

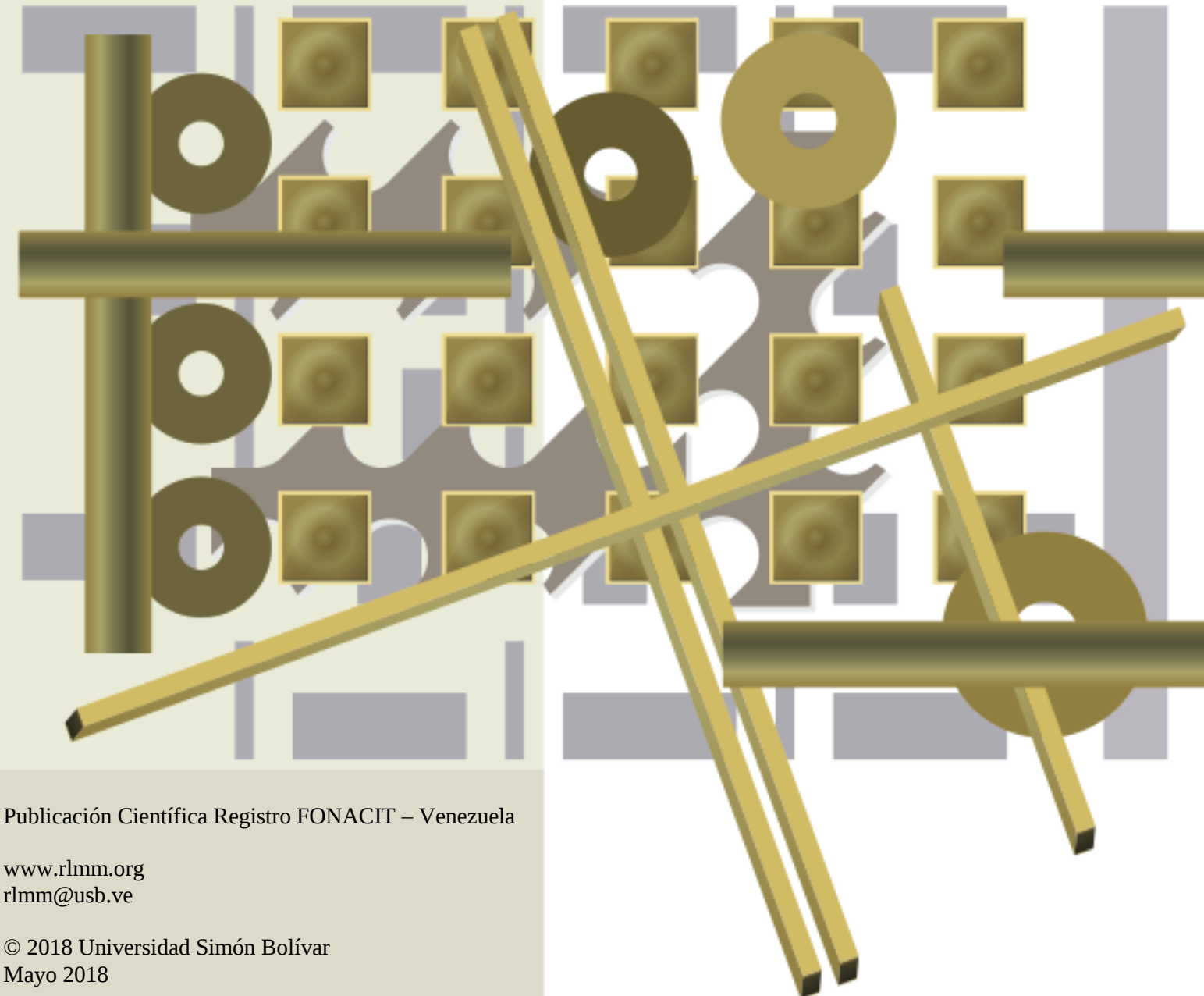


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 38 No. 1 (p. 1-117)



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

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org
rlmm@usb.ve

© 2018 Universidad Simón Bolívar
Mayo 2018

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 38, No. 1 (2018)

CONTENTS: Volume 38 Nr. 1 (2018)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1): 1**

ARTÍCULOS REGULARES

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ag NANOPARTICLES SUPPORTED IN BLAST FURNACE DUST MICROSPHERES
(SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag SOPORTADAS EN MICROESFERAS DE POLVO DE ALTO HORNO)

Ma. de Jesus Soria Aguilar, Francisco Raul Carrillo Pedroza, Guadalupe Gonzalez Zamarripa, Marco Antonio Sanchez Castillo, Luis Alfonso García Cerda

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1): 2-8**

DISPOSITIVOS DE MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN AGUAS SUPERFICIALES BASADOS EN ADSORBENTES DE FIBRA DE VIDRIO-POLI(ETILENO-CO-VINILACETATO)
(SAMPLING DEVICES OF PESTICIDES IN SURFACE WATERS BASED ON GLASS FIBER-POLY(ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE) ADSORBENTS)

Jina M. Martinez L., Martha I. Pérez M., Manuel S. Palencia L., Miguel Peña

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1): 9-20**

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y EL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA OBTENIDOS POR MICROEMULSIÓN OLEOSA CON SURFACTANTE NO IÓNICO
(INFLUENCE OF COMPOSITION AND PARTICLE SIZE ON ABSORBANCE CAPACITY POLYACRYLAMIDE HYDROGELS OBTAINED BY MICROEMULSION WITH NONIONIC SURFACTANT)

Victoria Salazar, Félix Rincones, Shirley Marfisi, Gladys Peña, Jose Luis Prin, Blanca Rojas de Gascue

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1): 21-30**

ESTUDIO DEL EFECTO DE ADITIVOS PRO-OXIDANTES "OXO" EN EL PROCESO ABIÓTICO DE OXODEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO
(STUDY OF THE INFLUENCE OF PRO-OXIDANT ADDITIVES DURING THE OXODEGRADATION OF POLYPROPYLENE AND HIGH IMPACT POLYSTYRENE FILMS)

Francisco Arraez, Mayrim Avila, Maria Luisa Arnal, Alejandro Müller

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1): 31-42**

RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ SOBRE SUSTRATOS DE ARCILLA ROJA USANDO PROYECCION TÉRMICA OXIACETILENICA
(TiO₂ COATINGS ON RED CLAY SUBSTRATES BY THERMAL SPRAYING)

Gabriel Peña Rodríguez, Héctor Jaime Dulce-Moreno, Fabio Vargas-Galvis

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1): 43-52**

PHASE DIAGRAM OF $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ ALLOYS ($0 \leq x \leq 0.6$)

(DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA DE ALEACIONES $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$))

Pedro Grima-Gallardo, M. Quintero, L. Nieves, H. Cabrera, E. Pérez-Cappé, I. Zumeta-Dubé, J. A. Aitken, J. A. Brant

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1)**: 53-63

EFFECTO DEL TIPO DE CRUDO ALIMENTADO SOBRE EL RENDIMIENTO Y CALIDAD DE LOS PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA A PARTIR DE RESIDUOS DE VACÍO VENEZOLANOS

(EFFECT OF OIL TYPE FED ON YIELD AND QUALITY OF DELAYED COKING PRODUCTS FROM VENEZUELAN VACUUM RESIDUES)

Alejandra Meza, Ernesto Ruiz, Andreina Da Fonseca, Narciso Andrés Pérez, Gladys Rincón

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1)**: 64-74

ANÁLISIS EXPERIMENTAL EN LOSAS DE CIMENTACIÓN MEDIANTE MODELOS A ESCALA: LOSAS ALIGERADAS CON BLOQUES DE EPS FRENTE A LOSAS MACIZAS

(EXPERIMENTAL ANALYSIS OF SLABS FOUNDATION BY SCALE MODELS: LIGHTWEIGHT SLABS BY EXPANDED POLYSTYRENE BLOCKS OPPOSITE SOLID SLABS)

José Miguel Dávila, Antonio Jaramillo-Morilla, Emilio Mascort-Albea, José Antonio Grande

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1)**: 75-86

ESTABILIZACIÓN DE MEZCLAS POLICLORURO DE VINILO/POLIESTIRENO CON UNA MONTMORILLONITA MODIFICADA (STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE/POLYSTYRENE BLENDS WITH A MODIFIED MONTMORILLONITE)

Haydee Margarita Oliva Bohorquez, Helen Claret Inciarte, Luis Alberto Rios, David Echeverri

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1)**: 87-99

EFFECTO DE UN TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MORFOLOGÍA DE NANOTUBOS DE TiO_2 OBTENIDOS POR ANODIZADO

(EFFECT OF A HEAT TREATMENT IN THE CHEMICAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF TiO_2 NANOTUBES OBTAINED BY ANODIZING)

(STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE/POLYSTYRENE BLENDS WITH A MODIFIED MONTMORILLONITE)

Joan Lario, Oscar Castaño, Mauricio Viera, Francisco Segovia, Vicente Amigó

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1)**: 100-109

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1)**: 110-115

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(1)**: 116-117

EDITORIAL

Nos complace presentar el presente **número 1** (primer semestre del **año 2018**) del **volumen 38** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). En este número se publican **10 artículos regulares** de autores iberoamericanos.

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

www.rlmm.org

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

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

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

Queremos una vez más destacar nuestra reciente indexación el **ScieELO Citation Index**.

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

La RLMM ya presenta más de 1.5 millones de artículos descargados, desde la creación de la página web con toda la colección en 2009.

En nuestra sección de “Artículos más visitados” se pueden consultar los artículos con mayor número de descargas, algunos de los cuales han sido descargados más de 20000 veces.

La RLMM sigue siendo una de las pocas revistas especializadas en Ingeniería de Materiales que publica artículos rigurosamente arbitrados y en idioma castellano. Gracias al Comité Editorial, árbitros y autores por hacer esta labor posible.

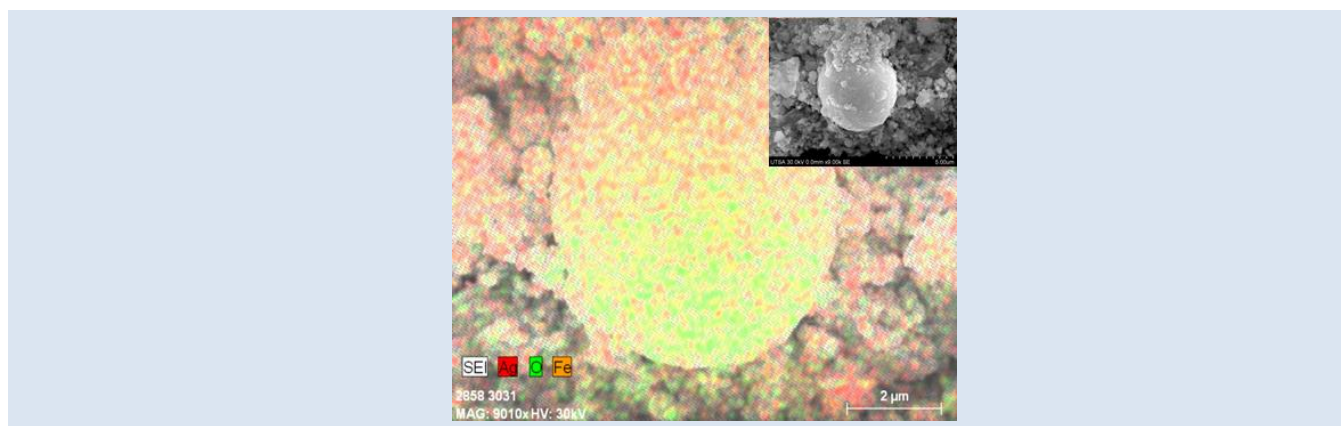
Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ag NANOPARTICLES SUPPORTED IN BLAST FURNACE DUST MICROSPHERES

Ma. de Jesús Soria-Aguilar¹, Guadalupe González Zamarripa¹, Marco A. Sánchez-Castillo², Luis Alfonso García-Cerda³, Francisco Raúl Carrillo-Pedroza^{1*}

1: Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carr. 57 km 5, Monclova, Coahuila, 25710, Tel/Fax: (866)6390330. 2: Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava No.6 - Zona Universitaria, 78240, San Luis Potosí, S.L.P. 3: Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No.140, 25294, Saltillo, Coahuila México

*e-mail: raul.carrillo@uadec.edu.mx



ABSTRACT

We showed the feasibility to use blast furnace dust microspheres (BFDM), an industrial residue with magnetic properties, for the synthesis of silver nanoparticles (AgNP)/BFDM composites. A sol-gel Pechini modified method was used to synthesize AgNP/BFDM. AgNP formation was confirmed by SEM/EDS, which also showed a large Ag coverage on BFDM. Temperature-programmed reduction and oxidation (TPR/TPO) showed a strong interaction of AgNP with the surface iron species. The stability of reduced AgNP/BFDM, along with its magnetic properties, suggests that (AgNP)/BFDM composites may find application in catalysis and environmental remediation.

Keywords: silver nanoparticles; iron microspheres; sol-gel; Pechini method; steelmaking dust.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE AG SOPORTADAS EN MICROESFERAS DE POLVO DE ALTO HORNO

RESUMEN

En este trabajo se presenta la factibilidad de emplear microesferas provenientes de polvo de Alto Horno (BFDM), el cual es un residuo industrial con propiedades magnéticas, para la síntesis de compósitos de nanopartículas de plata (AgNP)/BFDM. Para la síntesis de las (AgNP)/BFDM se usó el método sol-gel Pechini modificado. La formación de las nanopartículas de plata AgNP fue confirmada mediante MEB/EDS, observándose que la plata cubre las microesferas de polvo de Alto Horno. Se determinó que las nanopartículas de plata tienen una fuerte interacción en la superficie de las especies hierro del polvo de Alto Horno, a través de pruebas de oxidación y reducción a temperatura programada (TPR/TPO). La estabilidad de las nanopartículas soportadas en el polvo, (AgNP)/BFDM, y sus propiedades magnéticas, sugieren posibles aplicaciones en catálisis y remediación ambiental.

Palabras Claves: nanopartículas de plata; microesferas de hierro; método Pechini; polvos de acería.

1. INTRODUCTION

Functional nanomaterials made of magnetic iron oxide and silver nanoparticles (AgNPs) have unique properties and applications. Iron-based nanoparticles exhibit excellent magnetic properties, which make them very convenient in applications that require the separation of the material at a given stage of the process.

In the other hand, AgNPs find a myriad of applications because they are non-toxic, relatively inexpensive, and exhibit unique optical, catalytic and antibacterial properties [1]. In this way, recent reports show that magnetic iron oxide - silver core shell nanoparticles find widespread applications in imaging, drug delivery, catalysis and environmental remediation [2]. More specifically, such this kind of materials has been used as a new type of a broad temporal optical limiter for protecting light-sensitive objects [3]. In addition, the combination of magnetic and antibacterial features exhibited by these iron oxide-silver nanocomposites favored its application in medicine for the targeted transport of antimicrobials agents and its subsequent removal by an external magnetic field [1-3]. Recently, they have emerged as an alternative to conventional materials in catalysis because the adequate combination of magnetic and noble metal properties opens the possibilities to achieve desirable catalytic performance and effective separation by using external magnetic fields [4, 5]. In environmental remediation, they have recently used for the reduction of 4- nitrophenol and methylene blue in aqueous solutions [6]. Moreover, the coupling of silver electrical or thermal conductivity and the magnetic property of magnetite in a core-shell structure allows the design of novel materials with tunable electrical and magnetic properties.

Several synthetic methods have suggested for the preparation of magnetic core-silver shell nanoparticles including polyol or chemical reduction, impregnation, surface functionalization followed by deposition and solvothermal reduction [8]; few of these reports are related to the synthesis of AgNPs supported on magnetite particles [10, 11]. In the polyol reduction process, one of the more extended methods based on an alcohol-reduction reaction, silver ions (AgNO_3) are reduced to metallic silver (Ag^0) by reducing agents such as ethylene glycol and glucose. However, this method has two drawbacks because AgNPs is not stably

attached to the magnetite particles, and because it is difficult to obtain a uniform coating of AgNPs.

In this work, we propose to use furnace dust microspheres (BFDM), a residue of a steelmaking factory, as an inexpensive support to synthesize of AgNPs/BFDM composites. In this way, we also contribute to find applications for an industrial residue that otherwise may cause environmental issues. To avoid the drawbacks previously highlighted for the synthesis of magnetic core-silver shell nanoparticles, we used the sol-gel Pechini modified method to attach AgNPs on the surface of magnetite particles [11]. The Pechini method is based on an intensive mixing of positive ions in a solution, controlled transformation of the solution into a polymer gel, removal of the polymer matrix and development of an oxide precursor with a high degree of homogeneity. The advantages of Pechini method include a relatively low temperature of precursor treatment, and a high independence of the process conditions from the chemistry of positive ions contained in the final material [12-13]. From the practical point of view, the proposed method is simple and relatively inexpensive as to compare to other preparation methods. Thus, the objective of this work was to determine the feasibility to deposit AgNPs on an industrial residue to synthesize a composite with physicochemical properties suitable to find application in catalysis or environmental remediation.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Materials

BFDM were obtained from a gas-dust cleaning system of a steelmaking industry. An average particle size of 80% -44 μm was determined by dry analysis of meshes, using a Tyler sieve. Other chemical reagents used for the synthesis of the composites, i.e., silver nitrate (AgNO_3), citric acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) and ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), were chemical grade and they were purchased from Aldrich.

2.2 Composite synthesis

0.1 M AgNO_3 solution (50 mL) was mixed with 1 g of citric acid (CA). Then, BFDM residues (5 g) and ethylene glycol (EG) were added, in a molar ratio (CA:EG) of 1:4. Slurry was heated in a hot plate at constant agitation to evaporate the excess of water and then dried in air at 140 $^\circ\text{C}$ by 24 h. The dry

mixture was finely ground in an agate mortar, and fired at temperature from 400 °C for 15 min in a tube furnace in air.

2.3 Characterization

2.3.1 Chemical

For chemical analysis, a representative sample of BFDM residue was dissolved and analyzed by atomic absorption spectroscopy (AAS) using a Thermo Electron Solar S4 spectrophotometer. The mineral phase composition of BFDM was determined by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 diffractometer and monochromatized CuK α radiation (generator tension = 40 kV, current = 30 mA). The XRD pattern was recorded from 5 to 70° (2 θ) with a step size of 0.02° and a counting time of 0.4s per step. In the other hand, the composite samples were analyzed by X-ray diffraction using a SIEMENS D-5000 diffractometer (25 mA and 35 kV), at scanning range of 20 to 55° (2 θ).

2.3.2 Physical

The textural characterization (i.e., surface area) of BFDM was performed using a physisorption analyzer Beckman Coulter model SA 3100; the corresponding N₂ adsorption isotherm was collected at 25 °C, after degasification at 110 °C. Additionally, BFDM morphological analysis was performed by scanning electron microscopy (SEM) using a Hitachi 5500 microscope at 10.2-10.5 A and 20 KV. In the other hand, the magnetic hysteresis properties of the composite samples were measured at room temperature using a vibrating sample magnetometer (VSM, Lakeshore 7400) with the inducing field sweeping from -15 to 15 kG.

2.3.3 Thermal

In addition, composite samples were subject to thermal treatments. First, 30 mg of the composite sample was subject to temperature programmed oxidation (TPO) using 30 ccm of 5% O₂/He and a heating rate of 10 °C/min. Then, a temperature programmed reduction (TPR) study was conducted by using 30 ccm of 5% H₂/Ar and a heating rate of 10 °C/min; a thermal conductivity detector was used to monitor the signal.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Chemical and physical characterization

The chemical composition of BFDM obtained by AAS is shown in Table 1, where percentage of Fe corresponding to Fe total. However it is important to mention that the iron is in the form of Fe metallic and iron oxides (then, oxygen is the missing element not considered in Table 1). The chemical phases in the BFDM bulk were semi-quantitatively determined by XRD. Figure 1 shows the XRD pattern of a representative BFDM sample. Clearly, BFDM are formed by multiple compounds. The main phases found in the BF residue were a mix of metallic iron and iron oxides in the following proportionality: metallic Fe 40 %, wustite (FeO) 25%, magnetite (Fe₃O₄) 20% and hematite/franklinite (Fe₂O₃/ZnFe₂O₄) 15%. This composition agrees with the process of which BFDM comes from, where the powder was first in contact with a reductive atmosphere but then, as it was cooled with water, different oxidation conditions were formed. This is reflected in the diverse states of oxidation-reduction of Fe found in the samples. Therefore, partial oxidation of iron and iron oxides during heat treatment of BFDM is possible. Then, BFDM also will have Fe₂O₃ after heat treatment.

Table 1: BFDM chemical analysis (values in %).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Mn	Fe	Na ₂ O
3.10	0.45	12.94	3.36	0.70	41.55	0.984

The presence of Fe compounds made BFDM a magnetic material. The parameters of the HL at the field of 80 to 224 kOe were: remanent magnetization (Mr) of 7 memu (memu, a short of mili-emu = 10⁻³ emu/cm³ = A/m). These results indicated the low ability of the composites material to retain magnetism that has been induced. A magnetic saturation (Ms) of 69.93 to 78.99 memu and the coercive force (Hc) coercivity value of 120 to 128 Oe, and the HL shape obtained for BFDM are typical of ferromagnetism observed in magnetite mineral and soft ferrites. Based on these results, BFDM could be strongly attracted by a magnet. This feature is very important for the recovery of BFDM after use in any particular application. Results of N²

physisorption on BFDM showed a Type IV isotherm, corresponding to a mesoporous material. The specific surface area (SA) calculated by BET method was 21.7 m²/g. This SA was similar to those reported to magnetite synthesized by oxidative alkaline hydrolysis [10, 11].

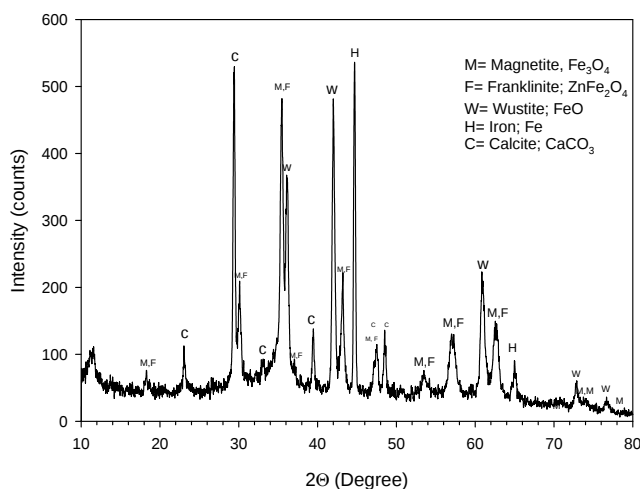


Figure 1. XRD pattern of a BFDM sample.

Figure 2 shows SEM micrographs of BFDM exemplifying the particles size and morphology. Microspheres (particle size less 10 μm) exhibited spherical-shaped particles and some side-striped eroded particles with octahedral shape; the shape variation is probably due to the intense erosion that occurs during the particles transport in the dust collection system. Figure 2b) shows SEM micrographs of AgNPs supported on BFDM microparticles. The shape of the iron oxides spheres in the BFDM was mostly spherical but size was very variable; some spheres were larger than 5 micron and some others were below 1 micron. In addition, in the left hand side micrograph several small bright particles (corresponding to silver) could be distinguished on the surface; many of these particles seemed to be attached to the surface. However, it was also possible to distinguish several bright particles that were not attached to the surface. In the right micrographs, an iron oxides particle of about 300 nm was shown. In the below right micrograph the size of the bright small silver particles was found between 35 and 55 nm.

Figure 3 shows a SEM micrograph and a chemical qualitative mapping of a BFDM particle. In the left micrograph, small bright spots were observed on the

microsphere surface as well as around it. The chemical microanalysis conducted using with SEM/Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS) showed that the small bright spots were metallic silver. The right micrograph indicate the chemical mapping, where the red color corresponding to silver, and green (oxygen) and orange (iron) color are combined to give the yellow color corresponding to BFDM particle, formed by iron metallic and iron oxides completely united or almagamated (as if they were a single multicomponent phase), not as separate particles. This finding clearly confirmed that silver was supported in BFDM. SEM observations in different particles indicated that AgNPs nanoparticles were preferentially deposited on the smallest microspheres. This could be in agreement to that a bigger superficial area has better energetic conditions for the interaction or deposition of silver on the BFDM particles.

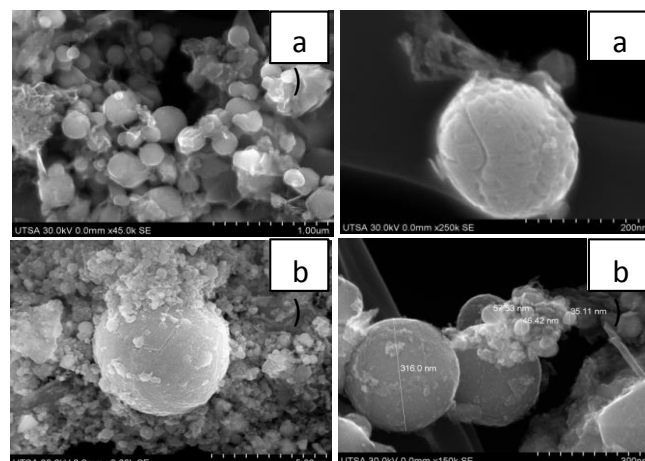


Figure 2. SEM micrographs of BFDM: a) without silver; b) with silver.

3.2 Thermal characterization

In a TPO/TPR analysis, a sample is placed in contact with a continuous stream of an oxidant/reducing gas mixture. Under this condition, the system temperature is linearly increased, at a specific heating rate. As a result, the chemical species on the surface might be oxidized/reduced. The variations in the concentration of the reducing/oxidant agent in the gas mixture are measured at the reactor outlet by using a thermal conductivity detector; the consumption reducing/oxidant agent are indicative that the sample has been oxidized/reduced. In this way, it is

possible to determine the oxidation/reduction temperature and, from the reducing/oxidant agent consumption, the stoichiometry of the process taking place on the surface. Results of TPO/TPR analysis are typically displayed as a graph of the O_2/H_2 consumption as function of temperature. In

several cases a cycle of TPO/TPR are suitable to, in the first treatment, fully oxidize the surface and then, in the last treatment, to characterize the reduction process taking place on the surface.

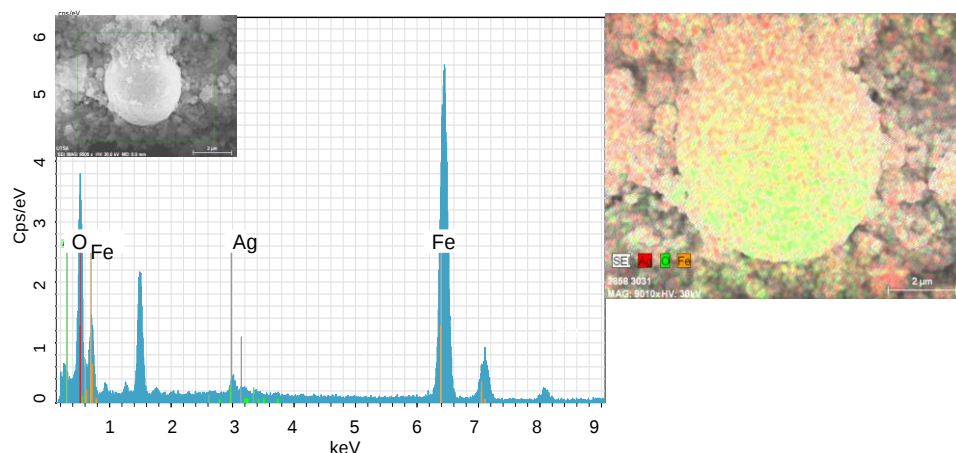
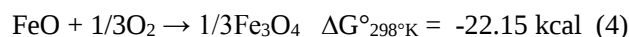
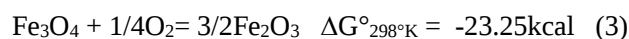


Figure 3. SEM/EDS micrograph (left) and chemical qualitative mapping (right) of Ag supported in BFDM.

Figure 4a) shows the TPO profile of an AgNP/BFDM sample. Clearly, there are at least three oxidation peaks at 297, 375 and 444 °C. In agreement with Free Energy ($\Delta G^\circ_{298^\circ K}$) data [14], the following oxidation process can be occurring in the following order:



Thermodynamically, the oxidation of Fe (Eq. 1) is the most favored. In this sense, the peak of 297 °C would indicate the oxidation of Fe ° to Fe^{2+} ; Due to the high Fe content in the sample, this peak is the most pronounced. The peak of 375 °C would indicate the oxidation of Fe^{2+} to Fe^{3+} , mainly related to the oxidation of wustite (FeO) and magnetite (Fe_3O_4) according to Eqs. 2 and 4. Finally, the peak of 444 °C would indicate the oxidation of the magnetite (Eq. 3). Oxidation of the silver, if it is also thermodynamically possible (Eq. 5), would

only proceed at the end of the oxidation of the iron phases, in addition to considering that the intensity of the peak associated with the oxidation of the silver would be very short, due to the low content in the sample (<1% w / w). Then, it may be mentioned that the intensity of the oxidation peaks is related to the proportion or content of the oxidized species. The TPO profiles in Figure 4a) shows that in the presence of iron oxides, silver can stay in metallic state up to at high temperatures, since Fe goes through different oxidation states.

From Free Energy values the first reduction reaction corresponding to Eq. 6. This means that Ag_2O would be reduced first. As in oxidation, the low content of Ag_2O (in proportion to the sample) would show a small peak, probably with that observed at 250 °C. Then the reduction peak at 297°C could be assigned to the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4 (Eq. 7). According Biabani et al. [12], the peak for pure Fe_2O_3 reduction is about 400 °C. Then, in the analyzed sample, the Fe_2O_3 reduction peak shifted from about 400 °C to 297 °C, which suggest that Fe_2O_3 is easier to be reduced in the presence of Ag. This could be explained in terms of the affinity of oxygen by surface silver, which weakens the Fe–O bonds, and makes it easier to be reduced by

hydrogen. Then, a possible effect of silver was to activate oxygen where Fe_2O_3 acts as an effective oxygen donor [13].

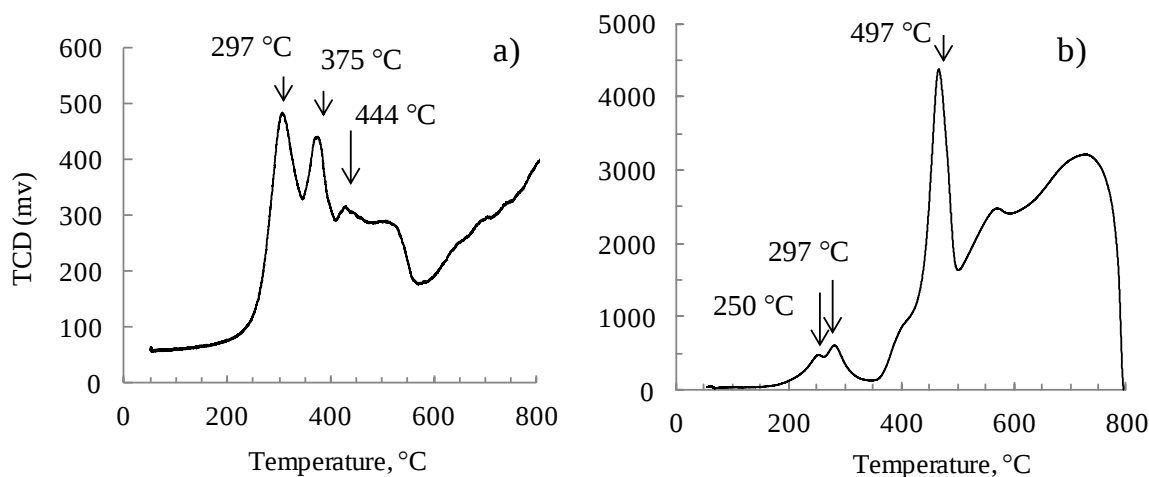
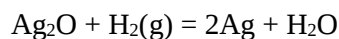


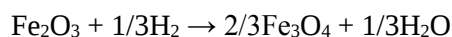
Figure 4. Thermal profile of AgNPs/BFDM: a) TPO; b) TPR.

Figure 4b) shows the TPR profile. According to

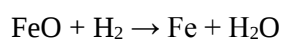
thermodynamic, the following reactions can occur:



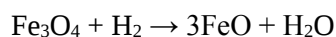
$$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}} = -54.007 \text{ kcal} \quad (6)$$



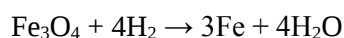
$$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}} = -3.54 \text{ kcal} \quad (7)$$



$$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}} = 2.051 \text{ kcal} \quad (8)$$



$$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}} = 9.778 \text{ kcal} \quad (9)$$



$$\Delta G^\circ_{298^\circ\text{K}} = 15.93 \text{ kcal} \quad (10)$$

The same can be occurring to explain the reduction peak at 497°C, which could be associated to the reduction of magnetite Fe_3O_4 to FeO according to Eq. 9. However, it is important to consider that the magnetite is a metastable phase ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) where the two states of oxidation of Fe coexist. Therefore, it is thermodynamically more feasible that the reduction of Fe^{+2} a Fe^0 occurs through the reaction described in Eq. 8, than directly by Eq. 9 and 10. Thus, silver would facilitate the donation of oxygen for the reduction to metallic Fe.

Relevantly, these results indicate that Ag would be active in a broad temperature range for catalytic applications. In summary, TPR and TPO results revealed that introducing AgNP to BFDM, coming from a residue of a steelmaking industry, enhanced the reduction of Fe_2O_3 , indicating that a strong interaction between Ag and Fe_2O_3 occurred,

possible through the spillover of hydrogen from silver atoms.

4. CONCLUSIONS

AgNP were deposit on BFDM coming from a steelmaking industry by using the sol-gel Pechini modified method. The formation of AgNP was confirmed by SEM/EDS, which also showed that AgNP largely covered the BFDM particles. TPR/TPO analysis showed a Ag- Fe_2O_3 interaction. The stability of reduced AgNP supported on BFDM, along with magnetic properties characteristic of these microspheres, suggest they may have as a low-cost material for catalytic applications, including a best recovery of the material.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors express their gratitude to Dr. Miguel J.

Yacamán, Dr. Arturo Ponce and Dr. Jesús Velásquez from International Center for Nanotechnology and Advanced Materials - Kleberg Advanced Microscopy Center - at the University of Texas at San Antonio (ICNAM-UTSA) for their support with the SEM/EDS characterization.

6. REFERENCES

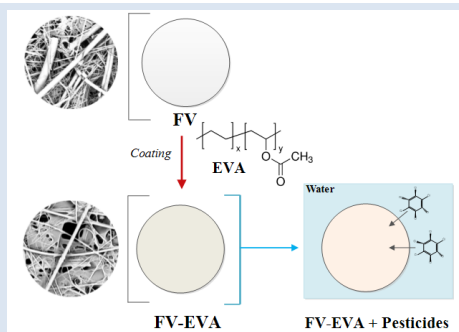
- [1]. Sharma, K., Meena, S. S. Saxena, S., Yusuf, S. M., Srinivas, A. and Kothiyal, G. P.: "Structural and magnetic properties of glass-ceramics containing silver and iron oxide", *Mater. Chem. Phys.* 2012, 133: 144-150.
- [2]. Chudasam, B., Vala, A. K., Andhariya, N., Upadhyay, R. V. and Mehta, R. V.: "Antifungal activity of multifunctional Fe₃O₄-Ag nanocolloids", *J. Magn. and Magn. Mater.* 2011 323: 1233-1237.
- [3]. Garza-Navarro, M., Torres-Castro, A., González, V., Ortiz, U. and De la Rosa E. E.: "Magnetite and magnetite/silver core/Shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior", *J. Solid State Chem.* 2010, 183: 99-104.
- [4]. Prucek, R., Tucek, J., Kilianová, M., Panáček, A., Kvítek, L., Filip, J., Kolár, M., Tománková, K. and Zboril, R.: "The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles", *Biomater.* 2011, 32: 4704-4713.
- [5]. Ai, L., Zeng, C. and Wang, Q.: "One-step solvothermal synthesis of Ag-Fe₃O₄ composite as a magnetically recyclable catalyst for reduction of Rhodamine B", *Catal. Commun.* 2011, 14: 68-73.
- [6]. Chi, Y. Yuan, Q., Li, Y., Tu, J., Zhao, L., Li, N. and Li, X.: "Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂-Ag magnetic nanocomposite based on small-sized and highly dispersed silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol", *J. Colloid Interf. Sci.* 2012, 383: 96-102.
- [7]. Shin, K. S., Cho, Y. K., Choi, J. Y. and Kim K.: "Facile synthesis of silver-deposited silanized magnetite nanoparticles and their application for catalytic reduction of nitrophenols", *Appl. Catal. A: General*, 2012, 413-414: 170-175.
- [8]. Rahaman, M. N.: "Ceramic processing", CRC Press USA, 2007.
- [9]. Hah, H. J. and Koo, S. M.: "Preparation of silver nanoparticles through alcohol reduction with organoalkoxysilanes", *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2013, 26: 467-471.
- [10]. Lee, B. and Koo, S.: "Preparation of silver nanoparticles on the surface of fine magnetite particles by a chemical reduction", *J. Ind. Eng. Chem.* 2011, 17: 762-766.
- [11]. Iglesias-Silva, E., Rivas, J., Leon-Isidro, L. M. and Lopez-Quintela, M. A.: "Synthesis of silver-coated magnetite nanoparticles", *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, 353: 829-831.
- [12]. Biabani, A. R., Rezaei, M. and Fattah, Z.: "Catalytic performance of Ag/Fe₂O₃ for the low temperature oxidation of carbon monoxide", *Chem. Eng. J.* 2013, 219: 124-130.
- [13]. Chou, K. S., Lin, M. Y. and Wu, H. H., "Studies on the removal of 2-propanol by Ag@Fe₂O₃ core-shell structured catalyst", *J. of the Taiwan Inst. Chem. E.*, 2013, 44, (2): 228-232.
- [14]. HSC Chemistry 5.1. 1974 - 2002. Outokumpu Research.

DISPOSITIVOS DE MUESTREO DE PLAGUICIDAS EN AGUAS SUPERFICIALES BASADOS EN ADSORBENTES DE FIBRA DE VIDRIO-POLI(ETILENO-CO-VINILACETATO)

Jina Martínez^{1*}, Martha Páez¹, Manuel Palencia¹, Miguel Peña²

1: Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Universidad del Valle, Calle 13 # 100-00, Cali, Colombia. 2: Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente EIDENAR, Universidad del Valle, Calle 13 # 100-00, Cali, Colombia.

* e-mail: Jina.martinez@correounivalle.edu.co



RESUMEN

En la actualidad existe un marcado interés por el desarrollo de dispositivos de muestreo de contaminantes en agua con bajo costo de preparación, fácil implementación, y que permitan la ubicación de un mayor número de unidades por zona de muestreo. En general, estos dispositivos son elaborados con resinas o matrices poliméricas que permiten la captación de los compuestos de interés, como es el caso del poli(etileno-co-vinilacetato) (EVA). El objetivo de esta investigación fue desarrollar y caracterizar estructural y funcionalmente adsorbentes de fibra de vidrio-EVA (FV-EVA), así como también, evaluar su aplicación en la captación de plaguicidas en aguas superficiales. Para ello, FV-EVA se construyeron mediante disolución-evaporación y se caracterizaron mediante diferentes técnicas (ángulo de contacto, espectroscopia de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido y test de permeabilidad hidráulica). Su capacidad de adsorción de trece plaguicidas (4 organofosforados y 9 organoclorados) se determinó por Cromatografía de Gases (GC) acoplado con Espectrometría de Masas con Trampa de Iones Cuadrupolar en modo tándem (QIT-MS/MS). La capacidad de uso para muestreo en condiciones de campo se evaluó mediante su ubicación en un punto de monitoreo experimental en el Río Cauca (Cali – Colombia). Se evidenció que los adsorbentes obtenidos corresponden a materiales porosos con una mayor capacidad adsorbente frente a plaguicidas de mayor carácter hidrofóbico. En los estudios en campo, se determinó la presencia de 9 de los 13 plaguicidas evaluados: α y β -hexaclorobenceno, Heptacloro, Clorpirifos, Aldrín, 4,4'-DDE (4,4-diclorodifenil-etileno), 4,4'-DDD (4,4-diclorodifenil-dicloroetano), DDT (diclorodifenil-tricloroetano) y Metoxicloro. Estos compuestos han sido reportados previamente en aguas y sedimentos superficiales de la zona.

Palabras Claves: Adsorbente, Poli(etilen-co-vinilacetato), Plaguicidas, Contaminación del agua

SAMPLING DEVICES OF PESTICIDES IN SURFACE WATERS BASED ON GLASS FIBER-POLY(ETHYLENE-CO-VINYL ACETATE) ADSORBENTS

ABSTRACT

At present, there is a strong interest in the development of sampling devices for contaminants-in-water with low cost of preparation, easy implementation and allowing the location of a greater number of units per sampling area. In general, these devices are made with resins or polymeric matrices that allow uptake of the compounds of interest, such as poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA). The objective of this research was to develop and characterize structurally and functionally adsorbents based in fiber glass-EVA (FV-EVA), as well as to evaluate their application in uptake of pesticides in surface waters. To do this, FV-EVA were constructed by solution-evaporation and characterization using different techniques (contact angle, attenuated total reflectance Fourier transform spectroscopy, scanning electron microscopy and test hydraulic permeability). Its adsorption capacity of thirteen pesticides (4 organophosphates and 9 organochlorine) was determined by Gas Chromatography (GC) coupled with Quadrupole Ion-Trap tandem Mass Spectrometry in tandem mode (QIT-MS/MS). The ability to use for sampling under field conditions was assessed by its location in an experimental monitoring in the Río Cauca (Cali - Colombia). It was evident that the adsorbents obtained correspond to porous adsorbent materials with increased capacity against pesticides greater hydrophobicity. In field studies, the presence of α and β -hexachlorocyclohexane, Heptachlor, Chlorpyrifos, Aldrin, 4,4'-DDE (4,4-dichlorodiphenyl-ethylene), 4,4'-DDD (4,4-dichlorodiphenyl-dichloroethane), DDT (dichlorodiphenyl-trichloroethane) and Metoxychlor was determined. These compounds have been previously reported in surface water and sediments of studied zone.

Keywords: Adsorbent, Poly(ethylene-co-vinylacetate), Pesticides, Water pollution.

1. INTRODUCCIÓN

En Los plaguicidas son compuestos contaminantes que han sido detectados en fuentes naturales de agua dulce en diferentes concentraciones; por ejemplo, investigaciones realizadas en el Río Nilo (Egipto), la bahía de Jiquilisco (El Salvador), Río Selangor (Malasia), el lago Paranoá (Brasil), entre otros, reportan la presencia principalmente de isómeros del HCH (hexaclorociclohexano), 4,4'-DDE (4,4-diclorodifenil-etileno), 4,4'-DDD (4,4-diclorodifenil-dicloroetano), DDT (diclorodifenil-tricloroetano), Dieldrín, Endrín, Clordano, Clorpirifos, en concentraciones en el orden de los nanogramos y miligramos por litro[1-5]. La recurrente detección de éstos compuestos en cuerpos de agua se explica principalmente por su deposición desde vertimientos directos o por procesos de lixiviación y arrastre desde los suelos de uso agrícola.

De manera general, los beneficios que los plaguicidas brindan en la producción agrícola se ven opacados por los perjuicios ambientales que generan su uso; plaguicidas organoclorados (OC's) como el Aldrín, Toxafeno, DDT, Clordano, Dieldrín, Endrín, Heptacloro, Mirex y Hexaclorobenceno, a través del Convenio de Estocolmo, han sido catalogados como compuestos orgánicos persistentes (COPs) cuya producción, importación y uso están prohibidos en más de 50 países en todo el mundo. Estos compuestos amenazan la supervivencia a largo plazo de los ecosistemas y la salud humana, debido a sus características particulares, entre las que se destacan su alta toxicidad, estabilidad, elevado factor de bioacumulación, capacidad de transporte y elevada persistencia [5,6]. No sólo los plaguicidas organoclorados representan un peligro en el medio ambiente, otras familias de plaguicidas, como por ejemplo los organofosforados (OP's) que a diferencia de los OC's se degradan rápidamente por hidrólisis, presentan una toxicidad aguda elevada afectando el sistema nervioso[7]. Por lo anterior, es necesario que se desarrollen programas de monitoreo ambiental que permitan diagnosticar el estado del medio ambiente respecto al vertimiento y presencia de plaguicidas.

Actualmente existen dos estrategias generales de seguimiento de compuestos orgánicos en agua dulce y ecosistemas marinos: el muestreo puntual y muestreo pasivo. El primero consiste en la recolección de elevados volúmenes de agua en un

tiempo específico, mientras que el segundo, se basa en el flujo libre por difusión de los contaminantes desde el medio evaluado hacia una fase receptora, que se encuentra en un dispositivo situado en el lugar de muestreo durante un tiempo prolongado[8,9]. Unas de las ventajas del muestreo pasivo, es que permite obtener información de la contaminación, de forma continua y progresiva, que posteriormente se puede usar para describir la variabilidad temporal de las concentraciones de los analitos en el agua. Entre los dispositivos de muestreo pasivo usados para agua, se destaca el uso de membranas semipermeables (SPMDs, Semipermeable Membrane Devices) para el muestreo de bifenilos policlorados (PCB's)[8] y adsorbentes, como por ejemplo los copolímeros de estireno-divinilbenceno o polímeros de esteres acrílicos (resinas denominadas XAD-2, XAD-4, XAD-7)[10] utilizados para el muestreo de plaguicidas.

Dentro de los diferentes adsorbentes o compuestos usados para la captación de los contaminantes, el uso del copolímero poli(etileno-co-vinilacetato) (EVA) soportado en diferentes sustratos (como por ejemplo, superficies de vidrio, aluminio y platos de titanio) ha mostrado ser un material apto para la captación de compuestos orgánicos contaminantes, entre los que se encuentran plaguicidas organoclorados (OCs), hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH's) y PCB's[11-18]. Según estudios realizados, el EVA presenta redes alifáticas y polares que permiten la captación de diferentes tipos de compuestos con una rápida cinética de adsorción [12].

Se ha publicado el uso de EVA soportado sobre vidrio para determinar la presencia de plaguicidas clorados en tejidos de peces [11], así como dispositivos de muestreo pasivo para PCB's, PAH's, compuestos perfluorados y plaguicidas en sistemas de ambientes interiores y atmósfera urbana [12-14]. En lo que respecta al muestreo de contaminantes en agua, muestreadores basados en EVA se han utilizado para el monitoreo de ecosistemas estuarinos[15,16]; como receptor de PAH's en sedimentos[17] y como dispositivo de captación de cipermetrina en áreas de cría de salmón [18].

Sin embargo, la aplicación de muestreadores basados en EVA, para sistemas de agua dulce con alta carga de sedimentos, es prácticamente escasa, y la información de su caracterización funcional y

morfológica es prácticamente nula. Por tanto, el objetivo de la presente investigación fue desarrollar y caracterizar estructural y funcionalmente adsorbentes de fibra de vidrio-EVA (FV-EVA), así como también, evaluar su aplicación como dispositivos de muestreo para la captación de plaguicidas en aguas del Río Cauca (Corregimiento del Hormiguero, Valle del Cauca, Colombia). Esta área es caracterizada por ser un punto afectado por las descargas de diferentes ríos, un continuo flujo de aguas residuales residenciales, industriales y lixiviados provenientes de la agricultura; además, durante su cauce, el río Cauca recorre zonas caracterizadas por suelos con alto contenido de arcillas y, en consecuencia, posee un alto grado de material coloidal suspendido

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales, reactivos y soluciones

Los muestreadores FV-EVA se construyeron a partir de filtros de fibra de vidrio (FV) de 125 mm (Munktell, Alemania) y EVA (Elvax® 40W, Dupont Canadá). Se analizaron 13 plaguicidas, 4 organofosforados (Profos, Dimetoato, Clorpirifos, Famfur) y 9 organoclorados (α -BHC, β -BHC, Heptacloro, Aldrín, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, DDT, Endrín, Metoxicloro) cuyos estándares puros se obtuvieron en Chem Service Inc. (USA) y Dr Ehrertorfer (Alemania) con purezas superiores al 98 %. Como estándar interno de recuperación se utilizó el 1-Bromo-2-Nitrobenceno (Chem Service Inc). Metanol, n-hexano, acetona y diclorometano se obtuvieron de Merck (Alemania) y J.T. Baker (México). Cloruro de sodio (NaCl, Sigma Aldrich, USA) y Octadecilsilano (C_{18}) se utilizaron en los métodos extractivos.

2.2 Preparación de los muestreadores de FV-EVA

Anterior a su uso, los filtros de FV se llevaron al horno a 400 °C por 4 h para eliminar impurezas. El adsorbente se depositó en el sustrato preparando una solución de impregnación, la cual se preparó mezclando 4.0 g de EVA por cada 200 mL de diclorometano[13,15], posteriormente, el sustrato se sumergió dentro de la solución por 10 segundos y finalmente, el diclorometano se eliminó por medio de un secado con nitrógeno y calentamiento en horno a 45 °C. La reproducibilidad de la técnica preparativa se evaluó recubriendo 40 filtros y

determinando individualmente, la masa de EVA impregnada en los muestreadores.

2.3 Experimentos de caracterización de los FV-EVA

2.3.1 Caracterización superficial

La superficie de los FV y FV-EVA se analizaron por espectroscopia de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier (ATR-FTIR, Shimadzu FT-IR 8400) y por microscopia electrónica de barrido (SEM, Jeol® JSM6490 LV®). Adicionalmente, se realizaron análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) para identificar y cuantificar la composición elemental de las superficies.

2.3.2 Permeabilidad hidráulica

Para medir la permeabilidad al agua (L) de los filtros de FV y FV-EVA se usó un equipo de ultrafiltración (Amicon 8050, Millipore) de 50 mL de capacidad y 44.5 mm de diámetro de membrana[19]. 50 mL de agua destilada se hicieron pasar através de los FV-EVA aplicando una presión de 50 kPa recolectándose el permeado en tubos de ensayo. El tiempo de permeado y la masa de agua permeada se midieron en cada caso. Los valores de L se calcularon usando la ley de Darcy:

$$J = LP \quad (1)$$

Donde J es el volumen de flujo ($Lm^{-2}s^{-1}$) y P es la presión aplicada (kPa). La permeabilidad relativa (L_{rel}) se calculó mediante:

$$L_{rel} = \frac{L_2}{L_1} \quad (2)$$

Donde L_1 y L_2 corresponden a las permeabilidades de FV y FV-EVA, respectivamente. La variación porcentual promedio del radio de poro (Δr_p) se evaluó mediante el modelo Hagen-Poiseuille[19] y la ecuación 2, de donde se concluye:

$$\Delta r_p = (1 - L_{rel}^{0.5}) \times 100 \quad (3)$$

2.3.3 Ángulos de contacto y energía superficial

Las medidas de los ángulos de contacto (θ) se llevaron a cabo depositando individualmente sobre las superficies gotas de 5.0 μ L de tres líquidos diferentes (agua, 1,3-propanediol, etilenglicol) por quintuplicado. La caída de las gotas se registró en video implementando una cámara digital (Nikon model Coolpix P530) acoplada a una cámara de luminosidad homogénea [19,20]. La medida del

ángulo generado entre las distintas interfaces formadas (sólido-líquido y líquido-gas) para cada muestra se midió a partir de las respectivas imágenes digitales.

Las energías libres superficiales de los filtros de FV y FV-EVA (γ_S) se calcularon mediante la teoría de Good-Van Oss-Chaudhury[19,21] basada en el origen de las fuerzas intermoleculares, de donde se concluye:

$$\gamma^S = \gamma^d + \gamma^{nd} = \gamma^d + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (4)$$

$$\gamma_L^{tot}(1 + \cos\theta_i) = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^d \gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_s^+} \right) \quad (5)$$

Donde, γ_S posee dos componentes: una componente dispersiva o no polar (γ^d) y una componente no dispersiva (γ^{nd}) de la cual hacen parte las contribuciones ácida (γ^+) y básica (γ^-)[19,20] Para poder hallar las componentes de γ_S es necesario plantear un sistema de ecuaciones 3x3 empleando tres líquidos diferentes con valores conocidos de sus respectivas componentes de la tensión superficial. Las componentes de la tensión superficial de los líquidos usados, tomados de la literatura, se listan en la Tabla 1.

2.4 Retención de plaguicidas

Se simuló un depósito de 3 L de agua contaminada mediante la disolución, en agua desionizada, de

154.3 mg de MgSO_4 , 246.9 mg de NaHCO_3 , 10.3 mg de KCl , y 154.3 mg de $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La presencia de materia orgánica disuelta y coloides en dispersión se simuló adicionando 2.0 g de suelo libre de plaguicidas tomado de un punto ausente de toda actividad agrícola. La mezcla se dejó bajo agitación y aireación por 24 h, se decantó y finalmente se adicionó una mezcla de los plaguicidas de estudio (las concentraciones individuales se muestran en la Tabla 2). Para alcanzar dichas concentraciones, un volumen conocido de los plaguicidas previamente disueltos en hexano-acetona se rotaevaporaron para la eliminación del solvente y subsecuentemente se procedió a la redisolución de estos en metanol (2 mL) con el fin de que, por co-solubilidad, estos pudieran ser transferidos eficientemente a la fase acuosa; sin embargo, la disolución de cada uno de los plaguicidas se ve influenciada por su solubilidad en la mezcla agua-metanol de menor polaridad. Claramente, una mayor proporción de metanol favorecería la solubilización de los plaguicidas pero al mismo tiempo perturbaría las propiedades características del agua al modificarse apreciablemente su polaridad, diferenciándola significativamente de un agua natural, y por tanto, se optó por trabajar con las concentraciones resultantes del proceso de redisolución.

Tabla 1. Componentes de tensión superficial de líquidos (i) usados en éste estudio [19].

Solvente	$\gamma_i^{tot} \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_i^d \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_i^+ \text{ (mJ/m}^2\text{)}$	$\gamma_i^- \text{ (mJ/m}^2\text{)}$
Agua	72.8	21.8	34.2	19.0
Etilenglicol	48.0	29.0	2.6	34.8
1,3-Propanediol	28.0	28.0	3.3	34.1

Tabla 2. Concentración de plaguicidas en el agua contaminada simulada.

Plaguicida	$\mu\text{g/L}$	Plaguicida	$\mu\text{g/L}$	Plaguicida	$\mu\text{g/L}$
Profos	141.7	Heptacloro	134.5	Endrín	154.2
α -BHC	71.9	Aldrín	131.4	4,4'-DDD	140.9
β -BHC	132.0	Clorpirifos	161.2	DDT	179.0
Dimetoato	132.2	4,4'-DDE	145.5	Famfur	138.1
Metoxicloro	150.4				

El pH del agua artificial fue de 7.4, con una dureza media entre 70-80 mg CaCO₃/L y una concentración inicial de plaguicidas entre 71-179 µg/L. Durante todo el experimento, el sistema se dejó bajo agitación magnética a 1250 rpm. En el depósito se instalaron tres muestreadores, cada uno individualmente soportado dentro de dos mallas de acero inoxidable e inmerso totalmente. Se tomó por duplicado muestras de agua de 5.0 mL durante 25 días, con el objetivo de cuantificar la reducción de la concentración de plaguicidas en el agua como una respuesta de la captación del material polimérico. Un experimento control se realizó en las mismas condiciones ya descritas pero sin adición de plaguicidas.

2.5 Extracción de los plaguicidas de las muestras de agua

Los plaguicidas se extrajeron adicionando 6.0 g de NaCl a 5.0 mL de muestra, seguida de agitación y posterior adición de 2.0 mL de una mezcla hexano:acetona (80:20). Después de centrifugar, 1.0 mL del sobrenadante se analizó por cromatografía de gases acompañado a espectrometría de masas (GC-MS).

2.6 Extracción de los plaguicidas adsorbidos en los muestreadores

Cada FV-EVA se cortó en trozos pequeños y se depositaron en frascos de vidrio de 60 mL con tapa rosca; seguidamente, se realizaron dos extracciones consecutivas con 20 mL de metanol cada una, con un tiempo de contacto de 24 h (a 4 °C). Los extractos se mezclaron, se filtraron empleando filtros de Nylon de 0.45 µm y se rotaevaporaron hasta sequedad. Los plaguicidas se recuperaron y purificaron usando como solvente 2.0 mL de una mezcla hexano:acetona 80:20 y 100 mg de C₁₈. En todos los casos, antes del proceso extractivo se adicionó 50 µL de 1-bromo-2-nitrobenceno como estándar de recuperación y adicionalmente, evaluaciones preliminares mostraron que no hay una adsorción significativa de los plaguicidas por parte del filtro de Nylon.

