

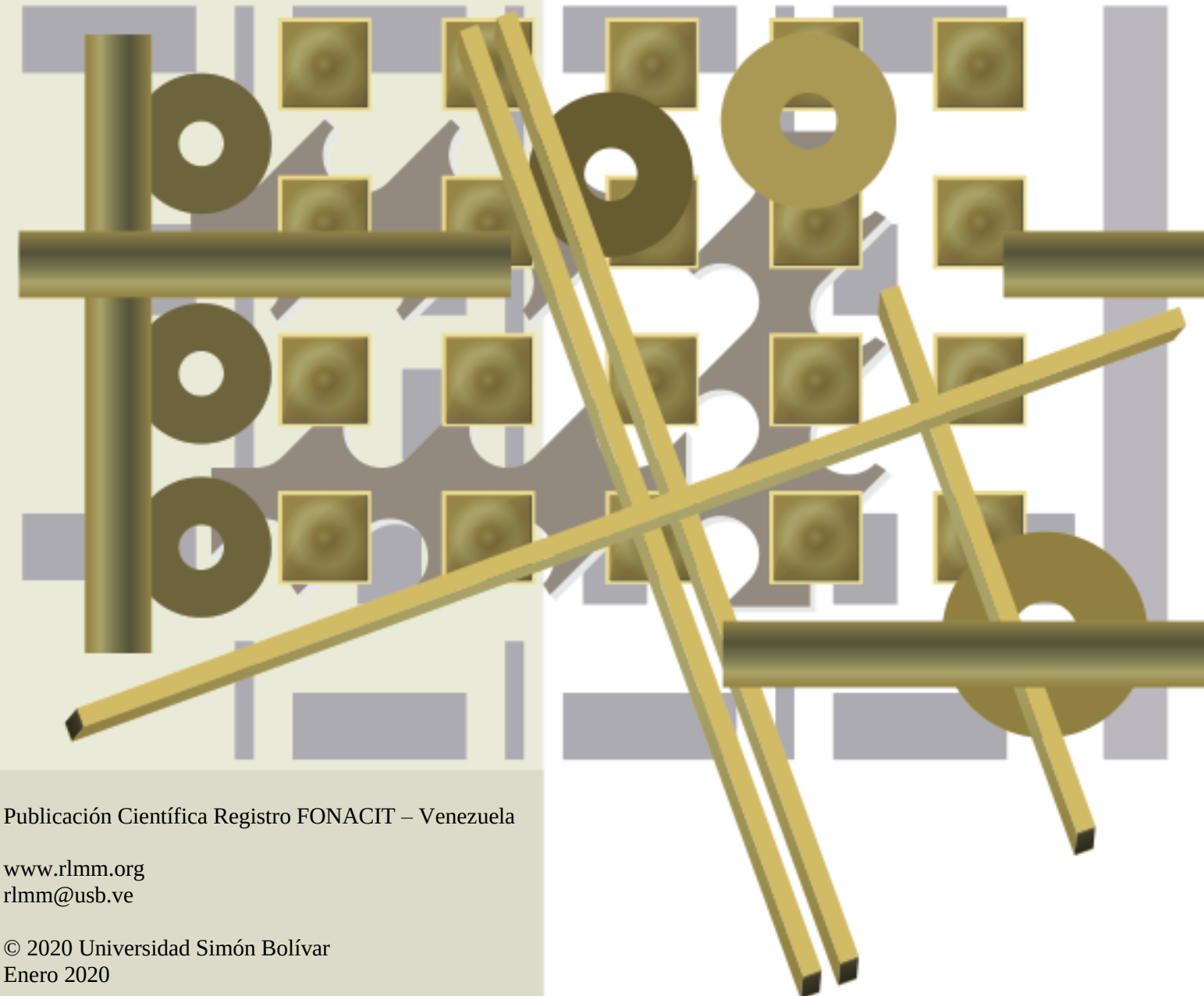


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 39 No. 2 (p. 92-163)



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

© 2020 Universidad Simón Bolívar
Enero 2020

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 Politécnica de Cataluña, 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

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 39, No. 2 (2019)

CONTENTS: Volume 39 Nr. 2 (2019)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, 39(2)**: 92-93

ARTÍCULOS REGULARES

MICRO-NANOFIBRAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) FABRICADAS POR ELECTROSPINNING Y
ENCAPSULACIÓN DE 2-[(E)-4-(DIMETILAMINO)BENZILIDENO]INDAN-1-ONA
(MICRO-NANOFIBERS OF POLY(LACTIC ACID) FABRICATED BY ELECTROSPINNING AND ENCAPSULATION OF
<2-[(E)-4-(DIMETHYLAMINE)BENZYLIDENE]INDAN-1-ONE)

Marcos Antonio Sabino Gutierrez, Jesús Eduardo Campos Pacheco, Liliana Hurtado, Neudo Urdaneta, Antônio José
Cantanhede Filho, Railda Neyva Moreira Araújo

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, 39(2)**: 94-104

EFFECTO DE UN TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS
TERMORROCIADOS HVOF DE MEZCLAS DE UNA ALEACION BASE Ni CON WC-12%Co
(EFFECT OF POST HEAT TREATMENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF NICKEL BASED SELF-FLUXING
ALLOY CO-DEPOSITED WITH TUGSTENO-COBALT HVOF COATINGS)

Linda Elcida Gil, Nerismar Angulo, Jaime M. Minchala, Byron R. Romero, Edwain J. Carrasquero

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, 39(2)**: 105-120

KINETIC CONTROL STUDY OF GOLD LEACHING WITH CYANIDE FROM A FLOTATION CONCENTRATE IN
A DRAFT-TUBE REACTOR
(ESTUDIO DEL CONTROL CINÉTICO DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO DE ORO A PARTIR DE UN MINERAL PRE-
CONCENTRADO POR FLOTACIÓN)

Claudio Suarez-Authievre, Ricardo Guerrero, Hugo Romero, Luis Castro, Luis Correa, Byron Lapo

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, 39(2)**: 121-130

CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS PREPARADOS CON UN CO-MONÓMERO ALCALINO E HIDROXIAPATITA:
ESTUDIOS IN VITRO E IN VIVO
(ACRYLIC BONE CEMENTS PREPARED WITH AN ALKALINE CO-MONOMER AND HYDROXYAPATITE: STUDIES
IN VITRO AND IN VIVO)

Karen J. Lozano Nieva, José H. Mina, Carlos H. Valencia, Mayra E. Valencia, Carlos F. Ospina

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019, 39(2)**: 131-145

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIETILENOS OBTENIDOS A PARTIR DE CATALIZADORES DEL TIPO ZIEGLER-NATTA (ZN) BASADOS EN ESPECIES MONO Y BIMETÁLICAS SOPORTADOS EN UN ADUCTO DEL TIPO $MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$

(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENES OBTAINED FROM ZIEGLER-NATTA (ZN) CATALYSTS BASED ON MONO AND BIMETALLIC SPECIES SUPPORTED IN A TYPE ADDITIVE $MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$)

Rita Tenia, Ángel Morrillo, Juan Chirinos, Darmania Ibarra, Yanixia Sánchez, Blanca Rojas de Gáscue

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019**, **39(2)**: 146-155

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019**, **39(2)**: 156-161

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2019**, **39(2)**: 162-163

EDITORIAL

Este segundo número del año 2019 representa la culminación de la labor del Dr. Arnaldo Lorenzo, Asistente al Editor en Jefe de la RLMM y de mi persona, Prof. Alejandro J. Müller, Editor en Jefe de la RLMM. El Consejo Directivo de la RLMM decidió nombrar como nuevo Editor en Jefe, al Prof. Benjamín Hidalgo Prada de la Universidad de Oriente (en Cumaná, Venezuela) y a la Prof. Blanca Rojas de Gáscue de la misma institución como Asistente al Editor en Jefe. Le damos una cordial bienvenida a los nuevos miembros del Comité Editorial. Ellos se encargarán de dirigir la RLMM a partir de la edición de los números de 2020 de la revista.

Ha sido una gran responsabilidad y un honor haber dirigido la RLMM por los últimos 15 años (del 2004 al 2019). Como todos saben, la RLMM depende particularmente de excelentes editores de área para poder mantener la calidad que la ha caracterizado en estos últimos 15 años. Por ello es que de común acuerdo con el nuevo Director, se han ratificado en sus respectivos cargos a los siguientes Editores de Área:

Editor de Área: Caracterización de Materiales

+ Dr. Emilio Rayon Encinas, España

Editor de Área: Cerámicas

+ Prof. Mario Alberto Macías, Colombia

Editor de Área: Metales

+ Dr. José Gregorio La Barbera-Sosa, Francia

Editor de Área: Metalurgia y Nanomateriales

+ Pedro Delvasto, Colombia

Editores de Área: Polímeros y Biomateriales

+ Prof. Rose Mary Michell, Ecuador

La RLMM tiene ya 38 años de labor ininterrumpida. Esto la convierte en una de las pocas y más antiguas revistas científicas especializadas en Metalurgia y Materiales en Iberoamérica. Ha sido producto de una labor altruísta, desinteresada y *ad honorem* y estoy seguro de que a todos nos gustaría de que mantenga y aumente su calidad científica, dure muchos años más y mejore en todos los sentidos. Para ello confiamos en el nuevo Consejo Editorial.

