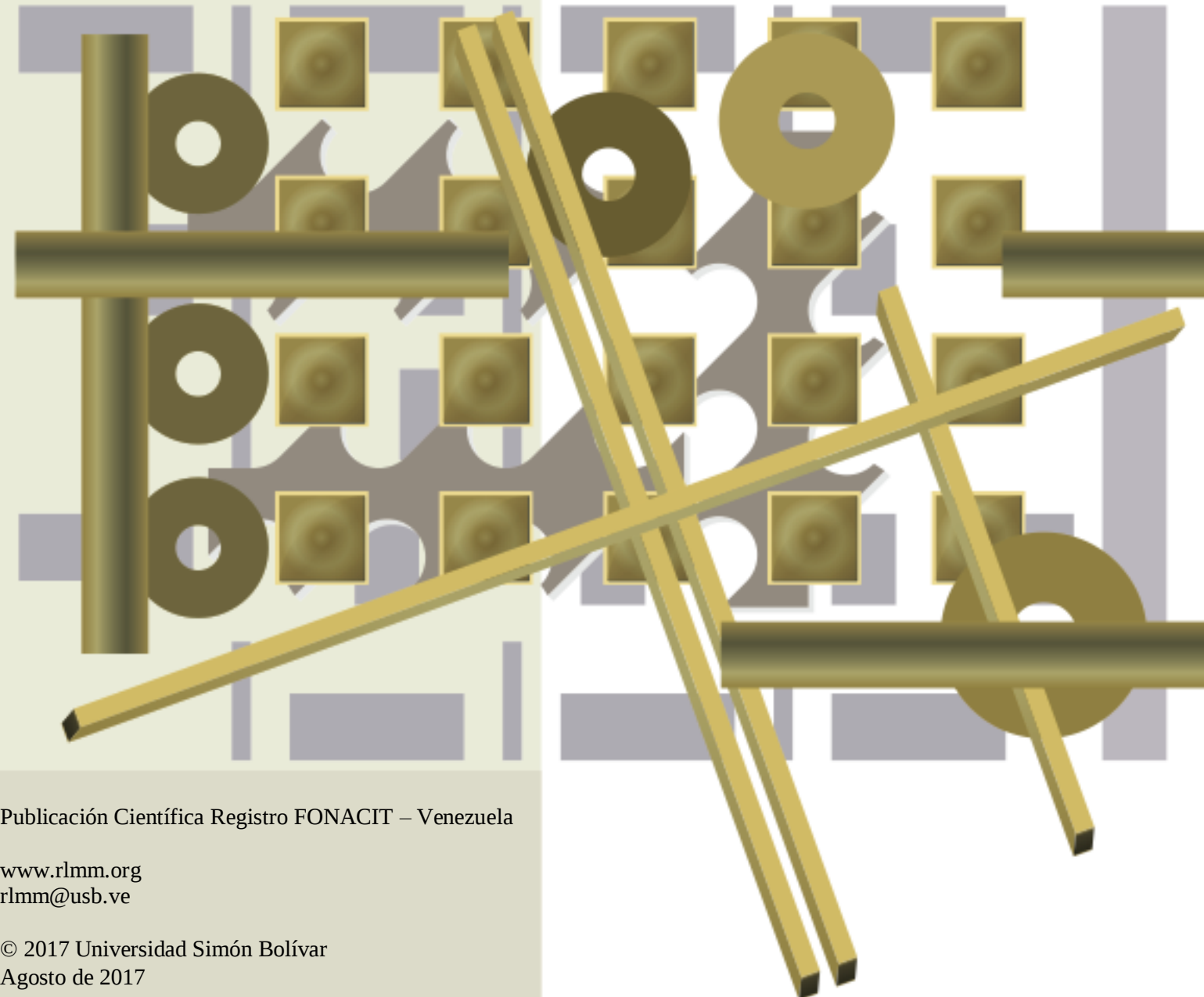


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. S7 (p. 1-67)



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

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

Cerámicas *Dr. Mario Alberto Macías*
(Ceramics) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

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

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

Polímeros y Biomateriales *Dr. Sebastián Muñoz-Guerra*
(Polymers and Biomaterials) Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politècnica de Catalunya, Barcelona, España
Dr. Rose Mary Michell
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
Dr. Arnaldo Lorenzo
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

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

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

Dr. Arnaldo T. Lorenzo L. (Texas, USA)

Editor de Diagramación | Layout and Proofreading Editor

Dr. Carmen Pascente (Oregon, USA)

Consejo Directivo / Directive Council

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

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

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, O. (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 Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; 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 S7 (2017)**CONTENTS: Volume S7 (2017)****Editorial***Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2017, S7:** 1-2

ARTÍCULOS SUPLEMENTO

INFLUENCIA DE LA TOPOLOGÍA DE CADENA (LINEAL VERSUS CÍCLICA) EN LA CRISTALIZACIÓN DE POLICAPROLACTONAS*Alejandro J. Müller, Ricardo A. Pérez-Camargo, Juan V. López, Scott Grayson**Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2017, S7:** 3-7**EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS PRO-OXIDANTES EN PELÍCULAS DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO***Francisco J. Arráez, Mayrim Ávila, María L. Arnal, Alejandro J. Müller**Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2017, S7:** 8-11**MODIFICACIÓN DE ALMIDONES MEDIANTE EL INJERTO DE CADENAS DE DIFERENTE NATURALEZA. UNA ALTERNATIVA PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES NO CONTAMINANTES***Francisco López-Carrasquero, Jesús M. Contreras, Simón E. Barrios, Giuseppe Giammanco, Estrella Laredo**Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2017, S7:** 12-14**EVALUACIÓN DE LA AFINIDAD PARA LA REMOCIÓN DE IONES Mg^{2+} y Ni^{2+} EN HIDROGELES COPOLÍMEROS DE POLI(ACRILAMIDA-co-ÁCIDOS ORGÁNICOS)***María Zerpa, Arnaldo Ramírez, Rita Tenía, José Prin, Luisa Rojas, Henry Astudillo, Blanca Rojas de Gáscue**Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2017, S7:** 15-19**MATERIALES POLIMÉRICOS BASADOS EN POLIOXOTUMGSTATO, POLIOXOMOLIBDATO Y SUBUNIDADES METAL-ORGÁNICAS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN***Carlos J. Malavé, Gustavo Liendo Polaco, Reinaldo Atencio F., Alexander O. Briceño, Edward E. Avila**Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2017, S7:** 20-23**EVALUACIÓN DE ADITIVOS POLIMÉRICOS EN FORMA DE HOJUELAS PARA FLUIDOS DE PERFORACIÓN EN BASE AGUA MEDIANTE MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL EMPAQUETAMIENTO DE PARTÍCULAS***Genaro Bolívar, María Tortolero, Manuel Mas, Katiushka Aguilar, Abel Ojeda, Marinela Colina**Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2017, S7:** 24-28**OBTENCIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) A PARTIR DE FRUCTOSA UTILIZANDO UNA RESINA SULFONADA***Diliana Capitillo, Carlos Chinea**Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2017, S7:** 29-33

ESTUDIO DE LA INVERSIÓN DE FASE EN EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO UTILIZANDO POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DE ACRILAMIDA COMO AGENTES DE INVERSIÓN

Carlos China, Fátima P. Abreu Da Silveira

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, S7: 34-37

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES Y PROPIEDADES TÉRMICAS ENTRE EL QUITOSANO Y EL POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD FUNCIONALIZADO Y SU MODELAJE MOLECULAR

Juan Jiménez, Edgar Márquez, Blanca Rojas de Gáscue

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, S7: 38-41

MICROPELETIZACIÓN DE PEAD PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS POROSAS Y PIEZAS PLÁSTICAS

Vanessa Araujo Rivas, Tim Osswald, María V. Candal

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, S7: 42-44

MOLDEO POR INYECCIÓN DE ESPUMAS MICROCELULARES

Juan López, David Arencón, Vera Realinho, María V. Candal

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, S7: 45-48

EVALUACIÓN DEL ARRASTRE DE PARTICULAS DE POLIMERO DEL PRIMER REACTOR DE POLIMERIZACIÓN EN PROPILVEN

Jean M. Bermúdez, Nicolino Bracho, José Rincón

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, S7: 49-54

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICION DE RESIDUOS PLASTICOS EN LA FABRICACION DE BLOQUES HUECOS DE CONCRETO

Samuel García, Nicolino Bracho, William López

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, S7: 55-59

Instrucciones para el Autor

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, S7: 60-65

Información de la Revista

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2017**, S7: 66-67

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 una selección de resúmenes de dos páginas de algunos trabajos seleccionados entre los presentados en el XVI Coloquio Venezolano de Polímeros (CVP) celebrado en Mayo de 2016 en la ciudad de Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

El CVP es un evento científico y tecnológico que se celebra cada dos años y donde se divulgan los resultados de las principales investigaciones científicas y de desarrollo tecnológico realizadas en Venezuela en el ámbito de los materiales poliméricos.

Les invitamos a visitar nuestra página web:

www.rlmm.org

donde podrán encontrar la versión digital correspondiente a este SUPLEMENTO número 6 de la RLMM.

Prof. Alejandro J. Müller S.

Editor en Jefe

EDITORIAL INVITADO

El Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO), fue anfitrión del *XVI Coloquio Venezolano de Polímeros*, evento que se realizó con éxito en el campus Cumaná del Estado Sucre, entre el 24 y el 26 de mayo del 2016.

En el *XVI Coloquio de Polímeros* concurrieron 50 participantes, entre: Investigadores, estudiantes, asistentes, especialistas, docentes y profesionales del área. Fueron realizadas 14 conferencias, una de ellas magistral dictada vía video-conferencia desde San Sebastian por el doctor Alejandro J. Müller (UPV/España-USB/Venezuela). Igualmente, se contó con 20 presentaciones orales (seis realizadas por jóvenes Doctores que son Investigadores Noveles provenientes de diferentes centros del país como la USB, la UCV, PDVSA y la UDO); 18 contribuciones orales y 27 trabajos presentados en forma de Carteles.

Este encuentro académico fue organizado por la Asociación Venezolana de Polímeros (ASOVENP), conjuntamente con el equipo de trabajo del IIBCAUDO integrado por: la Dra. Blanca Rojas de Gascue (Coordinadora general), los Licenciados Guzely Rodríguez, Juan Carlos Jiménez y José Luís Prin, TM Coromoto Linares y la TSU María Gabriela De Souza.

En este Suplemento se recoge una selección de 13 de los trabajos presentados en el *XVI Coloquio Venezolano de Polímeros*, el cual se ha venido efectuando de manera sostenida, desde hace más de 20 años, pese a todas las dificultades actuales. Este evento se ha constituido en un escenario propicio para la renovación e intercambio de conocimientos, así como para establecer enlaces con los diversos investigadores e instituciones interesadas en las diferentes líneas de investigación que involucran los materiales poliméricos. El Coloquio 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. Entre los 13 trabajos de esta

selección destacan el resumen de la Conferencia Magistral del Dr. Alejandro J. Muller y las dos (2) Conferencias Invitadas de la Dra. Maria Luisa Arnal (USB) y del Dr. Francisco López-Carrasquero (ULA).

El Comité Organizador del IIBCA-UDO “Dra. Susan Tai” y la ASOVENP, aprecian y agradecen el interés de los Grupos especializados en el área de Ciencia de los Materiales, que se refleja en la calidad de los trabajos presentados en este encuentro. También es importante resaltar, el apoyo recibido por parte de los patrocinantes, sin los cuales no hubiera podido llevarse a cabo el Evento, entre los que destacó la Fundación Empresas Polar de Venezuela, Fundacite-Sucre, Corporación Científica, y las empresas Petroquímicas ubicadas en el Sector El Tablazo del Edo. Zulia, Polinter, Propilven y Pequiven, en este último Sector Industrial agradecemos el especial apoyo y gestión del Dr. Nicolino Bracho.

También deseamos reiterar nuestro sincero agradecimiento por el apoyo institucional recibido de la Universidad de Oriente, a través de sus autoridades Rectorales, y en especial del Director del IIBCA-UDO, Dr. Benjamín Hidalgo-Prada, lo cual permitió seguirnos fortaleciendo en la investigación, divulgación y en el desarrollo de la Ciencia de los Materiales.

Finalmente, agradecemos al Comité Editorial de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM) por darnos la oportunidad de publicar esta Selección de los trabajos científicos presentados durante este evento. En especial a los Drs. Alejandro J. Müller (Editor en Jefe) y Arnaldo T. Lorenzo (Asistente del Editor en Jefe y Editor de Diagramación) por el apoyo recibido en la edición de este número especial.

Dra. Blanca Rojas de Gáscue
Coordinadora Comité Organizador

INFLUENCIA DE LA TOPOLOGÍA DE CADENA (LINEAL VERSUS CÍCLICA) EN LA CRISTALIZACIÓN DE POLICAPROLACTONAS

Alejandro J Müller^{1,2,3*}, Ricardo A Pérez-Camargo^{1,3}, Juan V López³, Scott Grayson⁴

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

2: IKESBASQUE, Basque Foundation for Science, Bilbao, España.

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

4: Departamento de Química, Universidad de Tulane, 6400 Freret St, LA 70118, New Orleans, USA.

e-mail: alejandrojesus.muller@ehu.es

RESUMEN

En este trabajo se estudia la morfología y cristalización de policaprolactonas cíclicas (C-PCL) preparadas mediante técnicas de química click y se comparan los resultados con los obtenidos con policaprolactonas lineales (L-PCL) del mismo peso molecular. Adicionalmente, se prepararon mezclas de C-PCL y L-PCL en solución en composiciones de 95/5, 90/10 y 80/20. Las C-PCLs mostraron una mayor densidad nucleación, temperatura de cristalización y fusión respecto a las L-PCLs. Adicionalmente, las C-PCLs mostraron mayores velocidades de nucleación, crecimiento y de cristalización global en comparación a las L-PCLs. Los resultados se explican por el mayor subenfriamiento (mayor temperatura de fusión en equilibrio termodinámico de las C-PCLs) y velocidad de difusión de las C-PCLs en comparación a sus análogos lineales. Dichos factores también explican la mayor capacidad de fraccionamiento de las C-PCLs respecto a su contraparte lineal. En las mezclas C/L se presenta un drástico decrecimiento en las propiedades térmicas y la cinética de cristalización a bajos contenidos de cadenas lineales, producto del enredo molecular entre éstas y las cadenas cíclicas.

Palabras Claves: Policaprolactona cíclica, velocidad de cristalización, mezclas de polímeros cíclicos y lineales.

CHAIN TOPOLOGY (LINEAL VERSUS CYCLIC) INFLUENCE OVER POLYCAPROLACTONES CRYSTALLIZATION

ABSTRACT

In this work, the morphology and crystallization of cyclic polycaprolactones (C-PCL) obtained by click chemistry techniques are studied and the results compared with those obtained with linear polycaprolactones (L-PCL) of the same molecular weight. Moreover, cyclic and linear blends were prepared in solution in 95/5, 90/10, 80/20 compositions. C-PCLs exhibit a higher nucleation density, crystallization and melting temperatures in comparison with L-PCL. Additionally, C-PCLs display faster nucleation, spherulitic growth and overall crystallization rates than L-PCL. These results are explained by the higher supercooling (the melting equilibrium temperature of the C-PCLs are higher than L-PCLs) and diffusion of C-PCLs. These effects are present in thermal fractionation, in which C-PCLs show a remarkable annealing capacity. The C/L blends show a drastic decrease, which are described as a synergistic negative effect, on the thermal properties and crystallization kinetics at low L-PCL contents, due to the threading effect of the linear on the cyclic chains.

Keywords: Cyclic polycaprolactone, crystallization rate, linear and cyclic polymers blends.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros cíclicos son materiales fascinantes, debido a que una simple diferencia en topología con respecto a los polímeros lineales conduce a cambios drásticos en la conformación, velocidad de difusión y densidad de enredos en el fundido. En los últimos años las nuevas técnicas de síntesis mediante química click han permitido

sintetizar polímeros cíclicos con alto grado de pureza y bajos índices de polidispersidad.

Uno de estos polímeros ha sido la PCL, la cual ha sido empleada para comparar el efecto de la topología de cadena (lineal vs cíclica) en las propiedades físico-químicas de este material. Los resultados han indicado que la topología de la cadena afecta el comportamiento de la PCL significativamente debido a factores termodinámicos y cinéticos. [1-8] En el presente trabajo, se presenta un muy breve resumen de resultados obtenidos previamente [1-8] sobre la influencia de la topología de cadena en la cristalización de L y C-PCL de 3 y 12 kg/mol y sus mezclas C/L.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En trabajos previos se describe la vía de síntesis mediante técnicas de cierre de ciclo tipo click que se utilizaron para preparar las C-PCLs de 3 y 12 kg/mol. [1,3] Los precursores lineales de pesos moleculares prácticamente idénticos se usaron para poder comparar resultados. Los polímeros cíclicos fueron mezclados en solución con sus contrapartes lineales, obteniéndose mezclas C/L de composiciones 95/5, 90/10 y 80/20.

2.2 Ensayos

2.2.1 Análisis Morfológico

El análisis morfológico se realizó por microscopia óptica de luz polarizada en un microscopio LEICA DM2500P el cuál contiene una cámara LEICA DFC 280 y se encuentra adaptado a una plancha de calentamiento LINKAM TP91. Mediante esta técnica también se determinó la densidad de núcleos, velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento esferulítico.

2.2.2 Análisis Térmico

Los barridos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se hicieron en un DSC PYRIS 1 de PERKIN ELMER, en un rango de -20 a 90 °C a 20 °C/min.

La cinética de cristalización se realizó mediante ensayos de DSC isotérmicos, siguiendo los procedimientos recomendados por Lorenzo *et al.* [9]

La técnica de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) fue aplicada siguiendo los protocolos de Müller *et al.* [7,10]

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Cristalización

3.1.1 Cinética de Crecimiento Esferulítico

La nucleación y crecimiento de L y C-PCLs, así como de sus mezclas fueron estudiadas mediante MOLP. Los estudios revelaron que las C-PCL poseen una mayor densidad y velocidad de nucleación respecto a las L-PCL. Por otra parte, la C-PCL presenta una mayor velocidad de crecimiento esferulítico respecto a su comparte lineal. Dicho comportamiento es explicado por los mayores subenfriamientos (ΔT) de la C-PCL (posee mayor T_m^0) y sus menores coeficientes de difusión provocados por su conformación de ovillo más compacto y menor densidad de enredos respecto a las L-PCLs. [1-5]

La Figura 1 muestra la velocidad de crecimiento esferulítico en función de la temperatura de cristalización de L y C-PCL de 3 kg/mol y sus mezclas.

Las mezclas presentan valores de G intermedios entre las PCLs puras, más la tendencia no es del tipo lineal (véase ley de mezclas representada con una línea sólida). [4,8] La no linealidad se debe a una desviación sinérgica negativa respecto a la ley de mezclas, provocada por un curioso efecto de enredo molecular. Las cadenas lineales tienden a penetrar y enredarse con las cadenas lineales en un modo denominado en inglés “threading effect” por su analogía con el hilado (cuando el hilo entra en un ojal). Este efecto de hilado reduce la

capacidad difusiva e incrementa la densidad de enredos de la mezcla más allá de lo esperado.

3.1.2 Ensayos de DSC estándar o no isotérmicos

Los resultados de nucleación y crecimiento están acorde con los ensayos de DSC estándar, en los cuales, las C-PCLs presentaron mayores temperaturas de cristalización (T_c) y fusión (T_m) respecto a sus contrapartes lineales. [1-5] Las entalpías de cristalización (ΔH_c) y fusión (ΔH_m) son similares dentro del rango de error experimental.

Las mayores T_c y T_m de las C-PCL son consecuencia de los mayores ΔT aplicados y la mayor difusión de las mismas. [1-5]

En mezclas de C/L, la T_c , T_m así como los valores de ΔH_c y ΔH_m presentan una desviación negativa respecto a una ley de mezclas, por tanto sus valores disminuyen, producto de que cadenas lineales son capaces de enredarse con sus contrapartes cíclicas. [4,8]

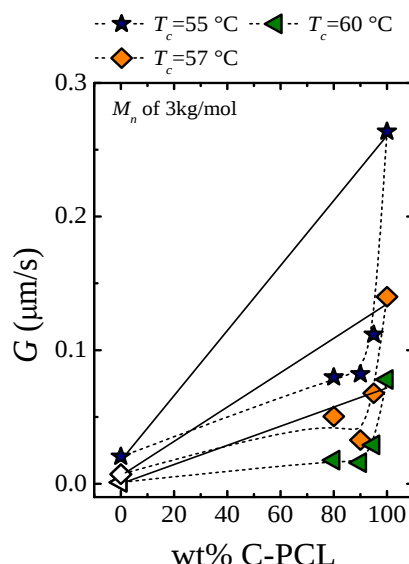


Figura 1. Crecimiento esferulítico en función del contenido de C-PCL a temperaturas de cristalización seleccionadas para L y C-PCLs puras y sus mezclas. Las líneas sólidas representan una ley de mezclas y las líneas punteadas son líneas que indican la desviación respecto a la ley de mezclas. Los puntos rellenos representan datos experimentales y los no rellenos provienen de la aplicación de la teoría de Lauritzen y Hoffman. La figura se encuentra basada en las referencias [4] y [8].

3.1.3 Cinética de Cristalización global y Fraccionamiento térmico

La cinética de cristalización global se determinó por ensayos de DSC isotérmicos en L y C-PCLs y sus mezclas. La Figura 2 muestra la velocidad global de cristalización en función de T_c para muestras de 3 kg/mol.

En la Figura 2 se puede observar que la C-PCL presenta una mayor velocidad de cristalización global respecto a su contraparte lineal, lo cual es acorde con las contribuciones de la nucleación y crecimiento obtenidas.

En vista de las evidencias experimentales, las diferencias entre L y C-PCLs pueden ser explicadas por medio de razones termodinámicas y cinéticas.

Termodinámicamente, las C-PCLs presentan mayores ΔT debido a su mayor T_m^0 , por tanto la fuerza motriz termodinámica para la cristalización será mayor. Cinéticamente, las cadenas cíclicas poseen una mayor difusividad (poseen menores viscosidades en el fundido y conformaciones de cadena más colapsadas) respecto a su contraparte lineal, lo cual facilita su difusión para la nucleación y crecimiento. Resultados similares también se encontraron a altas temperaturas por medio de DSC ultrarápido. [6]

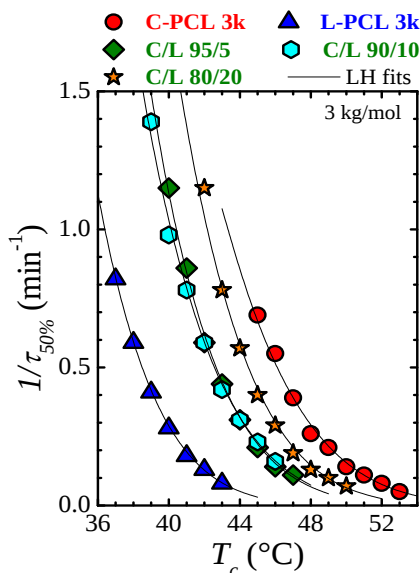


Figura 2. Velocidad de cristalización global en función de la temperatura de cristalización para L y C-PCLs de 3 kg/mol y sus mezclas. La figura se encuentra basada en la referencia [8].