2.7 Análisis instrumental por GC-QIT-MS/MS

Para el análisis cuantitativo por cromatografía de gases (GC) con acople a espectrometría de masas

(MS) con trampa iónica cuadrupolar en modo tándem (QIT-MS/MS) se utilizó un equipo GC-ITQ700 provisto de una columna capilar de mediana polaridad TR-527 (35 % de fenil metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25 mm diámetro interno y 0.25 µm de espesor de película. El helio (pureza 99,999 %) se utilizó como gas portador a una velocidad de flujo de 1 mL/min. La temperatura del inyector se fijó en 240 °C, las inyecciones se realizaron en los modos “split” y “splitless”. Se utilizó el siguiente programa de temperatura de horno: 70 °C durante 3.5 minutos, 70-180 °C a 25 °C/minutos, 180-300 °C a 15 °C/minutos y a 300 °C por 5 minutos. La fuente de iones y la línea de transferencia se mantuvieron a 250 °C, en modo de impacto electrónico a 70 eV, y corriente de emisión de 250 µA. Se trabajó bajo control de iones selectivos en la determinación cuantitativa, en la Tabla 3 se muestran los iones precursores para cada plaguicida y datos propios del método instrumental de la trampa de iones. La cuantificación se llevó a cabo por calibración externa, las curvas de calibración para el análisis de plaguicidas en agua se prepararon en hexano:acetona (80:20), y para el análisis de los FV-EVA se utilizaron curvas de calibración empleando como solvente extractos de la matriz de análisis libre de plaguicidas.

2.8 Prueba en campo de los muestreadores FV-EVA

Se realizó una prueba preliminar de despliegue en campo de los muestreadores. Para ello, se dispusieron tres dispositivos de muestreo, sujetos por dos mallas de acero inoxidable sostenidos en un soporte plástico de policloruro de vinilo con pesas ancladas en la parte baja para regular el peso, en el punto de muestreo seleccionado (rio Cauca, corregimiento del Hormiguero, zona rural del municipio de Cali-Colombia, con coordenadas de georreferenciación 03° 18' 05" norte y 76° 28' 37" oeste). Los muestreadores fueron ubicados por un periodo de 25 días, después de este tiempo, cada muestreador se enjuagó con agua tipo I (agua ultrapura con conductividad menor a 0.06 µS) y se almacenó en bolsas de aluminio a 4 °C para su análisis en el laboratorio.

Tabla 3. Plaguicidas, iones precursores y rango de masas utilizados en el GC-QIT-MS/MS.

Plaguicida	Tipo de plaguicida	Log K_{ow}	Ion precursor (m/z)	q (ev)	Rango de masas
Profos	OP	3.59	158	0.225	39-158
α -BHC	OC	3.72	181	0.450	90-181
β -BHC	OC	3.72	181	0.450	90-180.9
Dimetoato	OP	0.78	125	0.300	41-125
Heptacloro	OC	6.1	272	0.225	68-270
Aldrín	OC	6.5	263	0.450	131-262
Clorpirifos	OP	4.96	314	0.225	78-313
4,4'-DDE	OC	6.51	246	0.450	123-246
Endrín	OC	5.40	281	0.300	93-280.9
4,4'-DDD	OC	6.02	235	0.225	78-235
DDT	OC	6.91	235	0.225	58-235
Famfur	OP	2.23	218	0.225	54-218
Metoxicloro	OC	5.08	227.12	0.450	113-227.1

OP: Organofosforado, OC: Organoclorado, q: Energía de excitación máxima

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación y caracterización de los muestreadores

A partir del procedimiento descrito para la preparación de los muestreadores FV-EVA, se observó una incorporación por filtro de 0.099 ± 0.023 g de EVA, obteniéndose coeficientes de variación de 13.4 %. En la Figura 1 se muestran las imágenes de SEM y el análisis por EDS de los filtros de FV y de los muestreadores (FV-EVA). En las imágenes SEM se observa que los filtros de FV son esencialmente superficies microporosas altamente rugosas debido a la superposición de fibras superficiales; aunque estas características se mantienen para los FV-EVA, en estos últimos se observa la presencia de capas de polímero depositadas entre los poros de la estructura del filtro. En cuanto a la composición superficial determinada por EDS, los filtros de FV están principalmente conformados por silicio y oxígeno en proporciones relativas promedio de 20.4 y 67.9 % respectivamente, en contraste, para el FV-EVA las proporciones de estos elementos disminuyeron (%Si: 12.6, %O: 57.9), por otro lado, producto de la impregnación con el polímero orgánico en la estructura del filtro, la proporción relativa calculada de carbono fue del 20.0 %.

Como se muestra en la Tabla 4, la modificación del filtro con el polímero produjo una disminución del 76% en la permeabilidad comparado con el FV, resultado que puede explicarse por la reducción del

diámetro de poro medio ($\Delta r_p = 51$ %) debido a la presencia del polímero en los intersticios del filtro.

Tabla 4. Permeabilidad (L), permeabilidad relativa (L_{rel}), variación del tamaño de poro promedio (Δr_p).

Identificación	L ($ms^{-1}kPa^{-1}$) $\times 10^{-7}$	L_{rel}	Δr_p (%)
FV	20.1	-	-
FV-EVA	4.78	0.24	51.0

En la Figura 2 se muestra los espectros de ATR-FTIR de los filtros de FV y FV-EVA. Para los filtros impregnados con EVA, el espectro muestra fuertes picos de absorción alrededor de los 2851 y 2920 cm^{-1} , asociados con estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos etileno del polímero; de igual manera, asociadas al $-CH_2$ se identificaron vibraciones de flexión en el plano (tipo tijera 1451 cm^{-1} y de oscilación a 717 cm^{-1}) y fuera del plano (de tipo aleteo a 1368 cm^{-1} y de torsión a 1011 cm^{-1}). Las bandas de absorción que corresponden al grupo vinil acetato del polímero están relacionadas con vibraciones del grupo carboxilo $-C=O$ presentes a 1736 cm^{-1} y vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los enlaces del grupo éster a 1238 cm^{-1} . Por otro lado, para los filtros de FV, estos no presentaron bandas de absorción significativas entre 1700-4000 cm^{-1} , sin embargo, se identificaron bandas anchas en la región entre 1490-530 cm^{-1} , asociadas a vibraciones Si-O-Si, Si-O, O-Si-O característicos del material.

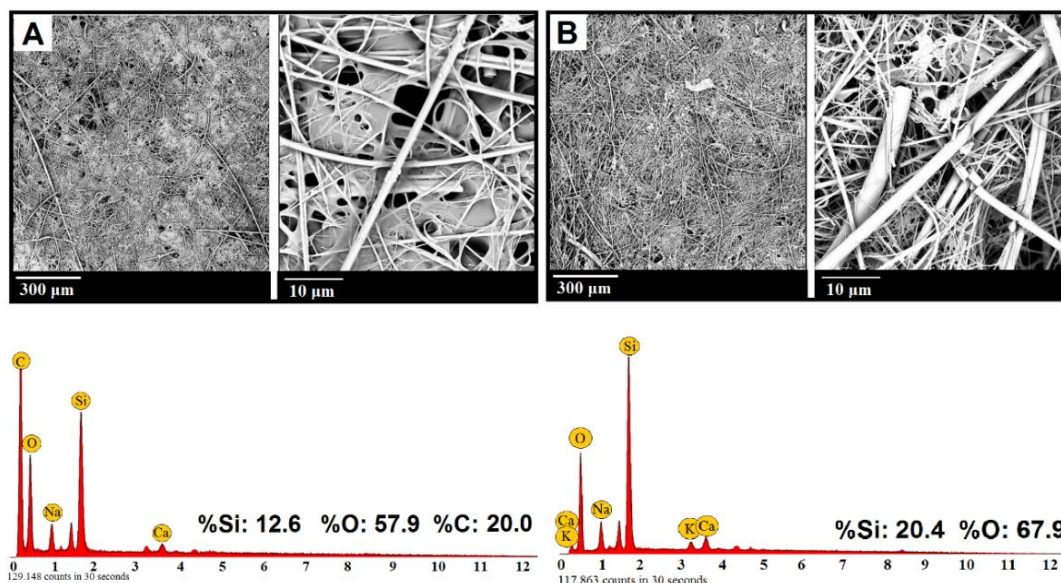


Figura 1. Imágenes de SEM y análisis EDS. A) Al lado izquierdo, FV-EVA, B) Al lado derecho, Filtros de FV.

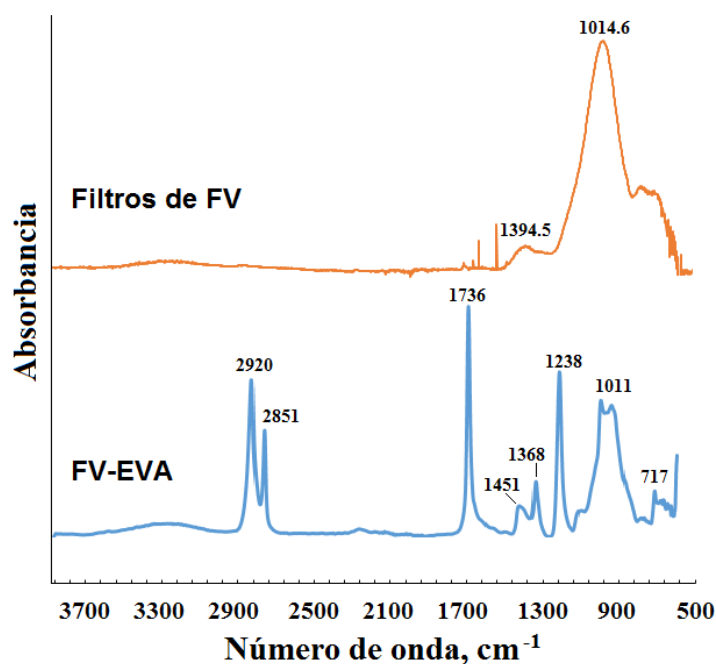


Figura 2. Espectro ATR-FTIR del filtro de FV y FV-EVA.

A partir de las medidas de ángulo de contacto se evidenció una pequeña disminución de la hidrofobicidad de los FV-EVA (ver Tabla 5). La disminución de la hidrofobicidad de la superficie modificada se explica por la naturaleza del polímero de impregnación; para este caso, el EVA utilizado (Elvax® 40W), presenta en sus cadenas grupos polares (vinilacetato) en un 40% y apolares (etileno) en un 60%. Por tanto, la presencia de los grupos

ésteres y las cadenas alifáticas permiten una interacción relativamente fuerte entre la superficie de los FV-EVA y moléculas apolares y débilmente polares.

Los componentes de energía superficial en la fase sólida se muestran en la Tabla 6. Se observa una notable diferencia en la energía superficial libre (γ_s) y el componente dispersivo γ_s^d , obtenido entre

las superficies de los filtros de FV y FV-EVA, en donde la superficie modificada con EVA cuadruplica los valores para éstos parámetros. Para el caso del FV-EVA, la componente dispersiva γ_s^d constituye alrededor del 86 % del total de la energía superficial, mientras que para el FV este valor sólo corresponde al 64 %, lo que sugiere que las fuerzas de adhesión son en su mayoría gobernadas por interacciones de van der Waals que incluyen por ejemplo interacciones de dispersión de London, de inducción (Debye) y de orientación (Keesom), sin embargo, también presenta un aporte significativo del componente polar, especialmente del componente básico γ_s^- (electron-donor) que está ligado a la basicidad del oxígeno carbonílico de la estructura del EVA. A partir de estas medidas se

concluye que la la energía superficial, es decir, la energía requerida para formar una nueva superficie, de los filtros es incrementada por la modificación con EVA, y en consecuencia, el material resultante es, desde un punto de vista energético, más resistentes que los filtros de FV.

Tabla 5. Medidas de ángulo de contacto para FV y FV-EVA.

Solvente	FV	FV-EVA
Agua	120.4 ± 2.2	117.6 ± 4.9
1,3-Propanediol	121.0 ± 2.5	113.8 ± 2.5
Etilenglicol	120.2 ± 2.1	103.8 ± 4.3

Tabla 6. Energía superficial libre (γ_s) y los componentes dispersivo (γ_s^d), ácido (γ_s^+), básico (γ_s^-) y no dispersivo (γ_s^{nd}) para las superficies evaluadas.

Superficie	Componentes de la energía libre superficial (mJ/m ²)				γ_s (mJ/m ²)
	γ_s^d	γ_s^-	γ_s^+	γ_s^{nd}	
FV	1910.15	1894.4	146.28	1052.83	2962.97
FV-EVA	10012.90	7911.0	75.10	1571.80	11554.60

3.2 Parámetros de control de calidad analítica

Los límites de detección (LD), límites de cuantificación (LC), linealidad, repetitividad (%DSR_r) y reproducibilidad (%DSR_R) de los métodos instrumentales y de extracción se muestran en las Tablas 7 y 8. Se obtuvo $R^2 > 0.991$ para todas las curvas de calibración. El análisis de plaguicidas en los FV-EVA se trabajó con dos curvas de calibración en matriz, de nivel bajo (15-194 µg/L) y de nivel alto (200-1750 µg/L). Los LD y LC de los métodos extractivos se calcularon como la concentración del analito más baja que da una relación señal-ruido de 3 y 10, respectivamente. Los porcentajes de recuperación para el método extractivo de plaguicidas en agua estuvieron entre 85-118% y para las extracciones de los plaguicidas en los FV-EVA entre 76-123%.

3.3 Experimentos de retención de plaguicidas

Los perfiles de retención para los plaguicidas analizados bajo las condiciones experimentales propuestas se muestran en la Figura 3. Para todos los plaguicidas se observó una disminución de su concentración en agua (C_w), sin embargo, éste cambio es más drástico para compuestos con un

mayor carácter hidrofóbico que tienden a ser absorbidos más rápidamente por el polímero.

Para compuestos como el Dimetoato, Famfur, Profos, α -BHC o β -BHC, cuyos Log K_{ow} son relativamente bajos (entre 0.78-3.72, ver Tabla 3) se encontró que en alrededor de 10 días de exposición se alcanzó el equilibrio, sin embargo, para compuestos con Log K_{ow} altos, el tiempo de equilibrio no pudo ser determinado puesto que la captación de éstos compuestos fue tan rápida que alrededor de los 4 días, las concentraciones de los analitos dentro del contenedor estuvieron por debajo del límite de detección de la metodología extractiva e instrumental utilizada, lo que sugiere que la cinética de adsorción de estos compuestos es muy rápida, lo que trae ventajas a la hora de utilizar los FV-EVA como material de captación en fuentes hídricas, ya que se requeriría un menor tiempo para poder detectar la presencia de éstos compuestos.

Tabla 7. Parámetros de calidad de la metodología instrumental y extractiva de plaguicidas en agua.

Analito	Linealidad		LD ($\mu\text{g/L}$)	LC ($\mu\text{g/L}$)	Precisión	
	Rango lineal ($\mu\text{g/L}$)	R^2			%DSR _r (n=8)	%DSR _R (n=8)
Dimetoato	30-150	0.9987	7.89	15.2	2.5	4.8
Famfur	30-150	0.9979	8.2	18.2	3.2	5.3
Profos	27-135	0.9971	6.47	11.62	0.50	5.20
α -BHC	15.2-161	0.9982	5.92	6.76	0.30	4.20
β -BHC	38-190	0.9979	7.69	19.30	1.50	3.80
Endrín	30-180	0.9978	2.84	5.53	2.80	6.50
Heptacloro	31.5-157.3	0.9986	7.48	14.68	1.50	4.50
Aldrin	33.2-166.2	0.9953	6.73	16.39	3.80	3.20
Clorpirifos	31.7-158.8	0.9972	5.84	13.71	1.50	5.00
4,4'-DDE	11.9-129.9	0.9994	1.97	5.98	0.90	4.00
4,4'-DDD	14.2-194.4	0.9997	3.22	6.28	1.50	2.80
DDT	18.9-194.4	0.9981	2.58	7.81	2.30	2.70
Metoxicloro	30.5-158.1	0.9985	8.68	16.43	6.50	6.00

Tabla 8. Parámetros de calidad de la metodología instrumental y extractiva de plaguicidas en los FV-EVA.

Analito	Linealidad		LD ($\mu\text{g/g}$ EVA)	LC ($\mu\text{g/g}$ EVA)	Precisión	
	Rango lineal ($\mu\text{g/L}$)*	R^2			%DSR _r (n=6)	%DSR _R (n=6)
Dimetoato	30.0-150.0, 210-1580	0.9917, 0.9998	0.18	0.34	11.8	15.6
Famfur	30.0-150.0, 280-1550	0.9899, 0.9978	0.18	0.40	7.2	13.5
Profos	27.0-135.0, 210-1550	0.9915, 0.9895	0.14	0.26	11.2	9.7
α -BHC	15.2-161.0, 220-1750	0.9912, 0.9989	0.13	0.15	14.6	11.8
β -BHC	38.0-190.0, 210-1680	0.9978, 0.9985	0.17	0.43	12.4	15.8
Endrín	30.0-180.0, 280-1650	0.9935, 0.9995	0.06	0.12	10.6	14.5
Heptacloro	31.5-157.3, 220-1520	0.9912, 0.9978	0.17	0.33	11.7	15.3
Aldrin	33.2-166.2, 270-1510	0.9987, 0.9978	0.15	0.36	15.1	7.1
Clorpirifos	31.7-158.8, 280-1620	0.9982, 0.9989	0.13	0.30	4.5	6.3
4,4'-DDE	11.9-129.9, 200-1580	0.9987, 0.9981	0.04	0.13	6.5	9.8
4,4'-DDD	14.2-194.4, 250-1690	0.9986, 0.9994	0.07	0.14	14.3	9.8
DDT	18.9-194.4, 290-1580	0.9981, 0.9997	0.06	0.17	8.3	10.2
Metoxicloro	30.5-158.1, 220-1530	0.9965, 0.9982	0.19	0.37	6.1	12.1

*Rango lineal para las dos curvas de calibración preparadas

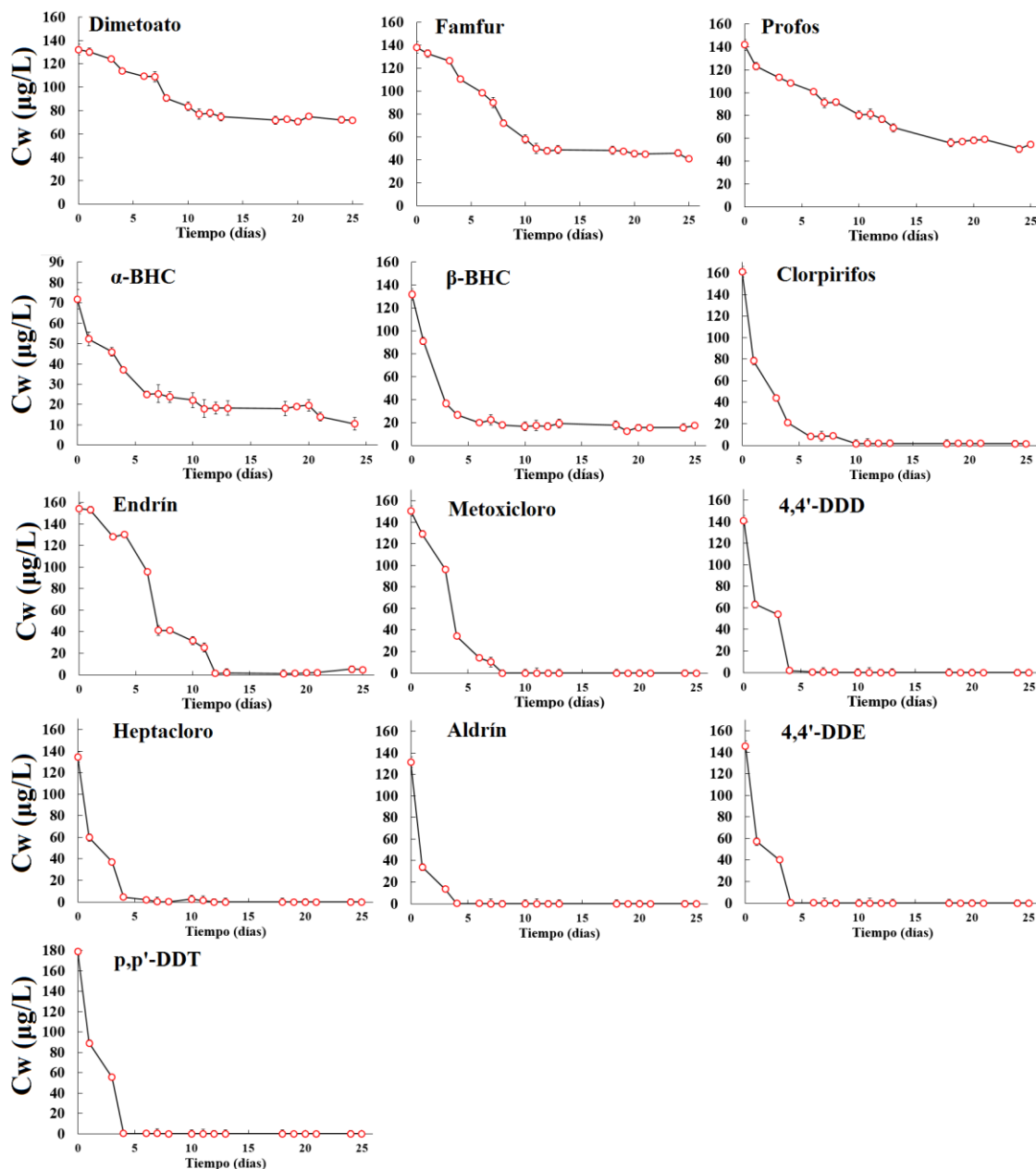


Figura 3. Cambio de la concentración de los plaguicidas en agua (C_w) debido al proceso de adsorción en los FV-EVA.

Se calculó el coeficiente de partición entre el polímero y cada plaguicida (K_{EVA-W}), se usó como una medida de la afinidad de los plaguicidas por el EVA, utilizando la siguiente ecuación asumiendo un estado estacionario [15-18]:

$$K_{EVA-W} = \frac{C_{EVA}}{C_w} \quad (6)$$

Donde C_w es la concentración del plaguicida en el agua (en $\mu\text{g}/\text{cm}^3$) y C_{EVA} es la concentración determinada en cada FV-EVA ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$ EVA). La concentración C_w para cada plaguicida

correspondió a la concentración en el agua en el equilibrio. Para los compuestos a los cuales no fue posible determinar ésta concentración, se trabajó con los valores medios de los límites de detección instrumentales. En la Figura 4 se muestra la relación entre los K_{EVA-W} calculados experimentalmente con los coeficientes de partición K_{ow} reportados, la gráfica muestra una correlación lineal significativa ($r^2=0.8986$), lo que indica que la afinidad de los plaguicidas estudiados por el EVA es comparable

con su afinidad por el octanol y por fases orgánicas afines.

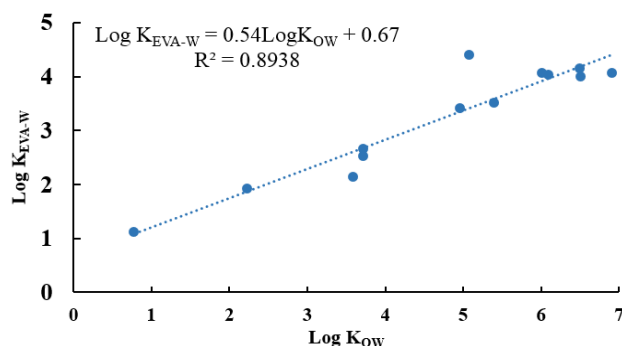


Figura 4. Relación lineal entre el los coeficientes de partición EVA-W (K_{EVA-W}) calculados experimentalmente y los coeficientes de partición octanol agua K_{OW} para cada plaguicida.

3.4 Prueba en campo de los muestreadores FV-EVA

En la Figura 5 se muestran los plaguicidas detectados mediante el uso de los FV-EVA desplegados en la zona seleccionada de muestreo. Nueve plaguicidas fueron determinados, Clorpirifos, α -BHC, β -BHC, Heptacloro, Aldrín, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, DDT, Metoxicloro en concentraciones entre 1.2 y 8.9 $\mu\text{g/L}$ (concentración en agua) con coeficientes de variación inferiores al 15%. Se utilizó la ecuación 6 y los coeficientes de partición determinados experimentalmente para realizar los cálculos de las concentraciones de los plaguicidas en agua.

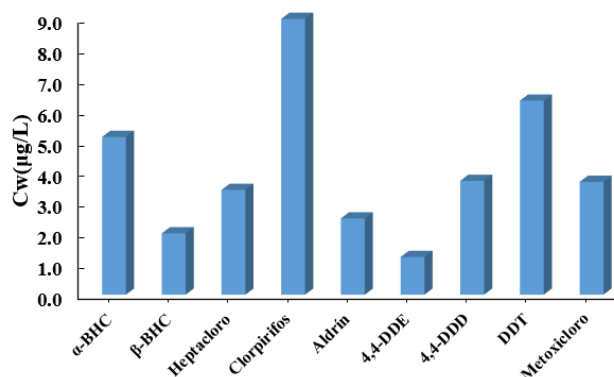


Figura 5. Concentración en agua (C_w) de los plaguicidas determinados en los FV-EVA.

La mayoría de los compuestos encontrados pertenecen a la familia de plaguicidas organoclorados que han sido prohibidos y catalogados como peligrosos debido a su elevado grado de persistencia, poder de bioacumulación, toxicidad y facilidad de transporte [5]. En particular, el Clorpirifos es de uso común en la agricultura en el tratamiento de plagas que afectan los cultivos de maíz, café, yuca, azúcar y plátano, que son los cultivos de mayor importancia dentro de la zona. Estos resultados del ensayo preliminar concuerdan con hallazgos ya reportados en el río Cauca y otras fuentes de agua superficial [1-5, 22,23].

4. CONCLUSIONES

Filtros de fibra de vidrio modificados con EVA pueden ser empleados como muestreadores de plaguicidas en muestras de agua superficiales. La modificación de los filtros, produce cambios significativos en la hidrofobicidad del material y en su porosidad superficial, sin embargo, estos siguen presentado una estructura microporosa, una permeabilidad reducida en un $\sim 76\%$ y un aumento de su resistencia en comparación con los filtros de fibra de vidrio. Estos materiales pueden ser empleados para el monitoreo de plaguicidas, evidenciándose una buena actitud para su uso en agua de río.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado por la Universidad del Valle, el programa jóvenes investigadores e innovadores (convocatoria No. 706, 2015) y el proyecto "WP3 - Generación de conocimiento e innovación para el aprovechamiento sostenible del agua en la cuenca alta del río Cauca" de COLCIENCIAS. Los autores agradecen de manera especial al Dr. Tom Harner (Departamento de física y ciencias ambientales, Universidad de Toronto) por el suministro del polímero EVA para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1]. Dahshan H, Megahed AM, Abd-Elall AMM, Abd-El-Kader MA-G, Nabawy E, Elbana MH. J. Environ. Health Sci. Eng., 2016; 14:15-23.
- [2]. Nomen R, Sempere J, Chávez F, De Lopez NA, Rovira MD. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., 2012; 19(8):3547-55
- [3]. Santhi VA, Mustafa AM. Environ. Monit. Assess. 2013; 185(2):1541-54.

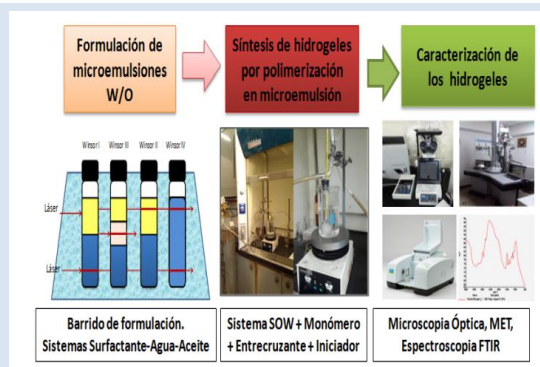
- [4]. Caldas ED, Coelho R, Souza LC, Silva SC. *Environ. Contam. Toxicol.* 1999; 62(2):199-206.
- [5]. Sharma BM, Bharat GK, Tayal S, Nizzett, L, Cupr P, Larssen T. *Environ. Int.* 2014; 66:48-64.
- [6]. Convenio de Estocolmo. (2009). Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) enmendado en 2009 [accesado 10 de Mayo del 2016] Disponible en: <http://chm.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
- [7]. Roberts J, Routt J. *Organophosphate Insecticides. En: Recognition and Management of Pesticide Poisonings.* 6 ed. Office of Pesticide Programs, U.S. Environmental Protection Agency, EPA, Whashington, USA, pp. 43-55.
- [8]. Vrana B, Allan, IJ, Greenwood R, Mills GA, Dominiak E, Svensson K, Morrison G. *Trends Anal. Chem.* 2005; 24(10): 845:868
- [9]. Mills GA, Fones GR, Booij K. *Passive Sampling Technologies. En: Chemical Marine Monitoring: Policy Framework and Analytical Trends.* (P. Quevauviller, P. Roose, y Gert Verreet. Ed.). 2011. John Wiley & Sons, Ltd., West Sussest, UK, pp. 397-432.
- [10]. Srivastava B, Jhelum V, Basu DD, Patanjali PK. *J. Sci. Ind. Res.* 2009; 68:839-850.
- [11]. Wilcockson JB, Gobas F. *Environ. Sci. Technol.*, 2001; 35(7): 1425–1431.
- [12]. Harner T, Farrar NJ, Shoeib M, Jones KC, Gobas F. *Environ. Sci. Technol.* 2003; 37(11), 2486–2493.
- [13]. Genualdi S, Harner T. *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46: 7661-7668.
- [14]. Wu RW, Harner T, Diamond ML. *Atmos. Environ.* 2008; 42(24): 6131–6143
- [15]. St. George T, Vlahos P, Helm P, Wilford B, Harner T. *Environ. Pollut.* 2011; 159(14):481-486.
- [16]. Raub KB, Vlahos P, Whitney M. *Mar. Environ. Res.* 2015; 109:148–58.
- [17]. Meloche L, DeBruyn A, Otton, V, Ikonomou M, Gobas F. *Environ Toxicol Chem.* 2009; 28(2):247–253.
- [18]. Tucca F, Moya H, Barra R. *Mar. Pollut. Bull.* 2014; 88:174–179.
- [19]. Palencia M, Vera M, Rivas BL. *J. Memb Sci.* 2014; 466, 192–199
- [20]. Palencia M, Lerma T, Palencia V. *J. Memb Sci.* 2016; 510:229-237.
- [21]. Van Oss CJ, Chaudhury MK, Good RJ. *Chem. Rev.* 1988; 88:927–941.
- [22]. Espigares M, Coca C, Fernández-Crehuet M, Moreno O, Bueno A, Gálvez R. *Environ. Toxicol. Water Qual.* 1997; 12(3):249–256.
- [23]. Sierra J, Benítez-Campo N, Bravo-Montaña E, Soto-Duque A, Larmat F. *Revista de Ciencias.* 2012; 16, 131–143.

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y EL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE HIDROGELES DE POLIACRILAMIDA OBTENIDOS POR MICROEMULSIÓN OLEOSA CON SURFACTANTE NO IÓNICO

Victoria Salazar¹, Félix Rincones¹, Shirley Marfisi^{1*}, Gladys Peña¹, José Prin², Blanca Rojas de Gáscue²

1: Lab. Sistemas Dispersos y Ambiente, Grupo Sistemas Dispersos y Electroquímica, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Oriente, Barcelona, estado Anzoátegui, Venezuela. 2: Instituto de Investigaciones de Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Susan Tai”, Universidad de Oriente, Cumaná, estado Sucre, Venezuela.

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



RESUMEN

Los hidrogeles son de interés en diversas ramas de la ciencia por sus aplicaciones como materiales de alta capacidad de absorción, liberación controlada de productos y soporte en separaciones electroforéticas; siendo importante analizar la influencia de los reactivos principales de la polimerización (entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida y monómero acrilamida) y del medio de reacción para controlar la forma, tamaño y grado de hidratación de los hidrogeles; especialmente aquellos obtenidos a pequeña escala que facilitan una mayor área superficial para uso industrial. En este trabajo se emplearon como minireactores las micelas inversas formadas por el surfactante no iónico Span 80 (monooleato de sorbitán, HLB = 4,3) en una microemulsión oleosa (WOR = 0,67). El diseño de experimentos consistió en un solo bloque al azar con arreglo multifactorial, conformado por la cantidad de monómero (1 y 2 g) y agente entrecruzante (0,01; 0,02; 0,03 g) para la síntesis y, como tercer factor, la concentración del surfactante (5 y 10 % m/m) para modificar el medio de reacción. Las técnicas empleadas en la caracterización del producto fueron: microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de transmisión (MET) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Los hidrogeles presentaron forma esférica en un arreglo de estructuras tipo clúster y una distribución de tamaño de partículas tipo polidispersa comprendida en el rango de 23 a 97 nm; los espectros IR revelaron picos característicos de hidrogeles de poli(acrilamida) (enlaces N-H, C=O y C-N). El diámetro promedio de partículas disminuyó de manera significativa con el aumento en la concentración del agente entrecruzante, en concordancia con el mayor grado de reticulación evidenciado por una menor absorción de agua. Las pruebas de hinchamiento indicaron alta capacidad de absorción, 905 a 1.750 % en un lapso de tiempo de 15 min, superior a los hidrogeles de poli(acrilamida) formulados en solución acuosa (700-1.000 %).

Palabras Clave: Hidrogeles, Poli(acrilamida), Surfactante, Micelas, Microemulsión.

INFLUENCE OF COMPOSITION AND PARTICLE SIZE ON ABSORBANCE CAPACITY POLYACRYLAMIDE HYDROGELS OBTAINED BY MICROEMULSION WITH NONIONIC SURFACTANT

ABSTRACT

The hydrogels are of interest in various branches of science materials applications as high absorption capacity, controlled release product, electrophoretic separations support, among others; it is important to analyze the influence of the main reagents in the copolymerization reaction (between cross-linking N,N'-methylenebisacrylamide and the acrylamide monomer) and the reaction medium to control the shape, size and degree of hydration of hydrogels; especially those obtained by small-scale and that provide a greater surface area for industrial use. In this research the inverse micelles of nonionic surfactant Span 80 (sorbitan monooleate, HLB = 4.3) of an oil microemulsion (WOR = 0.67) were used as minireactor. The experimental design consisted of a single multifactorial random block, consisting of the amount of monomer (1 and 2 g) and cross-linking agent (0.01; 0.02; 0.03 g) for the synthesis and third factor given by the concentration of surfactant (5 to 10 % m/m) to modify the reaction medium. The techniques used in the characterization of the product were: optical microscopy (OM), transmission electron microscopy (TEM) and infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR). Hydrogels presented spherical shape in a cluster type arrangement structures and a size distribution of polydisperse type particles, within the range of 23 to 97 nm; IR spectra showed characteristic peaks polyacrylamide hydrogels (N-H bonds, C = O and C-N). The average particle diameter decreased significantly with increase in the concentration of crosslinking agent in accordance with the highest degree of crosslinking evidenced by lower water absorption. Swelling tests indicated high absorption capacity, 905-1,750 % in a time of 15 min, more than polyacrylamide hydrogels formulated in aqueous solution (700-1,000 %).

Keywords: Hydrogels, Polyacrylamide, Surfactant, Micelles, Microemulsion.

1. INTRODUCCIÓN

La investigación en el campo de la nanociencia y de la nanotecnología se asocia a la "fabricación molecular", cuya viabilidad tiene un impacto en la economía de los países y en la sociedad en general. El interés radica en el hecho de la reactividad selectiva de las macromoléculas controladas en dimensiones de micro o nano escala para preparar materiales de gran utilidad [1-5], además del aumento apreciable en el área superficial que mejora las propiedades físicas y mecánicas de estos materiales [6,7]. Desde hace varias décadas, los hidrogeles convencionales han tenido diversas aplicaciones en radiofármacos y medios absorbentes [8,3,9] con potencialidades para la descontaminación de aguas y suelos [10,11].

Un hidrogel se define como una red polimérica que tiene la propiedad de absorber cantidades apreciables de agua, conllevando a cambios macroscópicos en las dimensiones del polímero. La propiedad más importante que presenta es su grado de hinchamiento, además de la capacidad de absorción y permeabilidad para diferentes solutos [12,13]. Pueden clasificarse de varias formas dependiendo de las características y propiedades que se tomen como referencia [14]. Por ejemplo, según la naturaleza de los grupos laterales en neutros o iónicos (aniónicos, catiónicos o anfóteros) y por el método de preparación en hidrogeles de red homopolimérica, copolimérica, multipolimérica o polimérica interpenetrada [15-17]. Según la estructura física de la red se clasifican como amorfos, semicristalinos, estructurados por puentes de hidrógeno o agregados semicoloidales [18,19].

Algunos de los métodos de obtención de los hidrogeles entrecruzados son: a) entrecruzamiento por radiación, que emplea la emisión de electrones, rayos gamma, rayos X o luz ultravioleta para excitar el polímero y producir la estructura entrecruzada; b) reacción química, mediante copolimerización y entrecruzamiento entre uno o más monómeros y un monómero multifuncional que actúa como agente entrecruzante [20]. El grado de entrecruzamiento determina, en general, la solubilidad, hinchamiento, tamaño de poro del material, área superficial total y resistencia mecánica [21]. La elección del agente entrecruzante y de otros monómeros modificadores de propiedades depende del tipo de monómero base elegido y es fundamental a la hora de optimizar las propiedades del hidrogel. En la síntesis por

polimerización en cadena se requiere que los monómeros insaturados contengan dobles enlaces para originar el entrecruzamiento de las distintas cadenas que conforman al polímero [20]; sin embargo, es necesario considerar que las fuerzas cohesivas responsables del entrecruzamiento no se restringen a su carácter covalente, sino que intervienen otras fuerzas como electrostáticas, hidrófobas, interacciones dipolares y enlaces de hidrógeno [22]. Los agentes desencadenantes de la reacción de polimerización pueden ser radicales libres, temperatura, iniciadores iónicos, radiación gamma o par redox [23].

Otro método de interés es la obtención de partículas tipo látex de tamaño pequeño empleando los microdominios acuosos o la interfase micelar de microemulsiones oleosas [24], los cuales funcionan como mini o nanoreactores y permiten controlar forma y tamaño. Una microemulsión es un sistema micelar de alta solubilización, transparente, homogéneo, estable cinética y termodinámicamente, constituido por agua, aceite y uno o más surfactantes que forman las micelas [25]. La fase acuosa puede contener sales orgánicas capaces de reducir el espacio efectivo de las moléculas de surfactante en las micelas, resultando en una disminución del tamaño de las partículas que se desean fabricar [2]; ciertas sustancias incompatibles con el solvente pueden entrar espontáneamente en el interior de las micelas mediante un proceso llamado solubilización micelar [26-28].

Para llevar a cabo una polimerización por microemulsión se disuelve el surfactante en agua o aceite (10 a 15 veces mayor que en la emulsión) para la formación de micelas que aseguren el confinamiento de los reactivos de síntesis (monómeros y entrecruzante). Luego, se agrega un iniciador soluble en agua, que se descompone y genera radicales libres para reaccionar con los monómeros y así dar inicio a la reacción de polimerización, la cual termina dentro de la micela cuando entra otro radical o cuando se transfiere la cadena a un monómero y el nuevo radical generado sale de la micela [29,30]. El principal factor que gobierna el tamaño de las microgotas de la microemulsión es la relación molar agua/surfactante, mientras que la monodispersidad de las partículas depende de tres parámetros: la velocidad relativa de nucleación y crecimiento de las partículas, el fraccionamiento de los reactivos en

las microgotas bien separadas y la naturaleza de las especies absorbidas en la interfase micelar que pueden estabilizar las partículas de un cierto tamaño e impedir su coagulación [25].

El objetivo fundamental de esta investigación se centró en analizar el efecto de las variaciones en las masas de los reactivos principales de síntesis (acrilamida y N,N'-metilenbisacrilamida) y del medio de reacción (concentración de surfactante en la microemulsión) sobre la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles de poliacrilamida, con la finalidad de disponer de hidrogeles ultra-absorbentes para una amplia gama de aplicaciones industriales. Se plantearon como etapas del estudio la selección de las condiciones de formulación fisicoquímica para las microemulsiones, la polimerización en las micelas, la caracterización del producto y el análisis estadístico de las variables del proceso para estimar los efectos sobre el diámetro promedio de las partículas y el grado de hinchamiento de los nanohidrogeles.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Formulación de las microemulsiones

Se prepararon barridos de formulación unidimensional [25] de sistemas surfactante/aceite/agua (SOW), considerando como variable de formulación el balance hidrofílico-lipofílico (HLB) del surfactante y variable de composición la fracción volumétrica de fase acuosa (fw). Las sustancias utilizadas fueron las siguientes: a) surfactantes no iónicos de tipo ésteres de hexitales llamados sorbitan, con solubilidad preferencial en el aceite: *Span 80* (monoleato de sorbitán de HLB = 4,3) y *Span 20* (monolaurato de sorbitan de HLB = 8,6); b) Cosurfactante: 1-pentanol; c) Fase oleica: heptano; d) Agua destilada.

Para un volumen total de 20 ml del sistema SOW (surfactante/agua/aceite) se realizaron variaciones en cuatro niveles de fw (0,3; 0,4; 0,5 y 0,8 % v/v de agua) y dos niveles de HLB (4,3 y 8,6), manteniendo constante la concentración de surfactante (5 % m/m), cosurfactante (1,5 %v/v respecto al volumen total), naturaleza y tipo de aceite (heptano), agua y condiciones de temperatura y presión (25 °C y 1 atm). En cada uno de los tubos de ensayo de 30 ml, marca Pyrex, se adicionó la fase acuosa y luego la fase oleica (que contenía el surfactante previamente disuelto) y por último, el alcohol. Los tubos se agitaron suavemente, de forma

manual, dejándolos en reposo por 24 h en un baño termóstato (marca *Haake* de 4,5 l y rango 20 a 250 °C) para el equilibrio de fases.

Para identificar el comportamiento de fase de los sistemas SOW según la terminología de Winsor [25] se empleó el método de dispersión con luz láser: las micelas formadas por el surfactante en la fase de preferencia hacen que el láser atraviese la solución debido a su tamaño coloidal (efecto *Tyndall*); mientras que la fase externa del sistema SOW emulsionado fue identificada por medición de la conductividad electrolítica con un conductímetro (*Oakton*, modelo PC-510), previa agitación a 300 rpm durante 1 min en una plancha magnética (*TWT*, 100-1.500 rpm). En todos los sistemas se obtuvieron comportamientos de 3 fases, es decir, una microemulsión MOW con agua y aceite en exceso, seleccionando como óptimo para la obtención de los hidrogeles aquél con mayor volumen de fase media (fw = 0,4).

2.2 Síntesis de hidrogeles de poliacrilamida vía microemulsión oleosa

La reacción de polimerización de los hidrogeles de poliacrilamida o poli(2-propenamida) se llevó a cabo en las micelas inversas de la microemulsión oleosa seleccionada en la etapa anterior, las cuales funcionan como minireactores. Los reactivos de síntesis se disolvieron previamente, por separado, en la fase acuosa de la microemulsión: acrilamida (AAm, *Himedia* al 99,9 % de pureza) y N,N'-metilenbisacrilamida (N,N'-MBA, *Himedia*) en 2 ml de agua destilada. La fase oleosa conformada por el surfactante *Span 80* (*Sigma Aldrich*, 99,9 % de pureza) disuelto en un volumen de 12 ml de heptano (*J.T. Baker* 99,7 % de pureza) y el cosurfactante 1-pentanol al 1,5 % v/v (*Sigma Aldrich* al 99 % de pureza).

La microemulsión se trasvasó al equipo de síntesis, con atmosfera inerte (gas nitrógeno) y precalentamiento a 65 °C; momento en el cual se incorporó el iniciador persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$ de *Himedia* al 99 % de pureza, 0,01 g disuelto en 1 ml de agua destilada). El tiempo de reacción osciló entre 40 min a 1 h dependiendo de la formulación de la muestra, con agitación constante (700 rpm) hasta alcanzar 79 °C $\pm$ 1. Para la precipitación de los geles se adicionó metanol (*Sigma Aldrich*, pureza > 96 %), dejando enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se filtraron y lavaron con etanol

(Sigma Aldrich, pureza > 96 %) para retirar el exceso de aceite y surfactante, preservando en etanol dentro de envases plásticos con cierre hermético.

En el diseño de experimentos se varió la cantidad del monómero (1 y 2 g AAm), entrecruzante (0,01; 0,02 y 0,03 g N,N'-MBA) y surfactante (5 y 10 % m/m *Span 80* respecto al volumen total de la microemulsión), manteniendo constante el iniciador (0,01 g K₂S₂O₈) y obteniendo 12 fórmulas de geles en estado xerogel denominadas M1, M2,..., M12 como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1. Variaciones en la composición de los geles de poliacrilamida.

Muestra	Monómero (g)	Entrecruzante (g)	Surfactante (g)
M1	1	0,01	1,60
M2	1	0,02	1,60
M3	1	0,03	1,60
M4	2	0,01	1,60
M5	2	0,02	1,60
M6	2	0,03	1,60
M7	1	0,01	0,84
M8	1	0,02	0,84
M9	1	0,03	0,84
M10	2	0,01	0,84
M11	2	0,02	0,84
M12	2	0,03	0,84

2.3 Caracterización de los hidrogeles

2.3.1 Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FT-IR de los xerogeles se obtuvieron con un espectrómetro de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca *Perkin Elmer*. La preparación de las muestras se hizo mezclándolas con bromuro de potasio (KBr) puro y seco, y una pequeña porción se colocó en un portador de muestra para preparar pastillas mediante una prensa de troquel mecánica. Posteriormente, la pastilla se dispuso en una placa y se analizó con el espectrómetro en el rango de longitudes de onda de interés (4.000-400 cm⁻¹).

2.3.2 Forma y tamaño

Para determinar la morfología y distribución de tamaño de las partículas de los geles sintetizados por microemulsión se empleó un microscopio óptico (*Union*, modelo *Versamet 3*, objetivos de aumento 5x, 10x, 20x, 50x y 100x) y un microscopio electrónico de transmisión (*Hitachi*, modelo H-600). Se utilizó una porción de cada muestra en estado xerogel, tomando en consideración el tamaño del porta-muestra: rejillas de 3 mm de diámetro soportadas sobre una película de amilacetato; que luego se llevaron a la columna de vacío del microscopio electrónico y el haz de rayos proyectados por el sistema de lentes atravesó la muestra con un diámetro de tamaño 2 μm [31]. Las imágenes obtenidas en el equipo fueron reveladas en películas marca Kodak, código 4489.

2.3.3 Grado de hinchamiento

El grado de hinchamiento o hidratación de los xerogeles se realizó por gravimetría, para lo cual se colocaron en un papel de filtro (*Whatman* N° 42) y fueron secados en un deshumidificador de sílica-gel a temperatura ambiente. Posteriormente, pesados en una balanza analítica (*Cole-Parmer*, modelo *Symmetry*) para obtener la masa seca del xerogel m_0 (xerogel), luego se procedió a hidratarlos con 5 ml de agua destilada. Sucesivamente, se retiró el agua no absorbida a intervalos de 2 min y se colocaron en papel de filtro por 10 min, pesando las muestras en estado hidratado (hidrogel), hasta que el peso no varió en ese instante tiempo (m); indicativo de haber alcanzado la máxima capacidad de retención de agua o hinchamiento máximo en el equilibrio [10]. Con estos datos se calculó el porcentaje de hinchamiento (H) mediante la siguiente ecuación:

$$H(\%) = \frac{(m - m_0)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

2.3.4 Análisis estadístico

Con el programa estadístico *Statgraphis plus 4.0* se analizó el efecto de las variables de composición (monómero y entrecruzante) y del medio micelar (concentración de surfactante) sobre el hinchamiento de los hidrogeles, empleando un diseño de experimentos de un solo bloque al azar con un arreglo factorial multinivel: 3 factores, 12 ejecuciones y 4 grados de libertad. También se generaron modelos de ajuste y superficies de

respuesta. Mediante pruebas de hipótesis (*F-tests*) en el análisis de variancia (ANOVA con suma de cuadrados tipo III para eliminar los efectos del resto de los factores) se identificaron los factores más significativos, y luego se aplicó la prueba de rangos múltiples (basada en el estadístico LSD, mínima diferencia significativa de Fisher) para conocer las diferencias entre las medias con un nivel de confianza 95 %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los espectros FT-IR de los xerogeles M3 y M4, en los cuales destacan tres regiones de absorción: a) Región I: entre 2.900 y 3.000 cm^{-1} las bandas de absorción correspondientes al estiramiento de los enlaces N-H, indicativo de la presencia de la acrilamida (amida primaria), y entre 2.700 y 2.800 cm^{-1} los enlaces C-H; b) Región II: las bandas características a la vibración del estiramiento de los enlaces C=O (1.660-1.670 cm^{-1}) de la amida, y la deformación de los enlaces N-H (1.570 y 1.593 cm^{-1}); c) Región III: el estiramiento del enlace C-N del grupo amina (1.300 cm^{-1}). Al comparar con el espectro FT-IR de un hidrogel de poliacrilamida reportado por González *et al.* [11] se verificó que la polimerización vía microemulsión oleosa se realizó de manera efectiva, lo cual se constata por la presencia de una banda muy fuerte

desde 800-600 cm^{-1} correspondiente a la deformación N-H, siendo ésta una banda indicativa de la reacción de entrecruzamiento entre el entrecruzante N,N'-MBA y el monómero AAm.

En las Figuras 2 y 3 se observan las micrografías para seis muestras de nanogeles. Las micrografías ópticas indican flóculos o agregados con morfologías esféricas y en forma de racimo de uvas. El tamaño promedio de las partículas (ver Tabla 2) que conforman la microestructura de estos flóculos está comprendido en el rango de 23 a 35 nm (valor medio 26 ± 4 nm), a excepción del xerogel M4 (97 ± 25 nm). Esta diferencia en el tamaño de partícula puede bien atribuirse a la formulación fisicoquímica de la microemulsión empleada en la síntesis de M4, correspondiendo en este caso a la formulación óptima. De acuerdo a la literatura [25, 28, 32], el diámetro promedio de los microdominios acuosos en sistemas Winsor III corresponde a un valor promedio, mientras que en las propiedades tensión interfacial y viscosidad corresponde a un valor mínimo.

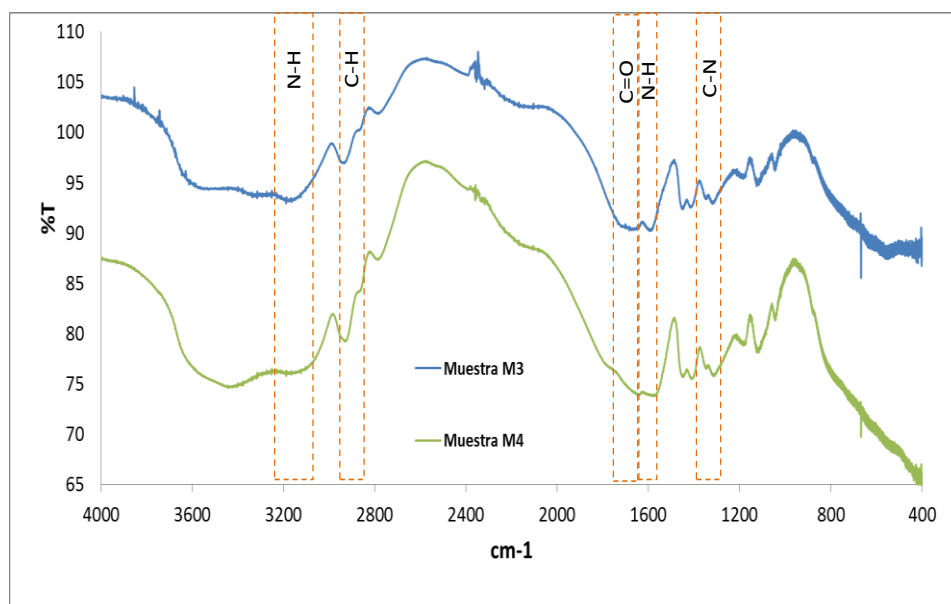


Figura 1. Espectro FT-IR de los nanogeles M3 y M4 en estado xerogel.

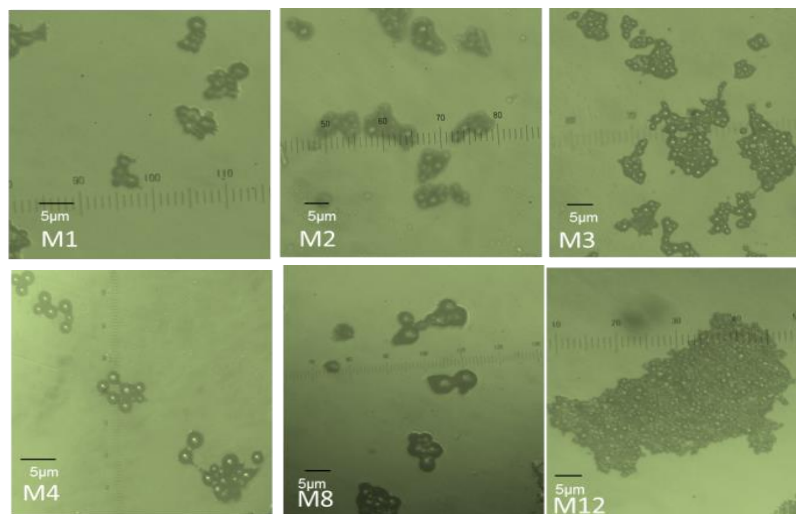


Figura 2. Micrografías ópticas de los nanogeles de poliacrilamida (microscopio Union-Versamet 3 a 100x).

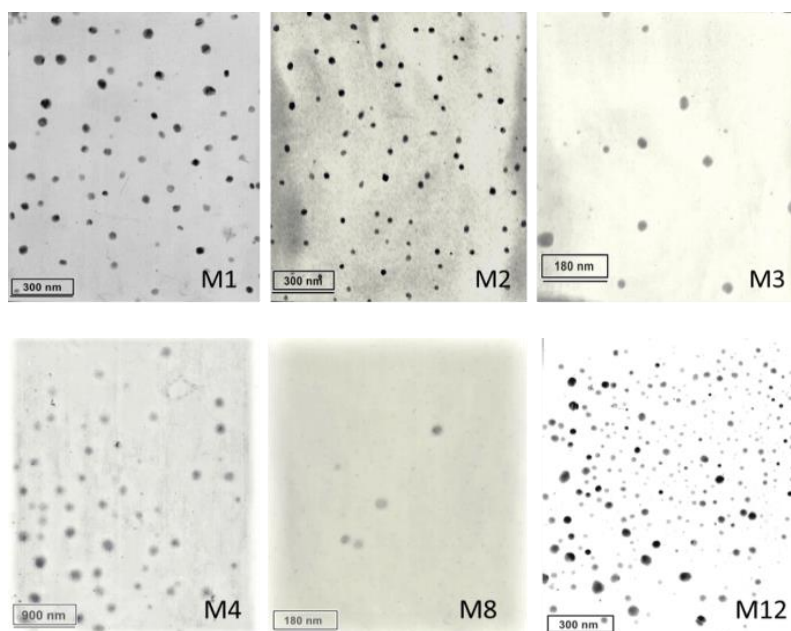


Figura 3. Micrografías de los nanogeles de poliacrilamida obtenidas con el microscopio electrónico de transmisión (Hitachi H-600) para las muestras M1, M2, M12 (resolución 60 Kx), M3 y M8 (resolución 100 Kx), M4 (resolución 20 Kx) descritas en la Tabla 1.

Los resultados de la prueba de hinchamiento de los nanogeles se reportan en la Figura 4 mediante isoterma de absorción (% Hinchamiento *versus* tiempo), las cuales indican que el proceso ocurre de manera rápida y el valor de equilibrio se logra en pocos minutos, con una mayor hidratación para el nanogel M4. En general, los nanogeles lograron absorber entre 905 % (muestra 12) y 1.575 % (muestra 4) de agua, (ver Tabla 2) valores superiores a los reportados con hidrogeles de

poliacrilamida convencionales (700-1.000 %), donde el proceso de absorción se lleva a cabo en períodos de tiempo más largos [13,22,33,34]. Tales resultados guardan relación con lo indicado por Cortés *et al.* [24] en referencia a que los hidrogeles sintetizados vía microemulsión inversa presentan un mayor hinchamiento debido a que el agua y el aceite son inmiscibles y hacen que se forme una red más abierta que en los polímeros sintetizados en solución acuosa. Además, en los nanogeles, la poliacrilamida

reticulada conserva su naturaleza hidrófila y gracias al menor tamaño y mayor disponibilidad de área superficial es capaz de absorber una cantidad considerable de agua que provoca un rápido aumento de volumen [35].

En solución acuosa se obtienen hidrogeles de tamaño macroscópico en tubos de ensayo y la polimerización ocurre en el seno de la solución. Cuando se emplea una microemulsión como medio de reacción, los geles se forman en el interior de las micelas (microdominios acuosos) y resultan de tamaño nanométrico (10 a 100 nm). La

polimerización mediante una microemulsión permite emplear las micelas como medio de reacción, la microemulsión no modifica la síntesis química, la cual procede bajo el mismo principio que la polimerización en solución acuosa. La diferencia radica en el tamaño de los geles obtenidos y por ende en las variaciones de sus propiedades como el grado de hinchamiento, al disponer de mayor área superficial mientras más pequeñas sean las partículas del hidrogel.

Tabla 2. Tamaño promedio de partículas y grado de hinchamiento al equilibrio de los nanogeles de poliacrilamida.

Muestra	Tamaño de partículas (nm)*	Desviación estándar	Hinchamiento al equilibrio (%)	Desviación estándar
M1	35	7	1.200	66
M2	24	3	1.155	69
M3	23	6	1.025	122
M4	97	25	1.575	118
M5	-	-	1.205	126
M6	-	-	1.110	59
M7	-	-	1.460	196
M8	26	4	1.135	182
M9	-	-	952	249
M10	-	-	1.195	162
M11	-	-	1.051	131
M12	23	7	905	137

(*) observadas por microscopio electrónico de transmisión *Hitachi H-600*.

