iones Fe^{2+}, por parte del hidrogel de vista a su aplicación en el tratamiento del agua para hacerla potable.

Palabras Claves: *Hidrogeles, Absorción, Agua potable, Hierro.*

ABSTRACT

In the following work copolymers hydrogels were synthesized from acrylamide with itaconic acid (AAm-co-AI) in deionized water. Persulphate ammonium (PSA) was used as initiator and N,N`-methylenebisacrylamide (NMBA) as crosslinking agent. Determining the degree of swelling (GH) was performed gravimetrically in deionized water and $FeSO_4 \cdot 3H_2O$ solutions, finding that GH presented a decrease from 9286 % in deionized water to 557 % in a solution of 150 mg/L of Fe^{2+}, these variations can be explained in terms of ionic crosslinking generated and evaluating the complex formation between C=O groups and Fe ions, which would be replacing the hydrogen bond formation with water. The effect of initial concentration of the $FeSO_4 \cdot 3H_2O$ solutions on the absorption capacity of Fe^{2+} in synthesized hydrogels was studied. These solutions were prepared with the following concentrations of Fe^{2+} : 10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L y 150 mg/L found an increase in the absorption capacity when the initial concentration of solution was increased. The result are important because they give as evidence about the initial characteristics that must have the effluent to be treated to achieve the highest possible absorption of Fe^{2+} ions in hydrogels, to its application in the treatment of water for drinking.

Keywords: *Hydrogels, Absorption, drinking water, iron.*

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales formados por el entrecruzamiento de cadenas de polímeros que presentan carácter hidrófilo, tienen la capacidad de absorber e interaccionar con soluciones acuosas, manteniendo una consistencia sólida. El hierro es uno de los elementos más comunes en la superficie de la tierra, llega a los cuerpos acuosos cuando estos entran en contacto con sus minerales y los disuelven, su presencia en el agua que se abastece residencialmente genera problemas estéticos y potencialmente de salud [1,2]. El Fe puede darle al agua un sabor, olor y color indeseable, además favorece el crecimiento de bacterias ferrosas que se adhieren en

©2012 Universidad Simón Bolívar

el interior de la tubería causando manchas rojizos-cafés en la ropa, porcelana, platos, y otros utensilios, así como algunas enfermedades hematológicas. El método para la eliminación de hierro depende de su forma y contenido, convencionalmente se utilizan métodos como: oxidación química, tratamiento con fosfato, filtración con arcillas, filtración, intercambio iónico [3,4], entre otros; en este ámbito los hidrogeles con grupos ionizables en su estructura se han utilizado para la absorción de diversos metales pesados (hierro entre ellos) presentes en muestras acuosas contaminadas [5-10]. Estos materiales en los últimos años han ganado creciente interés por sus características de red tridimensional, afinidad al agua, fácil aplicación en muestras líquidas, selectividad, capacidad de reutilización. La posibilidad de incorporar grupos químicos específicos mediante síntesis directa (evitando tratamiento post-síntesis necesarios en otros materiales) han convertido estos polímeros absorbentes en materiales muy útiles para la reducción de iones metálicos provenientes de ríos, lagos y otras fuentes a ser potabilizadas, que requieren ser transparentes.

En el siguiente trabajo se presenta la aplicación de hidrogeles tipo copolímeros basados en acrilamida y ácido itacónico en la absorción de iones Fe^{+2} presentes en soluciones acuosas, se busca establecer la relación entre la concentración de la solución a ser tratada y la capacidad de absorción de los hidrogeles sintetizados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los hidrogeles se sintetizaron disolviendo las cantidades respectivas de los monómeros en agua desionizada a fin de obtener un material con una relación en masa de 9:1 (AAm:AI), se utilizó 1% de NMBA y 0,5% de PSA, la mezcla se realizó en tubos de ensayos esmerilados y una vez homogenizada se colocó en baño de aceite isotérmico durante 3 horas a 60ºC, bajo flujo de nitrógeno.

El grado de hinchamiento se determinó gravimétricamente midiendo la ganancia de masa del HG en función del tiempo y empleando la ecuación: GH=(Ws-Wd)*100/Wd (Ws: masa del HG húmedo; Wd: masa del xerogel). Para esto se sumergieron pastillas de xerogeles de 0,1 g en los medios de estudio: agua desionizada y soluciones de $FeSO_4 \cdot 3H_2O$ preparadas en un rango de concentraciones que iba desde 10 mg/L a 150mg/L.

Los HG se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), a fin de verificar la incorporación efectiva de los monómeros utilizados en la estructura del material. Se utilizó un espectrómetro infrarrojo FTIR Perkin Elmer, modelo 16PC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 1 se muestran los espectros obtenidos mediante FTIR donde se destacan la presencia de las siguientes bandas: Una banda en la región de 1650 a 1670 cm^{-1} atribuida a la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de las amidas y la banda correspondiente a la vibración de flexión del grupo N-H en la región de 1550 cm^{-1} a 1640 cm^{-1}. Una banda de alargamiento del grupo oxidrilo (O-H) en la región de 2500 a 3300 cm^{-1}. Y la señal del C=O del ácido itaconico en el HG AAm-co-AI que aparece entre 1700 cm^{-1} y 1730 cm^{-1}.

En la figura 2 se puede apreciar la evolución del grado de hinchamiento en función del tiempo para hidrogeles AAm-co-AI, la incorporación de pequeñas cantidades del AI en la síntesis incrementa aproximadamente 7 veces el grado de hinchamiento del copolímero en comparación con el HG de 100% AAm, (el grado de hinchamiento para el HG AAm-co-AI fue 9286 % mientras que en el HG de poliacrilamida el hinchamiento medido fue de 1367 %). Esto debido al fuerte carácter hidrofílico del monómero AI, el cual aporta dos grupos carboxílicos por cada molécula de ácido que se incorpora al sistema generando una mayor cantidad de sitios activos para la unión con las moléculas de agua.

En la figura 3 se observa la disminución en el grado de hinchamiento del HG de AAm-co-AI (90/10) después de estar en contacto con la solución de $FeSO_4$, evidenciando que ocurrió la efectiva absorción de iones Fe^{2+} en su estructura. La disminución se acentúa a medida que se incrementa la concentración inicial de la solución de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, esto se explica en base a la sustitución de las uniones entre los grupos funcionales del polímero y el agua por la formación de complejos entre los iones Fe^{2+} y dichos grupos funcionales. En la figura 4 se aprecia el aumento de la coloración rojiza en los HG, al aumentar la concentración inicial de la solución, la cual junto con la disminución en el hinchamiento son una clara evidencia de la formación de complejos entre el ion metálico y el hidrogel. Döker *et al*. estudiando la absorción selectiva de Au^{3+} [11], Pt^{2+} y Pd^{2+} [12] han

©2012 Universidad Simón Bolívar

reportado resultados similares: disminución en el grado de hinchamiento del hidrogel acompañado de un incremento en la cantidad del ion absorbido, producto de aumentar la concentración de la solución a ser tratada. En trabajos previos estudiando las interacciones de los iones Ca^{2+} y los grupos ionizables de este tipo de hidrogeles [13], se observó la disminución en el grado de hinchamiento al incrementar la fuerza iónica del medio, sin embargo los hidrogeles en ese caso no sufrieron cambios en su coloración durante el proceso, los resultados se explicaron principalmente en base a la posible formación de entrecruzamiento iónico. En el presente trabajo el incremento de la coloración hace más evidente la formación de diferentes tipos de interacciones entre los iones de Fe^{2+} y los grupos aniónicos en la red del copolímero.