Adicionalmente, se realizaron experimentos de fraccionamiento térmico mediante la técnica de Autonucleación y Recocidos Sucesivos ó SSA por sus siglas en inglés desarrollada por Müller *et al.* [7,10] Los ensayos de SSA demostraron que las C-PCLs poseen una mayor capacidad de recocido que sus análogos lineales. Este resultado es muy llamativo, debido a que teóricamente la cadena lineal podría extenderse en el equilibrio hasta el doble de lo que puede extenderse una cadena cíclica. Sin embargo, el ensayo de SSA involucra factores cinéticos los cuales influyen en que las C-PCLs (con una capacidad difusiva mucho mayor que las cadenas lineales) presenten mayor capacidad de recocido generando cristales más gruesos.[3,5,7]

Es importante destacar que las diferencias encontradas entre L y C-PCLs, se reducen significativamente cuando pequeñas porciones de material lineal se enredan con las cadenas cíclicas en las mezclas, causando menores velocidades de cristalización global (por debajo de lo esperado en una ley de mezclas) [8] como se observa en la Figura 2. Este efecto es extremadamente relevante, ya que indica que la pureza de las muestras es crucial. Si se sintetizan polímeros cíclicos que contienen cadenas lineales como impurezas, el comportamiento de las cadenas cíclicas puede ser alterado de manera muy importante.

4. CONCLUSIONES

Las cadenas cíclicas se comportan de manera muy diferente a las lineales en cuanto a su nucleación, velocidad de crecimiento esferulítico, velocidad de cristalización global y capacidad de recocido. El simple hecho de no poseer extremos de cadena conduce a que las cadenas cíclicas tengan conformaciones de ovillo más compactas que conducen a menores densidades de enredos moleculares y mayor difusividad. Adicionalmente los puntos de difusión en equilibrio termodinámico de los polímeros cíclicos tienden a aumentar por efectos de diferencias en entropía del fundido. Las mezclas de cadenas cíclicas y lineales exhiben efectos tipo hilado que conducen a comportamientos muy alejados de lo esperado para una ley de mezclado simple.

5. AGRADECIMIENTOS

Al DID-USB por el financiamiento al DID-G02-Grupo de Polímeros 1. R.P.-C. agradece a POLYMAT por su beca doctoral.

6. REFERENCIAS

- [1]. Córdova ME, Lorenzo AT, Müller AJ, Hoskins JN, Grayson SM. *Macromolecules* 2011; 44 (7): 1742-1746.
- [2]. Su HH, Chen HL, Díaz A, Casas MT, Puiggali J, Hoskins JN, Grayson SM, Pérez RA, Müller AJ. *Polymer* 2013; 54 (2): 846-859.
- [3]. Pérez RA, Córdova ME, López JV, Hoskins JN, Zhang B, Grayson SM, Müller AJ. *React. Funct. Polym.* 2014; 80: 71-82.
- [4]. Pérez RA, López JV, Hoskins JN, Zhang B, Grayson SM, Casas MT, Puiggali J, Müller AJ. *Macromolecules* 2014; 47 (11): 3553-3566.
- [5]. Pérez-Camargo R, Mugica A, Zubitur M, Müller A. *Adv. Polym. Sci.* 2016; en prensa. DOI: 10.1007/12_2015_326.
- [6]. Wang J, Li Z, Pérez RA, Müller AJ, Zhang B, Grayson SM, Hu W. *Polymer* 2015; 63: 34-40.
- [7]. Müller AJ, Michell RM, Pérez RA, Lorenzo AT. *Eur. Polym. J.* 2015; 65 (April): 132-154.
- [8]. López JV, Pérez-Camargo RA, Zhang B, Grayson SM, Müller AJ. *RSC Advances* 2016; 6 (53): 48049-48063.
- [9]. Lorenzo AT, Arnal ML, Albuerne J, Müller AJ. *Polym. Test.* 2007; 26 (2): 222-231.
- [10]. Müller AJ, Arnal ML. *Prog. Polym. Sci.* 2005; 30 (5): 559-603.

EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE ADITIVOS PRO-OXIDANTES EN PELÍCULAS DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

Francisco J. Arráez^{1,2}, Mayrim Ávila², María Luisa Arnal^{2*}, Alejandro J. Müller^{2,3,4}

1: Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia, 2: Grupo de Polímeros USB y Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89.000 Caracas 1080 A, Venezuela.

3: POLYMAT and Polymer Science and Technology Department, University of the Basque Country UPV/EHU, Donostia-San Sebastián. 4: IKERBASQUE, Basque Science Foundation, Bilbao, Spain.

*email: marnal@usb.ve

RESUMEN

El objeto de este trabajo es realizar un estudio comparativo de los procesos abióticos de termo-oxidación en poliolefinas, en particular polipropileno (PP) y poliestireno alto impacto (PSAI). La elongación a la ruptura es muy sensible a los procesos de degradación oxidativa. En términos relativos la velocidad de termo-oxidación medida a través del inverso del tiempo necesario para la pérdida del 50% de la deformación a la ruptura es diez veces mayor en el PSAI que en el PP.

Palabras Claves: Degradación termo-oxidativa, Polipropileno, Poliestireno alto impacto, ensayos mecánicos.

EFFECT OF THE INCORPORATION OF PRO-OXIDANT ADDITIVES IN POLYPROPYLENE AND HIGH IMPACT POLYSTYRENE FILMS

ABSTRACT

The objective of this paper is to make a comparative study of abiotic thermo-oxidative degradation in polyolefins: polypropylene (PP) and high impact polystyrene (HIPS). Elongation at break is very sensitive to oxidative degradation processes. In relative terms, the rate of thermo-oxidation measured by the inverse of the time required for the loss of 50% strain at break is ten times higher in HIPS than in PP.

Keywords: thermo-oxidative degradation, polypropylene, high impact polystyrene, mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

Las poliolefinas son la familia de polímeros de mayor importancia comercial debido a la facilidad de fabricación de estos materiales a bajos costos, sus excelentes propiedades mecánicas, peso ligero y durabilidad. Estos materiales en algunas de las áreas de aplicación como es el caso de los empaques pueden tener una vida útil relativamente corta comparada con el tiempo de degradación del material [1]. Por esta razón, los productos en base a polímeros sintéticos se acumulan en el ambiente a un ritmo de 25 millones de toneladas métricas por año, lo que ha traído consigo grandes problemas ambientales. Entre los métodos de recuperación y disposición de desechos plásticos se incluyen el reciclaje, la incineración y la disposición en vertederos. Uno de los inconvenientes que se deriva del manejo de materiales plásticos en vertederos es la dificultad de estos materiales para degradarse en el ambiente por la combinación de elevado peso molecular y estar constituida la cadena exclusivamente por enlaces C-C (carbono – carbono) los cuales son resistentes a la biodegradación [2, 3].

Una manera de evitar la acumulación de desechos plásticos y en particular de poliolefinas (polietileno, polipropileno y resinas a base de estireno) consiste en la incorporación de aditivos prodegradantes durante el proceso de transformación final (e.g., obtención de películas o envases rígidos). La incorporación de estos aditivos persigue garantizar que después de concluido el período de vida de servicio del material, se dé inicio a la oxo-degradación del polímero, cuyo mecanismo involucra dos etapas. La primera etapa corresponde a la degradación oxidativa del material, la cual transcurre de forma abiótica y en donde se introducen grupos carbonilos y ácidos o sus derivados ($C=O$ y $COOH$) en la cadena polimérica y se reduce el peso molecular. La

segunda etapa hace referencia a la biodegradación propiamente dicha, en donde microorganismos hacen uso de los productos de oxidación como fuentes de carbono por lo que terminan de degradar a los polímeros, reduciendo así la contaminación ambiental por efectos de la acumulación de desechos. [3, 4].

El objetivo del presente trabajo es evaluar la efectividad de la incorporación de un aditivo prodegradante en resinas de polipropileno isotáctico y poliestireno de alto impacto, sometidas a degradación térmica mediante la caracterización de los cambios físicos y químicos de éstas en función del tiempo de exposición.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales empleados en este estudio se presentan a continuación: polipropileno isotáctico homopolímero (PP_h) grado extrusión designado comercialmente como PP F-404 el cual presenta un índice de fluidez másico (MFI) de 3,0 dg/min; poliestireno de alto impacto (PSAI) grado extrusión designado comercialmente como PS 4600 con un MFI de 3 dg/min. La resina de polipropileno fue producida por Propilenos de Venezuela, PROPILVEN, S.A. y el PSAI por ESTIZULIA SERVICIOS TÉCNICOS, C.A. Además, se emplearon como aditivos prodegradantes: un aditivo oxo identificado bajo el código PDQ-M suministrado por la empresa BURBUPLAST, C.A., representante en Venezuela de WILLOW RIDGE PLASTICS Inc.; un aditivo oxo d₂w® elaborado por la empresa Symphony Enviromental Technologies. Los componentes activos de ambos aditivos son estearatos y estabilizadores metálicos y, mediante un análisis preliminar por la técnica de absorción atómica en llama se determinó el contenido de metales: aditivo PDQ-M Fe 47 ± 2 ppm y Mn 0,78 ± 0,01%; aditivo d₂w® Fe 56,71 ± 0,41 ppm y Mn 0,65 ± 0,02%.

2.2 Acondicionamiento de Muestras

Se estudiaron formulaciones del PP_h con el aditivo oxo PDQ-M y del PSAI con el aditivo oxo d₂w®. En todos los casos, se elaboraron mezclas físicas de las muestras poliméricas con 0% y 3% p/p del aditivo prodegradante correspondiente. Se empleó un sistema de extrusión modular Thermo Scientific PolyLab OS, con la finalidad de obtener películas planas con espesores de 60 ± 5 µm para todas las formulaciones de polipropilenos y de 50 ± 5 µm para el PSAI.

2.3 Estudio de la Degradación Térmica en Horno

La exposición de las películas poliméricas se llevó a cabo empleando un horno de convección marca JISICO, modelo J-300M a la temperatura de 60°C. El estudio se llevó a cabo con base en la norma ASTM D5510-94(2001) [5].

2.4 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Los ensayos de FTIR se realizaron en el equipo Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier, marca THERMO SCIENTIFIC, modelo Nicolet 380 en el rango de número de onda de 4000 cm⁻¹ a 500 cm⁻¹ a temperatura ambiente. Se realizaron 32 barridos por cada espectro con una resolución de 2 cm⁻¹.

2.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El estudio de las propiedades térmicas de las muestras de polipropileno y poliestireno de alto impacto con aditivo prodegradante se llevó a cabo a partir de barridos estándares no-isotérmicos de calentamiento y enfriamiento, realizados en el equipo marca PERKIN ELMER, modelo Pyris I DSC. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 20 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno de ultra alta pureza. Se analizaron 5.0 ± 0.2 mg de muestra, colocados en cápsulas de aluminio. Los rangos de estudio fueron de -20 °C a 200 °C para la muestra de polipropileno homopolímero y de -20 °C a 150 °C para las muestras de poliestireno de alto impacto. La calibración del equipo se llevó a cabo con estándares de indio y zinc a la velocidad de barrido antes mencionada.

2.6 Ensayos Tensiles

Los ensayos se llevaron a cabo con base en la norma ASTM D638-08 [6]. Se troquelaron probetas tipo Halterio V en dirección longitudinal (*MD*) a partir de las películas poliméricas con aditivo oxo para lo que se usó un troquel marca CEAST. La velocidad de ensayo fue de 50 mm/min para la muestra de polipropileno y de 10 mm/min para el PSAI. Asimismo, se evaluaron 15 probetas con la finalidad de obtener un mínimo de 11 probetas válidas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Las muestras de PP con 3% aditivo pro-oxidante sometidas a degradación en horno pierden el 50% de su deformación a la ruptura en dos días (48 horas) la medición de índice de carbonilo resulta apreciable a partir de los siete días. (ver Figura 1)

En el caso del PSAI envejecido en horno a 60°C pierde el 50% de la deformación a la ruptura en alrededor de 4 horas y media de exposición a la combinación de temperatura y atmosfera oxidante. (ver Figura 2)

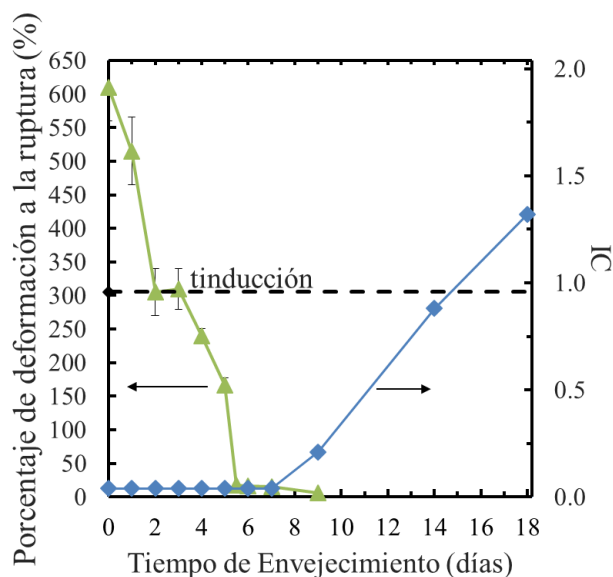


Figura 1. Variación porcentual de la deformación a la ruptura e índice de carbonilo de formulación de PP con 3% de aditivo pro-oxidante.

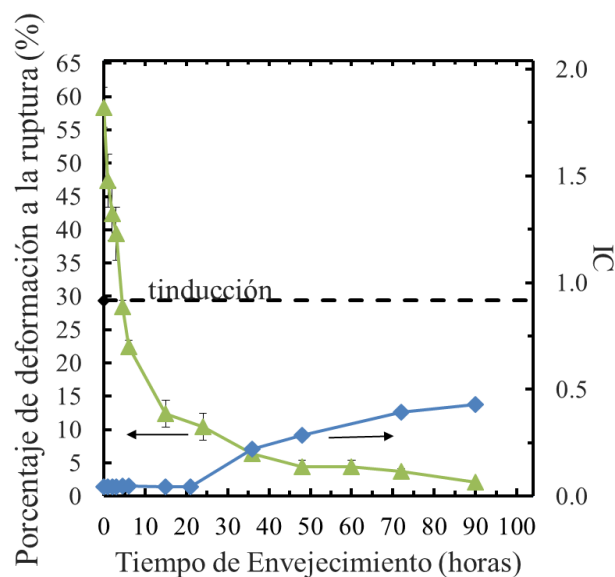


Figura 2. Variación porcentual de la deformación a la ruptura para PSAI en función del tiempo de termodegradación en horno a 60°C.

Ensayos publicados para el caso del PELBD 11Q4 grado película soplada [7], que presenta un índice de fluidez de 0,75 dg/min indican que la pérdida del 50% de la deformación a la ruptura bajo estas mismas condiciones de ensayo ocurren a los siete días de exposición a termo-oxidación (168 horas).

Los inversos de los tiempos requeridos para alcanzar una pérdida del 50% de la deformación a la ruptura pueden considerarse como una medida de la velocidad de degradación que en términos comparativos se expresaría como una velocidad de 1,0 hr⁻¹ para el PELBD, 3,5hr⁻¹ para el PP y 37,3 hr⁻¹ para el PSAI.

La mayor velocidad estimada de termo-oxidación para el caso del PSAI se debe a la facilidad con la que se degrada la fase dispersa cauchosa de este copolímero de injerto lo cual modifica los mecanismos de deformación plástica del sistema como consecuencia de reacciones sobre las insaturaciones residuales, le sigue en términos de velocidad el PP que posee un carbono terciario por cada unidad repetitiva y por último el PELBD cuya estructura está conformada principalmente por carbonos secundarios. Otros factores que pudieran incidir en la sensibilidad a la oxidación son el paquete de aditivación empleado en cada una de las

formulaciones así como el peso molecular y su distribución para cada una de las resinas estudiadas.

El empleo de la espectroscopía infrarroja para el seguimiento de los procesos termo-oxidativos arroja una menor sensibilidad que la observada en ensayos mecánicos para estimar el inicio del proceso oxidativo. La comparación de los tiempos de degradación oxidativa para el PP y el PSAI, muestran que la misma ocurre a mayor velocidad en cámara climática, seguida de ensayos térmicos y finalmente los ensayos a la intemperie. Los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido muestran una disminución de la transición vítrea de la matriz de poliestireno en el caso del Poliestireno Alto Impacto en los segundos barridos de calentamiento. En el caso del PP la T_m exhibe un leve descenso que se encuentra cercano al error de la técnica. Sin embargo, el empleo de métodos de fraccionamiento término permite apreciar modificaciones en la endoterma múltiple de fusión posterior al fraccionamiento térmico. La tendencia observada es a la disminución del área parcial asociada a las fracciones más regulares del PP.

4. CONCLUSIONES

El estudio termo-oxidativo de diferentes muestras poliméricas (PP y PSAI) con y sin aditivo prodegradante permite concluir que los aditivos oxo promueven la producción de radicales libres a través de reacciones de oxido-reducción del componente metálico acelerando el proceso auto-oxidativo del polímero. Las reacciones iniciadas por radicales libres generan cambios químicos (formación del grupo carbonilo e hidroxilo) y estructurales (escisiones de cadena y disminución del pesos molecular); éstos a su vez se reflejan en variaciones en el porcentaje de cristalinidad, en la distribución de espesores lamelares en el caso del PP. En caso de polímeros amorfos se produce una disminución de la temperatura de transición vítrea. En ambos materiales el proceso de degradación termo-oxidativo provoca una reducción de la ductilidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Fundación Polar proyecto 140691 y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la USB proyecto DIDG02 por el financiamiento recibido

6. REFERENCIAS

- [1]. Ammalaa A, Batemana S, Deana K, Petinakisa E, Sangwana P, Wonga S, Leongb K. "An overview of degradable and biodegradable polyolefins". *Progress in Polymer Science*. 2011; 36: 1015–1049.
- [2]. Moore CJ. "Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat". *Environmental Research*. 2008; 108: 131-139.
- [3]. Jakubowicz I, Yarahmadi N, Arthurson V. "Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities". *Polymer Degradation and Stability*. 2011; 96: 919-928.
- [4]. Fontanella S, Bonhomme S, Brusson JM, Pitteri S, Samuel G, Pichon G, Delort AM. "Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co". *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98: 875-884.
- [5]. Norma ASTM D5510-94: "Standard practice for heat aging of oxidatively degradable plastics" Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2001.
- [6]. Norma ASTM D638-08: "Standard test method for tensile properties of plastics" Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2008.
- [7]. Benítez A, Sánchez JJ, Arnal ML, Müller A, Rodríguez O. "Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with pro-oxidant additive". *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98: 490-501.

MODIFICACIÓN DE ALMIDONES MEDIANTE EL INJERTO DE CADENAS DE DIFERENTE NATURALEZA. UNA ALTERNATIVA PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES NO CONTAMINANTES

Francisco López-Carrasquero^{1,*}, Jesús M. Contreras¹, Simón E. Barrios¹, Giuseppe Giammanco¹, Estrella Laredo².

¹Grupo de Polímeros ULA, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela.

²Grupo FIMAC, Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar, Aptdo. 89000, Caracas 1080, Venezuela.

*e-mail: flopezc@ula.ve

RESUMEN

El presente trabajo describe diferentes métodos de síntesis para la obtención de almidones modificados con cadenas *n*-alquílicas derivadas de ácidos grasos, así como con cadenas de policaprolactona (PCL) y poli(óxido de etileno) (POE). Los grados de sustitución (DS) obtenidos dependen del método síntesis, de la naturaleza de la cadena lateral y de la longitud de la misma. La mayoría de los derivados obtenidos resultaron ser estables a temperaturas de 250°C o más, y aunque la mayoría de estos almidones no son solubles en disolventes orgánicos, hinchaban en cloroformo o THF. Finalmente, se pudo determinar que en muchos casos las cadenas injertadas son capaces de cristalizar en fases independientes a la cadena de almidón.

Palabras Claves: Almidón, cristalización, derivados de ácidos grasos policaprolactona, poli(óxido de etileno)

STARCH MODIFICATION BY GRAFTING CHAINS OF DIFFERENT NATURE. AN ALTERNATIVE FOR OBTAINING NON-POLLUTING MATERIALS

ABSTRACT

This paper describes some synthetic methods for obtaining modified starches with *n*-alkyl chains derivatives from fatty acids and with polycaprolactone (PCL) and poly (ethylene oxide) (POE) chains. The degrees of substitution (DS) obtained in each case depend on the synthesis method and the length of the nature of the side chain. Most derivatives obtained were found to be stable at temperatures up to 250C and although most of these starches are not soluble in organic solvents, they swell in chloroform or THF. Finally, it was determined that in many cases the graft chains are able to crystallize in separate phases of the starch chain.

Keywords: Starch, crystallization, fatty acid derivatives, polycaprolactone, Poly(ethylene oxide)

1. INTRODUCCIÓN

La modificación química del almidón, así como otros polisacáridos, puede ser considerada como una alternativa interesante para permitir el desarrollo de nuevos productos ecológicos con potenciales aplicaciones industriales a partir de fuentes distintas de los hidrocarburos [1, 2, 3]. La modificación química del almidón y la celulosa con cadenas alquílicas largas ha atraído el interés de muchos investigadores ya que se piensa que estos materiales pueden encontrar aplicación en la industria del embalaje [4,5].

La síntesis de complejos del carboximetil almidón con sales cuaternarias amonio también es una vía práctica para obtener este tipo de materiales [6]. Por último, la síntesis de copolímeros de almidón o celulosa injertados con PCL o POE también ha sido reportada [7]. En este trabajo se describe la esterificación de almidón de yuca con derivados de ácido grasos con 12, 14, 16, 18 y 22 átomos de carbono, así como la síntesis de copolímeros de almidón injertados con PCL y POE.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Esterificación de almidón con derivados de ácidos grasos.

La esterificación del almidón empleando acil imidazoles, cloruros de ácido y ésteres con *n*-alquílicas de 12 a 22 átomos de carbono se llevó a cabo empleando la metodología descrita previamente por nosotros [5].

2.2 Síntesis de copolímeros de injerto Almidón-PCL y almidón POE.

Para la síntesis de los copolímeros de injerto de almidón de yuca con caprolactona y óxido de etileno, se emplearon dos métodos generales, en el primero se polimeriza el monómero sobre el almidón empleando octanoato de estaño [Sn(Oct)₂] como iniciador y en el segundo se hizo reaccionar almidón carboximetilado con PCL-diol o polietilén glicol de diferentes pesos moleculares [7].

2.3 Caracterización.

La estructura química de los productos se caracterizó mediante FTIR, y RMN-¹H. La estabilidad térmica se determinó por TGA y TVA y el comportamiento térmico se estudió mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y difracción de rayos X de ángulo grande (WAXS).

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La esterificación del almidón se llevó a cabo empleando los métodos descritos anteriormente por nosotros [5] y las reacciones se muestran esquemáticamente en la Figura 1.

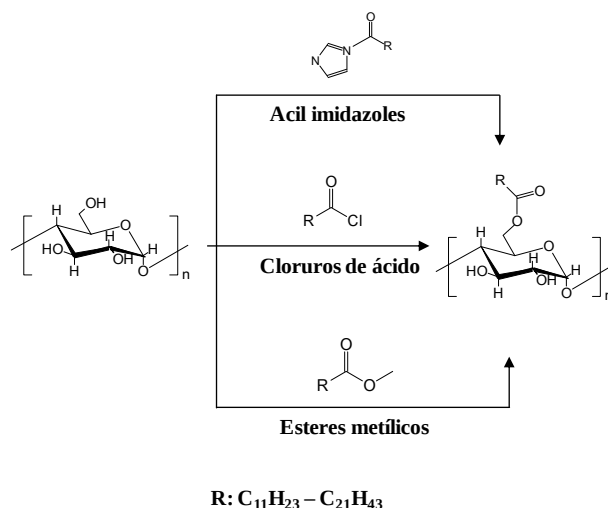


Figura 1. Síntesis de almidones esterificados utilizando acil-imidazoles, cloruros de ácido y ésteres metílicos.

La estructura química de estos almidones esterificados fue confirmada por FTIR y en los casos donde los almidones resultaron solubles en DMSO por RMN-¹H. Por otra parte se pudo comprobar que ellos son estables hasta temperaturas cercanas a los 300°C y que el proceso de degradación involucra la pérdida de la cadena lateral. Por último, los estudios de DSC y WAXS indicaron que en los almidones esterificados con cadenas *n*-alquílicas de 18 a 22 átomos de carbono, estas pueden cristalizar en fases independientes.