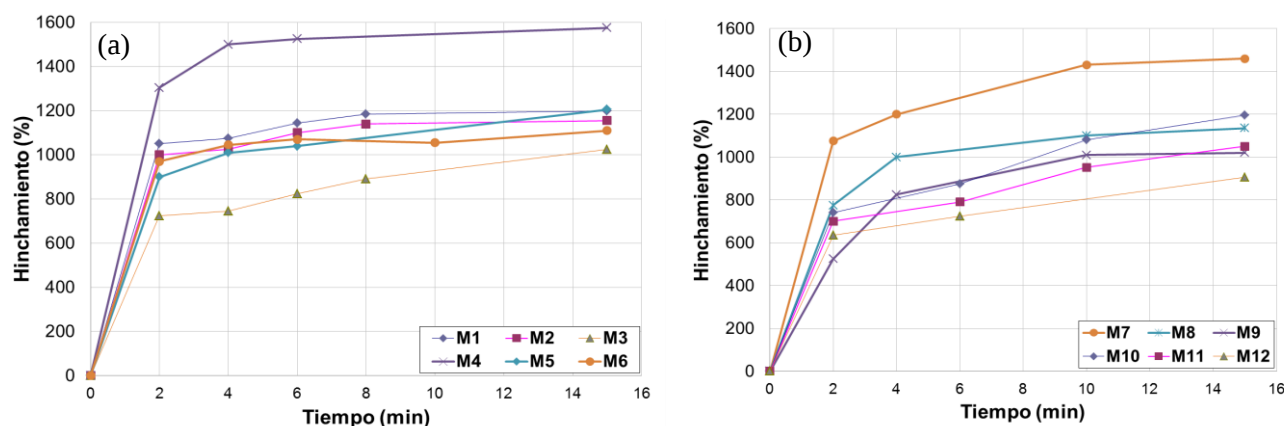


Figura 4. Curvas de hinchamiento de los nanogeles de poliacrilamida M1 a M6 (Figura a) y M7 a M12 (Figura b).

Al analizar el efecto de la composición (monómero y entrecruzante) en la reacción de síntesis y del medio micelar (concentración de surfactante) sobre el hinchamiento de los nanogeles, mediante análisis de varianza y método de comparación múltiple, se encontró que la cantidad de entrecruzante tiene un efecto estadísticamente significativo (con p -valor $< 0,05$ y 95,0 % de confianza) en la variabilidad del hinchamiento de los nanogeles, mientras que la cantidad de monómero y surfactante no afectan significativamente la hidratación de éstos debido al hecho que una menor reticulación de la estructura polimérica conlleva a un mayor grado de hinchamiento [10,36]. El grado de entrecruzamiento determina, en general, la solubilidad, hinchamiento, tamaño de poro del material, área superficial total y la resistencia mecánica de los hidrogeles [21]. La prueba de optimización para maximizar el valor de hinchamiento indica que la fórmula óptima corresponde al nanogel M4 (2 g AAm, 0,01 g N,N'-MBA, 0,01 g $K_2S_2O_8$) sintetizado en una microemulsión con 10 % m/m *Span 80*.

En la teoría de sistemas SOW (surfactante/agua/aceite) se denomina formulación óptima (R de Winsor = 1, $SAD = 0$, $HLD = 0$) cuando se alcanza un valor mínimo en las propiedades de tensión interfacial, viscosidad y

estabilidad, y un valor promedio en el tamaño de gotas (no corresponde a un mínimo). Este comportamiento es típico de sistemas SOW y está documentado en diferentes literaturas del área [25, 28, 32].

Los valores de hinchamiento pertenecen a poblaciones con diferencias estadísticamente significativas entre las medias. Tanto la asimetría (1,3864) y curtosis (0,6461) estandarizada indican que proceden de distribuciones normales y pueden ser ajustados por el modelo de regresión descrito en la ecuación 2 y representado en el espacio por una superficie de respuesta, Figura 5; los coeficientes de regresión y parámetros estadísticos se muestran en la Tabla 3. El estadístico R-cuadrado indica que 90 % de los datos explican la respuesta del modelo. El error estándar de la estimación muestra la desviación normal de los residuos y el error absoluto de la media indica el promedio del valor de los residuos. El estadístico Durbin-Watson examina los residuos para determinar si hay cualquier correlación significativa basada en el orden en el que se suceden en el fichero de datos; puesto que significancia p -valor $> 0,05$ no hay indicios de correlación de serie en los residuos.

$$Y = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_4AB + a_5AC + a_6BB + a_7BC \quad (2)$$

Tabla 3. Resumen estadístico del modelo de ajuste.

Parámetro	Hinchamiento del nanogel (%)
constante	2.233,5
A: monómero (g)	-398,0
B: entrecruzante (g)	-37.700
C: surfactante (% m/m)	-87,33
Interacciones	
AB	-1.800
AC	60,4
BB	412.500
BC	790,0
R-cuadrado	89,09
R-cuadrado (ajustado para g.l.)	69,77
Error estándar de estimación	105,9
Error absoluto de la media	56,33
Estadístico Durbin-Watson	1,45

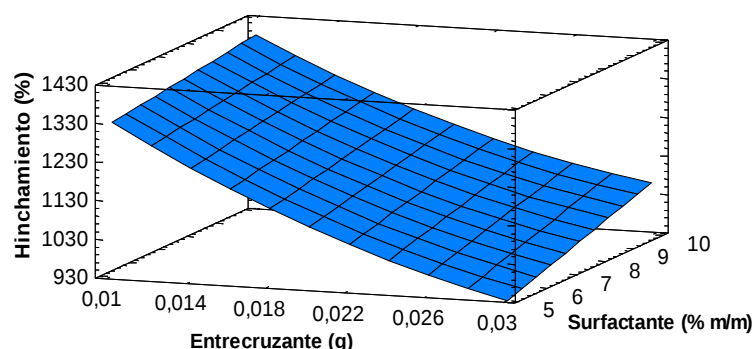


Figura 5. Superficie de respuesta del hinchamiento en función de la composición de los nanogeles de poliacrilamida.

4. CONCLUSIONES

Los hidrogeles de poliacrilamida sintetizados mediante polimerización en microemulsión presentaron una morfología esférica con agregados en forma de racimo y tamaño de partículas en la escala nanométrica. Para el rango de composición estudiado, pequeños incrementos en el agente entrecruzante generaron un aumento significativo en el hinchamiento de los nanogeles con valores superiores a los hidrogeles convencionales.

5. AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Investigación de la Universidad de Oriente y al Programa de Postgrado Maestría en Ingeniería Química por el cofinanciamiento otorgado. Al Instituto de Investigaciones de Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA UDO) por la asesoría técnica y análisis de espectroscopia MET y FT-IR.

6. REFERENCIAS

- [1]. Nie L, Jiang W, Yang W, Wang C, Fu S. Preparation of acrylic microgels by modified microemulsion polymerization and phase inversion. *J. Macromol. Sci. A* 2005; 42:623-631.
- [2]. Guerrero L, Nuño-Donlucas S, Cesteros L, Katime I. Smart copolymeric nanohydrogels: Synthesis, characterization and properties. *Mater. Chem. Phys.* 2008; 112:1088-1092.
- [3]. Castro E, Mosquera V, Katime I. Dual Drug Release of Triamterene and aminophylline from poly(N-Isopropylacrylamide) hydrogels. *Nanomaterials and Nanotechnology* 2012; 2:123-133.
- [4]. Gómez M, Williams R, Montejano H, Previtali C. Influence of the ionic character of a drug on its release rate from hydrogels based on 2-hydroxyethylmethacrylate and acrylamide synthesized by photopolymerization. *eXPRESS Polym. Lett.* 2012; 6(3):189-197.
- [5]. Agüero L, Zaldivar D, Peña L, Solís Y, Ramón JA, Díaz ML. Preparation and characterization of pH-sensitive microparticles based on polyelectrolyte complexes for antibiotic delivery. *Polym. Eng. Sci.* 2015; 55:981-987.
- [6]. Bhardwaj P, Singh V, Aggarwal S, Kumar M. Poly(acrylamide-co-2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) nanogels made by inverse microemulsion polymerization. *J. Macromol. Sci. A* 2009; 46:1083-1094.
- [7]. Fuciños C, Fuciños P, Míguez M, Katime I, Pastrana L M. Temperature- and pH-sensitive nanohydrogels of poly(N-Isopropylacrylamide) for food packaging applications: Modelling the swelling-collapse behaviour. *PLoS One* 2014; 9(2): e87190. DOI: 10.1371/journal.pone.0087190.
- [8]. Sun H, Yu J, Gong P, Xu D, Zhang C, Yao S (2005). Novel core-shell magnetic nanogels synthesized in an emulsion-free aqueous system under UV irradiation for targeted radiopharmaceutical applications. *J. Magn. Mater.* 2005; 294:273-280.
- [9]. De Souza M, Rojas de Gáscue B, Otero B, Prin JL, Ramírez A, Figueroa Y, Colina M, Katime I. Estudio de la capacidad absorbente de geles semiinterpenetrados obtenidos a partir de acrilamida y quitosano en fluido fisiológico simulado. *Rev. Latin. Am. Metal. Mat.* 2014; S6:49-50.
- [10]. Rojas B., Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M., Katime I. Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): Estudio de su

- capacidad de remediación en efluentes industriales. *Rev. Latinoam. Metal. Mater.* 2010; 30(1):28-39.
- [11]. González N, Contreras J, Lopez-Carrasquero F, El-Halah A, Torres C, Prin J, Benítez J, Rojas B. Estudio de la síntesis y caracterización de hidrogeles semi-IPN obtenidos a partir de poliacrilamida y el biopolímero poli(hidroxibutirato-co-hidroxivalerato). *Interciencia* 2013; 38(6):430-436.
- [12]. Katime I, Katime O, Katime D. "Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones". Bilbao, España: Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, 2004.
- [13]. Ortíz E, Cruz R, Cruz J, Mendoza A, Morales A. Síntesis y caracterización de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida y metilcelulosa. *Rev. Iberoam. Polím.* 2006; 7(4): 247-253.
- [14]. Peppas N, Bures P, Leobandund W, Ichikawa H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2000; 50:27-46.
- [15]. Bekturov y Bimendina. Interpolym complexes. *Adv. Polym. Sci.* 1981; 43:100-147.
- [16]. Tsuchida E, Abe K. *Adv. Polym. Sci.* 1982; 45:1.
- [17]. Klier J, Peppas NA. "Structure and swelling behavior of poly(ethylene glycol)/poly(methacrylic acid) complexes". In: L. Brannon-Peppas and R.S. Harland (eds.), *Absorbent Polymer Technology*. Amsterdam: Elsevier, 1990, p.147-169.
- [18]. Peppas N, Mikos AG. "Preparation methods and structure of hydrogels". In: N.A. Peppas (Ed). *Hydrogels in Medicine and Pharmacy*. Vol. 1, Boca Raton FL: CRC Press, 1986, p.1-27.
- [19]. Hickey S, Peppas NA. *J. Membr. Sci.* 1995; 107: 229-237.
- [20]. Ratner B. "Hydrogel for medical and related applications". Washintong DC: Ed. J.D. Andrade, 1998, p.31.
- [21]. Akelah A, Moet A. Functionalized polymers and their applications. *Polym Int.* Vol. 26, Issue 1, London: Chapman & Hall, 1990.
- [22]. Rojas B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin J, Lias J, Torres C, Katime I. Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleíco, ácido acrílico y monoitaconato de octilo: Síntesis, capacidad absorbente y variaciones de Phen soluciones de sulfato de cobre. *Rev. Téc. Fac. Ing. Univ.* 2007; 30:1-21.
- [23]. Graham. N, McNeill M. *Makromol. Chem Macromol. Symp.* 1998; 19: 255.
- [24]. Cortés JA, Puig JE, Morales JA, Mendizabal E. Hidrogeles nanoestructurados termosensibles sintetizados mediante polimerización en microemulsión inversa. *Rev. Mex. Ing. Quím.* 2011; 10(3):513-520.
- [25]. Salager J, Antón R, Andérez J, Aubry JM. Formulation des microémulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'Ingénieur, Vol. Génie des Procédés*, 2001; J2(157):1-20.
- [26]. McBain M, Hutchinson E. "Solubilization and Related Phenomena". New York: Academic Press Inc.1955, p.1-258.
- [27]. Shinoda K. The correlation between the dissolution of non-ionic surfactant. *J. Colloid. Interf. Sci.* 1967; 24:4-9.
- [28]. Rosen MJ. "Emulsification by Surfactants". In: *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third Edition, Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc. 2004.
- [29]. López-Serrano F, López-Aguilar JE, Mendizábal E, Puig JE, Álvarez J. Modeling assessment of microemulsion polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008; 47:5924-5933.
- [30]. Mendizábal E, Flores J, Puig JE, López-Serrano F, Alvarez J. On the modeling of microemulsion polymerization. *J. Eur. Polym.* 1998; 34:411-420.
- [31]. Prin J, Hernández G, Rojas B. Operando el microscopio electrónico como herramienta para el estudio de los polímeros y otros materiales. I. El microscopio electrónico de barrido (MEB). *Rev. Iberoam. Polím.* 2010; 11(1): 26-42.
- [32]. Salager J, Márquez L, Mira I, Peña A, Tyrode E, Zambrano N. Principles of Emulsion Formulation Engineering. In: *Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution*, K. L. Mittal and D. O. Shah., Eds., Marcel Dekker New York 2003, p. 506.
- [33]. Bucarito J, Fuentes M, Prin J, García A, Rojas L, Barrios E, Rojas B. Síntesis y uso de hidrogeles de poliacrilamida para la evaluación de metales biodisponibles en aguas intersticiales de los sedimentos del golfo de Cariaco (Venezuela). *Rev. Iberoam. Polím.* 2014; 15(1):7-20
- [34]. Bejarano L, Rojas B, Prin J, Mohsin M, García, A, Mostue M, Rojas L, Ramírez M., Katime I. Síntesis y estudio de hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, poli(ácido acrílico) y ácido maléico como potenciales remediadores de contaminantes metálicos en aguas residuales. *Rev. Iberoam. Polím.* 2008; 9: 307-312.
- [35]. Gan LM, Chew CH. *J. Coll. Surf. A* 123/124:681.
- [36]. Cheing TH, Gan LM, Chew CH, Lee L, Ng SC, Pey KL, Grant D. *Langmuir* 1995; 11:3321.

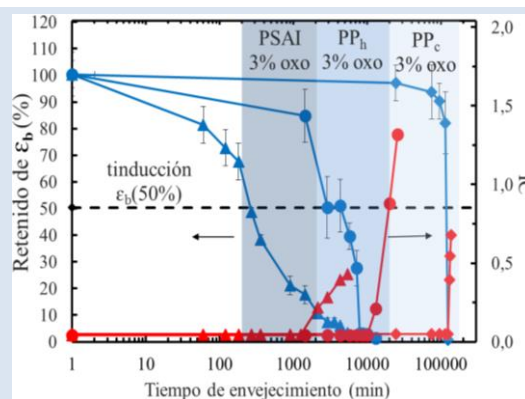
ESTUDIO DEL EFECTO DE ADITIVOS PRO-OXIDANTES “OXO” EN EL PROCESO ABIÓTICO DE OXODEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO Y POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO

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

1: Dpto. 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.

*e-mail: marnal@usb.ve



RESUMEN

En este trabajo se presenta la influencia de aditivos pro-oxidantes en la degradación acelerada de muestras de polipropileno homopolímero (PPh), polipropileno copolímero (PPc) y poliestireno alto impacto (PSAI). Se prepararon películas por extrusión y con contenidos de aditivo de 0 y 3% w/w. Éstas fueron envejecidas en un horno a 60°C por 100 días. Las modificaciones físico-químicas fueron evaluadas por: espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, Calorimetría Diferencial de Barrido y ensayos de tracción. Los valores de temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m) y transición vítrea (T_g) resultaron ser los parámetros más sensibles para detección temprana de cambios estructurales. Todos los materiales aditivados con oxo exhibieron una reducción significativa en la elongación a la ruptura y se hicieron frágiles a tiempos variables. Se apreció mediante FTIR la aparición de señales atribuidas a grupos carbonilo e hidroxilo. El material más sensible fue el PSAI con 3% de aditivo oxo.

Palabras Claves: Polipropileno; poliestireno de alto impacto; aditivos pro-oxidantes; envejecimiento térmico.

STUDY OF THE INFLUENCE OF PRO-OXIDANT ADDITIVES DURING THE OXODEGRADATION OF POLYPROPYLENE AND HIGH IMPACT POLYSTYRENE FILMS

ABSTRACT

This article investigates the influence of pro-oxidant additives on the accelerated degradation of samples of polypropylene homopolymer (PPh), polypropylene copolymer (PPc) and high impact polystyrene (HIPS). Extruded films were prepared with two amounts of a pro-oxidant (0% and 3% w/w). The films were subjected to air oven aging (60 °C) tests for 100 days. The chemical and physical changes induced by aging were monitored by: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and tensile tests. For accelerated degradation, a complete loss of mechanical properties (i.e., strain at break) was obtained although at different exposure times. DSC values of T_c , T_m and T_g were shown to be the most sensitive parameters since they evidenced early structural changes during degradation. HIPS samples with 3% prooxidant exhibited increased susceptibility to oxidative degradation. For all materials with prodegradant additive signals characteristics of carbonyls and hydroxyl functional groups were observed by FTIR analysis.

Keywords: polypropylene; high impact polystyrene; pro-oxidant additives; thermal ageing.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos, especialmente las poliolefinas, han tenido un incremento significativo de su demanda durante las últimas décadas debido a su bajo costo, buena procesabilidad, adecuadas propiedades mecánicas, bajo peso, alta estabilidad química y durabilidad [1]. Se estima que la producción anual de materiales plásticos se ubica en 300 millones de toneladas métricas y el 50% de esta cantidad se destina a la elaboración de productos descartables a corto plazo [2]. Entre los métodos de recuperación y deposición de desechos plásticos se incluyen al reciclaje, la incineración y la deposición en rellenos sanitarios [2, 3].

El reciclaje de plásticos plantea grandes dificultades logísticas principalmente por la necesidad de efectuar la clasificación de los desechos con la finalidad de favorecer un mezclado efectivo de los materiales y evitar de esta manera la separación en fases que pueda dificultar la transmisión de esfuerzos en los productos finales. Entre las limitantes que presenta el reciclaje también se incluye al transporte de los materiales a las plantas de procesamiento y limpieza de los mismos, así como el uso de aditivos para conseguir un producto final de utilidad. Como resultado, se incrementan los costos de producción. Por su parte, la incineración de plásticos, como alternativa para reducir la cantidad de desechos ambientales y para obtener energía, ha generado gran controversia debido a las significativas emisiones de gases, cenizas y sustancias tóxicas (por ejemplo, dioxinas y furano, amoníaco, formaldehído entre otros) que se forman como productos de la combustión, por lo que no es un método del todo aceptable. Finalmente, la deposición de desechos plásticos en rellenos sanitarios ha generado graves afectaciones en diversos ecosistemas debido a la acumulación de éstos. Adicionalmente, su carácter bio-inerte confiere a estos desechos plásticos una alta resistencia para ser degradados por los microorganismos tales como hongos y bacterias, ya que son hidrofóbicos, contienen altos pesos moleculares y no presentan grupos funcionales que puedan ser sitios reactivos para el inicio de reacciones catalizadas por exoenzimas u otras sustancias excretadas por microorganismos. En consecuencia, estos polímeros constituyen un problema ambiental una vez desechados [4, 5].

Una de las técnicas de mayor crecimiento a nivel industrial empleada para combatir los problemas de acumulación de desechos plásticos, consiste en el uso de materiales biodegradables los cuales se diseñan para oxo-degradarse una vez que el periodo de vida útil del material plástico ha culminado, con la finalidad de generar cambios químicos en la estructura polimérica como resultado de la oxidación en aire causando la ruptura de la molécula en fragmentos de menor peso molecular y la introducción de grupos funcionales como ésteres, ácidos, alcoholes y cetonas que favorezcan la interacción con microorganismos en el medio ambiente, de manera que los polímeros de cadena carbonada oxidados se transformen en materiales bio-asimilables. [5, 6]. Esto se logra a partir de la incorporación de aditivos prodegradantes constituidos por metales con más de un estado de oxidación, tales como: Fe, Mn, Co añadidos en forma de estearatos u otros complejos orgánicos cuya función es promover la degradación del material al cual es incorporado [1, 6].

Los principales trabajos enfocados en el estudio de polímeros oxo-degradables se concentran en los distintos tipos del polietileno, ya que alrededor de un 60 – 64% de los productos plásticos se fabrican con este tipo de materiales. Entre éstos se encuentran los estudios de oxo-degradación de muestras de polietileno lineal de baja densidad y polietileno de baja densidad llevados a cabo en el Grupo de Polímeros USB [7, 8]. En el caso de otros materiales como el polipropileno y el poliestireno de alto impacto, se han llevado a cabo varios estudios sobre la biodegradación en estos tipos de polímeros, pero el conocimiento de la influencia de los prodegradantes sobre la oxo-degradación de estos materiales y la relación de estructura propiedades se encuentra aún muy limitada [6, 9, 10].

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. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales empleados en este estudio fueron: polipropileno isotáctico homopolímero (PP_h) grado

extrusión, designado comercialmente como PP F-404 empleado para la elaboración de películas biorientadas, con un índice de fluidez másico (*MFI*) de 3,0 dg/min; polipropileno isotáctico copolímero (PP_c) grado inyección de piezas industriales y con excelente estabilidad térmica, designado comercialmente como PP J-643 copolímero de propileno y etileno, con un *MFI* de 8 dg/min; poliestireno de alto impacto (PSAI) grado extrusión, designado comercialmente como PS 4600, con un *MFI* de 3 dg/min. Las resinas de polipropileno fueron producidas 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 Environmental Technologies. Los componentes activos de ambos aditivos son estearatos y estabilizadores metálicos y, mediante un análisis preliminar por la técnica de absorción atómica a la llama efectuado en un espectrofotómetro de absorción atómica por atomización a la llama, modelo Avanta, se determinó el contenido de metales: para el aditivo PDQ-M: Fe 47 ± 2 ppm y Mn 0,78 ± 0,01%; para el 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 de las resinas del PP_c y el 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 compuesto por cuatro secciones: zona de alimentación; zona de compresión; zona de dosificación; zona de cabezal. El perfil de temperaturas empleado en las cuatro secciones del equipo de extrusión modular para el procesamiento de los respectivos materiales fue de: 200°C, 220°C, 230°C y 220°C para las muestras de PP_h; 190°C, 210°C, 190°C y 185°C para las muestras de PP_c; 180°C, 210°C, 190°C y 220°C para las muestras de PSAI. Además, la temperatura del sistema de halado se mantuvo en 19°C. De esta manera se pudieron 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) [11].

2.4 Espectroscopía 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 y las mediciones se efectuaron en modo absorbancia. No obstante, los resultados presentados en este artículo se encuentran en modo transmitancia para facilitar la visualización de los cambios correspondientes.

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 las muestras de polipropileno homopolímero y copolímero 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 de Tracción

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo con base en la norma ASTM D638-08[12]. 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 las muestras 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. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente en una máquina de ensayos universales *JJ Lloyd Instruments* modelo T5003 equipada con una celda de carga con capacidad máxima de 500N.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del Envejecimiento Térmico Mediante FTIR

Mediante el análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se estudiaron los cambios estructurales en las resinas poliméricas con aditivo oxo en función del tiempo de exposición en horno a 60°C. En las Figs. 1(a) y 1(b) se presentan los espectros de las muestras de polipropileno homopolímero (PP_h) y copolímero (PP_c) con 3% de aditivo oxo. Como se puede apreciar, los cambios estructurales se evidencian en la evolución de señales de transmitancia correspondientes a los grupos funcionales carbonilo (>C=O) e hidroxilo (-OH) en las regiones comprendidas entre 1800-1600 cm⁻¹ y 3600-3100 cm⁻¹, respectivamente.

Al inicio, no se registraron cambios en los espectros infrarrojos de las muestras de PP con 3% de aditivo oxo sometidas a degradación. Como resultado se pudo establecer el tiempo de inducción (*t_{id}*) del proceso termo-oxidativo a 60°C. Los cambios comenzaron a ser visibles a partir de una exposición de 9 días de las muestras de PP_h con 3% oxo y de 91 días de exposición de las muestras de PP_c con 3% de aditivo prodegradante. La marcada diferencia en los tiempos de inducción de ambos polipropilenos se relaciona principalmente con el tipo de aplicación para el cual han sido diseñados. El PP_h F-404 se utiliza en la fabricación de películas biorientadas para empaques de alimentos, textiles y cigarrillos y posee en su formulación un antioxidante fenólico (700 ppm), mientras que el PP_c J-643 se emplea comúnmente en la inyección de piezas industriales y automotrices (carcasas para baterías) y se caracteriza por presentar excelente estabilidad térmica. Aunque no se tenía información sobre el contenido de antioxidantes y/o estabilizadores térmicos en las resinas de polipropileno copolímero, se puede inferir que éste es superior al reportado para el polipropileno homopolímero, el cual se fabrica para aplicaciones menos severas y, es por ello que las muestras de PP_c con 3% oxo presentan

mayor estabilidad y mayor tiempo de inducción que las muestras de PP_h con 3% oxo.

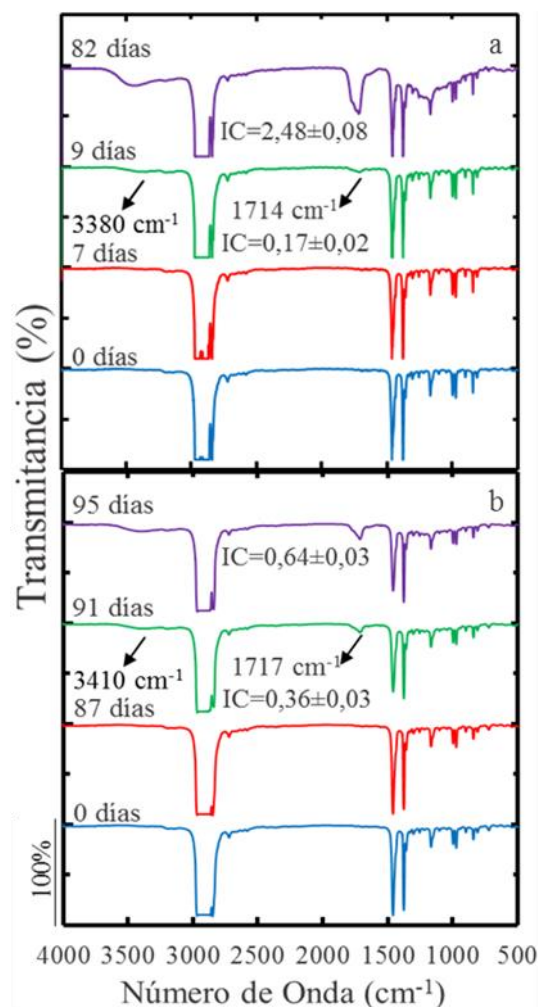


Figura 1. Selección de espectros FTIR de las (a) muestras de PP_h /3% oxo y (b) muestras de PP_c /3% oxo degradadas en horno a 60°C.

Además en las Fig. 2 se presenta la ampliación de la región del espectro infrarrojo correspondiente al grupo funcional carbonilo. En éstas figuras se observa la aparición simultánea de 3 picos producto de los diferentes compuestos carbonílicos que se forman durante la termo-oxidación de las muestras poliméricas en consideración. Las bandas en 1714 cm⁻¹ [Fig. 1(b)] y 1717 cm⁻¹ [Fig. 2(b)] corresponden a las cetonas (R'-CO-R) y/o los ácidos carboxílicos (R-COOH); las bandas de 1738 cm⁻¹ y 1734 cm⁻¹ pertenecen a los ésteres (R'-CO-O-R) y/o aldehídos (R-CO-H) y; los picos en 1770 cm⁻¹ y 1772 cm⁻¹ son característicos de las γ -lactonas (.

Además, se observa un pico de transmitancia muy ancho centrado en 3390 cm^{-1} y 3410 cm^{-1} para las muestras de PP_h y PP_c con 3% de aditivo oxo, respectivamente, que corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) producto de la formación de hidroperóxidos, ácidos carboxílicos y alcoholes (R-OH) [6, 13].

También, se determinó el índice de carbonilo (IC) con la finalidad de evaluar la extensión de la degradación. El IC se define como la relación o cociente entre la absorbancia de la banda del grupo carbonilo (se tomaron las bandas de 1714 cm^{-1} y 1717 cm^{-1}) y la absorbancia de una banda característica del polímero que no presente cambios durante la exposición de los materiales, en este caso la banda centrada en 841 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces carbono-carbono (νCC_{b}) de la cadena polimérica principal y los enlaces carbono-metilo ($\nu\text{C-CH}_3$), así como a las vibraciones de flexiones asimétricas en el plano (balanceo o *rocking*) de los grupos metileno y metilo (ρCH_2) y (ρCH_3) [14]. De esta manera, se pudo observar que a medida que avanzaba el envejecimiento térmico de la mezcla con aditivo oxo el IC se incrementaba gradualmente. Las muestras de PP puro no presentaron ninguna variación en el espectro infrarrojo durante los tiempos máximos de exposición evaluados para cada tipo de polipropileno.

Igualmente, los resultados correspondientes a la caracterización mediante análisis FTIR de las muestras de PSAI con 3% de aditivo oxo sometidas a envejecimiento térmico se presentan en las Figs. 3 y 4. Como se aprecia, los cambios en la estructura química de las muestras de PSAI con 3% aditivo Oxo sometidas a degradación comienzan a ser visibles transcurridas 36 horas (1,5 días) de exposición y éstos se manifiestan en la evolución de picos de transmitancia en las regiones correspondientes a los grupos hidroxilo ($3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$), carbonilo ($1800\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$) y en la reducción de la banda correspondiente a la deformación fuera del plano del isómero *trans* - 1,4 (965 cm^{-1}) de la fase de polibutadieno, sin que exista modificación de los espectros fuera de los límites de estas regiones. En la Fig. 4 se aprecia la evolución de una banda ancha centrada aproximadamente en 1717 cm^{-1} y un pequeño hombro centrado aproximadamente en 1775 cm^{-1} . La banda centrada en 1717 cm^{-1} se describe como el resultado de la

combinación y acumulación de señales correspondientes a cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres alifáticos y/o aldehídos. Asimismo, el hombro descrito con centro en 1775 cm^{-1} se atribuye a la combinación de señales propias de, perésteres y γ -lactonas. Nuevamente, la banda ancha de transmitancia centrada en 3450 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) producto de la formación de hidroperóxidos, ácidos carboxílicos y alcoholes durante la oxidación del PSAI. Una vez más, no se detectaron cambios mediante el análisis FTIR de las muestras de polímero sin aditivo prodegradante (PSAI 0% oxo) sometidas a envejecimiento térmico durante el tiempo máximo de exposición [15, 16].

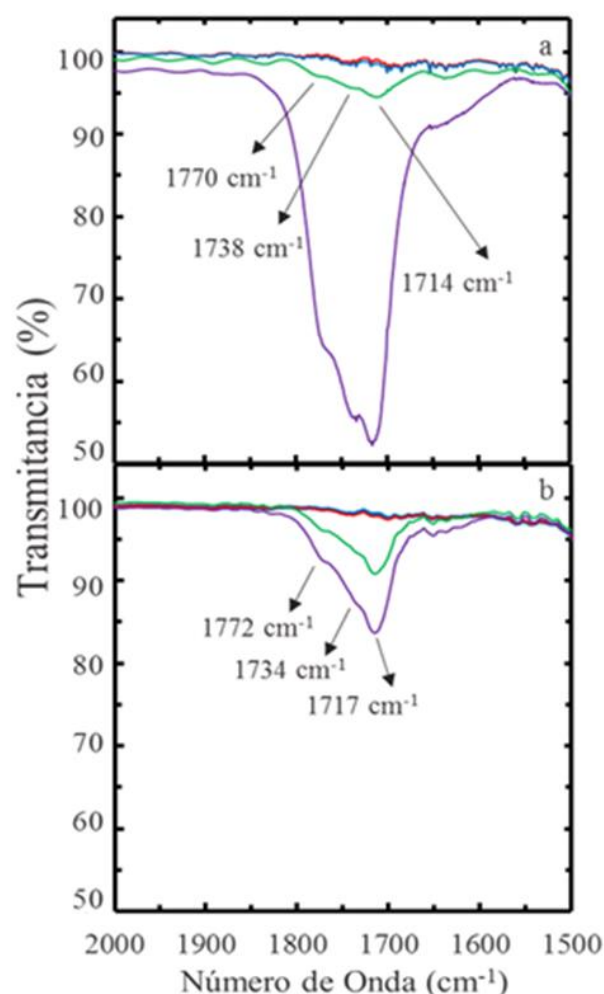


Figura 2. Ampliación de espectros FTIR en la región del grupo carbonilo de las (a) muestras de PP_h/3% oxo y (b) muestras de PP_c/3% oxo degradadas en horno a 60°C .

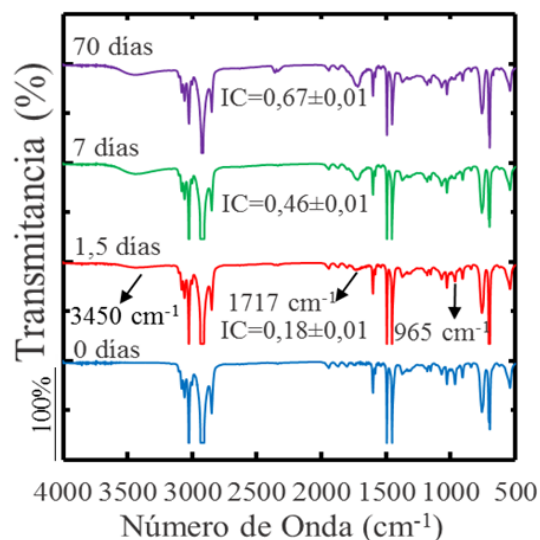


Figura 3. Selección de espectros FTIR de las muestras de PSAI con 3% de aditivo oxo degradadas en horno a 60°C.

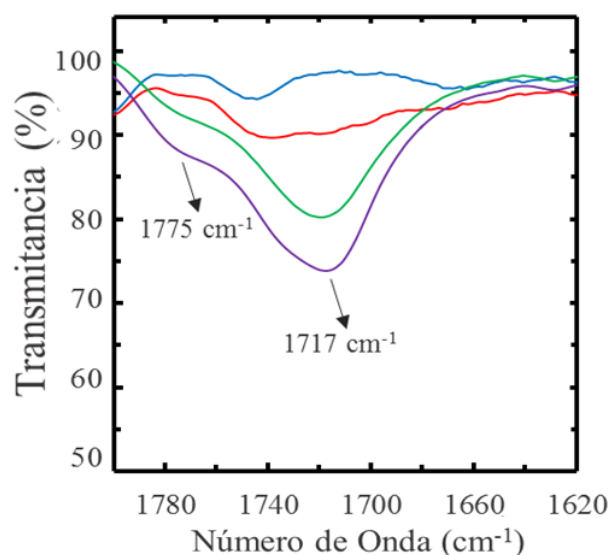


Figura 4. Ampliación de espectros FTIR en la región del grupo carbonilo de las muestras de PSAI/3% oxo degradadas en horno a 60°C.

El aditivo prodegradante es capaz de acelerar la degradación del material plástico por aportar un ion metálico que exhibe más de un estado de oxidación. La principal función de un aditivo oxo es promover la degradación de la cadena polimérica a través de su participación en reacciones de óxido-reducción que conllevan a la generación de radicales libres. Estos reaccionarán con las especies reactivas presentes en el sistema entre ellos insaturaciones, hidroperóxidos y grupos lábiles presentes en el sistema, de esta manera se promueven escisiones de

cadena e incorporación de grupos polares y ocurre por tanto una disminución del peso molecular y un incremento de la polaridad y la reactividad del polímero [1, 17].

3.2 Caracterización Mediante Ensayos de DSC no-isotérmicos

En las Figs. 5(a) y 5(b) se presentan los barridos de enfriamiento y segundo calentamiento de las muestras de PP_h con 0% y 3% de aditivo oxo antes y después de la exposición térmica en horno por 82 días. Igualmente, en las Fig. 5(c) y 5(d) se presentan los barridos no-isotérmicos de DSC correspondientes a las muestras de PP_c con 0% y 3% de aditivo oxo sin degradar y luego de 95 días de envejecimiento térmico a 60°C.

En primer lugar, en las Figs. 5(a) y 5(c) se aprecia el desplazamiento significativo a bajas temperaturas de las exotermas de cristalización de las muestras de polipropileno (homopolímero y copolímero) con 3% de aditivo prodegradante para los tiempos máximos de exposición aquí presentados. Este comportamiento podría indicar que las reacciones de descomposición oxidativa que toman lugar durante el envejecimiento térmico de las muestras poliméricas con prodegradantes promueven el acortamiento de la longitud de las secuencias isotácticas cristalizables y, por consiguiente, una disminución de la temperatura de cristalización. En cambio, las muestras de polipropileno sin aditivo oxo no presentaron cambios apreciables (PP_h con 0% oxo) o significativos (PP_c con 0% oxo) durante la exposición a la condición termo-oxidativa en estudio.

De igual manera, en las Figs. 5(b) y 5(d) se observa el desplazamiento de las endotermas de fusión a menores temperaturas para los tiempos finales de 82 y 95 días, respectivamente, así como la obtención de endotermas de fusión bimodales. Estos cambios en la forma de las endotermas de fusión de las muestras de polipropileno con 3% oxo se deben a las reacciones de escisión de cadena y a la incorporación e incremento en la concentración de grupos polares (aparición de grupos carbonilo e hidróxilo) producto de la oxidación. Estos dos eventos tienen como consecuencia una reducción de la longitud de las secuencias cristalizables (que a su vez promueve una reducción en los espesores lamelares que se pueden alcanzar), por tanto las señales de fusión se encuentran ubicadas a menores

valores de temperatura. Los barridos de calentamiento reflejan el proceso de fusión de todas las estructuras cristalinas que coexisten en la matriz polimérica (estructuras originales así como las formadas por secuencias cristalizables más cortas). De nuevo, las muestras de PP sin aditivo oxo no presentaron variaciones en las curvas de fusión durante los tiempos evaluados del envejecimiento térmico a 60°C.

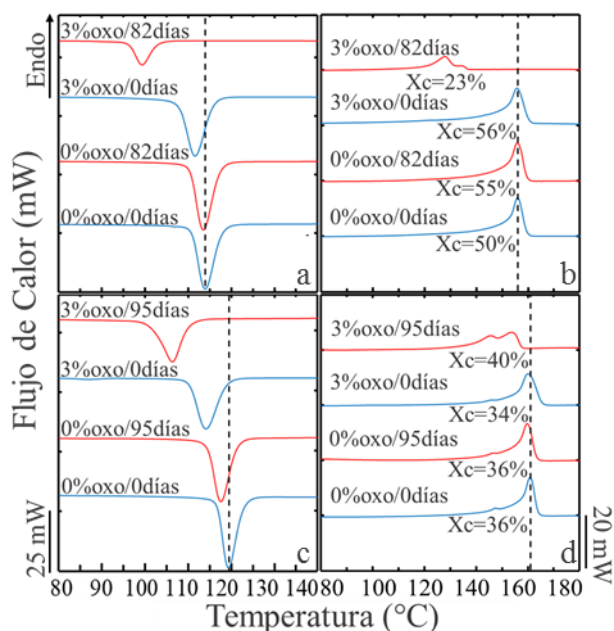


Figura 5. Barridos dinámicos mediante DSC de las muestras poliméricas con aditivos pro-oxidantes sometidas a envejecimiento térmico a 60°C: (a) PP_h enfriamiento; (b) PP_h segundo calentamiento; (c) PP_c enfriamiento; (d) PP_c segundo calentamiento.

Las muestras de PP_h con 3% de aditivo oxo presentaron reducciones máximas de 12°C y 23°C de las temperaturas de cristalización y fusión, respectivamente, luego de 82 días de degradación en comparación con las temperaturas iniciales correspondientes. Por su parte, las muestras de PP_c con 3% oxo exhibieron variaciones máximas de 9°C y 15°C de las temperaturas de cristalización y fusión, luego de 95 días de degradación.

Se estimó el porcentaje de cristalinidad (X_c) de las muestras poliméricas en estudio a partir de las curvas de segundo calentamiento mediante la expresión:

$$X_c[\%] = \frac{\Delta H_{f(\text{medida})}}{\Delta H_{f(100\% \text{ cristalina})}} \times 100\% \quad (1)$$

en donde ΔH_f (*medida*) se refiere al calor de fusión cristalina de las muestras de polipropileno analizadas ΔH_f (100% *cristalina*) es el calor de fusión cristalina asociada a una muestra de polipropileno 100% cristalina, reportado en la literatura como 209 J/g [18].

En las Figs. 5(b) y 5(d) se presentan los porcentajes de cristalinidad iniciales y finales de las muestras de PP_h y PP_c con 0% y 3% de aditivo oxo, respectivamente. Al evaluar la cristalinidad a tiempos muy bajos de termo-degradación de las muestras de PP_h con aditivo oxo no se observó una tendencia clara y todos los valores encontrados se hallaban dentro del rango de error de la técnica. A partir de 82 días dentro del horno de convección, la mezcla de PP_h 3% oxo experimentó una disminución considerable de la cristalinidad alcanzando un valor de 22%. En la Fig. 1 se observan evidencias significativas de oxidación de las muestras de PP_h con 3% oxo a los 82 días de exposición, en consecuencia, la reducción del porcentaje de cristalinidad de esta muestra está relacionado principalmente con este fenómeno. A diferencia de las muestras de polipropileno homopolímero, en las muestras de PP_c 3% oxo se pudo observar un leve incremento en los valores de cristalinidad a los 87 días de exposición (X_c : 45%), y un leve descenso posterior (X_c : 40% a los 95 días); estos cambios se reflejan en la Fig. 5(b). Rabello y White [19] han establecido que los procesos iniciales de escisión de cadena traen como consecuencia el incremento de la movilidad de segmentos moleculares y por consiguiente de la capacidad de reorganización de las cadenas poliméricas favoreciendo los procesos de cristalización y por tanto, el aumento del porcentaje de cristalinidad. Las reacciones posteriores de oxidación de las cadenas poliméricas promueven el incremento en la concentración de impurezas y defectos químicos tales como grupos oxigenados, especies químicas con dobles enlaces, entre otros, que causan la reducción en la regularidad molecular del polipropileno y, en consecuencia, limitan los procesos de cristalización lo que se traduce en la disminución del porcentaje de cristalinidad de las muestras.

En la Fig. 6 se presentan los barridos no isotérmicos de primer y segundo calentamiento de las formulaciones de PSAI con aditivo oxo sometidas a envejecimiento térmico en horno a 60°C por un

máximo de 70 días.

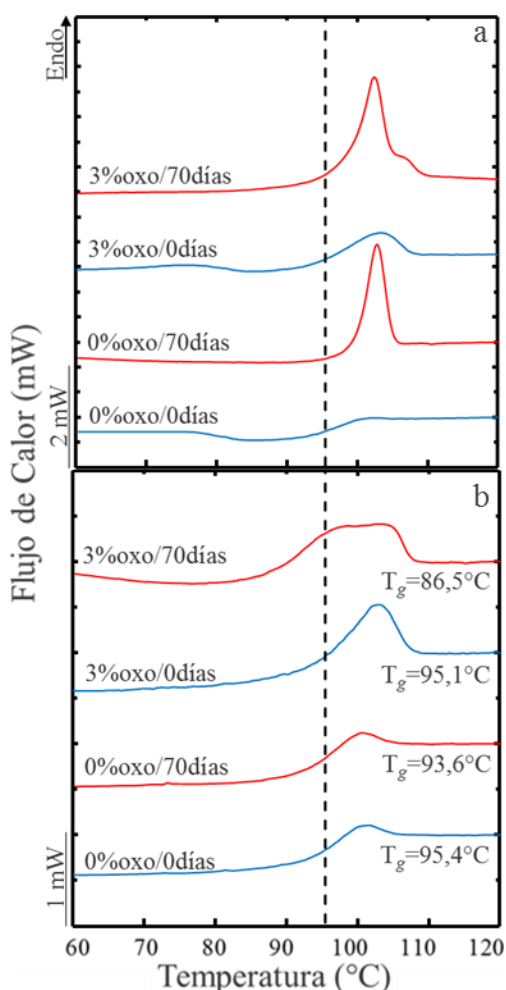


Figura 6. Barridos dinámicos de (a) primer calentamiento y (b) segundo calentamiento de las muestras de PSAl con aditivo oxo sometidas a envejecimiento térmico a 60°C.

Los barridos de primer calentamiento de las muestras de PSAl con 0% y 3% oxo [ver Fig. 6(a)] muestran la evolución de una señal endotérmica de relajación entálpica como resultado de la exposición de éstas a la condición termo-oxidativa en horno a 60°C. El estado vítreo del material se ve afectado cuando se expone a temperaturas inferiores pero cercanas a la temperatura de transición vítrea (T_g). Un recocido por debajo de la T_g produce un proceso de envejecimiento físico asociado a la densificación molecular que ocurre mientras las cadenas intentan aproximarse al equilibrio [20]. Por ello se aprecia en el barrido térmico una señal endotérmica, ver la Fig. 6(a), a 70 días de exposición de las muestras de

PSAl/oxo que está asociada a la recuperación de la entalpía perdida durante el envejecimiento por debajo de T_g .

De manera similar, en la Fig. 6(b) se presentan los barridos de segundo calentamiento de las muestras de PSAl con 0% y 3% de aditivo prodegradante. En primer lugar, no se observaron cambios en la transición vítrea de las muestras de PSAl (sólo se presenta la transición vítrea de la fase de poliestireno del PSAl) sin aditivo oxo sometidas a envejecimiento térmico. Este comportamiento es cónsono con los resultados obtenidos a partir del estudio de FTIR en donde no se registraron modificaciones estructurales en las muestras de PSAl 0% oxo. En cambio, las muestras de PSAl con 3% oxo exhibieron una clara disminución de la T_g como resultado de las reacciones de degradación termo-oxidativa que toman lugar a partir de la exposición de éstas en horno a 60°C. Varios autores [21, 22] han establecido la dependencia de la T_g del PS con el peso molecular y, con base en sus planteamientos se puede establecer que la reducción de la temperatura de transición vítrea durante la degradación del PSAl con 3% oxo a 60°C se relaciona principalmente con la disminución del peso molecular como resultado de las reacciones de escisión de cadena que toman lugar en la matriz polimérica del PSAl. En todos los casos, sólo se reporta la variación de la T_g de la fase de poliestireno (PS) del PSAl. La evolución de la fase cauchosa no fue explorada por esta técnica.

Por último, se evaluó el tiempo de inducción del proceso oxo-degradativo de las diferentes formulaciones de polipropileno y poliestireno de alto impacto con aditivo oxo mediante los estudios no-isotérmicos de DSC. El tiempo de inducción se determinó a partir del instante en el que se registró una reducción mayor o igual a dos grados Celsius ($\Delta T \geq 2^\circ\text{C}$) en la temperatura pico de fusión (T_{pm}) y temperatura pico de cristalización (T_{pc}) de las muestras de polipropileno homopolímero y copolímero y, en la temperatura de transición vítrea (T_g) del PSAl. Las muestras de PP_h con 3% de aditivo oxo presentaron tiempos de inducción de 9 y 7 días con base en el comportamiento de las temperaturas de cristalización y fusión, respectivamente, mientras que las muestras de PP_c con 3% oxo exhibieron cambios significativos a partir de los 66 y 52 días de exposición en horno según se determinó a partir de los barridos de

enfriamiento y segundo calentamiento. Por su parte, se comprobó que las muestras de PSAI con 3% de aditivo oxo presentaron reducciones significativas en la T_g a partir de la primera hora (1 hora) de exposición.

Estos resultados indican que los ensayos no-isotérmicos de DSC ofrecen un mayor nivel de sensibilidad para monitorear los cambios de las resinas poliméricas con aditivo oxo sometidas a degradación termo-oxidativa, en comparación con los análisis de FTIR y sugieren que las reacciones de escisión de cadena en las cuales no hay un cambio significativo del tipo de grupos químicos promueven cambios detectables en el comportamiento físico de estos materiales.

3.3 Ensayos Tracción en Dirección MD

Con la finalidad de monitorear los cambios en el desempeño mecánico de las diferentes formulaciones de polipropilenos y poliestireno de alto impacto con aditivo oxo, se llevó a cabo el estudio de las propiedades tracción de las muestras en dirección MD, en función del tiempo de exposición en horno a 60°C. En específico, el monitoreo estuvo enfocado en el comportamiento de la deformación a la ruptura de las muestras poliméricas con prodegradantes en estudio.

En la Figs. 7 y 8 se presentan los valores de la deformación a la ruptura retenida en términos porcentuales en función del tiempo de envejecimiento ($\epsilon_{r,b}$) de las muestras de PP_h y PP_c con 3% oxo en función del tiempo de envejecimiento térmico a 60°C. Las muestras de PP_h/3% (Fig. 7) oxo exhibieron un decaimiento progresivo de $\epsilon_{r,b}$ con el incremento del tiempo de envejecimiento. Además, se determinó que el tiempo de inducción luego de una reducción del 50% en el valor inicial de $\epsilon_{r,b}$ se ubicaba entre $2 < t_{id} < 4$ días de exposición. En cambio, las muestras de PP_c/3% (Fig. 8) presentaron una transición abrupta desde un estado de comportamiento dúctil caracterizado por un mecanismo de deformación de fluencia por corte localizada a un comportamiento frágil con la pérdida total de la componente plástica de la deformación del material y el tiempo de inducción del proceso se ubica entre $80 < t_{id} < 87$ días de envejecimiento. Para tiempos de envejecimiento inferiores a 80 días, sólo se registró un decaimiento moderado del nivel de deformación de las muestras de PP_c con 3% de aditivo prodegradante con una

reducción aproximada del 20% (se conserva el $\epsilon_{r,b}$ en 80%); es decir que las muestras continúan exhibiendo un comportamiento dúctil hasta alrededor de 80 días de envejecimiento. Por su parte, las muestras de PP con 0% oxo no mostraron cambios en los porcentajes de deformación a la ruptura con respecto a los valores a tiempo cero; en otras palabras las muestras sin aditivo exhibieron un comportamiento dúctil en la escala de tiempos ensayada.

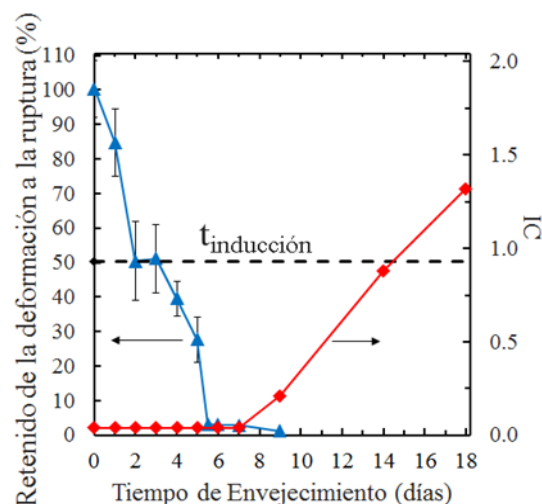


Figura 7. Deformación retenida porcentual a la ruptura e índice de carbonilo a todos los tiempos de envejecimiento térmico estudiados de las muestras de PP_h con 3% de aditivo oxo.

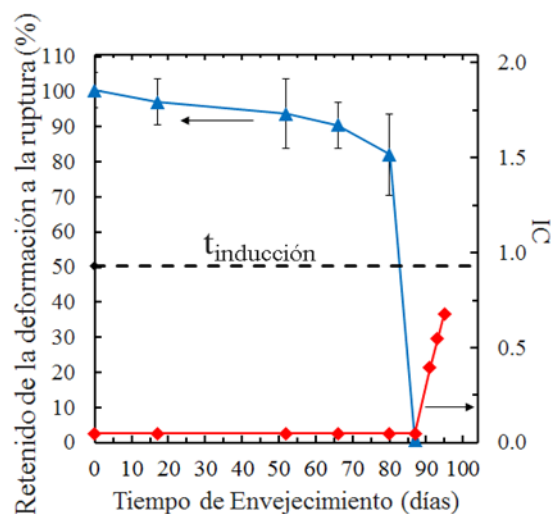


Figura 8. Deformación retenida porcentual a la ruptura e índice de carbonilo a todos los tiempos de envejecimiento térmico estudiados de las muestras de PP_c con 3% de aditivo oxo.

El comportamiento obtenido en el parámetro mecánico a lo largo del tiempo de envejecimiento demuestra que la presencia del aditivo oxo de manera conjunta con el paquete de aditivación de las muestras de PP juega un papel importante en el proceso degradativo del polímero pues reduce el tiempo que tarda el material en auto-oxidarse. En los polímeros semicristalinos, como es el caso del polipropileno, la zona interlamelar está constituida por cadenas no cristalizadas y por cadenas conectoras que actúan como puentes entre cristales vecinos. Estas conexiones interlamelares son cruciales en las propiedades mecánicas ya que permiten transmitir esfuerzos entre los cristales permitiendo activar el mecanismo deformación plástica del material [23]. Por tanto, las cadenas conectoras influyen en una gran variedad de propiedades mecánicas tales como ductilidad, tenacidad y esfuerzo. A medida que ocurren las reacciones de escisión de cadena disminuye la densidad de cadenas conectoras y con ello se crean microvacíos locales que conducen a la fragilidad prematura del material [23, 24].

También se caracterizó el comportamiento mecánico de las muestras de PSAI con aditivo oxo en función del tiempo de envejecimiento térmico. A diferencia, del polipropileno, el comportamiento dúctil del PSAI se debe a un mecanismo de deformación por múltiples crazes y, como resultado, las muestras de PSAI con 3% de aditivo oxo exhiben valores de deformación a la ruptura (ϵ_b) cercanas al 60% en contraste con niveles de deformación cercanos al 600% exhibidos por las muestras de PP con 3% oxo antes de la exposición en horno.

En la Fig. 9 se presentan los valores de $\epsilon_{r,b}$ de las muestras de PSAI con 3% oxo en función del tiempo de envejecimiento térmico a 60°C. En ésta se observa la pérdida progresiva de la deformabilidad del material polimérico hasta que finalmente se observa la completa fragilización del polímero a partir de las 90 horas. Al igual que para las muestras de PP, se pudo determinar el tiempo de inducción con base en el desempeño mecánico de las muestras de PSAI y éste se ubica alrededor de las 4,5 horas de exposición en horno a la temperatura correspondiente.

Asimismo, en las Figs. 7, 8 y 9 se observa que el tiempo de inducción del proceso termo-oxidativo determinado a partir del estudio del desempeño mecánico de todas las muestras poliméricas es

inferior al determinado a partir de los ensayos de FTIR. Estos resultados indican que la fragilidad de los materiales en estudio ocurre en etapas tempranas del proceso oxidativo en donde no se detecta la presencia de productos de oxidación, bien sea porque las reacciones de oxidación de las cadenas poliméricas no han tenido lugar o porque la concentración de especies oxigenadas es muy baja como para ser detectadas a partir del estudio de espectroscopía infrarroja.

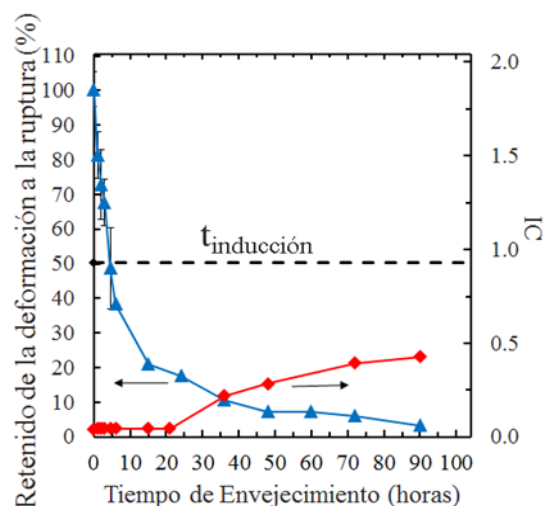


Figura 9. Deformación retenida porcentual a la ruptura e índice de carbonilo del PSAI con 3% de aditivo oxo para todos los tiempos de envejecimiento térmico estudiados.

Además, el tiempo de inducción luego de la pérdida del 50% del retenido porcentual de la deformación a la ruptura de las muestras de PP_h con 3% de aditivo prodegradante fue menor al t_{id} determinado por DSC. No así, para las muestras de PP_c y PSAI con 3% de aditivo oxo, en donde se observó que el t_{id} determinado por DSC con base en la variación de los procesos de fusión y transición vítrea, respectivamente, es inferior al determinado a partir de los ensayos tracción, esta información se resume en la Tabla 1. No obstante, el comportamiento observado en todos los casos sugiere un nivel leve de ocurrencia de reacciones de escisión de cadena las cuales tienen la capacidad de promover cambios importantes en la distribución de pesos moleculares y por lo tanto modifican los mecanismos de deformación plástica de los materiales estudiados en este trabajo.

Tabla 1. Comparación de los tiempos de inducción de las muestras poliméricas con aditivo pro-oxidantes sometidas a envejecimiento en horno a 60°C determinados por diferentes técnicas.