Nos complace presentar el presente **número 2** (segundo semestre del **año 2019**) del **volumen 39** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). En este número se publican **5 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 **Scielo 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 SciELO 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.

Con mis mejores deseos para que la RLMM progrese y perdure por muchos años más, me despido,

Atentamente

Prof. Alejandro J. Müller S.

Editor en Jefe de la RLMM (2004 al 2019)

MICRO-NANOFIBRAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) FABRICADAS POR ELECTROSPINNING Y ENCAPSULACIÓN DE 2-[(E)-4-(DIMETILAMINO)BENZILIDENO)]INDAN-1-ONA

Jesús Campos Pacheco^{1*}, Liliana Hurtado¹, Neudo Urdaneta², Antônio José Cantanhede Filho³, Railda Neyva Moreira Araújo⁴, Marcos A. Sabino^{1**}

1: Grupo B5IDA, Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. 2: Laboratorio de Síntesis Orgánica, Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. 3: Instituto Federal do Maranhão, IFMA, Departamento Acadêmico de Química, Campus Monte Castelo, São Luis, Maranhão –Brasil. 4: Departamento de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

email: *jecp.usb@gmail.com, **msabino@usb.ve



RESUMEN

En este trabajo se presenta la encapsulación del análogo de chalcona 2-[(E)-4-(dimetilamino)benzilideno)]indan-1-ona (compuesto fluorescente) en micro-nanofibras de poli(ácido láctico) (PLA), con fines de investigar en el desarrollo de biomateriales y/o andamios para ingeniería de tejidos. Este análogo de chalcona (CHAL) fue sintetizado mediante la reacción de condensación de Claisen-Schmidt en medio básico, y fue caracterizado por espectroscopía FT-IR y RMN. El análisis de biocompatibilidad de CHAL con eritrocitos humanos indicó que este compuesto puede ser considerado no hemolítico hasta una concentración de 500 μ M. La fabricación de las micro-nanofibras de PLA (cargadas con CHAL) fue realizado mediante la técnica de electrospinning. Las condiciones óptimas del proceso de electrospinning fueron: voltaje de 15 kV, distancia punta-colector de 13 cm, concentración de la solución polimérica de 12,5 % P/V a 23 °C. La caracterización morfológica de las fibras fue realizada mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Las fibras cargadas con CHAL a concentraciones de 10, 20 y 50 μ g/mg presentaron una distribución de tamaño dentro de la escala micrométrica a 5-9 μ m, mientras que las microfibras de PLA se encontraban en un intervalo ligeramente menor de 3-5 μ m. Se demostró que la encapsulación de CHAL induce una modificación morfológica sobre las fibras de PLA, donde incluso se observó la formación de gotas dentro de las mallas. Además, se demostró mediante MEB que se lograron obtener nanofibras que presentaron tamaños menores a 200 nm y una rugosidad superficial apreciable, lo cual es relevante para pensar en la biomimetización de matriz extracelular (ME) en ingeniería tisular. Finalmente, se comprobó un alto porcentaje de rendimiento de encapsulación de CHAL (mayor al 95 %) mediante espectrofotometría UV-visible, y se evidenció el carácter fluorescente que poseen las mallas cargadas con este análogo de chalcona.

Palabras Claves: Chalcona, Poli(ácido láctico), Micro-nanofibras, Electrospinning.

MICRO-NANOFIBERS OF POLY(LACTIC ACID) FABRICATED BY ELECTROSPINNING AND ENCAPSULATION OF 2-[(E)-4-(DIMETHYLAMINE)BENZYLIDENE]INDAN-1-ONE

ABSTRACT

In this work the encapsulation of a chalcone analogue (2-[(E)-4-(dimethylamine)benzylidene]indan-1-one) in micro-nanofibers of poly(lactic acid) (PLA) is presented. The purpose is to investigate the development of potential biomaterials or scaffolds for tissue engineering. This chalcone analogue (CHAL) was synthesized by Claisen-Schmidt condensation in basic medium and was characterized by FT-IR and NMR spectroscopy. The biocompatibility analysis of CHAL with human erythrocytes indicated that this compound can be considered non-hemolytic up to a concentration of 500 μ M. The fabrication of PLA micro-nanofibers (loaded with CHAL) was carried out using the electrospinning technique. The optimal conditions of the electrospinning process were: voltage of 15 kV, tip-collector distance of 13 cm, concentration of polymer solutions of 12.5 % w/V at 23 °C. The morphological characterization of the fibers was realized by scanning electron microscopy (SEM). Fibers loaded with CHAL at concentrations of 10, 20 and 50 μ g/mg presented a representative size distribution in the micrometric scale at 5-9 μ m, while PLA microfibers were mostly in the 3-5 μ m range. It was demonstrated that the encapsulation of CHAL induces a morphological modification on the PLA fibers; even, the formation of drops inside the scaffolds was observed. As well, we proved by SEM the formation of nanofibers with diameter sizes smaller than 200 nm and an appreciable surface roughness. These results are interesting to think about the biomimetization of extracellular matrix (EM) for tissue engineering. Finally, a high percentage of encapsulation yield of CHAL (>95 %) was verified by visible UV spectrophotometry, and the fluorescent character of the structures loaded with this chalcone analogue was evidenced.

Keywords: Chalcone, Poly(lactic acid), Micro-nanofibers, Electrospinning.

1. INTRODUCCIÓN

La chalcona, 1,3-difenil-2-propen-1-ona, es una cetona α , β -insaturada que consta de dos anillos aromáticos interconectados por el grupo $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ (sistema carbonilo α , β -insaturado altamente electrofílico), cuya estructura es lineal o casi planar [1]. Los estudios biológicos contemporáneos reportan un amplio espectro de actividades farmacológicas para los derivados o análogos de chalcona, que incluyen efectos antibióticos [2], antiinflamatorios [3], antidiabéticos [4] y antitumorales [5]. Más allá del potencial farmacológico que pueden aportar las chalconas, su estructura química planar (con alta conjugación de electrones π) puede absorber fotones de longitudes de onda en la región del ultravioleta visible, lo cual amplía su potencial aplicación en otras áreas como terapia fotodinámica y fluorescencia. Las chalconas en este sentido han sido estudiadas como marcadores fluorescentes de proteínas, membranas biológicas y lipoproteína [6,7].

Las investigaciones realizadas sobre el núcleo chalcona refieren precisamente al compuesto libre. La innovación científica de este trabajo radica entonces en explorar el encapsulamiento de este tipo de estructuras en una matriz polimérica, específicamente, en fibras de poli (ácido láctico): PLA. El interés en el poli (ácido láctico) puede sustentarse en el hecho de que es un poliéster lineal biodegradable, donde la rapidez de su degradación depende de la relación de su morfología amorfo/semicristalino y de su masa molar inicial; así como del pH del medio donde se someta a su degradación [8]. También el PLA puede ser considerado biocompatible y biodegradable en organismos vivos, lo que permite a este polímero tener una versátil aplicación para la regeneración de tejidos [9], y puede ser obtenido en diferentes formas como fibras [10], partículas [11], andamios [12], usado en impresión 3D [13], biofabricación [14], etc.

Cuando los diámetros de una fibra polimérica se encuentran por debajo de un micrómetro se considera una nanofibra, y esto permite que sobresalgan relevantes características como alta área superficial, flexibilidad, funcionalidad de la superficie y un superior desempeño mecánico [15-17]. En cuanto al área superficial y biodegradabilidad que puedan presentar las micro/nanofibras de PLA, esto les confiere una

primera ventaja de servir como mejor soporte para reparar un tejido dañado, debido a que la función del biomaterial es crear un ambiente óptimo para que las células lleven a cabo sus procesos de adhesión, proliferación y diferenciación. Como segunda ventaja, el biomaterial tiene la posibilidad de ser excretado del organismo después del tiempo establecido para la terapia [18].

Dentro de los métodos actualmente empleados para la obtención de fibras poliméricas se destaca la técnica de electrospinning. En el proceso de electrospinning (Figura 1), el polímero en solución dentro de un reservorio es sostenido por su tensión superficial y luego de ser sometido al campo eléctrico (de alto voltaje), una carga eléctrica es inducida en su superficie. Cuando el campo eléctrico alcanza un valor crítico, las fuerzas eléctricas repulsivas superan las fuerzas de tensión superficial, iniciando el proceso de hilado del polímero con la consiguiente formación del cono de Taylor. El solvente es evaporado durante el recorrido de los hilos poliméricos desde la punta del tubo capilar hacia el colector metálico, resultando así en una disposición aleatoria de las fibras sobre el colector. Además, los parámetros que afectan la morfología de las micro/nanofibras son: viscosidad, masa molar y concentración del polímero, voltaje aplicado, distancia entre la punta y el colector, entre otros [15,19,20]. La disposición final de fibras posee un carácter biomimético que puede simular las estructuras construidas por una araña: un entramado de hilos que poseen una alta conectividad y rigidez [21].