Los métodos de síntesis para la obtención de los polímeros de injerto se muestran en la Figura 2.

Los copolímeros se obtuvieron con diferente grados contenido de PCL o POE dependiendo del método, proporción de los reactivos y condiciones de reacción [7]. Los estudios de TGA y TVA indican que estos materiales son estables hasta temperaturas de 250°C y que durante el proceso de degradación se produce la pérdida de la cadena de PCL.

En el caso de los copolímeros Almidón-*g*-PCL, cuando la proporción de PCL es muy alta esta puede cristalizar.

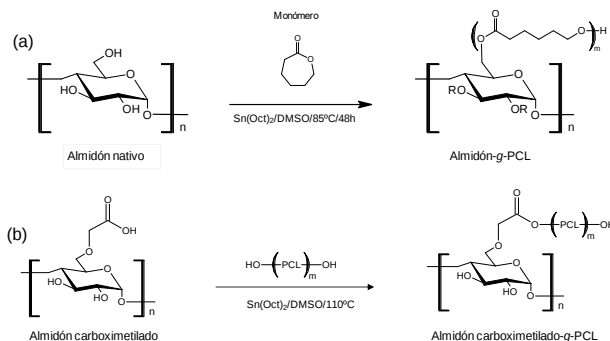


Figura 2. Métodos de síntesis empleados en la preparación de copolímeros de almidón injertados con PLC. (a) Polimerización del monómero sobre el almidón y (b) por reacción del almidón carboximetilado con PCL diol.

4. CONCLUSIONES

Todos los métodos estudiados permiten obtener almidones modificados con materiales derivados de ácidos grasos, PCL o PEO de manera exitosa.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el financiamiento otorgado por el (CDCHT-ULA) Mérida (Venezuela) a través de los proyectos C-1744/08-A y C-08.11.1745-ED y de FONACIT a través del proyecto G2005-000776.

6. REFERENCIAS

- [1]. Jaspreet S, Lovedeep K, Mc Carthy OJ. Food Hydrocolloids; 2007, **21**: 1-22.
- [2]. Heinze T, Koschella A. Macromolecular Symposia; 2005, **223**: 13-39.
- [3]. Muljana H, van der Knoop S, Keijzer D, Picchioni F, Janssen LPBM, Heeres HJ. Carbohydrate Polymers; 2010, **82**: 346–354.
- [4]. Aburto J, Alric I, Borredon E. Starch/Stärke; 1999, **51**: 302–307.
- [5]. Barrios SE, Giammanco G, Contreras JM, Laredo E, López-Carrasquero F. International Journal of Biological Macromolecules; 2013, **59**: 384-390.
- [6]. Balsamo V, López-Carrasquero F, Laredo E, Conto K, Contreras J, Feijoo JL. Carbohydrate Polymers; 2011, **83**: 1680–1689.
- [7]. Barrios SE. Preparación de almidones hidrofóbicos mediante la modificación química del almidón de yuca y su uso como compatibilizante en mezclas de almidón con policaprolactona, Tesis Doctoral. Mérida (Venezuela): Universidad de los Andes, 2015.

EVALUACIÓN DE LA AFINIDAD PARA LA REMOCIÓN DE IONES Mg^{2+} Y Ni^{2+} EN HIDROGELES COPOLÍMEROS DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDOS ORGÁNICOS).

María Zepa¹, Arnaldo Ramírez^{1,3*}, Rita Tenía^{1,2}, José Prin¹, Luisa Rojas^{1,2}, Henry Astudillo¹, Blanca Rojas de Gáscue^{1*}

1: Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicinas y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai”. Cumaná, Venezuela

2: Universidad de Oriente, Núcleo Sucre, Departamento de Química. Cumaná, Venezuela

3: Universidad de Oriente, Núcleo Bolívar, Unidad de Cursos Básicos, Ciudad Bolívar, Venezuela

* e-mail: arnaldoluisramirez@udo.edu.ve, blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

Mediante una reacción de polimerización vía radicales libres se sintetizaron hidrogeles (HG) copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), poli(AAm-co-AI); y poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(AAm-co-AM); con la finalidad de estudiar el efecto que ejerce la estructura química de estos ácidos di-carboxílicos sobre la capacidad absorbente de iones Ni^{2+} y Mg^{2+} . La capacidad y cinética de hinchamiento de los hidrogeles se calcularon con el índice de hinchamiento (Hp) y la capacidad de absorción de iones metálicos se midió mediante un análisis por espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Los estudios indicaron que ambos hidrogeles tienen mayor afinidad hacia los iones Ni^{2+} . Igualmente al comparar la efectividad de los monómeros ácidos empleados, para la remoción de los cationes, se obtuvo que el HG de poli(AAm-co-AI) es más efectivo, y es capaz de remover el doble de iones Mg^{2+} , en comparación con el HG de poli(AAm-co-AM). Los resultados se explican en función de la diferencia estructural de los monómeros ácidos empleados y la configuración electrónica de los iones evaluados, la cual se relaciona con las interacciones polímero-ion que ocurren durante el proceso de absorción de iones.

Palabras Claves: Hidrogeles, Ácidos carboxílicos, Absorción, Iones metálicos.

EVALUATION OF AFFINITY FOR THE REMOVAL Mg^{2+} AND Ni^{2+} IONS BY POLY(ACRYLAMIDE-CO-ORGANIC ACIDS) COPOLYMERS HYDROGELS

ABSTRACT

By a free radical polymerization reaction poly(acrylamide-co-itaconic acid), poly(AAm-co-AI); and poly(acrylamide-co-maleic acid), poly(AAm-co-AM); copolymers hydrogels were synthesized; with the purpose of studying the effect of the chemical structure of these di-carboxylic acids on the absorbing capacity of Ni^{2+} and Mg^{2+} ions. The swell ability and swelling kinetics of the hydrogels were calculated with the swelling index (Hp) and the metal ion absorption capacity was measured by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES) analysis. Studies indicated that both hydrogels have higher affinity for the Ni^{2+} ions. Also, when comparing the effectiveness of the acid monomers used, for the removal of the cations, it was obtained that the poly(AAm-co-AI) hydrogel is more effective, and is able to remove twice the Mg^{2+} ions compared to the poly(AAm-co-AM) hydrogel. The results are explained in terms of the structural difference of the acid monomers used and the electron configuration of the ions evaluated, which is related to the polymer-ion interactions that occur during the ion absorption process.

Keywords: Hydrogels, Carboxylic acids, Absorption, Metal ions.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles (HG) son polímeros reticulados compuestos por redes de homopolímeros o copolímeros hidrofílicos que se hinchan en presencia de cualquier medio acuoso manteniéndose insolubles [1]. Durante los últimos años se han orientado las investigaciones en desarrollar hidrogeles como potenciales remediadores de

sistemas acuosos contaminados, debido a que las diferentes fuentes de contaminación metálica antropogénicas, tales como, actividades mineras y domésticas, vertido de aguas residuales de industrias, entre otras, son consideradas las principales agentes de contaminación ambiental acuosa del planeta, lo cual tiene efectos nocivos sobre los seres humanos por la tendencia que tienen los iones metálicos a acumularse en los organismos vivos. Los HG copolímeros son estudiados como materiales descontaminantes de medios acuosos, debido a sus propiedades para la remoción de iones metálicos [2], ya que se ha demostrado que los hidrogeles que contienen grupos como el $-\text{COOH}$ pueden producir iones fijos entre sus cadenas, que mejoran sus propiedades de hinchamiento y de absorción [3]. La necesidad de crear nuevas estrategias remediadoras como los hidrogeles, en especial, los copolimerizados con ácidos carboxílicos, se hace cada vez más necesaria; sin embargo, también es importante evaluar las propiedades de estos materiales en función de la estructura química de los monómeros que los constituyen y la naturaleza química del ion a remover. Por esta razón en el siguiente trabajo se relacionan estos aspectos explorando la afinidad química y la capacidad de absorción de los hidrogeles sintetizados para remover iones Mg^{2+} y Ni^{2+} .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Reactivos

El ácido itacónico (AI), acrilamida (AAM) y N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) fueron provistos por Riedel de Haën, el ácido maleico (AM) fue suministrado por Aldrich Chemical y el iniciador persulfato de amonio (PSA) por Baker. Para todas las síntesis, lavados y medidas se utilizó agua desionizada (17 MΩ, desionizador Barnstead- Nanopure).

2.2 Síntesis de Hidrogeles

Se sintetizaron tres tipos de HG; uno de poliacrilamida y dos copolímeros, uno con cada ácido, AI y AM, ambos con porcentajes de alimentación (AAM/ácido) 90/10. Se disolvieron los monómeros con agua desionizada, junto con 1% de NNMBA y 0,5% PSA (0,5%). Luego se llevó a un sistema térmico (60 °C; 6 h). Los geles obtenidos se extrajeron y se cortaron en forma de pastillas, para su posterior purificación [4].

2.3 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Los HG se caracterizaron en estado seco en forma pastillas a través de un espectrofotómetro FTIR marca Perkin Elmer, modelo Frontier Optica, empleando un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR).

2.4 Cinética de Hinchamiento

Se sumergió una pastilla xerogel (0,1 g) en un beaker con agua desionizada y se registró su masa, hasta no observar variación de la misma. El porcentaje de hidratación (Hp) se determinó aplicando la ecuación (1):

$$\text{Hp}(\%) = (m - m_0) / m_0 \cdot 100 \quad (1)$$

donde m es la masa del HG a un tiempo t y m_0 es la masa del xerogel para un $t = 0$ [2].

2.5 Absorción de Iones Metálicos

Se prepararon soluciones individuales de Mg^{2+} y Ni^{2+} a una concentración de 7 mg/l. Se sumergió en cada solución una pastilla de xerogel y una vez finalizado el proceso de absorción, se extrajeron los hidrogeles y se eluyeron en solución ácida (HCl 0,1 mol/l). Las soluciones ácidas resultantes se analizaron en un equipo de ICP-OES, para determinar las concentraciones de iones metálicos absorbidas [5].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

Los desplazamientos de las bandas del carbonilo hacia menores frecuencias demostraron la incorporación efectiva de unidades de ácidos carboxílicos en el HG de poli(AAm), estos desplazamientos fueron: desde 1654 cm^{-1} hasta 1646 cm^{-1} (cuando se incorporó el AI) y desde 1654 cm^{-1} hasta 1647 cm^{-1} (cuando se incorporó el AM). También se registraron nuevas bandas en la región de $1150\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ características de las especies ácidas utilizadas [6].

3.2 Cinética de Hinchamiento

Los HG copolimerizados con ácidos carboxílicos presentaron mayores índices de hinchamiento (figura 1), debido a la repulsión electrostática que generan las especies carboxilatos en el interior de las redes del polímero (expansión del material) [3]. A pesar de ser ácidos di-carboxílicos, el AM y AI presentan Hp diferentes, debido a que el AI, posee un grupo metileno (hidrófobo), el cual aumenta el volumen libre dentro del hidrogel, facilitando la difusión del disolvente en el interior de la red macromolecular [2].

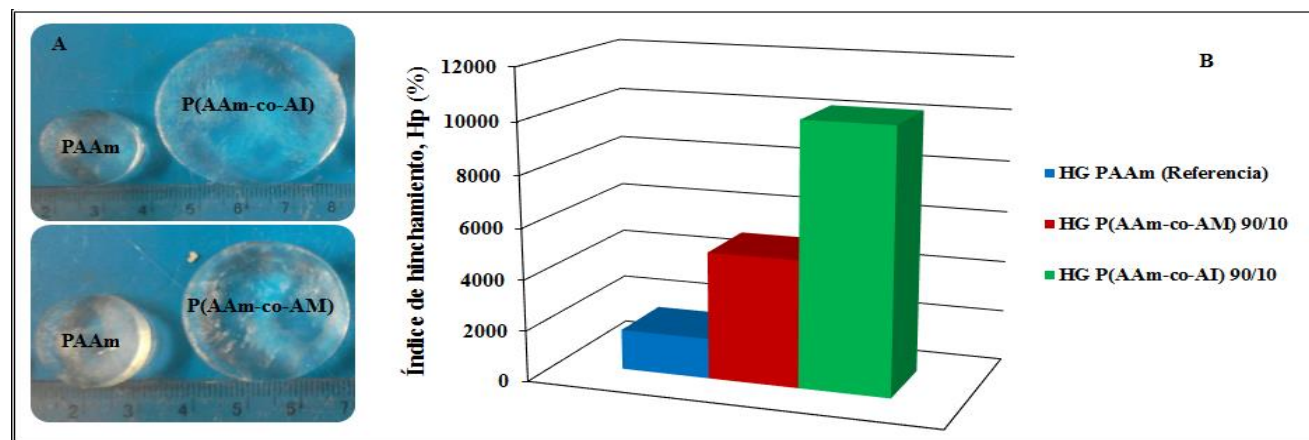


Figura 1. A) Hidrogeles en estado de equilibrio, hinchados en agua desionizada, B) índice de hinchamiento de los HG.

3.3 Absorción de Iones Metálicos

Los resultados se presentan en la figura 2, y muestran que el HG poli(AAm-co-AI) tiene una mayor capacidad de absorción de iones que el HG poli(AAm-co-AM). Esta diferencia entre los ácidos es más notorio en las soluciones de Mg^{2+} , lo cual se atribuye, a la disociación parcial del AM. El monoanión *cis*-maleato que se forma en este medio es bastante estable, lo que limita la probabilidad de absorción de iones, ya que el AM tiende a comportarse como una especie mono-carboxílica [7].

Se ha demostrado que los hidrogeles copolimerizados con ácidos carboxílicos son materiales sensibles al pH del medio [1], por tanto, se consideró importante analizar los pH de las soluciones antes y después de estar en contacto con los hidrogeles copolímeros, la información se muestra en la tabla 2, de la cual se infiere que es posible una primera disociación del grupo carboxílico en el ácido maleico, ($\text{pK}_{a1} = 4,25$; $\text{pK}_{a2} = 6,23$). Sin embargo la segunda disociación del ácido maleico se ve limitada a causa del enlace de hidrógeno intramolecular que puede darse, y que estabiliza al monoanión *cis*-maleato [7] (ver Figura 3). Dicha especie monoaniónica puede generarse dentro de las cadenas del hidrogel limitando la mayor probabilidad de absorción de iones. Evidentemente este caso no se presenta en la cadena polimérica con ácido itacónico ($\text{pK}_{a1} = 3,85$ y $\text{pK}_{a2} = 5,45$), donde sus grupos funcionales se encuentran separados entre sí por lo que un enlace puente de hidrógeno intramolecular es casi nulo; permitiendo explicar las diferencias en las capacidades de absorción.

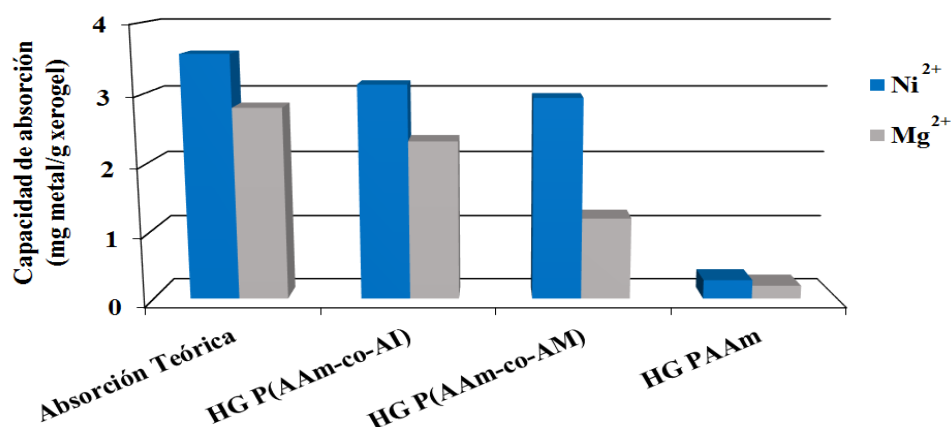


Figura 2. Capacidad de absorción de iones de Ni^{2+} y Mg^{2+} en los HG sintetizados, (concentración de soluciones 7 mg/l).

De acuerdo con su configuración electrónica, el ion Mg^{2+} solo puede interaccionar electrostáticamente con los aniones carboxilatos ($-\text{COO}^-$), mientras que los iones Ni^{2+} pueden presentar interacciones electrostáticas o enlaces de coordinación con el grupo $\text{C}=\text{O}$. Esta información permite explicar el comportamiento de los hidrogeles al absorber mayor cantidad de iones Ni^{2+} sobre los iones Mg^{2+} , a pesar que éste último tenga un radio iónico menor.

Tabla 2. Registro del pH de las diferentes soluciones de ion metálico, antes y después de estar en contacto con los hidrogeles copolímeros sintetizados.

Solución	pH inicial	pH poli(AAm-co-AI)	pH poli(AAm-co-AM)
Ni^{2+} 7 mg l ⁻¹	6,72	6,44	4,51
Mg^{2+} 7 mg l ⁻¹	5,71	5,71	4,40

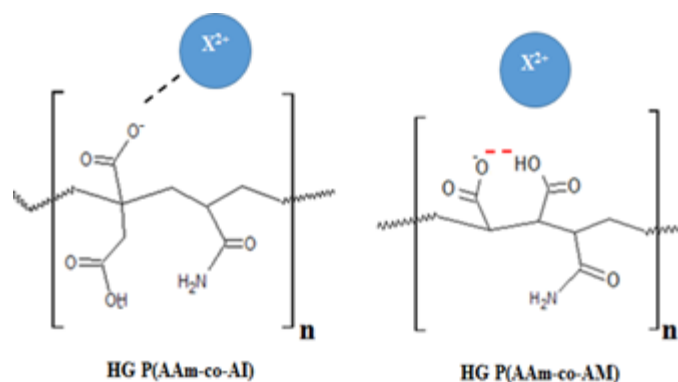


Figura 3. Esquema del enlace de hidrógeno intramolecular cuya formación se propone que ocurre sólo en el monoanión cis-maleato del hidrogel de poli(AAm-co-AM).

4. CONCLUSIONES

La mayor capacidad de absorción en los HG con AI, se favoreció debido a la mayor libertad de movimiento de grupos funcionales. Ambos ácidos presentaron afinidad hacia el ion Ni^{2+} , con una eficiencia de remoción del 87,85% y 82,55%, para los copolímeros con AI y AM respectivamente; mientras que el HG con AI, presentó mayor afinidad hacia el ion Mg^{2+} (82,80%) con respecto al HG con AM (42,62%).

5. AGRADECIMIENTOS

Se le agradece el apoyo de la Fundación Empresas Polar por la donación del equipo FTIR-ATR a través del Proyecto FP-112686/2013 y el apoyo de Fonacit a través del Proyecto F-2013000395

6. REFERENCIAS

- [1]. Bennour S. y Louzri F. *Adv. Chm.* 2014; 2014:1-10.
- [2]. Katime, I., Katime, O. y Katime, D. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. 1ra Ed. Bilbao. Servicio *Editorial de la Universidad del País Vasco*. 2004.
- [3]. Al-qudah Y., et al. *J. Rad. Res. App. Sc.* 2014; 7(2): 135-145.
- [4]. De Souza, M., et al. *Rev. Iber. Pol.* 2014; 15(4): 198-210.
- [5]. Rodríguez y Katime. *J. App. Pol. Sc.* 2003; 90:530-536.
- [6]. Murali, Y., et al. *Int. J. Pol. Mat.* 2006; 55:513-536.
- [7]. Sykes, P. Mecanismos de reacción en química orgánica. 1ra Ed. España. Reverté. 2002.

MATERIALES POLIMÉRICOS BASADOS EN POLIOXOTUNGSTATO, POLIOXOMOLIBDATO Y SUBUNIDADES METAL-ORGÁNICAS: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Carlos J. Malavé¹, Gustavo Liendo Polanco^{1*}, Reinaldo Atencio F.², Alexander O. Briceño³, Edward E. Avila³

1: Laboratorio de Nuevos Materiales. Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Sucre. Av. Universidad, Cerro Colorado. Cumaná 6101, Venezuela

2: Centro de Investigación y Tecnología de Materiales. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC-Zulia) Maracaibo, Edo. Zulia, Venezuela.

3: Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. Km 11 Carretera Panamericana, Altos de Pipe, Caracas 1020-A, Venezuela.

* e-mail: gliendo@udo.edu.ve

RESUMEN

Se sintetizaron bajo condiciones hidrotérmicas y caracterizados por difracción de rayos X de cristal único, IR-TF y análisis elemental dos compuestos híbridos. El compuesto **1** ($[(\text{NH}_4)_2\{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{en})_2\}][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$), consiste en apilamientos de redes poliméricas 2D. La red de polímero en **1** se extiende a través de enlaces de coordinación entre los grupos oxo periféricos del *cluster* paradodecatungstato B y complejos metal-orgánicos, $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. La estructura cristalina del compuesto **2** ($[\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{Ag}_4(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$) consiste en cadenas de polímeros, 1D de complejos de coordinación, $[\text{Ag}(4,4'\text{-bipi})_3\text{H}_2\text{O}]$, conectadas a través de átomos oxígeno terminales de *cluster* de β -octamolibdato, generando una red 3D.

Palabras Claves: Materiales híbridos, paradodecatungstato B, β -octamolibdato, polímeros de coordinación.

POLYMERIC MATERIAL BASED ON POLYOXOTUNGSTATE, POLYOXOMOLIBDATE AND METAL-ORGANIC SUB-UNITS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Two hybrid compounds were synthesized under hydrothermal conditions and characterized by single crystal X-ray diffraction, FT-IR and elemental analysis. Compound **1** ($[(\text{NH}_4)_2\{\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{en})_2\}][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot 7\text{H}_2\text{O}]_n$) consists of 2D polymer framework stacks. The polymer framework in **1** extends through coordination bonds between the peripheral oxo groups of the paradodecatungstate B cluster and metal-organic complexes $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. Crystalline structure of compound **2** ($[\text{Mo}_8\text{O}_{26}\text{Ag}_4(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$) consists of 1D polymeric chains of coordination complexes, $[\text{Ag}(4,4'\text{-bipi})_3\text{H}_2\text{O}]$, connected through terminal oxygen atoms of β -octamolybdate cluster, resulting in a 3D network.

Keywords: Hybrid Materials, paradodecatungstate-B, β -octamolybdate, coordination polymers

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis y caracterización de nuevos materiales basados en polioxometalatos se ha orientado, fundamentalmente, a la modificación y/o funcionalización de la superficie de los *cluster* aniónicos con el objeto de ajustar o incrementar una propiedad específica. El hecho conocido de que los polioxometalatos exhiben un amplio rango de composición y una considerable diversidad estructural [1-3], ha incentivado su empleo en varias estrategias de síntesis [4,5]. En este trabajo explotamos el potencial de la síntesis hidrotérmica en la preparación de dos nuevos materiales híbridos de diferente dimensionalidad basados en un octamolibdato, un dodecatungstato y complejos de coordinación de metales de transición.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis

2.1.1 Consideraciones generales:

Los sustratos de partida se mezclaron bajo agitación magnética durante cinco minutos en un recipiente de Teflón® de 23 ml. El envase de teflón se introdujo en un autoclave de acero inoxidable y se cerró herméticamente. Posteriormente, el reactor se introdujo en una estufa a una temperatura y durante un tiempo preestablecido.