Material	Tiempo de Inducción t_{id} (días)			
	FTIR	DSC		Ensayos de Tracción Uniaxial
		Enfriamiento	Fusión	
PP _h 3% oxo	9	9	7	$2 < t_{id} < 4$
PP _c 3% oxo	91	66	52	$80 < t_{id} < 87$
PSAI 3% oxo	1,5	1 hora ^a		~4,5 horas

a. El tiempo de inducción se determina con base en la variación de la T_g

4. CONCLUSIONES

El estudio realizado en muestras poliméricas (P_h, PP_c y PSAI) con y sin aditivo prodegradante presenta una aproximación del papel desempeñado por la incorporación de estos aditivos en materiales ampliamente utilizados en el sector de manufactura con múltiples propósitos. El aditivo oxo favorece la producción de radicales libres en reacciones de óxido-reducción del componente metálico acelerando el proceso auto-oxidativo del polímero. Las reacciones vía radicales libres que ocurren en el polímero generan cambios químicos (formación de grupos carbonilo e hidroxilo) y estructurales (escisiones de cadena y disminución del peso molecular); éstos a su vez se reflejan en variaciones en el porcentaje de cristalinidad y 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. De manera específica se establecieron las siguientes conclusiones:

- Durante el proceso degradativo de un PP (homopolímero y copolímero) y el PSAI se generan numerosos compuestos orgánicos que contienen el grupo carbonilo, tales como cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos, entre otros; los cuales pueden ser evaluados mediante FTIR al medir el IC. Estos compuestos se pueden encontrar en la región del espectro infrarrojo que va de 1800-1700 cm⁻¹. Igualmente aparece una señal en la región de 3600-3100 cm⁻¹ debido a la formación de grupos hidroxilos.
- Al estudiar el PP (homopolímero y copolímero) mediante la técnica de DSC se pudo determinar que al transcurrir la degradación del polímero semicristalino se generan variaciones significativas en la temperatura de fusión y de cristalización. La formación de segmentos de bajo peso molecular así como de compuestos orgánicos con el grupo carbonilo e hidroxilo

representan irregularidades que entorpecen el proceso de cristalización y que conllevan a materiales menos cristalinos y la formación de cristales de menor espesor lamelar. El PSAI presentó una reducción de la temperatura de transición vítrea de la matriz constituida por el PS como producto de las reacciones de escisión de cadena.

- A medida que avanza el tiempo de envejecimiento térmico la deformación a la ruptura decae abruptamente en los tres materiales estudiados como consecuencia de las escisiones de cadena que permiten reducir la densidad de cadenas conectoras y/o enredos moleculares.
- Los ensayos de DSC, en conjunto con los ensayos de tracción uniaxial presentaron un buen nivel de sensibilidad para evaluar los cambios químicos durante la primera etapa de la oxidación de los polímeros, a diferencia de los ensayos de FTIR los cuales sólo permitieron efectuar el monitoreo del grado de descomposición térmica en las resinas poliméricas una vez que la concentración de grupos oxigenados producto de las reacciones de oxidación eran significativas.

5. 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(8): 1015–1049.
- [2]. North E, Halden R. "Plastics and environmental health: the road ahead". Reviews on Environmental Health. 2014; 28 (1): 1-8.
- [3]. Manufacturers. Plastic Europe. 2015. [On-Line]; [citado 23-feb-2017]. Disponible en: http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf.

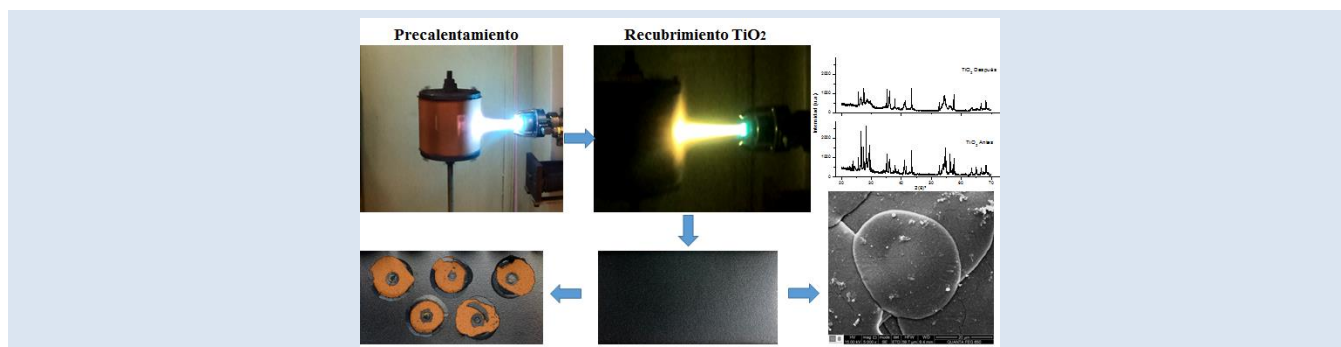
- [4]. Moore CJ. "Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat". *Environmental Research*. 2008; 108(2): 131-139.
- [5]. Jakubowicz I, Yarahmadi N, Arthurson V. "Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities". *Polymer Degradation and Stability*. 2011; 96(5): 919-928.
- [6]. 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(4): 875-884.
- [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(2): 490-501.
- [8]. Benítez A, Sánchez JJ, Arnal ML, Müller A. "Monitoring abiotic degradation of branched polyethylenes formulated with pro-oxidants through different mechanical tests". *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98(9): 1705-1716.
- [9]. Contat - Rodrigo L. "Thermal characterization of the oxo - degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive". *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98(11): 2117-2124.
- [10]. Ojeda T, Dalmolin E, Forte M, Jacques R, Bento F, Camargo F. "Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes". *Polymer Degradation and Stability*. 2009; 94(6): 965-970.
- [11]. Norma ASTM D5510-94: "Standard practice for heat aging of oxidatively degradable plastics" ed. 2001.
- [12]. Norma ASTM D638-08: "Standard test method for tensile properties of plastics" ed. 2008.
- [13]. Rajakumar K, Sarasvathy V, Thamarai Chelvan A, Vijayakumar C. "Effect of iron carboxylates on the photodegradability of polypropylene. II. Artificial weathering studies". *Journal of Applied Polymer Science*. 2011; 123(5): 2968-2976.
- [14]. Andreassen E. "Infrared and raman spectroscopy of polypropylene". En: *Polypropylene: An A-Z Reference*, 1ra Ed. Dordrecht: J. Karger-Kocsis. 2011, p. 320-328.
- [15]. Scheirs J, Priddy DB. "Modern styrenic polymers: polystyrenes and styrenic copolymers". (Inglaterra): John Wiley & Sons Ltd, 2003.
- [16]. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. *Spectrometric identification of organic compounds*. (Estados Unidos de América): John Wiley & Sons, INC, 2005.
- [17]. Herman FM. *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3ra Ed., Vol. VI. (Estados Unidos de América): John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [18]. Wunderlich B. *Thermal analysis of polymeric materials*. (Países Bajos): Springer-Verlag, 2005.
- [19]. Rabello M, White J. "Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene-I. Chemo-crystallization". *Polymer*. 1997; 38(26): 6379-6387.
- [20]. Matsuoka S. *Relaxation phenomena in polymers*. Munich (Alemania): Hanser Publishers, 1992.
- [21]. Rudin AB. "Effects of molecular weight and chain ends on glass transition of polystyrene". *Polymer*. 1975; 16(4): 291-297.
- [22]. Claudy P, Létoffé J, Camberlain Y, Pascault J. "Glass transition of polystyrene versus molecular weight". *Polymer Bulletin*. 1983; 9(4): 208-215.
- [23]. Fayolle B, Audouin L, Verdu J. "Oxidation induced embrittlement in polypropylene - a tensile testing study". *Polymer Degradations and Stability*. 2000; 70(3): 333-340.
- [24]. Oswald H, Turi E. "The deterioration of polypropylene by oxidative degradation". *Polymer Engineering & Science*. 1965; 5(3): 152-158. Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E.M.; 1984. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106(20), 6092.

RECUBRIMIENTOS DE TiO₂ SOBRE SUSTRATOS DE ARCILLA ROJA USANDO PROYECCION TÉRMICA OXIACETILENICA

Gabriel Peña-Rodríguez^{1,*}, H. Jaime Dulce-Moreno², Fabio Vargas-Galvis³

1: Doctor en Ingeniería de Materiales. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Física. Grupo GIFIMAC y GITEC. Universidad Francisco de Paula Santander. Cúcuta-Colombia gabrielpr@ufps.edu.co. 2: Doctor en Ciencias Física. Facultad de Ciencias Básicas. Departamento de Física. Grupo GIFIMAC, y GITEC, Universidad Francisco de Paula Santander. Cúcuta-Colombia hectorjaimeidm@ufps.edu.co. 3: Doctor en Ciencias y en Ingeniería. Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME), Universidad de Antioquia- Medellín- Colombia. fabio.vargas@udea.edu.co

*email: gabrielpr@ufps.edu.co.



RESUMEN

Se reporta la estructura, resistencia mecánica a la flexión, resistencia por abrasión profunda, rugosidad Ra y adherencia de recubrimientos de TiO₂ (Sulzer Metco 102) sobre sustratos cerámicos de arcilla roja, mediante la técnica de proyección térmica oxiacetilénica. Los sustratos fueron elaborados con polvos de arcilla roja atomizada, usando proceso de prensado uniaxial a 26,2 bares y sinterizados a 1100 °C. Se crecieron recubrimientos de TiO₂, con 5, 9 y 14 pases o ciclos de la llama oxiacetilénica sobre el sustrato. La estructura fue estudiada usando Difracción de Rayos X (DRX, Bruker D8 Advance) y microscopia electrónica de barrido (MEB, FEI Quanta FG 650); la resistencia mecánica a la flexión y el desgaste por abrasión profunda fueron determinados usando las norma ISO 10545-4 e ISO10545-6 respectivamente; la adherencia fue medida usando el equipo Elcometer Tipo III según norma ASTM D-4541-02 y la rugosidad media (Ra) se halló según la norma ASTM D7127-13, mediante el rugosímetro Mitutoyo SJ201. Los resultados reportan que la fase mayoritaria formada del TiO₂ fue Rutilo, con una morfología superficial heterogénea de splats fundidos, con una Ra de $4,7 \pm 1,1 \mu\text{m}$ para el sustrato, la cual aumentó hasta un 22,6 % para la muestra recubierta de mayor espesor. Los ensayos de adherencia permiten inferir que la adhesión del recubrimiento es mayor que los valores reportados, ya que fallaron predominantemente por el sustrato y no por el recubrimiento.

Palabras Clave: Recubrimientos de TiO₂, proyección térmica, resistencia mecánica a la flexión, desgaste por abrasión profunda, adherencia, rugosidad.

TiO₂ COATINGS ON RED CLAY SUBSTRATES BY THERMAL SPRAYING

ABSTRACT

The structure, mechanical and tribological performance of TiO₂ (Sulzer Metco 102) on red clay substrates by oxy-fuel thermal spraying process was evaluated. The ceramic substrates were manufactured by uniaxial pressing at 26.2 bar, and sintered at 1100 °C. TiO₂ coatings were grown with 5, 9 and 14 passes or cycles of the oxyacetylene flame on the substrate. The structure was studied using X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance) and scanning electron microscopy (SEM, FEI Quanta 650 FG); the mechanical resistance to bending and wear by abrasion deep, were studied using ISO standards 10545-4 and ISO10545-6 respectively; adhesion was measured using Elcometer equipment Type III according to ASTM D-4541-02 and the average roughness (Ra) was found according to ASTM standard D7127-13, using the profilometer Mitutoyo SJ 201. The results indicate that the TiO₂ rutile phase was formed with a heterogeneous surface morphology of molten splats, with Ra of 4.7 ± 1.1 microns for the substrate, increased to 22.6% for the thicker sample, of the adhesion tests can be inferred that the adhesion of the coating is greater than the values reported, because adhesion failure occurs by the substrate.

Keywords: TiO₂ coatings, thermal spray, mechanical resistance to bending, deep wear abrasion, adhesion, roughness.

1. INTRODUCCIÓN

En la naturaleza el dióxido de titanio (TiO_2) cristaliza en tres formas polimórficas: la fase rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y broquita (brookita, estructura ortorrómbica), las cuales tienen aplicaciones tecnológicas en campos como la fotocatalisis, la foto-electroquímica, celdas de conversión, dispositivos electrónicos, pigmentos, sensores de gas, entre otras [1-3]. Las fases anatasa y broquita son metaestables y se transforman en rutilo irreversiblemente por tratamiento térmico, mientras que la fase rutilo es la única fase estable [4].

Actualmente recubrimientos de TiO_2 (rutilo) realizados por diferentes técnicas son de interés, ya que proporcionan ductilidad, mejorando la tenacidad a la fractura y resistencia al desgaste y a la corrosión [5-6], mientras que los de TiO_2 (anatasa) proporcionan superficies que son usadas en fotocatalisis y foto-electroquímica [7-8]. Por otra parte, óxidos de zirconio, aluminio, cromo, titanio y silicio, son utilizados como recubrimientos para proveer resistencia al de desgaste, a la corrosión y al choque térmico [9-10], así como para la funcionalización de superficies en aplicaciones biotecnológicas y ambientales [11].

La técnica de proyección térmica oxiacetilénica para depositar polvos cerámicos sobre sustratos metálicos ha sido ampliamente utilizada, donde la preparación de la superficie del sustrato es un factor importante para lograr buena adherencia, sin embargo cuando el sustrato es cerámico dicho proceso puede no ser necesario, ya que la rugosidad del sustrato es apta para depositar el recubrimiento, tal y como se reportó en los recubrimientos de alúmina sobre sustratos de arcilla roja [12].

Por lo anterior, se presentan los resultados de la estructura, morfología, comportamiento mecánico a la flexión, rugosidad, desgaste por abrasión profunda y adherencia de recubrimientos de TiO_2 sobre sustratos de arcilla roja, usando proyección térmica oxiacetilénica, con el objeto de mejorar el comportamiento tribológico y las propiedades superficiales del sustrato debidas a las propiedades del TiO_2 .

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los sustratos fueron elaborados por prensado uniaxial usando pasta cerámica atomizada

suministrada por la empresa Cerámica Italia SA (Cúcuta-Colombia), sometidos a una presión constante de 26,2 Bar, obteniéndose probetas prismáticas de 10x5x0,7cm, las cuales fueron sometidas a proceso de secado en estufa de circulación forzada a 110°C por 24 horas, y luego a sinterización en horno eléctrico Gabrielli® con ciclo de cocción a temperatura máxima de 1100 °C, y velocidad de 10°C/min, luego se apagó el horno, y se inició el enfriamiento por 10 horas.

Para los recubrimientos se usó polvo de TiO_2 (Sulzer Metco 102), con tamaño de partícula de $45 \pm 11\mu\text{m}$, y 99% de pureza.

Los recubrimientos fueron realizados usando la técnica de proyección térmica oxiacetilénica en la cámara ARESTE [13], la cual está provista de una antorcha Terodyn 2000™ (Eutectic Castolin, Suiza) y de un sistema vibratorio (Tumac CHTB 10, Italia) para la alimentación del polvo a recubrir, en la cual se controlan los flujos de gases utilizados para la combustión y para el transporte de los polvos de partida (TiO_2), así como la distancia de proyección, la velocidad relativa de la antorcha y del portamuestra, el cual consiste en un hexágono de 6 cm de longitud y 12 cm de distancia entre caras paralelas, que permite recubrir 6 muestras al mismo tiempo (ver fig. 1). Para el proceso de proyección, se realizó tres pases de la antorcha sobre el sustrato de precalentamiento (ver figura 1), y posteriormente se inicia la aplicación del recubrimiento, realizándose tres tipos de recubrimientos (P1, P2 y P3), los cuales se definieron por el número de pases de la llama sobre el sustrato, así: P1= 5 pases; P2= 9 pases y P3 = 14 pases. En la tabla 1, se presentan los parámetros utilizados durante la proyección, los cuales fueron similares a los usados en la proyección de óxidos de aluminio sobre sustratos cerámicos [12]. En ésta se presenta el flujo del polvo de TiO_2 , el cual fue muy similar para los tres tipos de muestras (P1=11,4 g/min, P2=12 g/min, P3=11,4 g/min), también se observa que la velocidad de rotación del portamuestras fue de 116 rpm, mientras que la rapidez vertical de la antorcha fue de 0,72 cm/s, y la distancia promedio de la antorcha al portamuestras fue de 8 cm. Por otra parte se usó una relación volumétrica de acetileno/oxígeno de 0,234, equivalente a una relación combustible:oxígeno de 1:4, lo cual según lo reportado [10-11, 14-15] corresponde a un tipo de llama altamente oxidante, que alcanza las

temperaturas suficientes para la fusión de las partículas de TiO_2 .



Figura 1. Imagen del portamuestra, pirómetro y de la antorcha Terodyn 2000 TM. Fuente: grupo GIPIMME Universidad de Antioquia-Colombia.

La resistencia mecánica a la flexión fue realizada por triplicado según la norma ISO 10545-4, usando el equipo Gabrielli®, modelo Flexi-1000 LX-650, para lo cual se coloca la muestra recubierta entre los dos apoyos separados 9 cm, luego se aplica la carga a razón de 1N/mm^2 por segundo en el centro sobre la superficie recubierta de la muestra, posteriormente usando la separación entre los apoyos, el ancho y espesor de la muestra se registra la resistencia mecánica a la flexión o módulo de rotura (MR) en MPa. Se aplicó la carga sobre la superficie recubierta, con el propósito de estudiar el efecto del recubrimiento en la resistencia mecánica del sustrato.

Medidas de la rugosidad (R_a) superficial tanto de las muestras sin recubrir como de las recubiertas fue hallada de acuerdo a la norma ASTM D7127-13, utilizando un rugosímetro Mitutoyo SJ 201, para lo cual se realizó 10 medidas orientadas al azar y en diferentes direcciones, cada una con un barrido de 12,5 mm. Mientras que el desgaste por abrasión profunda se evaluó por triplicado usando la normas ISO 10545-6, mediante el equipo Gabrielli®-CAP-3, dicho proceso, consiste en hacer huellas a la superficie de la muestra con un disco de acero (diámetro=200 mm, espesor=10 mm, rapidez de rotación=75 rpm), y polvo abrasivo de alúmina grado F80, el cual cae a razón de 1 gramo por vuelta, durante 2 minutos. Posteriormente, se mide la longitud (L) de la huella y se determina el volumen (V) en mm^3 del material desprendido. La

adherencia Pull-Off se determinó usando el equipo Elcometer Tipo III, según lo establecido en la norma ASTM D-4541-02.

Tabla 1. Muestras y Parámetros del proceso de proyección térmica oxiacetilénica.

Muestra	Flujo de polvo
P1 = 5 Pases	11,4 g/min
P2 = 9 Pases	12,0 g/min
P3 = 14 Pases	11,4 g/min
Parámetros del sistema	
Rapidez de rotación porta-muestra	116 rpm
Rapidez vertical de la antorcha.	0,72 cm/s
Distancia de la antorcha al sustrato.	8 cm
Presión del N_2	40 psi
Presión del O_2	50 psi
Presión del acetileno	12 psi
Flujo de N_2	16 L/min
Flujo de O_2	94 L/min
Flujo del acetileno	22 L/min

La estructura cristalina de los polvos de TiO_2 antes y después del recubrimiento, se estudió usando difracción de rayos X (DRX), a través del equipo Bruker modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, voltaje de 40kV; corriente 30 mA; rendija de divergencia de 0,6 mm; rango de medición para 2θ de 20 a 70° ; filtro de níquel; 0,4 segundos de tiempo de muestreo por paso. Para el análisis cuantitativo de fases se utilizó refinamiento por método de Rietveld del perfil observado usando el software RIQAS, para lo cual se agregó a la muestra 20% de del estándar de óxido de aluminio (α -Corundum), mientras que el análisis cualitativo se realizó por comparación del patrón de difracción con lo reportado en la base de datos PDF-2 del International Center for Diffraction Data (ICDD).

El análisis a la morfología tanto superficial como a la sección transversal de los recubrimientos, fue realizado usando el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), FEI Quanta FG650, complementado con el software ImageTool versión 3.0 para lo cual las muestras fueron preparadas de acuerdo con la norma ASTM E1920-03(2014).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2, se presentan imágenes de las tabletas cerámicas antes y después de ser recubiertas (ver figura 2 a), así como la micrografía a 100X usando MEB de la superficie del sustrato (Ver figura 2 b), en ésta se aprecia una topografía superficial irregular, con porosidades intergranulares y microgrietas, así como partículas de la pasta cerámica deformadas por el proceso de prensado, que aportan la rugosidad ($Ra = 4,7 \pm 1,1 \mu m$) suficiente para realizar los recubrimientos sin necesidad de preparar la superficie (granallado, sand blasting) ni aplicar ninguna capa de anclaje (bond coat), ya que tanto el sustrato como el recubrimiento son de naturaleza cerámica, donde el precalentamiento del sustrato permitirá que los esfuerzos térmicos residuales disminuyan, favoreciendo la adhesión y cohesión del recubrimiento al sustrato [12, 16].

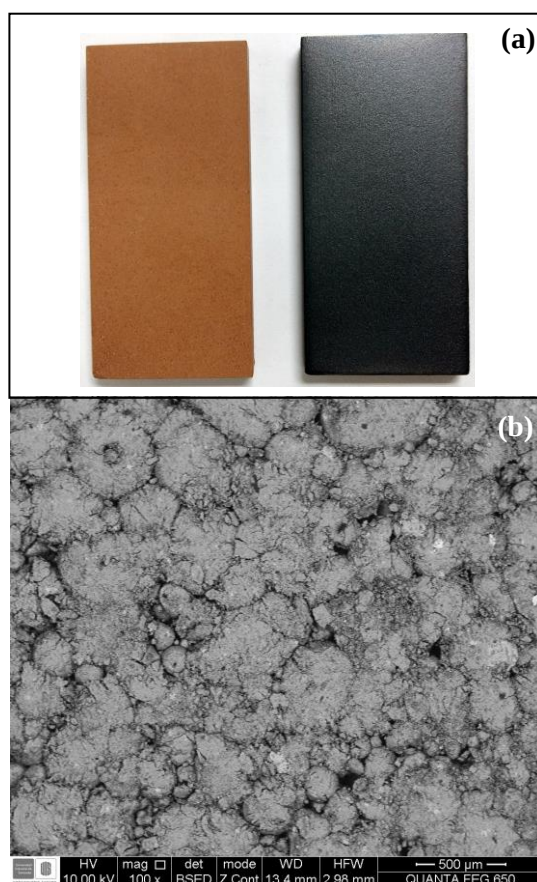


Figura 2. (a) Sustrato de pasta cerámica atomizada a base de arcilla roja sin y con recubrimiento de TiO_2 (b) Micrografía a 100X usando MEB de la superficie del sustrato. Fuente: Laboratorio de microscopía Universidad Industrial de Santander-Colombia.

La morfología superficial de los recubrimientos se presenta en la figura 3, en ésta se aprecian imágenes de electrones secundarios a 500X y 5000X usando MEB, para la muestra P2=9 pases, donde se aprecian partículas fundidas (splats) de TiO_2 , que al compararse con lo reportado por M. Araque-Pabón et. al.[12] para los recubrimientos por la misma técnica de polvos de alúmina (Al_2O_3) sobre estos mismos sustratos (ver figura 3c)), se observa que la topografía de los recubrimientos de TiO_2 es más uniforme que la de alúmina, ya que los splats de TiO_2 funden mejor que los de Al_2O_3 , lo cual se justifica en sus temperaturas de fusión siendo menores las de TiO_2 ($\sim 1860^\circ C$) que las de Al_2O_3 ($\sim 2040^\circ C$) [17, 18, 19], permitiendo una mejor cohesión entre las partículas fundidas de TiO_2 durante la conformación del recubrimiento, así mismo, trayendo como consecuencia una disminución de la rugosidad (Ra) (ver tabla 3), que al compararse con la Ra reportada para los recubrimientos de alúmina (7,8 y 9,3 μm) [12], se aprecia que son aproximadamente un 35% menores, confirmando lo observado en las micrografías de MEB (ver figura 3(a) y 3(c)).

El estudio usando MEB a las secciones transversales de las muestras recubiertas (P1= 5 pases, P2=9 pases y P3= 14 pases) se presenta en la figura 4. En ésta se aprecia que al incrementarse el número de pases o ciclos de la llama oxiacetilénica sobre el sustrato se incrementa el espesor, encontrándose promedios para P1= $106,8 \pm 3,3 \mu m$; P2= $136,2 \pm 3,7 \mu m$ y P3= $274,1 \pm 6,2 \mu m$, así mismo no se evidencia un incremento proporcional del espesor al aumentar el número de ciclos de la proyección, resultado que es similar a lo reportado en la referencia [12], por otra parte se observa que no existe desprendimiento para ninguno de los tres recubrimientos (P1, P2 y P3), caso contrario sucedió con lo reportado [12] para los recubrimientos de Al_2O_3 donde la muestra con 14 pases presentó desprendimiento parcial. De lo anterior se concluye que los recubrimientos de TiO_2 son más homogéneos, pues las partículas de TiO_2 funden mejor que las de Al_2O_3 [17], lo cual puede explicarse a la luz del mecanismo de adhesión o anclaje mecánico, donde las partículas de TiO_2 fundidas (splats) impactan en estado plástico sobre la superficie adhiriéndose debido a la topografía (porosidad y rugosidad) del sustrato, luego a medida que se incrementa el número de pases, el espesor del recubrimiento crece y con él una mayor cantidad de

calor se acumula en su superficie, generando un aumento en el gradiente de temperatura entre las primeras y las últimas capas, produciendo un aumento en los esfuerzos residuales y en la temperatura superficial del recubrimiento [20], formando una estructura en forma de discos fundidos (ver figura 3b), y salpicaduras que

aumentan la rugosidad (ver tabla 2), y que forman una topografía típica de los recubrimientos por proyección térmica [12].

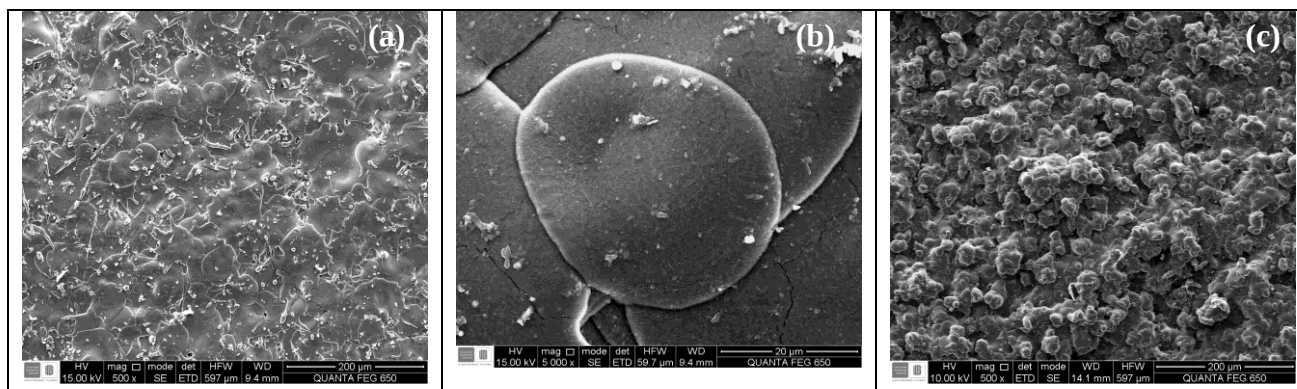


Figura 3. (a) Micrografía superficial a 500X usando MEB para la muestra P2, (b) micrografía superficial a 5000X usando MEB para la muestra P2 y (c) Micrografía superficial a 500X usando MEB para recubrimientos de Al_2O_3 sobre estos mismos sustratos [12]. Fuente: Laboratorio de microscopía Universidad Industrial de Santander - Colombia.

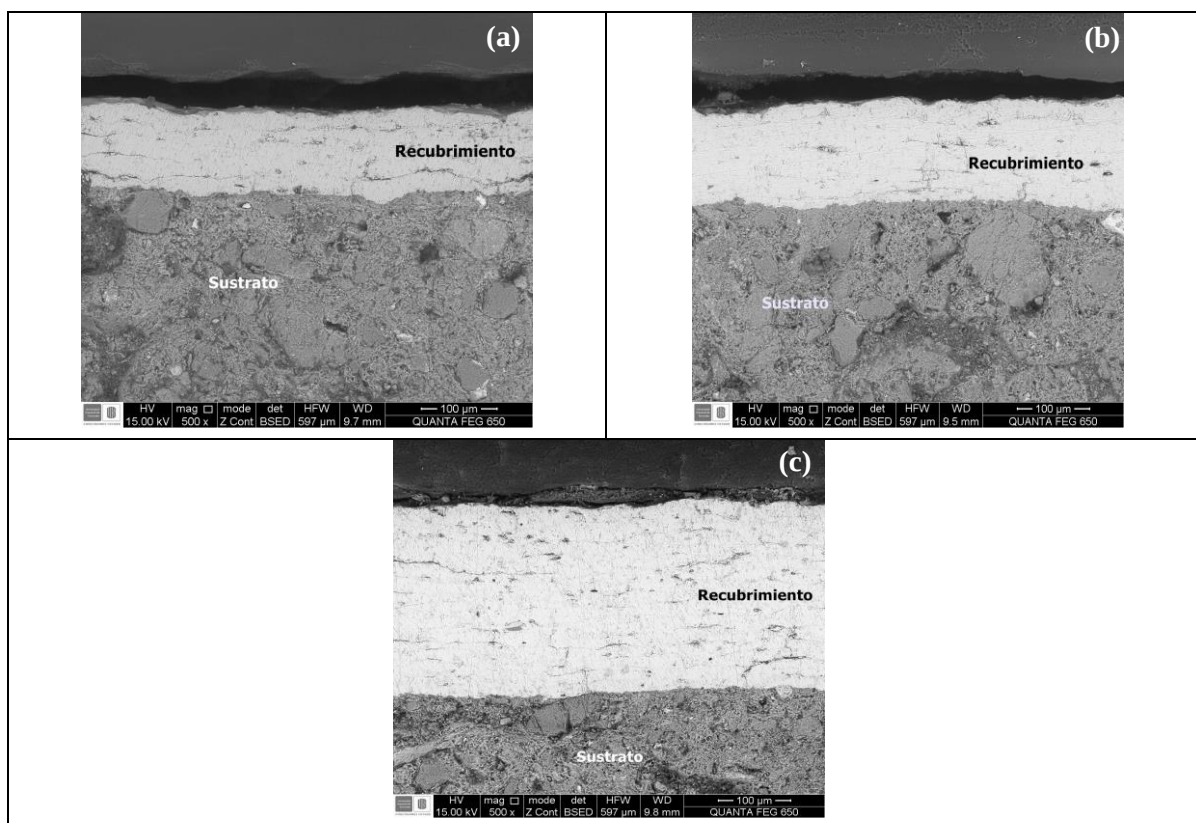


Figura 4. Micrografías a 500X usando MEB de la sección transversal de (a) P1= 5 pases, (b) P2= 9 pases y (c) P3= 14 pases. Fuente: Laboratorio de microscopía Universidad Industrial de Santander - Colombia.

Los patrones de difracción de polvos de TiO_2 antes (polvos de partida Sulzer Metco 102) y después del recubrimiento se presentan en la figura 5, en ésta se aprecia cualitativamente que la muestra de TiO_2 después del recubrimiento incrementa sus fases vítreas u amorfas, evidenciándose un ensanchamiento en el ancho de los picos del patrón, lo anterior se confirma en el análisis cuantitativo (ver tabla 2) donde se encontró un incremento del 19,6 % al 30% de fases amorfas o vítreas. Por otra parte, las fases presentes fueron el TiO_2 (rutilo) (PDF 010-75-6083), el Ti_6O_{11} (PDF 010-85-1058), Ti_8O_{15} (PDF 010-85-1060), Ti_9O_{17} (010-85-1061) y el Ti_7O_{13} (PDF 000-11-0430). Del análisis cuantitativo reportado en la tabla 2, se observa un incremento considerable de la fase Rutilo, y la fase Ti_6O_{11} para la muestra después del recubrimiento, así como una posible transformación de la fase

Ti_9O_{17} a la fase Ti_7O_{13} . Es importante resaltar que las fases Ti_6O_{11} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} y Ti_7O_{13} , corresponde los sub-óxidos de titanio de la forma $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 < n < 10$) conocidas como las fases Magneli [21], las cuales poseen una alta conductividad eléctrica y resistencia química [22,23] que le aportan al recubrimiento propiedades para aplicaciones como protección catódica, soporte para catalizadores de pilas de combustible, así como en el tratamiento de desechos acuosos [23, 24].

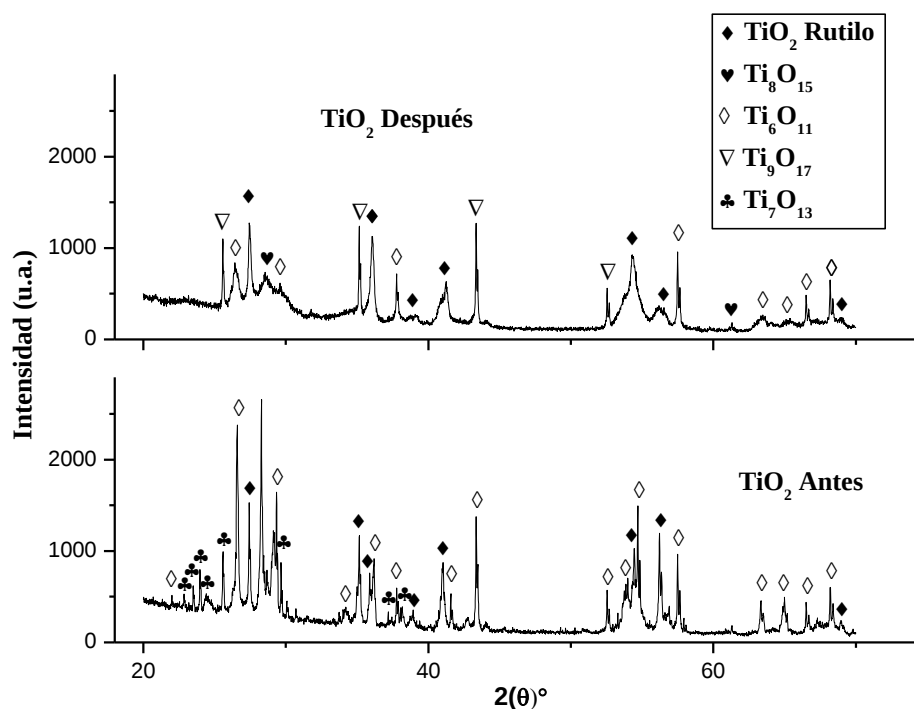


Figura 5. Patrones de DRX para los polvos de TiO_2 antes y después de ser aplicados en los recubrimientos.

En la tabla 3 se presenta el módulo de rotura (MR) por flexión, el volumen promedio de la huella por la abrasión profunda (VPH) (ver figura 6b), la rugosidad (Ra) y adherencia para de los tres recubrimientos P1, P2 y P3. Se observa que el MR para los tres recubrimientos es muy similar, y se incrementa aproximadamente en un 40% respecto del MR para el sustrato, así mismo que dichos

valores cumplen con los estándares exigidos para revestimientos de pared de empresas como Cerámica Italia S.A [25], y Cerámica Alfa S.A [26], y son del mismo orden que los reportados para los recubrimientos de alúmina sobre sustratos de arcilla roja [12]. Por otra parte, los resultados de la adherencia son muy cercanos y oscilan entre 2,9 y 3,4 MPa, mostrando que el desprendimiento por

tensión indica que los recubrimientos están bien adheridos al sustrato, donde la falla se produce por el sustrato (falla cohesiva del sustrato) y no por el recubrimiento (ver figura 6a), y que dichos valores están en el rango de los reportados por K. Kishitake et al. [27], quienes reportan que dicho parámetro debe ser mayor que 2 MPa y que puede incrementarse por tratamientos térmicos a altas

temperaturas. Lo anterior, confirman que la rugosidad del sustrato, los ciclos de precalentamiento usados, y la relación combustible/oxígeno (1:4) son óptimos, permitiendo una buena adhesión y cohesión de las partículas fundidas al sustrato a medida que se conforma el recubrimiento.

Tabla 2. Cuantificación de fases cristalinas usando refinamiento Rietveld a los patrones de DRX, para las muestras de TiO₂ antes y después de los recubrimientos.

Polvos TiO ₂ antes		
Fase	Nombre	% en peso (wt)
TiO ₂	Rutilo	5,9 ± 0,1
Ti ₆ O ₁₁	Óxido de titanio	3,8 ± 0,1
Ti ₈ O ₁₅	Óxido de titanio	23,9 ± 0,3
Ti ₉ O ₁₇	Óxido de titanio	46,8 ± 0,4
	Total cristalino	80,4
	Total Amorfos	19,6
Polvos TiO ₂ después		
Fase	Nombre	% en peso (wt)
TiO ₂	Rutilo	14,1 ± 0,1
Ti ₆ O ₁₁	Óxido de titanio	19,7 ± 0,4
Ti ₇ O ₁₃	Óxido de titanio	36,2 ± 0,4
	Total cristalino	70
	Total Amorfos	30

Tabla 3. Módulo de rotura (MR) por flexión, volumen promedio de la huella por la abrasión profunda (VPH), rugosidad (Ra) y Adherencia para el sustrato y los tres recubrimientos P1, P2 y P3.

MUESTRA	MR (MPa)	VPH (mm ³)	Rugosidad (Ra) (μm)	Adherencia (MPa)
SUSTRATO	9,2 ± 0,2	193,5 ± 12,2	4,7 ± 1,1	No aplica
P 1	12,6 ± 0,3	107,1 ± 5,2	5,1 ± 0,3	3,2 ± 0,8
P 2	13,4 ± 1,5	74,9 ± 2,2	5,4 ± 0,3	3,4 ± 0,4
P 3	12,9 ± 0,5	66,9 ± 1,4	5,8 ± 0,4	2,9 ± 0,8

De los resultados de la medida de resistencia a la abrasión profunda (ver tabla 3), se infiere que a medida que se incrementa el número de pases y por ende el espesor del recubrimiento, el VPH disminuye, ya que a mayor espesor de la capa mejor es la protección que esta ofrece al sustrato (ver fig. 6b). Comparando el VPH del sustrato con los de las tabletas recubiertas (P1, P2 y P3), se observa que el

recubrimiento de TiO₂ protege al sustrato del desgaste hasta en un 65% aproximadamente. Así mismo, se encontró que los valores hallados para la resistencia a la abrasión profunda cumplen con lo exigido para los revestimientos de pared de baldosas esmaltadas [21, 22].

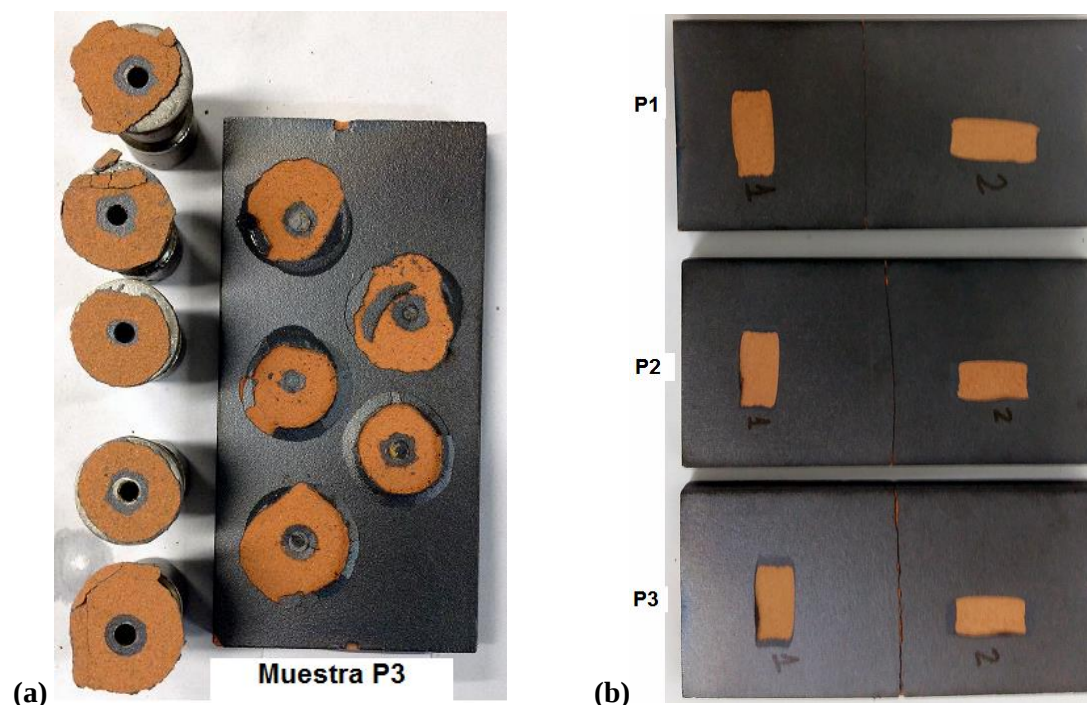


Figura 6. (a) Imágenes de la falla producida en las pruebas de adherencia realizadas según norma ASTM D-4541-02 para la muestra P3. Fuente: Universidad de Antioquía-Colombia. (b) Imágenes de las huellas de desgaste por abrasión profunda (ISO 10545-6) para los recubrimientos P1, P2 y P3. Fuente: autores.

4. CONCLUSIONES

Se evidenció una vez más que la técnica de proyección térmica oxiacetilénica es efectiva para depositar polvos de TiO_2 (Sulzer Metco 102), sobre sustratos de cerámicas de arcilla roja, ya que al igual a lo reportado por M. Araque-Pabón et. al. [12], no es necesario realizar preparación superficial al sustrato, ni aplicar capa de anclaje (bond coat) para depositar el recubrimiento, pues éste como el sustrato son de naturaleza cerámica y presenta porosidad y rugosidad adecuada, donde con los tres pases o ciclos de precalentamiento del sustrato se logró que los esfuerzos térmicos residuales disminuyan promoviendo la adhesión y cohesión de las partículas fundidas al sustrato.

La morfología superficial de las muestras recubiertas (P1, P2, P3), es homogénea y está formada por partículas fundidas (splats) de TiO_2 , lo cual se evidencia en la no variabilidad significativa de las rugosidades (R_a), dicha morfología es típica de los recubrimientos realizados por proyección térmica oxiacetilénica.

La estructura cristalina de los polvos de TiO_2 antes y después de usarse en los recubrimientos cristalizó

las fases de TiO_2 (rutilo), y las llamadas fases Magneli (Ti_6O_{11} , Ti_8O_{15} , Ti_9O_{17} y el Ti_7O_{13}), las cuales debida a su alta conductividad eléctrica y resistencia química, permiten que dichos recubrimientos puedan ser utilizados en diversas aplicaciones tecnológicas propias de estas fases del TiO_2 .

La resistencia mecánica a la flexión de las muestras recubiertas para los tres espesores fue muy similar, encontrándose un promedio del módulo de rotura de 12,9 MPa, que al compararse con el MR del sustrato (9,2 MPa), se observa un incremento de aproximadamente el 40%, según este resultado las tabletas recubiertas con TiO_2 cumplen con los estándares para ser usados como revestimientos de pared.

Los resultados de la adherencia indican óptima adherencia del recubrimiento al sustrato, donde la falla por tensión se produce por el sustrato y no por el recubrimiento, y que dichos valores están en el rango de los reportados en la literatura.

Por otra parte, se encontró que los recubrimientos de TiO_2 , protegen a los sustratos al desgaste por abrasión profunda hasta en un 65%, y que los volúmenes promedio de la huella (VPH) para las

muestras recubiertas cumplen con lo exigido para revestimientos de pared de tabletas esmaltadas.

En general podemos concluir, que los recubrimientos de TiO_2 realizados por proyección térmica para 5, 9 y 14 pases de la llama oxiacetilénica sobre el sustrato, con tres pases de precalentamiento, pueden servir para revestimientos de pared en aplicaciones industriales donde las propiedades del TiO_2 en las fases formadas aporten valor agregado a dichos revestimientos.

5. AGRADECIMIENTOS

Al FINU-UFPS, por el apoyo económico según contrato No.006-2013 y 015-2016, a la Estrategia de Sostenibilidad 2014-2015 de la Universidad de Antioquia que permitió la participación del grupo GIPIMME en la elaboración de los recubrimientos.

6. REFERENCIAS

- [1]. U. Diebold. "The surface science of titanium oxide". Surface Science Report. 48, (2003), 53-229.
- [2]. X. Chen, S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials synthesis, properties, modifications and applications", Chem. Rev. 107, (2007), 2891-2959
- [3]. J. W. Fergus. "Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensor". Journal Materials Science, 38, (2003), 4259-4270.
- [4]. D. Mendoza Anaya, P. Salas, C. Angeles Chaves, R. Pérez Hernández y V. M. Castaño. "Caracterización estructural y morfológica de TiO_2 para aplicaciones termoluminiscentes", Rev. Mex de Fís. 50, (2004), 12-16.
- [5]. R. Yilmaz, A. Kurt, A. Demir, Z. Tatli. "Effects of TiO_2 on the mechanical properties of the Al_2O_3 - TiO_2 plasma sprayed coating", Journal of the European Ceramic Society, 27 (2007), 1319-1323
- [6]. R. S. Lima, B. R. Marple, L. Leblanc. "Abrasion behavior of Nano-structured and conventional Titania Coatings Thermally Sprayed via APS, VPS and HVOF", Osaka, (2004), 1034-1039.
- [7]. R. Alvarez Roca, F. Guerrero, J. A. Erias, J.D.S Guerra. "Structural and electrical properties of Li-doped TiO_2 rutile Ceramics". Ceramics International, 41, (2015), 6281-6285.
- [8]. P. Ctibor, V. Stengl, Z. Pala. "Structural and photocatalytic characteristics of TiO_2 coatings produced by various thermal spray techniques", Journal of advanced Ceramics, 2(3), (2013), 218-226
- [9]. You Wang, Stephen Jiang, Meidong Wang et al. "Abrasive wear characteristics of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings", Wear, 237, (2000), 176-185.
- [10]. Nitu Bhatnagar, "Thermal Sprayed Alumina Nanocoatings for Corrosion Prevention", International Journal of Chemical & Biological Science. 2 (1), (2014), 61-64.
- [11]. Yesim Sert and Nil Toplan, "Tribological behavior of a plasma-sprayed Al_2O_3 - TiO_2 - Cr_2O_3 coating", Materiali in tehnologije/Materials and technology, 47 (2), (2013), 181-183.
- [12]. M. Araque-Pabón, G. Peña-Rodríguez y F.Vargas-Galvis "Mechanical and tribological performance of coated ceramic tiles with alumina by thermal spraying process", TecnoLógicas, 18(35), (2015), 125-135.
- [13]. E. Restrepo, F.Vargas, M. López, R.Cardona, G. Duarte, Elaboración de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica por combustión a partir de residuos sólidos industriales, Revista Materia, Vol 17 Número 4, (2012), 1176-1185
- [14]. P. Fauchais, J. V.R. Heberlein, M. I. Boulos, "Thermal Spray Fundamentals, From Powder to Part", Springer, New York Heidelberg Dordrecht London, pp. 35, 75 y 1516, (2014).
- [15]. P. Ctibor, I. Pís, J. Kotlan et al. "Microstructure and properties of plasma-sprayed mixture of Cr_2O_3 and TiO_2 ", Journal of Thermal Spray Technology, volume 22 Issue 7, pp.1163-1169, (2013)
- [16]. R.S.C. Paredes, S.C. Amico, A.S.C.M. d'Oliveira, "The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminium coatings deposited by thermal spraying". Surface & Coatings Technology Vol. 200, (2006) 3049 – 3055.
- [17]. A. Dorian, H. Hanaor, C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation". J. Mater. Sci. 46, (2011), 855-874.
- [18]. Ville Matikainen, Kari Niemi, Heli Koivuluoto and Petri Vuoristo. "Abrasion, Erosion and Cavitation Erosion Wear Properties of Thermally Sprayed Alumina Based Coatings". Coatings 4 (2014), 18-36.
- [19]. B. N. Cetiner and Z. E. Erkmen. "Production and characterization of alumina-titania biocomposite". AIP Conference Proceedings 1653-020028, (2015), 1-7.
- [20]. Lech Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings Second Edition, John Wiley & Sons, Ltd., England, (2008), pp. 249.
- [21]. Chao tang, Debi Zhou, Qing Zhang. "Synthesis and characterization of Magneli phases: reduction of TiO_2 in a decomposed NH_3 atmosphere".

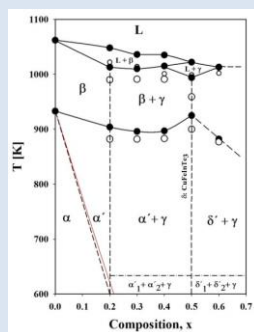
- Materials Letters, Volume 79, (2012), 42-44.
- [22]. V. Adamaki, F. Clemens, P. Ragulis, S. R. Pennock, J. Taylord and C. R. Bowen. "Manufacturing and Characterization of Magnéli Phase Conductive Fibres". Journal of Materials Chemistry A. 00, (2013), 1-5.
 - [23]. A.A. Gusev, E.G. Avvakumov, A.Zh. Medvedev, A.I. Masliy. "Ceramic Electrodes Based on Magnéli Phases of Titanium Oxides". Science of Sintering, 39, (2007), 51-57
 - [24]. L.-M. Berger, Dresden / D. "Titanium oxide – new opportunities for an established coating material". <https://www.researchgate.net/publication/273347759>, Consultado 15 mayo 2017.
 - [25]. <http://www.ceramicaitalia.com/inf/images/stories/WebPageFiles/FichaTecnicaRV.pdf>, consultado agosto 29 de 2016.
 - [26]. <https://alfa.com.co/uploads/fichas/99099cf35dbaf3e6c02f2ee692fa3bedb7e8c238.pdf>, consultado agosto 29 de 2016
 - [27]. K. Kishitake, H. Era, F. Otsubo and T. Sonoda. "Improvement of the adhesion of ceramic coating on ceramic substrate". Journal of Thermal Spray Technology. Volume 7, Issue 1, pp. 64-69, (1998).

PHASE DIAGRAM OF $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ ALLOYS ($0 \leq x \leq 0.6$)

P. Grima-Gallardo^{1,*}, M. Quintero¹, L. Nieves¹, H. Cabrera^{2,3}, E. Perez-Cappe⁴, I. Zumeta-Dubé⁵, J.A. Aitken⁶ and J.A. Brant⁶

1: Centro de Estudios en Semiconductores (CES). Departamento de Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes (ULA). Mérida, Venezuela. 2: SPIE-ICTP Anchor Research in Optics Laboratory, International Centre for Theoretical Physics (ICTP), Strada Costiera 11, Trieste, Italy. 3: Centro Multidisciplinario de Ciencias, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), 5101 Mérida, Venezuela. 4: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana, Vedado, Cuba. 5: Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, 11500 México D.F, México. 6: Department of Chemistry and Biochemistry, Duquesne University, Pittsburgh, USA.

*e-mail: peg@ula.ve (P. Grima-Gallardo)



ABSTRACT

Polycrystalline samples of the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ alloy system were prepared by the melt and anneal technique and the products characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA) and Optical Diffuse Reflectance Spectroscopy (ODRS) techniques. A first sight, samples were composed by a tetragonal phase with traces of a secondary phase identified as $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Under exhaustive examination, it was found that the tetragonal phase, at the same time, is composed by two phases, with the same crystal structure and close lattice parameters, typical of spinodal decomposition. From ODRS measurements, optical absorption vs energy curves was obtained. These curves show how the addition of Fe produces a disordering-reordering process in the cationic sublattice suggesting that composition $x=0.5$ (CuFeInTe_3) could be an intermediate compound in the diagram. Using the obtained information, a preliminary T-x phase diagram is proposed.

Keywords: CuInTe_2 , FeTe , solid solutions, X-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis, Optical Diffuse Reflectance Spectroscopy, T-x Phase Diagram.

DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA DE ALEACIONES $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ ($0 \leq x \leq 0.6$)

RESUMEN

Se prepararon muestras policristalinas del sistema de aleaciones $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ por la técnica de fusión y recocido; los productos fueron caracterizados por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Reflectancia por Espectroscopía de Óptica Difusa (REOD). A primera vista, las muestras se componen de una fase tetragonal con trazas de una fase secundaria identificada como $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$. Bajo un examen más exhaustivo, se encontró que la fase tetragonal se compone a su vez de dos fases, con la misma estructura cristalina y parámetros de red cercanos, típico de una descomposición espinodal. A partir de mediciones REOD, se obtuvieron las curvas de absorción óptica vs energía. Estas curvas muestran cómo la adición de Fe produce un proceso de desorden-reorden en la subred catiónica que sugiere que la composición $x = 0,5$ (CuFeInTe_3) podría ser un compuesto intermedio en el diagrama. Con la información obtenida, se propone un diagrama de fases T-x.

Palabras Claves: CuInTe_2 , FeTe , soluciones sólidas, Difracción de Rayos-X, Análisis Térmico Diferencial, Reflectancia por Espectroscopía de Óptica Difusa, Diagrama de fases T-x.

1. INTRODUCTION

CuInTe₂ (CIT) is a well-known semiconductor belonging to the ternary chalcopyrite I-III-VI₂ family that crystallizes in the tetragonal structure s. g. (*I*4̄2*d*) with lattice parameters *a*=6.184 Å and *c*=12.37 Å (*c/a*=2.000) [1-2]. It melts congruently at 1062K and shows a solid-to-solid phase transition (from chalcopyrite to sphalerite structure) at 945K [3]. The optical energy gap (*E_g*) has been measured in the temperature range 300 to 550K, obtaining a linear variation of *E_g* with *T* given by the expression: *E_g* [eV/K] (*T*₃₀₀₋₅₅₀) = 0.94 – 0.00053*T* [4]. As-growth samples show always p-type conduction [5] although under particular conditions it can be changed to n-type [6].

From the point of view of their technological applications, CIT has been indicated as a promising material for thermoelectric conversion since their *zT* value reaches 1.18 at 850 K, better than any other un-doped diamond-like material [7]. Also, it has been investigated for photovoltaic applications, however only relative low efficiencies are observed until now: ~4% [8-9] and ~7% [10], compared with the analogous chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂ material for which efficiencies as high as 21.7% has been recently measured [11].

Several alloy families of the type (CuInTe₂)_{1-x}(II-Te)_x (II: metal transition) have been investigated (see Table I). It can be observed that the chalcopyrite single phase field exists only in the composition range *x*<0.3 in all the cases showed in Table II. This result is in agreement with theoretical calculations using the VanVechten's suggestion [18] that the difference in the band gap between the ordered chalcopyrite and the disordered zinc-blende phase is expected to be proportional to the extrinsic bowing parameter (see eq. 2 below).

With respect to (CuInTe₂)_{1-x}(FeTe)_x alloys, only *x*=0.5 composition has been reported [6]. X-ray power diffraction indicates that this sample is composed by a tetragonal chalcopyrite-like phase with lattice parameters very close to CIT and traces of a secondary phase identified as Fe_{1.125}Te. It was also reported that addition of Fe to CuInTe₂ changes the electrical conductivity from *p*-type to *n*-type and decrease the thermal conductivity giving an increase in the *zT* figure of merit with respect to pure CIT.

In this work we are investigated the (CuInTe₂)_{1-x}(FeTe)_x alloy system in the composition range 0 ≤ *x* ≤ 0.6 and proposed a preliminary phase diagram.

Table I. Summary of experimental work on (CuInTe₂)_{1-x}(II-Te)_x alloys (II: metal transition).

Transition metal II	single chalcopyrite phase field (α)	Remarks	References
Zn	0 ≤ <i>x</i> < 0.3	Two-phases (α+β) for 0.3 ≤ <i>x</i> ≤ 0.4 Single disordered sphalerite β-phase for 0.4 < <i>x</i> ≤ 1	[12-13]
Cd	0 < <i>x</i> < 0.2	Single disordered sphalerite β-phase for 0.2 ≤ <i>x</i> ≤ 1	[14-15]
Mn	0 < <i>x</i> < 0.27	Single disordered sphalerite β-phase for 0.27 ≤ <i>x</i> ≤ 0.55	[16]
Hg	0 < <i>x</i> < 0.27	Single disordered sphalerite β-phase for 0.27 ≤ <i>x</i> ≤ 1	[17]

Note: All the phase fields measured at 300K.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Preparation of the samples

Polycrystalline (CuInTe₂)_{1-x}(FeTe)_x samples were synthesized using the usual melt and anneal technique. The manner in which the samples have been prepared in this work, using the (CuInTe₂)_{1-x}(FeTe)_x stoichiometric equation, implies that Fe

atoms occupy Cu and/or In crystallographic sites randomly. Stoichiometric quantities of Cu, Fe, In and Te elements with purity of 99.99% were charged in an evacuated synthetic silica glass ampoule, which was previously subjected to pyrolysis in order to avoid reaction of the starting materials with silica glass. Then, the ampoule was sealed under vacuum (~10⁻³ Torr) and the fusion

process was carried out inside a furnace (vertical position) heated up to 1500 K at a rate of 20 K/h, with a stop of 48 h at 722.5 K (melting temperature of Te) in order to maximize the formation of binary species at low temperature and minimize the presence of unreacted Te at high temperatures. The ampoule was shaken by a mechanical system during the entire heating process in order to help completely mix all the elements. When the maximum temperature (1500 K) was achieved, the ampoule was shaken for another 48 h before cooling at a rate of 20 K/h, until the temperature reached 873 K. The ampoule was kept at this temperature for a period of 30 days. Finally, it was cooled to room temperature at a rate of 10 K/h. The color of obtained ingots was bright gray and homogeneous in aspect.