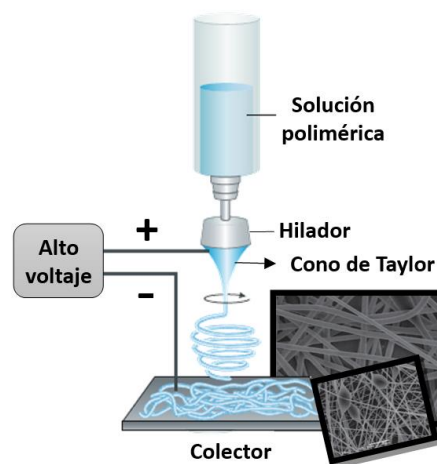


Figura 1. Técnica de *electrospinning*: formación de fibras poliméricas

El propósito este trabajo es el estudio del encapsulamiento de un compuesto análogo de chalcona dentro de una matriz polimérica de PLA que biomimetiza una matriz extracelular usando la técnica de *electrospinning*. En este sentido, se estudiaron los parámetros morfológicos de las mallas 3D de PLA y destacar las posibles diferencias que pueden presentarse en la morfología de dichas mallas una vez incorporado el compuesto 2-[(*E*)-4-(dimetilamino)benzilideno]indan-1-ona (CHAL) (Figura 2). La importancia de este compuesto es dar una propuesta en el proceso de encapsulación de fármacos claves en el tratamiento de una afección tisular como son los antibióticos y antiinflamatorios.

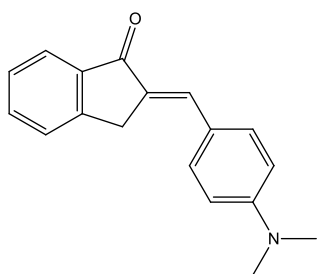


Figura 2. Estructura de 2-[(*E*)-4-(dimetilamino)benzilideno]indan-1-ona (CHAL).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y equipos

Los compuestos 1-indanona y 4-dimetilamino-benzaldehído fueron obtenidos de los proveedores Sigma-Aldrich y Riedel-de Haën, respectivamente. El poli (ácido láctico) PLA fue obtenido de Nature Works. Los solventes orgánicos utilizados eran de grado analítico. La medición del punto de fusión de CHAL se realizó con un fusiómetro MEL-TEMP. La naturaleza amorfa del PLA fue evaluada mediante calorimetría diferencial de barrido usando un equipo DSC-7 Perkin Elmer. Condiciones de ensayo: 5 mg de muestra, velocidad de estudio de 20°C/min entre 25°C-200°C. Este resultado no es presentado aquí, pero el termograma DSC del PLA usado no presentó ninguna evidencia de cristalización (T_c) o de fusión (T_f), solo la transición vítrea T_g alrededor de ~ 70°C.

2.2 Síntesis de 2-[(*E*)-4-(dimetilamino)benzilideno]indan-1-ona

La síntesis de CHAL se fundamentó en la reacción

de condensación de Claisen-Schmidt [22]. Se mezclaron 2 mmol (264 mg) de 1-indanona y 2 mmol (298 mg) de 4-dimetilamino benzaldehído en medio básico (KOH al 40 % en etanol). El producto obtenido fue recristalizado en etanol.

2.2.1 Caracterización de CHAL

El compuesto orgánico sintetizado fue caracterizado usando un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) Thermo Scientific, Nicolet iS10 (en pastilla de KBr), un espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Varian de 300 MHz modelo MERCURY-300 (referencia interna: TMS tetrametilsilano; solvente: $CDCl_3$). La caracterización morfológica de CHAL se realizó empleando un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM6390 a 25 KV; el pretratamiento de las muestras con oro/paladio antes de visualizarse en el MEB se realizó con un equipo de metalización *sputter-coater* Blazers-SCD-030.

2.2.2 Ensayo de hemocompatibilidad de CHAL

Se realizó la determinación de la fragilidad osmótica de los eritrocitos humanos al estar en contacto con el compuesto en estudio, lo cual es una evidencia de la hemocompatibilidad de cualquier compuesto en presencia de fluido sanguíneo [9]. El primer paso fue la recolección de la sangre de un voluntario humano sano. La sangre recolectada y anticoagulada con citrato sódico se centrifugó a 2000 rpm para separar el plasma, la cantidad de plasma retirada se substituyó por una solución de NaCl 0,9 % y se volvió a centrifugar, este procedimiento se realizó tres veces más. Los eritrocitos lavados se almacenaron a 4 °C y se emplearon en los experimentos dentro de las primeras cuatro horas posteriores a la extracción.

Se preparó una solución de buffer fosfato salino (PBS por sus siglas en inglés) al 0,9 % para disolver el compuesto y emplearse como control negativo. Una solución de Triton X-100 (1% v/v) se empleó como control positivo y para la solución madre de CHAL se utilizó DMSO (Dimetilsulfoxido) al 1% v/v. Las concentraciones de CHAL fueron 100-500 mM. Las muestras se colocaron en *eppendorf* 200 μ L junto con 800 μ L de una suspensión de eritrocitos al 2,5%. Los tubos se incubaron a 37 °C durante 45 minutos, luego se centrifugó a 1500 rpm por 5 minutos y se midió la absorbancia a 540 nm. El porcentaje de hemólisis se determinó por medio de la siguiente ecuación (1) [20].

$$\%EE = \frac{\text{absorbancia muestra} - \text{absorbancia PBS}}{\text{absorbancia Triton} \times 100 - \text{absorbancia PBS}} \times 100 \quad (1)$$

2.3 Encapsulación de CHAL en fibras de PLA por electrospinning

Se preparó 5 ml de la solución polimérica de PLA a una concentración del 12,5 % P/V , disolviendo $(0,6250 \pm 0,0001)$ g de PLA en cloroformo mediante agitación magnética, y aforado a un volumen de $(5,000 \pm 0,025)$ ml. Las soluciones poliméricas de PLA que contienen a CHAL fueron preparadas usando las siguientes relaciones: 10, 20 y 50 $\mu\text{g}/\text{mg}$ (compuesto fluorescente/PLA). La concentración de PLA en cloroformo fue 12,5 % P/V .

El aparato de *electrospinning* estaba constituido por: un reservorio (inyectora con punta metálica), en el cual descendió la solución polimérica, un colector a base de aluminio, dos electrodos que forman la configuración punta-colector y una fuente de alta tensión en el orden de los kilovoltios (kV) que generó corriente continua. Las condiciones experimentales que permitieron la obtención de las estructuras fluorescentes tipo andamio fueron: aplicación de un voltaje de 15 kV, distancia punta-colector de 13 cm, concentración de la solución polimérica de 12,5 % P/V a 23 °C. Las micro/nanofibras poliméricas obtenidas fueron caracterizadas por MEB, usando las condiciones en 2.2.1

2.3.1 Determinación de la masa molar viscosimétrica del PLA antes y después del proceso de electrospinning

La determinación de la masa molar del PLA se realizó empleando la técnica de viscosimetría capilar, de manera que, fueron preparadas soluciones diluidas de PLA/Cloroformo de 0,8; 0,6; 0,4; 0,2% m/v partiendo de una solución madre de 1% m/v. Se midió el tiempo de caída de cada solución polimérica empleando un cronómetro *hybrid stopwatch*. Con este procedimiento se obtiene la viscosidad intrínseca $[\eta]$ y a partir de allí es posible determinar la masa molar viscosimétrica (M_v) del PLA aplicando la ecuación de Mark-Howink-Sakurada (2).

$$\eta = K \times M_v^a \quad (2)$$

Las constantes viscosimétricas dependen tanto de la relación polímero-solvente como de la temperatura, de modo que, para el caso de estudio PLA/ CHCl_3 los valores de las constantes a 25 °C son: $a=0,777$ y $K=0,0131$ [23].

2.3.2 Determinación de la eficiencia de encapsulación de CHAL

Para conocer la cantidad del compuesto encapsulado en las fibras poliméricas se procedió a disolver una cantidad conocida de fibras en CH_3Cl . Finalizada su disolución, empleando un espectrofotómetro UV-Visible HP Agilent 8452, se midió la absorbancia a 271 y 423 nm que corresponden a los máximos de absorción de CHAL. Luego de conocer la cantidad del compuesto presente en las fibras, y previamente conocida la cantidad de compuesto empleado para su encapsulación, por diferencia se determinó el porcentaje de eficiencia usando la siguiente ecuación (3).

$$\%EE = \frac{\text{Cantidad de chalcona encapsulada}}{\text{Cantidad inicial de chalcona en el sistema}} \times 100 \quad (3)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y caracterización de 2-[(E)-4-(dimetilamino)benzilideno]indan-1-ona

El rendimiento de la síntesis de CHAL fue de 83 %. La apariencia del producto fue de un sólido naranja con punto de fusión de 158-159 °C. Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se caracterizó el compuesto recristalizado en etanol (Figura 3). Se observaron cristales de tipo laminar, con secciones quebradizas. Bajo las condiciones de recristalización (etanol puro a 24 °C), se obtuvieron tamaños de cristales en un rango de 1-15 μm . Estos tipos de cristales son particulares de los compuestos orgánicos como los derivados de chalcona [24,25].