2.1.2 Síntesis de $[\{Cu(OH_2)(2,2'-bipi)\}\{Cu(2,2'-bipi)\}_2W_6O_{21}]\cdot 4H_2O \cdot n$ (1)

Para la síntesis del compuesto 1 se mezclaron 18.6 mg de $CuCl_2$ (0.138 mmol), 21.5 mg de bipi (0.138 mmol), 153.7 mg de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (0.466 mmol) y 8 ml de H_2O (0.444 mol). El pH de la mezcla inicial se ajustó entre 5 y 6 con HCl concentrado. La mezcla de reactivos se calentó entonces a 140 °C por cinco días. El compuesto 1 se obtuvo como cristales con forma de agujas finas color violeta claro con un rendimiento de 10,7% basado en Mo. Análisis elemental, Calc. (Exp.): C 5,04 (5,23); H 2,43 (2,21); N 6,61 (5,71) %. IR (pastilla de KBr, cm^{-1}): 3406 (m); $\nu(H-O)$; 3319 (m) $\nu(H-N)$; 3220 (f) $\nu(H-N)$; 2945 (d) $\nu(H-C)$; 2877 (d) $\nu(H-C)$; 1635 (h) $\delta(H-O-H)$; 935 (m) $\nu(W-O_T)$; 872, 839 (f) $\nu(W-O_V-W)$; 744 (f) 839 ($W-O_L$)

2.1.3 Síntesis de $[Ag_4Mo_8O_{26}(4,4'-bipi)_6(H_2O)_2] \cdot n$ (2)

La mezcla de reacción para la síntesis del compuesto 2 se preparó, mezclando 0,0510 g (0,30 mmol) de $AgNO_3$, 0,0889 g (0,57 mmol) de 4,4'-bipiridina y 0,1015 g (0,09 mmol) de $(NH_4)_3[FeMo_6O_{24}H_6]$, el pH de la suspensión obtenida fue de 4,5. La mezcla de reacción se calentó a 180 °C por un periodo de 7 días. El compuesto 2 se obtuvo, como cristales con morfología de bloques irregulares de color ámbar con un rendimiento de 30,0% basado en Mo. Análisis elemental, Calc. (Exp.): C 27,86 (22,814); H 1,85 (1,51); N 6,50 (6,33) %. IR (pastilla de KBr, cm^{-1}): 3420 (f) $\nu(H-O)$; 3290 (m) $\nu(H-N)$; 2890 (m) $\nu(H-C)$; 1620 (m) $\delta(H-O-H)$; 1430 (f) $\nu(C=N)$; 1400 (f) $\nu(C=C)$; 950 (f) $\nu(Mo-OT)$; 879 (f) $\nu(Mo-O_V)$; 798 (f) $\nu(Mo-O_L)$

2.2 Caracterización

La toma de datos de intensidad se realizó usando un difractómetro de cuatro círculos Rigaku AFC7S equipado con un detector de área bidimensional, operando con radiación Mo K_α ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$) monocromada por un cristal de grafito. Las estructuras cristalinas se resolvieron por Métodos Directos. Todos los átomos exceptuando los átomos de hidrógeno fueron refinados con parámetros de desplazamiento anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno se refinaron manteniendo constante el parámetro anisotrópico ajustado a $1.2 \times U_{eq}$ del átomo al que se hallaban enlazados. Este análisis elemental se realizó utilizando un analizador EA1108 CHNS-O (Fisons Instrument), provisto de una columna cromatográfica Porapak (PQS) y un detector de conductividad térmica. Para registrar los espectros de IR, las muestras se prepararon con pastillas de KBr y se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS10 Smart OMNI-Transmission.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El compuesto 1 reveló que el compuesto cristaliza en el sistema triclinico con grupo espacial $P-1$. El arreglo cristalino del compuesto 1 está constituido por cadenas poliméricas de complejos de coordinación 2D (Figura 1a), en las cuales el bloque de construcción es un cluster de paradodecatungstato B, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, “decorado” con complejos, $[Cu(en)_2]^{2+}$ (figura 1b).

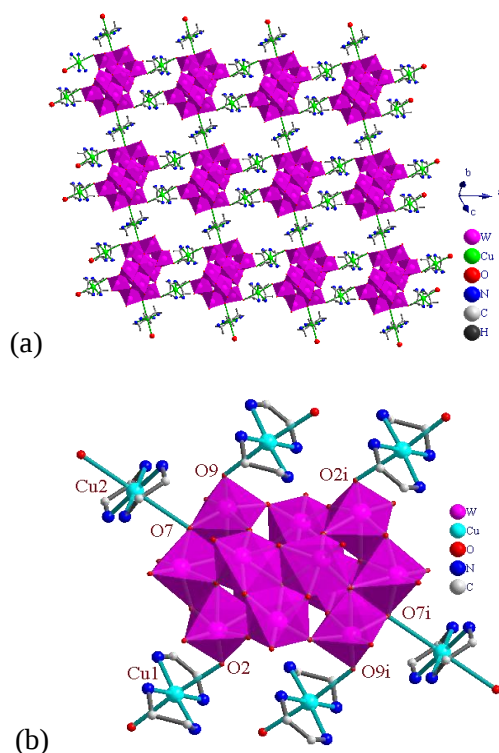


Figura 1. (a) Red polimérica 2D en el compuesto 1. (b) Bloque de construcción molecular en el compuesto 1.

La estructura del compuesto 1 es topológicamente similar a la reportada para el compuesto $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{en})_2][\{\text{Cu}(\text{en})_2\}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ [6], el cual fue sintetizado empleando $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ como reactivo precursor de la estructura del paradodecatungstato B, y condiciones de síntesis distintas a las empleadas en esta investigación.

El compuesto 2 cristaliza en el sistema cristalino monoclinico con un grupo espacial $P2_1/n$. En el bloque de construcción molecular del compuesto 2, el *cluster*, $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, actúa como un ligando puente entre cadenas 1D de polímeros de coordinación, $[\text{Ag}_4(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{n4+}$, (Figura 2a). El arreglo extendido de 2 está constituido por redes bidimensionales, $[\text{Ag}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, que se interpenetran para generar un arreglo tridimensional. La Figura 2b muestra la estructura cristalina extendida del compuesto 2. Se observa un arreglo alternado de capas del polímero de coordinación, $[\text{Ag}_4(4,4'\text{-bipi})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{n4+}$, y capas del polioxoanión, $[\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. Así, el empaquetamiento cristalino se puede considerar como un arreglo de capas alternadas en la secuencia ABAB...AB que se apilan a lo largo del eje cristalográfico *b*.

La estabilización del ensamblaje supramolecular del compuesto 2 se ve incrementada debido a las múltiples interacciones $\pi\text{-}\pi$ cara-cara entre los anillos de bipyridina presentes en la estructura.

4. CONCLUSIONES

La síntesis exitosa de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, 2D y 3D, demuestran el potencial del método hidrotérmico de síntesis para combinar precursores orgánicos e inorgánicos en arquitecturas cristalinas novedosas. En análisis del empaquetamiento cristalino de los compuestos preparados evidenció la presencia de extensas redes de interacciones supramoleculares de enlace de hidrógeno y $\pi\text{-}\pi$, que evidencia el importante rol que tienen este tipo de contactos en la estabilización de la estructura cristalina de los compuestos.

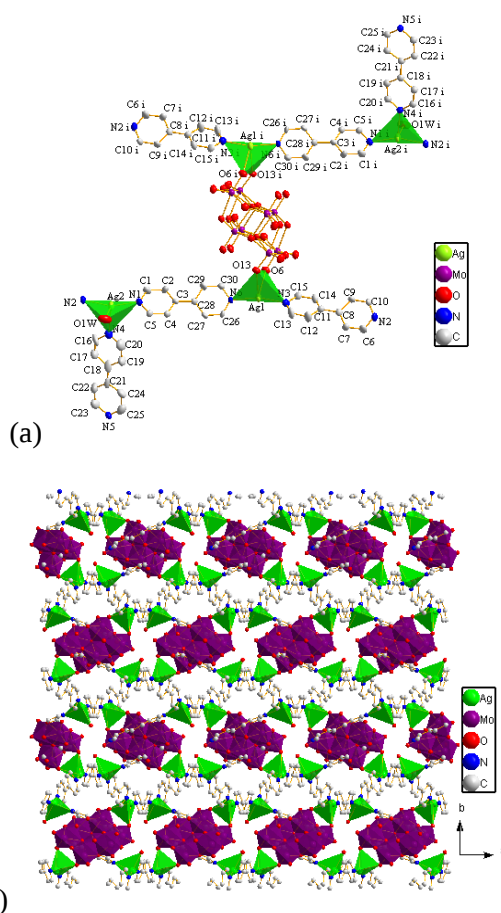


Figura 2. (a) Bloque de construcción molecular de la red 2D en el compuesto 2. (b) Arreglo extendido de la estructura cristalina del compuesto 2 en el plano *ab*. Código de simetría: (i) $-1-x, -y, -z$

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen por el financiamiento de la presente investigación al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente a través del proyecto No CI 02-010201-1898-14 y al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) a través del proyecto LAB-97000821. Adicionalmente agradecen a la Licenciadas Teresa Gonzáles, M. Sc. y Liz Cubillan por su asistencia técnica en la toma de datos de intensidad y los espectros de IR-TF, respectivamente.

6. REFERENCIAS

- [1]. Long, D.-L., Burkholder, E., Cronin, L. *Chem. Soc. Rev.*, 2007; 36: 105–121.
- [2]. Pope, M. T. *Polyoxo Anions: Synthesis and Structure*. En J. A. McCleverty and T. J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination chemistry II*, Amsterdam: Elsevier, 2003, Vol 4, p. 635-678.
- [3]. Pope, M. T., Müller, A. *Polyoxometalates: from platonic solid to anti-retroviral activity*, The Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1994
- [4]. Dey, C., Das, R., Pachfule, P., Poddar, P., Banerjee, R. *Crystal Growth & Design*, 2011; 11: 139-146
- [5]. Liu, B., Yang, J., Yang, G.C., Ma, J.F. *Inorg. Chem.*, 2013; 52: 84–94
- [6]. Lisnard, L.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Marrot, J., Sécheresse, F. *Inorganica Chimica Acta*, 2004; 357: 845-852

EVALUACIÓN DE ADITIVOS POLIMÉRICOS EN FORMA DE HOJUELAS PARA FLUIDOS DE PERFORACIÓN EN BASE AGUA MEDIANTE MODELOS MATEMÁTICOS PARA EL EMPAQUETAMIENTO DE PARTÍCULAS

Genaro Bolívar^{1*}, Maria Tortolero¹, Manuel Mas¹, Katuska Aguilar¹, Abel Ojeda¹ y Marinela Colina²

1: PDVSA - Intevep. Los Teques - República Bolivariana de Venezuela

2: Universidad del Zulia, Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química, Maracaíbo- República Bolivariana de Venezuela

e-mail: *bolivargj@pdvsa.com

RESUMEN

En PDVSA – INTEVEP se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar tecnologías en fluidos de perforación de forma sustentable. En tal sentido, el asumir nuevos retos de mayor complejidad durante la perforación constituye un desafío en el desarrollo y evaluación de aditivos diseñados para mitigar problemas de pérdida parcial de circulación; es así como, fue construido en la sede PDVSA – INTEVEP tía Juana un Sistema Simulador de Fracturas (SSF), donde se evaluó a escala banco la tecnología BIOINT SEALTM. Esta tecnología fue diseñada en base de un biopolímero en forma de hojuelas que, posee la capacidad de obturar fracturas hasta de 4000 μm de abertura, soportar diferenciales de presión hasta 1000 psi y producir un “*sport loss*” de apenas 0,1 bbl. Además, los modelos matemáticos “*The plugged zone theory*” por su nombre en inglés, han demostrado el mecanismo de acción de dicha tecnología y la importancia en la flexibilidad de la hojuela para generar un valor óptimo de presión de sello o *pressure bearing* (P_b).

Palabras Claves: BIOINT SEALTM, Pérdida de Circulación y Teoría de sello

EVALUATION OF THE NEW POLYMERIC ADDITIVE IN THE WATER BASED DRILLING FLUIDS FORMULATION USING MATHEMATICAL MODELS

ABSTRACT

PDVSA - Intevep has made efforts in the development of technologies and techniques in well drilling. However, as new sources hydrocarbons are founds in reservoirs, increasingly remote and geologically complex, the industry continues to handle new challenges. In this regard, was builded the first System Simulator of Fractures (SSF) and the goal with this new infrastructure is evaluate new technologies a big scale. The BIOINT SEALTM shown the capacity to seal fractures until 4000 μm in short time and only produce 0,1 bbl of the spurt loss. The BIOINT SEALTM technology was much better than some conventional Loss Circulation Materials (LCM) up to 80% and the mechanism was explain by plugged zone theory. Furthermore, was shown the efficiency of the new eco friendly seal breakers design by PDVSA Intevep with the capacity is around 80% to remove the seal generate by BIOINT SEALTM.

Keyword: BIOINT SEALTM, Loss Circulation and The plugged zone theory

1. INTRODUCCIÓN

La pérdida de circulación es la pérdida del fluido de perforación desde la cara expuesta del pozo hacia el interior de la formación. Es el flujo del fluido de perforación hacia la formación que implica que hay menos fluido de perforación volviendo a la línea de descarga, en comparación al que se bombeó o en su defecto se puede generar la falta de retorno del fluido de perforación a superficie. Esto tiene como consecuencia desde problemas de torque y arrastre hasta la pérdida del hoyo, debido al flujo total del fluido a la fractura o derrumbe de las paredes del pozo.

Las pérdidas pueden ser clasificadas de la siguiente manera, esta son:

- Filtrado: Entre 1 hasta 10 barriles por hora (bbl/hrs.)
- Pérdida parcial: Entre 10 hasta 100 barriles por hora (bbl/hrs.)
- Pérdida severa: mayor a 100 barriles por hora (bbl/hrs.)

Este tipo de problema operacional se puede presentar en formaciones de grano grueso no consolidadas donde puede existir una permeabilidad suficientemente alta para que el fluido de perforación invada la matriz de la formación, resultando en la pérdida de circulación. Las formaciones agotadas (generalmente arenas) constituyen otra zona de pérdida potencial. La producción de formaciones que están ubicadas en el mismo campo, o que están muy próximas las unas de las otras, puede causar una presión de la formación por debajo de lo normal (agotada), debido a la extracción de los fluidos de la formación. En tal caso, los pesos del fluido de perforación requeridos para controlar las presiones de las otras formaciones expuestas pueden ser demasiado altos para la formación agotada, forzando el lodo a invadir la formación agotada de baja presión (en este caso es más un proceso de control de filtrado). La pérdida de lodo también puede ocurrir hacia las fisuras o fracturas de los pozos donde no hay ninguna formación de grano grueso permeable o cavernosa. Estas fisuras o fracturas pueden ocurrir naturalmente o ser generadas o ampliadas por presiones hidráulicas y son las que se les suele denominar como fracturas inducidas. Estas son generadas principalmente por una presión de fondo excesiva (caudales y velocidades de bombeo excesivo, causando altas presiones de Densidad Equivalente de Circulación (ECD) o por colocación incorrecta de la tubería (surgencia o suabeo).

En este trabajo, se evalúan las teorías propuestas [1] para describir el mecanismo de empaquetamiento de aditivos diseñados para mitigar el control de pérdida de circulación; tales como, “*Stress Cage Theory*”, “*Plugged Zone Theory*” y “*Strength Ring Theory*”. Además, se realizan estudios comparativos de los resultados obtenidos a escala de laboratorio y banco, con la finalidad de evaluar las potencialidades del producto BIOINT SEAL™, un aditivo biopolimérico en forma de hojuelas utilizado para la formulación de píldoras sellantes en fluidos base agua.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Características fisicoquímicas del producto BIOINT SEAL™

El producto BIOINT SEAL™ es un material flexible, en forma de hojuelas que permite un efecto coadyuvante en conjunto con partículas sólidas de CaCO_3 para generar el sello de fracturas. El aditivo obturante en forma de hojuelas, está destinado para la formulación de píldoras sellante y se usa para controlar la pérdida de circulación en zonas fracturadas. La morfología del BIOINT SEAL™ fue estudiada por MEB y la caracterización final del material se realizó por Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTG).

2.2 Uso de modelos propuestos para describir el mecanismo de obturación del producto BIOINT SEAL™

Los modelos propuestos [1] acerca de las teorías “*Stress Cage Theory*”, “*Plugged Zone Theory*” y “*Strength Ring Theory*”, son motivo de estudio en este trabajo. Además, se establece un posible mecanismo para el funcionamiento de la tecnología BIOINT SEAL™ en base a criterios técnicos desarrollados para materiales reforzadores de la estabilidad del hoyo o “*Wellbore Strengthening Materials*” por su nombre en inglés.

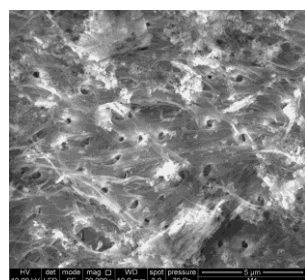
2.3 Formulación de un agente rompedor del sello generado por el producto BIOINT SEAL™ para minimizar el daño a la formación

Con la finalidad de minimizar el impacto al medio ambiente, se formuló un agente rompedor a base de ácido orgánico. La relación exacta de este ácido orgánico en la mezcla, permitió acelerar el mecanismo de remoción del sello (una vez cumplida su función) y garantizar un mínimo del 10% en el residuo remanente luego del tratamiento ácido.

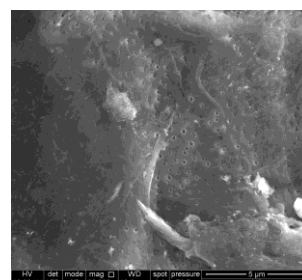
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Características Fisicoquímicas del producto BIOINT SEAL™

La obtención del producto BIOINT SEAL™ a partir de diferentes fuentes, generó el estudio morfológico del material (Figura 1) que permitió identificar las características del biopolímero necesarias para garantizar la flexibilidad de las hojuelas; así como, una óptima calidad del producto final para generar en conjunto con partículas de CaCO_3 la obturación de aberturas de hasta 4000 μm .



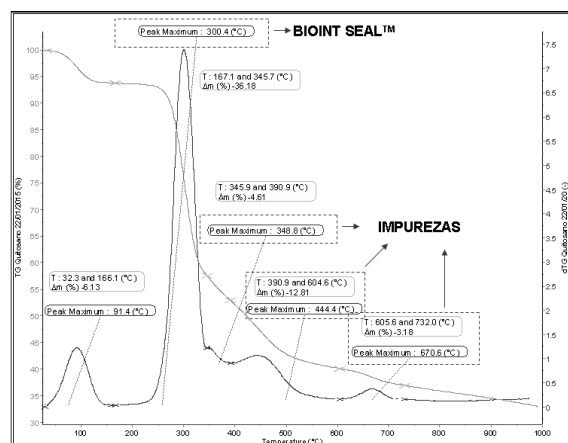
(Fuera de especificaciones)



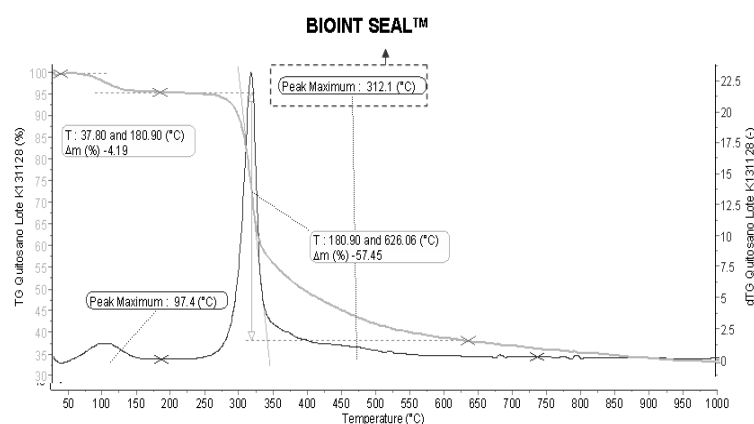
(Dentro de las especificaciones)

Figura 1. Estudio por Microscopia Electrónica de Barrido de la morfología del producto BIOINT SEAL™

Los estudios realizados por Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTG) (Figura 2), contribuyeron a identificar impurezas en el producto de partida que contrarrestan la eficiencia del biopolímero, generando una mayor cantidad de residuos una vez removido el sello. Este tipo de impurezas fueron removidas, optimizando la calidad del producto final y prolongando los periodos de exposición del material al medio alcalino. Esto contribuyó significativamente para seleccionar el ácido empleado para la purificación del producto y el más efectivo entre el ácido clorhídrico (HCl) y el ácido fosfórico (H_3PO_4).



(Fuera de especificaciones)



(Dentro de las especificaciones)

Figura 2. Análisis termogravimétrico del producto BIOINT SEAL™

Finalmente, las características fisicoquímicas del biopolímero y la flexibilidad del material en forma de hojuelas permitieron optimizar hasta en un 80% el sello generado por el producto BIOINT SEAL™, en comparación al uso de productos convencionales. Además, se verificó la reproducibilidad de estos resultados obtenidos a escala laboratorio y los obtenidos a escala banco, en el Sistema Simulador de Fracturas (SSF) diseñado por PDVSA – Intevep en la sede de Tía Juana.

3.2 Uso de modelos propuestos para describir el mecanismo de obturación del producto BIOINT SEAL™

De acuerdo a los modelos geomecánicos propuestos [1] y desarrollados en extenso en dicho trabajo, se consideró “*The Plugged Zone Theory*” para describir el mecanismo de funcionamiento de la tecnología BIOINT SEAL™. Además, el uso de este modelo permitió describir los beneficios obtenidos en los cambios de la distribución de los esfuerzos atribuibles al uso del producto BIOINT SEAL™. Debido a una reducción en las dimensiones de la fractura por el empaquetamiento del material que produce una caída en los esfuerzos horizontales que disminuye las posibilidades de propagación de la fractura (Figura 3).

El taponamiento o “plugging” generado por el sistema BIOINT SEAL™, se produce cuando el máximo empaquetamiento en múltiples escalas se genera y contribuye a la formación de un sello óptimo (macroescala), Figura 3, y ha sido la clave para describir el mecanismo de obturación por parte de este nuevo biopolímero.

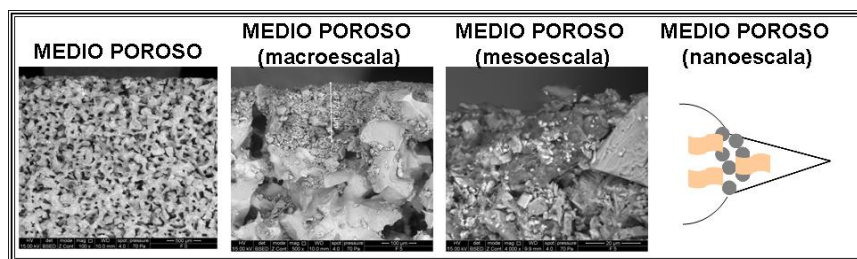


Figura 3. Estructura en multiescala de la formación del sello generado por el producto BIOINT SEAL™

La máxima presión soportada por el sello o “plugging” generado por el material en las cavidades de la fractura, viene determinada por las siguientes ecuaciones:

$$P_b = \max(\sigma_m, f) \quad (1)$$

Donde;

P_b = Presión máxima de conexión o empaquetamiento

σ_m = Esfuerzo máximo del material

Mientras que “ f ” es un parámetro de fricción entre el material y superficie de la fractura y viene dado por:

$$f = 2\mu_f E_m \left(\frac{d}{W_f} - 1 \right) \quad (2)$$

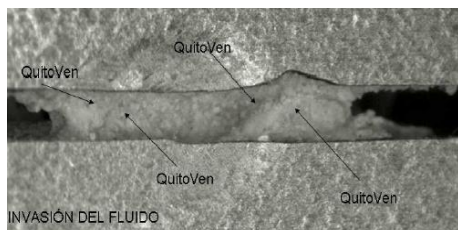
Donde;

μ_f = Coeficiente de fricción de la formación

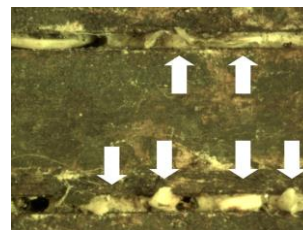
E_m = Modulo elástico del material

W_f = amplitud de la fractura

Este modelo describe satisfactoriamente el requerimiento de flexibilidad por parte del material para poder adentrarse en la fractura y alivianar los esfuerzos generados por la formación fracturada o el desbalance generado por las presiones de los fluidos presentes en el hoyo. Contribuyendo de esta manera a mitigar un problema operacional recurrente durante las operaciones de perforación. El modelo descrito permitió explicar los resultados obtenidos a escala de laboratorio y banco para la obturación de sistemas ranurados, donde el sello formado fue capaz de soportar diferenciales de presión de hasta 1000 psi sin ceder y la obturación del sello en el interior de la ranura demuestra la importancia de la flexibilidad de la hojuela en el biopolímero (Figura 4).