2.2 X-Ray Powder Diffraction (XRD)

A small amount of the sample was thoroughly ground using an agate mortar and pestle and deposited on a zero-background specimen holder. X-ray powder diffraction patterns of the samples were recorded using a PANalytical X'Pert Pro MPD powder Xray diffractometer operating in Bragg-Brentano geometry using CuK_α radiation with an average wavelength of 1.54187 Å. A tube power of 45 kV and 40 mA was employed. A nickel filter was used in the diffracted beam optics and the data were collected by the X'Celerator one-dimensional silicon strip detector. A $\frac{1}{4}^\circ$ divergent slit, a $\frac{1}{2}^\circ$ antiscatter slit, and a 0.02 rad soller slit were set at both the incident and diffracted beams. The scan range was from 5 to $145^\circ 2\theta$ with a step size of 0.008° and a scan speed of $0.0106^\circ/\text{s}$.

2.3 Differential Thermal Analysis (DTA)

Phase transition temperatures were obtained from DTA measurements, performed in vacuum in the temperature range of 300-1500 K, using a Perkin-Elmer DTA-7. The instrument was calibrated by performing measurements with aluminum and gold as references. The charge was approximately 100-mg of powdered alloy. Both heating and cooling runs were carried out on each sample; the average rates of these runs were approximately 10 K/min. The uncertainty in these temperature determinations was about ± 10 K. The temperature values of the thermal transitions were obtained, as usual, using the intercept of the base line with the beginning of the corresponding peak.

2.4 Optical Diffuse Reflectance Spectroscopy (ODRS)

The optical diffuse reflectance spectrum was obtained using a Varian Cary 5000 UV/VIS/NIR spectrometer equipped with a Harrick Praying Mantis diffuse reflectance accessory that uses elliptical mirrors. The sample was ground and placed into a sample holder to a depth of 3 mm. Barium sulfate (Fisher, 99.92%) was used as a 100% reflectance standard. Data were collected in the range of 2500 to 200 nm at a scan rate of 600 nm/min.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 1, the experimental diffractions patterns for the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ alloy system in the composition range $0.2 \leq x \leq 0.6$ are displayed. For CuInTe_2 ($x = 0$) the diffraction pattern has been calculated using PowerCell software [19]. A first sight, the experimental diffractions patterns are composed by two phases: a tetragonal chalcopyrite-like phase with lattice parameters very close to CuInTe_2 and a secondary phase identified as $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ [20]. However, under a more closer inspection (see Figure 2), it can be observed that the tetragonal (α) phase is in reality decomposed in two phases ($\alpha_1 + \alpha_2$) with the same crystal structure and very close lattice parameters which is typical of a spinodal decomposition (SD), a mechanism producing a rapid unmixing of a solid phase in two coexisting phases. In SD, in contrast with the nucleation and growth process, where the initial formation of microscopic clusters involve a large free energy barrier, there is not thermodynamic barrier to the reaction inside the spinodal region and the decomposition is solely determined by a diffusion process that produce a finely dispersed structure of two phases, in this case, one Fe-poor (α_1) and another Fe-rich (α_2).

In figure 3, the calculated (using DIVOL06 software) lattice parameters (a and c) of α_1 and α_2 phases are showed. The lattice parameters of α_1 phase (Fe-poor) are very close to CuInTe_2 whereas those of the α_2 phase are a little lower since the difference in covalent radii values [21] of Fe^{2+} (1.25 Å) and Cu^{+1} (1.38 Å) or In^{+3} (1.44 Å). It is also observed that the parameter a varies very little with composition whereas the parameter c shows a appreciable positive linear variation.

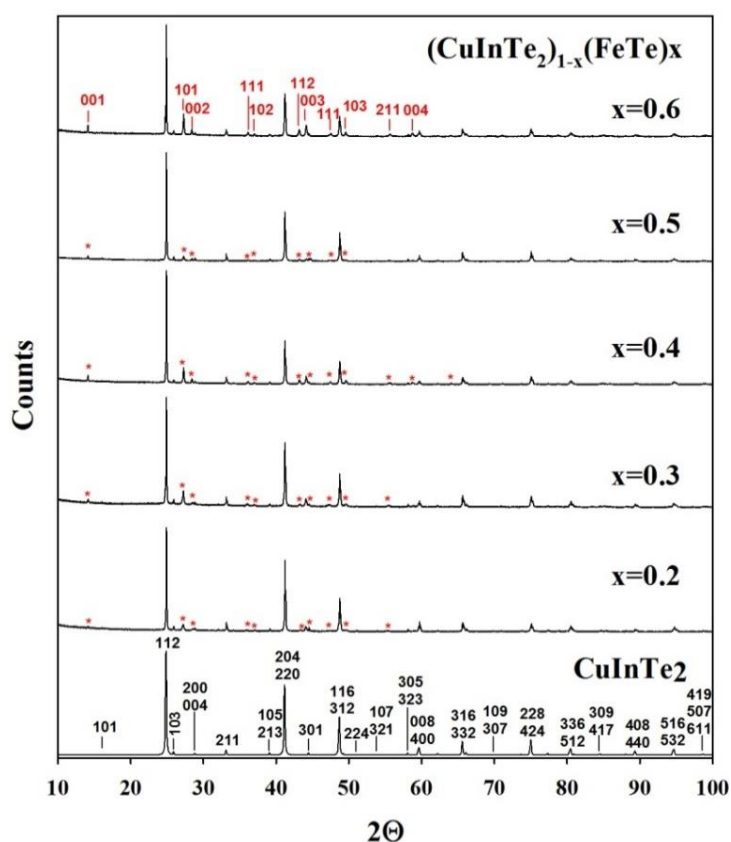


Figure 1. XRD patterns for the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ alloy system. For CuInTe_2 ($x = 0$) the diffraction pattern has been calculated using PowerCell software [19]. Labels over the diffraction peaks correspond to the hkl-Miller indices (at the bottom in black: CuInTe_2 ; at the top in red: $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$). Asterisks identify the diffraction peaks positions of the $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ secondary phase.

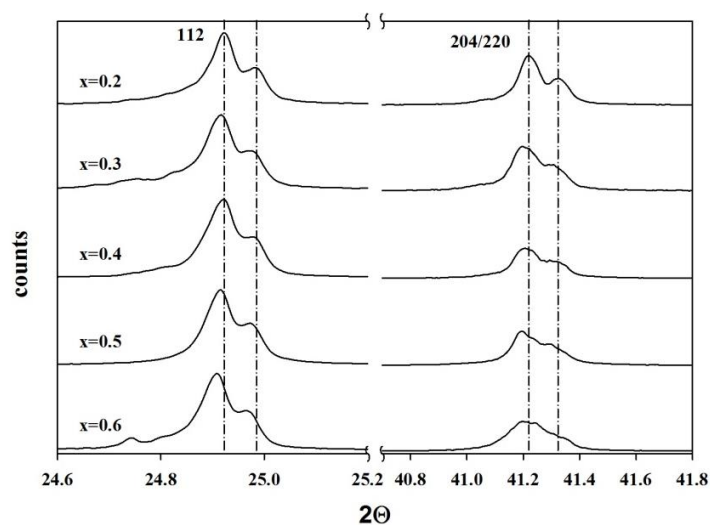


Figure 2. Spinodal decomposition in the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ alloy system. The figure shows the split of the strongest diffraction peaks of the tetragonal phase (112 and 204/220). The dash-dotted lines are a guide to the eye for best observation of the shift with composition.

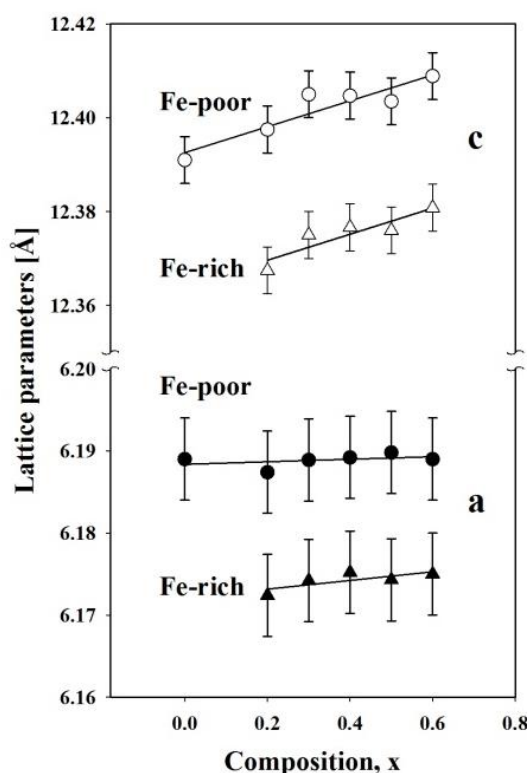


Figure 3. Lattice parameters vs composition for the tetragonal phase in the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ alloy system: a (bottom, black circles Fe-poor phase; black triangles Fe-rich phase) and c (top, white circles Fe-poor phase; white triangles Fe-rich phase).

With respect to the $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ secondary phase, it is sometimes referred to as $\beta\text{-FeTe}$ (or more precisely FeTe_x , where x is less than unity), because the phase occurs at off-stoichiometric compositions. The β -phase is the Fe-richest intermediate phase, with a homogeneity range close to “FeTe”, which may have been a two-phase alloy [22]. It is worth to note here that the relative amount of the $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ secondary phase with respect to the mean tetragonal phase, calculated from the relative intensities of their strongest diffraction peaks, does not increase monotonically with x as it is usual in alloys, showing a local minimum at $x=0.5$ (see figure 4). This behavior suggests that a reordering of the cationic sublattice take place at $x = 0.5$ with an increase of the solubility of Fe in the ternary matrix. In a previous work, investigating the parent $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ solid solution system [23] it was proposed a crystallographic evolution with the incorporation of Fe, based in an order-disorder mechanism in the cationic sublattice, from the ordered chalcopyrite (α -phase), space group $I\bar{4}2d$ at $x = 0$ to a semi-ordered chalcopyrite-like phase (α' -

phase), space group $P\bar{4}2c$ in the interval $0 < x < 2/3$ to a re-ordered stannite phase (δ -phase), space group $I\bar{4}2m$ at $x = 2/3$.

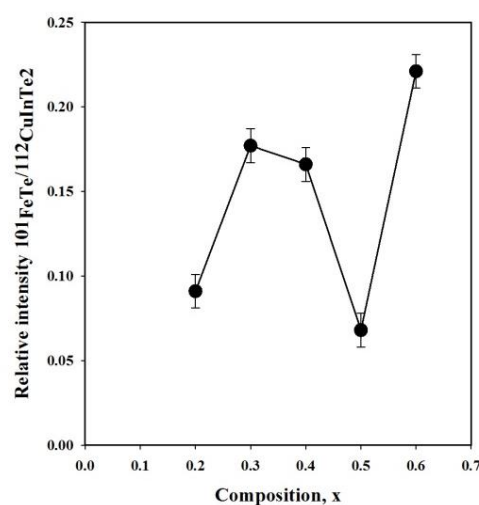


Figure 4. Relative intensity of the strongest diffraction lines 101 ($\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$) and 112 (CuInTe_2). The solid line is only a guide to the eyes.

Rietveld refinement analysis of CuFeInSe_3 [24], CuTaInTe_3 [25], CuFeAlSe_3 and CuFeGaSe_3 [26], CuNiGaSe_3 and CuNiInSe_3 [27] in the space group $P\bar{4}2c$ and also $\text{CuTa}_2\text{InTe}_4$ [28], $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$ [29] $\text{AgFe}_2\text{GaTe}_4$ [30] $\text{CuFe}_2\text{AlSe}_4$ and $\text{CuFe}_2\text{GaSe}_4$ [31] in $I42m$ holds the former hypothesis. Please note that in the $(\text{I-III-VI}_2)_{1-x}(\text{MT-VI})_x$ nomenclature, the compositions $x = 0.5$ and $x = 2/3$ can be written as I-MT-III-VI_3 and $\text{I-MT}_2\text{-III-VI}_4$, respectively.

In figures 5, the DTA heating and cooling cycles are given. There are two or three peaks clearly visible for each composition in both cycles. The peak at the lower temperature can be attributed, in analogy with CuInTe_2 , with an order-disorder phase transition, whereas the other(s) correspond to the melting (solidification) process which is incongruent (solid $\rightarrow$ solid + liquid $\rightarrow$ liquid) with the exception of $x = 0.6$ composition.

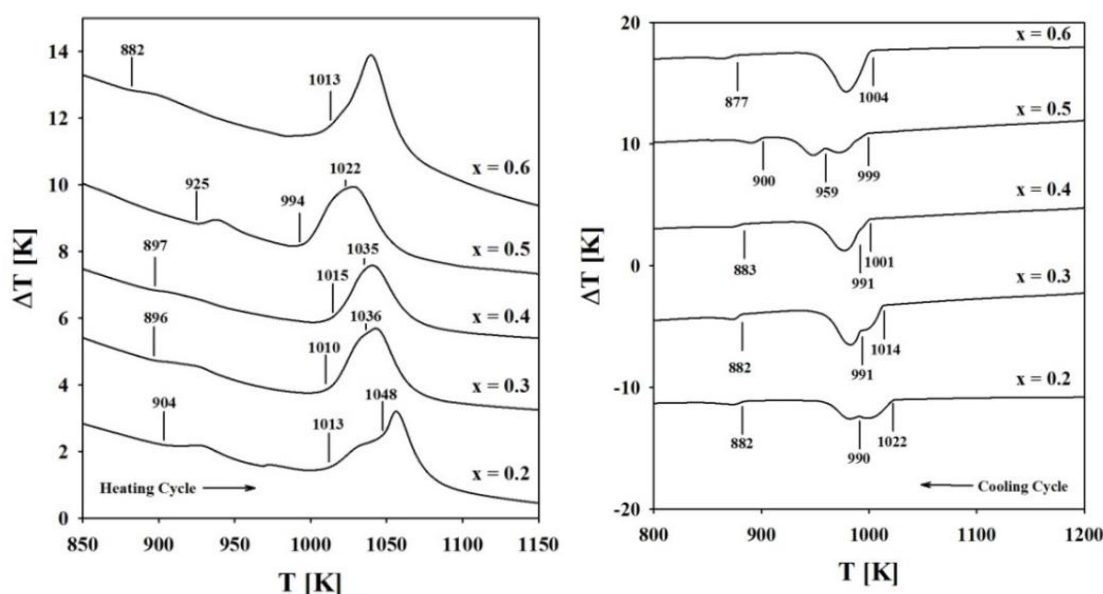


Figure 5. DTA heating (left side) and cooling (right side) cycles for the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ alloy system.

The order-disorder transition temperature is also noted as T_c in literature. The dependence of the T_c with composition can be roughly calculated using an extension of the Van Vechten theory [18, 32-34]:

$$T_c = (\beta \Delta E_g + T_0^{0.5})^2 \quad (1)$$

$\beta = 43.941 \text{ K}^{0.5} \text{ eV}^{-1}$ and $T_0 = 132.64 \text{ K}$ are constants obtained from the fit of experimental values [33] and ΔE_g is the variation of the band gap between ordered and disordered phases given by:

$$\Delta E_g = \alpha_{AB} C^2 / A_0 \quad (2)$$

$A_0 \approx 1 \text{ eV}$ is the effective band width parameter, α_{AB} is a correction factor which depends of the involved cations (for Cu and In is 0.040) and C is defined as:

$$C = 1.5e^2 (Z_B / r_B - Z_A / r_A) \exp(-kR) \quad (3)$$

A and B denotes the constituent cations of the ternary ABC_2 , e is the electron charge, Z represents the valence number of cations, r the covalent radii, $k = (4.045 \times 10^4 / a^{0.5}) \text{ cm}^{-1}$ is the screening wave number related with the lattice parameter (a) of the ternary and $R = (r_A + r_B + 2r_C) / 4$ is the arithmetic average of r .

The dependence with composition is obtained using:

$$r_A(x) = r_A(1-x) + r_D(x) \quad (4)$$

$$r_B(x) = r_B(1-x) + r_D(x) \quad (5)$$

$$\alpha_{AB}(x) = \alpha_{AB}(1-x^2) \quad (6)$$

The label D identifies the substitute cation in the alloys, Fe in this work. In our calculation we are

used $r_{\text{Cu}}=1.38\text{Å}$, $r_{\text{In}}=1.44\text{Å}$, $r_{\text{Te}}=1.35\text{Å}$ y $r_{\text{Fe}}=1.25\text{Å}$ [21] and $a=6.179\text{Å}$ [1-2]. The parameter A_0 has been taken as 0.89 eV so that the calculated value of the order-disorder transition temperature matches with experimental [34].

Figure 6 shows the diffuse reflectance spectra of the $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ powder samples with $0.2 \leq x \leq 0.6$ measured by UV-vis-NIR spectroscopy. Figure 7 shows an $[F(R)hv]^2$ vs hv plot of the diffuse reflectance spectra of powders with compositions $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6 (from left to right, respectively). $F(R)$ denotes the Kubelka-Munk function of the reflectance spectra.

In figure 7, it is observed that substitution of Cu/In cations with Fe, induces an increase in the absorption intensity i.e the absorption increase with the x value. The absorption spectra, in the energy interval 0.5 to 6 eV, is composed by a strong peak at $\sim 1\text{ eV}$ which corresponds to a direct transition along the $\Gamma-\Gamma$ point (E_g) and another very broad peak centered at $\sim 3\text{ eV}$ due to direct transitions along L-L and X-X points [36].

The function $F(R)$ is also called the absorbance A_b and it is proportional to the absorption coefficient α . The optical energy gap E_g is obtained based in the following equation:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (7)$$

Where the parameters A and n are constants, and v is the photon frequency of the incident light. The parameter A depends of the temperature and photon energy [35] and the values of the exponent n should be 1/2 for direct transitions or 2 for indirect. The optical band gaps were determined by extrapolating the linear portion of the curve to the X axis, the cross point in the X axis correspond to E_g . The E_g band-gap values have been plotted vs composition in figure 8.

Figure 8, is very illustrative of the previous comment about disorder of the cation sublattice. When the sample is highly disordered a broad shoulder appears centered at $\sim 0.8\text{ eV}$ (see $x = 0.3$) whereas for a quasi-ordered sample ($x = 0.5$), this shoulder almost disappears. The behavior of E_g given in figure 8 is completely coherent with figure 4: E_g decreases in the interval $0 \leq x \leq 0.3$, increases for $0.4 \leq x \leq 0.5$ and then decreases again for $x = 0.6$.

Using all the information obtained, a preliminary T-x phase diagram is proposed in figure 9.

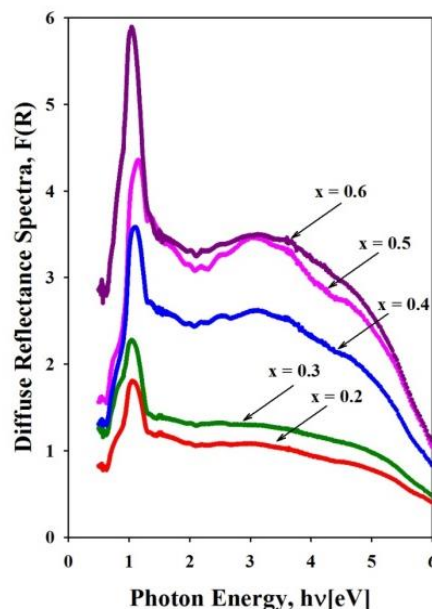


Figure 6. Diffuse reflectance spectra of $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ samples with $0.2 \leq x \leq 0.6$ measured by UV-vis-NIR spectroscopy.

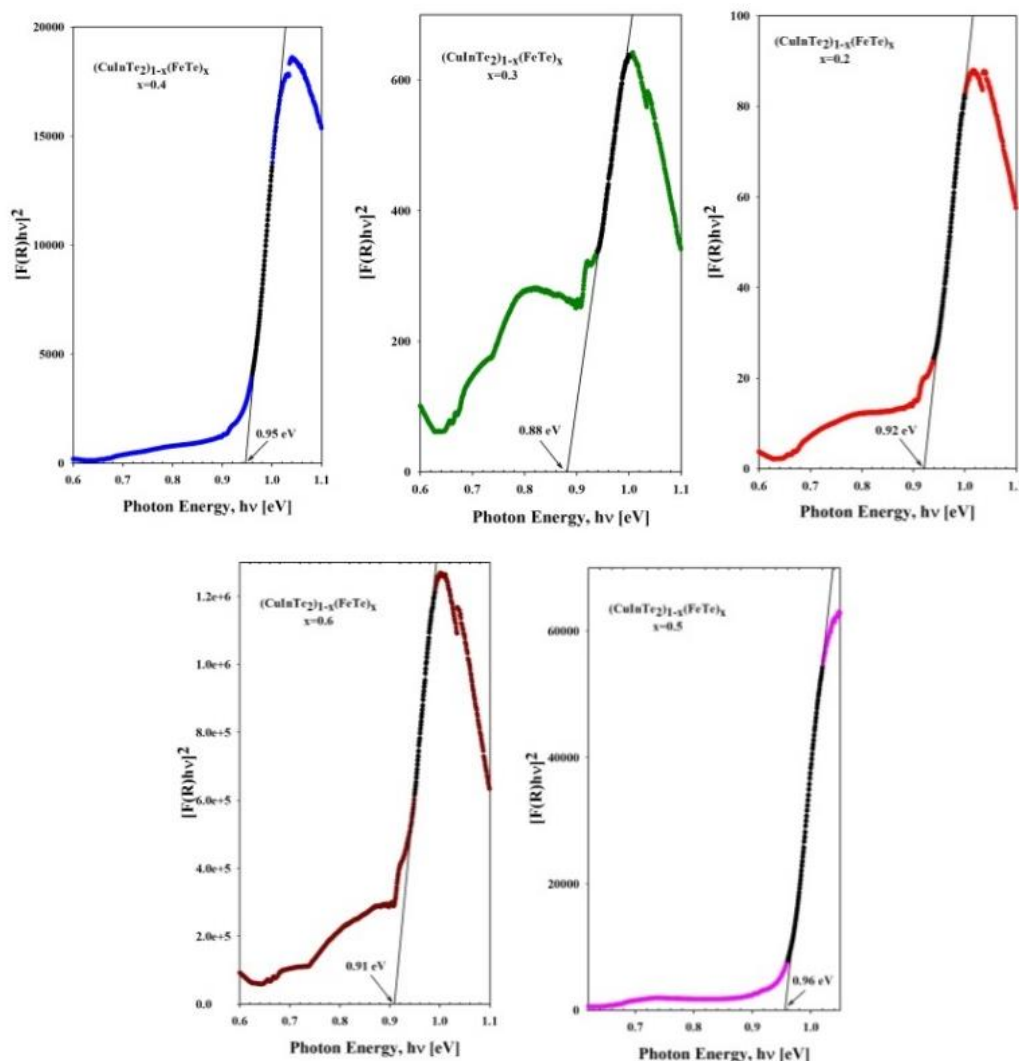


Figure 7. Plots of $[F(R)hv]^2$ vs hv for $x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ and 0.6 compositions (from left to right, respectively). The solid line is a fit on the linear part (black circles) of the curve.

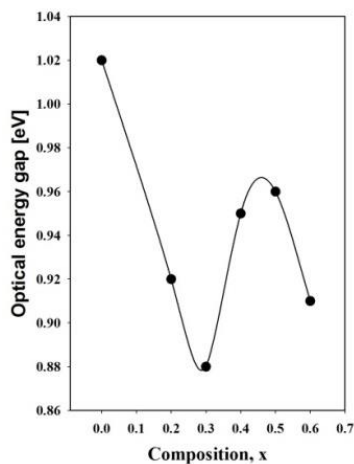


Figure 8. Band-gap energies of $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ estimated from the $[F(R)hv]^2$ vs hv plot of the reflectance spectra. The line is only a guide for the eyes.

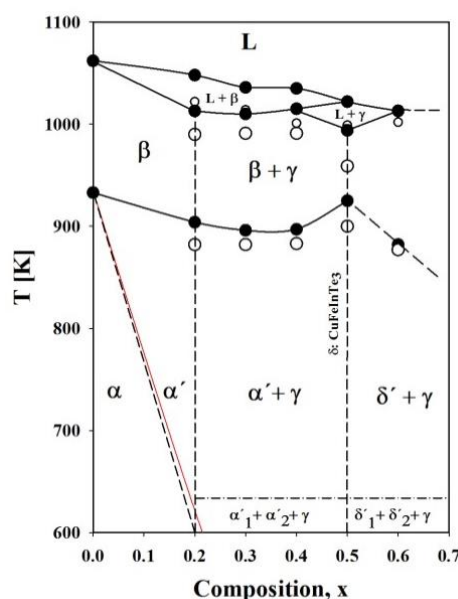


Figure 9. T vs x phase diagram for $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ alloy system. Heating cycle: black circles. Cooling cycle: white circles. Dashed lines and dashed-dotted lines: proposed field boundaries. Red line: Van Vechten's model. α : Ordered chalcopyrite; α' : semi-ordered-chalcopyrite; α_1 : Fe-poor semi-ordered chalcopyrite; α_2 : Fe-rich semi-ordered chalcopyrite; β : disordered sphalerite; δ : ordered stannite; δ' : semi-ordered stannite; γ : $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$; L: liquid.

At 600K (the annealing temperature) the chalcopyrite (α) single phase field extends in the composition range $0 \leq x < 0.2$. In the interval $0.2 \leq x < 0.5$ three phases were observed: α'_1 (Fe-poor semi-ordered-chalcopyrite), α'_2 (Fe-rich semi-ordered-chalcopyrite) and γ ($\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$) whereas for the interval $0.5 \leq x \leq 0.6$, the α'_1 and α'_2 phases converts in δ'_1 and δ'_2 . At $x=0$ (CuInTe_2) the chalcopyrite α -phase transforms into the sphalerite β -phase at 933K [21]. The boundary between α and α' phases is showed as a dashed line which almost coincides with Van Vechten's model (red line). The boundary where the spinodal decomposition occurs is signaled as a dashed-dotted line at a relative arbitrary temperature since no peaks are observed in DTA thermograms indicative that the energy associated to this transition is very low. The boundaries corresponding to $\alpha' \rightarrow \alpha'+\gamma \rightarrow \delta'+\gamma$ phase fields are signaled by vertical dashed lines at $x=0.2$ and $x=0.5$, respectively. The β -phase field extends from 933 to 1060K at $x=0$ and from 905 to 1014K at $x=0.2$ whereas the $\beta+\gamma$ field extends from 905 to 1014K at $x=0.2$ and from 925 to 995K at $x=0.5$. Relative narrows $L+\beta$ and $L+\gamma$ fields separate the solid and liquid (L) phases in the interval $0 \leq x \leq 0.6$.

4. CONCLUSIONS

$(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$ solid solutions in the composition interval $0 \leq x \leq 0.6$ has been investigated. It was found that these samples are composed by a tetragonal chalcopyrite-like α -phase accompanied by traces of a $\text{Fe}_{1.125}\text{Te}$ secondary γ -phase. The amount of this secondary γ -phase do not increase monotonically with composition, but increases for $0.2 \leq x \leq 0.3$, then decreases for $0.4 \leq x \leq 0.5$ and finally increases again for $x = 0.6$. Also, the tetragonal α -phase undergoes to a spinodal decomposition which transform the original α -phase in two (α_1 and α_2) phases with the same crystal structure and very close lattice parameters. From optical absorption measurements, the band gap has been obtained as a function of composition. The shape of the optical absorption and values of the band-gap inversely follows the behavior of the amount of the secondary phase: decreases for $0.2 \leq x \leq 0.3$, increases for $0.4 \leq x \leq 0.5$ and decreases for $x=0.6$, suggesting that the amount of secondary phase modules E_g bias the disorder of the cationic sublattice. With these results a preliminary T-x phase diagram has been proposed.

With respect to the possible applications of these alloys, spinodal alloy decomposition (chemical

phase separation) into regions incorporating either very large or very small concentration of the magnetic constituent and disorder-driven electronic phase separation into ferromagnetic bubbles containing a large carrier density immersed in a depleted paramagnetic environment, give place to superparamagnetic behavior or room temperature ferromagnetism, two characteristics of spintronics devices.

5. ACKNOWLEDGEMENT

P.G-G wants to thank to CDCHTA-ULA grant code C-1885-14-05-B and Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) project number 2011001341. I.Z-D acknowledges postdoctoral fellow from CONACyT project number 174247 (Desarrollo de Materiales para Tecnologías de Energías Renovables).

6. REFERENCES

- [1]. Shay J. L. and Wernick J. H., Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications (Pergamon Press, Oxford, 1975).
- [2]. Bodnar I.V., Viktorov I.A. and Zabelina I.A. Russian J. Inorg. Chem., 1993; 38: 809-813.
- [3]. Palatnik L.S. and Rogacheva E.I. Sov. Phys. Dokl 1967; 12: 503.
- [4]. C. Power, P. Grima-Gallardo, M. Muñoz and I. Molina. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2011; 31(2): 134-137.
- [5]. Zhang S.B., Wei S.-H. and Zunger A. J. Appl. Phys. 1998; 83(6): 3192-3196.
- [6]. Cabrera H., Zumeta-Dubé I., Korte D., Grima-Gallardo P., Alvarado F., Aitken J.A., Brant J.A., Zhang J.H., Calderón A., Marín E., Aguilar-Frutos M., Erazo J.E., Perez-Cappe E., Franko M. J. Alloys and Compounds 2015; 651:490-496.
- [7]. Liu R., Xi L., Liu H., Shi X., Zhang W. and Chen L. Chem Commun. 2012; 48(32): 3818-3820.
- [8]. Lakhe M. and Chaure N.B. Solar Energy Materials and Solar Cells 2014; 123: 122-129.
- [9]. Lakhe M., Mahapatra S.K. and Chaure N.B. Materials Science and Engineering: B 2016; 204: 20-26.
- [10]. Mise T. and Nakada T. Prog. Photovolt: Res. Appl. 2013; 21:754-759.
- [11]. Jackson P., Hariscos D., Wuerz R., Kiowski O., Bauer A., Friedlmeier T.M. and Powalla M. Phys. Stat. Sol. RRL 2015; 9(1): 28-31.
- [12]. Bodnar I.V., Korzun B.V. and Chibusova L.V. Phys. Stat. Sol. (a) 2000; 179: 305-309.
- [13]. Tovar R., Quintero M., Neal Ch. and Woolley J.C. J. Crys. Growth 1990; 106: 629.
- [14]. Chernyavskii V.P., Goryunova N.A. and Borshchevskii. Chemical Bonds in Solids. Proceedings of the International Symposium on Chemical Bonds in Semiconducting Crystals, held in Minsk, USSR, 1967. Vol. 4: Semiconductor Crystals, Glasses and Liquids. Edited by N.N. Sirota. Consultant Bureau. New York-London 1972.
- [15]. Quintero M., Guerrero E., Tovar R. and Pérez G.S. J. Solid State Chem. 1990; 87: 456.
- [16]. Quintero M., Grima P., Tovar R., Pérez G.S. and Woolley J.C. Phys. Stat. Sol. (a) 1988; 107: 205-211.
- [17]. Grima P., Quintero M. and Woolley J.C. J. Crys. Growth 1992; 119: 381-390.
- [18]. J.A. Van Vechten, in Ternary and Multinary Compounds, edited by S.K. Deb and A. Zunger (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987) p. 423.
- [19]. Kraus W. and Nolze G. J. Appl. Cryst. 1996; 29:301-303.
- [20]. Fruchart D., Convert P., Wolfers P., Madar R., Sénateur J.P. and Fruchart P. Mater. Res. Bull. 1975; 10:169-174.
- [21]. www.periodictable.com/Properties/A/CovalentRadius.html.
- [22]. The Fe-Te (Iron-Tellurium) system by Okamoto H. (ASM International) and Tanner L.A. (Lawrence Livermore National Laboratory). Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol. 11, No 4, 1990.
- [23]. Grima-Gallardo P., Torres S., Quintero M., Nieves L., Moreno E. and Delgado G.E. J. Alloys and Compounds 2015; 630: 146-150.
- [24]. Mora A.J., Delgado G.E. and Grima-Gallardo P. Phys. Stat. Sol. (a) 2007; 204:547.
- [25]. Delgado G.E., Mora A.J., Grima-Gallardo P., Durán V., Muñoz M. and Quintero M. Cryst. Res. Technol. 2008; 43(7): 783-785.
- [26]. Delgado G.E., Mora A.J., Contreras J.E., Grima-Gallardo P., Durán S., Muñoz M. and Quintero M. Cryst. Res. Technol. 2009; 44:548-552.
- [27]. Delgado G.E., Mora A.J., Grima-Gallardo P., Durán S., Muñoz M. and Quintero M. Bull. Mater. Sci. 2010; 33(5): 637-640.
- [28]. Delgado G.E., Mora A.J., Grima-Gallardo P., Muñoz M., Duran S. and Quintero M. Physica B: Condensed Matter 2008; 403:3228.
- [29]. Delgado G.E., Mora A.J., Grima-Gallardo P. and

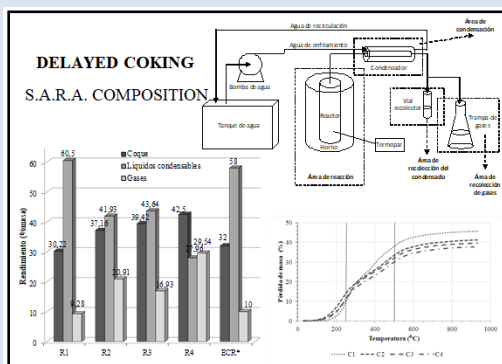
- Quintero M. J. Alloys and Compound. 2008; 454:306-309.
- [30]. Delgado G.E., Quintero E., Tovar R., Grima-Gallardo P., Quintero M. J. Alloys and Compounds 2014; 613:143–145.
- [31]. Delgado G.E., Grima-Gallardo P. and Quintero M. Revista Mexicana de Física 2016; 62:393-397.
- [32]. Van Vechten J.A., Ternary and Multinary Compounds (Materials Research Society, 1987), p. 423.
- [33]. Rincón C. Phys. Rev. B 1992; 45:12716.
- [34]. Grima-Gallardo P. Phys. Stat. Sol. (a) 1992; 134:119.
- [35]. Hankare P.P., Rathod K.C., Chate P.A., Jadhav A.V. and Mulla I.S. J. Alloys and Compounds 2010; 500:78.
- [36]. Tototzintle-Huitle, H., Rodríguez J.A. and Baquero. R. Revista Mexicana de Física 2008; 54(1): 58–64.

EFFECTO DEL TIPO DE CRUDO ALIMENTADO SOBRE EL RENDIMIENTO Y CALIDAD DE LOS PRODUCTOS DE LA COQUIZACIÓN RETARDADA A PARTIR DE RESIDUOS DE VACÍO VENEZOLANOS

Alejandra Meza^{1,2}, Ernesto Ruiz¹, Andreina Da Fonseca¹, Narciso Pérez^{2*}, Gladys Rincón^{2,3}

1: Universidad Central de Venezuela (UCV), Venezuela. 2: Universidad Simón Bolívar (USB), Venezuela. 3: Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Ecuador

*e-mail: naperez@usb.ve



RESUMEN

Se evaluó el efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y la calidad de los productos de la coquización retardada procesando mezclas con concentraciones controladas de los grupos fundamentales (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, S.A.R.A.) provenientes de residuos de vacío de crudos venezolanos. Cada una de las mezclas procesadas tiene uno de los grupos fundamentales en una concentración superior al 50 % másico. El proceso se realizó a escala laboratorio, fueron determinados los rendimientos de los productos y se realizó la caracterización físicoquímica de las mezclas preparadas y de los productos obtenidos (coque y líquidos). Los resultados mostraron que al incrementar la concentración de resinas y asfaltenos o al disminuir la concentración de aromáticos y saturados en la alimentación, se obtiene un incremento del rendimiento de coque y gas, y una disminución en el rendimiento de los líquidos. Con respecto a los análisis físicoquímicos, se observó que en todos los casos, las variables medidas (relación C/H, contenido de metales y azufre) cambian de forma importante a medida que aumenta la presencia de fracciones más polares y condensadas. Estos resultados corresponden con las tendencias teóricas esperadas y evidencian que cada grupo constituyente tiene un efecto notoriamente diferente en los productos obtenidos en el proceso.

Palabras clave: S.A.R.A., Coquización retardada, Productos líquidos y gaseosos, coque.

EFFECT OF OIL TYPE FED ON YIELD AND QUALITY OF DELAYED COKING PRODUCTS FROM VENEZUELAN VACUUM RESIDUES

ABSTRACT

The effect of the feed type on yield and quality of the products of delayed coking from Venezuelan vacuum residuals was evaluated by means of processing mixtures with controlled concentration of the main groups (saturates, aromatics, resins and asphaltenes, S.A.R.A.). Each of the processing mixtures had one of the main groups higher than 50 %w. The process was carried out in laboratory scale and the parameters analyzed were: the yield of products and the physicochemical characterization of the prepared mixtures and the obtained products (coke and liquids). The results showed that an increment in yield of coke and gases, and a diminishing in yield of liquids, is obtained when the resins and asphaltenes concentration is incremented or aromatics and saturates concentration diminished. With regard to physicochemical analysis, it was observed that, in all the cases, the measured variables (C/H, metals, and sulfur content) changed in an important way with increasing the presence of more polar and heavy fractions. The results correspond to the expected theoretical trends and show that each constituent group has a markedly different effect in the products obtained in the process.

Keywords: S.A.R.A., Delayed coking, Liquid and gaseous products, Coke.

1. INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de obtener el mayor beneficio de crudos pesados y extrapesados, es necesario mejorar su calidad por medio de procesos de conversión profunda. Los procesos de conversión incluyen procesos catalíticos y térmicos, a través de los cuales se logra la modificación de las características químicas (estructuras y tamaño) de los hidrocarburos alimentados, mediante su descomposición por craqueo, reestructuración o reformación y cambios en la composición molecular, con el uso de catalizadores (catalíticos) o mediante la adición de cantidades importantes de energía en forma de calor (térmicos). Los procesos de conversión térmica con mayor importancia que se pueden presentar en la refinación de petróleo son la viscorreducción, la coquización fluidizada y la coquización retardada. En Venezuela el proceso de conversión profunda más utilizado es la coquización retardada, el cual consiste en un tratamiento fisicoquímico térmico en donde ocurren fundamentalmente dos tipos de reacciones endotérmicas; una de craqueo térmico y otra de polimerización-condensación.

La química detallada de las moléculas de bajo peso molecular formadas durante el craqueo de las moléculas más grandes ha sido muy estudiada en base al modelado con sustancias puras [1], pero en el caso de las moléculas no volátiles, apenas se comienzan a mostrar ciertos avances en los estudios desarrollados, ya que esta implica una serie de reacciones complejas asociada al tipo de moléculas presentes cuya incierta naturaleza dificulta la definición de la química con un grado apropiado de precisión [1].

Uno de los hechos más importantes comprobado hasta ahora es que cada uno de los grupos característicos de hidrocarburos: S.A.R.A. (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) tiene un rendimiento diferente en la producción de coque [2] que oscila entre prácticamente cero y un 60% masa, en función de las posibles reacciones de craqueo o de condensación-polimerización en que las fracciones participen [3]. El centro de estos estudios se ha enfocado principalmente en el asfalteno, ya que es éste el que presenta una mayor tendencia a la formación del coque dentro del proceso [2].

El efecto del asfalteno sobre la velocidad de coquización y el rendimiento de coque fue estudiado por Wiehe [4] empleando asfaltenos de distintos orígenes, encontrando que la presencia de azufre alifático influye directamente sobre la velocidad de coquización mientras que la aromaticidad del asfalteno influye en el rendimiento de coque obtenido. Un poco más tarde, Schabron y Speight [5], utilizaron el contenido de asfaltenos para evaluar su efecto en propiedades de los productos obtenidos, específicamente el Carbón Conradson, obteniendo correlaciones que permiten estimar numéricamente esta propiedad a partir de la alimentación del proceso.

Otros estudios como Linares [6] y Requena et al. [7], muestran la influencia del contenido de los grupos S.A.R.A. en los residuos alimentados al proceso sobre diversas propiedades, utilizando residuos de origen industrial (básicamente obtenidos de refinerías venezolanas).

Linares [6] presentó la influencia del contenido de resinas y aromáticos sobre el índice de textura óptica de los coques producidos y del porcentaje de aromáticos de la carga y la relación resina/asfalteno de la carga sobre el rendimiento obtenido del coque, del líquido y del gas. Los resultados mostraron que el índice de textura óptica de los coques está asociado a la distribución de resinas y aromáticos en la carga y a la estructura molecular promedio de la mezcla de hidrocarburos que conforman la carga. En el caso del rendimiento de coque, éste se favorecería tanto con el contenido de aromáticos como con una mayor relación resina/asfalteno en la carga; al igual que una mayor relación resina/asfalteno favorecería el rendimiento de gases y disminuía el de líquidos; recomendando que se realicen nuevos estudios con otras cargas de naturaleza diferente (otra proporción de grupos S.A.R.A.) para complementar los resultados obtenidos.

Los resultados de Requena et al. [7], sugieren que el tipo de microtextura predominante en el coque producido está fuertemente afectada por condiciones físicas del medio de reacción como el régimen de turbulencia, perfil térmico y viscosidad; además de la naturaleza química de la carga por lo que obtener unas propiedades texturales determinadas en el coque, también puede lograrse modificando las variables de proceso (temperatura, presión, carga al coquizador).

Por otro lado, trabajos como el de Salazar [8], Brito [9], Bello et al. [10], resumen la influencia de propiedades claves del proceso de coquización retardada como: temperatura, tiempo de reacción, rampas de calentamiento, orientación del reactor, entrada de gas inerte, relación L/D del reactor, concentración de aditivos en la carga y calidad del producto líquido orgánico (PLO).

En la búsqueda de actualizar el proceso de coquización retardada a partir de la evaluación de las características de coquización de residuos de crudos chinos y sus fracciones S.A.R.A., procesados en ese país, Guo et al. [11], realizaron un estudio para evaluar la capacidad de un crudo y las fracciones S.A.R.A. obtenidas a partir de él, para producir coque a partir de un análisis termogravimétrico, la materia prima consistió en un crudo con carácter básicamente aromático-resínico y con un escaso contenido de asfaltenos (1,9 %masa). Adicionalmente presentan un análisis cinético con el fin de determinar la energía de activación involucrada en la reacción de craqueo. Los resultados más relevantes de ese trabajo corroboran que existe un efecto sinérgico entre las fracciones presentes, que permite que la presencia de saturados en la mezcla favorezca la producción de coque mientras que la presencia de aromáticos la inhibe.

Los diferentes trabajos hasta ahora desarrollados tanto en Venezuela como en el resto del mundo excepto [11], dan cuenta de la influencia de las fracciones S.A.R.A. en las propiedades de los productos de la coquización retardada, a partir de su contribución dentro de un todo, bien sea el crudo o un residual de vacío, cuya composición depende principalmente de su origen, limitando el rango correspondiente a la cantidad de cada fracción presente en la alimentación que ha sido estudiado. Con el fin de extender este rango al máximo posible y evaluar el caso venezolano que hasta ahora no ha sido estudiado, se plantea un primer estudio a escala de laboratorio del proceso de coquización empleando residuos de vacío diseñados y contruidos a partir de crudos venezolanos pesados y extrapesados cuya característica a resaltar es una alta proporción de asfaltenos, para evaluar la influencia que puede tener el contenido y proporción de las fracciones S.A.R.A. y otras características básicas como: contenido de material volátil, de azufre o metales pesados, sobre el rendimiento y

calidad de los productos obtenidos (coque, líquido y gases).

Específicamente, se propuso procesar alimentaciones contruidas y ricas en uno de los cuatro grupos característicos de hidrocarburos: S.A.R.A. (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos), mediante coquización retardada a escala laboratorio, en la búsqueda de establecer la relación existente entre el tipo de alimentación (fracción de S.A.R.A., presente) y la cantidad y calidad de los productos obtenidos, determinada por medio de la caracterización fisicoquímica tanto de la alimentación como de los productos. Las mezclas fueron preparadas a partir de tres residuos de vacío venezolanos identificados según su origen como: Petrozuata, Amuay y Cardón, a partir de los cuales se obtuvieron las fracciones S.A.R.A. constituyentes. Estas fracciones fueron mezcladas manteniendo una composición controlada usando como criterio de preparación una composición mayor al 50% en peso de una de las fracciones S.A.R.A. dando origen a las alimentaciones denominadas residuos base [12] que fueron alimentadas al proceso de coquización retardada. Los resultados son mostrados en el presente trabajo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología se dividió en tres partes: I. Preparación del residuo-base, II. Obtención de los productos a escala laboratorio y III. Caracterización de la materia prima y productos.

2.1 Preparación del Residuo-Base

La preparación de los residuos base fue realizada estableciendo un criterio de composición mayor al 50%masa de una de las fracciones S.A.R.A. a partir de los residuos de vacío seleccionados siguiendo la metodología presentada en [12].

2.2 Obtención de los Productos a Escala Laboratorio

El proceso de coquización retardada a escala industrial se reprodujo parcialmente empleando la unidad de coquización retardada a escala laboratorio del Laboratorio de Carbón de la Universidad Simón Bolívar descrito en [13]. Para cada una de las alimentaciones se llevaron a cabo como mínimo tres experimentos con una carga aproximada de 6gr de residuo base, con la finalidad de asegurar no sólo la precisión de los resultados sino también la obtención de suficiente cantidad de coque para su posterior

análisis. En total se realizaron doce experimentos. La Figura 1 muestra las partes que comprenden la unidad de coquización retardada a escala laboratorio. Las condiciones de operación fueron; temperatura igual a 650°C, rampa de calentamiento

de 7°C / min, presión atmosférica y tiempo de reacción de 60 minutos [13]. De este proceso se obtiene una corriente de gases, otra de líquido y el coque de petróleo.

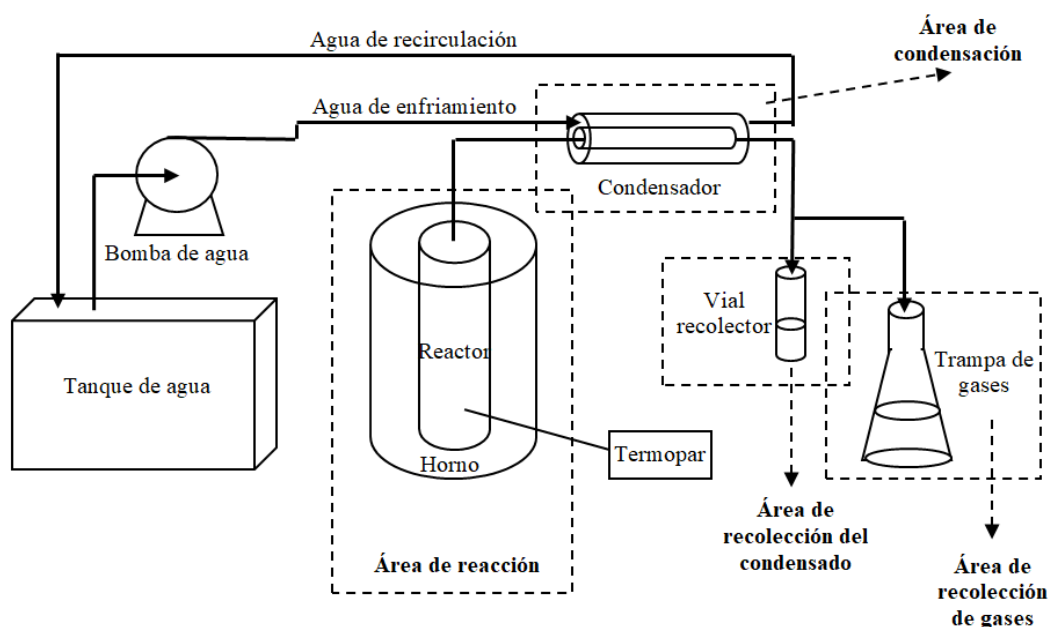


Figura 1. Esquema de la unidad de Coquización Retardada a escala laboratorio empleada.

2.3 Caracterización de la Alimentación y los Productos de la Coquización

Tanto el residuo base como los productos fueron analizados por medio de los siguientes ensayos:

- Contenido de Carbón Conradson: siguiendo la Norma ASTM D189-06 [14].
- Análisis Inmediato: mediante analizador termogravimétrico TAQ-500 haciendo uso de la norma ASTM D5142 [15], este análisis comprende la determinación de: humedad, material volátil y cenizas.
- Análisis Elemental: esta prueba determina el contenido de carbono e hidrógeno presente en el residuo. La determinación de la relación C/H, se realizó siguiendo la Norma COVENIN 2596-89 [16], la cual consiste en quemar una cantidad determinada de muestra en un sistema cerrado, que consta de un tren de absorción donde quedan fijados los productos de la combustión, y por diferencia de masas se conocen los porcentajes totales de carbono e hidrógeno presentes y la determinación del contenido de

azufre total se realizó siguiendo la Norma ASTM D4239 [17], que consiste en quemar la muestra en una atmósfera de oxígeno a una temperatura de 1250°C, en presencia de peróxido de hidrógeno, el cual absorbe los gases ácidos y por medio de una determinación volumétrica se determina el azufre total.

- Contenido de metales: la determinación del contenido de metales (V y Ni) se realizó siguiendo la Norma EPA-6010 [18]. El método describe la determinación de multi-elementales por ICP-AES utilizando sistemas ópticos secuenciales o simultáneos y visualización axial o radial del plasma y la determinación se realizó en un espectrómetro de plasma acoplado inductivamente (ICP-EA), marca GBC, modelo Integra XL.
- Termogravimetría: se opera bajo la Norma ASTM E1641 [19]. El equipo utilizado es una balanza marca TA Instrument, modelo TAQ500, la cual opera a una temperatura máxima de 1000°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características más importantes de los residuos preparados según la metodología reportada por Meza-Avila et al. [12] se resumen en la Tabla 1, resaltando en cursivas la composición de la fracción mayor a 50% masa que lo identifica como mayoritario en esa fracción en particular, asociando entonces por nomenclatura la letra R a los residuos preparados y los números 1, 2, 3 y 4 (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, respectivamente) a la fracción mayoritaria en el residuo. Las letras C, L y G que se usarán a continuación corresponden a los productos Coque, Líquidos y Gases, respectivamente.

Tabla 1. Caracterización de los Residuos de vacío empleados en la investigación.

Característica	R1	R2	R3	R4
Saturados (% masa)	56,58	1,99	5,21	4,11
Aromáticos (% masa)	14,65	53,45	27,54	21,60
Resinas (% masa)	14,22	22,02	53,92	23,88
Asfaltenos (% masa)	14,55	22,53	13,33	50,42
Carbón Conradson (% masa)	11,82	22,16	24,13	33,98
Humedad (% masa)	0,093	0,222	0,481	0,011
Material volátil (% masa)	93,00	86,31	84,11	82,74
Relación C/H (mol/mol)	0,809	1,155	1,354	1,690
Azufre (% masa)	3,66	4,67	4,58	4,69
Níquel + Vanadio (ppm)	435	651	892	1104

3.1 Proceso de Coquización Retardada

La Figura 2 muestra los rendimientos obtenidos al someter los residuos base al proceso de coquización retardada. El residuo base saturado (R1) presenta el mayor rendimiento a la producción de líquidos condensables (60,5 % masa), como consecuencia de que los saturados representan las moléculas con menor grado de condensación y baja probabilidad de existencia de heteroátomos, que poseen bajos puntos de ebullición y son las primeras en salir del proceso

como gases. Estos gases que luego condensan tienen una tendencia muy baja (0-15% aproximadamente) a formar coque [1].

Como contraparte, el residuo base asfáltico (R4) genera el mayor rendimiento a la producción de coque (42,5 % masa), asociado a que los asfaltenos son los compuestos de mayor peso molecular y poseen un alto grado de condensación [20], además que dentro de las reacciones de craqueo se transforman directamente en coque [21]. Por lo tanto el aumento de la presencia de asfaltenos en el residuo incrementa la producción de coque [3], generando el menor rendimiento de líquidos del grupo.

Con valores intermedios se encuentran los residuos R2 y R3. En este caso, la cantidad de coque producida a partir del residuo aromático (R2) es menor que la obtenida a partir del residuo resínico (R3) (2,26 % menor), resultado que corresponde con el hecho de que los hidrocarburos aromáticos presentan una tendencia menor a la formación de coque [22], y que las resinas poseen en su estructura un alto contenido de heteroátomos que permite su asociación con asfaltenos propiciando la formación de moléculas más condensadas [20] que pueden polimerizarse y/o condensarse con mayor facilidad convirtiéndose en coque. Todos estos resultados corresponden con el comportamiento reportado por [2] y [11] referentes al orden en la actividad de craqueo de las fracciones S.A.R.A. que conforman el crudo (Sat.<Arom.<Res.<Asf.).

Al observar el comportamiento global del rendimiento tanto de líquidos como de gases, puede observarse que al incrementar la fracción pesada en el residuo se incrementa la cantidad de gases obtenida como productos y disminuye la cantidad de líquidos resultantes del proceso. Esta tendencia parece ser seguida por todos los residuos con algunas discrepancias con R2 y R3, ya que para R2 las cantidades de gases y líquidos son superiores e inferiores respectivamente a las obtenidas para R3, desviándose de la tendencia general.

Este hecho podría explicarse con base en que durante las experiencias R2 y R3 se reportó un cambio no controlado de presión interna en el reactor que no fue observado en las otras experiencias, lo cual pudo influir en el tiempo de residencia de los productos dentro del reactor [23]. Esta situación pudo modificar la cinética de las reacciones tanto de craqueo como las de

polimerización-condensación permitiendo que se generaran mayores cantidades de gases por el craqueo y de coque por polimerización-condensación que las esperadas para R2 debido al aumento del tiempo de residencia en el reactor, y trayendo como consecuencia la reducción del

rendimiento de los líquidos. Y en el caso de R3 favoreciendo las reacciones de polimerización-condensación originando un incremento del rendimiento de líquidos, y disminuyendo por tanto la proporción de gases.

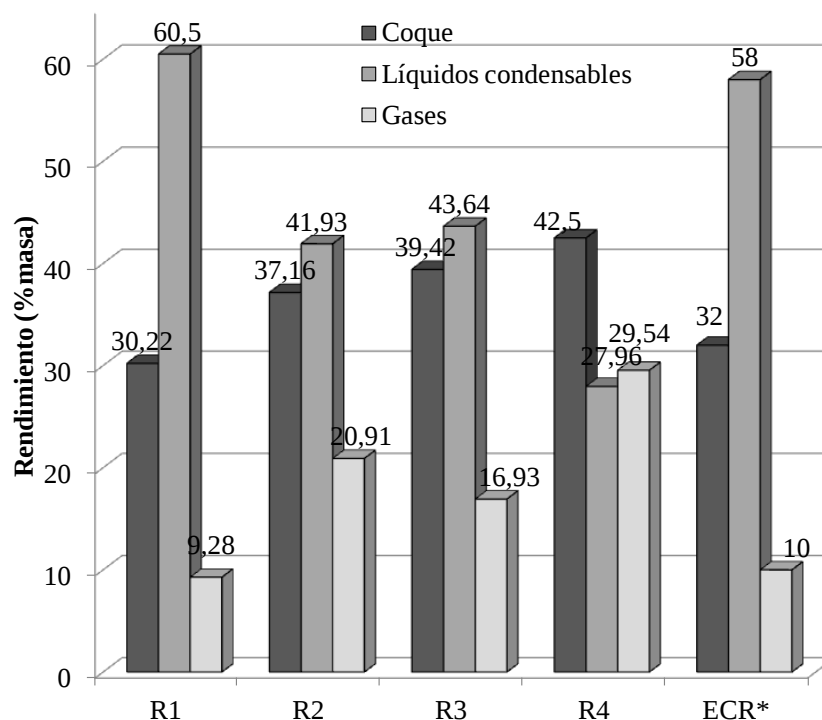


Figura 2. Rendimientos de la Coquización Retardada de los Residuos Preparados. (*) ECR= Estándar Coquización Retardada [21].

Adicionalmente, este resultado también pudiera estar asociado a la presencia de las fracciones en menor proporción másica en los residuos y como ellas interactúan durante las reacciones que se están llevando a cabo, generando diferencias en el rendimiento obtenido, además de la posible acción catalítica de los metales presentes (vanadio-níquel) que pudieran modificar los caminos de reacción que estaría siguiendo cada fracción presente en función de su naturaleza química. Ambas posibilidades podrían favorecer la producción de líquidos y desfavorecer la de gases en el caso de R3, en comparación con los rendimientos obtenidos con R2.

Como resultado de esto, pareciera que ambos residuos R2 y R3 pudieron afectarse pero de manera distinta, hecho que puede estar directamente relacionado con las diferencias existentes en la

naturaleza de ambos residuos (uno altamente aromático y el otro altamente resínico) que conllevan a favorecer cada tipo de reacción por separado en función del tamaño de las moléculas que lo conforman. En el caso de R2 son moléculas menos condensadas que craquean con facilidad por lo que al incrementar el tiempo de residencia se generan más gases. En el caso de R3, las moléculas son mas condensadas sumado al aumento de presión [24] favorecen las reacciones de polimerización-condensación disminuyendo la cantidad de gases e incrementando la de líquidos y la de coque.