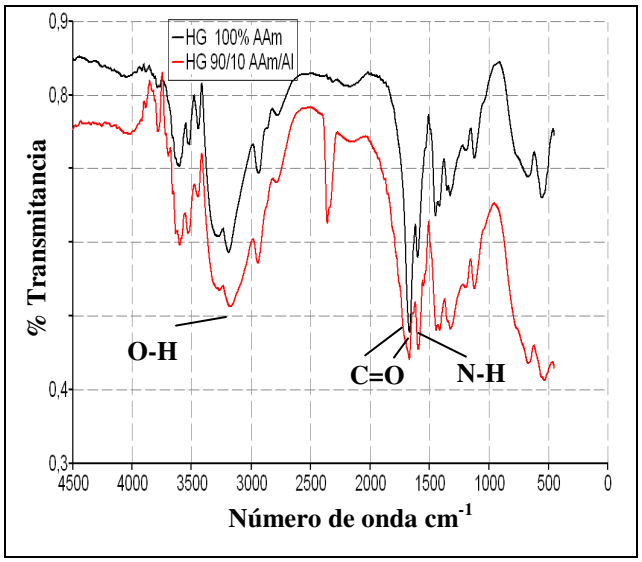


Figura 1. Espectro FTIR para los hidrogeles sintetizados.

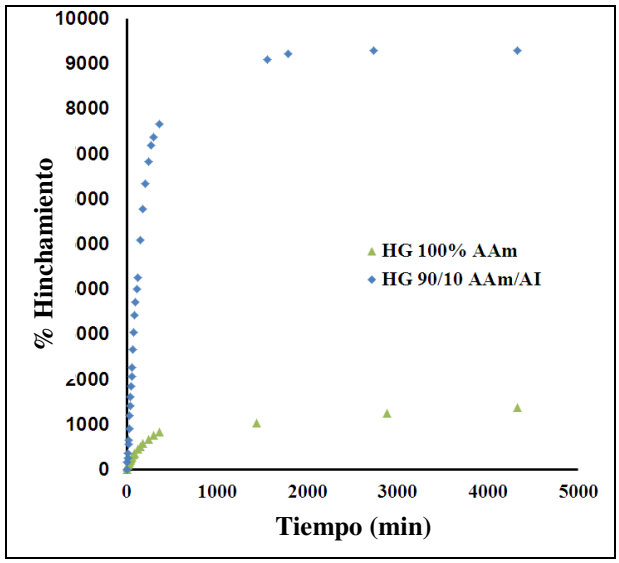


Figura 2. Isotermas de hinchamiento para los hidrogeles en agua desionizada.

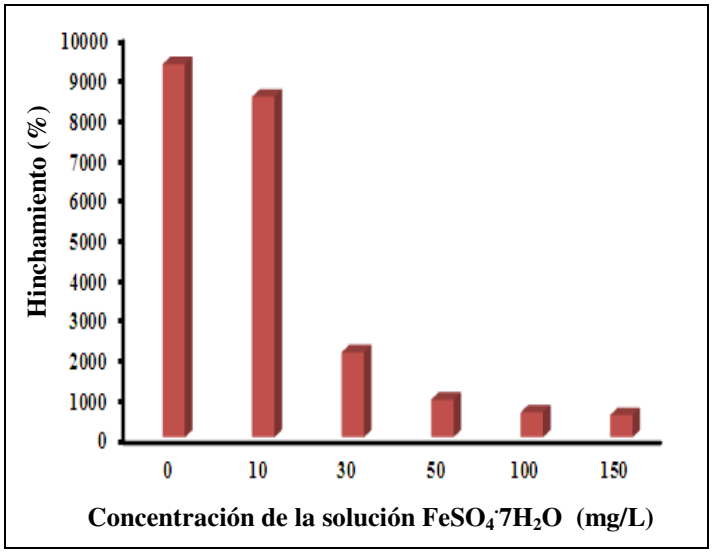


Figura 3. Grado de hinchamiento en el equilibrio medido en agua y en las soluciones de Fe^{2+} para los hidrogeles de AAm/AI (90/10)

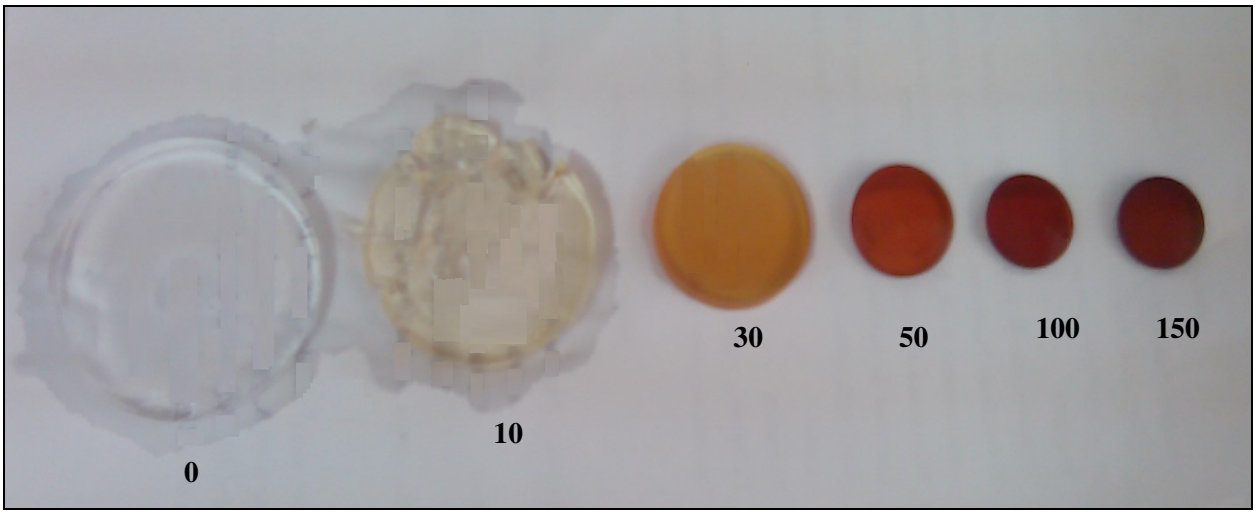


Figura 4. Absorción de iones Fe^{2+} para los hidrogeles de AAm/AI (90/10): fotografía tomada después de estar en contacto por 1 semana con soluciones de $FeSO_4{\cdot}7H_2O$ de diferentes concentraciones.

El mecanismo mediante el cual se propone que ocurre dicho proceso, ha sido descrito por nuestro grupo en trabajos anteriores con hidrogeles de características similares, que absorben Mg^{2+} [5] y Cu^{2+}[6]. Basado en los resultados obtenidos se deduce que la absorción de iones Fe^{2+} en los hidrogeles de Aam-co-AI es directamente proporcional a la concentración inicial de la solución. En consecuencia, este tipo de hidrogeles pueden utilizarse para reducir la concentración de iones Fe^{2+} en aguas destinadas al consumo humano.

4. REFERENCIAS

[1]. Mohammadi Z, Xie S, Peltier E, Veisi M, Berkland C. Eur. Polym. J. 2011; 47 (7): 1485-1488.

[2]. Mohammadi Z, Xie S, Golub A, Gehrke S, Berkland C. J. Appl. Polym. Sci. 2011; 121 (3): 1384-1392.

[3]. Mackenzie LD. Water and Wastewater Engineering Design: Principles and Practice, Professional Ed. eBook: McGraw-Hill Inc., 2010, Cap 14.

[4]. Brezonik PL, Arnold WA. Water Chemistry: An introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic System, 1era Ed. Oxford (Inglaterra): Oxford University Press Inc., 2011, Cap 15.

[5]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2010, 30(1): 28-39.

[6]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, Katime I. Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia. 2007. 30(1): 74-84.

[7]. Rojas de Gáscue B, Rodríguez R, Prin JL, Ramírez A, Astudillo H, Contreras D, Rojas L, Figueroa Y, Ramírez M, Katime I. Rev. Iberoam. Polim. 2011. 12 (6):342-351.

[8]. El-Hag Ali A, Shawky H, Abd El Rehim H, Hegazy E. Eur. Polym. J. 2003; 39(12): 2337-2344.