El análisis por espectroscopia infrarroja FT-IR permitió confirmar el tipo de grupos funcionales que presenta CHAL. El espectro FT-IR (Figura 4) muestra las bandas características de los grupos funcionales: tensión del enlace simple C-N del grupo dimetilamino entre 1293 y 1378 cm^{-1} , tensión de los dobles enlaces conjugados $\text{C}=\text{C}$ en los anillos aromáticos en el intervalo de 1525 - 1590 cm^{-1} , tensión del grupo carbonilo en 1675 cm^{-1} y la banda

de tensión de los enlaces C-H (alifáticos e insaturados) entre 2847 y 3000 cm^{-1} .

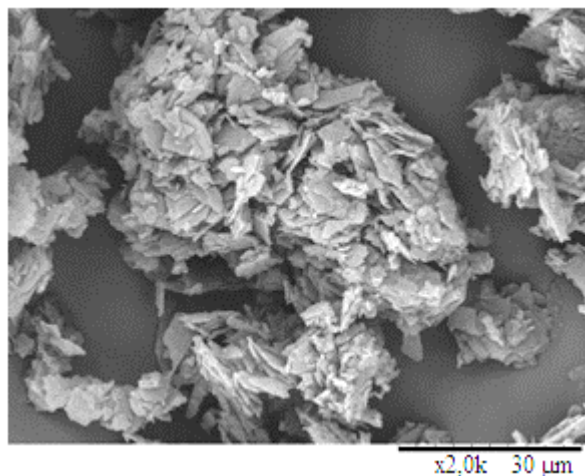


Figura 3. Micrografía (MEB) de CHAL recristalizada

Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN mostraron las señales de los protones y carbonos que presenta CHAL (Figuras 5 y 6, respectivamente). Señales en el espectro de protones, δ ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): 3.04 ppm (6H, 1S, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.99 ppm (2H, 1S, alílicos $-\text{CH}_2-$), 7.55 ppm (1H, 1S, vinílico $=\text{CH}-$) y protones aromáticos ($=\text{CH}-$) en 6.74, 7.40, 7.58, 7.60, 7.63, 7.90 ppm. Señales en el espectro de carbono, δ ^{13}C (CDCl_3 , 300 MHz): 32.7 ppm (carbono de grupo metileno), 40.1 ppm (carbono metílico), carbonos vinílicos (2) y aromáticos (12) en 112-151 ppm, y 194.3 ppm (carbono carbonílico). Los espectros de RMN permitieron realizar una elucidación completa de la estructura orgánica de CHAL. Las asignaciones químicas de los protones y carbonos tienen concordancia con lo reportado en la literatura para compuestos derivados de chalcona [26].

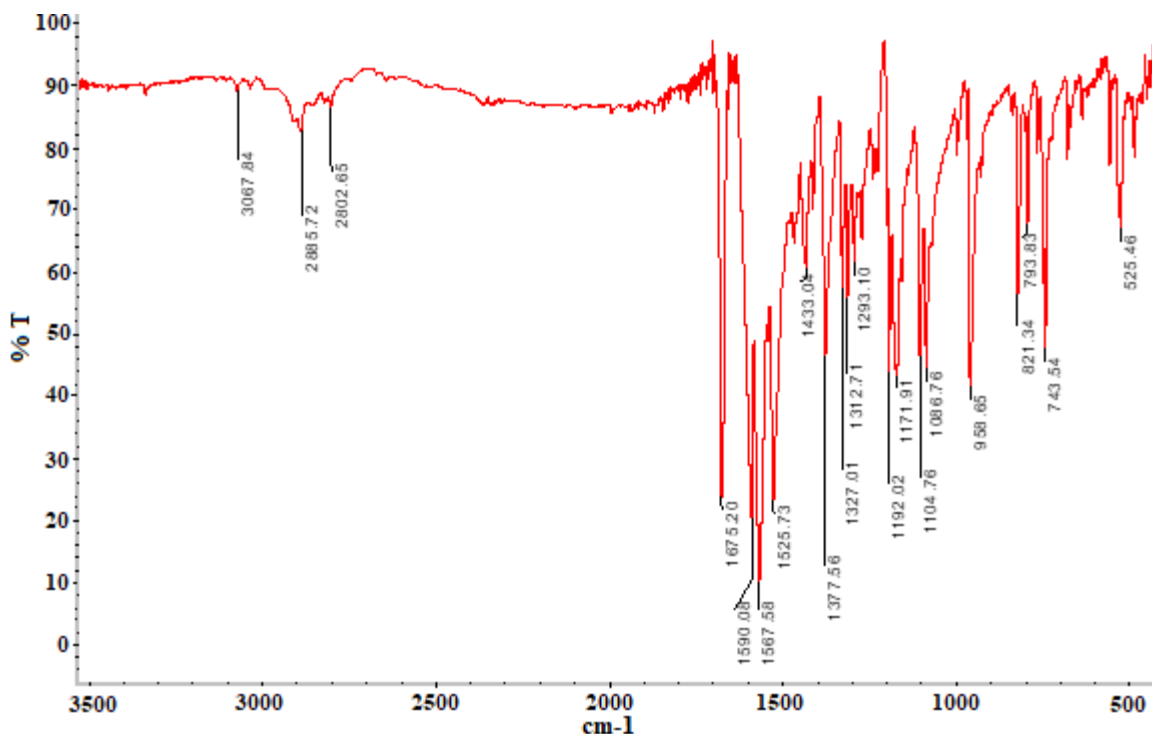


Figura 4. Espectro FT-IR (KBr) de CHAL

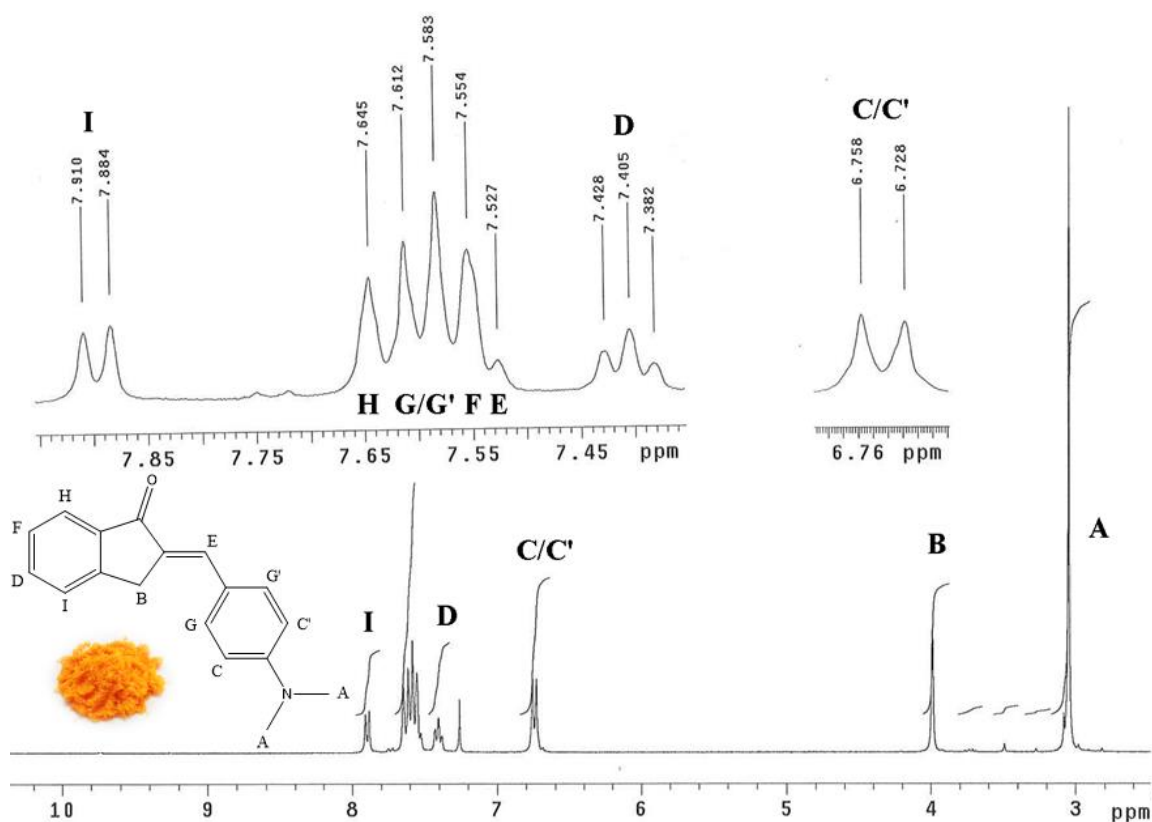


Figura 5. Espectro ^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) de CHAL