Es interesante observar que los hidrocarburos S.A.R.A., no sólo aumentan su peso molecular y el tamaño de sus estructuras al moverse horizontalmente de izquierda a derecha en el nombre S.A.R.A., sino que además aumentan su punto de ebullición y su complejidad estructural

[25].

Con lo anteriormente mencionado se puede intuir que la participación de cada uno de los hidrocarburos S.A.R.A. en el proceso es individual pero afecta al residuo como un todo, es decir, cada fracción se incorpora modificando o afectando la estructura de manera tal que permite obtener mayor rendimiento en coque en el caso de las fracciones más condensadas u obtener mayor rendimiento en líquidos en el caso de las fracciones menos condensadas.

Es importante destacar que [8] reporta un rendimiento en sus experiencias con respecto a la alimentación de aproximadamente 22% masa en coque al utilizar el mismo equipo de coquización retardada. Este valor es importante debido a que establece un aproximado de lo que se puede llegar a obtener en dicho proceso.

Adicionalmente en la Figura 2 se observan los rendimientos que generalmente se obtienen en el proceso de coquización retardada a escala industrial, al cual se le denominó estándar [21]. Comparando los valores del rendimiento del estándar con el de los residuos preparados, se puede observar que las

modificaciones en la concentración de un residuo se corresponden, ya que al incrementar la presencia de fracciones menos condensadas (saturados) se incrementa el rendimiento a la producción de líquidos condensables y disminuye el de gases y coque, mientras que al aumentar la presencia de fracciones mas condensadas (resina y asfaltenos) se incrementa el rendimiento a la producción de coque y disminuye el rendimiento a la producción de líquidos. Con respecto al residuo aromático se tiene que la variación en los tres rendimientos es similar, lo que es esperado ya que si se observa cómo estos reaccionan en el proceso de coquización [21], se tiene que participan en la producción de los tres tipos de productos. De la misma forma, con estos valores se puede decir que la unidad de coquización retardada a escala laboratorio es capaz de reproducir los porcentajes de rendimiento del proceso realizado a nivel industrial.

3.2 Caracterización del Coque

Los resultados de la caracterización del coque obtenido en el proceso de coquización retardada se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Caracterización del coque obtenido del proceso de Coquización Retardada.

Coque	C1	C2	C3	C4	CP-A*
Rendimiento de coque (%masa)	30,22	37,16	39,42	42,50	32,00
Cenizas (%masa)	0,7191	0,7059	0,6878	0,6406	-
Humedad (%masa)	0,09709	0,53710	0,11360	0,39060	-
Material Volátil (%masa)	45,70	41,32	39,66	37,81	-
Relación C/H (adim.)	1,81	2,34	3,15	3,39	1,82
Azufre (%masa)	4,64	5,18	5,28	5,17	-
Níquel + Vanadio (ppm)	1923	1368	1854	1816	1787

(*) Coque industrial colombiano CP-A [26].

3.2.1 Carbón Conradson y Rendimiento de Coque

El rendimiento de coque obtenido (Tabla 2) para cada uno de los residuos es mayor al esperado según los resultados de carbón Conradson de los residuos preparados (Tabla 1). Esta diferencia entre el carbón Conradson y el rendimiento en coque se atribuye principalmente al cambio no controlado de la presión del reactor mencionado previamente. Esta situación no controlada da como resultado que los rendimientos de coque y valores del carbón

Conradson sean superiores a los valores típicos y comunes para la mayoría de las alimentaciones estudiadas hasta ahora (<10%-20%) reportadas en la bibliografía, asemejándose estos valores con los obtenidos recientemente para alimentaciones mucho más condensadas (20%->30% incluso) [27]. A pesar de lo anterior, se observa claramente que se obtiene un mayor rendimiento en coque en la medida que se incrementa las fracciones más condensadas de la alimentación, lo que se traduce en un aumento de su relación C/H que favorece la obtención de

estructuras cada vez más complejas [25]. Esto permite producir mayor cantidad de coque. Demostrando que ambos parámetros (C. Conradson y relación C/H) representan una medida de la predisposición o propensión que posee un residuo para formar carbón [14]. Se puede observar que el coque denominado C1, tiene las propiedades más similares al coque CP-A, y fue posible además obtener un rendimiento en magnitud equivalente al correspondiente al coque industrial (CP-A).

3.2.2 Análisis Inmediato

El contenido de cenizas presente (Tabla 2) es menor al 1%masa para todas las muestras, valor que concuerda con lo reportado en la bibliografía para coques de petróleo [27], indicando que se tiene poca presencia de material incombustible, favoreciendo el poder calorífico que podría tener el coque producido, ya que generalmente para materiales carbonosos un alto contenido de cenizas reduce el poder calorífico [28].

Con respecto al contenido de material volátil, se evidencia que las muestras contienen un alto porcentaje, mayor al esperado para un coque, que debería estar entre 7-10%masa [29]. Se puede observar que el contenido de material volátil disminuye a medida que se incrementa el contenido de pesados en el residuo de alimentación o su relación C/H, comportamiento esperado debido a que la materia volátil está asociada al porcentaje de productos volátiles (excepto humedad) liberados durante el calentamiento del coque bajo condiciones controladas [30].

El alto porcentaje de material volátil confirma lo mostrado en los termogramas del contenido carbonoso (Figura 3), lo cual deja ver que la coquización no fue completa, por lo tanto el rendimiento de coque es mayor al esperado.

El contenido de humedad en el coque corresponde al esperado después de realizar el proceso de coquización, éste sigue siendo menor al 1 % másico, cifras que se corresponden con los reportados por [20] con un rango entre 0,6 % y 2,0 % másico, por lo que se considera que el tipo de alimentación no influye en esta variable sino que depende del contenido inicial que se tenga en el residuo base.

3.2.3 Análisis Elemental

La relación C/H (Tabla 2) aumenta a medida que aumenta el contenido de pesados en el coque,

debido a que se incrementa el grado de condensación de los componentes presentes [20]. Una mayor cantidad de carbono respecto al hidrógeno en la alimentación indica que puede romperse una mayor cantidad de enlaces C-C en las reacciones de craqueo térmico (desmetanización, desalquilación, deshidrogenación) [8], formando coques cada vez más pesados y por ende con un relación C/H mayor [20].

Adicionalmente, se presenta en la Tabla 2, la relación C/H de un residuo industrial colombiano denominado CP-A por Novoa [26], con el cual se observa que los resultados obtenidos se encuentran dentro de los parámetros reproducibles tanto industrialmente como a escala laboratorio.

En cuanto al contenido de azufre, se observa que para C1 la concentración es la menor, lo que se debe a que proviene del residuo saturado para el cual no es esperable encontrar grandes cantidades de heteroátomos de azufre [20]. Para las muestras C2, C3 y C4 se tiene un contenido de azufre mayor al 5%masa, por lo que se considera que las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos respectivamente, concentran gran parte del contenido de azufre en el coque. Partiendo del hecho de que en el caso de los residuos cada vez más pesados el contenido de azufre es mayor fue posible corroborar con estos resultados que la presencia de heteroátomos como el azufre, en el residuo puede favorecer la conversión a coque del mismo como lo afirma [1].

Adicionalmente los resultados obtenidos son los esperados, debido a que como lo reporta [20], el contenido de azufre en el coque en laboratorio se ubica en el intervalo 5,0% y 5,2%masa; mientras que el obtenido a escala comercial se ubica entre 4,9% y 5,2%masa.

3.2.4 Contenido de Metales

Para todas las muestras se tiene que la concentración de metales (Tabla 2) aumentó con respecto a los residuos preparados, esto indica que la mayor parte del contenido metálico se concentró en el producto carbonoso. Al igual que ocurre con los residuos preparados, la concentración de metales aumenta al incrementarse la presencia de fracciones más polares y más condensadas, esto se debe a que en estas fracciones se encuentra una mayor cantidad de compuestos porfirínicos, no porfirínicos y sales de ácidos nafténicos donde se encuentran los metales [31].

Además, al comparar el contenido de metales de los coques obtenidos con un coque industrial colombiano [26], se obtiene que es muy semejante al de los coques obtenidos experimentalmente. En líneas generales, el contenido de metales en el coque está entre 10-3000 ppm para el níquel y de 5-5000 ppm para el vanadio, con respecto a estos rangos se tiene que los coques obtenidos se encuentra dentro de los límites establecidos para los coques de la industria petrolera venezolana [32].

3.2.5 Termogravimetría

Los termogramas (Figura 3) obtenidos para el residuo carbonoso que se encuentra en el reactor luego de realizar el proceso de coquización retardada muestran una rápida pérdida de masa en el intervalo de temperatura que va desde el inicio del experimento hasta 500 °C, lo que corresponde a la descomposición (craqueo térmico) de material volátil, reflejando que en el material carbonoso formado aún existe la presencia de livianos y comprobando así las diferencias mostradas entre los resultados de los análisis de carbón Conradson y el rendimiento de coque obtenido.

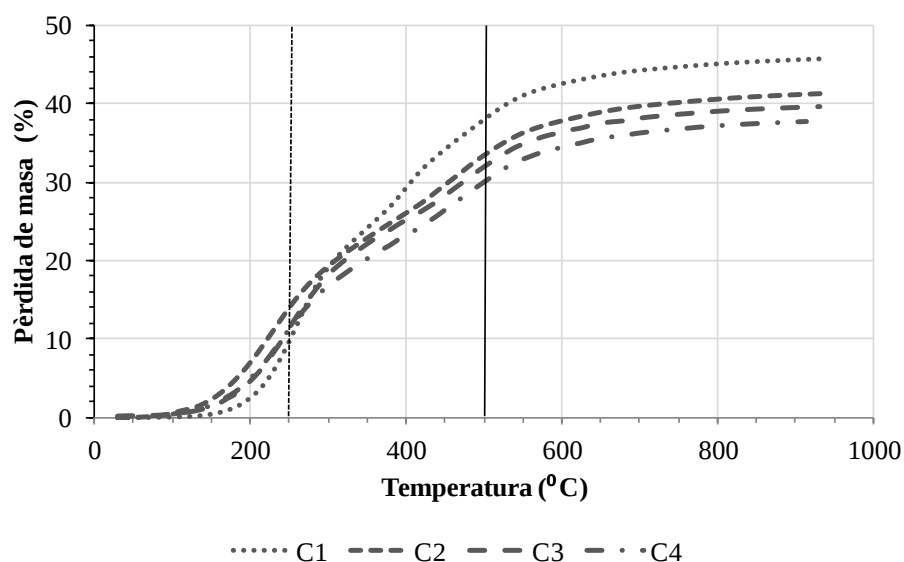


Figura 3. Análisis Termogravimétrico de los Coques Obtenidos: Curva de Pérdida de Masa.

Al observar las cuatro curvas se tiene un comportamiento parecido al comienzo de la descomposición de craqueo térmico aproximadamente hasta una temperatura de 250 °C, lo que indica que presentan composiciones similares en familias de compuestos que se volatilizan a esa temperatura, luego las curvas se van separando a medida que disminuye la cantidad de material volátil. La muestra C1 es la que presenta una mayor pendiente por lo que ésta tiene la mayor pérdida de masa seguida por las muestras C2, C3 y C4 respectivamente. Este comportamiento indica que cuando el coque proviene de residuos cada vez más pesados y por ende con una relación C/H mayor, éste se hace cada vez más estable térmicamente [30], lo que se evidencia con sus contenidos de material volátil (Tabla 2) ya que C1 presenta la mayor pérdida de masa por tener mayor contenido

de material volátil [30] o por tener posiblemente una mayor porosidad que permitiría a partir de un aporte energético la salida de parte de su contenido en forma de vapores.

3.3 Caracterización de Líquidos Condensables

La caracterización de los líquidos obtenidos en el proceso de coquización se realizó a través de la determinación del contenido de azufre, los resultados se resumen en la Tabla 3. Las muestras L2, L3 y L4 presentan una concentración de azufre similar por lo que aumentar la presencia de las fracciones de aromáticos, resinas y asfaltenos respectivamente, no altera la concentración de azufre en los líquidos condensables. Este resultado es resaltante porque indica que en la mezcla de destilados obtenidos de la coquización de estos residuos, los hidrocarburos contienen heteroátomos

que son similares entre sí. Con respecto a L1 que representa el destilado de la alimentación de saturados, se tiene que un incremento en esta fracción disminuye la presencia de azufre en los líquidos condensables esto se debe a que los saturados no presentan heteroátomos de azufre en su composición [20].

Tabla 3. Caracterización de los líquidos y gases obtenidos en el proceso de Coquización Retardada.

Productos	Azufre (% másico)
Líquidos Condensables	
L1	2,21
L2	2,73
L3	2,73
L4	2,70
Gases	
G1	9,92
G2	7,65
G3	7,71
G4	5,88

3.4 Caracterización de Gases

En el caso de los gases sólo se realizó la medición del contenido de azufre (Tabla 3). Estos valores se obtuvieron mediante un balance de masa y reflejan una ligera tendencia con excepción de G3 a disminuir al mismo tiempo que se incrementa la relación C/H del residuo (Tabla 2).

Con respecto a G1 (Tabla 4) que presenta el mayor contenido de azufre a pesar de provenir del residuo saturado, se atribuye su alto contenido al presente en el residuo base utilizado, ya que tanto para los líquidos como para el coque producido el contenido de azufre fue bajo, por lo que el azufre presente en el residuo se asocia a estructuras sencillas donde es más fácil que reaccione y se libere como H_2S . Para G2, G3 y G4 el contenido de azufre es el esperado ya que en los residuos más pesados, el azufre se encuentra en el interior de las moléculas [20] como sustituyente del carbono, dificultándose así su combustión y que pueda ser liberado como H_2S .

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo permitió verificar que un incremento en la concentración de fracciones más

condensadas (resinas y asfaltenos) favorece la producción de coque en el proceso de coquización retardada e incrementa la relación C/H y la proporción de azufre y metales como níquel y vanadio tanto en el residuo alimentado como en el coque que se obtiene a partir de él, disminuyendo la cantidad de material volátil presente en los mismos. Por otro lado, el aumento de fracciones menos condensadas (saturados o aromáticos) favorece la producción de líquidos en el proceso.

Tanto en los residuos alimentados y los productos líquidos y el coque, las variables medidas (C/H, contenido de metales y azufre) cambian drásticamente a medida que aumenta la presencia de fracciones más polares y más condensadas.

Además pudo observarse un efecto sinérgico esperable entre las variables operacionales (presión, tiempo de residencia) y el tipo de carga alimentada al reactor de coquización y fue posible reproducir en la escala de laboratorio empleada tanto el rendimiento como las características de los productos obtenidos a escala industrial.

Es posible considerar que la participación de cada uno de los hidrocarburos S.A.R.A. afecta el residuo de manera tal que permite obtener mayor rendimiento en coque en el caso de las fracciones más condensadas u obtener mayor rendimiento en líquidos en el caso de las fracciones menos condensadas.

Por último, desde el punto de vista experimental, se demostró que composiciones másicas de por los menos el 50 % másico de alguno de los grupos S.A.R.A. permiten obtener residuos con características diferenciadoras que facilitan el análisis o estudio de la afectación de estos grupos en el rendimiento y propiedades de los productos de la coquización retardada.

5. REFERENCIAS

- [1]. Speight J. The chemistry and technology of petroleum. 5th ed. Boca Ratón: CRC Press, 2014, pp. 412-464, 499-533.
- [2]. Speight J. Korean J. Chem. Eng. 1998; 15(1): 1-8.
- [3]. Sawarkar A., Pandit A., Samant S., Joshi J.. Can J. Chem Eng. 2007; 85: 1-24.
- [4]. Wiehe, I. Ind. Eng. Chem. Res. 1993; 32(11): 2447-2454.
- [5]. Schabron, J. F., Speight, J. G. Revue de L'Institut Français du Pétrole. 1997; 52 (1).
- [6]. Linares, A. Estudio de la naturaleza química de la

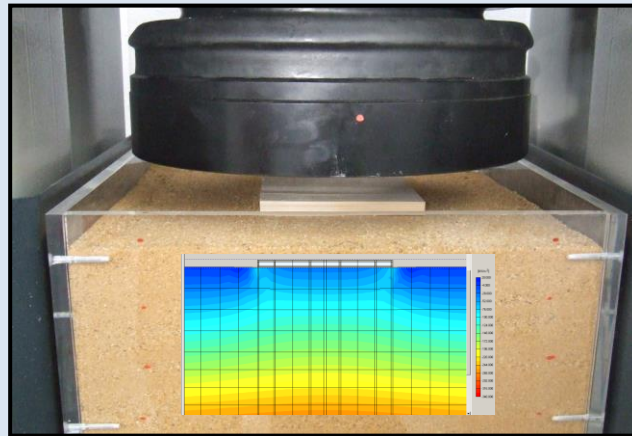
- carga al coquificador retardado y su relación con el lecho de coque formado en el tambor. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Caracas, Venezuela, Universidad Central de Venezuela, 2003.
- [7]. Requena, A., Pérez, M., Delgado, L. Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V. 2008; 23(3): 103-112.
- [8]. Salazar S. Estudio del Proceso de Coquización Retardada a Escala de Laboratorio. Trabajo de Grado (Maestría), Sartenejas, Venezuela, Univ. Simón Bolívar, 2012.
- [9]. Brito, A. Mejoramiento de una planta de coquización retardada a escala laboratorio. Miniproyecto (Ingeniería Química), Sartenejas, Venezuela, Universidad Simón Bolívar, 2014.
- [10]. Bello O., Ademodi B., Macaulay S. & Latinwo G. (2006). Brazilian Journal of Chemical Engineering. 2006; 23(03): 331-339.
- [11]. Guo, A., Zhang, X. & Wang, Z. Fuel processing and technology. 2008; 89: 643-650.
- [12]. Meza-Ávila A., Da Fonseca-Rodríguez A., Ruiz-Hernández E., Pérez-Santodomingo N., Rincón-Polo G. Ingeniería Investigación y Tecnología. 2016; XVII (4), octubre-diciembre: 435-441.
- [13]. Salazar S., Pérez N., Urbina R., Meza A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35(2): 326-333.
- [14]. Norma ASTM Standard D189-06. Standard test method for Conradson Carbon residue of petroleum products. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [15]. Norma ASTM D5142-09. Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [16]. Norma COVENIN 2596-89. Carbón y coque. Determinación del contenido de carbono e hidrógeno. Venezuela, 1989.
- [17]. Norma ASTM Standard D4239-05. Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods. ASTM International, West Conshohocken, PA, 1998.
- [18]. Método EPA-6010. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, 2007.
- [19]. Norma ASTM Standard E1641. Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.
- [20]. Requena A. Formación de Mesofase en Crudos Pesados y sus Residuales. Trabajo de Ascenso, Sartenejas, Venezuela, Univ. Simón Bolívar, 2007.
- [21]. Perea Y. Implementación de una unidad de delayed coking como mejora de los rendimientos y optimización del fraccionamiento de crudo pesado. Tesis (Ingeniería), Lima, Perú, Univ. Nac. de Ing., 2009.
- [22]. Simanzhenkov V., Idem R. Crude Oil Chemistry. New York: Marcel Dekker, 2005, pp. 301-340.
- [23]. Da Fonseca A., Ruiz E. Evaluación del efecto del tipo de alimentación sobre el rendimiento y la calidad de los productos de la coquización retardada. Trabajo de Grado (Ingeniería Química), Caracas, Venezuela. Univ. Central de Venezuela, 2014.
- [24]. Sharma B. Fuels and Petroleum Processing. Goel Publishing House, 1998, pp. F148-F190.
- [25]. Delgado J. Asfaltenos: composición, agregación, precipitación. Cuaderno FIRP S369A. Mérida, Venezuela: Univ. de los Andes, 2006, pp. 1-15.
- [26]. Novoa L. Aprovechamiento de Coque de Petróleo como Aditivo en la Producción de Coque Siderúrgico. Trabajo de Grado (Maestría Ing. Química y Ambiental), Bogotá, Colombia. Univ. Nac. de Colombia, 2011.
- [27]. Meyers R. "ConocoPhillips Delayed Coking Process y FW Delayed-Coking Process". En: Handbook of Petroleum Refining Processes, New York: McGraw-Hill, 1997, pp. 12.25-12.37.
- [28]. Thomas L. Coal Geology. England: John Wiley & Sons, 2002, pp. 106-107.
- [29]. Gary J. Refino del Petróleo. Barcelona, España: Reverte, 1980, pp. 57-70.
- [30]. García G. Estudio del comportamiento térmico del coque de petróleo y de sus mezclas con carbonos bituminosos colombianos. Trabajo de Grado, Bogotá, Colombia, Univ. Nac. de Colombia, 2011.
- [31]. Campos G. Ciencia. 2012; 20 (1), En.-Mar: 52-59.
- [32]. López M. Estudio de las reacciones de condensación/polimerización de las fracciones SARA de un residual de refinación. Trabajo de Grado (Licenciatura en Química), Sartenejas, Venezuela. Univ. Simón Bolívar, 2004.

ANÁLISIS EXPERIMENTAL EN LOSAS DE CIMENTACIÓN MEDIANTE MODELOS A ESCALA: LOSAS ALIGERADAS CON BLOQUES DE EPS FRENTE A LOSAS MACIZAS

J. M. Dávila^{1*}, A. Jaramillo-Morilla², E. Mascort-Albea², J.A. Grande¹

1: Universidad de Huelva (España). Dpto. Ing. Minera, Mecánica, Energética y de la Construcción. Ctra. Huelva-Palos de la Fra.s/n, 21819. 2: Universidad de Sevilla (España). Dpto. Estructuras de Edificación e Ing. del Terreno. Avda. Reina Mercedes, 2, 41012.

*e-mail: jmdavila@uhu.es



RESUMEN

El objetivo del presente artículo es confirmar el distinto comportamiento que presenta la solución tradicional de losa maciza frente a una aligerada, empleando bloques de poliestireno expandido (EPS) como material aligerante, uniéndose las zonas macizas bajo pilares mediante nervios. Se mantienen por tanto, dos placas, superior e inferior, alrededor de los bloques aligerantes de EPS. Para ello se ha realizado dos modelos a escala, sometiendo cada uno de ellos a una serie de ensayos. Esto se ha podido analizar comparativamente con otros modelos hechos en ordenador, empleando para ello programas de Elementos Finitos. Los resultados obtenidos permiten afirmar que, en situaciones de suelos blandos, con posibles problemas de asentamientos, la solución planteada presenta importantes ventajas, al disminuir esos asentamientos en un porcentaje que variará en función de las condiciones particulares. Además de esto, se reducen en gran medida los asentamientos diferenciales entre apoyos, por lo que la alternativa planteada presenta un comportamiento más uniforme, así como ventajas constructivas.

Palabras Claves: Modelos a escala, Poliestireno expandido, Elementos Finitos, Asientos.

EXPERIMENTAL ANALYSIS OF SLABS FOUNDATION BY SCALE MODELS: LIGHTWEIGHT SLABS BY EXPANDED POLYSTYRENE BLOCKS OPPOSITE SOLID SLABS

ABSTRACT

The aim of this work is to confirm the different behavior of traditional solid slab versus lightened solution, using expanded polystyrene (EPS) blocks as a lightening material, joining solid areas under pillars with grating beams. Therefore there are two plates, one of them on the top and the other one on the bottom, covering the EPS blocks. For this purpose, two scale models have been performed, each of them being subjected to a series of tests. These have been able to comparatively analyze with models made in computer, using Finite Element programs. The results obtained allow us to assert that in situations of soft soils, with possible problems of settlements, the proposed solution has significant advantages by reducing this settlement on a percentage it will vary depending on specific conditions. Besides this, it significantly reduces the differential settlements among supports, so this alternative has a more uniform behavior, as well as constructive advantages.

Keywords: Scale models, Expanded polystyrene, Finite elements, Settlement.

1. INTRODUCCIÓN

Como alternativa a la losa maciza de hormigón armado, han surgido en las últimas décadas distintas aplicaciones, como la empleada parcialmente en la cimentación de La Sagrada Familia (Fachada de la Pasión), con la utilización de perfiles de acero a modo de emparrillado embebido en el canto de la losa [1], cuando realmente funcionaban como armaduras en tracción.

Tras la aparición del EPS (EPS Geofoam en su denominación en inglés)¹ y su posterior aplicación como material de construcción, han sido muchos los campos a los que se ha dirigido su empleo, siendo uno de ellos el de la geotecnia. Existen estudios recientes en este campo [2,3,4] en los que se ha analizado sus propiedades y posibles aplicaciones; destacando su empleo como material de relleno[5], incluso como árido en forma de bolas para morteros ligeros [6,7,8]; en forma de bloques, para aligerar losas de cimentación [9] o como protección de conducciones enterradas [10,11], para estabilización de suelos expansivos [12,13] y otras, aprovechando la ventaja deducida de su baja densidad.

Recientemente ha aparecido en el mercado una solución constructiva denominada *Cimentur* [14], en la que mediante el empleo de bloques de EPS, se puede realizar un vaciado completo de la superficie ocupada por la cimentación. Esta solución permite una ejecución más rápida; sin embargo, conceptualmente, no supone aportación alguna desde un punto de vista puramente estructural o geotécnico, entendiéndola como una mejora constructiva, en la que en cualquier caso, se hace necesario colocar conectores entre los bloques.

Una solución con cierta semejanza a la anterior (aplicable a viviendas unifamiliares) consiste en una losa apoyada sobre un continuo de bloques de poliestireno expandido, a la que se le añaden unos nervios en los bordes hormigonados sobre unas piezas prefabricadas de EPS [15].

En esta investigación se pretende abordar el estudio de una alternativa, que consistiría en una losa aligerada en la zona central de su canto,

manteniendo dos placas a ambos lados de esta y enlazando las zonas macizas bajo los pilares mediante un sistema semejante al de un emparrillado de vigas.

En una primera fase, se realizarán unos modelos en ordenador, empleando para ello el programa SAP 2000. Una vez obtenidos los resultados en estos modelos, se pretende, dentro de lo posible, confirmarlos mediante un estudio comparativo con dos modelos a escala. Se ha construido para ello, dos modelos de madera - teniendo en cuenta que su módulo de elasticidad es el que más se acerca al del hormigón, dentro de los materiales disponibles - uno macizo y otro con zonas aligeradas, de forma semejante a la ya comentada en el párrafo anterior.

Para cubrir distintas condiciones de apoyo, se ha empleado en los ensayos dos soluciones distintas, una con un terreno granular en todo el espesor y la otra con un terreno superficial cohesivo.

Planteamos en este trabajo una alternativa a la tradicional solución de cimentación mediante losa maciza. Esta aparece recogida en distintas publicaciones [16,17]. En estas soluciones el conjunto está concebido a modo de superestructura entre las losas y los muros de sótano, opción ya empleada asiduamente en edificios de gran altura. La solución que aquí se propone consistiría en un elemento único de cimentación mediante una losa aligerada, en la que estas zonas estarían "rellenas" (a modo de encofrado perdido) con bloques de EPS.. Mediante esta opción se pretenden obtener dos mejoras en la cimentación, tal como ya se apunta en algunas publicaciones [18]: por un lado, un aumento de rigidez sin coste en volumen de hormigón y por otro, reducir en lo posible los asentamientos.

Como objetivos concretos de esta investigación se plantean los siguientes:

1. Estudiar la posibilidad de uso de los bloques de EPS como piezas aligerantes en estructuras de cimentación.
2. Comparar la solución de losa maciza frente a la aligerada.
3. Evaluar y validar los resultados mediante una serie de ensayos a escala reducida
4. Analizar el comportamiento estructural de una losa aligerada con EPS.

¹ En este artículo se hace referencia al EPS como poliestireno expandido en bloques o elementos rígidos, existiendo en el mercado algunas resinas denominadas Geofoam que se emplean mediante inyección.

5. Evaluar el comportamiento frente a asientos en este tipo de soluciones
6. Evaluar la viabilidad técnica de la solución propuesta.

2. CARACTERÍSTICAS DEL MODELO

Para llevar a cabo este análisis, se han elaborado dos maquetas a escala 1:100, una maciza y otra aligerada, de dimensiones 120x120x10 mm en ambos casos. Para la placa maciza, los nervios se han dimensionado de 1,5x8 mm, lo que correspondería a tamaño real con un espesor de 15 cm y un canto para la zona aligerada de 80 cm. Las placas superior e inferior de esta losa tendrían un espesor de 1 mm (10 cm a tamaño real). En la figura siguiente (figura 1) se representa en planta el modelo de losa aligerada.

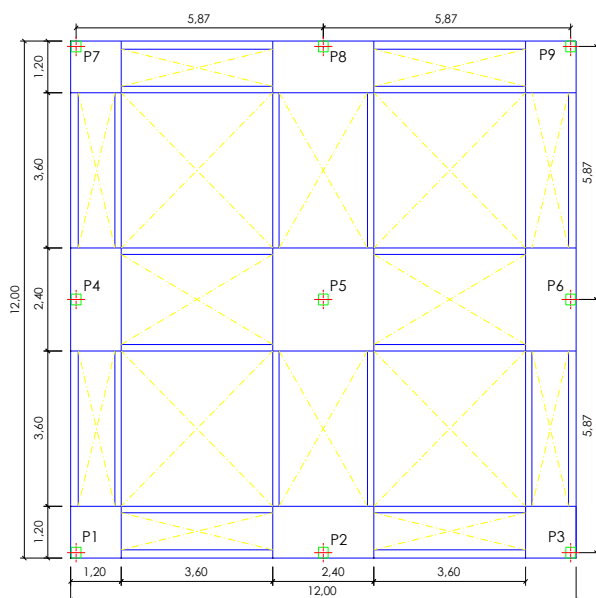


Figura 1. Planta acotada del modelo aligerado (cotas en cm).

Los ensayos se han realizado en una prensa de la empresa Controls, modelo 50-C42Z00, de 2.000 kN de capacidad y marco de gran rigidez, empleándose para ello la opción de deformación constante, hasta alcanzar una presión sobre el terreno de 0,10 MPa y en una segunda fase hasta 0,15 MPa. Una vez realizados los primeros ensayos, y con los asientos obtenidos, se han comparado con los cálculos realizados con el programa SAP 2000, empleando elementos tipo shell de cuatro nodos y solid de ocho nodos, con las mismas dimensiones a las del modelo

a escala, con el fin de obtener un módulo de balasto equivalente.

Para este modelo, se han tomado como base los datos reflejados en la tabla 1. Junto a estos, se ha aplicado para los cálculos en ordenador de los modelos a tamaño reducido, cargas puntuales correspondientes a los soportes reflejados en el esquema de planta (incluidos en la tabla 1). De esta forma, se llegó a una presión media bajo la losa de 0,1 MPa, semejante a la alcanzada en los ensayos en la prensa, resultando a partir de estos, un coeficiente de balasto de $K_{\text{losa}(12 \times 12 \text{ cm})} = 0,10 \text{ N/mm}^3$.

Tabla 1. Datos de los modelos a escala reducida.

Datos de los materiales (madera)		
Módulo de deformación longitudinal E (MPa)	Coefficiente de Poisson ν	Peso específico (kN/m ³)
10.000	0,33	4
Acciones aplicadas (N)		
Soportes de esquina (P1, P3, P7 y P9)	Soportes de borde (P2, P4, P6 y P8)	Soporte central (P5)
113	177	280

El modelo a tamaño real con el programa SAP se realizó con las características de la tabla 2, llegándose, de igual forma, hasta una presión media de 0,1 MPa. En los mismos modelos, se han realizado ensayos hasta alcanzar una presión de 0,15 N/mm²; dando en estos casos, valores para las cargas proporcionales a este valor.

En cuanto a las propiedades del poliestireno expandido (EPS), se han tenido en cuenta las indicaciones recogidas por Negussey [19] y Bajracharya et al [20], obteniéndose de las ecuaciones (1) y (2):

$$E = 450\rho - 3.000 \text{ (kPa)} \quad (1)$$

$$\nu = 0,0056\rho + 0,0024 \quad (2)$$

donde:

E es el módulo de elasticidad longitudinal,

ν es el coeficiente de Poisson y

ρ es la densidad de los bloques de EPS en kg/m^3 .

Como material para modelar el terreno de apoyo de la cimentación, se ha seleccionado en un primer estudio, suelo granular comprendido entre 1 y 2 mm, obtenido mediante tamizado, limpio y seco. El modelo se introdujo en el interior de un recipiente de metacrilato de 32x32x32 cm lleno con el terreno preparado, hasta completar 27cm. Para el llenado del recipiente se procedió mediante tongadas de 5 cm, compactadas mediante una pequeña maza

preparada especialmente para este fin. Para un segundo análisis se empleó terreno cohesivo de la zona, desecado, compactándose ligeramente cada una de las tongadas. Una vez finalizado cada uno de los ensayos, se procedió al remoldeado de la zona superficial de suelo y se compactó ligeramente, con la finalidad de tener en todos ellos unas condiciones los más parecidas posibles.

Tabla 2. Datos losas a tamaño real.

Datos de materiales	Módulo de deformación longitudinal E (MPa)	Coefficiente de Poisson ν	Peso específico (kN/m^3)
Hormigón (HA-25; $f_{ck} = 25 \text{ MPa}$)	$2,5 \cdot 10^4$	0,2	24
Poliestireno expandido (EPS)	6	0,1	0,3
Coeficiente de balasto	8.500 kN/m^3		
Acciones Aplicadas (kN)	Soportes de esquina (P1, P3, P7 y P9)	Soportes de borde (P2, P4, P6 y P8)	Soporte central (P5)
	1.130	1.770	2.800

En las siguientes figuras (2 a 5) se refleja el montaje de ambos modelos a escala.

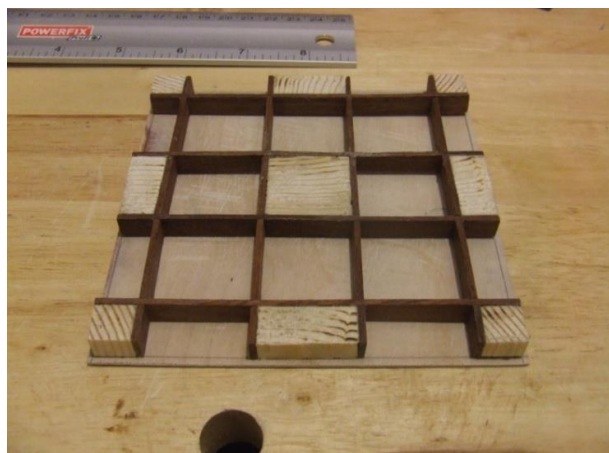


Figura 2. Zonas macizas y nervios interiores montados.



Figura 3. Aspecto interior de las dos placas montadas.

Para simular el efecto de los soportes sobre la losa, se han dispuesto “nueve pilares enanos” que transmiten la presión ejercida por la prensa sobre otra placa maciza superior de 18 mm. Estos “pilares enanos” se decidió no realizarlos a escala para evitar un posible efecto de desplome o inclinación durante los ensayos, lo que sucedía en los modelos preliminares realizados. Se entiende que la transmisión de cargas se realiza de forma correcta,

modificándose únicamente el tipo estructural de los "pilares enanos" y por tanto su forma de trabajo, lo que no forma parte del estudio de esta investigación.



Figura 4. Modelos terminados. (a) Losa aligerada. (b) Losa maciza.

En la figura superior (4) se pueden apreciar las marcas realizadas para poder tomar unas medidas de referencia.

En la figura 5 aparece el modelo macizo colocado dentro de la urna empleada para los ensayos.

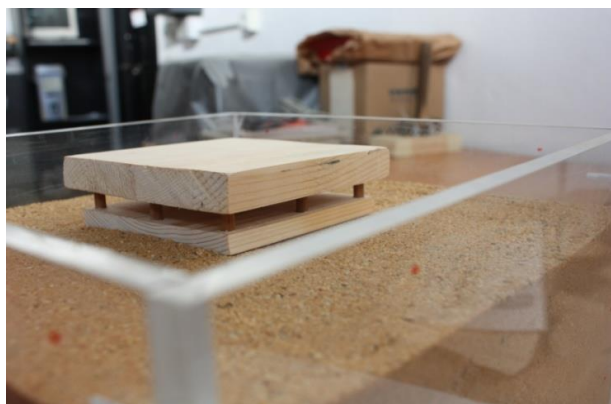


Figura 5. Detalle de la placa maciza dentro de la urna.

Hasta aquí la descripción se ha centrado en el modelo realizado a escala. Pasamos ahora a describir los distintos modelos que se han utilizado para su análisis en ordenador. Se ha realizado cuatro modelos, dos de ellos a la escala del ensayo en laboratorio y los otros dos con las dimensiones reales. Se pretende con ello comparar los resultados con los de los ensayos y por otro lado, ver si estos

corresponderían de forma similar, con los obtenidos a tamaño real. Al igual que ya se explicó en apartados anteriores, los modelos se han hecho, empleando elementos tipo shell de cuatro nodos y en otros modelos elementos solid de ocho nodos (los esquemas de ambos modelos se presentan en la figura 6). En este último caso, también de nuevo, se ha modelado solo la cuarta parte de la pieza, aplicando condiciones de simetría.

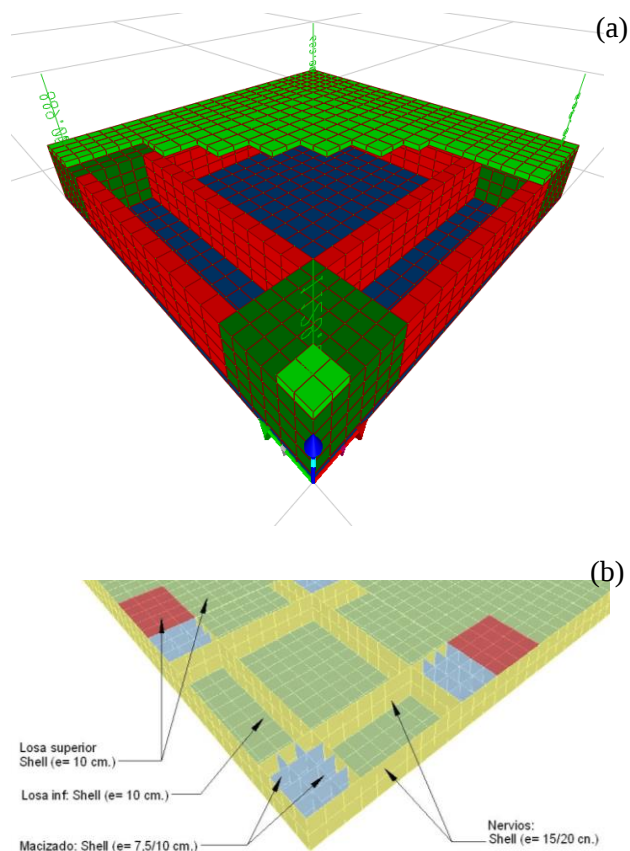


Figura 6. Modelos usados en el análisis. (a) Modelo realizado con elementos solid. (b) Modelo realizado con elementos shell.

3. JUSTIFICACIÓN Y METODOLOGÍA

Aún cuando existen alternativas al modelo de Winkler [21], entendemos que este nos da una aproximación válida para nuestro propósito, más aun, cuando pretendemos hacer un análisis comparativo entre la solución de placa maciza y la aligerada. Para analizar estas cimentaciones hemos empleado en primer lugar, el programa de elementos finitos SAP 2000 (versión 14), apoyándonos en estudios comparativos de métodos analíticos, numéricos y el MEF [22, 23, 24]; en el que se han

utilizado elementos tipo shell de cuatro nodos y 10 cm de espesor para la placa superior e inferior; elementos shell de 15 y 20 cm para los nervios de la losa menor y mayor respectivamente. Para las zonas macizas se han utilizado así mismo elementos tipo placa en ambas direcciones. En todos los casos se ha empleado la opción "Shell-Thin" de placas de pequeño espesor. El esquema de la modelización se puede ver en la figura 6. En todos los modelos se ha seguido la hipótesis de comportamiento lineal, entendiendo que la diferencia con un cálculo no lineal no sería relevante en la determinación de los asientos ni en el comportamiento estructural del conjunto [25].

El procedimiento de medida de desplazamientos en los modelos ensayados, se basa en la calibración de imágenes digitales que se toman en las mismas condiciones. Para ello se han realizado una serie de pares de fotos, antes y después de la deformación, con una cámara situada sobre un trípode, sin cambiar ningún parámetro de la óptica, para que la posición y los aumentos de la imagen que se forma sobre el plano del sensor digital no varíen, salvo por el movimiento del objeto.

Para la medida de distancias en píxeles sobre las imágenes se ha utilizado el programa de análisis y procesamiento de imágenes digitales "ImageJ". Es un programa de dominio público desarrollado en el *National Institutes of Health* de Estados Unidos, orientado al tratamiento de imágenes médicas y científicas.

Para la calibración de la imagen se toman como referencia distancias sobre el objeto (D_1 , D_2 , ...), que son conocidas con gran precisión. Para ello se han realizado medidas entre aristas bien definidas o entre marcas realizadas sobre los modelos, utilizando así mismo, las imágenes tomadas sobre el

objeto sin deformación. Con estas medidas se obtiene la correspondiente escala de la imagen formada sobre el sensor, sin más que dividir la distancia de referencia entre el número de píxeles correspondientes en la imagen, lo que nos proporciona el factor de conversión (F) entre distancia real en milímetros y distancia virtual en píxeles. Para obtener mayor precisión se realizaron varias medidas de calibración, promediando los factores de conversión obtenidos, que se suelen expresar en micras por píxel.

Una vez obtenido el factor de conversión, para el análisis de las imágenes basta con determinar el desplazamiento (Δy , en píxeles) que se ha producido entre las dos imágenes que se han tomado antes y después de aplicar una cierta carga. Aplicando el factor de conversión se obtiene el desplazamiento real en micras:

$$\text{Desplazamiento (micras)} = \Delta y \text{ (píxeles)} * F \text{ (micras/píxel)} \quad (3)$$

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANALÍTICOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN

En la siguiente figura (nº 7) se muestran todos los resultados obtenidos en los ensayos correspondientes a suelo granular, apareciendo en las dos primeras filas (tonos rojo y azul) los alcanzados con presiones de 0,10 Mpa y en las dos superiores los correspondientes a 0,15 MPa.

De forma semejante se aportan a continuación (figura 8) los resultados de los ensayos en el modelo con suelo cohesivo.

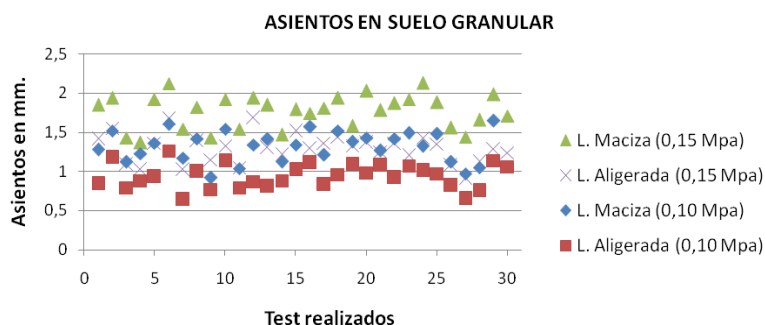


Figura 7. Asientos obtenidos en los ensayos realizados con terreno granular.

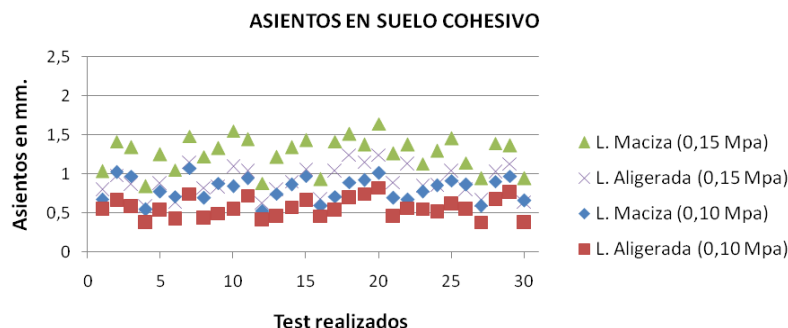


Figura 8. Asientos obtenidos en los ensayos realizados con terreno cohesivo.

De ambos modelos se han realizado un total de treinta ensayos (inicialmente, hasta llegar a una presión de 0,10 MPa y posteriormente hasta los 0,15 MPa).

En la figura siguiente (nº 9) se resumen los resultados de reducción de asientos, en porcentaje, obtenidos en ambos casos. Para obtener estos gráficos se han eliminado los cinco resultados superiores e inferiores.

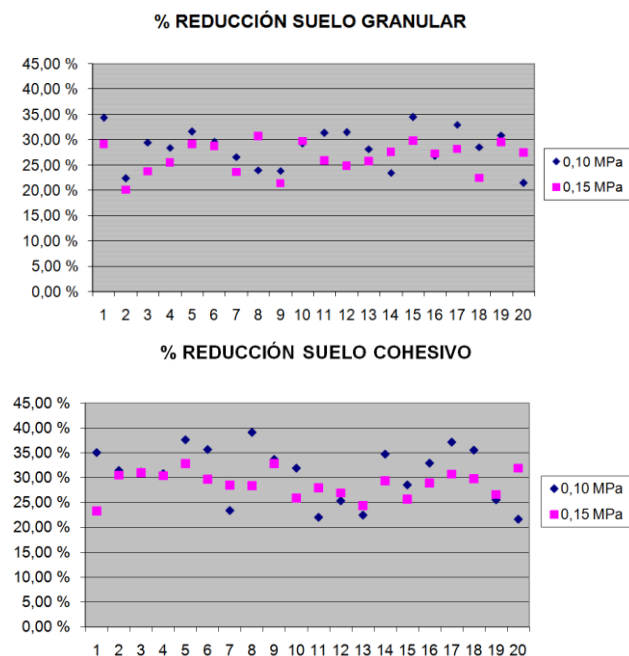


Figura 9. Reducción de asientos obtenidos en los ensayos con suelo granular y cohesivo.

Como resultados finales, las medias determinadas de cada uno de los ensayos quedarían como sigue (tabla 3):

Tabla 3. Reducción de asientos.

% DE REDUCCIÓN DE ASIENTOS		
<i>Suelo granular</i>	Presión 0,10 MPa	28,47 %
	Presión 0,15 MPa	26,54 %
<i>Suelo cohesivo</i>	Presión 0,10 MPa	30,82 %
	Presión 0,15 MPa	28,78 %

En lo que respecta a los resultados derivados de los cálculos en ordenador, presentamos como más significativos, en la figura 10, los resultados comparativos para la losa maciza y la aligerada a tamaño real, modelados con elementos tipo shell.

Para no extendernos más, presentamos en la tabla siguiente (nº 4) todos los resultados obtenidos en los cálculos por ordenador.

Tabla 4. Asientos obtenidos en los distintos modelos en ordenador.

	<i>12 x 12 m</i> <i>El. Solid</i>		<i>12 x 12 m</i> <i>El. Shell</i>	
	Maciza	Aligerada	Maciza	Aligerada
Asientos (mm)	13,00	9,56	13,33	9,50
Reducción	26 %		29 %	

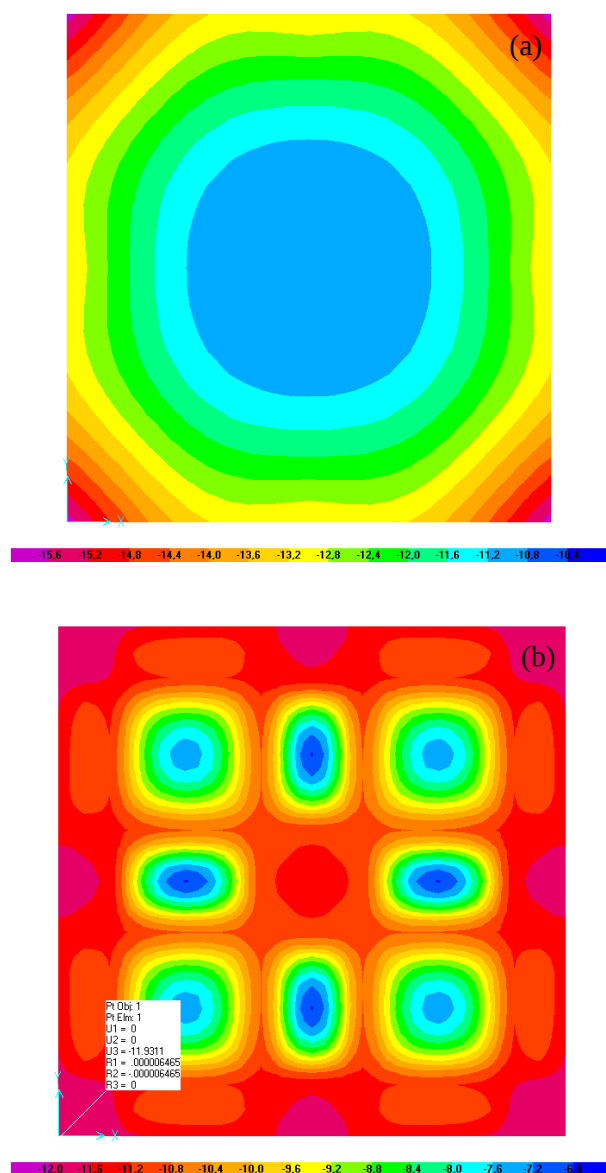


Figura 10. Asientos en losas (tamaño real) con elementos tipo shell. (a) Losa maciza. $S_{med} = 13,33$ mm. (b) Losa aligerada. $S_{med} = 9,50$ mm.

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Comparando estos últimos resultados, con los que anteriormente se indicaron en los ensayos, podríamos concluir, que hay bastante semejanza entre unos y otros, si bien, aparentemente, los resultados obtenidos en el laboratorio arrojan valores ligeramente más altos en cuanto a reducción de asientos entre el modelo aligerado frente al macizo, pero en todo caso, estaríamos en torno a unos valores de reducción de alrededor del 27 o

28%, todo ello si no tenemos en cuenta el resultado obtenido en el caso del modelo a escala estudiado en SAP. Aquí el porcentaje baja de forma algo más notable. Entendemos que esto sería debido a un cierto desajuste en el valor del coeficiente de balasto en un modelo tan reducido.

Se han representado en la figura 11 las leyes de momentos flectores de las dos soluciones. Del análisis de ambos gráficos, se pueden extraer algunas ideas fundamentales: los valores de los momentos máximos, tanto positivos como negativos, se reducen de forma muy significativa en la losa aligerada; además de esto, la forma aproximadamente parabólica de la ley de momentos en la losa maciza, se manifiesta en el caso de la aligerada con unas pequeñas "lomas" con esfuerzos muy constantes.

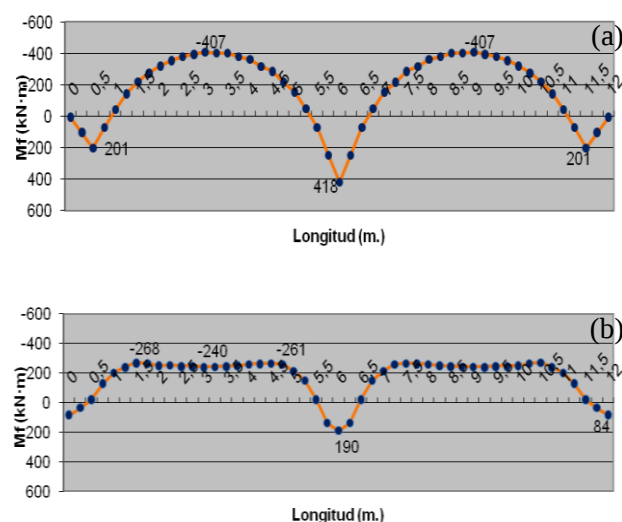


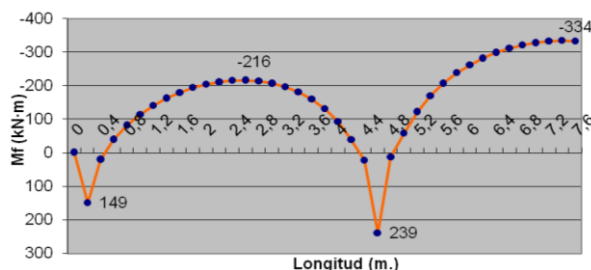
Figura 11. Ley de momentos en borde longitudinal. (a) Banda de soportes de borde de losa maciza. (b) Nervio de borde de losa aligerada.

Representaciones similares se han realizado [9] con otros modelos de dimensiones y estados de carga distintos (figura 12), en los que se si se observan los valores máximos, tanto positivos como negativos; es claro, que en el caso de la solución aligerada, estos también se mantienen casi constantes entre los distintos vanos, mientras que en la losa maciza hay importantes diferencias entre los vanos exteriores y el vano central. Además de esto, en el diagrama de la losa maciza, las leyes siguen una distribución aproximadamente parabólica. Por el contrario, en la propuesta de la losa aligerada, se pueden apreciar zonas ascendentes y descendentes casi lineales,

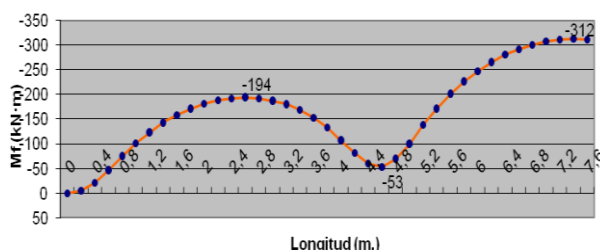
junto a las zonas de negativos con “lomas” bastante extendidas en longitud en los vanos, coincidiendo dichas zonas ascendentes – descendentes con las zonas macizas.

Si pasamos ahora a estudiar las gráficas inferiores de la figura 12, correspondientes al primer nervio longitudinal interior, en el caso de la losa aligerada

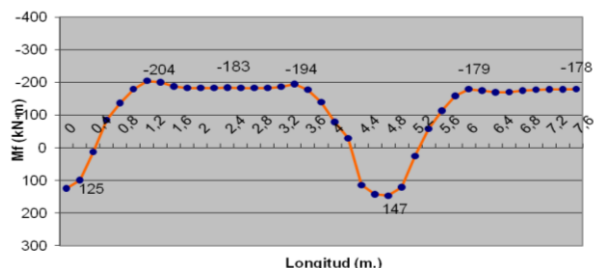
(cota $y = +0,80$ m), se aprecia cómo las “lomas” y zonas ascendente – descendentes permanecen, pero menos acentuadas que en el caso del nervio de borde; sin embargo, se siguen manteniendo unos valores máximos (tanto positivos como negativos) muy similares entre vanos.



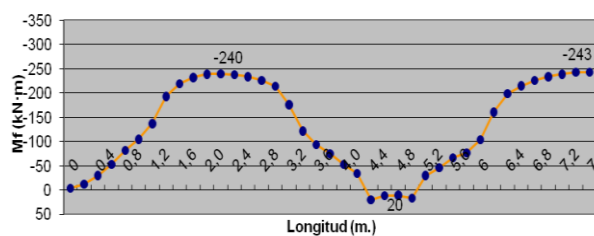
Banda de soportes de borde longitudinal de losa maciza.



Línea interior ($y = +0,80$ m) de losa maciza



Nervio de borde longitudinal de losa aligerada.



Nervio interior de losa aligerada.

Figura 12. Leyes de momentos en losa de 12×12 y tres vanos (sólo se representa la mitad).

Tal como se aprecia en los porcentajes de reducción reflejados en la figura 9, se observa cierta disparidad en los mismos. Esta es debida, siendo por otro lado algo esperado, a las ligeras diferencias entre los distintos ensayos realizados, en cuanto a las condiciones del terreno, a pesar del procedimiento seguido.

A nuestro entender, son más relevantes los resultados para la presión de $0,15$ MPa, en los que “la puesta a 0” del ensayo, que siempre puede presentar cierto error, es ya menos apreciable. En cualquier caso, estaríamos ante un porcentaje de reducción de alrededor del 27 % en el caso del suelo granular, y de un 29 % en el del suelo cohesivo, siendo las diferencias entre uno y otro tipo de suelo de poca importancia.

Independientemente del mecanismo de trabajo de la losa, entendemos que el sistema presentaría algunos problemas constructivos, como sería la sustentación

del armado superior, o la colocación de separadores en esa zona. En contrapartida, el sistema planteado supone un ahorro importante en cuanto al volumen de hormigón, en particular en los dos casos que se han analizado; este ahorro supone un 36% de ahorro para la losa menor, y un 46% en el caso de la mayor. Como es lógico, estos valores sólo son orientativos, ya que en cada caso particular las dimensiones de las zonas macizas, ancho de nervios y cantos variarán, y deberán estudiarse adecuadamente. Otro inconveniente en determinadas circunstancias sería la posible penetración del agua a través de las placas, lo que podría hacer necesario un aumento de los recubrimientos o espesores en estas.

6. VALORACIÓN ECONÓMICA ESTIMADA

A título orientativo, se indica a continuación un presupuesto comparativo de la losa maciza de mayores dimensiones, frente a la solución aligerada (tabla 5).

No se ha tenido en cuenta el coste de mano de obra, por entender que en ambas situaciones sería muy similar, considerando que para la losa maciza, sería

necesario sustentar la armadura superior, mientras que en la aligerada, se tendrían que colocar separadores en esa misma armadura.

Tabla 5. Valoración económica estimada.