[9]. Bekiari V, Sotiropoulou M, Bokias G, Lianos P. Colloids Surf., A. 2008; 312(2-3): 214-218.

[10]. Pekel N, Gűven O. Polym. Bull. 2004; 51(4): 307-314.

[11]. Döker S, Çelikbiçak Ö, Dogan M, Salih B. Microchem. J. 2006; 84(1-2):80-87.

[12]. Döker S, Malci S, Dogan M, Salih B. Anal. Chim. Acta. 2005; 553(1-2):73-82.

[13]. Ramírez A, Benítez J, Contreras D, Guzmán P, Rojas de Gáscue B. Rev. Iberoam. Polim. 2011. 12 (6):308-316.

©2012 Universidad Simón Bolívar

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA PARA DETERMINAR TRAZAS DE TITANIO, ALUMINIO Y MAGNESIO EN POLIPROPILENO COMERCIAL MEDIANTE LA TÉCNICA ICP-OES

*Henry Astudillo[1], Blanca Rojas de Gascue[1], José Prin[1], Daniel Contreras[1], Neudys González[1], Juan Chirinos[2], Carlos Ruiz[3], Josvey Blanco[3] y Luisa Rojas de Astudillo[1]**

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai" IIBCAUDO, Apdo. Postal 245, Cerro del Medio, Av. Universidad. Cumaná, Estado Sucre, Venezuela
2: Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias, La Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4002-A, Estado Zulia. Venezuela.
3: Polipropileno de Venezuela, PROPILVEN, Complejo Petroquímico "Ana María Campos", Sector "El Tablazo", Estado Zulia. Venezuela

*e-mail: lrojas40@yahoo.com y blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue la optimización del método de digestión acida para determinar trazas de elementos en el polipropileno comercial (PP). Esta optimización se ve afectada por la dureza del PP derivada de su carácter cristalino, originada por su naturaleza isotáctica. Como parte del proceso de optimización se utilizaron muestras de PP, donde se habían añadido concentraciones conocidas de elementos (adición del analito). Se compararon métodos de digestión ácida para la determinación de trazas de titanio, aluminio y magnesio, en PP, mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Palabras Claves: *Digestión acida, PP, ICP-OES, lixiviación, polímeros.*

ABSTRACT

The objective of this work was the optimization of an acid digestion method to determine trace elements in the PP. This optimization is affected by the hardness of PP, derived from its crystalline nature resulting from its isotactic character. As part of the optimization process, PP samples were spiked at different concentrations of titanium, aluminum and magnesium. We compared the acid digestion methods for the determination of these elements in PP using the technique of optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES).

Keywords: *Acid digestion, PP, ICP-OES, leaching, polymers.*

1. INTRODUCCIÓN

El Polipropileno (PP) es uno de los termoplásticos más importantes en la actualidad, debido a la atractiva combinación de bajo costo, menor densidad (que lo hace liviano) y una alta temperatura de distorsión al calor. Sin embargo, el PP presenta algunas limitaciones en sus aplicaciones derivadas de los restos de titanio y otros elementos como aluminio y magnesio, procedentes de los catalizadores y de los aditivos con los que se modifica para extender su vida útil.

Se ha reportado la utilización de la Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX) acoplado a un MEB para el análisis de trazas de silicio en PP, proveniente del donador de electrones externo que constituye parte del sistema catalítico. Además, los autores reportaron que pudieron medir también trazas de titanio [1].

El estado sólido del PP, unido a su estructura altamente empaquetada y cristalina [2], hacen difícil la digestión de este material para poder caracterizar sus trazas, no obstante recientemente ha sido reportada una metodología de digestión cerrada vía microondas en ácido nítrico [3], la cual permitió realizar la determinación semicuantitativa de trazas metálicas (Ca, Fe, Al entre otros) en polipropilenos comerciales. Motivados con estos trabajos el objetivo de esta investigación fue la optimización de un método de digestión acida (cuando no se cuenta con un microondas) para determinar trazas en el PP mediante el uso de un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente.

©2012 Universidad Simón Bolívar

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron muestras, de PP preparadas en Propilven, donde se habían añadido concentraciones conocidas de elementos (adición del analito). Se compararon dos métodos de digestión ácida de los PP para la determinación de trazas de Titanio (Ti), Aluminio (Al) y Magnesio (Mg). Para la determinación de las trazas metálicas se empleó un Espectrómetro de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo Óptima 5300, donde fueron utilizadas diferentes longitudes de ondas.

En el primer método, las muestras de PP con Ti se desbastaron en trozos muy finos, mezclando 5 probetas de la misma muestra para homogeneizar mejor el producto. Se trabajó con una combinación de ácidos ($HCl:HNO_3$) [4]. Para ello, las muestras se pesaron (1 g) por triplicado y se le adicionaron al PP, 5 ml de ácido clorhídrico y se dejó en reposo por 1 h y luego se les adicionaron 5 ml del ácido nítrico, digiriendo la mezcla por un tiempo prolongado (72 h). Luego se procedió a calentar para lixiviar los elementos y destruir la matriz polimérica durante 3 h, la primera hora a 65± 5ºC, la segunda hora a 85± 5ºC, y la última hora a 105± 5ºC. Transcurrido este tiempo (3 h) las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y luego el líquido con los elementos lixiviados fue separado del residuo sólido por filtración, el cual fue usado para la determinación de las trazas metálicas.

En el segundo método, las muestras de PP (con Ti, Al y Mg) fueron calcinadas por un tiempo de 30 min a 450°C, posteriormente se le adicionaron 5 ml de ácido nítrico y se sometió al mismo rango de temperatura y por igual periodo de tiempo que el método descrito anteriormente.

Las determinaciones de los elementos Ti, Al y Mg fueron realizados por triplicado en el ICP-OES, se utilizaron soluciones de calibración con estándares multielementales (AccuTrace) para las curvas de calibración. Los criterios de controles fueron los blancos < 3, método del límite de detección y los blancos fortificados ± 15%.

Los resultados obtenidos fueron fiables, tal como lo certificaron los controles de calidad para las determinaciones de estos metales, los cuales fueron: muestra fortificada al azar (porcentaje de recuperación entre 85 y 110%) y duplicado al azar (coeficiente de variación menor al 20%). El análisis de la curva de adiciones estándares mostró que existe una relación lineal entre la respuesta analítica y la concentración del metal dentro del rango estudiado para un nivel de confianza del 95%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las longitudes de onda más adecuadas en el ICP-OES fueron 334,940 nm para el Ti, 308,215 nm para el Al, y 279,553 nm para el Mg.

Tal como puede apreciarse en la Tabla 1 el segundo método generó resultados más efectivos para destruir la matriz del PP, pudiéndose medir las trazas de Ti, Al y Mg que se ajustaban mejor a las concentraciones de analito añadido.

Aunque los resultados obtenidos reflejaron que el titanio es una de las trazas que más desviaciones presentaron entre los valores medidos del analito y las concentraciones añadidas durante el proceso de mezclado en fundido con el PP en planta. Lo cual indicó que ninguno de los dos métodos de digestión resultó completamente eficiente para lixiviar el titanio del PP, es posible que sea debido a que, aunque se revisó el método de mezclado del TiO_2 en planta, persista cierta heterogeneidad en el mezclado del PP con el titanio. No obstante, estos resultados evidencian que mediante la metodología utilizada para digerir el PP con las muestras calcinadas y digeridas con HNO_3 se obtiene una adecuada exactitud para extraer las trazas de Al y Mg presentes en las mismas, a concentraciones menores de 40 mg/kg.