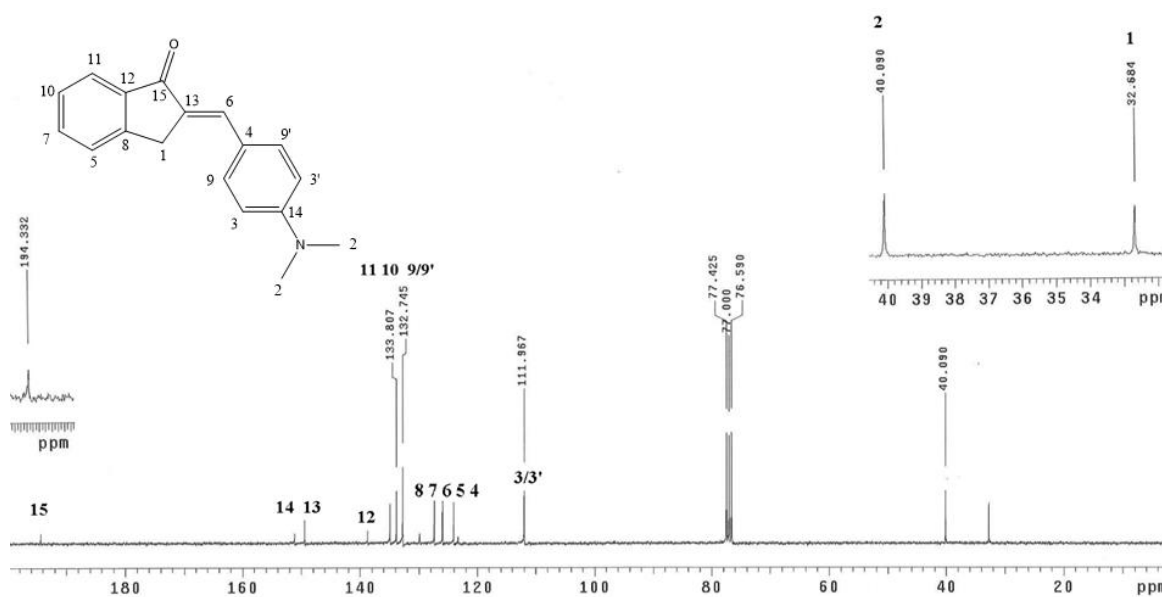


Figura 6. Espectro ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 300 MHz) de CHAL

3.2 Estudio de hemocompatibilidad de CHAL

La prueba de hemocompatibilidad es muy común e importante durante el desarrollo de biomateriales, pues mide la tolerancia del material al estar en contacto directo con un sistema biológico activo como la sangre [27]. Si a través de las células que conforman la sangre, se puede evidenciar algún tipo de respuesta negativa o positiva, entonces, se puede tener una primera evidencia de la biocompatibilidad que tiene ese biomaterial.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, los materiales se pueden clasificar en tres grupos, de acuerdo al porcentaje de hemólisis. Valores superiores al 5% se consideran hemolíticos, mientras que, aquellos con índice hemolítico entre 5% y 2% se clasifican como levemente hemolíticos. Finalmente, cuando el material presenta un porcentaje de hemólisis inferior al 2%, se considera como un material no hemolítico [27]. En base a los resultados aquí obtenidos, el porcentaje de hemólisis para todas las concentraciones estudiadas de CHAL fue inferior al 2% (Figura 7 a), de manera que se puede clasificar como un material no hemolítico. Los resultados visuales de la actividad hemolítica de la CHAL fueron muy similares a la de las células tratadas con solución salina tamponada con fosfato (PBS, pH 7,4) como se puede observar en la Figura 7b, y se observa que en caso del control positivo (usando Triton X-100) se tiene la hemólisis total de los eritrocitos, pues se aprecia toda la solución con coloración rojiza.

3.3 Encapsulación de CHAL en fibras de PLA por electrospinning

Primero, fue importante tener una vista general del entramado de fibras de PLA (sin carga), con el fin de determinar posteriormente los cambios (físicos y morfológicos) que pudieran presentarse en la encapsulación de CHAL. En la figura 8 se observan detalles superficiales y se muestra la distribución del diámetro de las fibras de PLA en la escala nano y micrométrica. En la Figuras 9 y 10 se observan las estructuras 3D cargadas con una concentración del compuesto en PLA de 20 y 50 $\mu\text{g}/\text{mg}$, respectivamente, empleando las mismas condiciones de preparación. De igual manera, se observa la distribución de tamaño de las fibras, y

particularmente se evidencia la fluorescencia de las mallas obtenidas. Esta evidencia mostrada en las figuras permite decir que, efectivamente, durante proceso de electrohilado del PLA, se preservó el carácter fluorescente de la estructura química encapsulada, como era de esperarse según resultados consultados en la literatura para la encapsulación de un compuesto orgánico como la doxorrubicina en fibras de PLA empleando la técnica de *electrospinning* [28].

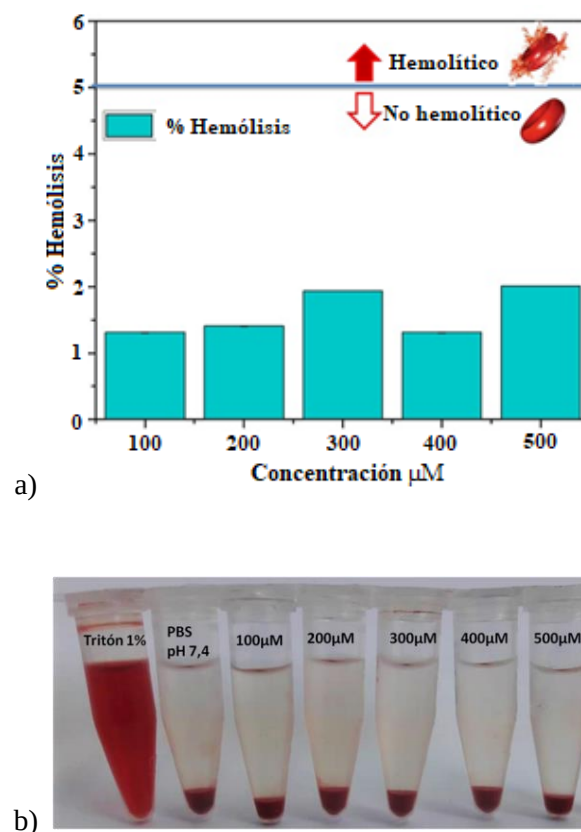


Figura 7. a) Representación gráfica del porcentaje de hemólisis obtenido en eritrocitos humanos tras la incubación por 45 minutos a 37°C a diferentes concentraciones de CHAL (100-500 μM). b) Imagen de los tubos *ependorf* que contienen las diferentes concentraciones de CHAL tras la incubación y luego del proceso de centrifugación.

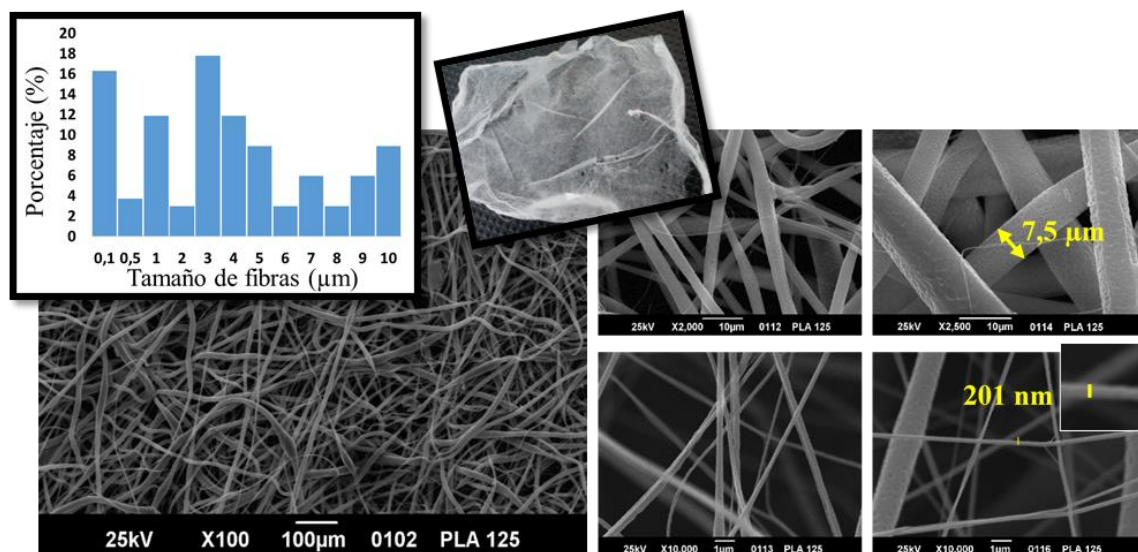


Figura 8. Micrografía (MEB) de la malla obtenida por *electrospinning* usando solo PLA, a C=12,5 % p/v y 15 KV. En la parte superior se muestra un histograma con la distribución de los diámetros de las fibras extraídos de las micrografías.