(Resultados obtenidos a escala de laboratorio)



(Resultados obtenidos a escala banco)

Figura 4. Ensayos realizados al producto BIOINT SEAL para obturar ranuras de diferente abertura.

4. CONCLUSIONES

El producto BIOINT SEAL™ diseñado a partir de un biopolímero de origen nacional, bajo la presentación comercial en forma de hojuelas demostró a escala de laboratorio y banco la capacidad de generar un sello reversible capaz de soportar, sin ceder, un diferencial de presión de hasta 1000 psi. El modelo empleado para describir el mecanismo de acción de la tecnología BIOINT SEAL™, fue “*The plugged zone theory*” demostrándose la importancia de la flexibilidad de la hojuela al momento de alcanzar la presión de sello o *pressure bearing* (P_b) por sus siglas en ingles.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Kang Y, Xu Ch, Tang L, Li S, Li D. Petrol. Explor. Develop. 2014, (41), 520 – 527.
- [2]. Pillai C, Paul W, Sharma Ch. Progress in Polymer Science (2009), (34), 641–678
- [3]. Arshad U, Jain B, Pardawalla H, Gupta N, Meyer A. Schlumberger SPE 169343-MS.

OBTENCIÓN DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) A PARTIR DE FRUCTOSA UTILIZANDO UNA RESINA SULFONADA.

Diliana Capitillo *, Carlos Chinaa

Laboratorio de Polímeros, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.

* e-mail: diliana.capitillo@ciens.ucv.ve

RESUMEN

En este trabajo se presenta el copolímero Estireno-Divinilbenceno y su posterior funcionalización a través de una reacción de sulfonación, donde la incorporación de grupos funcionales (HSO_3) le confiere propiedades ácidas fuertes, que puede ser utilizado en la obtención de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de la fructosa. Para la caracterización de este copolímero se utilizó microscopia electrónica y espectroscopia de Infrarrojo, y para determinar la capacidad de intercambio de la resina se utilizó una solución estandarizada de NaOH. Para la identificación y caracterización del HMF, se utilizaron las técnicas de ultravioleta-visible (UV/Vis), Cromatografía de capa fina (TLC) y Espectroscopia de Infrarrojo.

Palabras Claves: Síntesis, Copolímero Estireno-divinilbenceno, Resina de Intercambio Iónico HSO_3 , Deshidratación Catalítica, HMF.

OBTAINING 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL (HMF) FROM FRUCTOSE USING A SULFONATED RESIN

ABSTRACT

In this paper we present a copolymer of styrene-divinylbenzene and subsequent functionalization through a sulfonation reaction, where the incorporation of functional groups (HSO_3) gives strong acidic properties, which can be used in obtaining 5-hydroxymethylfurfural (HMF) to from fructose. For the characterization of this copolymer electron microscopy and infrared spectroscopy was used, and to determine the exchange capacity of the resin a standardized NaOH solution was used. For identification and characterization of HMF, the techniques of UV / Vis, thin layer chromatography (TLC) and Infrared Spectroscopy were used.

Keywords: Synthesis, styrene-divinylbenzene, ion exchange resin Strong Cationic HSO_3 , Catalytic Dehydration and HMF.

1. INTRODUCCIÓN

Los soportes poliméricos son macromoléculas que tienen una amplia variedad de aplicaciones y que, debido a sus características físico-químicas, como la inercia, la estabilidad a un amplio rango de temperaturas de trabajo, así como ser a menudo regenerables y de baja toxicidad. Estos soportes pueden definirse como macromoléculas lineales, ramificadas o agregados de un material insoluble (una resina) consistente de un polímero en forma de esfera, formado de cadenas entrecruzadas física o químicamente, el cual puede o no estar funcionalizados [1].

Por otro lado, el uso de plásticos sintéticos que son resistentes a la degradación, en la vida diaria de los seres humanos, ha traído como consecuencia un aumento en la contaminación ambiental. Es por esta razón, que los esfuerzos se centran en el desarrollo de nuevos materiales, con la habilidad para degradarse en condiciones naturales, estos materiales son llamados polímeros biodegradables y pueden obtenerse a partir de materiales llamados biomasa. La biomasa es la única materia prima renovable de carbono neutro, que puede conducir a la obtención de monómeros como el 5-Hidroximetilfurfural (5-HMF o HMF), que permiten la producción de polímeros biodegradables o servir de intermediario en la obtención de otros monómeros de gran importancia e

innumerables aplicaciones en la obtención de polímeros biodegradables [2,3].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis del Copolímero Estireno-Divinilbenceno.

La técnica de polimerización es por suspensión, las condiciones de reacción: temperatura constante de 70 °C, y agitación constante por 6 horas. A la mezcla de monómeros, se adicionó poliestireno, para producir una resina porosa y fue extraído con tolueno caliente.

2.2 Síntesis de la Resina de Intercambio Iónico

Para la sulfonación, se colocó el copolímero en diclorometano para su hinchado. La sulfonación fue realizada con ácido sulfúrico concentrado a 70°C y en agitación constante durante 3 horas. El producto se filtró y se lavó con un exceso de agua desionizada hasta obtener pH neutro y el producto se secó. Para determinar la capacidad de intercambio de la resina iónica, se utilizó una solución de cloruro de sodio 2N junto con la resina, para permitir el desplazamiento de H^+ de la resina hacia la solución. La suspensión fue titulada con una solución de hidróxido de sodio 0,1 N. La capacidad de intercambio iónico de la resina (CIRII, meq/g) se calculó por la ecuación siguiente [4]:

$$CIRII = \frac{c \times v}{w}$$

2.3 Obtención del 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir de fructosa utilizando la resina

En un balón de reacción se agregó resina en cantidad catalítica, una solución de fructosa en agua, Dimetilsulfoxido (DMSO) y metil-etil-cetona (MEC) como cosolvente, a temperatura y agitación constante durante varias horas.

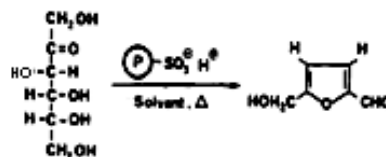


Figura 1. Reacción de deshidratación de la fructosa con la Resina.

El HMF obtenido fue caracterizado por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), ultravioleta-visible (UV/Vis) y Cromatografía de capa fina (TLC) para la cual se utilizaron las siguientes condiciones: acetato de etilo al 100% como solvente y como revelador p-Anisaldehído.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Morfología de la Resina:

La resina obtenida, fue caracterizada por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), observándose que la morfología de la resina es regular y bastante definida. Con respecto al tamaño se observa una distribución homogénea y estrecha, con promedio alrededor de 80 – 60 μm (Figura 2). Se realizó un acercamiento a la superficie de la resina antes y después de la extracción observándose la formación de poros (Figura 3).

3.2 Síntesis de la Resina Sulfonada:

Luego de sulfonar, se observa un cambio en la coloración de la misma, esta se tornó marrón claro; se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo para comprobar la incorporación de los grupos sulfónico, utilizándose como patrón de comparación la resina sin sulfonar, y se observaron cambios en el espectro (Figura 4), aparecen nuevos picos significativos alrededor de 1126 cm^{-1} y 1217 cm^{-1} y 3450 cm^{-1} en el espectro, después de la sulfonación; estos picos se asignan a las vibraciones de estiramiento de la S=O y O-H del grupo sulfónico ($-SO_3H$), respectivamente.

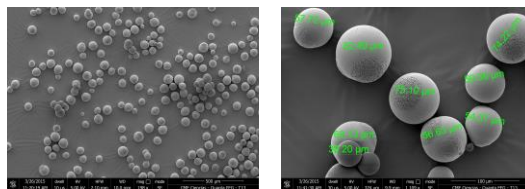


Figura 2. Micrografía obtenida por MEB de la Resina de Est-DVB

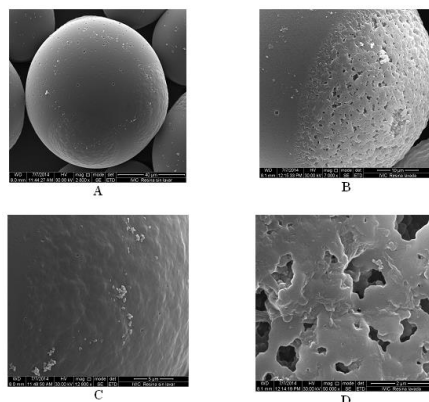


Figura 3. Comparación de la superficie de la resina antes (A y C) y después (B y D) de extraer el poliestireno

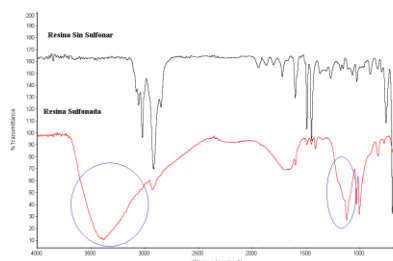


Figura 4. Espectros de IR de la resina sin sulfonar y sulfonada

Además, se observa que la morfología de la resina se ve parcialmente afectada (cambios en la estructura, grietas, fisuras, etc.) por el proceso de incorporación de los grupos sulfónicos y puede deberse a las condiciones de reacción, la cual pudiera ser muy agresiva. Se determinó la capacidad de intercambio (CIRII) la cual es de 0.0026 meq/g, que es un valor en el rango reportado para las resinas comerciales de este tipo.

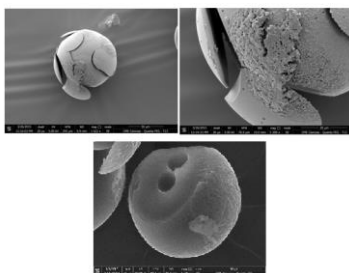


Figura 5. MEB de la Resina sulfonada

3.3 Obtención del HMF:

Después de la deshidratación catalítica ácida de la fructosa, el producto obtenido fue un líquido naranja, y el hecho de que el producto sea coloreado, permite inferir la existencia de grupos cromóforos y sistemas de

enlaces π conjugados presentes en el compuesto, lo cual permite utilizar la técnica de UV/VIS para determinar la banda de absorbancia del producto y compararla con el valor reportado para el HMF (reportado en 284 nm). El valor obtenido para el producto es de 283 nm, que corresponde con el valor reportado [5].

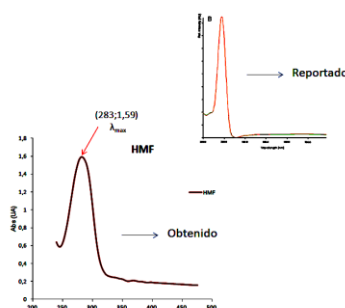


Figura 6. Espectro de absorción en el UV/Vis del 5-HMF obtenido

Se realizó cromatografía de capa fina (TLC), donde los datos reportados de R_f ($R_f = 0,70$ con Acetato de etilio) [5]; permiten predecir que el producto de la deshidratación es HMF, pues el R_f obtenido es de 0,7 con el mismo solvente, además de observarse que existen otros productos adicionales en la reacción de deshidratación, aunque en una menor concentración.



Figura 7. TLC del HMF obtenido usando UV a 365 nm

En la Tabla 1 se resumen las asignaciones de las señales obtenidas por FTIR para el producto obtenido, las cuales corresponden con las reportadas para el HMF, aunque el engrosamiento en algunas señales confirman el hecho de que el producto obtenido está acompañado por otros productos de la reacción de deshidratación.

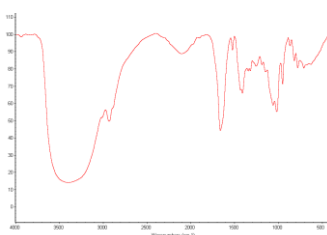


Figura 8. Espectro de FTIR del HMF obtenido

4. CONCLUSIONES

El copolímero Est-DVB obtenido tiene las características morfológicas consistentes con el método de polimerización, además el tamaño de estas esferas se encuentra entre el rango esperado. Luego de la

funcionalización con ácido sulfúrico la comparación de los espectros de infrarrojo confirma la incorporación del grupo HSO_3 al polímero y la microscopia electrónica arroja daños en la estructura esférica de la resina, debido a las fuertes condiciones de reacción. En cuanto a la capacidad de intercambio, el valor obtenido se encuentra entre los reportados para las resinas de este tipo. Además, la utilización de la resina Sulfonada como catalizador ácido para la deshidratación de la fructosa fue eficiente, pues permitió obtener el HMF como producto.

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

Asignación	Señal (cm^{-1})
-OH Banda de estiramiento	Alrededor de 3300
=CH del anillo furano	3100 (solapada con la banda del -OH)
- Banda de estiramiento del grupo -CH del Aldehído	2936 (doblete)
Banda fuerte de estiramiento del -C=O	1661
Bandas de estiramiento del Anillo Furano -C=C	1520, 1427
-C-O-C, -C-C del anillo Furano	1332 (ancha)

5. REFERENCIAS

- [1]. Yellol, G; Chung-Ming, S. Solid-Supported Synthesis. Green Techniques for Organic Synthesis and Medicinal Chemistry, First Edition. Edited by Wei Zhang and Berkeley W. Cue Jr.. 2012 JohnWiley & Sons, Ltd.
- [2]. Corma, A., Iborra, S., Velty, A., Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals, Chem. Rev. 2007, 107, 2411-2502.
- [3]. Fraser-Reid B, Tatsuta K, Thiem J. Heteropolysaccharides, In: Glycoscience. ©Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008. Cap. 1, 2 y 3.
- [4]. Arif Malik, M., Wasim ,S., Ahmed, I.; Sulfonated Styrene-Divinylbenzene Resins: Optimizing Synthesis and Estimating Characteristics of the Base Copolymers and the Resins. Ind. Eng. Chem. Res. 2010, 49, 2608–2612.
- [5]. Chernetsova, E.; Revelsky, I.; Morlock, G. Fast quantitation of 5-hydroxymethylfurfural in honey using planar chromatography. Anal Bioanal Chem (2011) 401:325–332.

ESTUDIO DE LA INVERSIÓN DE FASE EN EMULSIONES DE AGUA EN CRUDO UTILIZANDO POLÍMEROS Y COPOLÍMEROS DE ACRILAMIDA COMO AGENTES DE INVERSIÓN

Carlos Chinae* y Fátima Paulette Abreu Da Silveira

Laboratorio de Polímeros, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela

* e-mail: carlos.chinea@ciens.ucv.ve

RESUMEN

El estudio de la influencia de la poliacrilamida, sintetizada vía aniónica y diferentes copolímeros acrílicos, sintetizados vía radicales libres, en la inversión de emulsiones de agua en una muestra de crudo pesado-extra pesado, procedente del campo laboral y residencial San Tomé perteneciente a PDVSA ubicado a unos 14 km de El Tigre, Estado Anzoátegui, es el principal objetivo de esta investigación. Fueron modificados la concentración de la solución polimérica, el pH y la temperatura a la que se llevaron a cabo los ensayos, con la finalidad de obtener una formulación para que ocurra la inversión de la emulsión de agua en crudo y que posea una estabilidad adecuada para poder ser realizado el bombeo y transporte de la emulsión de su lugar de origen al centro en el cual se realizará la separación del crudo del agua. Se encontró que el pH y la temperatura a la cual se realizan los ensayos de inversión de la emulsión de agua en crudo, influye en un grado muy elevado sobre la obtención de las emulsiones de crudo en agua, observándose un mejor comportamiento a pH neutro y alcalino a una temperatura de 25 °C. A medida que aumenta la temperatura del sistema, la estabilidad de las emulsiones de crudo en agua disminuye. La estabilidad de las emulsiones se estudió midiendo el tiempo que tardaba en ocurrir la coalescencia de las gotas dispersas de crudo en agua. Se observó que la estabilidad de las emulsiones de crudo en agua aumenta a medida que se adiciona monómero con características hidrofóbicas a los copolímeros, hasta llegar un punto en el que la presencia de mayores cantidades de este monómero lo que hizo fue disminuir la estabilidad de estas emulsiones. La caracterización de los polímeros obtenidos se realizó mediante espectroscopia infrarroja (IR), análisis termo gravimétrico (TGA) y se determinó su temperatura de transición vítrea (Tg) mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Palabras Claves: Emulsión, Poliacrilamida, inversión de fase, Recuperación de crudo.

STUDY OF THE INVESTMENT OF PHASE IN EMULSION OF WATER IN CRUDE USING POLYMERS AND COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE AS AGENTS OF INVESTMENT

ABSTRACT

The study of the influence of polyacrylamide, synthesized via anionic and different acrylic copolymers synthesized via radical free, in the inversion of emulsion of water in crude oil from a sample of crude heavy-extra heavy, supplied from the labor camp and residential San Tomé belonging to PDVSA located approximately 14 km from El Tigre, Anzoátegui State, Venezuela, is the main objective of this research. Were modified the concentration of the polymer solution, pH and temperature, for performing the test, with the purpose of obtaining a formulation that promotes the investment of water in oil emulsion, and having a proper stability to be able to be done pumping and transport of emulsion of their place of origin to the Centre which will be the separation crude oil from the water. Is found that the pH and the temperature to which had made them tests of investment of the emulsion of water in crude, influences in a grade very high on the obtaining of them emulsions of crude in water, watching is a best behavior to pH neutral and alkaline to a temperature of 25 °C. To increases the temperature of the system, the stability of the emulsions of crude in water decreases. The stability of the emulsions is studied by measuring the time that took in occur it coalescence of them drops scattered of crude in water. It was noted that the stability of the crude oil in water emulsions increases as it added monomer with hydrophobic characteristics to copolymers until a point in which the presence of greater amounts of this monomer did was reduce the stability of these emulsions. The characterization of them polymers obtained is made by spectroscopy infrared (GO), analysis thermogravimetric (TGA) and is determined its temperature of transition vitreous (Tg) through the technical of Calorimetry differential of sweep (DSC).

Keywords: Emulsion, polyacrylamide, phase inversion, recovery of crude oil

1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales fuentes de energía en el mundo es el petróleo. Cabe destacar que Venezuela se encuentra entre los principales países productores y exportadores de crudo en el mundo. Por décadas, los desechos de hidrocarburos obtenidos durante la exploración y producción de los pozos petroleros fueron vertidos en fosas. Con la prohibición de las fosas petroleras a nivel internacional por el impacto ambiental que éstas causan, las empresas productoras de petróleo se han visto en la necesidad de iniciar investigaciones científicas con el fin de efectuar el saneamiento de las zonas afectadas [1]. Las emulsiones han sido objeto de investigación en los últimos años en la industria petrolera, teniendo como objetivo más importante el de facilitar la recuperación y procesamiento industrial de crudo.

En la última década, el interés en las emulsiones se ha centrado en el estudio de la inversión de las mismas, esto significa que, por ejemplo, una emulsión originalmente de aceite en agua (O/W) pasa a ser a una emulsión de agua en aceite (W/O) o viceversa, bien sea por la modificación de la afinidad del surfactante, o por el cambio en la composición o factores físicos en el sistema [2].

La inversión de una emulsión es referente a la inestabilidad que muestra la misma con respecto a su tipo, es decir, la emulsión puede cambiar de O/W a W/O o viceversa. Este fenómeno ha sido objeto de numerosos estudios, aunque no se ha logrado entender en muchos aspectos.

Sherman, en el año 1955, señaló que, para un sistema de emulsión particular, el grado de inversión varía con la concentración del agente emulsionante. Cabe destacar que la viscosidad máxima de una emulsión de W/O antes de la inversión aumenta con la concentración del surfactante hasta que llega el punto de la inversión en el cual la viscosidad del sistema disminuye. En el año 1958, Becher señaló que la variación en la concentración de fase para una inversión es afectada por el tipo de emulsionante y concentración [3].

En la presente investigación, se propone el uso de polímeros y copolímeros no iónicos, como la poliacrilamida y el copolímero acrilamida-2-hidroxietil-metacrilato, con el fin de ser empleados como agentes de inversión de emulsiones de agua en crudo que existen en las fosas petroleras, ya que, de esta manera, se conseguiría una menor viscosidad, lo que facilitaría el retiro de los desechos de crudo de éstas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos y solventes que se emplearon durante las síntesis se presentan a continuación: Acrilamida (Aldrich) de un 99% de pureza. 2-Hidroxietil metacrilato, suministrada por la empresa Intequim. Litio metálico. Sodio metálico. Potasio metálico. Nitrógeno, suministrado por Gases Industriales de Venezuela. Metanol absoluto (Aldrich). Tetrahidrofurano grado HPLC (Aldrich). tert-Butanol (Aldrich). Persulfato de sodio (Sigma-Aldrich) de un 99% de pureza. Bromuro de potasio, para análisis, ACS (Sharlau) de un 99,5% de pureza.

La síntesis del tert-butoxido de litio, se realizó según Schwindeman, J. A. y col. [4]. La síntesis de la poliacrilamida según Gur'eva, L. L. y col. [5]. La copolimerización de la acrilamida con el 2-hidroxietil-metacrilato se realizó según Tudorachi, N. [6]. El copolímero se preparó empleando persulfato de sodio, como iniciador. El rendimiento obtenido mediante este método fue del 92 %. La muestra objeto de estudio en esta investigación es de crudo pesado-extra pesado proveniente de una fosa petrolera ubicada en el campo laboral y residencial San Tomé perteneciente a PDVSA ubicado a unos 14 km de El Tigre, Estado Anzoátegui. Esta muestra es de crudo, sedimentos, agua y demás desechos que se generan durante la explotación y producción de crudo en los pozos petroleros.

Antes de iniciar los ensayos para observar si ocurre la inversión de la emulsión de la muestra de crudo en presencia de las soluciones acuosas de los polímeros sintetizados durante la investigación, se llevó a cabo una serie de ensayos con la finalidad de verificar el comportamiento de dichas muestras bajo la influencia de los parámetros objeto a estudio sin presencia de los polímeros sintetizados, los cuales son: pH y temperatura. Para determinar la relación que debe existir entre la muestra y la solución acuosa se realizaron dos ensayos variando la relación entre agua y muestra en las proporciones de 1:1 y 4:1, respectivamente, a 25°C, pH 7 y a una agitación constante de 1000 rpm durante 3 horas. Al finalizar esta serie de ensayos se eligió el que presentó un mejor comportamiento para invertir la emulsión de agua en crudo objeto de estudio.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La polimerización de la acrilamida se realizó a diferentes temperaturas, donde se encontró que a 60°C se obtuvo el mejor rendimiento (Tabla 1).

Tabla 1. Rendimientos obtenidos durante los ensayos realizados para la optimización de la temperatura de la reacción de polimerización.

Temperatura de reacción	% tert-Butóxido de litio/acrilamida	% Rendimiento
25	1,52 ± 0,01	18,54 ± 0,01
60	1,60 ± 0,01	88,86 ± 0,01

En la tabla 2 se muestran los resultados del ensayo de inversión de fase utilizando la poliacrilamida.

Tabla 2. Influencia de la concentración de la solución de poliacrilamida sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm.

Poliacrilamida	Concentración % m/v			Observaciones
	0,5	1,0	1,5	
1 %	A	B	C	El ensayo que presento mayor estabilidad, poseía una distribución de gotas pequeño y bastante uniforme, aunque posee poca cantidad de crudo en la emulsión.
1,5 %	B	B	B	
2 %	A	A	A	

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión, pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión, pero con una estabilidad menor a los 5 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 5 horas.