El contenido de magnesio y de aluminio medidos arrojó valores muy cercanos a los que se habían alimentado en el mezclado inicial para contenidos bajos (20 y 40 mg/kg), pero en las muestras con altas proporciones de aluminio (entre 80 y 200 mg/kg) hubo discrepancias, evidenciando que el mezclado a altas concentraciones de los elementos era difícil lograr que fuera homogéneo (Figura 1). Los valores medidos a mayores concentraciones indican que el mezclado en fundido es ineficiente para lograr una dispersión homogénea de los elementos (Al y Mg), siendo más heterogénea para el aluminio, posiblemente debido a su alta densidad (2,70 g/cm^3), en comparación con el magnesio (1,74 g/cm^3). Esta dificultad para uniformizar la mezcla a estas proporciones debe tener su origen en la alta viscosidad en el fundido del PP.

©2012 Universidad Simón Bolívar

Los resultados obtenidos evidenciaron que la metodología utilizada para digerir el PP con las muestras calcinadas y digeridas con HNO_3, fue efectiva para destruir la matriz altamente empaquetada y cristalina del PP, y extraer las trazas de elementos presentes en la misma, cuando las mismas están entre 2 y 40 mg/kg. Para concentraciones más altas de algunos elementos se deben establecer límites de las cantidades que pueden introducirse en la matriz del PP sin que esta se sature.

Tabla 1. Concentraciones de Ti, Al y Mg medidas en PP mediante ICP-OES.

Elementos (Longitud de onda)	*Metodo A (mg/kg)*		*Método B (mg/kg)*					
	Titanio		Titanio		Aluminio		Magnesio	
Concentraciones[a]	2	4	2	4	20	40	20	40
Ti (334,940 nm)	0,35	0,31	1,7	2,1			-	-
Al (308,215 nm)	-	-	-	-	26,4	38,3	-	-
Mg (279,553 nm)	-	-	-	-	-	-	21,1	34,2

a: Concentraciones añadidas de los analitos al PP durante el proceso de mezclado en fundido

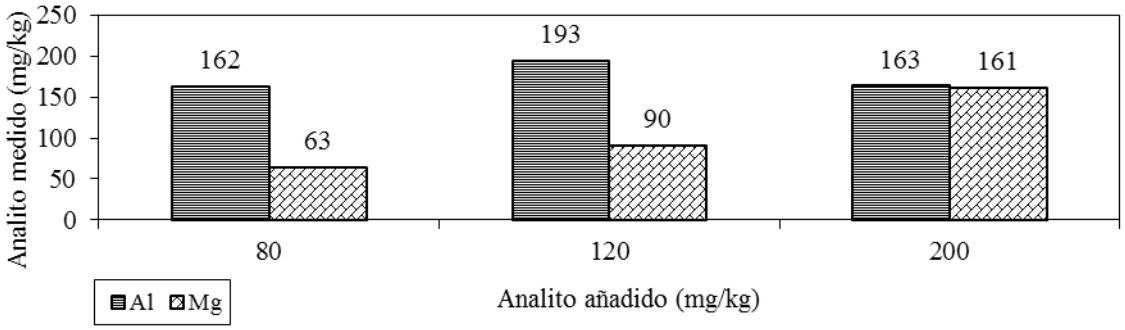


Figura 1. Concentraciones de Al y Mg medidas en PP mediante ICP-OES en comparación con las concentraciones añadidas inicialmente.

4. REFERENCIAS

[1]. González N, Rojas de Gáscue B, Prin JL, López Carrasquero F, Arenas F, Castillo RV, Bracho N. Acta Microscópica, 2009; 18(2): 147-157.

[2]. Marco C, Blancas C.Rev. Iberoam. Polím., 2006; 7(1): 67-85.

[3]. Rodríguez B, Karam A, Albano C, Sánchez Y, Benzo Z, Marcano E, López W, Bracho N, Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2009; S2 (1): 79-80

[4]. Rojas de Astudillo L, Chang Yen I, Bekele I. J. Trop. Biol.Vol. 2005; 53: 41-53

5. AGRADECIMIENTOS:

A la OPSU por el financiamiento a través del Proyecto POA-PN 2.7/2010 y al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

ESTUDIO DE HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA) Y POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO) CARGADOS CON ANTIBIÓTICO Y CON CALCIO

Blanca Rojas de Gáscue[1], Daniel Contreras[1], Arnaldo Ramírez [1,2], José L. Prin[1], Henry Astudillo[1], Luisa Rojas[1], Yelitza Figueroa[1], Carlos Palomo[3], Alejandro J. Müller[4] e Issa Katime[5]*

1: Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai", IIBCA-UDO, Cumaná, Edo. Sucre, Venezuela.

2: Universidad de Oriente, Núcleo Bolívar, Unidad de Estudios Básicos, Ciudad Bolívar, Edo. Bolívar, Venezuela

3: Hospital Universitario "Antonio Patricio de Alcalá" (HUAPA), Unidad de Traumatología, Cumaná, Edo. Sucre, Venezuela.

4: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apdo. 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

5: Universidad del País Vasco, Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular, Facultad de Ciencia y Tecnología, Campus de Leioa, España.

**e-mail: blanca_gascue@yahoo.com*

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron hidrogeles (HG) con potenciales aplicaciones en el tratamiento de infecciones óseas, sintetizados a partir de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico). Los HG fueron sintetizados y caracterizados para determinar su capacidad de absorción de calcio y de interaccionar con un antibiótico. El grado de hinchamiento de los hidrogeles fue monitoreado en agua desionizada y en sales de calcio. También fue medido su hinchamiento en un antibiótico comercial (Tygacil, Tigeciclina). Se utilizó Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) para analizar las variaciones en la concentración de calcio y los hidrogeles se observaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados obtenidos arrojaron evidencias de una recepción eficiente de los iones Ca^{2+} por parte de los polímeros, especialmente del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) sintetizado a partir de una alimentación del 20% de ácido itacónico. El análisis morfológico de la porosidad reveló tamaños de poros que oscilaban entre 200 nm y 1600 nm, en función de la cantidad de ácido itacónico usada en la síntesis del HG. También se detectaron muchos poros interconectados, lo cual es importante porque se ha reportado que la presencia de poros abiertos es necesaria para asegurar una rápida colonización, cuando hay implante, con los vasos sanguíneos y las células óseas.

Palabras Claves: *Hidrogeles, Antibiótico, Calcio, Grado de hinchamiento, MEB, ICP-OES.*

ABSTRACT

In this work hydrogels (HG) with potential applications in the treatment of bone infections were obtained from poly (acrylamide) and poly (acrylamide-co-itaconic acid). The HG were synthesized and characterized to determine their capacity for calcium absorption and antibiotic interaction. The hydrogels swelling degree was measured in deionized water and in calcium salts solutions. Also it was measured in a commercial antibiotic (Tygacil, Tigeciclina). Inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) was used to analyze the aqueous calcium solutions. Hydrogels were observed by scanning electron microscope (SEM). Results obtained show evidence of an efficient reception of Ca^{2+} ions by the polymers, especially poly (acrylamide-co-itaconic acid) hydrogels containing 20% of itaconic acid. The porosity morphology revealed pore sizes ranging between 200 nm and 1600 nm, depending of the itaconic acid amount used in the hydrogel synthesis. Moreover interconnected pores were detected, which is important because it has been reported that an open porosity would be necessary to ensure rapid colonization when an implant is considered, with blood vessels and bone cells.

Keywords: *Hydrogels, Antibiotic, Calcium, Swelling degree, SEM, ICP-OES.*

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de solucionar los deterioros óseos es un problema significativo que enfrenta actualmente la medicina ortopédica, donde los biomateriales, tales como los polímeros, se utilizan cada vez más como ayudantes en la ingeniería del tejido óseo. Por otra parte, los derivados de calcio, son utilizados frecuentemente en la cirugía ortopédica, de manera que tal combinación ha promovido su aplicación como sustitutos óseos,

©2012 Universidad Simón Bolívar

debido a su buena biocompatibilidad y propiedades de osteo-integración.