LOSA MACIZA			
Concepto	Precio/Ud	Dimensiones	Precio (€)
M ³ de Hormigón HA-25/P/20/Ila V. con bomba.	107,66 €/m ³	126 m ³	13.565
Kg de acero B-400S en cimentación. (*)	1,37 €/kg	12.400 kg.	16.988
TOTAL LOSA MACIZA			30.553 €
LOSA ALIGERADA			
M ³ de Hormigón HA-25/P/20/Ila V. con bomba.	107,66 €/m ³	68 m ³	7.321
Kg de acero B-400S	1,37 €/kg	7.800 kg.	10.686
M ³ Bloques de porexpán	105,72 €/m ³	58 m ³	6.132 €
TOTAL LOSA ALIGERADA			24.139 €

(*) La estimación de las cuantías de acero, se ha hecho a partir de los esfuerzos obtenidos para las condiciones de $K_{losa} = 1.000 \text{ kN/m}^3$ y simplificando en cierta forma el armado para simplificar, así mismo, los cálculos de costes del acero.

Como se puede apreciar, la solución de losa aligerada supone un cierto ahorro en coste de materiales, y todo ello teniendo presente el coste elevado que tiene actualmente el EPS por la evolución de los precios del petróleo.

7. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un análisis comparativo de una cimentación mediante losa maciza frente a una que presenta zonas macizas bajo los pilares, unidas entre sí por nervios, todo ello junto a una losa inferior y otra superior que enlazan todo el conjunto. El resto de su volumen se completaría con bloques de poliestireno expandido de alta densidad.

Para el análisis se emplearon diferentes modelos en cuanto a las condiciones de carga y condiciones de apoyo; empleando para ello un software de elementos finitos y una serie de ensayos realizados en modelos a escala.

Con los resultados obtenidos, podríamos concluir con los puntos siguientes:

- Al emplear la solución propuesta de losa aligerada se obtienen importantes ventajas: se reducen de manera significativa los asientos de la cimentación, junto a una reducción, así mismo, de los términos diferenciales entre distintos puntos de

la misma. Junto a esto, se obtiene una reducción de importancia en el volumen de hormigón y las cuantías de acero.

- Con la solución propuesta se optimizaría en gran medida la armadura de la losa, al obtenerse unos esfuerzos muy similares entre los distintos vanos de esta, lo que permitiría un armado prácticamente uniforme a lo largo de los nervios.
- Hay bastante semejanza entre los modelos realizados en ordenador y los realizados a escala, con una reducción de los asientos ligeramente superior entre el modelo aligerado y macizo en los ensayos de laboratorio. Esta reducción estaría en torno al 27 o 28%, sin que la densidad del EPS tenga una gran influencia y los porcentajes de reducción son similares a los obtenidos por Abdelrahman y El Ragi [26] para losas de cimentación sobre arcillas blandas usando bloques de EPS bajo la cimentación.
- Se ha podido comprobar, así mismo, que la solución es más efectiva para cargas de cierta importancia y luces también grandes, donde los problemas de asiento pueden ser más relevantes.
- Cada caso particular deberá ser detenidamente analizado, ya que en la bondad de la solución

influyen diversos factores, como son las condiciones de carga y geometría como aspectos fundamentales. Las condiciones particulares del terreno de apoyo, como no puede ser de otra forma, influyen también, pero más que en la bondad en sí de la solución, lo harían en la posible rentabilidad de la misma, de acuerdo con lo indicado por Abderhman [27]

- Se puede afirmar también, que esta solución presentaría ventajas en el caso de edificios de dos a cuatro plantas en terrenos blandos, siendo más difícil su empleo en el caso de edificaciones de mayor altura.
- Pese a las claras ventajas que presenta la propuesta, se debe también aclarar, que su empleo dificultaría en cierta forma la ejecución, debido a la necesidad de incorporar conectores para enlazar los bloques de EPS en función de las dimensiones de estos.

8. REFERENCIAS

- [1]. Espel R, Gómez J, Grima R, Aguado A, "La evolución de la construcción del Templo de la Sagrada Familia". Informes de la Construcción, 2009, No. 61, p. 7-9, doi: 10.3989/ic.08.057.
- [2]. Lin L K, Chen L H, Chen R H L. "Evaluation of Geofoam as a Geotechnical Construction Material", Journal of Material in Civil Engineering", 2010, Vol. 22, No. 2, p. 160-170.
- [3]. Negussey D, Huang X. "Modulus of Subgrade Reaction for EPS Geofoam". GeoShanghai International Conference, Shanghai, 2006, p. 165-172.
- [4]. Negussey D. "Design Parameters for EPS Geofoam". Soils and Foundation, 2007, Vol. 47 No.1, p. 161-170.
- [5]. Oteo C, Sopena L, Burbano G. " Rellenos aligerados con poliestireno expandido (EPS) en la variante del puerto de Santa María". Primer Congreso Andaluz de Carreteras, 1998, ISBN: 84-89875-03-0.
- [6]. Miao L, Wang F, Han J, Lv W, Li J. "Properties and Applications of Cement-Treated Sand-Expanded Polystyrene Bead Lightweight Fill". Journal of Materials in Civil Engineering, 2013, Vol. 25, p. 86-93, doi: [http://dx.doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000556](http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000556).
- [7]. Liu N, Chen B. "Experimental study of the influence of EPS particle size on the mechanical properties of EPS lightweight concrete". Construction and Building Materials, 2014, No. 68, p. 227-232, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.06.062
- [8]. Ferrándiz-Mas V, Bond T, García-Alcocel E, Cheeseman C. "Lightweight mortars containing expanded polystyrene and paper sludge ash", Construction and Building Materials, 2014, No. 61, p. 285-292, doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.03.028.
- [9]. Davila J M, Fortes J C, Crespo L, Rodriguez C A, "Comparative analysis of slabs foundation: lightweight by expanded polystyrene blocks opposite solid slabs", Informes de la Construcción, 2015, Vol. 67, No. 538, doi: <http://dx.doi.org/10.3989/ic.13.157>
- [10]. Lingwall B. "Development of an expanded polystyrene cover system for pipelines at fault crossings". Ph.D. Dissertation. Utah (USA): Department of Civ. and Environmental Eng. Univ. of Utah, 2011.
- [11]. Bartlett S F, Lingwall B N, Trandafir A C, Lawton E C. "Protection of steel pipelines from permanent ground deformation using EPS geofoam. Seismic Resilience of Natural Gas Systems e Improving Performance". Technical Council on Lifeline Earthquake Engineering, ASCE, 2011, No. 34, p. 5-27, doi: ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/9780784412398.
- [12]. Horvath J H. "Cellular Geosynthetics in Highway Applications". 64th Highway Geology Symposium, 2013, North Conway, NH, U.S.A.
- [13]. Ikizler S B, Aytakin M, Vekli M. "Reductions in swelling pressure of expansive soil stabilized using EPS geofoam and sand". Geosynthetics International, 2009, Vol. 16, No. 3, p. 216-221, doi: 10.1680/gein.2009.16.3.216
- [14]. "Sistema Cimentur". cimentaciones aligeradas: www.forel.es/sistema_constructivocimentur.php. Grupo Forel.
- [15]. Rasmussen T V. "Integrated Strip Foundation Systems for Small Residential Buildings". The Open Construction and Building Technology Journal, 2010, No. 4, p. 39-53.
- [16]. Das B. Fundamentals of Geotechnical Engineering" Thomson publishers, 2012.
- [17]. Qiu B, Li Z. "Discussion on design method of raft foundation". Shanxi Architecture, 2007.
- [18]. Torrijo F J. "Cimentaciones: alternativas de formulación al CTE". Oficial Association of Geologists, 2010. Delegacion de Cataluña. Barcelona, p. 11-15.
- [19]. Negussey D. "Design parameters for EPS geofoam", Soils and Foundation Japanese Geotechnical Society, 2007, Vol. 47, No. 1, p.

- 161-170. doi: <http://doi.org/10.3208/sandf.47.161>
- [20]. Bajracharya R M, Lokuge W P, Karunasena W K., Lau K T. "Structural Evaluation of Concrete Expanded Polystyrene Sandwich panels for slab applications". Taylor & Francis Group, 2013.
 - [21]. Wang Z, Liu Y, Sun J, Li C. "The new super element on the interactional analysis of frame structure and Winkler foundation beams". Sichuan Building Science, 2007.
 - [22]. Ranjan R, Sekar P, Krishnan P. "Raft foundation on flexfile base for compact transmission line". Power Engineering Journal, 201, Vol. 13, No. 2, p. 19-24.
 - [23]. He C, Cai J. "Grillage Beams on elastic foundation analized by a semi-analytical and semi-numerical method". Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2006, Vol. 28, No. 6, p. 761-766.
 - [24]. Haddadin M J. "Mats and combined footings - analysis by the finite element method". Journal Proceedings ACI, 1971, Vol. 68, No. 12, p. 945-949.
 - [25]. Chun B, Lim H, Shin Y. "Application of Constitutive Model to Predict the Behavior of EPS-Geofoam". Geotechnical Engineering, 2001, Vol. 5, No. 2, p. 175-183.
 - [26]. Abdelrahman G E, El Ragi A F. "Behavior Improvement of Footings on Soft Clay Utilizing Geofoam". The 10th Arab Structural Engineering Conference, Nov. 2006, Kuwait.
 - [27]. Abdelrahman G E, El Kamash W H. "Behavior Improvement of Raft Foundation on Port-Said Soft Clay Utilizing Geofoam". Geo-Shanghai, 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1061/9780784413401.055>.

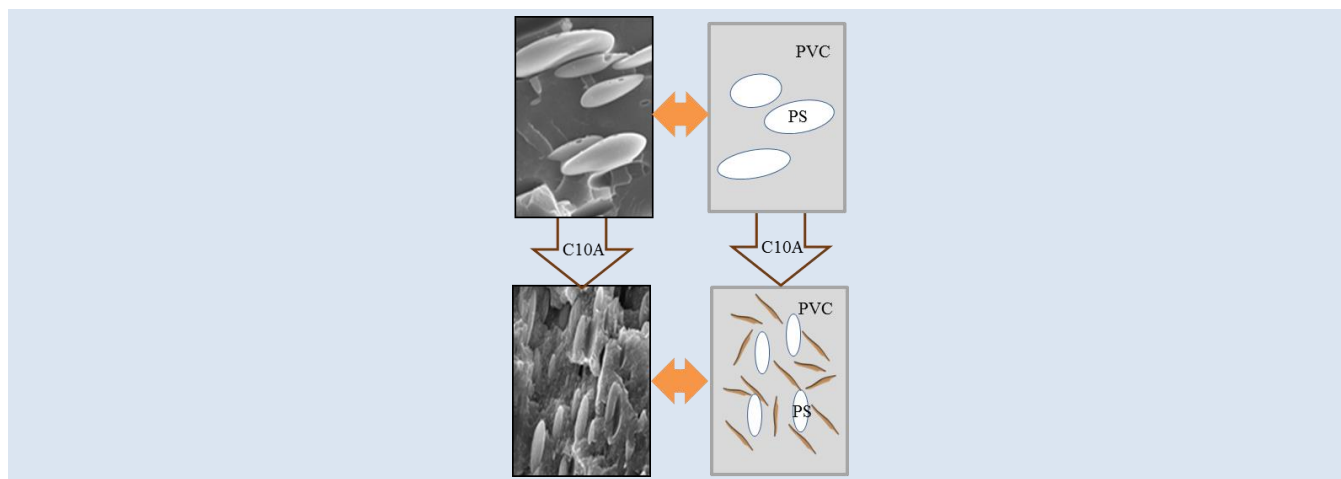
ESTABILIZACIÓN DE MEZCLAS POLICLORURO DE VINILO/POLIESTIRENO CON UNA MONTMORILLONITA MODIFICADA

Helen Inciarte¹, Haydée Oliva^{1*}, Angel Ysea¹, David Echeverri² y Luis Rios²

1: Laboratorio de Polímeros y Reacciones, Universidad del Zulia, 4011, Zulia, Venezuela

2: Grupo Procesos Químicos Industriales, Universidad de Antioquia UdeA; Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia.

* e-mail: holiva@fing.luz.edu.ve



RESUMEN

Se analizó la resistencia al desmezclado del sistema heterogéneo policloruro de vinilo (PVC)/poliestireno (PS) en presencia de una arcilla comercial modificada (Cloisite 10A, C10A). Las mezclas se prepararon usando tetrahidrofurano (THF) como solvente. La organoarcilla C10A se concentró en la fase rica en PVC, a pesar de la similitud estructural entre los modificadores orgánicos de la arcilla y el PS. La localización de la arcilla tuvo un efecto significativo en la estabilidad de las mezclas. A diferencia de cuando la arcilla se ubicó en la fase dispersa rica en PVC, la presencia de la organoarcilla en el PVC como fase continua, previno el desmezclado espontáneo, redujo el tamaño de los dominios dispersos de PS y promovió la adhesión interfacial. El incremento en el espaciamiento basal observado en los difractogramas, es consistente con la intercalación de cadenas poliméricas entre las láminas de arcilla. Las micrografías obtenidas por TEM revelaron la coexistencia de estructuras exfoliadas, intercaladas y de tactoides.

Palabras Claves: nanocompuestos, compatibilización, polimezcla, distribución de arcilla.

STABILIZATION OF POLYVINYL CHLORIDE/POLYSTYRENE BLENDS WITH A MODIFIED MONTMORILLONITE

ABSTRACT

The demixing resistance of the heterogeneous polyvinyl chloride (PVC)/polystyrene (PS) system was analyzed in the presence of a modified commercial clay (Cloisite 10A, C10A). The blends were prepared using tetrahydrofuran (THF) as solvent. The C10A organoclay was concentrated in the PVC-rich phase, despite the structural similarity between the organic modifiers of the clay and the PS. Localization of the clay had a significant effect on the stability of the blends. Unlike when the clay was located in the dispersed phase rich in PVC, the presence of the organoclay in the PVC as a continuous phase, prevented spontaneous demixing, reduced the size of dispersed PS domains and promoted interfacial adhesion. The increase in basal spacing observed in the diffractograms is consistent with the intercalation of polymer chains between the clay layers. The micrographs obtained by TEM revealed the coexistence of exfoliated, intercalated and tactoid structures.

Keywords: nanocomposites, compatibilization, polyblend, clay distribution.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años el número de publicaciones relacionadas con la incorporación de arcilla en mezclas de polímeros inmiscibles ha incrementado significativamente [1]. La reducción en el tamaño promedio de los dominios dispersos es probablemente el efecto más notable cuando se trata de mezclas heterogéneas, un comportamiento similar al que resulta cuando se adicionan o se generan *in situ* agentes compatibilizantes convencionales, como los copolímeros de bloque o de injerto. Algunos de los fenómenos que tienen lugar y que conducen a la obtención de una dispersión fina de la mezcla son: i) la reducción de la energía interfacial por la adsorción de cadenas de polímeros entre las galerías o superficie de la arcilla; ii) la inhibición de la coalescencia por la presencia de una barrera sólida alrededor de las gotas del polímero disperso; iii) los cambios en las viscosidades de las fases debido al mayor porcentaje de sólido cuando se adiciona la carga; iv) la inmovilización de las gotas o de la matriz, debido a la formación de una red tridimensional cuando la concentración del sólido excede el umbral de percolación; y v) la estabilización estérica de las gotas por la intercalación de uno de los polímeros entre las partículas del mineral [2-5]. Cabe destacar que el término “gota” en este contexto se refiere a los dominios del polímero disperso en estado fundido o en solución, dependiendo del método empleado durante la preparación de la polimezcla.

Es posible identificar algunos mecanismos de estabilización mediante la determinación de la localización y/o distribución de las partículas de arcilla en la matriz (fase continua), en las gotas (fase dispersa) o en la interfase de las mezclas poliméricas [6]. Algunos factores cinéticos y termodinámicos que afectan la distribución de la arcilla son: las interacciones polímeros-carga; la reología de la mezcla (es decir la masa molar de los polímeros, la presencia de un solvente, la concentración de los componentes en el sistema); y finalmente, el método de preparación, que incluye el modo de adición de los componentes, el tiempo de mezclado y la velocidad de agitación.

Hasta el momento, se ha predicho la localización de las partículas inorgánicas en una polimezcla binaria (polímero A/Polímero B) a partir del coeficiente de humectación, ω_a , que toma en cuenta las energías interfaciales entre cada homopolímero y la

nanocarga. Si $\omega_a > 1$, la arcilla se confinará en el polímero B; Si $\omega_a < -1$, la arcilla se encontrará en el polímero A; y si $-1 < \omega_a < 1$, la arcilla se ubicará en la interfase [7-14].

El mejoramiento de las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera por el uso de arcillas en mezclas de polímeros inmiscibles ha sido ampliamente reportado. Sin embargo, aún persisten algunas discrepancias en cuanto a la capacidad compatibilizante de estos filosilicatos laminares. Son pocas las publicaciones relacionadas con la distribución de nanocargas entre las fases involucradas en un sistema inestable. Bandyopadhyay *et al.* [15] investigaron a través del análisis de las propiedades viscoelásticas de los materiales, el reparto de arcillas modificadas y no modificadas entre las fases de mezclas inmiscibles de cauchos con distintas polaridades, entre ellas: caucho natural (NR)/caucho natural epoxidado (ENR) (no polar-polar) y NR/polibutadieno (BR) (no polar-no polar). Para las mezclas 50:50 NR/ENR, el 42 % de la organoarcilla Cloisite 30B migró hacia la fase del polímero no polar (NR), mientras que para la mezcla de igual composición pero en presencia de la Cloisite Na⁺, solo un 7 % se localizó en esta fase. La distribución de arcilla fue dependiente también de la estructura de los polímeros constituyentes del sistema. Así, para las mezclas NR/BR se encontró que un 85 % o 55 % de las arcillas Cloisite 30B o Cloisite Na⁺ respectivamente, se localizó en la fase NR.

Más recientemente, se han reportado [16] algunos resultados para el sistema PS/polibutadieno (PB) con una alta concentración de organoarcillas y usando estireno como solvente. En todos los casos, la concentración másica de PS fue superior al 50 %. Se encontró que la arcilla se concentró principalmente en la fase rica en PB, lo cual se atribuyó a la afinidad entre este homopolímero y los modificadores de la arcilla. La presencia de arcilla previno el desmezclado aumentando la estabilidad de las mezclas.

El objetivo de este trabajo es determinar cuantitativamente la distribución de arcilla entre las fases de mezclas poliméricas heterogéneas con diferentes polaridades, a fin de establecer una correlación entre el reparto de la carga inorgánica y la estabilidad de la emulsión polimérica. Para tal fin, se prepararon mezclas en solución de dos polímeros termoplásticos, amorfos e inmiscibles, el PS y el

PVC, en presencia de una arcilla comercial modificada. Estos polímeros fueron seleccionados considerando que son "commodities" y por lo tanto, representan una importante fuente de residuos sólidos, potencialmente reciclables mediante la preparación de mezclas. El uso de tetrahidrofurano (THF) como un disolvente común para ambos polímeros promueve la distribución de la arcilla [17] al disminuir las viscosidades del sistema con respecto a la mezcla en fundido de estos polímeros, y facilita la separación en macrofases de las mezclas [18].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las mezclas se prepararon mediante el mezclado en solución de los polímeros, a temperatura ambiente y a tres composiciones distintas PVC/PS: 20/80, 50/50 y 80/20, expresadas como relaciones másicas de los componentes poliméricos.

2.1 Materiales

Se utilizó un PVC (en polvo y sin plastificantes) con valor K igual a 67 (determinado conforme a la Norma ISO 1628-1:2009 [19]) y un PS de propósitos generales con un $\overline{M}_n$ de 119,6 kg/mol y una polidispersidad de 1,9. Ambos polímeros fueron suministrados por la industria petroquímica local (Zulia, Venezuela). Como solvente, se usó THF (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$) previamente destilado; y como carga, la montmorillonita comercial C10A, modificada con una sal cuaternaria de amonio que contiene en su estructura dos sustituyentes metilo, uno bencilo y una cadena alifática larga. Ésta organoarcilla fue provista por Southern Clay Products, Inc. y usada tal como se recibió.

2.2 Preparación de las mezclas

Se predispersaron 0,6 g de arcilla en 100 ml de THF bajo agitación mecánica (Heidolph, RZR 2020) durante 30 min a 250 rpm. Posteriormente, se incorporaron el PS y PVC (15 g en total) de manera secuencial. Esto representa un 4 % de organoarcilla respecto a la masa total de polímero y un 2,4 % de MMT, sustrayendo el 39 % de la masa que corresponde al modificador orgánico (cabe resaltar que este último porcentaje másico fue determinado experimentalmente por calcinación). En primer lugar se adicionó el PS y se agitó la mezcla por 24 h a 500 rpm. Luego, se añadió el PVC y se mantuvo la agitación a las mismas condiciones durante 24 h más. De la misma manera se prepararon mezclas sin

arcilla para efectos de comparación. En todos los casos, las mezclas se dividieron en varias porciones para su caracterización: i) se tomaron muestras para determinar la viscosidad Brookfield de cada sistema a 25°C y a diferentes velocidades de deformación; ii) una porción fue sometida a secado para su posterior caracterización; y iii) la mayor parte de la mezcla se reservó en tubos sellados para el análisis de su estabilidad (resistencia al desmezclado). Se registró diariamente el volumen de las fases generadas de las mezclas inestables hasta completar los 40 días luego de haber sido preparadas. Finalmente, se extrajeron cuidadosamente las fases y se secaron bajo vacío hasta alcanzar peso constante.

2.3 Caracterización

2.3.1 Determinación de la composición de las macrofases

La composición de cada fase se determinó a partir de la combinación de varias técnicas. i) La fracción másica de THF se calculó a partir de la diferencia entre las masas de las fases húmeda y seca; ii) la composición de cada homopolímero se determinó por espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR), a partir de las relaciones de absorbancia entre las señales características del PS (699 cm^{-1} , C-H Ar) y del PVC (616 cm^{-1} , C-Cl) para obtener la relación másica PVC/PS mediante una curva de calibración previamente construida. Debido al solapamiento de las bandas del PS y PVC a 699 cm^{-1} , fue necesario sustraer la contribución del PVC a la absorbancia a esta longitud de onda; finalmente, iii) el contenido de C10A se determinó gravimétricamente luego de la calcinación de las muestras a 700 °C. Adicionalmente, la presencia de arcilla se verificó por la aparición de las señales a 1038-1040 cm^{-1} atribuibles a la vibración de los enlaces Si-O en el espectro IR de las fases.

2.3.2 Análisis morfológico

Se analizó la morfología y la composición elemental superficial de algunas mezclas con y sin organoarcilla por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis por rayos X de energía dispersiva (EDX), usando un microscopio electrónico JOEL Modelo JSM 6390 acoplado a un detector de rayos X Oxford Instrument Modelo 7582 para microanálisis (137 eV de resolución).

El análisis por difracción de rayos X (XRD) de los composites se llevó a cabo en un difractómetro Empyrean PANalytical usando radiación de Cu ($\lambda=1,540598 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA). El espaciamiento basal de la arcilla, d_{001} , se calculó de acuerdo con la ecuación de Bragg. Adicionalmente, se verificó el estado de dispersión de la organoarcilla por microscopía electrónica de transmisión (TEM), empleando un microscopio FEI Tecnai F20 Super-Twin operando a 200 kV.

2.3.3 Análisis térmico

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) y la estabilidad térmica de los polímeros puros y de algunos materiales compuestos se determinaron empleando un calorímetro diferencial de barrido DSC TA Instrument serie Q200 y una termobalanza Perkin-Elmer TGA 7, respectivamente. En ambos casos se usó una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$, bajo atmosfera de nitrógeno. Se consideró el segundo calentamiento para la estimación de las T_g por DSC.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Viscosidad Brookfield

De acuerdo con los resultados de viscosidad Brookfield, las mezclas PS/PVC/THF con y sin arcilla mostraron el comportamiento típico de fluidos pseudoplásticos. Como era de esperar, la viscosidad de las polimezclas con C10A fue mayor a la de las mezclas análogas sin arcilla (Figura 1). La modificación de la MMT con sales que contienen sustituyentes orgánicos favorece las interacciones polímero-carga, afectando la viscosidad de la dispersión.

En un sistema ternario polímero A/polímero B/solvente, las interacciones termodinámicas e hidrodinámicas son fundamentales en la determinación de la viscosidad de las mezclas. Las interacciones entre los segmentos de un mismo polímero, entre cada polímero y el solvente, y entre el polímero A y el polímero B, afectan la viscosidad dependiendo del tipo de solvente [20]. De acuerdo con los parámetros de solubilidad del PVC y PS, el THF es buen solvente para ambos homopolímeros [21]. Las interacciones favorables entre el PVC y el solvente, y las interacciones repulsivas entre los segmentos de cadena de este mismo polímero, causan la expansión del ovillo de PVC. Sin

embargo, en las mezclas ternarias PVC/PS/THF, debido a la incompatibilidad entre ambos polímeros, la presencia de PS produce una contracción en las cadenas de PVC y por lo tanto, una reducción de la viscosidad con el incremento de la concentración de PS.

La viscosidad de las mezclas con C10A respecto a la de los patrones sin arcilla a la misma velocidad de deformación es ligeramente mayor cuando aumenta la fracción de PVC en el sistema (Figura 1). Esto, puede atribuirse posiblemente a la preferencia de la arcilla por este polímero y por ende, a su localización en la fase rica en PVC.

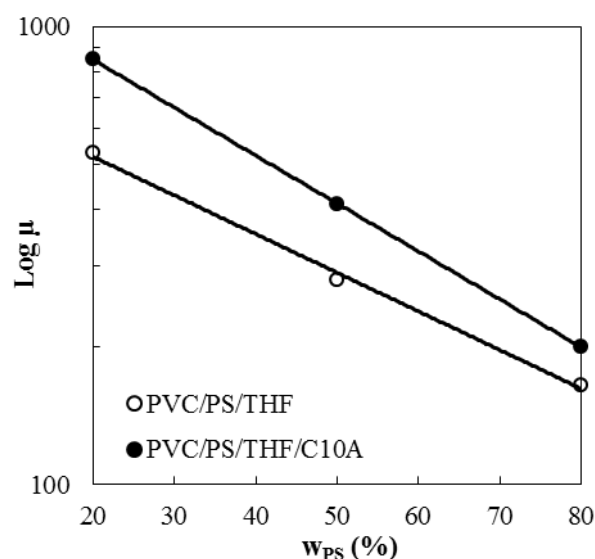


Figura 1. Viscosidad de las mezclas PVC/PS/THF y PVC/PS/THF/C10A en función de la fracción másica de PS en el sistema, a una velocidad de deformación de $14,2 \text{ s}^{-1}$.

3.2 Análisis composicional global

Se llevó a cabo un análisis composicional por EDX de las partículas dispersas y de la matriz en las mezclas de PVC/PS/C10A. En la Figura 2 y en la Tabla 1 se presentan los resultados para las muestras PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A.

En el primer caso (Figura 2a), se muestra la micrografía de una mezcla que consiste de partículas dispersas de PVC en una matriz de PS; mientras que en el segundo caso (Figura 2b), la fase dispersa y la fase continua están compuestas por PS y PVC, respectivamente. La señal de Cl en la Tabla 1, es asignable a la presencia de PVC y la presencia de la

arcilla fue detectada, a través de señales de Al y Si, únicamente en la fase rica en PVC.

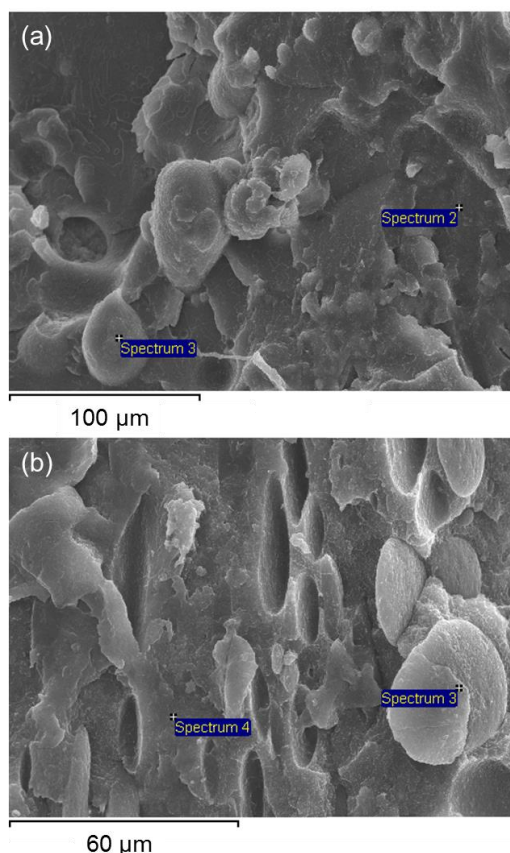


Figura 2. Micrografías SEM de las mezclas PVC/PS/C10A. (a) PVC₂₀/PS₈₀/C10A; (b) PVC₈₀/PS₂₀/C10A.

Tabla 1. Análisis EDX de la matriz y de las gotas dispersas de la superficie de fractura de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A (Figura 2).

Mezcla	Zona de análisis	W _{Elemento} (%)				
		C	Cl	O	Al	Si
PVC ₂₀ /PS ₈₀ /C10A	Matriz	97	3	-	-	-
	Gotas	-	61	25	4	10
PVC ₈₀ /PS ₂₀ /C10A	Matriz	-	73	23	1	3
	Gotas	83	1	16	-	-

3.3 Separación en macrofases

Las fracciones en volumen de las fases a los 40 días después de haber sido preparadas las mezclas se muestran en la Figura 3. A excepción del sistema PVC₈₀/PS₂₀/THF/C10A, todas las mezclas se separaron en dos fases, una inferior (FI) y una superior (FS). Las fracciones en volumen de las fases inferiores de las mezclas aumentaron con el

contenido de PVC y en presencia de la arcilla. Cabe destacar que cuando se monitoreó la evolución de los volúmenes de las fases, en todos los casos las muestras con organoarcilla alcanzaron el estado estacionario aparente desde el inicio, lo cual es consistente con su mayor viscosidad. Si se consideran los resultados obtenidos por EDX antes discutidos, la C10A mostró preferencia por la fase rica en PVC. La localización de la organoarcilla en esa fase posiblemente inhibe la transferencia de masa hacia la fase superior, causando la retención de una mayor proporción de solvente o de PS y solvente en esa fase. En ese caso, los efectos cinéticos y de barrera explican el comportamiento observado.

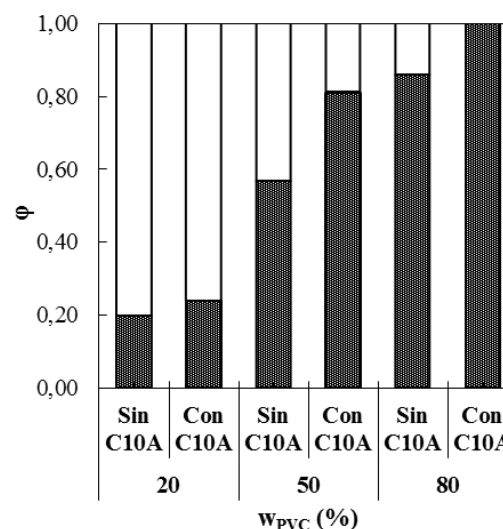


Figura 3. Fracciones volumétricas de las fases superior (en blanco) e inferior (trama) a los 40 días de preparadas las mezclas.

3.3.1 Composición de las fases

Con el fin de comprobar las hipótesis antes mencionadas, se determinó la composición para cada fase, tal y como se puede comprobar en la Tabla 2. En todos los casos, se confirmó que la fase superior consistió de una solución PS/THF, independientemente de la presencia de organoarcilla. Por el contrario, la fase inferior estuvo compuesta principalmente de PVC, PS disperso, THF y C10A cuando esta última se añadió a la mezcla.

Si bien se ha reportado que el PVC y el PS son inmiscibles entre sí [22-24], se encontró una pequeña fracción de PS en la fase rica en PVC para

las mezclas sin arcilla. En presencia de la C10A, la fracción de PS en las fases inferiores dependió de la composición de la mezcla. Cuando el porcentaje de PVC en la mezcla polimérica fue del 20 %, se encontró un 5 % de PS respecto a la masa total de polímero en la fase inferior, y alcanzó el 25 % cuando la composición de PVC en la mezcla aumentó al 50 %. Por el contrario, cuando la matriz de la mezcla heterogénea estuvo compuesta por

PVC, THF y C10A (PVC₈₀/PS₂₀/THF/C10A), no se observó desmezclado, probablemente debido a factores cinéticos [25-30], ya que esta mezcla fue la que presentó la mayor viscosidad (Figura 1). Además, la organocilla dispersa en la matriz, promueve la estabilización de la mezcla por impedimento estérico, inhibiendo la coalescencia de las gotas de PS [30-37].

Tabla 2. Composiciones de las macrofases separadas a partir de las mezclas.

Mezcla	w _{PVC} (%)	μ ^{a)} (cp)	Fase Superior					Fase Inferior				
			W _{FS} ^{b)}	w _{PVC}	w _{PS}	w _{THF}	w _{C10A}	W _{FI} ^{b)}	w _{PVC}	w _{PS}	w _{THF}	w _{C10A}
PVC ₂₀ /PS ₈₀	20	165	0,739	0	0,185	0,815	-	0,261	0,121	0,020	0,858	-
PVC ₅₀ /PS ₅₀	50	280	0,370	0	0,207	0,793	-	0,630	0,153	0,006	0,841	-
PVC ₈₀ /PS ₂₀	80	530	0,133	0	0,233	0,767	-	0,867	0,163	0,009	0,828	-
PVC ₂₀ /PS ₈₀ /C10A	20	200	0,745	0	0,177	0,823	0	0,255	0,135	0,006	0,834	0,025
PVC ₅₀ /PS ₅₀ /C10A	50	410	0,185	0	0,233	0,767	0	0,815	0,123	0,042	0,824	0,012
PVC ₈₀ /PS ₂₀ /C10A	80	850	No se separó en macrofases									

^{a)} Viscosidad de las mezclas a 14.2 s⁻¹

^{b)} W_{FS} y W_{FI} representan las fracciones málicas de las fases superiores e inferiores, respectivamente.

3.3.2 Reparto de los componentes entre las fases

Se calculó el coeficiente de reparto aparente (R_i) de los componentes entre las fases de las mezclas inestables. Los resultados se presentan en la Tabla 3. R_i representa la fracción málica (en porcentaje) del componente i que migró hacia la fase superior y/o inferior luego de transcurrir 40 días de preparadas las mezclas.

La mayor parte de PS (>56 %) se encontró en la fase superior. Sin embargo, la pequeña fracción de este polímero presente en la fase inferior de las mezclas sin arcilla, puede explicarse en función de la alta viscosidad del PVC que actúa como matriz en esa

fase. La mayor viscosidad del PVC en relación a la del PS limita la difusión del polímero estirénico hacia la fase superior. El R_{PS} en la fase inferior de las mezclas se incrementó por la incorporación de la arcilla y específicamente cuando la composición de PVC en la mezcla superó el 20 % con respecto a la masa de polímero. Así, el PS se distribuyó entre las fases superior e inferior, mientras que el PVC se concentró completamente en la fase inferior de las mezclas independientemente de la composición de la mezcla.

Tabla 3. Reparto de los componentes entre las fases superiores e inferiores separadas a partir de las mezclas.

Mezcla	w _{PVC} (%)	Fase Superior				Fase Inferior			
		R _{PVC}	R _{PS}	R _{THF}	R _{C10A}	R _{PVC}	R _{PS}	R _{THF}	R _{C10A}
PVC ₂₀ /PS ₈₀	20	0	96	73	-	100	4	27	-
PVC ₅₀ /PS ₅₀	50	0	95	36	-	100	5	64	-
PVC ₈₀ /PS ₂₀	80	0	81	12	-	100	19	88	-
PVC ₂₀ /PS ₈₀ /C10A	20	0	99	74	0	100	1	26	100
PVC ₅₀ /PS ₅₀ /C10A	50	0	56	18	0	100	44	82	100
PVC ₈₀ /PS ₂₀ /C10A	80	Mezcla estable							

Respecto al reparto de solvente, en la Figura 4 se muestra que la masa de THF que migra a cada fase aumenta con la masa de polímero. Además, la masa de este solvente es mayor en la fase inferior (compuesta principalmente por PVC) respecto a la fase superior, lo cual es consistente con el hecho de que el parámetro de interacción de Flory-Huggins THF-PS (0,70) es ligeramente superior al parámetro THF-PVC (0,43) [38, 39]. Así se confirma que el THF presenta mayor afinidad por el polímero más polar (PVC).

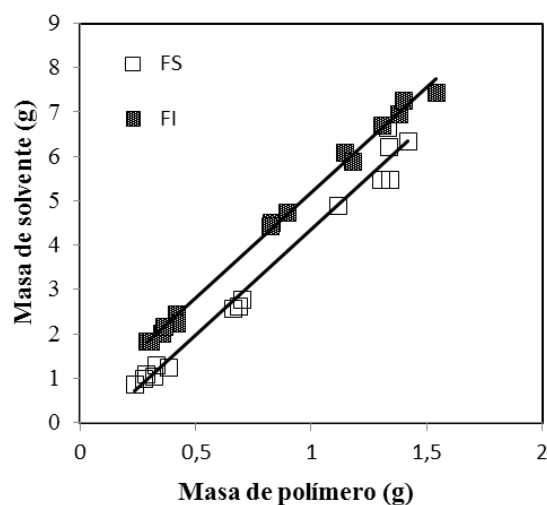


Figura 4. Masa de THF vs. masa de polímero en las fases superiores o inferiores de las mezclas PVC/PS/THF y PVC/PS/THF/C10A.

3.4 Análisis morfológico de las mezclas

Con el fin de investigar el efecto que ejerce la arcilla sobre la morfología de las mezclas heterogéneas, se analizó la superficie de fractura de algunos materiales por SEM. La capacidad compatibilizante de la carga se asoció con la reducción del tamaño de las partículas de polímero dispersas, tomando como referencia las mezclas patrones sin C10A y de composición equivalente. Específicamente, se observó la morfología de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A. En la Figura 5 se presentan las micrografías a distintas magnificaciones.

La morfología fue del tipo globular, de modo que el polímero que ocupa una menor fracción volumétrica se encuentra disperso como partículas esféricas o elípticas dentro de la matriz del otro polímero. Se ha reportado que cuando el polímero que constituye las gotas es menos viscoso que el polímero que

conforma la matriz, las gotas pueden elongarse por el esfuerzo de corte en dirección al flujo e incluso formar algunas fibrillas. Mientras que, cuando el polímero disperso es más viscoso, se dificulta la deformación y las gotas tienden a adoptar una forma esférica a bajos esfuerzos de corte [40].

La distribución de tamaños de partícula de PVC o PS en las mezclas sin arcilla PVC₂₀/PS₈₀ o PVC₈₀/PS₂₀ es ancha (Figuras 5 a, b, e, f). Se observa la presencia de grandes dominios dispersos generados por la coalescencia de las gotas, como consecuencia de la inmiscibilidad existente entre los homopolímeros que conforman el sistema. La presencia de cavidades cuando se produce la fractura, demuestra una mala adherencia entre las fases.

En las Figuras 5 c, d se muestran las micrografías de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A. A esta composición, no se encontraron diferencias significativas entre los diámetros promedio de partícula de las mezclas con y sin arcilla. En ambos casos, las morfologías fueron congruentes con la inestabilidad y la separación espontánea experimentada por las polimezclas. Estos resultados indican que la arcilla no ejerce una acción compatibilizante cuando se ubica en la fase dispersa (es decir, PVC en este caso). Por el contrario, la arcilla en la matriz de PVC (Figuras 5 g, h) produce cambios significativos en la morfología de la mezcla PVC₈₀/PS₂₀/C10A con respecto a la mezcla patrón sin carga (Figuras 5 e, f). El más evidente, es que se redujo considerablemente el tamaño promedio de las gotas. Asimismo, se detectaron variaciones en la apariencia superficial de la matriz en presencia de la arcilla: las micrografías SEM de estos materiales mostraron superficies con un mayor grado de rugosidad que apunta a un mejoramiento en la interacción entre las fases. Estos resultados son consistentes con los reportados por Esmizadeh, E. *et al.* [41] quienes investigaron las propiedades mecánicas y térmicas de nanocompuestos PVC/arcilla preparados a partir del mezclado en fundido.

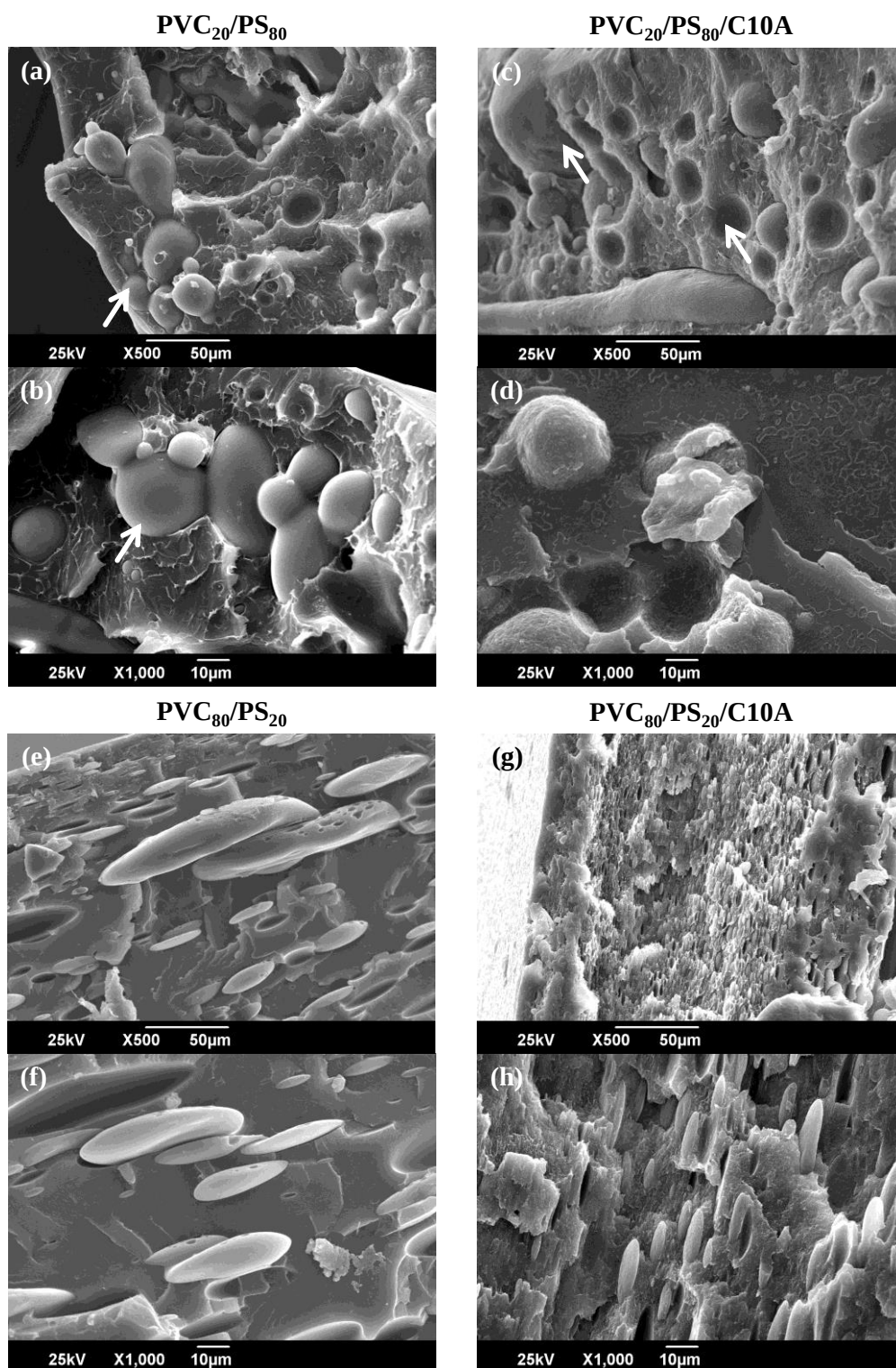


Figura 5. Micrografías SEM de las mezclas PVC/PS con y sin C10A. (a-b) PVC₂₀/PS₈₀; (c-d) PVC₂₀/PS₈₀/C10A; (e-f) PVC₈₀/PS₂₀; (g-h) PVC₈₀/PS₂₀/C10A.

3.5 Análisis térmico de las mezclas

3.5.1 Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Típicamente, las mezclas de polímeros inmiscibles muestran dos temperaturas de transición vítrea (T_g) atribuibles a los correspondientes homopolímeros. Sin embargo, los materiales con dos fases separadas uniformemente distribuidas a nivel micro muestran sólo una T_g [42, 43]. En la Figura 6 se muestra una superposición de las curvas DSC de los homopolímeros y mezclas con arcilla, PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A. Las T_g del PVC y PS fueron 85 °C y 106 °C, respectivamente.

Cuando el PS se encontró en mayor proporción (PVC₂₀/PS₈₀/C10A), se detectaron dos transiciones térmicas, a 84 °C y 104 °C, debido a que cada componente gana movilidad segmental independientemente del otro debido a su incompatibilidad [44].

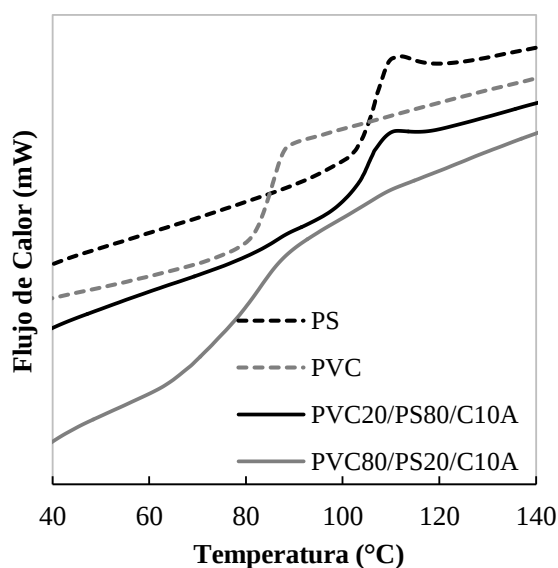


Figura 6. Termogramas DSC del PVC, PS y sus mezclas con C10A.

Por otra parte, cuando el porcentaje nominal de PVC fue del 80% (PVC₈₀/PS₂₀/C10A) se observó una única T_g , alrededor de los 78 °C, inferior a las de los homopolímeros presentes en la mezcla, resultado que difiere con los reportados por Xu, W. *et al.* [45], según los cuales las macromoléculas al encontrarse físicamente enlazadas a la superficie de la arcilla, limitan su movimiento incrementando como consecuencia la T_g del material

Una posible explicación para la reducción observada en la T_g de la mezcla sería la presencia de una pequeña fracción de disolvente en la matriz, atrapado en esa fase debido al efecto barrera que causan las láminas de silicato y que impiden su volatilización total. Por otra parte, los modificadores orgánicos unidos a la MMT pueden migrar hacia la matriz, después de su descomposición vía eliminación de Hoffmann o sustitución nucleofílica dentro y fuera de la intercapa a temperaturas comparables (o menores) a la de la sal cuaternaria de amonio original [46-48]. Los tensoactivos no confinados residen fuera o en los extremos de las galerías de las partículas de la arcilla, de modo que durante el calentamiento pueden transferirse a la matriz rica en PVC, actuando como plastificantes y disminuyendo la T_g .

3.5.2 Análisis termogravimétrico (TGA) de las mezclas

En los termogramas de las mezclas de PVC/PS (Figura 7), se destacan tres etapas de pérdida de masa. La primera etapa, entre 100 °C y 270 °C se atribuye a la eliminación de humedad y la pérdida de solvente. Entre 270 °C y 380 °C se produce la deshidrocloración del PVC formando secuencias largas de polienos, liberando progresivamente moléculas de HCl y una pequeña fracción de hidrocarburos, especialmente compuestos aromáticos no sustituidos. Finalmente, a partir de 380 °C, se produce la descomposición del PS que incluye la escisión aleatoria, despolimerización, reacción de transferencia intramolecular y reacción de transferencia intermolecular para generar compuestos volátiles, tales como: estireno, benceno, tolueno, algunos dímeros (2,4-difenil-1-Buteno) y trímeros (2,4,6-trifenil-1-hexeno). En esta etapa también tiene lugar el segundo paso en la degradación del PVC, donde los polienos se transforman en productos aromáticos volátiles como benceno, tolueno, naftaleno, indeno, antraceno, o-xileno, varios clorobenzenos, entre otros [43, 49-52]. En la Tabla 4 se presentan las temperaturas de máxima velocidad de descomposición (T_{max}) y las pérdidas de masa en cada etapa del proceso de degradación ($m_{Pérdida}$).

En la Tabla 4 y Figura 7 pueden observarse varias tendencias. En la primera etapa, se encontró que las mezclas con mayor fracción de PVC mostraron mayores pérdidas de masa, lo cual es consistente con una mayor cantidad de disolvente en las

muestras debido a la fuerte asociación PVC-THF. Los menores porcentajes de pérdida de masa en esta etapa para las mezclas PVC/PS/C10A con respecto a mezclas patrones equivalentes se asignó al efecto barrera que ejerce la arcilla para la salida de compuestos volátiles.

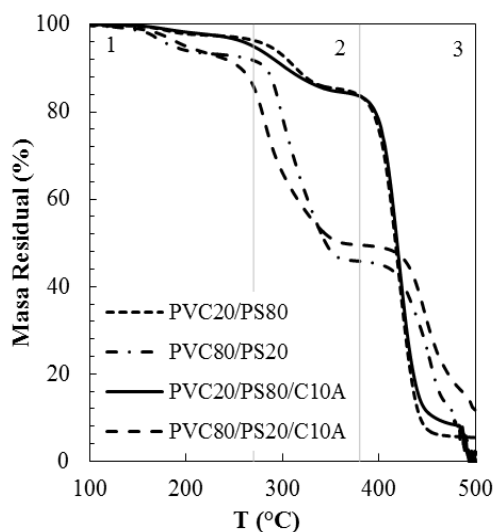


Figura 7. Curvas TGA de las mezclas PVC/PS y PVC/PS/C10A.

Tabla 4. Análisis TGA de las mezclas PVC/PS y PVC/PS/C10A.

Mezcla	Etapas	T_{max} (°C)	$m_{Pérdida}$ (%)
PVC ₂₀ /PS ₈₀	1	186	1,5
	2	312	9,6
	3	421	77,1
PVC ₈₀ /PS ₂₀	1	167	5,3
	2	298	44,9
	3	455	24,8
PVC ₂₀ /PS ₈₀ /C10A	1	179	0,8
	2	295	9,5
	3	422	72,3
PVC ₈₀ /PS ₂₀ /C10A	1	187	2,3
	2	281	37,4
	3	447	21,1

En la segunda etapa, relacionada con la degradación del PVC, se observa que un contenido de PS más

alto en la mezcla desplaza la temperatura de descomposición máxima a valores ligeramente superiores (~14 °C). Este comportamiento se debe a la reducción de la concentración de radicales $Cl^\bullet$ disponibles para continuar la reacción de deshidrocloración del PVC. Los radicales $Cl^\bullet$ se consumen en la abstracción de hidrógenos terciarios de las cadenas de PVC y PS. Los macrorradicales generados pueden combinarse para producir entrecruzamientos o descomponerse unimolecularmente para producir moléculas con una insaturación terminal y un nuevo radical [43, 53]. Adicionalmente, se observó que la temperatura de máxima velocidad de descomposición para las mezclas con la misma composición de polímeros disminuye (~17 °C) en presencia de la arcilla. Este comportamiento se corresponde con la aceleración de la deshidrocloración por efecto de la descomposición térmica de las sales de alquilamonio presentes en el silicato modificado. La concentración de modificador en la arcilla C10A es de 125 meq/100 g, por lo que en el mineral la cantidad de surfactante podría encontrarse en exceso. Alrededor de 180 °C, la sal de amonio sin reaccionar puede degradarse a través del mecanismo de degradación Hofmann (reacción de β -eliminación), produciendo trazas de HCl y protones que podrían acelerar la deshidrocloración del PVC [50, 54-56].

En la tercera etapa, se evidenció un desplazamiento del proceso de descomposición del PS hacia temperaturas más altas cuando la mezcla es rica en PVC. Este incremento en las temperaturas de descomposición puede explicarse en función del efecto estabilizante que ejercen los productos de descomposición generados en la etapa anterior (Etapas 1 y 2). Además, la arcilla dispersa en la matriz reduce: i) la transferencia de masa de compuestos volátiles generados durante la degradación, ii) la difusión de oxígeno hacia el interior del material compuesto y iii) el calor externo sobre el material compuesto debido a la formación de residuos carbonosos [55].

3.6 Estructura del nanocompuesto

Si bien es posible correlacionar las transiciones térmicas de los materiales compuestos, obtenidas por DSC, con las interacciones polímero-arcilla que tienen lugar dentro del sistema, la técnica XRD permite corroborar a través de cambios estructurales si existe efectivamente una afinidad entre el sólido

inorgánico y los homopolímeros presentes en la mezcla. En la Figura 8 se presentan los difractogramas de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A y PVC₈₀/PS₂₀/C10A.

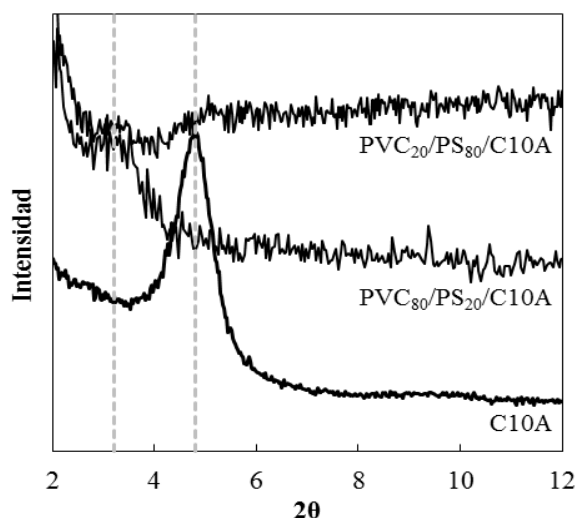


Figura 8. Patrones XRD de la C10A y de las mezclas PVC/PS/C10A.

La arcilla C10A presentó un pico a un 2θ de $4,8^\circ$, lo que corresponde a un espaciamiento basal de 1,84 nm. Luego de la preparación de las mezclas, el espacio interlamilar promedio de la carga aumentó a 2,76 nm ($3,8^\circ$) lo cual apunta a la intercalación de cadenas de polímero en las galerías del mineral. No obstante, cuando se analizaron estas mezclas por TEM, en las micrografías que se muestran en la Figura 9 es notable la coexistencia de tactoides con estructuras intercaladas y exfoliadas. Si bien no es posible diferenciar claramente las fases continua y dispersa de las polimezclas en las micrografías, las Figura 9 a) y b) correspondientes a la mezcla PVC₂₀/PS₈₀/C10A, sugieren la presencia de arcilla en las partículas dispersas de PVC, observándose también algunas láminas de la nanocarga en la fase continua. De acuerdo con las Figuras 9 c) y d), la arcilla se encuentra bien dispersa en el PVC como fase continua y la estructura de los materiales compuestos PVC₈₀/PS₂₀/C10A es mayoritariamente

del tipo intercalada, con algunos tactoides y láminas de arcilla exfoliada.

4. CONCLUSIONES

La organoarcilla C10A se confinó en la fase rica en PVC, a pesar de la similitud estructural entre los modificadores orgánicos de la arcilla y el PS. Este comportamiento apunta a que la distribución de la organoarcilla fue controlada cinéticamente, considerando la alta viscosidad de la fase más polar. Adicionalmente, se encontró que la presencia de la organoarcilla en el PVC como fase continua, estabilizó la mezcla previniendo el desmezclado espontáneo, redujo el tamaño de los dominios dispersos de PS y promovió la adhesión interfacial. Por el contrario, la localización de la arcilla en la fase dispersa, tuvo poco efecto sobre la estabilidad de la mezcla. El incremento en el espaciamiento basal, fue consistente con la intercalación de moléculas poliméricas entre las láminas de arcilla, si bien las micrografías obtenidas por TEM revelaron la coexistencia de estructuras exfoliadas, intercaladas y de tactoides. El efecto barrera sugirió la formación de un nanocompuesto. Se comprobó que las sales de amonio presentes en los modificadores de la arcilla, aceleran el proceso de descomposición del PVC.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Profa. D. Soto (Universidad del Zulia, Venezuela) por la caracterización por DSC de algunas muestras, al Prof. F. López-Carrasquero y Lic. C. Torres (Universidad de los Andes, Venezuela) por su colaboración para la caracterización por TGA de varios composites. Se agradece a ESTIZULIA C.A y PEQUIVEN S.A por la donación de los homopolímeros, al Grupo de Catalizadores y Adsorbentes y al Laboratorio de Microscopia Electrónica de Transmisión del Centro de Microscopía Avanzada de la Universidad de Antioquia por su colaboración en la caracterización de unas muestras por XRD y TEM; y finalmente al CONDES-LUZ por el financiamiento a través del Proyecto CC-0055-16.