Los resultados obtenidos sobre la inversión de las emulsiones bajo la influencia del copolímero cuya relación entre ambos monómeros es de 95/5 se muestran en la tabla 3. Tomando en cuenta las observaciones realizadas, este copolímero es menos eficiente que la poliacrilamida a la hora de promover la inversión de la emulsión de agua en crudo.

El mejor resultado obtenido de la inversión de la emulsión bajo la influencia del copolímero acrilamida-2-hidróxietil-metacrilato fue con el copolímero sintetizado al 1% con respecto al iniciador, una concentración de polímero del 1 % p/v, a pH 7 y temperatura ambiente, el cual fue de apenas 1 hora; su estabilidad es menor que la presentada con poliacrilamida, pero hay mayor cantidad, de manera cualitativa, de crudo presente en la emulsión y con una viscosidad menor, visualmente, que la presentada en el ensayo con la poliacrilamida.

Tabla 3. Influencia de la concentración de la solución de copolímero con una relación entre monómeros de 95/5 sobre la inversión de las emulsiones a una temperatura de 25 °C, pH 7 y una agitación constante de 1000 rpm

Copolímero acrilamida- 2-hidróxi- etilmetacrilato 95/5	Conc. %			Observaciones
	0,5	1,0	1,5	
1 %.	A	D	A	El mejor ensayo presentó una estabilidad de 1 hora, pero se pudo observar que este copolímero tiene la capacidad de emulsionar mayor cantidad de crudo que la observada con la poliacrilamida, con una distribución de tamaño de gotas uniforme.
0,5 %.	A	A	C	
0,2 %.	A	B	C	

Código de letras empleado:

A: Hubo inversión, pero se rompió apenas se detuvo la agitación.

B: Hubo inversión con una estabilidad de 15 minutos.

C: Hubo inversión con una estabilidad de 30 minutos.

D: Hubo inversión con una estabilidad de 1 hora.

4. CONCLUSIONES

En general, a medida que se aumenta la temperatura aplicada en los ensayos para la inversión de emulsiones de agua en crudo, se desestabiliza la emulsión de crudo en agua obtenida. Los polímeros y copolímeros estudiados mostraron un mejor comportamiento cuando se trabajó las emulsiones a pH neutro y alcalino. El polímero que presentó mejores resultados durante su estudio sobre la inversión de emulsiones de agua en crudo fue el copolímero 90/10 m/m acrilamida/2-hidróxi-etil-metacrilato sintetizado al 0,5 % con respecto al iniciador.

5. REFERENCIAS

- [1]. Madrid, M. y Cataldi, A. Caracterización de fosas petroleras y sitios contaminados por crudo a través de métodos geofísicos y sensores geoquímicos in situ. Sociedad Venezolana de Ingenieros Geofísicos. XI Congreso Venezolano de Geofísica, 2002.
- [2]. Rondón-González, M., Sadtler, V., Choplin, L. y Salager, J.-L. Emulsion inversion from abnormal to normal morphology by continuous stirring without internal phase addition: Effect of surfactant mixture fractionation at extreme water-oil ratio. Physicochem. Eng. Aspects, 288, 2006, 151-157.
- [3]. Acuña M., M. S. y Montes A., G. Elementos introductorios sobre tensoactivos en solución y la fabricación de emulsiones. Pontificia Universidad Católica de Chile. <http://cabierta.uchile.cl/revista/26/articulos/pdf/edu4.pdf> consultada en 04/10.
- [4]. Schwindeman, J. A., Dover, Troy B., Morrison, Robert C. y Kamienski, Conrad W. Preparation of lithium alkoxides. United States Patent, 1994.
- [5]. Gur'eva, L. L., Tkachuk, A. I., Dzhevadyan, E. A., Estrina, G. A., Surkov, N. F., Sulimenkov, I. V. y Rozenberg, B. A. Kinetics and mechanism of the anionic polymerization of acrylamide monomers. Polymer Science, Ser. A, 49 (9), 2007, 987-999.
- [6]. Tudorachi, N. y Lipsa, R. Copolymers based on poly(vinyl alcohol) and acrylamide. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 8 (2), 2006, 659 - 662.

ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES Y PROPIEDADES TÉRMICAS ENTRE EL QUITOSANO Y EL POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD FUNCIONALIZADO Y SU MODELAJE MOLECULAR

Juan Jiménez¹, Edgar Márquez², Blanca Rojas de Gáscue^{1*}

1: Universidad de Oriente. Laboratorio de Polímeros. Instituto de Investigaciones de Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai". IIBCAUDO, Cumaná, Venezuela.

2: Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, Cumaná, Venezuela.

* e-mail: blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

La síntesis y estudio de plásticos biodegradables a partir de fuentes naturales como el quitosano (Q), es uno de los retos científicos e industriales más estudiados actualmente. En este sentido, a partir del polietileno lineal de baja densidad (PELBD) se estudiaron mezclas binarias de poliolefinas/Q. Para favorecer las interacciones en las mezclas, se llevó a cabo la modificación química del PELBD con acrilamida (AAm) para emplearlo como agente compatibilizante en la preparación de mezclas PELBD/Q. Posteriormente, las mezclas PELBD/Q y PELBD/Q/PELBD-g-AAm fueron caracterizadas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y Espectroscopia FTIR-ATR. Los análisis térmicos muestran que el grado de cristalinidad de la mezcla PELBD/Q (90/10) decrece con el contenido de Q, lo cual se postula que se debe a un problema de "confinamiento molecular", que interfiere con el crecimiento de los cristales. Además a través del FTIR-ATR se pudieron detectar las interacciones específicas entre la amida del agente compatibilizante y los grupos OH y NH₂ del quitosano. La comprensión de las interacciones que ocurren, pudo ser efectuada por medio del modelaje molecular, el cual se realizó con el paquete computacional Gaussian 09 W, a nivel de teoría B3LYP/6-31++G (d,p), confirmando que ocurren interacciones más fuertes al añadir un agente compatibilizante en una mezcla física entre el PELBD/Q.

Palabras Claves: Quitosano, Mezclas, Modelaje molecular, Interacciones

STUDY OF THE INTERACTIONS AND THERMAL PROPERTIES BETWEEN CHITOSAN AND LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE FUNCTIONALIZED AND MOLECULAR MODELING

ABSTRACT

Synthesis and study of biodegradable plastics from natural sources such as chitosan (Q) is one of the scientific and industrial challenges currently most studied. In this sense, from the linear low density polyethylene (LLDPE) binary blends of polyolefins/Q were studied. For promote interactions in the blends, it carried out chemical modification of LLDPE with acrylamide (AAm) for use as compatibilizing agent in the preparation of blends LLDPE/Q. Subsequently, LLDPE/Q and LLDPE/Q/LLDPE-g-AAm blends were characterized using the technique differential scanning calorimetry (DSC) and FTIR-ATR Spectroscopy. Thermal analyzes show that the degree of crystallinity of the blend PELBD/Q (90/10) decreases with Q content, it is postulated that must be a problem of "molecular confinement" which interferes with the growth of crystals. Also through the FTIR-ATR it could be detected specific interactions between amide compatibilizing agent and OH and NH₂ groups of chitosan. Understanding the interactions that occur can be effected by means of molecular modeling, which was performed with the software package Gaussian 09 W, at the level of theory B3LYP/6-31++ G (d,p), confirming that stronger interactions occur with the addition of compatibilizing agent in a physical mixture between LLDPE/Q

Keywords: Chitosan, Blends, Molecular modeling, Interactions.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas las poliolefinas se han convertido en grandes contaminantes, resistiéndose a la biodegradabilidad; entre estos materiales se encuentra el PELBD. Este problema se puede superar a través de la preparación de mezclas con polímeros naturales como el quitosano (Q) [1] con la matriz de polietileno. El Q posee propiedades catiónicas que permiten tomar ventaja de las interacciones que pueden establecer sus electrones con numerosos compuestos [1,2]. En este trabajo se llevó a cabo la modificación química del PELBD, en el cual se introdujeron grupos funcionales reactivos (AAm) [3-5], que mejoran la compatibilidad de la mezcla PELBD/Q, esperando obtener un material con propiedades mejoradas ya que las mezclas del PELBD con un biopolímero como el Q, abren su campo de aplicación en el área de la biomedicina, por sus propiedades biodegradables y biocompatibles. A partir del modelaje molecular se estudiaron las distintas interacciones en la mezcla [6].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de mezclas

Se prepararon mezclas vía extrusión de PELBD/Q y de PELBD/Q/PELBD-g-AAm, donde la proporción del agente compatibilizante (PELBD-g-AAm) fue del 10% en masa respecto a la cantidad de quitosano. Para ello, se empleó una mini extrusora marca ATLAS, modelo CS-194 [3].

2.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

Se hicieron películas a partir de las mezclas moldeadas por compresión. Luego fueron introducidas en un espectrofotómetro FTIR-ATR, marca Perkin-Elmer, modelo Frontier. Todos los espectros se obtuvieron después de acumular 24 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en un rango entre 700 y 4000 cm^{-1} .

2.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Se empleó un calorímetro diferencial de barrido marca Thermal Analysis, modelo DSC Q20. Se realizó un calentamiento desde 25 a $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una rapidez de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y manteniendo la muestra a la temperatura final por 3 min para borrar la historia térmica, luego se enfrió desde 170 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a la misma rapidez.

2.4 Modelaje molecular.

El modelaje molecular se realizó con el paquete computacional Gaussian 09W, usando como conjunto funcional-base: B3LYP/6-31++G (d,p). Se realizaron cálculos de optimizaciones geométricas y frecuencias vibracionales para determinar la energía de interacción usando la teoría de la “Supermolécula” [6].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 FTIR-ATR

En los espectros infrarrojos del Q y el PELBD-g-AAm (ver Figura 1), se observan las principales vibraciones de los enlaces $\nu\text{N-H}$, $\nu\text{C=O}$ (amida I) y $\delta\text{N-H}$ (amida II) alrededor de 3280 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , respectivamente. Al comparar las mezclas, se evidenció el desplazamiento de las bandas de OH y N-H de la mezcla compatibilizada a frecuencias más bajas desde 3276 cm^{-1} a 3238 cm^{-1} . Este desplazamiento de la banda de absorción de la mezcla hacia la zona de frecuencia más baja sugiere la formación de nuevos enlaces de hidrógeno. En otra región del espectro, también se evidencia un ligero desplazamiento de la banda asociada a la flexión del enlace N-H, por lo que se postula que en la acrilamida injertada en el PELBD, la amida II tiene preferencia en la formación de enlaces de hidrógeno con el Q de la mezcla. También, se puede esperar que este interaccionando el carbonilo (C=O) de la amida con las aminas del quitosano, ya que este reflejó un ligero desplazamiento de su banda desde 1645 cm^{-1} a 1633 cm^{-1} . Estos resultados evidencian que el PELBD-g-AAm adicionado en una proporción de 3%, parece estar actuando como un puente entre las fases del PELBD y Q, favoreciendo la formación de enlaces de hidrógeno.

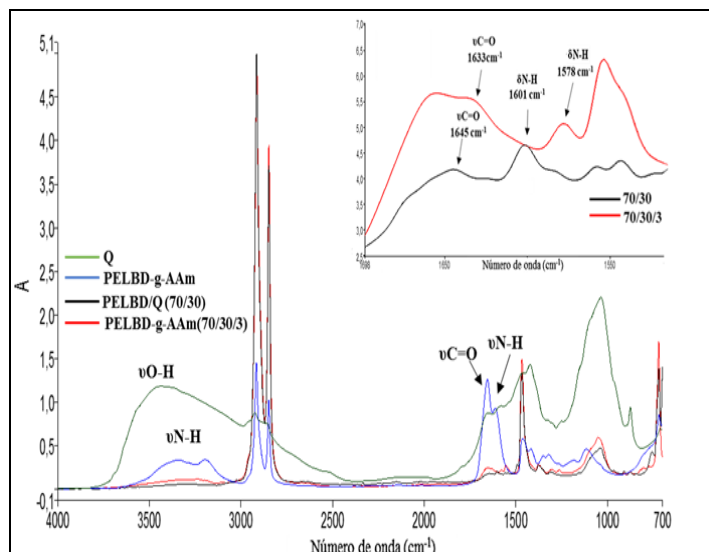


Figura 1. Espectros FTIR-ATR comparativo entre el Q, el PELBD-g-AAm y las mezclas PELBD/Q y PELBD/Q/PELBD-g-AAm con proporciones (70/30) y (70/30/3).

3.2 DSC

En la tabla 1, se evidencia que el grado de cristalinidad del PELBD decreció en la mezcla sin compatibilizar (90/10) con el contenido de Q, efectos parecidos han sido adjudicados en la literatura a un problema de “confinamiento molecular”, que interfiere con el crecimiento de los cristales [7]. A altos contenidos de Q parece dominar el efecto nucleante sobre el problema de “confinamiento molecular”. Al comparar las mezclas compatibilizadas con las que están sin compatibilizar se observaron variaciones significativas en $(1-\lambda)$, esto puede deberse a las interacciones intermoleculares generadas por el PELBD-g-AAm, evidenciadas por FTIR.

Tabla 1. Propiedades térmicas del PELBD y de las mezclas PELBD/Q/PELBD-g-AAm.

Polímero	T_c (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J.g ⁻¹)	$(1-\lambda)$
100/0/0	100,4	-102,4	118,1	116,2	40,0
90/10	102,5	104,7	120,2	80,9	31,1
90/10/1	103,9	-57,8	120,8	110,1	42,5
70/30	104,8	-49,6	121,5	90,1	44,5
70/30/3	105,2	-55,5	119,7	98,2	48,5

$(1-\lambda)$: grado de cristalinidad, determinado a partir de $\Delta H_{100\%} 289 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,

T_c : temperatura de cristalización, T_f : temperatura de fusión, ΔH_f : entalpía de fusión.

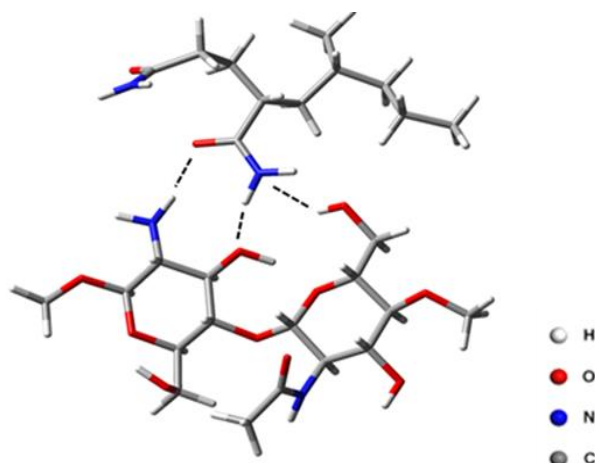
3.3 Modelaje molecular

El valor negativo del $\Delta H_{\text{interacción}}$ de la mezcla compatibilizada (PELBD/Q/PELBD-g-AAm) obtenido a partir de la teoría de la “Supermolécula” (ver Tabla 2) indica que puede estarse formando un complejo “estable”, debido a la presencia del agente compatibilizante [8].

A partir de este resultado se puede inferir que se produce la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos funcionales del Q y la amida injertada en el PELBD (ver Figura 2), lo que confirma que al añadir el agente compatibilizante aumentan las interacciones entre las fases de la mezcla como se observó en los resultados experimentales.

Tabla 2. Propiedades termodinámicas de los polímeros a 298,15 K.

Polímero	ΔH (10^3 kJ/mol)	ΔH_{inter} (10^3 kJ/mol)
PELBD	-3695,86	---
Quitosano	-3864,97	---
PELBD-g-AAm	-1713,40	---
PELBD/Q/PELBD-g-AAm	-9293,47	-19,24

**Figura 2.** Esquema representativo de las interacciones del tipo enlace de hidrógeno a partir de la estructura optimizada del Q y el PELBD-g-AAm mediante el método B3LYP/6-31G++ (d,p).

4. CONCLUSIONES

En esta investigación a través del FTIR-ATR se pudieron detectar las interacciones específicas que influyen en la frecuencia vibratoria de grupos funcionales de la mezcla. Por lo que, se pueden proponer diversas interacciones entre la amida del agente compatibilizante y los grupos OH y NH₂ del quitosano. Esto es confirmado por el modelaje molecular, el cual indica que puede estarse formando un complejo “estable”, debido a la presencia del agente compatibilizante. Además el análisis térmico muestra que la cristalinidad de las mezclas decrece en bajas proporciones de Q debido a un problema de “confinamiento molecular” y que al añadir el PELBD-g-AAm mejoraron las interacciones intermoleculares.

5. REFERENCIAS

- [1]. Colina M, Ayala A, Rincon D, Molina J, Medina J, Ynciarte R, Vargas, J. & Montilla, B. *Rev. Iberoam. Polim.* 2014; 15 (1):21-43.
- [2]. Delgadillo, N.; Rangel, N.; Márquez, E. & Rojas De Gascue, B. *Quím. Nova*, 2014; 37(9): 1503-1509.
- [3]. Rojas I, Rojas de Gascue B, Rojas de Astudillo L, & Prin JL. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2012; S5:28-31
- [4]. Fedor, A. & Toda, M. *J. Chem. Edu*, 2014; 91(12):2191–2194.
- [5]. Rivero, I.; Balsamo, V. & Müller, A. *Carbohydr. Polym.* 2009; 75: 343–350.
- [6]. Leszczynski, J. New York (USA). *Handbook of Computational Chemistry*. Misquitta Alston, 2011, p. 164-166.
- [7]. Trujillo M, Arnal M, & Muller A. *Macromolecules*. 2007; 40:6268-6276.
- [8]. Jiménez, J. 2016. “Evaluación de las interacciones entre el quitosano y el polietileno lineal de baja densidad funcionalizado y su modelaje molecular”. Tesis de grado. Departamento de Química. Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

MICROPELETIZACIÓN DE PEAD PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS POROSAS Y PIEZAS PLÁSTICAS

Vanessa Araujo Rivas ¹, Tim Osswald ^{2*}, María Virginia Candal ¹

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2 Polymer Engineering Center, Universidad de Wisconsin-Madison, Madison, WI 53706, Estados Unidos

*e-mail: tosswald@wisc.edu

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo fue estudiar la influencia de la porosidad en la conductividad térmica de piezas sinterizadas a partir de micropellets de Polietileno de Alta Densidad (PEAD). Se usó la técnica de micropeletización descrita en la patente US 20130234357. Se realizó un montaje experimental para crear piezas sinterizadas a partir de micropellets modificando los parámetros de temperatura, tiempo y tamaño de partícula, a fin de modificar la porosidad. Se determinó la difusividad y la conductividad térmica de las piezas sinterizadas mediante la técnica de flash. Los micropellets presentaron un tamaño de partícula entre 250 y >500 μm , los cuales permitieron realizar piezas con una porosidad entre 5-45%, con una morfología cerrada y tamaño de poro denominado macroporo. El aumento de la porosidad disminuyó la conductividad térmica. Se concluye que los micropellets de PEAD permiten crear piezas porosas; sin embargo, por el momento no pueden ser usadas en aplicaciones de filtraje ni aislante térmico.

Palabras Claves: Micropellets, conductividad térmica, porosidad.

MICROPELLETIZATION OF HDPE TO MANUFACTURE POROUS FILMS AND PLASTIC PARTS

ABSTRACT

The main objective of this work was to study the influence of porosity in the thermal conductivity of sintered parts from micropellets of High Density Polyethylene (HDPE). Micropellets were produced using the technique described in US Patent 20130234357. An experimental setup was performed to create sintered parts from micropellets changing parameters such as temperature, time and particle size, in order to change the porosity. The thermal diffusivity and conductivity of the sintered parts was measured by flash technique. The micropellets had a particle size between 250 and >500 μm permitting recorded parts with a porosity between 5-45%, with a closed morphology and pore size called macropore. The increased porosity decreased thermal conductivity. The HDPE micropellets allow to create porous parts; however, at present they cannot be used in applications filtering or thermal insulation.

Keywords: Micropellets, thermal conductivity, porosity.

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente se ha estado investigando un nuevo proceso de fabricación de micropellets basado en el principio físico de las perturbaciones de Rayleigh [1]. Esta técnica de micropeletización consiste en estirar una hebra de polímero con una corriente de aire caliente, para producir inestabilidades de flujo causando la ruptura en pequeñas gotas llamadas micropellets. Su uso es parte de esta investigación, dado que mediante el estudio de su sinterización o fusión se pueden obtener películas, láminas y piezas porosas a fin de implementarlas en aplicaciones de filtraje y aislante térmico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó el PEAD comercial grado inyección, SCLAIR® 2906 Resin (MFI= 2.8 g/10 min, $\rho = 0,958 \text{ g/cm}^3$) para la producción de los micropellets. Se produjeron estableciendo un flujo de aire elevado de 100 L/min, y se separaron en diferentes tamaños de partículas.

Se analizó la influencia de la temperatura, tiempo de sinterizado y tamaño de partícula en la porosidad de las piezas. El rango estudiado fue: $T_{\text{sinterizado}} = 175\text{-}200^\circ\text{C}$; $t_{\text{sinterizado}} = 9\text{-}15 \text{ min}$; tamaño de partícula: $>500\mu\text{m}$, $355\text{-}500\mu\text{m}$, $250\text{-}355\mu\text{m}$. Se utilizó la LFA 447 Nanoflash® para medir la difusividad térmica, usando la norma ASTM E-1461 [2], a fin de obtener la conductividad térmica.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La porosidad depende de diversos factores, entre ellos el tamaño de partícula. Independientemente, de la temperatura de procesamiento a medida que disminuye el tamaño de partícula, decrece la porosidad. Dicha disminución a un mismo tiempo de sinterizado tiene una variación en la porosidad muy pequeña pero, existente.

Este comportamiento se atribuye a que las partículas de menor tamaño tienen pequeña área de contacto entre ellas, pudiéndose organizar mejor en la estructura permitiendo dejar menos espacios libres, dígame porosidad y así, lograr una mayor densidad. El tiempo de sinterizado también influye en la porosidad, el material polimérico sometido a una temperatura constante, donde al aumentar el tiempo tiene mayor posibilidad de coalescencia, se da mayor tiempo a las burbujas para difundirse, disminuyendo así, la porosidad [2].

En la microtomografías de la figura 1, se puede observar el efecto de la temperatura en la porosidad para un mismo tamaño de partícula y tiempo de sintetizado. Es así como, al aumentar la temperatura hay menor cantidad de puntos oscuros que representan el aire atrapado en las piezas sinterizadas, lo cual se traduce en porosidad. Por lo tanto, se aprecia como para las temperaturas (a) y (b), el comportamiento de la porosidad se ve similar, lo mismo ocurre para (c) y (d) de la figura 1.

Sin embargo, al compararlos por separado hay una transición significativa de (b) a (c), donde la porosidad baja drásticamente de 35 a 15%. Esto se puede atribuir a que en las temperaturas correspondientes (a) y (b) el proceso de sinterizado aún no ha finalizado por completo; las partículas ya están adheridas unas a otras, debido al cuello que se forman en las primeras etapas, en cambio en (c) y (d) ya el sinterizado se dio por completo.

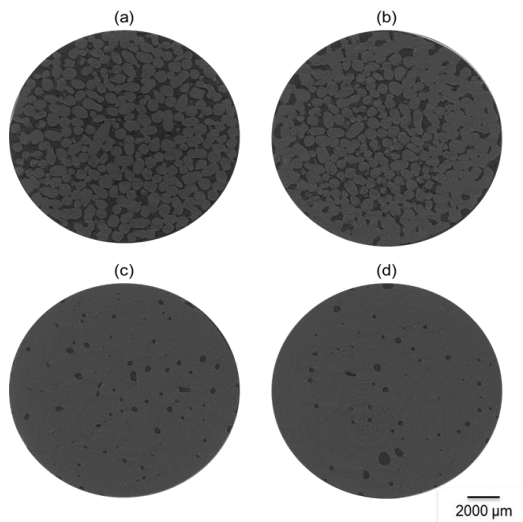


Figura 1. Microtomografías de las piezas sinterizadas con un tamaño de partícula de $355\text{-}500 \text{ }[\mu\text{m}]$ y tiempo de sinterizado de 720 segundos. (a) 180°C , (b) 185°C , (c) 190°C , (d) 195°C .