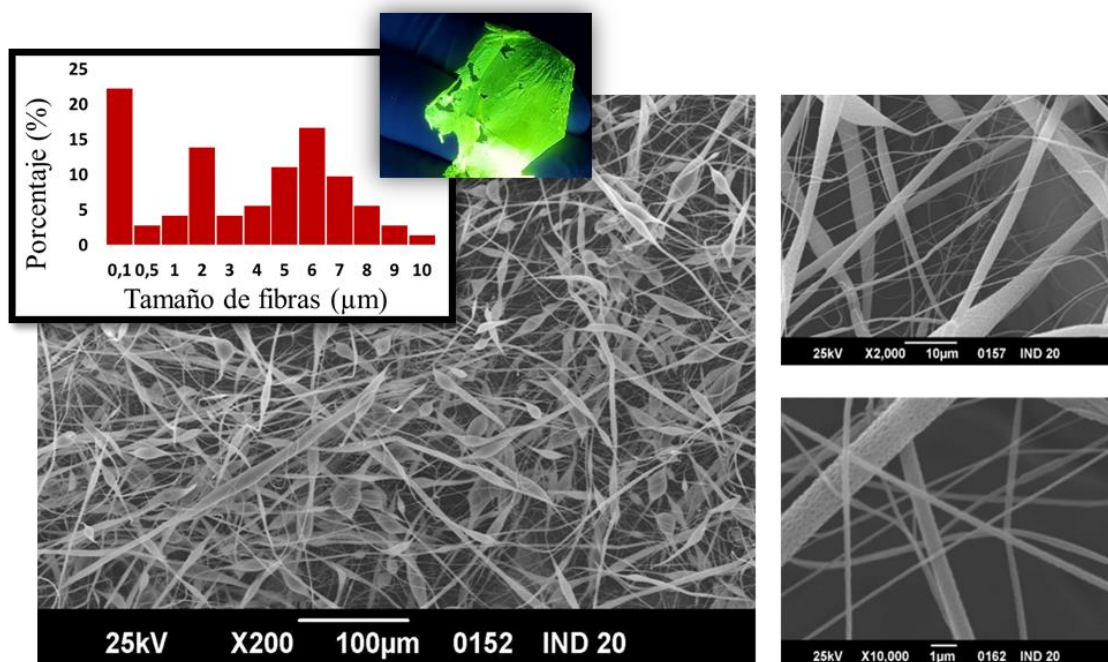


Figura 9. Micrografía (MEB) de la malla con carga obtenida por *electrospinning* a una relación de CHAL en PLA de 20 µg/mg, a una C=12,5 % P/v y 15 KV. En la parte superior se muestra un histograma con la distribución de los diámetros de las fibras extraídos de las micrografías.

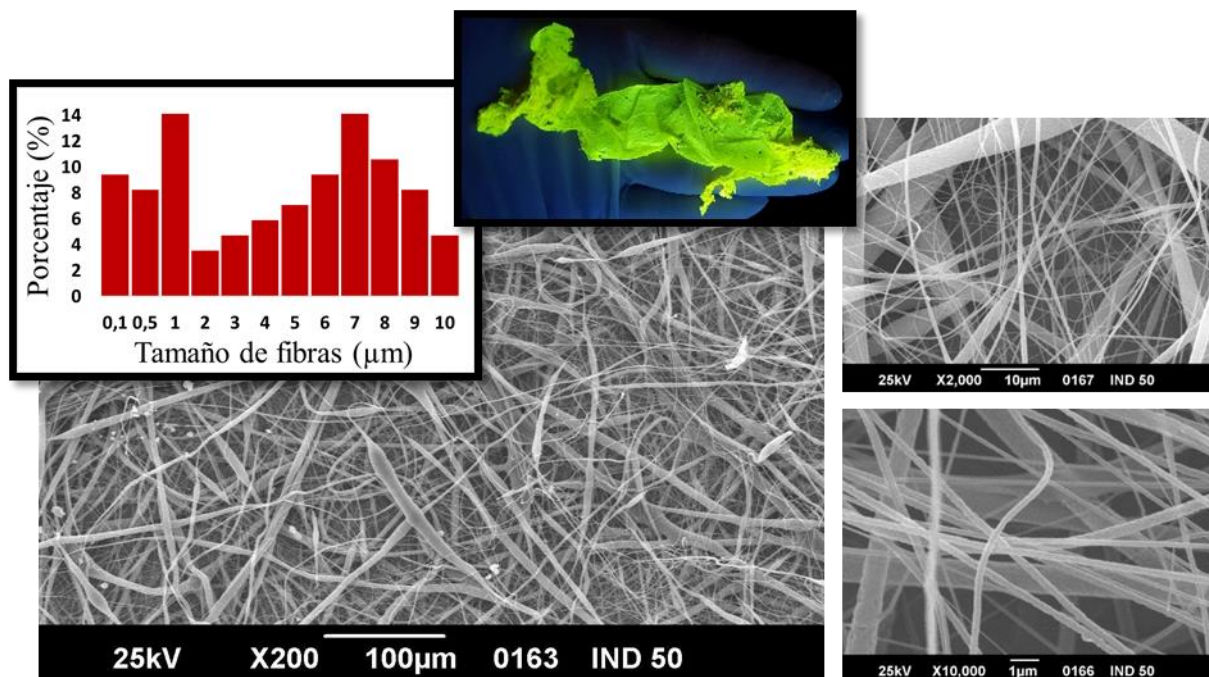


Figura 10. Micrografía (MEB) de la malla con carga obtenida por *electrospinning* a una relación de CHAL en PLA de 50 $\mu\text{g}/\text{mg}$, a una $C=12,5\% \text{ } P/V$ y 15 KV. En la parte superior se muestra un histograma con la distribución de los diámetros de las fibras extraídos de las micrografías.

Los diámetros observados en las micrografías mostraron que la distribución de tamaño de las fibras de solamente PLA tiene un predominio en la escala nanométrica de 100, 500 y 1000 nm; y de fibras más gruesas en la escala micrométrica de 3-5 μm y 10 μm (Figura 8). Por otro lado, las fibras de PLA cargadas con CHAL a 20 y 50 $\mu\text{g}/\text{mg}$ presentaron entre sí dominios de frecuencia de tamaño de manera importante en la escala micrométrica (5-9 μm), donde se observa entonces que las microfibras presentaron una tendencia a incrementar su diámetro cuando se incorpora el análogo chalcona. Estos resultados sugieren entonces que el compuesto fue debidamente encapsulado [29]. Asimismo, el modo de fabricación de fibras de PLA y PEG (cargadas con fármacos anticancerígenos como la doxorubicina y el paclitaxel), empleando la técnica de *electrospinning*, posee la ventaja de brindar porcentajes de encapsulación mayores al 90 % [30], [31]. En la Tabla 1 se muestra que estos valores de eficiencia fueron mayores al 95 % lo cual representa resultados satisfactorios.

Tabla 1. Eficiencia de encapsulación de CHAL en micro-nanofibras de PLA

Relación de CHAL en PLA ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	Porcentaje de encapsulación ($\pm 1\%$) ^a
20	98
50	99

a: Determinación realizada por espectrofotometría UV-visible

A partir de las estructuras 3D que se obtienen con la técnica de *electrospinning*, se consigue biomimetizar lo que corresponde a una matriz extracelular, tanto en la distribución de las fibras como en sus diámetros y en su morfología superficial [32-34]. En líneas generales el resultado ideal era obtener un entramado tridimensional de fibras en la escala nanométrica y sin la presencia de gotas dentro de la malla. La obtención de nanofibras en el área de ingeniería de tejidos presenta una propiedad importante que es la alta área superficial, lo cual es muy beneficioso para la adhesión celular, mimetizando así la matriz extracelular. El tamaño de poros en las mallas poliméricas es un factor importante porque dentro de estos poros las células

pueden llevar a cabo procesos de infiltración, migración y proliferación celular, así como también el transporte de fluidos y procesos de vascularización. El control y tamaño de poros es dependiente del diámetro de las fibras [35,36]. Por tanto, con fines de obtener poros de tamaño micrométrico donde las células puedan favorecer procesos de infiltración y migración celular, y adicionalmente promover la degradación del material biomimético, la obtención de microfibras presenta una ventaja interesante. En este sentido, la heterogeneidad en el tamaño de las fibras (con carga y sin carga) puede entonces brindar una estructura 3D que puede biometizar una matriz extracelular la cual presenta fibras proteicas en la escala micro y nanométricas [35].

Referente a otra propiedad morfológica como la rugosidad, se evidencia que este parámetro no presenta una variación importante entre las fibras cargadas y sin carga. La rugosidad superficial observadas en todas las fibras obtenidas es ideal para el cultivo celular, porque favorece el proceso de adhesión de las células sobre el biomaterial. Este efecto rugoso sobre las fibras puede ser atribuido a la rápida evaporación del solvente (cloroformo) durante el viaje de la solución polimérica desde la punta hasta el colector metálico, debido a que este solvente orgánico presenta una alta presión de vapor a temperatura ambiente [15]. Por tanto, la presencia del compuesto no disminuye este factor importante en la morfolología de las fibras.