Los hidrogeles (HG) son materiales poliméricos consistentes de cadenas macromoleculares entrecruzadas, de manera que forman una estructura que proporciona una matriz porosa ideal para la retención de fármacos [1]. Al comenzar la difusión de un fluido compatible termodinámicamente al interior del HG, ocurre un hinchamiento en el polímero, el cual es la evidencia macroscópica de la transición que ocurre en el HG desde el estado vítreo seco al estado hinchado, evidenciando el relajamiento que ocurre en las cadenas por la presencia del fluido que plastifica el polímero. Cuando el medio de liberación, entra en contacto con el hidrogel las moléculas del fluido acuoso penetran e invaden la superficie del hidrogel, de forma que el fármaco disuelto se difunde hacia el medio externo que lo recibe [2,3].

Polímeros como el poli (metacrilato de metilo) (PMMA) cargado con antibióticos han sido utilizados para el tratamiento combinado de infecciones en artroplastias, osteomielitis y fracturas abiertas en huesos [4]. Los antibióticos cargados en el PMMA (denominado comercialmente cemento acrílico óseo) migran desde la superficie y las microfisuras que funcionan como poros. Se ha reportado que las características de liberación varían, pero a pesar de la rigidez de la matriz, se ha demostrado que se presentan características favorables de elución capaces de tratar las infecciones con altas concentraciones locales de los antibióticos pero que requieren tiempos largos de liberación. En la búsqueda de alternativas con polímeros más porosos, este trabajo presenta polímeros hidrogeles obtenidos a partir de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) sintetizados y caracterizados para determinar su capacidad de absorber calcio e interaccionar con un antibiótico comercial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los hidrogeles copolímeros de acrilamida (AAm) y ácido itacónico (AI), fueron reticulados con N, N-metilenbisacrilamida sintetizados en proporciones alimentadas de AAm / AI, 100/0, 90/10, 80 /20 y 70/30. El grado de hinchamiento de los hidrogeles se midió en agua desionizada y en soluciones de nitrato de calcio. Se sumergieron los HG también en una solución (5 mg/L) de un antibiótico comercial, denominado Tygacil (Cia. Wyeth), utilizado en algunas intervenciones quirúrgicas en el Hospital Universitario Antonio Patricio de Alcala (HUAPA) de Cumaná, en casos donde el germen involucrado ya es resistente a varios antibióticos. La Tigeciclina es un antibiótico estructuralmente similar a las tetraciclinas (Figura 1), disponible en polvo. La espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) se utilizó para analizar las variaciones en la concentración de calcio. Para ello se preparó una solución de nitrato de calcio (20 mg/l) y en ella se colocó una pastilla seca del gel con 0,1 g de masa, la cual se mantuvo en agitación constante. Transcurrido el tiempo de 24 horas se extrajo el HG de la solución de nitrato de calcio. Se utilizó un espectrofotómetro inductivamente acoplado a un plasma marca Perkin Elmer, modelo optima 5300 DV, con 15 l/min en el flujo de gas argón para el arrastre de la solución de calcio, 0,8 L/min de gas se utilizó para nebulizar la solución de nitrato y cuantificar la cantidad de calcio iónico antes y después de estar en contacto con el hidrogel en la solución. Los HG también se evaluaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (Hitachi S-800).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las concentraciones de calcio absorbido por los polímeros medidos en ICP-OES de las soluciones después de haber estado en contacto con el hidrogel, se presentan en la Figura 2. Los resultados obtenidos indican que el HG de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) tiene una eficiente absorción de los iones de calcio (13,69 mg Ca^{2+}/g hidrogel), mientras que el de poli(acrilamida) sólo absorbió 3,83 mg Ca^{2+}/g hidrogel. La mayor capacidad para captar el calcio de la solución de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) se explica por la formación de complejos con los grupos ácidos del HG, la cual es promovida por el intercambio entre el calcio (Ca^{2+}) en la solución externa y el protón de los grupos –COOH del ácido itacónico en la cadena polimérica [5]. Los grupos al estar ionizados interactúan con los iones calcio que difunden a través de la estructura porosa. En la solución donde estaban presentes los iones de Ca^{2+} el hinchamiento máximo de los polímeros disminuyó, corroborando el entrecruzamiento iónico que ocurre cuando interaccionan los iones Ca^{2+} y los grupos hidrófilos del hidrogel [6].

Los HG sumergidos en la solución de antibiótico no revelaron diferencias significativas de peso respecto a su

©2012 Universidad Simón Bolívar

masa cuando se sumergieron en agua por más de 150 horas (ver Tabla 1); lo cual indicó que el grado de hinchamiento, que determina la capacidad máxima de absorción (M_∞) del HG, no había sido afectado por las interacciones hidrogel-antibiótico. Estos resultados revelan que la difusión de la Tigeciclina en los geles está directamente relacionada con la dimensión de los poros. La morfología de los geles de poli(acrilamida) evaluada por MEB reveló tamaños de poro entre 210 nm y 1430 nm, que se incrementaron hasta 6900 nm cuando la AAm se copolimerizó con solo 20% de AI [7].

No obstante, la mayor capacidad de los geles copolímeros de AAm-co-AI para absorber antibiótico, se evidenció no sólo por la cantidad de solución absorbida, sino especialmente por el color remanente de la solución del antibiótico original, la cual se hacia incolora solamente en las soluciones donde se sumergieron los HG de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), incluso con los geles de menores concentraciones de AI (10%), mientras que permanecía amarilla cuando se extrajeron los HG de poli(acrilamida) (Figura 3). Estos cambios están relacionados con la afinidad química hidrogel-antibiótico, favorecida por los grupos funcionales del Tygacil (Figura 1), y los grupos carboxílicos provenientes del AI en los copolímeros. Actualmente se están realizando estudios de liberación de este antibiótico y otros como la Gentamicina por parte de estos HG y de otros con MMA, que seguramente ayudarán a discernir las interacciones que dominan las propiedades en estos sistemas [8].

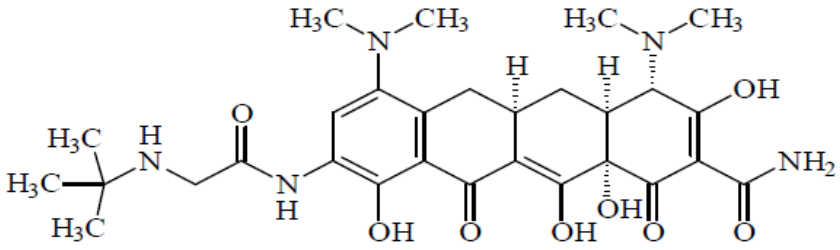


Figura 1. Representación esquemática de la estructura del antibiótico Tygacil donde fueron sumergidos los hidrogeles

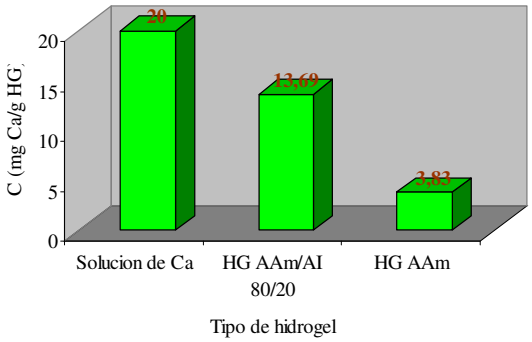


Figura 2. Concentraciones de calcio absorbidas por los polímeros medidas mediante ICP-OES en las soluciones después de haber estado en contacto con el hidrogel.

Tabla 1. Masa de los hidrogeles evaluada en agua y en solución de antibiótico después de estar sumergidos por 168 horas.

Hidrogel	*Masa en agua (g)*	*Masa en Tygacil (g)*
HG AAm	1,46	1,29
HG AAm/AI 90/10	3,15	3,62
HG AAm/AI 70/30	5,34	5,73

AAm: acrilamida, AI: ácido itacónico. La masa inicial para todos los hidrogeles evaluados fue de 0,10 g.