La porosidad influye notablemente en la conductividad térmica, disminuyendo la misma como se observa en la Figura 2; esto se atribuye al fenómeno de dispersión de fonones. Los átomos en estado sólido están vibrando constantemente a altas frecuencias y amplitudes relativamente pequeñas; estas vibraciones no son independiente una de otras, sino que, las de los átomos adyacentes están acoplados en virtud del enlace químico. Por lo tanto, estas vibraciones están coordinadas, de tal manera que, se producen ondas vibracionales, que se propagan a través del polímero [3,4].

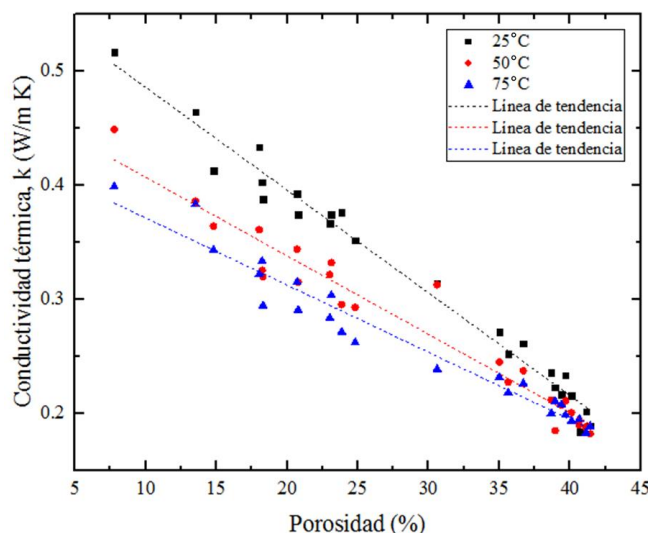


Figura 2. Variación de la conductividad térmica en función de la porosidad para 25, 50, y 75°C.

4. CONCLUSIONES

Se encontró que la porosidad se ve influenciada por la temperatura y/o tiempo de sinterizado, disminuyendo la misma, también influye el tamaño de partícula.

La porosidad presentada en las piezas sinterizadas fue cerrada; por lo tanto, no pueden ser implementadas para aplicaciones de filtraje.

Tampoco pueden ser utilizadas para aplicaciones de aislante térmico ya que, presentó una conductividad térmica mínima de 0,16 [W/ m K].

5. REFERENCIAS

- [1]. Osswald T, Aquite W, Patente 20130234357, Polymer pelletization via melt fracture, 2013.
- [2]. Norma ASTM Standard E1461, 2013, Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method, USA: American Society for Testing and Materials.
- [3]. Kontopoulou M. J Polym Eng and Science, 2001, 41 (2):155-169.
- [4]. Lima, WM. J Phys, 2005, 17:1239-1249.

MOLDEO POR INYECCIÓN DE ESPUMAS MICROCELULARES

Juan López¹, David Arencón², Vera Realinho², María Virginia Candal¹

1: Universidad Simón Bolívar, Departamento de Mecánica, Sartenejas, Apartado 89000. Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, c/ Colom 114, 08222-Terrassa, Barcelona, España.

*e-mail: mcandal@usb.ve

RESUMEN

El objetivo principal del presente trabajo fue la reducción de material empleado y el peso de piezas inyectadas de ABS empleando la técnica de moldeo de espumas microcelulares conocida con el nombre de MuCell®. Se encontró que con la disminución del volumen de dosificación del polímero fundido y con el aumento de la carga de gas del fluido supercrítico se incrementa el porcentaje de reducción de peso en las piezas. Se lograron fabricar piezas por Mucell® hasta con un 30% de reducción de peso con respecto al moldeo por inyección convencional.

Palabras Claves: Inyección, Microcelular, MuCell, Espumas, ABS.

MICROCELLULAR FOAM INJECTION MOLDING

ABSTRACT

The main objective of this work was the material and weight reduction of injection ABS parts made by the Mucell® microcellular injection molding process. It was found that the decrease of volume of molten polymer and the increase of the gas charge of the supercritical fluid, the weight reduction percentage of the parts was increased. It was achieved to manufacture parts by Mucell® with a maximum of 30% weight reduction related with injection plastic part.

Keywords: Injection, Microcelular, MuCell, Foam, ABS.

1. INTRODUCCIÓN

La reducción de la cantidad de material empleado para la fabricación de piezas plásticas siempre ha sido un objetivo en la industria de los polímeros, en particular cuando se emplean materiales de alto costo como el ABS. Es por ello que se ha desarrollado una técnica que permite generar grandes beneficios a la industria del plástico reduciendo la cantidad de material empleado sin afectar, en gran medida, las propiedades mecánicas de las piezas. Esta técnica es conocida como espumación microcelular (Mucell®) [1].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó un ABS ELIX 128 (MFI=10-20cm³/10min). Se utilizó una máquina de inyección Engel Victory 110 (FC: 1100KN) equipada con tecnología MuCell®. Se fabricaron probetas de placa cuadradas variando el volumen de dosificación de material y la carga de gas del fluido supercrítico. Se determinó la densidad de las probetas para calcular el porcentaje de reducción de peso.

Luego se estudió la estructura microcelular de las piezas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con la finalidad de relacionar la misma con el porcentaje de reducción de peso y con su resistencia al impacto. Se realizaron ensayos de impacto por caída de dardo para evaluar cómo afectó el grado de reducción de peso sobre la resistencia al impacto de las piezas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Espumación Microcelular del ABS

Se logró la disminución del material requerido para la fabricación de las probetas sin modificar sus dimensiones mediante la inyección microcelular Mucell®. Mayores grados de reducción de material fueron obtenidos al disminuir el volumen de dosificación y al aumentar la carga de gas como se puede observar en la tabla 1.

Tabla 1. Variables del proceso de inyección.

Peso de las probetas (g)	Grado de Reducción de Peso (%)	Volumen de dosificación (cm ³)	Carga de gas (%)
54 ± 1	0	65,0	0,00
48 ± 2	10	55,5	0,60
46 ± 2	15	46,2	0,60
43 ± 1	20	49,0	0,67
37 ± 1	30	43,0	0,77

3.2 Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

Mediante MEB se observó la estructura microcelular característica de MuCell® de celdas microscópicas, así como una formación piel-núcleo; a diferencia de las espumas convencionales. Las celdas que se observan en la Fig. 1 poseen tamaños de 6 a 35 µm y además, se puede apreciar una gran cantidad de vacíos de tamaños mayores a las celdas, los cuales generan un deterioro en las propiedades mecánicas de la pieza, actuando como concentradores de esfuerzos y propagadores de grieta.

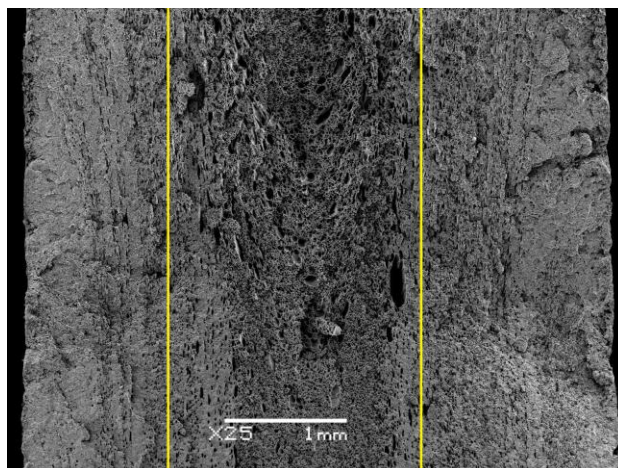


Figura 1. Estructura microcelular de ABS con 20% de reducción de peso.

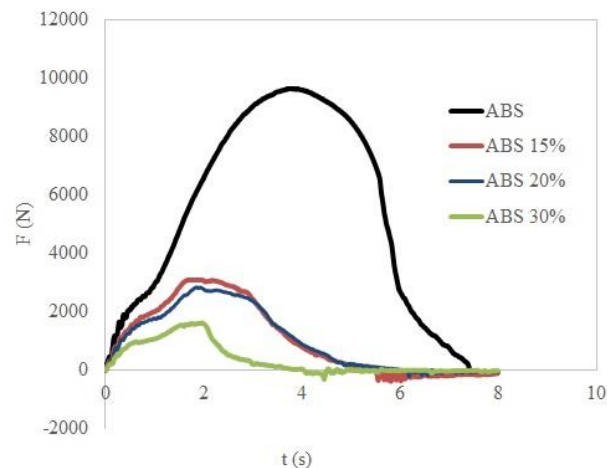
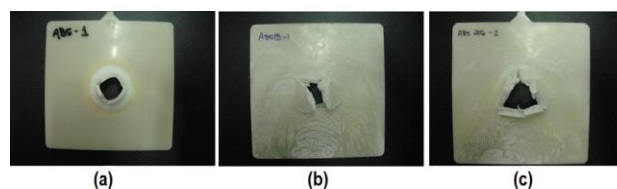
Se midieron los tamaños promedio de celda y las densidades de celda para los diferentes grados de reducción de peso. Los resultados se encuentran en la tabla 2. Se encontró que la densidad de celda tiende a disminuir con el porcentaje de reducción de peso, así como el tamaño de celda. Los autores Guo *et al.* [2] y Shimbo *et al.* [3] establecen que existe una condición óptima de volumen de dosificación para la obtención de una relación alta de densidad de celda entre tamaño de celda, que debe ser encontrada por ensayo y error.

Tabla 2. Tamaños y densidades de celda.

Reducción de peso (%)	Tamaño de Celda (μm)	Densidad de Celda (celdas/ mm^2)
10%	$35,0 \pm 3,0$	187 ± 37
15%	$30,0 \pm 1,0$	211 ± 24
20%	$25,0 \pm 3,0$	487 ± 41

3.3 Ensayo de resistencia al impacto por caída de dardo

Las piezas de ABS inyectadas por Mucell® (espumadas) presentaron una resistencia al impacto menor que las piezas fabricadas por inyección convencional (macizas). De igual forma, en la figura 2 puede apreciarse como a mayores porcentajes de reducción de peso disminuye la resistencia al impacto. Michaeli *et al.* [4] atribuyen esta disminución de la resistencia al impacto en piezas microcelulares a que las celdas actúan como concentradores de esfuerzos frente a la grieta. Esto podría explicar la presencia de fractura frágil que se observa en la figura 3 en las piezas espumadas (b) y (c), mientras que la fractura en el ABS macizo (a) es completamente dúctil.

**Figura 2.** Curvas de impacto por caída de dardo.**Figura 3.** Probetas sometidas a ensayo de impacto por caída de dardo. (a): Macizo, (b):15% y (c):20% de Reducción de peso.

4. CONCLUSIONES

Es posible obtener piezas con una reducción de peso máxima de 30% en ABS empleando MuCell® en las condiciones de proceso utilizadas en este proyecto. Es posible obtener estructuras microcelulares en el ABS cuando éste es procesado con MuCell® con los parámetros de proceso reportados. Por último, la reducción de peso tuvo un efecto negativo sobre la resistencia al impacto del ABS por caída de dardo.

5. REFERENCIAS

- [1]. Suh NP, “Impact of microcellular plastics on industrial practice and academic research”. Macromol. Symp. 2003; 201: 187–202.
- [2]. Guo M, Heuzey M, Carreau P. Pol Eng & Sci 2007; 47(7): 1070-1081.
- [3]. Shimbo M, Kawashima H y Yoshitami S, “Foam Injection Technology and Influence Factors of Microcellular Plastics”. En: 2nd International Conference on Thermoplastic Foam. Parsippany NJ (EEUU): Messe Brehem, 2000, p. 162-168.
- [4]. Michaeli W, Florez L, Oberloer D, Brinkmann M. Cellular Plastics 2009; 45: 321-351.

EVALUACIÓN DEL ARRASTRE DE PARTICULAS DE POLIMERO DEL PRIMER REACTOR DE POLIMERIZACIÓN EN PROPILVEN

Jean M. Bermúdez^{1*}, Nicolino Bracho², José Rincón³

1: Investigación y Desarrollo, C.A., Complejo Petroquímico Ana María Campos, Venezuela

2: Polipropileno de Venezuela, S.A., Complejo Petroquímico Ana María Campos, Venezuela

3: La Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela

* e-mail: jeanbermudez@gmail.com

RESUMEN

Se ha desarrollado un modelo de dinámica de flujo computacional del primer reactor en fase líquida en una planta de producción de polipropileno con la finalidad de estudiar el arrastre de partículas de polímero desde el reactor hacia los equipos aguas abajo del mismo que han presentando problemas de ensuciamiento. Los resultados indican que la energía cinética disponible permite el arrastre de partículas por debajo de 60 μm , correspondientes a las partículas de prepolímero. La calibración del instrumento de nivel del reactor de polimerización, para garantizar la entrada de prepolímero en la fase líquida del reactor, ha disminuido apreciablemente el ensuciamiento de dichos equipos.

Palabras Claves: Reactor de polimerización, Arrastre de partículas, Ensuciamiento, Dinámica de Fluidos Computacional.

EVALUATION OF ENTRAINMENT OF POLYMER PARTICLES IN THE FIRST POLYMERIZATION REACTOR IN PROPILVEN

ABSTRACT

A computational fluid dynamics model has been developed to study the entrainment of polymer particles from the first polymerization reactor in a polypropylene plant, to downstream equipment which have presented fouling issues. The results indicate that kinetic energy available enable entrainment of particles with diameters below to 60 μm , this diameter corresponds to pre-polymers particles. The calibration of level instrumentation in the polymerization reactor, to ensure the entry of pre-polymers fluid into the liquid phase instead of the vapor phase, has notably reduced fouling in downstream equipment.

Keywords: Polymerization Reactor, Particle Entrainment, Fouling, Computational Fluid Dynamics.

1. INTRODUCCIÓN

La polimerización de propileno se lleva a cabo en reactores en fase líquida. El calor de reacción generado durante la polimerización en fase líquida se remueve mediante un sistema de reflujo evaporación-condensación. El soplador de gas de circulación envía gas de recicló a través del reactor, el cual es luego enfriado en el condensador del primer reactor. El propileno líquido condensado es devuelto al reactor. Adicionalmente, el reactor posee un sistema de enfriamiento de chaqueta para la remoción de calor [1].

Desde el año 2011 se ha incrementado la frecuencia de ensuciamiento del condensador del primer reactor encontrándose, durante su intervención, parcialmente obstruido con material polimérico lo que ha incidido sobre la eficiencia de enfriamiento del sistema. Es por ello que se planteó realizar un estudio, mediante el uso de dinámica de fluidos computacional (CFD, por sus siglas en inglés), para determinar el posible arrastre de partículas de polímero desde el primer reactor hasta el condensador asociado al mismo que puede estar causando el ensuciamiento.

Para el análisis en CFD del arrastre de partículas del reactor de polimerización se consideró únicamente la sección superior del mismo, es decir, la sección del reactor sobre la superficie libre, justo por encima del nivel

del líquido. Asimismo, fue necesario el manejo de dos fases, una fase continua, que representa el gas que sale desde la superficie de la lechada al tope del reactor, y una fase dispersa, que representa las partículas que pueden ser arrastradas desde la superficie de la lechada. Este modelo permitió determinar la trayectoria de las partículas que eventualmente pudieran abandonar la superficie del reactor de polimerización hacia el condensador.

2. DESARROLLO DEL MODELO CFD

2.1 Desarrollo de la geometría.

El estudio de la hidrodinámica del fluido en el primer reactor a través de un modelo CFD requiere, en primer lugar, el desarrollo de la geometría que permita la representación del sistema real que se va a estudiar utilizando un diseño asistido por computador (CAD, por sus siglas en inglés). La Figura 1 muestra el detalle de la geometría elaborada donde se pueden apreciar las boquillas de salida del gas en la parte superior, así como los elementos internos presentes en esta sección del reactor.

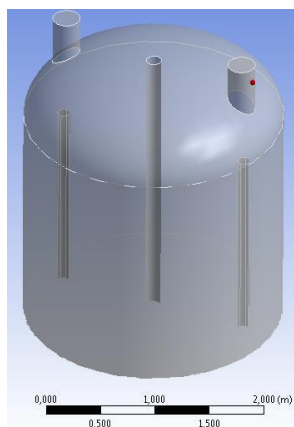


Figura 1. Geometría de la sección superior del reactor de polimerización.

2.2 Obtención y mallado del dominio computacional

Para el modelado de las trayectorias de las partículas que eventualmente pudieran abandonar el reactor de polimerización, se seleccionó como dominio computacional la sección que contempla el espacio que se encuentra sobre el nivel de líquido.

El dominio obtenido fue sometido a un proceso de discretización, que consiste en la división del mismo en pequeños elementos que conforman una malla. El número de nodos y elementos que resultan del estudio de la malla son 181.937 y 740.946 respectivamente, empleándose elementos tipo cuña en las paredes como se visualiza en la Figura 2. El estudio de la malla consistió en un refinamiento sucesivo hasta encontrar que los parámetros de control (ortogonalidad y oblicuidad en las celdas) estuvieran dentro de los rangos recomendados.

2.3 Establecimiento de las propiedades físicas del fluido, parámetros del modelo y condiciones de borde.

La sección superior del reactor presenta un único dominio con dos fases: la fase continua, que representa el gas que sale desde la superficie de la lechada al tope del reactor, y la fase dispersa, que representa las partículas que pueden ser arrastradas desde la superficie de la lechada. Las propiedades de cada una de las fases fueron tomadas del balance por diseño de la planta [1], y se muestran en la Tabla 1.

Para el estudio de las trayectorias de las partículas que eventualmente pudiesen abandonar el reactor de polimerización se consideró una distribución de tamaño de partícula del polímero entre 10 y 100 μm .

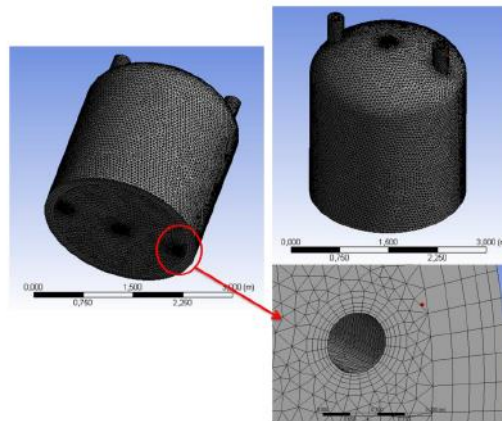


Figura 2. Discretización del dominio computacional.

Tabla 1. Propiedades físicas de las fases.

Fase	Propiedad	Valor
Continua (Gas)	Peso Molecular	41,42 kg/kmol
	Densidad	71,83 kg/m ³
	Calor Específico	2669,05 J/kg-K
	Viscosidad	0,0123 cp
	Conductividad Térmica	0,0242 kcal/h-m-K
Dispersa (Sólido)	Densidad	934 kg/m ³

El campo del flujo del fluido fue modelado matemáticamente mediante las ecuaciones de conservación de la masa y momento conocidas como ecuaciones de Navier Stokes [2]. Estas pueden ser escritas como:

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f U_f) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial (\rho_f U_f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f U_f \otimes U_f) = -\nabla P + \nabla \tau + SM \quad (2)$$

Donde ρ_f es la densidad del fluido, U_f la velocidad del fluido, P la presión, t el tiempo, SM otras fuerzas superficiales y de cuerpo aplicables, τ el tensor de esfuerzos de Reynolds.

Adicionalmente se incorporaron los esfuerzos turbulentos que pueden expresarse como función de la viscosidad efectiva mediante:

$$\nabla \tau = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right) \quad (3)$$

Donde la viscosidad efectiva (μ_{eff}) es la suma de la viscosidad del fluido más la viscosidad turbulenta:

$$\mu_{eff} = \mu_f + \mu_t \quad (4)$$

Y a su vez, la viscosidad turbulenta es función de la energía cinética turbulenta y la disipación según el modelo Kappa – Epsilon ($k - \epsilon$):

$$\mu_t = C_{\mu} \rho_f \frac{k^2}{\epsilon} \quad (5)$$

Las condiciones de bordes impuestas son de flujo másico conocido a la entrada y salida del reactor. También se especificaron condiciones de pared sin deslizamiento, así como una condición sin deslizamiento en el eje rotatorio presente en la parte interna del reactor.

El modelo resuelve únicamente el campo de flujo, incluyendo los efectos gravitacionales y de flotación por diferencia de densidad, bajo la modalidad de una vía. Las interacciones de tipo energética y/o química en el proceso no fueron consideradas en el alcance de este estudio. Finalmente, la fuerza de arrastre se estimó con una correlación apropiada para interacciones gas-sólido, correspondiente a la fase dispersa estudiada.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Análisis de los resultados obtenidos por el modelo.

En la Figura 3 se muestra el resultado obtenido del arrastre de partículas sólidas. La energía cinética disponible permite el transporte ascendente de partículas sólidas con diámetros inferiores a 60 μm . De modo que el modelo predice un arrastre mecánico de lechada o partículas de polímero sólo para diámetros bastante pequeños, por lo que no es posible que exista arrastre de partículas de polímero cuyo diámetro en promedio es superior a 100 μm .

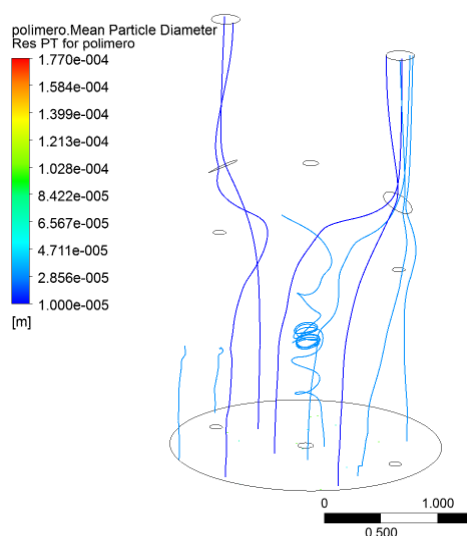


Figura 3. Patrón de movimiento de las partículas sólidas en la Fase Dispersa.

Sin embargo, las partículas de prepolímero que entran al reactor sí pueden ser arrastradas, ya que poseen diámetros en promedio menores a 100 μm . En la Figura 4 se observa la distribución del tamaño de partículas de una muestra de prepolímero, obtenida mediante la técnica de difracción de luz laser, donde se evidencia que alrededor del 20% de las partículas poseen diámetros por debajo de 60 μm . De existir la inyección de la corriente de prepolímero sobre la fase gaseosa del reactor, y no en la fase líquida como está previsto por diseño, puede ocurrir atomización del líquido, generando partículas con diámetros muy pequeños propensas al arrastre. Se presume que dichas partículas, al contener catalizador activo, pueden iniciar una polimerización a pequeña escala dentro del condensador, el cual se encuentra a temperaturas cercanas a las de polimerización, aumentando su velocidad de ensuciamiento. No obstante, este fenómeno no puede ser capturado por el modelo desarrollado por ser de un campo o de escala mayor.

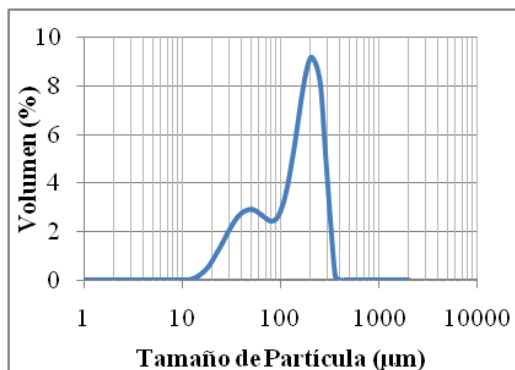


Figura 3. Patrón de movimiento de las partículas sólidas en la Fase Dispersa.