Por otro lado, a medida que la concentración de CHAL aumenta, se genera mayor cantidad de gotas dentro de las mallas, que pudiesen favorecer el proceso de adhesión celular sobre este tipo de superficie. Además, la formación de gotas sugiere que la solución polimérica podría estar sufriendo una variación en su viscosidad por este hecho, lo cual estaría relacionado con variaciones en el masa molar del polímero base (PLA) usado. Es así como la determinación del masa molar viscosimétrico del PLA antes y después del proceso de *electrospinning* pueden sustentar o descartar dicha hipótesis. Los valores del masa molar viscosimétrico del polímero antes y después de ser sometido a alto voltaje (15 kV) son $9,5 \times 10^4$ y $8,7 \times 10^4$ g/mol, respectivamente. El error asociado a los cálculos está en el orden del 10-15 % de la medida, de modo que, se puede decir que no existió variación en el masa molar del PLA, y que no se presentó un proceso de

depolymerización del polímero bajo las condiciones de estudio con la técnica de *electrospinning*. Continuando la idea anterior, el tipo de morfolología obtenida para las fibras y la formación de gotas dentro de las mallas pudiesen favorecer el proceso de adhesión celular sobre esos tipo de superficies, lo cual es un requisito primordial para la ingeniería de tejidos, así como para el estudio del encapsulamiento de fármacos o biomoléculas necesarias durante el proceso de regeneración de un tejido.

4. CONCLUSIONES

El compuesto 2-[(*E*)-4-(dimetilamino)benzilideno)]indan-1-ona fue sintetizado, y luego encapsulado con un alto rendimiento dentro de estructuras biomiméticas de PLA mediante el proceso de *electrospinning*. Se logró evidenciar que existen diferencias morfológicas entre las fibras cargadas con el compuesto y las fibras de PLA sin carga. Las fibras obtenidas se encontraron en las escala nano y micrométrica, aunque para el caso de las mallas cargadas con el análogo de chalcona, sus diámetros se presentaron mayoritariamente en la escala micrométrica. Asimismo, se obtuvo que estas fibras presentaron una rugosidad superficial relevante para desarrollar a futuro procesos de adhesión celular, facilitando así procesos de proliferación y replicación celular.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los Laboratorios de Fotoquímica y Biología, Síntesis Orgánica, Alta Tensión y Análisis Instrumental de la Universidad Simón Bolívar (USB) por su colaboración con materiales y equipos. Se agradece al Laboratorio de Superficies de la USB por los análisis de MEB y al Laboratorio de Farmacología y Toxicología de la USB por los ensayos de hemocompatibilidad. Finalmente, se agrade a la Universidad Federal do Pará, Belém-Brasil, por los análisis de RMN.

6. REFERENCIAS

- [1]. Lim S, Kim H, Lee D. Bulletin of the Korean Chemical Society. 2007; 28: 2495-2497.
- [2]. Božić D, Milenković M, Ivković B, Cirković I.

- Indian Journal of Medical Research, 2014; 140 (1): 130-137.
- [3]. Rücker H, Al-Rifai N, Rasclé A, Gottfried E, Brodziak-Jarosz L, Gerhäuser C, Amslinger S. Organic and Biomolecular Chemistry. 2015; 13 (10): 3040-3047.
- [4]. Hsieh C, Hsieh T, El-Shazly M, Chuang D, Tsai Y, Yen C, Wu S, Chang F. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2012; 22 (12): 3912-3915.
- [5]. Zhang X, Zhao D, Quan Y, Sun L, Yin X, Guan L. Medicinal Chemistry Research. 2010; 19: 403-412.
- [6]. Bakhshiev N, Gularyan S, Dobretsov G, Kirillova A, Svetlichnyi V. Journal of Optics and Spectroscopy. 2008; 104 (5): 732-736.
- [7]. Kamakshi R, Reddy R. Journal of Polymer Science. 2008; 46 (4): 1521-1531.
- [8]. Garlotta D. Journal of Polymers and the Environment. 2001; 9 (2): 63-84.
- [9]. Barbeck M, Serra T, Booms P, Stojanovic S, Najman S, Engel E, Kirkpatrick S, Navarro M, Ghanaati S. Bioactive Materials. 2017; 2 (4): 208-223.
- [10]. Li Y, Teck C, Kotaki M. Polymer. 2015; 56: 572-580.
- [11]. Rancan F, Papakostas D, Hadam S, Hackbarth S, Delair T, Primard C, Verrier B, Sterry W, Blume-Peytavi U, Vogt A. Pharmaceutical Research. 2009; 26 (8): 2027-2036.
- [12]. Salerno A, Gutiérrez M, Román J, Domingo C. The Journal of Supercritical Fluids. 2015; 97 : 238-246.
- [13]. Serra T, Timoneda M, Planell J, Navarro M. Organogenesis. 2013; 9 (4): 239-244.
- [14]. Sensini A, Gualandi C, Cristofolini L, Tozzi G, Dicarolo M, Teti G, Mattioli-Belmonte M, Focarete M. Biofabrication. 2017; 9 (1): 1-28.
- [15]. Idalba A, Hidalgo I, Sojo F, Arvelo F, Sabino M. Molecular and Cellular Biomechanics. 2013; 10 (2): 85-105.
- [16]. Liang D, Chu B, Liang D. Advanced Drug Delivery Reviews. 2007; 59: 1392-1412.
- [17]. Bhardwaj N, Kundu S. Biotechnology Advances. 2010; 28: 325-347.
- [18]. Bazile D, Ropert C, Huve P, Verrecchia T, Marlard M, Frydman A, Veillard M, Spenlehauer G. Biomaterials. 1992; 13 (15): 1093-1102.
- [19]. Sabino M, Loaiza M, Dernowsek J, Rezende R, Da Silva J. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017; 37 (2): 1-27.
- [20]. Rezende R, Sabino M, Dernowsek J, Vilalba F, Mironov W, Da Silva J. Int. J. of Advances in Medical Biotechnology. 2018; 1 (1): 41-47.
- [21]. Xie L, Xu H, Li L, Hsiao B, Zhong G, Li Z. Scientific Reports. 2016; 6: 34572.
- [22]. Ono M, Hori M, Haratake M, Tomiyama T, Mori H, Nakayama M. Bioorganic and Medicinal Chemistry. 2007; 15: 6388-6396.
- [23]. Rojas H, Rosales C, González C, Perera R, Trujillo M. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; 34 (1): 118-135.
- [24]. Jarag K, Pinjari D, Pandit A, Shankarling D. Ultrasonics Sonochemistry. 2011; 18: 317-323.
- [25]. Meenatchi V, Muthu K, Rajasekar M, Meenakshisundaram S. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2014; 120: 72-76.
- [26]. Hwang D, Hyun J, Jo G, Koh D, Lim Y. Magnetic Resonance in Chemistry. 2011; 49: 41-45.
- [27]. Elahi M, Guan G, Wang L. Reviews on Advanced Materials Science. 2014; 38: 148-159.
- [28]. Liu S, Zhou G, Liu D, Xie Z, Huang Y, Wang X, Wu W, Jing X. Journal of Materials Chemistry B. 2013; 1: 101-109.
- [29]. Xu X, Chen X, Xu X, Lu T, Wang X, Yang L, Jing J. Journal of controlled release. 2006; 114: 307-316.
- [30]. Ranganath S, Wang C. Biomaterial. 2008; 29: 2996-3003.
- [31]. Xu X, Chen X, Wang Z, Jing X. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 2009; 72: 18-25.
- [32]. Wang X, Ding B, Li B. Materials Today. 2013; 16 (6): 229-241.
- [33]. Ji W, Sun Y, Yang F, Beucken J, Fan M, Chen Z, Jansen J. Pharmaceutical Research. 2011; 28: 1259-1272.
- [34]. Jang J, Castano O, Kim H. Advanced Drug Delivery Reviews. 2009; 61: 1065-1083.
- [35]. Dahlin R, Kasper K, Mikos A. Tissue Engineering: Part B. 2011; 17 (5): 349-364.
- [36]. Shanmugasundaram S, Chaudhry H, Arinzeh T. Tissue Engineering: Part A. 2011; 17(5, 6): 831-840.