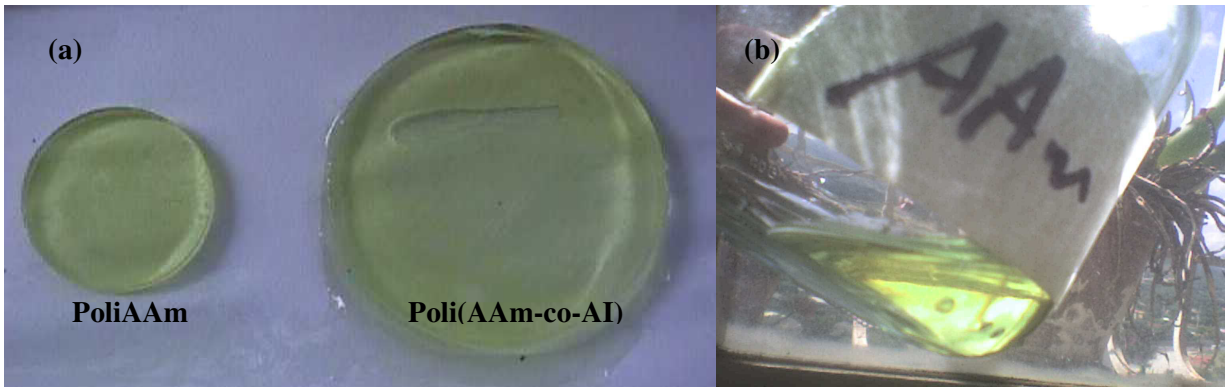


Figura 3. (a) Imagen de los hidrogeles después de estar sumergidos 24 h en la solución de Tygacil (b) Coloración amarilla típica del antibiótico que permanece en la solución remanente donde fueron sumergidos los hidrogeles de poliacrilamida (mientras que la solución donde estuvieron los copolímeros se tornó transparente).

4. REFERENCIAS

[1]. Bajpai AK, Shukla SK, Bhanu S, Kankane S. Prog. Polym. Sci. 2008 ; 1088–1118

[2]. Shukla S, Bajpai AK, Bajpai J. Macromol. Res. 2003;11: 273–82.

[3]. Davidson III GWR, Peppas NA. J. Control. Release. 1986; 3: 243–58.

[4]. Jaeblon T. J Am Acad Orthop Surg 2010;18: 297-305

[5]. Katime I, Rodríguez E. J. Macromol. Sci. Pure. Appl. Chem. 2001; 38:543-558.

[6]. Ramírez A, Benitez J, Contreras D, Guzman P, Rojas de Gáscue B. Rev. Iberoam. Polim. 2011; 12(6): 308-316

[7]. Contreras D. Evaluación de la Capacidad de Absorción y Liberación de Calcio, Fósforo y Fertilizante (NPK) en Hidrogeles de Poli(acrilamida) y Poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en suelos ácidos, Tesis de grado. Cumaná (Venezuela): Universidad de Oriente, 2012

[8]. Moreno R, Rojas de Gascue B, Penott E, Palomo C, Müller A.J. Resultados en proceso aun no publicados

5. AGRADECIMIENTOS.

Se agradece la colaboración e interés de la Unidad de Traumatología del Hospital Universitario "Antonio Patricio de Alcalá" (HUAPA) ubicado en Cumaná, Estado. Sucre, Venezuela, en esta investigación científica. También se agradece a la OPSU el financiamiento a través del Proyecto POA PN 15.1/2010 y del proyecto de Fortalecimiento AC-2010-20722 de la UDO. Finalmente se agradece al Consejo de Investigación de la UDO por el financiamiento a través del Proyecto Nº: C1–2–040400–1673–10.

Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Suplemento

www.rlmm.org

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN AGENTE COMPATIBILIZANTE A PARTIR DE POLIETILENO FUNCIONALIZADO CON ANHÍDRIDO MALEICO Y 4-AMINOPIRIDINA

María J. Rojas[1], Blanca Rojas de Gascue[2], Rita V. Tenía [1,2*]*

1: Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Departamento de Química. Cumaná, Venezuela
2: Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. SusanTai" IIBCAUDO. Cumaná, Venezuela
** e-mail: marijo_2289@hotmail.com, rtenia@hotmail.com*

RESUMEN

La necesidad de obtener nuevos y mejores productos con propiedades finales específicas ha propiciado el desarrollo de nuevos polímeros, los cuales requieren de la adición de agentes compatibilizantes que posean suficientes grupos funcionales reactivos capaces de reducir la energía interfacial, aumentando la adhesión y dispersión durante el mezclado. En este sentido, las reacciones entre los anhídridos y las aminas cobran especial interés debido a su alta reactividad hacia diversas funcionalidades. Por tal motivo el objetivo de este trabajo fue sintetizar un agente compatibilizante mediante reacción de aminación entre un polietileno modificado estructuralmente con anhídrido maleico (PEZr-*g*-MAH) y 4-aminopiridina (4-Ampy).

Palabras Claves: *Agentes compatibilizantes, Funcionalización, Aminación.*

ABSTRACT

The need for new and better products with specific final properties has led to the development of new polymers, which require the addition of compatibilizing agents having enough reactive functional groups capable of reducing the interfacial energy, increasing the adhesion and dispersion during mixing. In this sense, the reactions between anhydrides and amines are of particular interest due to its high reactivity toward various functionalities. Therefore the aim of this work was to synthesize a compatibilizer by amination reaction between a structurally modified polyethylene maleic anhydride (PEZr-g-MAH) and 4-aminopyridine (4-Ampy).

Keywords*: Compatibilizing agents, functionalization, Amination.*

1. INTRODUCCIÓN

Los agentes compatibilizantes son aquellos que poseen segmentos capaces de promover interacciones moleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, dipolo-dipolo, iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase, reduciendo la tensión interfacial y convirtiendo una mezcla de polímeros multifase en un producto comercial útil. Una forma de sintetizar los agentes compatibilizantes es mediante una reacción de funcionalización, donde se introducen grupos funcionales reactivos a una cadena polimérica apolar, a través de un mecanismo de adición por radicales libres, empleando como iniciador peróxidos orgánicos [1]. Se aplican en campos donde es muy importante la adhesión y la dispersión: la estabilidad coloidal, el diseño de materiales compuestos y los materiales biocompatibles. Una compatibilización efectiva requiere que los polímeros posean suficientes grupos funcionales reactivos.

Por otra parte, mediante reacciones de condensación es posible adicionar más grupos polares a un polímero funcionalizado previamente. En este sentido, convertir un grupo ácido en un grupo amida mediante el proceso de aminación de anhídridos ha resultado de gran interés para los investigadores [3], sobre todo cuando la amina es aromática, debido a que se relaciona mediante apilamiento con la nube sp^2 de los nanotubos de carbono (NTC), favoreciendo así, en presencia del agente compatibilizante, la dispersión de los NTC dentro de la matriz polimérica y, dando origen a nanocompositos [4]. A través del uso de los nanotubos, los polímeros pueden ser más resistentes a las temperaturas, productos químicos perjudiciales, ambientes corrosivos, presiones extremas y a la abrasión. Además pueden exhibir conductividad térmica y eléctrica [5].