3.2 Acciones implementadas en planta.

Considerando que en la fase líquida del reactor no existe posibilidad de formación de partículas de polímero por debajo de 60 micras, se planteó que las partículas que estaban siendo arrastradas provenían de la alimentación del prepolímero. Es por ello que se realizó una verificación y calibración de los medidores de nivel asociados al reactor de polimerización en fase líquida, con el fin de garantizar que la alimentación de prepolímero esté ocurriendo en la fase líquida del reactor y no en la fase gas.

Siguiendo las indicaciones del Manual de Arranque de la planta, se lograron identificar desviaciones importantes entre el valor real del nivel y el valor reportado en el sistema de control de la planta. Se realizaron los ajustes necesarios a los medidores de nivel durante la puesta en marcha de la planta, de forma tal que el volumen de trabajo del reactor coincidiera siempre con la indicación de nivel.

La calibración de los instrumentos de nivel del reactor conllevó a una mejoría en el desempeño del mismo, evidenciándose en diferentes variables de proceso, como es posible apreciar en la Figura 4, en donde se evidencia que los valores de las temperaturas asociadas al reactor pasan de una condición muy inestable a una condición estable después de la calibración.

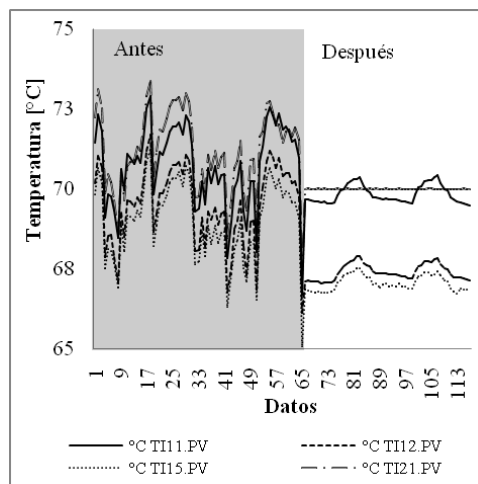


Figura 4. Temperaturas asociadas al primer reactor, antes y después de la calibración.

La diferencia entre el valor de nivel medido por el instrumento y el valor real dentro del reactor, pudo causar que el prepolímero estuviera entrando en la fase gaseosa del reactor ocasionando los problemas asociados al ensuciamiento de los equipos aguas abajo (condensador y separador). Inspecciones en planta por parte del personal de procesos de la planta confirman una disminución sustancial del ensuciamiento en los equipos aguas abajo, una vez implementada la calibración de los instrumentos de nivel.

4. CONCLUSIONES

Se descarta el arrastre de partículas de polímero aguas abajo del primer reactor de polimerización. Sin embargo, desde el punto de vista teórico existe una gran probabilidad de arrastre de las partículas de prepolímero. Las partículas de prepolímero poseen catalizador activo que puede causar una reacción de polimerización dentro del condensador del primer reactor causando su ensuciamiento.

Se inspeccionó el correcto funcionamiento del medidor de nivel del primer reactor de polimerización, mediante un procedimiento de calibración del mismo, con el fin de corroborar que la inyección del prepolímero se encuentre en la fase líquida, en lugar de la fase gas, donde puede ocurrir el fenómeno de atomización.

Una vez realizado este procedimiento, se observó una disminución significativa del ensuciamiento de los equipos aguas abajo del reactor de polimerización, lo que indica que el fenómeno de arrastre de las partículas de prepolímero no se presenta cuando el nivel del líquido del reactor se encuentra dentro del rango de operación.

5. REFERENCIAS

- [1]. Mitsui Chemicals, Inc., VPP Expansion Project, Polypropylene Plant, 2009.
- [2]. S.V.Patankar, Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Washington, DC, 1980.

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICION DE RESIDUOS PLASTICOS EN LA FABRICACION DE BLOQUES HUECOS DE CONCRETO

Samuel Garcia¹, Nicolino Bracho², Willliam López²

1: Departamento técnico, Polipropileno de Venezuela, Propilven S.A. Maracaibo, Venezuela

2: Gerencia de Manufactura, Polipropileno de Venezuela, Propilven S.A. Maracaibo, Venezuela

* e-mail: samueljacco@hotmail.com, samueljacco@gmail.com, sgarcia@propilven.com

RESUMEN

Los plásticos con mayor presencia en los residuos generados a nivel industrial son: polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC) y el poletilentereftalato (PET), ya que representan la mayor proporción en los materiales de uso cotidiano. Con la finalidad de aprovechar la abundancia de estos residuos, se ha planteado como alternativa eficiente el uso de ellos en la construcción, ya que al ser utilizados como agregados en las mezclas para fabricar diversas estructuras, Modifican significativamente ciertas propiedades físicas y mecánicas: disminución de peso en las estructuras fabricadas, aumento en la resistencia a la compresión de las mismas y proveen aislamiento térmico y acústico. En el siguiente trabajo se estudió el efecto de la adición de residuos de PVC y PET en la fabricación de bloques huecos de concreto artesanales. Se fabricaron bloques con 27% PET, 10.24% y 14.61% PVC respectivamente, como agente de relleno, estos fueron comparados con bloques sin residuos plásticos. A los bloques se le realizaron ensayos a la compresión, según lo dicta la norma COVENIN 42-82. Los resultados obtenidos en este ensayo muestran que la adición de los residuos favorece la disminución de peso, carga y resistencia a la compresión soportada en los bloques, sin embargo el porcentaje de absorción de humedad no presentó una tendencia concreta.

Palabras Claves: Residuos plásticos, reciclado, construcción.

STUDY OF THE EFFECT OF ADDING PLASTIC RESIDUES IN THE MANUFACTURE OF CONCRETE HOLLOW BLOCKS

SUMMARY

Plastics with the highest presence in industrial waste are: polyethylene (PE), polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene terephthalate (PET), since they represent the highest proportion of materials used in everyday use. In order to take advantage of the abundance of these residues, it has been considered as an efficient alternative the use of them in the construction, since when used as aggregates in the mixtures to manufacture various structures, they significantly modify certain physical and mechanical properties: Weight in the manufactured structures, increase in the resistance to the compression of the same and provide thermal and acoustic insulation. In the following work the effect of the addition of PVC and PET residues in the manufacture of hollow concrete blocks was studied. Blocks with 27% PET, 10.24% and 14.61% PVC respectively were manufactured as a filler, which were compared to blocks with no plastic residues. Compression tests were performed on the blocks, according to the COVENIN 42-82 standard. The results obtained in this test show that the addition of the residues favors the reduction of weight, load and compressive strength supported in the blocks, however the percentage of moisture absorption did not present a concrete trend.

Keywords: Plastic waste, recycling, construction.

1. INTRODUCCIÓN

Los plásticos pueden ser empleados en la fabricación de una gran variedad de productos gracias a sus excelentes propiedades: baja densidad que permite la fabricación de objetos ligeros, fácil moldeo para adquirir formas variadas rígidas o flexibles, gran resistencia a la corrosión y degradación, reducción de conductividad térmica y eléctrica, entre otros. Por esta razón en los últimos años se han incrementado drásticamente el uso de plásticos han sustituido en gran parte al papel como material de embalaje así como a los metales y el vidrio

como materiales para recipientes [1].

El incremento en el uso de materiales plásticos ha planteado una nueva problemática, ya que ha consecuencia de la fabricación y utilización de productos plásticos de corta vida útil, se ha agudizado la generación de desechos de este tipo; se estima que alrededor del 50% de los plásticos que se producen se destina a aplicaciones de un solo uso, entre 20 y 25% se emplean en la construcción y el resto en la fabricación de otros productos, como electrónicos, muebles y vehículos. Los plásticos con mayor presencia en los residuos son el polietileno, PVC y el PET, debido a que representan la mayor proporción en los materiales de uso cotidiano [2].

El plástico constituye hoy en día el material más desechado a nivel mundial, ya que su proceso de reciclaje es muy complicado y costoso. Mediante un estudio realizado por la Universidad Simón Bolívar, se determinó que en Venezuela el plástico constituye el 40% del total de los desechos generados [3].

Además de los problemas asociados a su manejo como desechos, los plásticos generan impacto en el ambiente, ya que, de disponerse en un relleno sanitario y/o un botadero, perdurarían por 500 años aproximadamente, adicionalmente su acumulación trae como consecuencia innumerable cantidad de problemas relacionados con la salud. Otro de sus efectos más notables es su contribución al agotamiento de los recursos no renovables, ya que se calcula que 4% del petróleo y gas extraídos se usa como materia prima para la producción de plásticos, y entre 3 y 4% para generar la energía requerida en su manufactura [2].

Por lo antes mencionado y gracias a sus características físicas y químicas, el reciclaje de los plásticos constituye una opción viable para disminuir el impacto en el ambiente originado por su uso. Además de disminuir los costos asociados a la disposición de desechos, la necesidad de materias primas vírgenes, en síntesis el reciclar, en la mayoría de los casos, resulta muy atractivo desde el punto de vista ambiental y económico [2].

Se ha planteado como alternativa eficiente el uso de residuos plásticos en la construcción con la finalidad de reciclarlos y reutilizarlos, por ejemplo en Argentina [4] se fabrican ladrillos, bloques y placas elaborados con plásticos reciclados principalmente PET [5], en Republica Dominicana se estudia la fabricación de bloques de 6" con plástico ABS [7], en Estados Unidos se modifican químicamente los residuos de plástico, para producir resinas insaturadas de poliéster mezclado con materiales de construcción, para producir hormigón de poliéster, también se estudia el polipropileno en forma de fibras, para darle mayor resistencia al hormigón [7]. A nivel nacional existen pequeños emprendimientos, pudiendo destacar la Bloquera Ecológica Capitán Chico, Maracaibo-Edo Zulia donde fabrican bloques mezclando cemento con partículas de botellas de PET.

De acuerdo a diversos estudios realizados sobre las propiedades físicas y mecánicas de materiales de construcción reforzados con plásticos reciclados, se ha determinado que la adición de estos residuos le confiere mejoras en ciertas propiedades importantes; por ejemplo: Los ladrillos, bloques y placas elaborados con plásticos reciclados son livianos por el bajo peso específico de la materia prima. Debido a que estos residuos son malos conductores del calor, proveen una excelente aislación térmica, superior a la de otros cerramientos. Tienen una resistencia menor a la de otros elementos constructivos tradicionales, pero suficiente para ser utilizados como cerramientos de viviendas con estructura independiente antisísmica. Poseen buena resistencia al fuego y presentan una resistencia acústica superior a los ladrillos y bloques comunes [5].

Por lo antes expuesto y en concordancia con la política de protección medioambiental de la empresa PROPILVEN. SA. Este trabajo estudió el efecto de la adición de residuos de PVC y PET en la fabricación de bloques huecos de concreto artesanales y de esta forma reutilizar 16 toneladas de pasivo ambiental de termoformado de PVC dispuesto en las instalaciones de esta empresa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para evaluar la influencia de la adición residuos de PVC y PET en las propiedades físicas y mecánicas de bloques artesanales, se fabricaron mezclas donde se incorporaron los diferentes residuos a concentraciones variables.

2.1 Materiales

Residuos plásticos post consumo:

- PVC proveniente del remplazo del material de empaque de la torre de enfriamiento de la empresa

PROPILVEN.SA. Este material se clasificó en dos tipos:

Relleno: Son láminas delgadas y de baja densidad, dispuestas de forma secuencial sobre las cuales las gotas de agua chocan para disipar el calor de las mismas

Soporte: Proviene de las estructuras del marco que mantienen unidas las láminas del relleno

Se emplearon los materiales típicos para la construcción de bloques de concreto artesanales: Agua, arena, cemento y piedra.

Se utilizaron bloques cargados con PET reciclado hechos en la Bloquera Ecológica Capitán Chico utilizando la siguiente fórmula 49% de arena, 8% de cemento, 16% de agua y 27% de PET reciclado.

2.2 Metodología

El material plástico reciclado, fue molido en diferentes maquinarias:

- El PET fue molido en la Bloquera Ecológica Capitán Chico, con un molino mecánico de cuchillas que giran a baja velocidad.
- El PVC se molió en la línea industrial de reciclado de plástico, Covenplast ubicado en la zona industria de Maracaibo.

Se prepararon mezclas de los materiales para la construcción de bloques de concreto (agua, arena y cemento) adicionando PVC tanto de relleno como de soporte a diferentes concentraciones, presentadas en la tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones de mezclas preparadas con PVC.

Tipos de mezclas	Tipo de PVC agregado (kg)		% p/p (PVC)
	PVC Relleno	PVC Soporte	
Blanco	0	0	0
MPVC-1	6	0	10,24
MPVC-2	9	0	14.61
MPVC-3	3	3	10,24
MPVC-4	0	6	10,24

Nota: Mezcla para bloques artesanales con PVC como residuo plástico (MPVC-). La cantidad de cemento (12.6 kg) y arenilla (40.0 kg) fueron constantes para todas las muestras.

Posterior al moldeo de los bloques, se dejaron reposar por un día, seguido de la etapa de curado con agua, la cual se prolongó por siete días, finalizado el proceso de fraguado se realizaron ensayos a la compresión, según lo dicta la norma COVENIN 42-82.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la tabla 2 se muestran valores promedios de los resultados obtenidos de los ensayos a la compresión. Como se observa en esta tabla, la adición de los residuos plásticos genera una disminución en el peso de los bloques siendo los que utilizaron PET, los que presentaron una mejora más evidente en esta propiedad.

Así mismo la carga y la resistencia a la compresión soportada por los bloques, es favorecida en gran medida por esta adición, destacándose los bloques fabricados con la mezcla MPVC-1, generando valores que superan a los del blanco hasta por 10 unidades. Sin embargo el porcentaje de absorción de humedad no presentó una tendencia concreta, en el caso de los bloques fabricados con las mezclas MPVC-1 y MPVC-2 se apreció una mejora leve en esta propiedad.

Debido a las características en cuanto a volumen y peso del PVC soporte, comparados con el PVC de relleno, es posible que PVC de soporte no pudiese mezclarse de forma homogénea con el cemento, contribuyendo a la formación de aglomerados de materiales por separado, creando fallas estructurales en los bloques,

disminuyendo la carga soportada y a su vez la resistencia a la compresión, esto se evidenció en los resultados obtenidos. Según lo dicta la norma COVENIN 42-82, los bloques utilizados en esta investigación fueron del tipo A1, que debieron cumplir las especificaciones presentadas en la tabla 3.

Tabla 2. Resumen de los resultados de los ensayos a la compresión.

<i>Tipos de mezclas</i>	<i>Peso(Kg)</i>	<i>Carga (Kg)</i>	<i>Resistencia a la compresión (Kg/cm²)</i>	<i>Absorción de Humedad (%)</i>
Blanco	7169	2385	3,3	10,8
MPVC-1	6952	8933	11,7	8,4
MPVC-2	6526	5466	7,5	9,2
MPVC-3	6228	6366	8,7	10,6
MPVC-4	6516	7510	10,3	10,1
MPET	6047	3600	5,0	14,6

Nota: Mezcla para bloques estándar con PET como residuo plástico (MPET). El área de aplicación de carga para todos los bloques fue igual (731 m²).

Tabla 3. Especificaciones técnicas para Bloques A1 según la norma COVENIN 42-82

Bloque pesado A1 de 10cm	Peso(Kg)	Resistencia a la compresión (kg/cm²)		Absorción de Humedad (%)
		Promedio 3 bloques	Mínimo 1 Bloque	
	Mayor de 2000	70	55	Menor a 14

Nota: Bloque A1: bloque empleado para paredes exteriores sobre el nivel del suelo expuesto a la humedad. Bloque pesado: bloque fabricado con agregados normales, con peso unitario del concreto seco mayor a 2000 kg/m³. Bloque de 10cm: bloque con dimensiones morales de 40x20x20 (cm).

Al comparar los valores obtenidos en los ensayos realizados con las especificaciones dictadas por esta norma, se hace evidente que los bloques fabricados no cumplieron con los valores mínimos establecidos. Sin embargo según estudios previos [9], se ha determinado que los valores medios de resistencia a la compresión de los bloques huecos de concreto producidos en empresas de producción automatizada están alrededor de 20.73 kg/cm² mientras que los fabricados de forma artesanal presentan valores de 7.94 kg/cm². Es decir, que los bloques que presentan de mayor resistencia alcanzan el 69% de la resistencia mínima establecida de la norma COVENIN, esto como consecuencia de la utilización de materiales deficientes además de técnicas y normativas de producción dirigidas a la fabricación de grandes volúmenes de bloques y no a asegurar la calidad del producto terminado.

A pesar que los bloques fabricados no cumplen con los valores mínimos establecidos por la norma COVENIN 42-82, la adición de residuos de PVC y PET a las mezcla para la fabricación bloques artesanales, generó una disminución en el peso de los bloques, aumentó la carga y por ende la resistencia a la compresión soportada por los mismos, obteniéndose valores que superan a los bloques sin residuos hasta por 10 unidades. Vale la pena resaltar que los bloques patrón tampoco cumplieron con lo establecido en esta norma.

Sumado a lo antes expuesto se determinó que la utilización de residuos plásticos como material de construcción representa una buena alternativa para la disposición final de los mismos.

4. CONCLUSIONES

Los bloques fabricados adicionando solo residuos de PVC de relleno presentaron mejoras en las propiedades físicas y mecánicas, comparados con los fabricados sin residuos plásticos.

Los resultados obtenidos en este ensayo muestran que la adición de los residuos generó una disminución en el peso de los bloques, aumentó la carga y por ende la resistencia a la compresión soportada por los mismos, obteniéndose valores que superan a los bloques sin residuos hasta por 10 unidades. A pesar de este hecho los bloques fabricados, con y sin la adición de residuos de PVC y PET, no cumplieron con los valores mínimos establecidos por la norma COVENIN 42-82. El porcentaje de absorción de humedad obtenido no presentó una tendencia concreta.

PROPILVEN.SA fiel a su política de protección medioambiental y con la finalidad aportar información para el desarrollo de técnicas de reciclado y reutilización de residuos plásticos, se desarrolló de forma exitosa este trabajo de investigación como alternativa eficiente para la utilización de 16 toneladas de pasivo ambiental de termoformado de PVC originado por el remplazo del material de empaque de la torre de enfriamiento.

Manteniendo la proporción mencionada se estima que se podría construir 24.000 bloques aproximadamente a partir del material reciclado disponible, eliminando de esta manera la problemática puntual de la acumulación de pasivo ambiental de PVC, dichos bloques serian utilizado, en la construcción de un galpón para el almacenamiento temporal de desechos.

5. AGRADECIMIENTOS

Al personal del Laboratorio Técnico de **PROPILVEN**: analistas, especialista y jefe de laboratorio, así como la Gerencia de Manufactura.

6. REFERENCIAS

- [1]. Rivera R. Propuesta de reciclaje mecánico de plásticos en la ciudad de Piura. Tesis Ingeniería Industrial. Piura (Perú) Universidad de Piura Facultad de Ingeniería, Diciembre 2004.
- [2]. Vázquez A, Ma R. Valdemar E, Beltrán M, Velasco V, Velasco M. El reciclaje de los plásticos, (Azcapotzalco) México Universidad Autónoma Metropolitana, 2014,
- [3]. Maronese A. Del desecho al hecho. Proyecto de grado, Universidad Simón Bolívar Coordinación de arquitectura (Miranda) Republica Bolivariana de Venezuela, 2012
- [4]. Berretta H, Arguello R, Gatani M, Gaggino R. Nuevos materiales para la construcción: los plásticos reciclados. (Córdoba) República Argentina Centro Experimental de la Vivienda Económica – CEVE, Instituto de Investigación del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la República Argentina -CONICET.
- [5]. Gaggino R. Ladrillos y placas prefabricadas con plásticos reciclados aptos para la autoconstrucción. (Santiago) Chile, 2008 Universidad de Chile. Revista INVI, número 063, pp. 137-163 ISSN.
- [6]. García E, Martínez M, Pérez A, Mejía A, Olivo A, Morantín B, Ortiz F, Escorbores I, Roberto I, Rodríguez T. Estudio de Factibilidad Bloques de Hormigón con agregado de Residuo Plástico ABS, Eleventh LACCEI Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCEI'2013). (Cancun), Mexico. 2013. International Competition of Student Posters and Paper, August 14- 16,
- [7]. Costa A. Estudio de hormigones y morteros aligerados con agregados de plástico reciclado como árido y carga en la mezcla, Máster en Arquitectura, Energía y Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Cataluña Grande, (Barcelona) España 2012.
- [8]. Norma Venezolana, COVENIN 48-82, bloques huecos de concreto, aprobada el 10-08-1982.
- [9]. Díaz A, Oteiza I. Análisis de la calidad y proceso productivo de bloques huecos de concreto de producción informal. zona norte de Maracaibo, Venezuela 1999 Universidad Nacional Experimental del Táchira. Revista Tecnología y construcción. Vol. 16-2, 2000, pp. 25-36.

TITULO DEL MANUSCRITO

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

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

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

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

RESUMEN

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

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

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

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

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

1.- INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, 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.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 10 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

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

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

Exclusivamente para el caso de autores Venezolanos, el cobro se realizará en moneda local (Bs.) a la tasa de cambio oficial, mediante depósito en cuenta correspondiente (favor solicitar detalles al momento del pago).

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado. Consideramos que este nuevo cargo por páginas se hace indispensable para que la RLMM pueda seguir siendo publicada en el futuro con la misma celeridad y calidad que la ha caracterizado en estos últimos años.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.- Texto principal

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

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

2.1.1.- Títulos

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

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

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

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

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

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

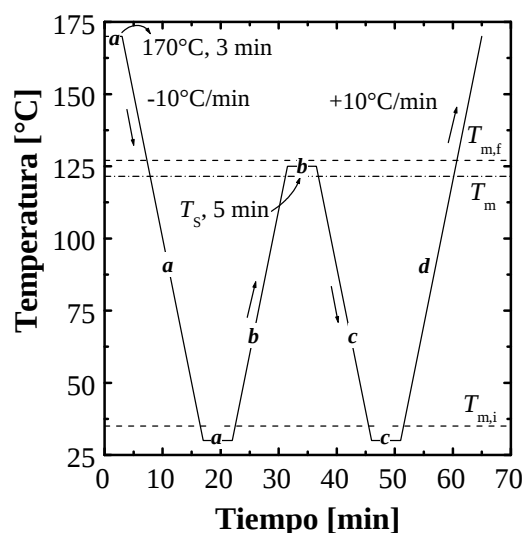


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

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

3.2.1.- Ecuaciones

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

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

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

4.- CONCLUSIONES

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

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- 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 apellidos según los casos siguientes:

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

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

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

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

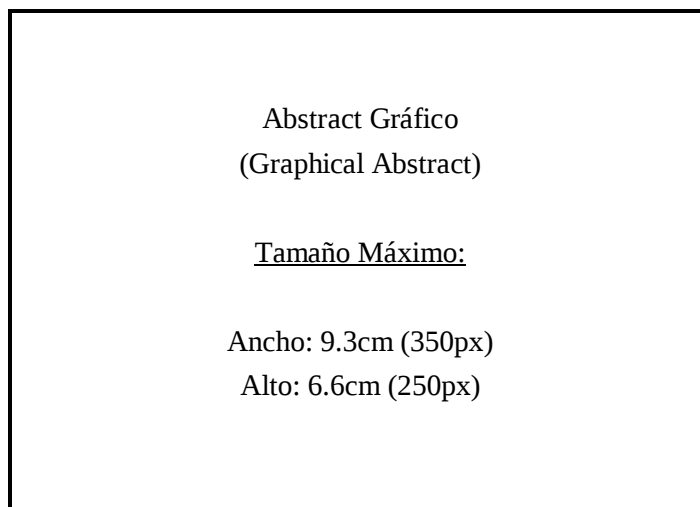
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el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

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

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fracturas de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, *Mat. Sci.* 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

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



ENVÍO DEL MANUSCRITO

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

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

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

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

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

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

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

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

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

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

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

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

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

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

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de 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.

3. INDEXACIÓN

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

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

- 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.