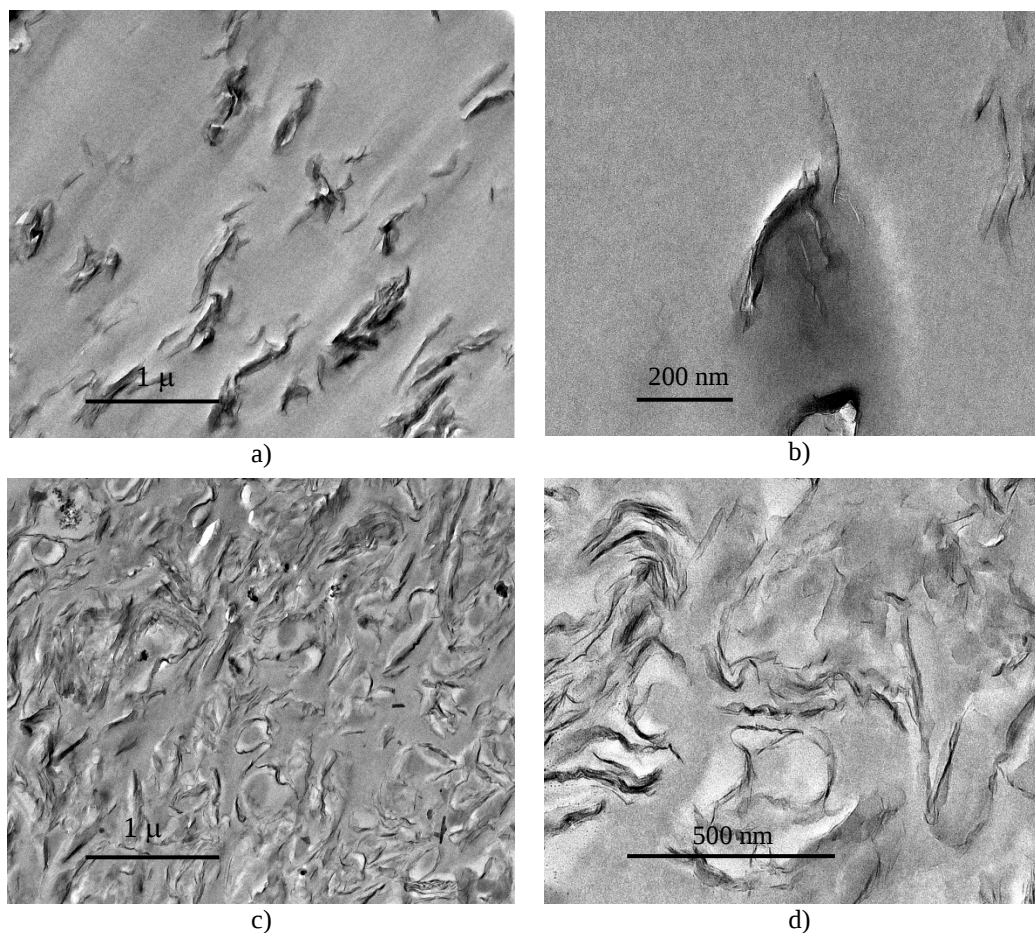


Figura 9. Micrografías obtenidas por TEM de las mezclas PVC₂₀/PS₈₀/C10A (a y b) y PVC₈₀/PS₂₀/C10A (c y d).

6. REFERENCIAS

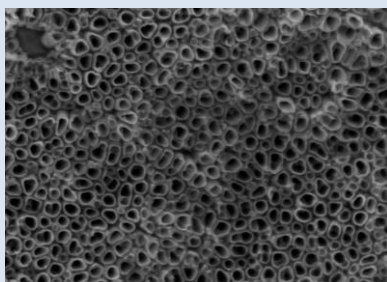
- [1]. Salzano de Luna M, Filippone G. Eur. Polym. J. 2016; 79: 198-218.
- [2]. Sinha Ray S, Pouliot S, Bousmina M, Utracki LA. Polymer. 2004; 45 (25): 8403-8413.
- [3]. Sinha Ray S, Bousmina M. Macromol. Rapid. Comm. 2005; 26 (20): 1639-1646.
- [4]. Sinha Ray S, Bousmina M, Maazouz A. Polym. Eng. Sci. 2006; 46 (8): 121-1129.
- [5]. Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté JC. Polymer. 2009; 50 (6): 1333-1350.
- [6]. Inciarte H, Oliva H. Revista Tenocientífica URU. 2015; 2014 (7): 83-94.
- [7]. As'habi L, Jafari SH, Baghaei B, Khonakdar HA, Pötschke P, Böhme F. Polymer. 2008; 49 (8): 2119-2126.
- [8]. Kooshki RM, Ghasemi I, Karrabi M, Azizi H. J. Vinyl Addit. Techn. 2013; 19 (3): 203-212.
- [9]. Mirzadeh A, Ghasemi H, Mahrous F, Kamal M R. J Appl. Polym. Sci. 2015; 132 (48): 42664(1-11).
- [10]. Trifkovic M, Hedegaard AT, Sheikhzadeh M, Huang S, Macosko CW. Macromolecules. 2015; 48 (13): 4631-4644.
- [11]. Abdolrasouli MH, Nazockdast H, Sadeghi GMM, Kashta J. J Appl. Polym. Sci. 2015; 132 (3): 41300(1-11).
- [12]. Xu G, Qin S, Yu J, Huang Y, Zhang M, Ruan W. RSC Advances. 2015; 5 (38): 29924-29930.
- [13]. Ock HG, Kim DH, Ahn KH, Lee SJ, Maia JM. Eur. Polym. J. 2016; 76: 216-227.
- [14]. Kelnar I, Fortelný I, Kaprálková L, Kratochvíl J, Angelov B, Nevoralová M. J. Appl. Polym. Sci. 2016; 133 (8): 43061(1-9).
- [15]. Bandyopadhyay A, Thakur V, Pradhan S, Bhowmick AK. J. Appl. Polym. Sci. 2010; 115 (2): 1237-1246.
- [16]. Gando I, Royet J, Yañez M, González I, Inciarte

- H, Oliva H. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35 (1): 95-109
- [17]. Li Y, Ishida H. Polymer. 2003; 44 (21): 6571-6577.
- [18]. Velásquez E, Oliva H, Müller AJ, López JV, Vega J, Meira GR, Wambach M. Polym. Eng. Sci. 2013; 53 (9): 1886-1900.
- [19]. Norma ISO 1628-1:2009, Plastics - Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers - Part 1: General principles.
- [20]. Pingping Z, Haiyang Y, Yiming Z. Eur. Polym. J. 1999; 35 (5): 915-921.
- [21]. May P, Khan U, Hughes JM, Coleman JN. J. Phys. Chem. C. 2012; 116 (20): 11393-11400.
- [22]. Fekete E, Földes E, Pukánszky B. Eur. Polym. J. 2005; 41 (4): 727-736.
- [23]. Ramya P, Ranganathaiah C, Williams JF. Polymer. 2012; 53 (20): 4539-4546.
- [24]. Ramya P, Ranganathaiah C. J. Appl. Polym. Sci. 2013; 127 (1): 190-199.
- [25]. Wang Y, Zhang Q, Fu Q. Macromol. Rapid. Comm. 2003; 24 (3): 231-235.
- [26]. Lee MH, Dan CH, Kim JH, Cha J, Kim S, Hwang Y, Lee CH. Polymer. 2006; 47 (12): 4359-4369.
- [27]. Scaffaro R, Mistretta MC, La Mantia FP. Polym. Degrad. Stab. 2008; 93 (7): 1267-1274.
- [28]. Martín Z, Jiménez I, Gómez MÁ, Ade H, Kilcoyne DA. Macromolecules. 2010; 43 (1): 448-453.
- [29]. Scaffaro R, Botta L, Mistretta MC, La Mantia FP. Polym. Degrad. Stab. 2010; 95 (12): 2547-2554.
- [30]. Malmir S, Razavi Aghjeh MK, Hemmati M, Ahmadi Tehrani R. J. Appl. Polym. Sci. 2012; 125 (S1): E503-E514.
- [31]. Khatua BB, Lee DJ, Kim HY, Kim JK. Macromolecules. 2004; 37 (7): 2454-2459.
- [32]. Li Y, Shimizu H. Polymer. 2004; 45 (22): 7381-7388.
- [33]. Gcwabaza T, Sinha Ray S, Focke WW, Maity A. Eur. Polym. J. 2009; 45 (22): 353-367.
- [34]. Ha M, Atallah A, Krishnamoorti R. Polymer. 2011; 52 (25): 5890-5896.
- [35]. Sun T, Dong X, Chen F, Zhou Y, Luo J, Wang D, Han CC. Polymer. 2012; 53 (5): 1054-1057.
- [36]. Iyer R, Suin S, Shrivastava NK, Maiti S, Khatua BB. Polym. Plast. Technol. Eng. 2013; 52 (5): 514-524.
- [37]. Vijayan PP, Puglia D, Kenny JM, Thomas S. Soft Matter. 2013; 9 (10): 2899-2911.
- [38]. Orwoll RA, Arnold PA, Polymer-Solvent Interaction Parameter χ . En: Physical Properties of Polymers Handbook, J. E. Mark, Editor, Springer New York: New York, NY. 2007, p. 233-257.
- [39]. Emerson JA, Toolan DTW, Howse JR, Furst EM, Epps TH. Macromolecules. 2013; 46 (16): 6533-6540.
- [40]. Lee HM, Park OO. J. Rheology. 1994; 38 (5): 1405-1425.
- [41]. Esmizadeh E, Moghri M, Saeb MR, Mohsen Nia M, Nobakht N, Bende NP. J. Vinyl Addit. Techn. 2016; 22 (3): 182-190.
- [42]. Yamada G, Koda S, Nomura H. Jpn. J. Appl. Phys. 1999; 38: 3091-3095.
- [43]. Ahmad Z, Al-Awadi NA, Al-Sagheer F. Polym. Degrad. Stab. 2007; 92 (6): 1025-1033.
- [44]. Deshpande V, Pawar P, Gokarna V. Int. J. Mat. Sci. 2013; 3 (4): 152-162.
- [45]. Xu W, Zhou Z, Ge M, Pan WP. J. Therm. Anal. Calorim. 2004; 78 (1): 91-99.
- [46]. Xie W, Gao Z, Pan WP, Hunter D, Singh A, Vaia R. Chem. Mat. 2001; 13 (9): 2979-2990.
- [47]. Leszczyńska A, Njuguna J, Pielichowski K, Banerjee JR. Thermochim. Acta. 2007; 453 (2): 75-96.
- [48]. Cervantes-Uc JM, Cauich-Rodríguez JV, Vázquez-Torres H, Garfias-Mesías LF, Paul DR. Thermochim. Acta. 2007; 457 (1-2): 92-102.
- [49]. Miranda R, Yang J, Roy C, Vasile C. Polym. Degrad. Stab. 2001; 72 (3): 469-491.
- [50]. Pagacz J, Pielichowski K. J. Vinyl Addit. Techn. 2009; 15 (2): 61-76.
- [51]. Senna MMH, Hussein YA, Abdel-Moneam YK. Polym. Compos. 2008; 29 (9): 1049-1056.
- [52]. Haba Y, Narkis M. Polym. Eng. Sci. 2004; 44 (8): 1473-1483.
- [53]. Dodson B, McNeill IC. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1976; 14 (2): 353-364.
- [54]. Zheng X, Gilbert M. J. Vinyl Addit. Techn. 2011; 17 (2): 77-84.
- [55]. Wan C, Zhang Y, Zhang Y. Polym. Test. 2004; 23 (3): 299-306.
- [56]. Gong F, Feng M, Zhao C, Zhang S, Yang M. Polym. Degrad. Stab. 2004; 84 (2): 289-294.

EFECTO DE UN TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y MORFOLOGÍA DE NANOTUBOS DE TiO₂ OBTENIDOS POR ANODIZADOJoan Lario^{1*}, Oscar Castaño¹, Mauricio Viera¹, Francisco Segovia¹, Vicente Amigo¹

1: Universitat Politècnica de València / Instituto de Tecnología de Materiales. Camino de Vera s/n, 46022 Valencia. España

*e-mail: joalafe@posgrado.upv.es



RESUMEN

Las prótesis metálicas deben presentar una biocompatibilidad que permita retrasar las revisiones quirúrgicas, bien por degradación de las prótesis o bien por posibles efectos citotóxicos que causen una degradación de la salud del paciente. La mejora, a corto plazo, de la biocompatibilidad se centra en el desarrollo de tratamiento superficiales a escala nanométrica que aumenten la vida útil de los implantes.

Este trabajo estudia la formación de nanotubos sobre una aleación de Ti CP Grado 4 y el efecto que tiene un tratamiento térmico en la composición química y morfología de los nanotubos. Los nanotubos se han obtenido mediante anodizado electroquímico, utilizando un electrolito compuesto por ácido fosfórico y fluoruro sódico. El tratamiento térmico de las probetas de titanio anodizadas se ha realizado en alto vacío, a 320 °C y durante 30 minutos. Los parámetros de rugosidad fueron cuantificados empleando un microscopio confocal. La microscopia electrónica de barrido de emisión de campo ha permitido realizar un estudio del diámetro y espesor de los nanotubos. El análisis de espectrometría de dispersión de energía de rayos X se empleó para analizar la composición superficial de la aleación de titanio.

El análisis de EDS ha mostrado que el tratamiento térmico es un proceso eficaz para eliminar el flúor retenido en los nanotubos. La rugosidad a escala nanométrica se ve modificada por el proceso de anodizado electroquímico, incrementándose el área superficial. El anodizado electroquímico permite obtener un recubrimiento superficial de óxido de titanio con estructura nanotubular, el cual no se colapsa o derrumba tras el tratamiento térmico.

Palabras Claves: Nanotubos, titanio, tratamiento superficial, óxido de titanio.

EFFECT OF A HEAT TREATMENT IN THE CHEMICAL COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF TiO₂ NANOTUBES OBTAINED BY ANODIZING

ABSTRACT

Metallic prosthesis must show biocompatibility, since it allows postponing surgical implant revisions due to prosthesis degradation or by the possible cytotoxic response that may cause an adverse effect on the patient health. The short-term biocompatibility improvement is focused on the development of nanoscale surface treatments that improve the lifecycle of the implants.

This research is focused on the study of the nanotube growth in Ti CP Grade 4 alloy and the effect that a heat treatment has in the chemical composition and morphology of the nanotubes. Nanotubes were obtained through electrochemical anodization, employing an electrolyte composed of phosphoric acid and sodium fluoride. Heat treatment was applied in the anodized titanium samples, reaching the 320 °C for 30 min at high vacuum. Surface roughness parameters were quantified under a confocal microscopy. Diameter and thickness of the nanotubes were studied by Field Emission Scanning Electron. Surface composition was analyzed with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy.

The EDS results revealed that the heat treatment is a feasible process to eliminate the retained fluorine element inside nanotubes. Nanoscale surface roughness was modified by electrochemical anodization process, increasing the specific surface area. The electrochemical anodization allows to obtain a oxide layer with nanotubular morphology, which does not collapse after applying the heat treatment on it.

Keywords: Nanotubes, titanium, surface treatment, titanium oxide.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de mejora de la biocompatibilidad en los actuales materiales y tratamientos superficiales se debe a que año a año se alcanzan edades mas elevadas, ligadas a un aumento de la esperanza de vida, provocando que se incremente el porcentaje de gasto sanitario dentro del Producto Interior Bruto [1]. De los datos publicados por el “*National Center for Health Statistics*” del gobierno de Estados Unidos [2], se observa un crecimiento exponencial de la probabilidad de sufrir una fractura a medida que se incrementa la edad del paciente. Por lo tanto, las prótesis metálicas deben presentar una biocompatibilidad que permita retrasar las revisiones quirúrgicas sucesivas, bien por degradación de las propias prótesis o bien por posibles efectos citotóxicos que causen enfermedades en los pacientes. Además, estos nuevos acabados superficiales deben de incrementar la tasa de osteointegración para reducir los tiempos de hospitalización y recuperación del paciente.

El éxito clínico de los implantes está basado en la consecución de la osteointegración, es decir, la conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo y la superficie del implante [3]. La mejora a corto y largo plazo de la osteointegración es función de múltiples factores, donde la topografía y composición química superficial son de gran importancia. La modificación de la capa superficial de óxido de titanio puede proporcionar un medio más adecuado para la absorción de proteínas y el crecimiento celular, acelerando el proceso de regeneración del hueso y mejorando a corto y largo plazo la osteointegración de los implantes [4-6].

Entre los primeros tratamientos superficiales empleados para obtener recubrimientos o modificar la rugosidad se pueden citar el plasma espray, el arenado, el tratamiento ácido y el sinterizado de polvos esféricos [7]. El tratamiento ácido en aleaciones de Ti ha demostrado mejorar la osteointegración al compararlo con los implantes tratados por plasma espray o arenados [8]. Estos recubrimientos mejoran el crecimiento del hueso y afianzan el implante, si se compara con un implante sin tratamiento. Dentro de los tratamientos superficiales se encuentran aquellas técnicas que permiten producir una capa de óxido. El titanio es capaz de formar una capa de óxido en su superficie, por lo que los implantes pueden someterse a tratamientos electroquímicos para la modificación de su superficie. La oxidación

electroquímica, con electrolitos que contienen iones de flúor, está centrando el interés de los investigadores, dado que permite obtener una estructura nanotubular de óxido de titanio [6,9,10].

El mecanismo básico para la formación de nanotubos comienza con la formación de una capa inicial de óxido en la superficie de la aleación, por una diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, seguido de un ataque químico que genera unas picaduras en la superficie, las cuales se convierten en poros y desplazan la capa de óxido hacia el interior por un fenómeno de disolución selectiva [11]. La morfología y dimensiones de los nanotubos depende de la composición, concentración, pH del electrolito empleado, así como de la microestructura y composición de la aleación del titanio empleado [12]. Por lo tanto, las dimensiones, morfología y estructura cristalina (anatasa o rutilo) de los nanotubos pueden ser controladas durante el proceso de anodizado electroquímico y con posteriores tratamientos térmicos puede modificarse su estructura cristalina [11-14], mejorando con ello la biocompatibilidad. Das y col. demostraron que las superficies de titanio CP con una morfología de nanotubos muestran una mejor adhesión y crecimiento de osteoblastos humanos, así como una excelente morfología para el anclaje de filopodios [15]. Bjursten y col. indican, en un estudio realizado en conejos, que la resistencia a la fractura de los implantes de Ti CP, así como la cantidad de hueso en contacto con el implante, era prácticamente cuatro veces superior en los implantes con nanotubos que en los arenados [16]. La aplicación de un post-tratamiento térmico permite modificar la estructura cristalina de los nanotubos de titanio, eliminar el flúor y estabilizar los nanotubos incrementando la resistencia a la corrosión [17-20]. El flúor puede provocar toxicidad durante el proceso de regeneración ósea, reduciendo la tasa de osteointegración [21].

El objetivo del trabajo es obtener una superficie modificada de nanotubos en la aleación de titanio CP Grado 4, mediante la técnica de anodizado electroquímico, y estudiar la influencia que tiene un post-tratamiento térmico en la morfología y composición química del acabado superficial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó el Ti CP Grado 4 fabricado por *Allegheny Technologies Incorporated* (ATI). Las propiedades mecánicas y composición química de la aleación Titanio CP Grado 4, recopiladas de los certificados

del fabricante, se presentan en la Tabla 1, en donde también figuran las características que debe de cumplir dicho metal según la norma UNS R50700 (ASTM Grade 4).

Tabla 1. Propiedades mecánicas y composición química del Ti CP Grado 4.

	Propiedades mecánicas			Composición química (% peso)				
	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)	ϵ (%)	O	Fe	C	N	H
Aleación de estudio	820	682	38	0,26	0,17	<0,01	<0,01	0,002
ASTM Grado 4 (UNS R50700)	550	480	20	0,40 max	0,50 max	0,10 max	0,05 max	0,013 max

El anodizado electroquímico, para la formación de los nanotubos de TiO_2 , se realizó con una configuración convencional de dos electrodos: la aleación de titanio como electrodo de trabajo y el acero 316L como contra-electrodo. Los ensayos se llevaron a cabo en un electrolito compuesto por ácido fosfórico (H_3PO_4 1M) con adicción de un 0,8% (peso/volumen) de fluoruro sódico (NaF). El anodizado se realizó a temperatura ambiente, durante 45 minutos, mediante *DC Power Supply SM 400 - AR - 8* de *Delta Elektronika*, empleándose el potencial de 15V. Después del proceso de anodizado las muestras se limpiaron sumergiéndolas en una solución de carbonato de sodio monohidratado (0,25 M), durante 15 minutos con ultrasonidos, para neutralizar el electrolito. Tras haber neutralizado el ácido, las muestras se limpiaron con agua destilada y ultrasonidos durante 15 minutos, posteriormente se secándose con aire caliente.

El tratamiento térmico, tras el proceso de anodizado, se realizó en un horno de alto vacío ($<10^{-4}$ mbares) *Carbolite HVT 15/75/450*, a una temperatura máxima de 320 °C durante 30 minutos, con una curva de calentamiento de 5 °C/min. El enfriamiento se ha realizado a 10 °C/min hasta temperatura ambiente.

El estudio metalográfico, para identificar la microestructura, tamaño de grano, homogeneidad y distribución de los granos, se ha realizado mediante microscopía óptica, con un microscopio Nikon Eclipse LV-100. Para su observación se ha realizado la preparación metalográfica de las muestras hasta

estado de pulido y se ha atacado con reactivo Kroll (3 mL HF, 6ml HNO_3 , 100 mL H_2O) para revelar su microestructura. La microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (*FESEM ULTRA 55* de Zeiss), equipada con un detector de EDS de Oxford Instruments Ltd., se ha empleado para estudiar la morfología y composición de los nanotubos. El programa abierto de tratamiento de imagen *ImageJ*, fue posible medir el diámetro y espesor de los nanotubos a partir de las imágenes obtenidas en FESEM antes y después del tratamiento térmico.

La rugosidad superficial se analizó empleando un microscopio confocal (*FRT CFM, FRT GmbH*). Para cada una de las muestras se tomaron tres medidas, siguiendo las recomendaciones de la norma ISO 4287:1997. Se empleó el objetivo de 20x NA 0.45 WD 1 mm con una resolución de 3 nm en el eje “z” y 1,23 μm en los ejes “x” e “y”. La superficie máxima de análisis para esta configuración era de 960 x 720 μm . El análisis de los datos y la topografía se realizó empleando el software comercial *FRT Mark III*®. La rugosidad media aritmética (R_a), altura de las irregularidades (R_z), la rugosidad media cuadrática (R_q) y la rugosidad máxima (R_{max}), altura máxima de pico (R_p), profundidad máxima de valle (R_v) y altura máxima pico-valle (R_t) se han obtenido como parámetros característicos de la rugosidad. Estos parámetros se seleccionaron para describir la topografía superficial de las muestras estudiadas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La resistencia a tracción, límite elástico y elongación de la aleación empleada en este estudio presenta valores superiores de lo que se esperaría encontrar en una aleación de titanio grado 4 (Tabla 1). El cambio de propiedades mecánicas se debe a la modificación de la microestructura, producida por una deformación plástica realizada a través de procesos mecánicos. Las fases presentes en las aleaciones de titanio y la morfología del tamaño de grano influyen en las propiedades mecánicas y físicas del material. Estas dependen del contenido y naturaleza de los elementos de aleación, del contenido de elementos intersticiales (oxígeno, hidrógeno, hierro, etc.) y del tratamiento térmico o mecánico al cual han sido sometidas.

El estudio metalográfico muestra que la aleación estudiada presenta una microestructura tipo α , con grano no equiaxial y con un tamaño micrométrico o submicrométrico en función de la orientación de la metalografía, Figura 1. En ella se observa la elevada deformación que han sufrido los granos tras el proceso de *cold drawn*, provocando la aparición de maclas. Por lo tanto, la mayor resistencia a tracción y límite elástico es resultado de una elevada deformación en frío, que ha modificado la morfología del grano, incrementado sus propiedades mecánicas, pero también incrementando la deformación. Esta elevada deformación en frío permite endurecer la aleación, reducir el tamaño de grano y mejorar el acabado superficial de superficies

mecanizadas.

La microscopia electrónica de barrido de emisión de campo ha permitido observar la superficie de la aleación de Ti CP tras el proceso de anodizado. La Figura 2 muestra el aspecto general y detallado de la formación de los nanotubos obtenidos tras el anodizado electroquímico, con una buena distribución superficial, siendo su diámetro externo promedio de 75 nm.

Las muestras de Ti CP Grado 4 anodizadas y con una topografía superficial de nanotubos, se han sometido a un post-tratamiento térmico. Varios autores reportan que los óxidos de titanio tras el proceso de oxidación anódica presentan una estructura cristalina amorfa [6,13,18]. Esta estructura cristalina puede transformarse de amorfa a una estructura anatasa a temperaturas superiores a 300 °C y una mezcla de anatasa y rutilo a una temperatura de 450 °C [22]. El cambio de estructura cristalina permite incrementar la resistencia química y a corrosión de la capa de óxido, reduciendo la tasa de liberación de iones [17-19] e incrementando la biocompatibilidad de este acabado superficial [20-22]. La superficie de las muestras tras el post-tratamiento térmico se aprecia en la Figura 3, no observándose un derrumbe o colapso de los nanotubos tras haber sido calentados a 320 °C durante 30 minutos en una atmósfera de alto vacío.

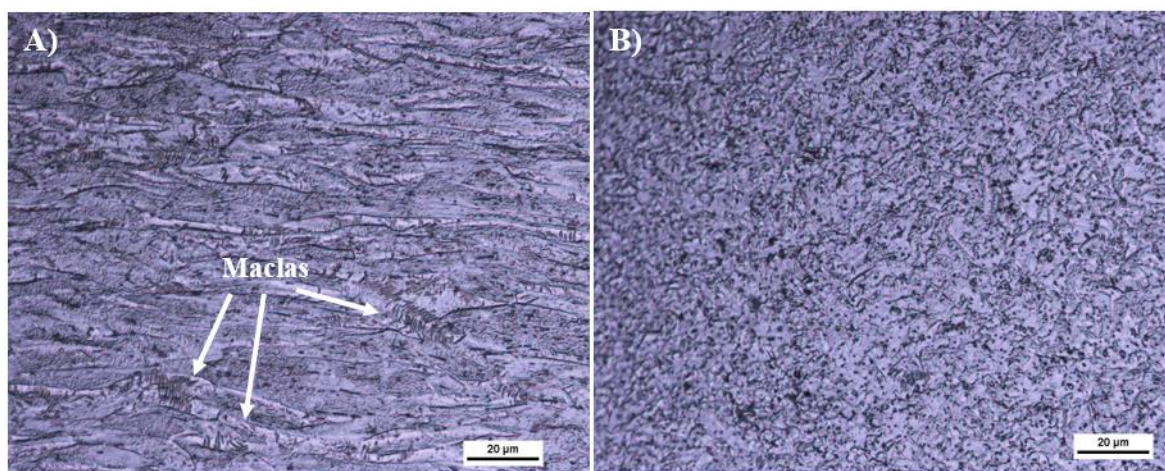


Figura 1. Metalografía de la aleación Titanio CP Grado 4. A) Corte longitudinal. B) Corte transversal.

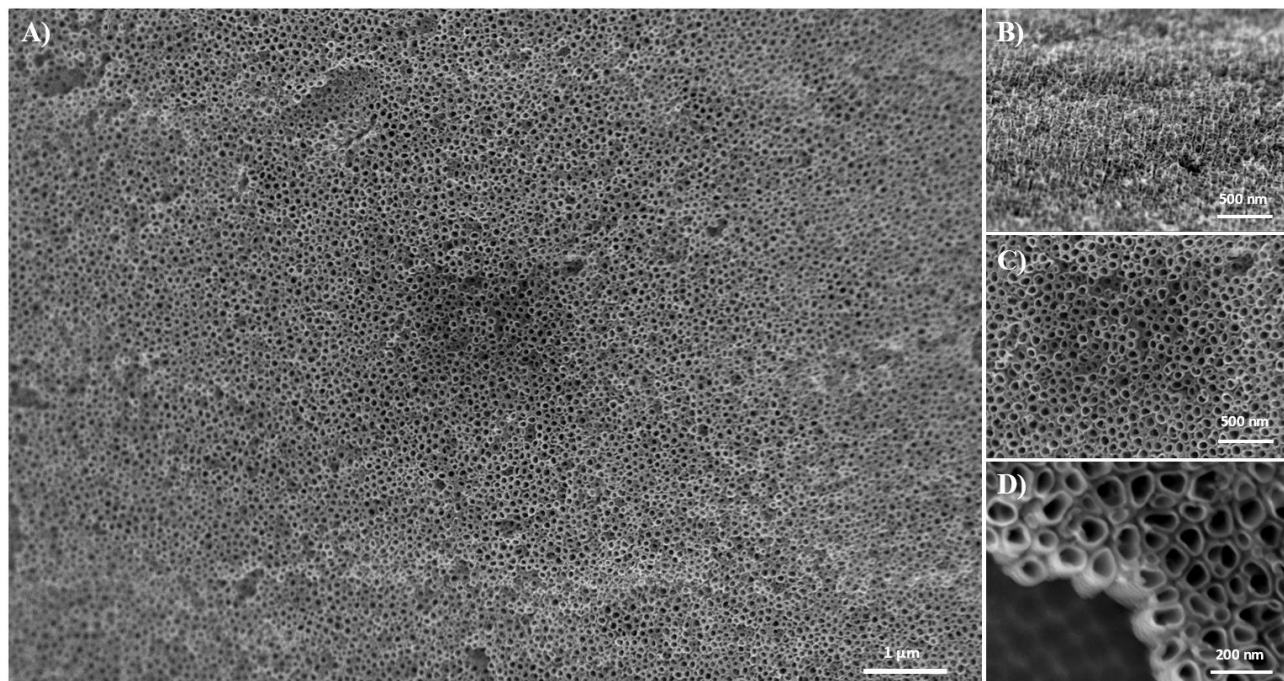


Figura 2. Nanotubos en la superficie de la aleación Ti CP Grado 4 tras el proceso de anodizado electroquímico. A) Vista general. B) Vista inclinada. C) Vista en detalle. D) Zona delaminada. (FESEM, SEI a 3,0 kV y WD 2,9).

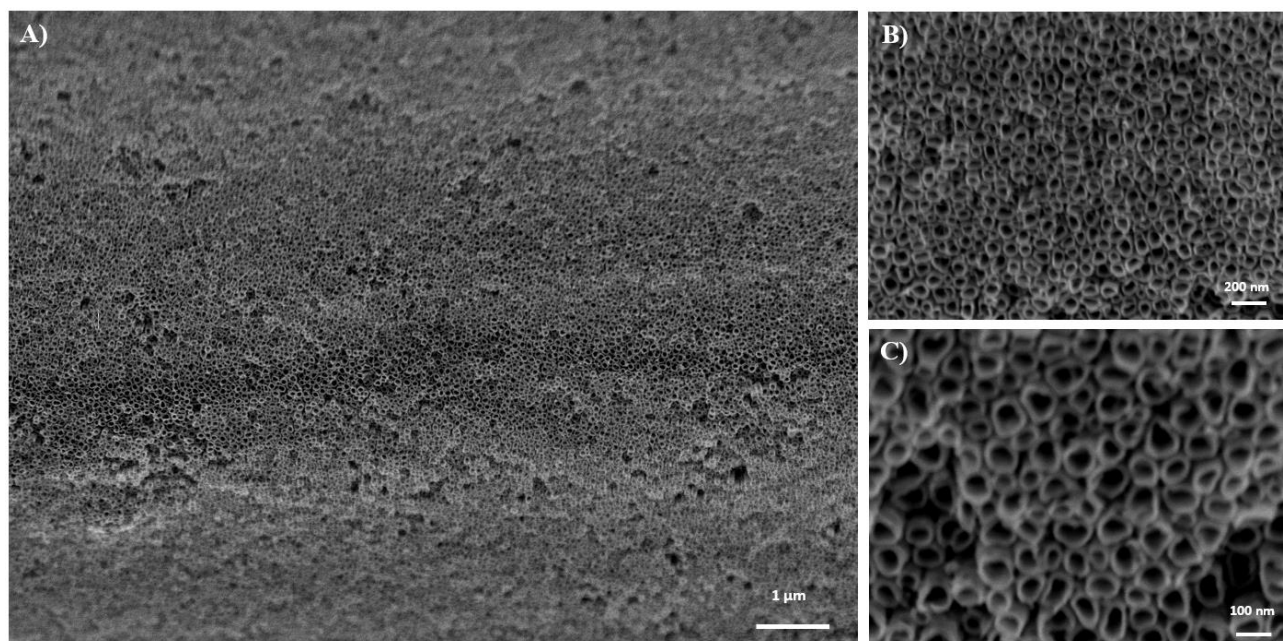


Figura 3. Nanotubos en la superficie de la aleación Ti CP Grado 4 tras post-tratamiento térmico. A) Vista general inclinada. B) Vista en detalle zona central. C) Vista a alta magnificación. (FESEM, SEI a 3,0 kV y WD 2,9).

La Tabla 2 recopila los datos sobre el diámetro promedio, espesor y densidad de los nanotubos obtenidos antes y después del post-tratamiento térmico. No se observa una diferencia estadísticamente significativa en los valores del diámetro y espesor tras el post-tratamiento térmico. En estudios anteriores realizado por los autores se corroboró que el diámetro promedio de los nanotubos en las aleaciones titanio va aumentando a medida que se incrementa el voltaje durante el proceso de anodizado electroquímico [12, 14]. La aplicación de voltajes de 35V o superiores provoca el colapso y derrumbe de los nanotubos en las aleaciones de titanio CP [1]. El diámetro promedio de los nanotubos disminuye a medida que aumenta el

contenido de fase β presente en la aleación [12].

Se empleó la técnica de EDS para el estudio cualitativo y cuantitativo de las superficies mecanizadas, anodizadas y anodizadas con un post-tratamiento térmico. La Tabla 3 recoge la composición química detectada mediante EDS de las tres superficies estudiadas. El análisis de la superficie mecanizada indica que el único elemento presente en la superficie es el titanio, tras haberse descartado el carbono por considerarse una contaminación común de la cámara de vacío.

Tabla 2. Dimensiones de los nanotubos de Ti CP Grado 4.

<i>Acabado superficial</i>	θ_{int} de los nanotubos (nm)	E_{pared} de los nanotubos (nm)	$\rho_{\text{superficial}}$ nanotubos (nanotubos/mm ²)
Anodizado 15V 45 min	75,7 $\pm$ 12,5	12,0 $\pm$ 1,6	1,6 x 10 ⁸

Tabla 3. Composición química superficial del material en función de los diferentes acabados superficiales.

<i>Tipo de acabado superficial</i>	<i>Composición química (% peso)</i>			
	<i>Ti</i>	<i>O</i>	<i>F</i>	<i>Na</i>
Mecanizado	100	0	0	0
Anodizado electroquímico	49,0 $\pm$ 0,5	40,0 $\pm$ 0,8	10,1 $\pm$ 0,3	0,9 $\pm$ 0,1
Anodizado + Post-tratamiento térmico	66,6 $\pm$ 2,3	32,3 $\pm$ 2,8	1,0 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,2

Del análisis del espectro de energías dispersivas de Rayos X de la superficie de la aleación de titanio tras el proceso de anodizado electroquímico. El pico principal corresponde al titanio, pero además aparecen los picos de dos nuevos elementos (oxígeno, flúor y sodio) que no aparecían en la superficie mecanizada. El origen de estos nuevos elementos proviene de la disolución selectiva del electrolito (flúor y sodio), así y como del proceso de oxidación anódica (oxígeno). La superficie titanio anodizada está compuesta por un 49% en peso de titanio, 40% de oxígeno que está en forma de TiO₂, 10% de flúor y un 0,9% de sodio (Tabla 3).

El anodizado electroquímico modifica la superficie de las aleaciones de titanio por medio de un proceso de oxidación-reducción, incorporando nuevos elementos y generando una capa de óxido de titanio.

Entre estos nuevos elementos incorporados se encuentra el flúor, este elemento puede afectar al crecimiento de los osteoblastos y por lo tanto debe de estudiarse la influencia que el post-tratamiento térmico puede tener en la eliminación de este elemento retenidos en el interior de los nanotubos. El post-tratamiento térmico a 320 °C durante 30 minutos a alto vacío ha permitido descomponer térmicamente los compuestos de flúor, reduciendo su contenido en peso del 11 % al 1 % (Tabla 3).

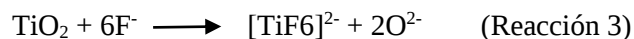
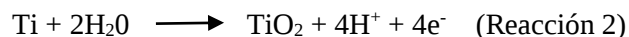
La presencia de flúor se debe a la existencia de restos de (TiF₆)²⁻ presentes en el interior de los nanotubos, tal y como reportan otros autores [11, 17]. El mecanismo básico para la formación de los nanotubos está compuesto por dos procesos, el primero de ellos es el de oxidación anódica (Reacción 2) y el segundo es la disolución química

(Reacción 3). El primer mecanismo comienza con la formación de una capa inicial de óxido en la superficie de la aleación de titanio (ánodo), debida a la interacción de Ti^{4+} y los iones O^{2-} . Seguido de la aparición del fenómeno de corrosión por picadura, este se produce por la disolución localizada de los iones de flúor. Las picaduras en la superficie de la aleación de titanio se convierten en poros de mayor tamaño, este crecimiento ocurre por el desplazamiento de la capa de óxido hacia el interior. El avance de esta oxidación selectiva, que separa unas picaduras de otras, permite la formación de los nanotubos y la inclusión del flúor en su interior [11].

Reacción catódica:



Reacción anódica:



Berger y col. explicaron por medio del empleo de las curvas de cronoamperometría que la formación de una capa de nanotubos se puede dividir en tres etapas. Al inicio del proceso de anodizado electroquímico, a potencial constante, se forma un estrato de óxido compacto en la superficie de las aleaciones de titanio, como resultado de las reacciones de oxidación. La formación de esta capa de óxido provoca la disminución de la densidad de corriente en el circuito. A medida que decrece la densidad de corriente se incrementa el espesor de la capa de óxido, la cual actúa como barrera. Debido a la presencia de iones de flúor la capa de óxido sufre una disolución parcial, en forma de picadura. De esta forma, se reduce selectivamente la capa de óxido por un fenómeno de corrosión electroquímico. Como consecuencia, la densidad de corriente comienza a aumentar de nuevo en la segunda etapa. Debido a la formación de los nanotubos el área activa y la densidad de corriente se incrementan. Bajo condiciones óptimas se alcanza un estado donde los nanotubos comparten por igual la corriente disponible, alcanzándose el estado estacionario. En la tercera etapa la densidad de corriente disminuye y se alcanza el estado estacionario, donde la longitud de los nanotubos es función del tiempo de anodizado

electroquímico [11].

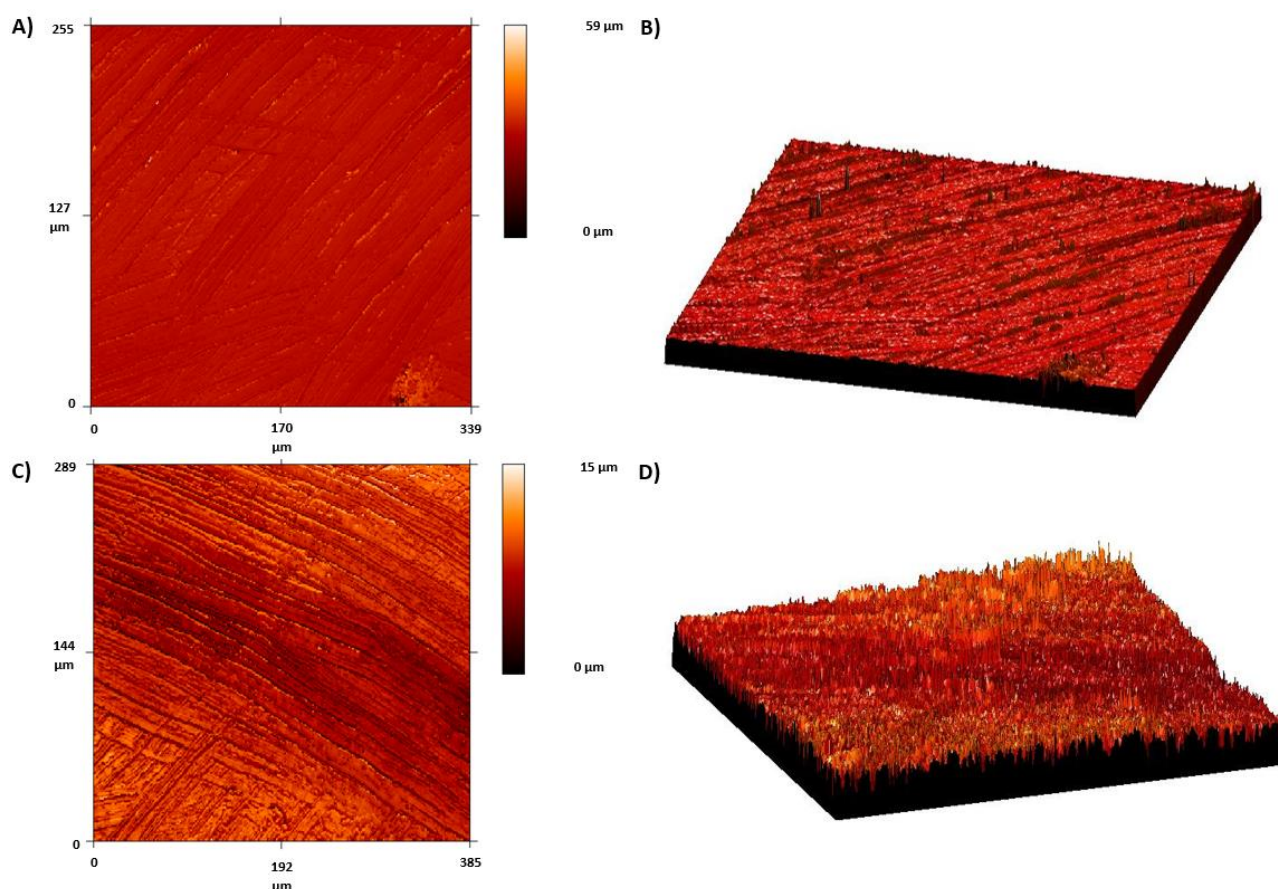
Gracias al proceso de anodizado ha sido posible incrementar la capa de óxido de titanio que se forma en la superficie de la aleación de titanio, con un espesor cercano a 250 nm (Fig. 2D), incrementando la resistencia a la corrosión y evitando que se siga oxidando [18]. Esta capa de óxido, con mayor espesor al que se formaría espontáneamente en el material, actúa como barrera protectora evitando la cesión de cualquier tipo de ion desde el interior del metal hacia el medio fisiológico. Está ampliamente reconocido que el espesor de la capa de óxido en la superficie de las aleaciones de titanio es de unos pocos nanómetros de espesor (2 a 5 nm) [1]. El crecimiento celular está influenciado por la liberación de iones y partículas de los materiales empleados como implantes, como consecuencia de los procesos de corrosión [23].

La respuesta de las células óseas frente al material del implante depende de la topografía, la composición química, las propiedades fisicoquímicas y la morfología de la superficie [1]. Estos factores influyen en el comportamiento celular, en el que se engloba la adhesión, la proliferación, forma, supervivencia y diferenciación celular. Por este motivo, se estudió la topografía y la rugosidad superficial de las muestras de Ti CP mecanizadas y anodizadas. Los valores de los parámetros de rugosidad para los dos acabados superficiales aparecen resumidos en la Tabla 4.

El proceso de anodizado electroquímico incrementa en un 30% el valor del R_a , pasando de un valor de $0,94\text{ }\mu\text{m}$ para la muestra mecanizada a $1,22\text{ }\mu\text{m}$ para la muestra anodizada. Este incremento está producido por un aumento del área superior e inferior debida a la formación de los nanotubos, tal y como se puede observar en la Fig. 4D. Del mismo modo, se observa una diferencia significativa entre los valores de rugosidad media (R_z) de la muestra mecanizada ($31,2\text{ }\mu\text{m}$) y la anodizada ($11,3\text{ }\mu\text{m}$). Relacionando estos valores con la topografía 2D de ambas muestras, se observa como la muestra mecanizada (Fig. 4A) presenta restos de material adherido en la superficie que incrementan el valor de R_z . En la muestra anodizada (Fig. 4C y 4D) no existen diferencias tan grandes entre los puntos máximos y mínimos del perfil, alcanzándose valores menores de R_z .

Tabla 4. Parámetros de rugosidad para los diferentes acabados superficiales.

Acabado superficial	Parámetros de rugosidad						
	Ra	Rz	Rq	Rmax	Rp	Rv	Rt
Mecanizado	0,94	31,16	1,49	50,31	29,92	21,39	50,30
Anodizado electroquímico a 15V durante 45 minutos	1,22	11,34	1,60	12,07	5,78	6,77	12,55


Figura 4. Rugosidad superficial mostrada mediante microscopia confocal. A) Topografía 2D de la superficie mecanizada. B) Topografía 3D de la superficie mecanizada. C) Topografía 2D de la superficie anodizada. D) Topografía 3D de la superficie anodizada.

4. DISCUSIÓN

El proceso de anodizado es un fenómeno de competición entre la formación de capa de óxido y el de disolución del óxido por iones de fluor presentes en el electrolito. Este proceso permite reducir los defectos de mecanizado y homogeneizar la superficie por ataque químico, también reduce los valores Rmax, Rp, Rv y Rt. Finalmente, comparando la topografía de la superficie mecanizada (Fig. 4B) y la superficie anodizada (Fig. 4D) se deduce como esta

última presenta una superficie específica mucho mayor, producida por la morfología superficial de escala nanométrica obtenida gracias al anodizado electroquímico.

La oxidación anódica en un electrolito compuesto por H₃PO₄ y NaF ejerce un marcado efecto en la modificación química y topográfica del Ti CP Grado 4. Este proceso ha permitido la formación de una

topografía nanotubular en la superficie del metal, formada principalmente por óxido de titanio. El espesor de los nanotubos es superior a la capa que se forma espontáneamente en las aleaciones de titanio, aunque presenta flúor que tras un corto post-tratamiento térmico prácticamente se elimina.

Estudios previos soportan la hipótesis de que este tipo de acabado superficial, con morfología nanotubular mejoran el anclaje y crecimiento celular, incrementando el anclaje entre el hueso y la aleación empleada como implante, si se compara con implantes con acabados comerciales [4-6, 16, 21]. K. Das y col. estudiaron como la morfología de los nanotubos de titanio, definida por una elevada nanorugosidad, elevada energía superficial y bajo ángulo de contacto mejoran significativamente el anclaje de las células en el implante [15].

Varios autores muestran que el incremento de la capa de óxido mejora la biocompatibilidad de las aleaciones de titanio, ya que incrementa la resistencia a la corrosión y su estabilidad, lo que se traduce en una menor cesión de iones desde el implante de titanio al cuerpo humano [6, 15, 18]. Brammer y col. demostraron que mediante el control de la nanotopografía de las capas de óxido de titanio se incrementan la habilidad para la formación del hueso [24].

Los resultados del presente estudio ponen en evidencia el hecho que el procedimiento de anodizado electroquímico con un electrolito compuesto por ácido fosfórico y una sal de fluoruro de sódico hace factible la extensión de la capa de óxido de titanio. Este tratamiento superficial permite dotar a los implantes de una topografía a escala nanométrica, donde los tratamientos superficiales (arenado, grabado ácido) solo son capaces de modificar la superficie a escala micrométrica. La capa de óxido de titanio con topografía nanométrica puede proporcionar un medio más adecuado para la absorción de proteínas y el crecimiento celular, acelerando el proceso de regeneración del hueso y mejorando a corto y largo plazo la osteointegración de los implantes. No obstante, se necesitarán posteriores investigaciones, modificando el tiempo del tratamiento térmico, para terminar la eliminación del flúor retenido en los nanotubos. Además, se deberá de seguir cuantificando la mejora de la biocompatibilidad mediante ensayos de ángulo de contacto, corrosión y crecimiento celular. El objetivo de este tipo de acabados superficiales es avanzar en

la reducción de los tiempos de recuperación del paciente e incrementar el ciclo de vida del implante.

5. CONCLUSIONES

El anodizado electroquímico, en H_3PO_4/NaF , ha permitido obtener nanotubos en aleaciones de titanio α con un diámetro promedio de 75 nm y un espesor de recubrimiento de 250 nm. Se ha registrado, mediante la técnica de EDS, un 10% en peso de flúor retenido en el recubrimiento de nanotubos.

La aplicación de un post-tratamiento térmico, a una temperatura de 320 °C y durante 30 minutos, ha permitido reducir considerablemente el contenido de flúor retenido en los nanotubos, manteniendo la integridad de los nanotubos.

El análisis topográfico de las superficies, mediante el empleo de microscopía confocal, ha evidenciado que el proceso de anodizado electroquímico permite reducir los defectos de mecanizado, homogeneizar la superficie, incrementar su rugosidad media y área superficial.

6. AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España la financiación recibida a través del proyecto de investigación MAT2014-53764-C3-1-R. A la Generalitat Valenciana por el proyecto PROMETEO/2016/040. A la Comisión Europea por los fondos FEDER para la adquisición de equipamiento. Al servicio de Microscopía de la Universitat Politècnica de València, por su uso.

7. REFERENCIAS

- [1]. J. Lario-Femenía, A. Amigó-Mata, Á. Vicente-Escuder, F. Segovia-López, Desarrollo de las aleaciones de titanio y tratamientos superficiales para incrementar la vida útil de los implantes, *Rev. Metal.* 52 (2016) 1–13. doi:http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.084.
- [2]. S. National Center for Health, Health, United States, Heal. United States, 2014 With Spec. Featur. Adults Aged 55-64. (2015).
- [3]. J.R. Davis, *Handbook of Materials for Medical Devices*. ASM International. ISBN: 0-87170-790-X (2003).
- [4]. Y.Q. Hao, S.J. Li, Y.L. Hao, Y.K. Zhao, H.J. Ai, Applied Surface Science Effect of nanotube diameters on bioactivity of a multifunctional titanium alloy, 268 (2013) 44–51. doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.142.
- [5]. C. Bayram, M. Demirbilek, E. Yalc, E.B. Denkbaz,

- Applied Surface Science Osteoblast response on co-modified titanium surfaces via anodization and electrospinning, 288 (2014) 143–148. doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.168.
- [6]. S. Minagar, J. Wang, C.C. Berndt, E.P. Ivanova, C. Wen, Cell response of anodized nanotubes on titanium and titanium alloys, J. Biomed. Mater. Res. - Part A. 101 A (2013) 2726–2739. doi:10.1002/jbm.a.34575.
- [7]. D. Duraccio, F. Mussano, M.G. Faga, Biomaterials for dental implants: current and future trends, J. Mater. Sci. 50 (2015) 4779–4812. doi:10.1007/s10853-015-9056-3.
- [8]. S. Ban, Y. Iwaya, H. Kono, H. Sato, Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid, Dent. Mater. 22 (2006) 1115–1120. doi:10.1016/j.dental.2005.09.007.
- [9]. Y.-H. Jeong, W.-G. Kim, H.-C. Choe, W. a. Brantley, Control of nanotube shape and morphology on Ti–Nb(Ta)–Zr alloys by varying anodizing potential, Thin Solid Films. 572 (2014) 105–112. doi:10.1016/j.tsf.2014.09.057.
- [10]. S. Kubota, K. Johkura, K. Asanuma, Y. Okouchi, N. Ogiwara, K. Sasaki, T. Kasuga, Titanium oxide nanotubes for bone regeneration, 15 (2004) 1031–1035.
- [11]. S. Berger, R. Hahn, P. Roy, P. Schmuki, Self-organized TiO₂ nanotubes: Factors affecting their morphology and properties, Phys. Status Solidi Basic Res. 247 (2010) 2424–2435. doi:10.1002/pssb.201046373.
- [12]. J. Lario, A. Amigó, F. Segovia, V. Amigó, Formación de nanotubos de TiO₂ mediante anodizado electroquímico en las aleaciones de colada y pulvimetalúrgicas de titanio, en VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Ciudad Real 7-9 Junio de 2017, ISBN: 978-84-697-3650-0 (2017) 331-336.
- [13]. Y. Zhao, T. Xiong, W. Huang, Effect of heat treatment on bioactivity of anodic titania films, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3073–3076. doi:10.1016/j.apsusc.2009.11.075.
- [14]. J. Lario, A. Vicente, A. Amigó, F. Segovia, V. Amigó, Influencia del voltaje en la formación de nanotubos en aleaciones α , $\alpha + \beta$ y β de titanio, en XXXIV Congreso Anual de la Sociedad Española de Ingeniería Biomédica, Valencia, 23- 25 de Noviembre de 2016, ISBN: 978-84-9048-531-6 (2016) 164–167.
- [15]. K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, TiO₂ nanotubes on Ti: Influence of nanoscale morphology on bone cell-materials interaction, J. Biomed. Mater. Res. - Part A. 90 (2009) 225–237. doi:10.1002/jbm.a.32088.
- [16]. L.M. Bjursten, L. Rasmusson, S. Oh, G.C. Smith, K.S. Brammer, S. Jin, Titanium dioxide nanotubes enhance bone bonding in vivo, J. Biomed. Mater. Res. - Part A. 92 (2010) 1218–1224. doi:10.1002/jbm.a.32463.
- [17]. J.M. Macak, L. V. Taveira, H. Tsuchiya, K. Sirotna, J. Macak, P. Schmuki, Influence of different fluoride containing electrolytes on the formation of self-organized titania nanotubes by Ti anodization, J. Electroceramics. 16 (2006) 29–34. doi:10.1007/s10832-006-3904-0.
- [18]. L. Mohan, C. Anandan, N. Rajendran, Electrochemical behavior and effect of heat treatment on morphology, crystalline structure of self-organized TiO₂ nanotube arrays on Ti-6Al-7Nb for biomedical applications, Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl. 50 (2015) 394–401. doi:10.1016/j.msec.2015.02.013.
- [19]. A. Mazăre, G. Voicu, R. Truscă, D. Ioniță, Heat treatment of TiO₂ nanotubes, a way to significantly change their behaviour, UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci. 73 (2011) 97–108.
- [20]. S. Bauer, A. Pittrof, H. Tsuchiya, P. Schmuki, Size-effects in TiO₂ nanotubes: Diameter dependent anatase/rutile stabilization, Electrochem. Commun. 13 (2011) 538–541. doi:10.1016/j.elecom.2011.03.003.
- [21]. W.Q. Yu, Y.L. Zhang, X.Q. Jiang, F.Q. Zhang, In vitro behavior of MC3T3-E1 preosteoblast with different annealing temperature titania nanotubes, Oral Dis. 16 (2010) 624–630. doi:10.1111/j.1601-0825.2009.01643.x.
- [22]. Y. Bai, I.S. Park, H.H. Park, M.H. Lee, T.S. Bae, W. Duncan, M. Swain, The effect of annealing temperatures on surface properties, hydroxyapatite growth and cell behaviors of TiO₂ nanotubes, Surf. Interface Anal. 43 (2011) 998–1005. doi:10.1002/sia.3683.
- [23]. A. Cremasco, A.D. Messias, A.R. Esposito, E.A.D.R. Duek, R. Caram, Effects of alloying elements on the cytotoxic response of titanium alloys, Mater. Sci. Eng. C. 31 (2011) 833–839. doi:10.1016/j.msec.2010.12.013.
- [24]. K.S. Brammer, S. Oh, C.J. Cobb, L.M. Bjursten, H. Van Der Heyde, S. Jin, Improved bone-forming functionality on diameter-controlled TiO₂ nanotube surface, Acta Biomater. 5 (2009) 3215–3223. doi:10.1016/j.actbio.2009.05.008.

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.

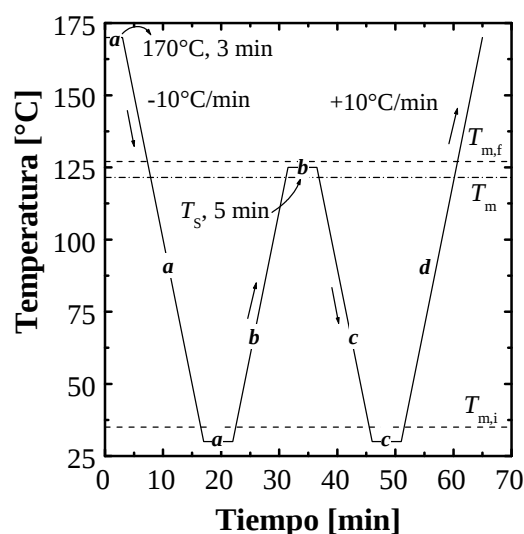


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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 pto), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 pto). 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 ajustes 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 pto.

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).

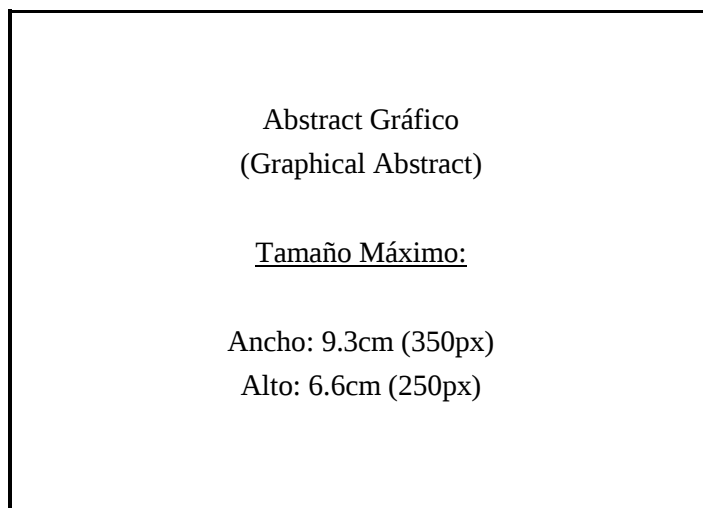
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el 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.