El objetivo de este trabajo fue sintetizar por medio de la reacción de funcionalización un polietileno con anhídrido maleico, y luego modificar químicamente el polímero, a través de una reacción de condensación con 4-aminopiridina (4-Ampy),con la finalidad de obtener un efectivo agente compatibilizante que permita dispersar NTC en mezclas donde uno de los componentes sea el polietileno, que es el polímero petroquímico de mayor consumo y producción a nivel mundial y, que pudiera tener aplicaciones en la industria automotriz y

©2012 Universidad Simón Bolívar

electrónica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Primero se preparó el PEZr-g-MAH mediante la funcionalización de 3 g de un polietileno de alta densidad sintetizado con zirconoceno (PEZr) y 0,3 g del anhídrido maleico (MAH), usando como iniciador 0,07 ml de 2,5-dimetil-2,5-(di-t-butilperoxi)hexano (DBPH) y como solvente 67 ml de *o*-diclorobenceno, bajo atmósfera inerte durante 67 min. El producto se precipitó en acetona. Se purificó mediante extracción Soxhlet durante 9 h y se secó al vacío por toda una noche. En segundo lugar, se modificó el PEZr-g-MAH con la 4-Ampy a través de una reacción de condensación de los grupos carboxilos del MAH y el grupo amino de la 4-Ampy por 3 h, utilizando *o*-diclorobenceno para mantener un medio homogéneo. El nuevo agente compatibilizante se precipito en metanol y se purificó durante 9h.

Para su caracterización, se realizaron películas delgadas en una prensa hidráulica marca Carver ajustando la presión a $17{,}2.10^6$ Pa y manteniendo una temperatura constante de 170°C (±1°C) durante 3 min (2 min de compresión y 1 min de descompresión). Luego se introdujeron en un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), marca Perkin-Elmer, modelo 1000 PC y se obtuvieron espectros después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1}.

Además, se pesaron aproximadamente entre 7 y 10 mg de cada muestra y se sellaron en cápsulas de aluminio, empleando una prensa especial de encapsulado. Las cápsulas se colocaron en un Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC), marca Perkin-Elmer, modelo DSC 7 para determinar las propiedades térmicas a través de barridos de calentamiento y enfriamiento bajo atmósfera de nitrógeno: en una primera etapa, las muestras fueron calentadas desde 25°C hasta 170°C durante 3 min con la finalidad de borrar la historia térmica del polietileno (tratamientos térmicos anteriores). Seguidamente, se sometieron a un enfriamiento desde 170°C hasta 25°C a una rapidez de 10°C·min^{-1}, para así obtener la temperatura de cristalización (T_c). Por último, se aplicó un segundo calentamiento desde 25°C hasta 170°C a la misma rapidez para obtener la temperatura de fusión (T_m) y su entalpía (ΔH_f) (figura 1). Este último parámetro se empleó para determinar el grado de cristalinidad (1-λ) mediante la siguiente ecuación:

$$(1-\lambda) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f,PE100\%}} \times 100$$

donde $\Delta H_{f,PE100\%}$ es la entalpía de fusión reportada para un polietileno 100% cristalino.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 2 se muestra el espectro de infrarrojo de un polietileno sintetizado con zirconoceno (PEZr), del polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEZr-*g*-MAH) y del nuevo agente compatibilizante sintetizado: el PEZr-*g*-MAH modificado con 4-aminopiridina (PEZr-*g*-MAH/4-Ampy). El primero, destaca la presencia de 4 bandas características asignadas a los polietilenos: tensión simétrica y asimétrica de C-H en CH_2 y CH_3 a 2919 y 2850 cm^{-1} respectivamente, deformación tijera de C-H en CH_2 a 1465 cm^{-1}, deformación simétrica de C-H en CH_3 a 1365 cm^{-1}y el balanceo de los grupos CH_2 a 724 cm^{-1}. Por su parte, el PEZr-*g*-MAH mostró, además de las bandas mencionadas, una absorción de tensión característica del grupo carbonilo de ácido a 1711 cm^{-1} y la vibración del enlace C-O-C del anhídrido a 1245 cm^{-1}, lo que significa que el polímero funcionalizado con MAH contiene unidades de anhídrido tanto de forma cíclica como hidrolizada. Cabe destacar, que durante el proceso experimental de la funcionalización de PEZr con MAH la viscosidad se mantuvo baja y no se observó la presencia de geles que pudieran sugerir la formación de entrecruzamientos. En cuanto al nuevo agente compatibilizante sintetizado, se observaron nuevas bandas respecto al PEZr, como las correspondiente al *stretching* O-H a 3600cm^{-1}, al *stretching* agudo del grupo carbonilo a 1720 cm^{-1} correspondiente a la estructura de una lactama y/o úrea cíclica de 5 miembros, la vibración *bending* N-H a 1590 cm^{-1} y un pico intenso a 820 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones del tipo *bending* C=C aromático de la aminopiridina *p*-sustituida. De acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR, el PEZr-*g*-MAH se modificó exitosamente con 4-Ampy dando origen a un PE con grupos funcionales amido y carboxilato (aminoácido) y a

©2012 Universidad Simón Bolívar

una lactama, producto de la ciclación. En base a lo anterior y a la información aportada por Cui y Paul [2], la figura 3 representa la reacción de síntesis propuesta para la obtención del nuevo agente compatibilizante.

En la figura 4 se encuentran los barridos de calentamiento y de enfriamiento para todos los polímeros estudiados. Se aprecia en la figura 4 un descenso significativo en la entalpía de fusión, encontrándose T_m desde 132 hasta 120°C. También, se evidencia que T_c tuvo un descenso drástico desde 113 hasta 104°C, y que, además el ΔH_f disminuyó bruscamente desde 191 hasta 98 J/g. Este declive es indicador de que el nuevo agente compatibilizante requiere menor cantidad de energía en forma de calor para que sus cristales comiencen a fundirse y sus cadenas abandonen los arreglos ordenados.

Por otra parte, el grado de cristalinidad descendió drásticamente desde 66% (PEZr) hasta 34% (PEZr-*g*-MAH/4-Ampy), lo cual indico el incremento de las zonas amorfas en el PEZr. De manera que, el gran tamaño que posee el anhídrido maleico y la 4-aminopiridina usados en la síntesis, incorporaron defectos en las cadenas, e impidieron el empaquetamiento de las mismas, generando la formación de un menor número de cristales. El descenso en T_m indica que también interrumpieron las secuencias etilénicas.

En conclusión, los resultados por FTIR y DSC demostraron que ocurrió efectivamente la modificación del PE-g-MAH con la 4-aminopridina a través de la reacción de condensación generando un producto con propiedades térmicas totalmente diferentes.

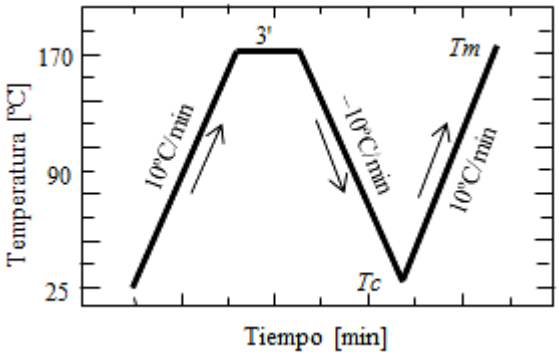


Figura 1. Representación esquemática del protocolo aplicado en el DSC.

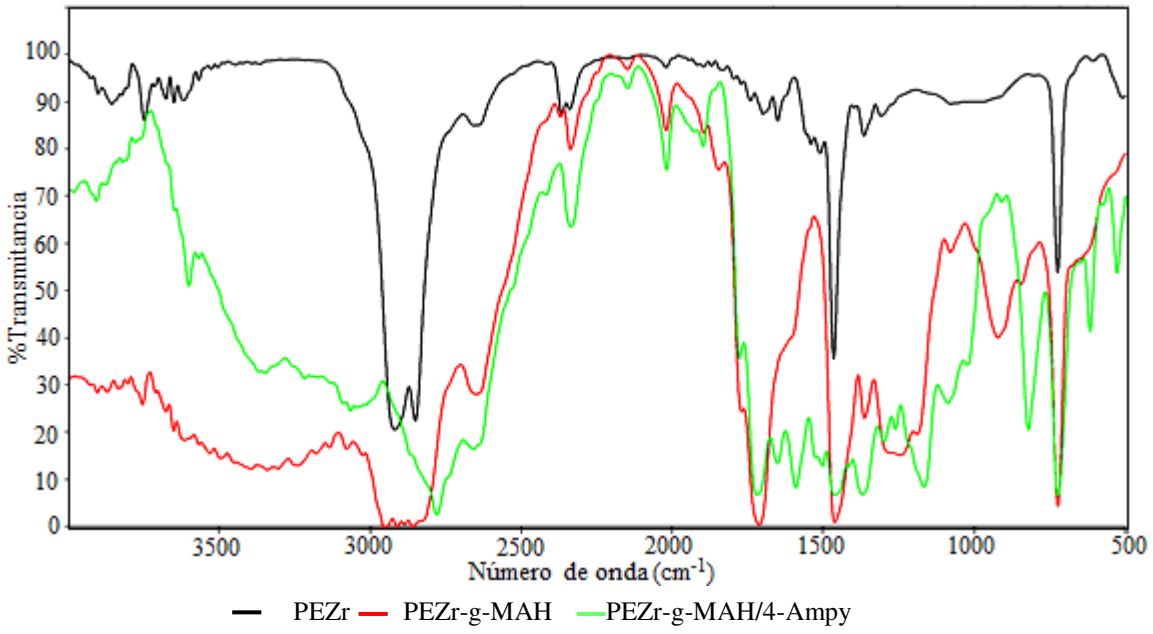


Figura 2. Espectro infrarrojo de PE original, funcionalizado y aminado

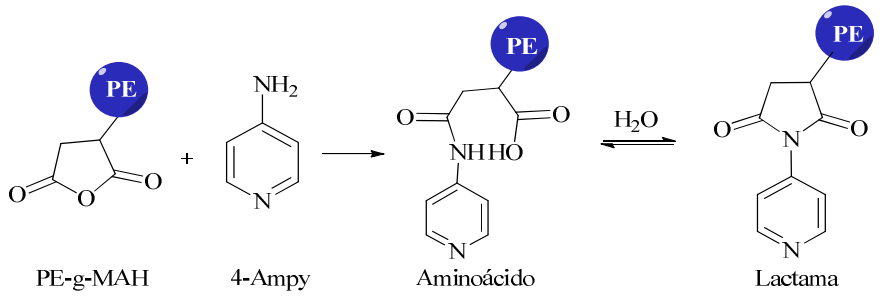


Figura 3. Reacción propuesta para la formación del nuevo agente compatibilizante

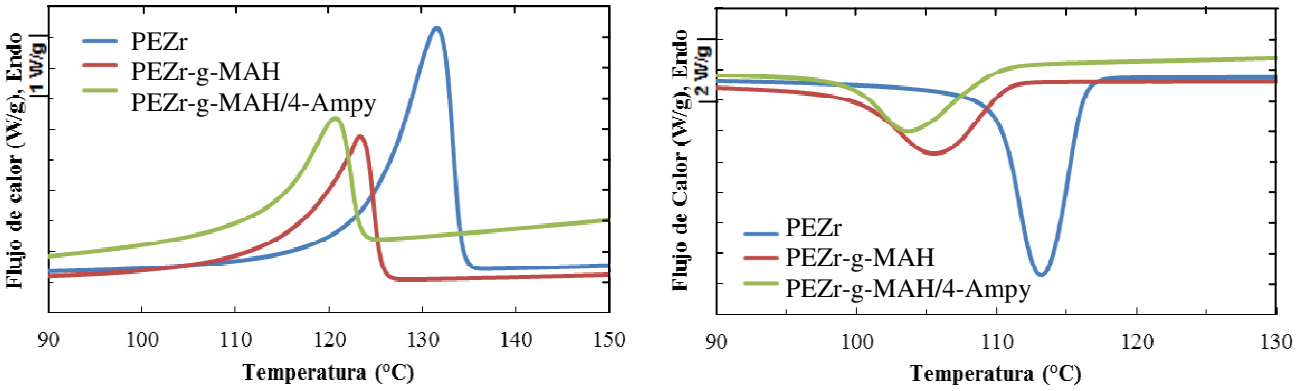


Figura 4. Barridos obtenidos para PE de partida, funcionalizado y aminado: a) Calentamiento; b) Enfriamiento.

Tabla 1. Propiedades térmicas del polietileno original y modificado con anhídrido maleico y 4-aminopiridina.

Muestra	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_f(J/g)	(1-λ)%
PEZr	132	113	191	66
PEZr-*g*-MAH	123	105	128	44
PEZr-*g*-MAH/4-Ampy 1:1	120	104	98	34

4. REFERENCIAS

[1]. Rojas de Gáscue, B.; López, J.; Prin, J.; Hernández, G.; Reyes, Y.; Marcano, L.; López, F.; Puig, C.; Muller, A. 2005. *Interciencia*, 30(7):388-394.

[2]. Cui L.; Paul, D.R. 2007. *Polymer*, 48 (1):1632-1640.

[3]. Macosko, C. W.; Lu, Q. W. y Horrion, J. 2005. *Polymer*, 48(1):4217–4232.

[4]. Thomassin, J.; Huynen, I.; Jerome, R. y Detrembleur, C. 2010. *Polymer*, 51:115–121.

[5]. Chymeia. 2006. Especial de Nanociencia y Nanotecnología ISSN°0121-6074

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

©2012 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; **S5**: 58-63

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.

©2012 Universidad Simón Bolívar

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

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

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

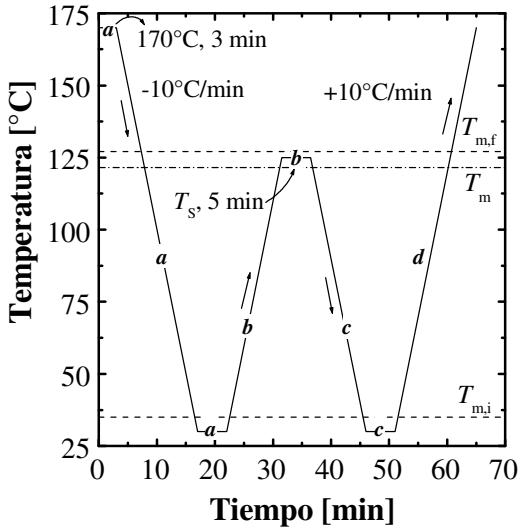


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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,

©2012 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; **S5**: 58-63

trazándose al menos 3 líneas con el ancho de la tabla que delimite el alto de la misma y que separe el encabezamiento de las columnas del resto del texto de la tabla (ver Tabla 1).

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

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

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

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

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

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

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

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

3.2.1.- Ecuaciones

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

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

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

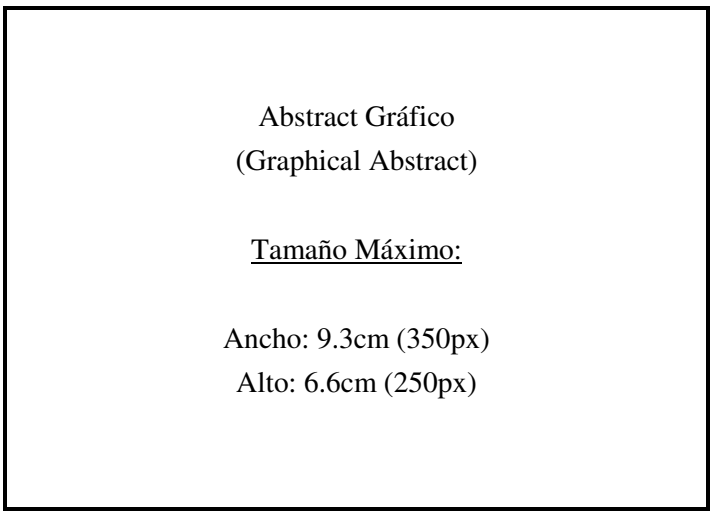
[8]. Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

©2012 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; **S5**: 58-63

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.

©2012 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.

©2012 Universidad Simón Bolívar

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113
Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; **S5**: 53-54

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.

©2012 Universidad Simón Bolívar