EFFECTO DE UN TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS TERMORROCIADOS HVOF DE MEZCLAS DE UNA ALEACION BASE Ni CON WC-12%Co

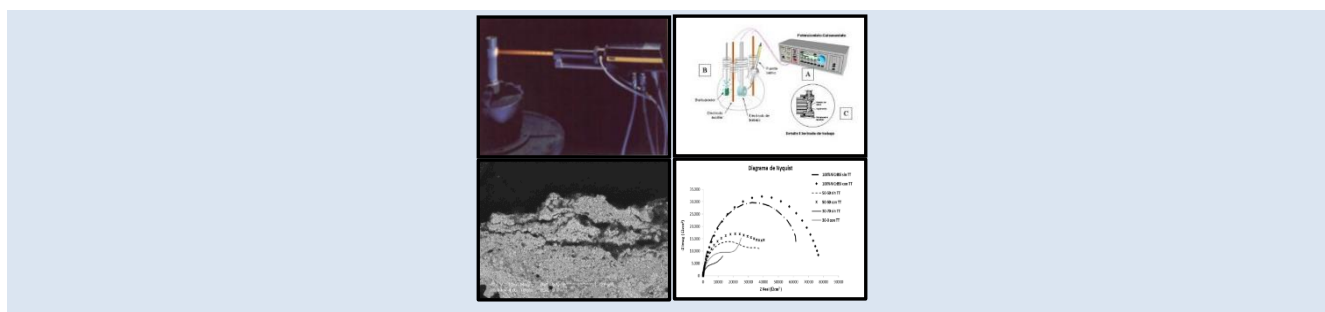
Linda Gil ^{*1}, Nerismar Angulo¹, Jaime M. Minchala², Byron R. Romero³, Edwain J. Carrasquero³

1: Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” (UNEXPO)-Vicerrectorado de Puerto Ordaz, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Centro de Estudios de Corrosión y Biomateriales (CECOB), Villa Asia, Puerto Ordaz, Edo. Bolívar, Venezuela.

2: Facultad de Sistemas y Telecomunicaciones, Universidad Estatal Península de Santa Elena, Ecuador.

3: Grupo de Investigación en Caracterización, Procesamiento y Protección de Materiales. Facultad de Ciencias de la Ingeniería, Universidad Estatal de Milagro, Milagro, Ecuador.

*e-mail: lgil@unexpo.edu.ve



RESUMEN

Los recubrimientos de aleaciones base níquel son muy utilizados para numerosas aplicaciones en la industria química y petrolera debido a sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. El objetivo de la presente investigación fue evaluar el efecto de un tratamiento térmico posterior con llama oxiacetilénica, en la resistencia a la corrosión de recubrimientos obtenidos por termorrociado hipersónico de alta velocidad (HVOF) con diferentes proporciones de mezclas mecánicas de polvos de WC-12%Co con la aleación base níquel NiCrBSi COLMONOY 88®, depositados sobre un acero AISI 1020. La caracterización microestructural de los recubrimientos se realizó usando las técnicas de Microscopía Óptica acoplada con análisis de imagen y Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis por EDS. La resistencia a la corrosión se evaluó a través de las técnicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados arrojan que al aumentar el porcentaje de WC-12%Co en la mezcla de polvos disminuye la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato, obteniéndose los peores resultados para la mezcla con 70% de WC-12%Co. La resistencia a la corrosión mejoró sustancialmente con el postratamiento térmico.

Palabras Claves: Recubrimientos, aleaciones bases níquel, cermet WC-Co, impedancia electroquímica, termorrociado HVOF, tratamiento térmico.

EFFECT OF POST HEAT TREATMENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF NICKEL BASED SELF-FLUXING ALLOY CO-DEPOSITED WITH TUGSTENO-COBALT HVOF COATINGS

ABSTRACT

Nickel based coatings are widely used in numerous applications in the chemical and petroleum industries, due to their mechanical properties and corrosion resistance. The aim of the present work was the studied the influence of a post heat treatment on corrosion resistance of coatings of NiCrBSi COLMONOY 88® alloy with different amounts of WC-12%Co commercial powders on 1020 AISI steel substrate using high velocity oxy-fuel (HVOF) process. Microstructural characteristics of the coatings were evaluated employing Optical Microscopy coupled with image analysis and SEM with EDS microanalysis. The coatings corrosion resistance was evaluated using anodic Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) techniques. The results have shown that the corrosion resistance of the coating-substrate system decreased with the increase of the WC-12%Co amount in the powder mixture, obtaining the worst results for the mixture with 70% of WC-12Co. The coatings corrosion resistance improved substantially with the post heat treatment.

Keywords: Cermets, WC-12% Co, Ni self-fluxing alloys, HVOF, post heat treatment, corrosion, electrochemical impedance, polarization.

1. INTRODUCCIÓN

En una época caracterizada por importantes mejoras tecnológicas indudablemente los términos competitividad, eficiencia y ahorro adquieren relevancia, por lo cual las exigencias que deben cumplir los materiales cada día son más y en algunos casos contradictorias, como lo es la combinación de resistencia al desgaste con resistencia a la corrosión y bajos costos. El uso de la ingeniería de superficie a través de la aplicación de recubrimientos es una alternativa para este fin, ya que permite mejorar las propiedades superficiales de los materiales sin cambiar sus propiedades internas, alargando su vida útil. En tal sentido los recubrimientos obtenidos por proyección térmica representan una alternativa importante de uso para aplicaciones industriales donde se requiere resistencia al desgaste en la superficie del material, aunado a una buena resistencia a la corrosión; son innumerables los componentes que con frecuencia están sometidos a esta sinergia de procesos de degradación [1-4]. Como alternativa, los recubrimientos de aleaciones “autofundentes base Níquel” han sido utilizados en una amplia gama de aplicaciones industriales por su combinación de resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión. Este tipo de recubrimientos también es popular debido a su costo relativamente bajo [5]. Las aleaciones base Níquel normalmente contienen Cromo, Tungsteno, Hierro, Boro, Silicio y Carbono como elementos de aleación; el níquel como elemento mayoritario brinda excelente mojabilidad lo cual promueve una buena cohesión, el cromo promueve la resistencia a la corrosión y mejora las propiedades tribo-mecánicas, el boro reduce los puntos de fusión y contribuye a la formación de fases duras, el silicio otorga características auto-fundentes y el hierro modifica las velocidades de difusión [5-9]. La microestructura de estos recubrimientos de aleaciones NiCrBSi típicamente consisten de una matriz metálica base níquel (γ) con una amplia gama de carburos y boruros complejos de Níquel, Cromo, Hierro y Tungsteno, así como fases trimetalicas (NiCrFe y NiWSi) [5,6,9]. En particular la familia de aleaciones NiCrBSi, COLMONOY® son las más comunes entre las aleaciones autofundentes base níquel. Dependiendo de las aplicaciones donde se usen, su resistencia al desgaste no siempre es la deseada [10]. Investigaciones previas han mostrado que las adiciones de Cermets (WC-Co) pueden mejorar la resistencia al desgaste de las aleaciones

NiCrBSi [5,10-16], motivado a que las partículas duras de WC proporcionan una alta dureza y elevada resistencia al desgaste, mientras que la matriz de cobalto ofrece la tenacidad necesaria. Sin embargo, estos recubrimientos tipo cermet NiCrBSi+WC-12%Co a pesar de que parecen ser una excelente alternativa por poseer una considerable resistencia al desgaste, se ha encontrado que su capacidad de soportar ambientes corrosivos tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas puede verse afectada debido a la aparición de precipitados y partículas de segunda fase[5]. También es importante destacar que, aunque las técnicas de rociado térmico, especialmente las de alta velocidad oxígeno-combustible (HVOF) han evolucionado considerablemente en los últimos años, aún siguen presentándose problemas relacionados con la microestructura del recubrimiento tales como partículas no fundidas, macro y microporosidades, así como también grietas, ocasionando deficiencias en la cohesión interlamelar, lo cual influirá en el comportamiento a la corrosión del recubrimiento. Una forma de mejorar estos inconvenientes ha sido a través de tratamientos térmicos posteriores, los cuales son capaces de promover una mejor cohesión entre lamelas, mejorar la adhesión recubrimiento-sustrato y disminuir la porosidad. También los tratamientos térmicos producen transformaciones de fases y formación de otras fases, así como generan esfuerzos compresivos. Todo lo anterior conlleva a una mejora sustancial en propiedades como resistencia a la corrosión y al desgaste entre otros [5,9,17-21]. Por tal motivo, el objetivo de la presente investigación fue evaluar el efecto de un tratamiento térmico posterior en la resistencia a la corrosión de recubrimientos obtenidos por termorrociado de mezclas mecánicas de polvos en diferentes proporciones de WC-12%Co con la aleación base níquel COLMONOY 88 ®.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Deposición de los Recubrimientos

Los recubrimientos se depositaron por la tecnología de termorrociado hipersónico de alta velocidad (HVOF) con una pistola modelo JP-5000, sobre probetas de acero AISI 1020 con geometría cilíndrica y dimensiones de 12 mm de diámetro y 5 mm de altura. Se utilizaron polvos de la aleación autofundente NiCrBSi conocida comercialmente

como COLMONOY 88®, los cuales fueron mezclados mecánicamente durante cinco horas con diferentes porcentajes en peso de polvos de WC-12%Co para ser depositados como recubrimientos. Se identificarán los recubrimientos de la siguiente forma: 100% de aleación NiCrBSi. El recubrimiento compuesto por 50% NiCrBSi - 50%(WC-12%Co) se identificará como 50-50 y el recubrimiento 30%NiCrBSi -70%(WC-12%Co) como 30-70. Las Tablas 1 y 2 contienen las características de los polvos de alimentación y la composición química. La Tabla 3 presenta los parámetros de termorrociado para la deposición de los recubrimientos. El tratamiento térmico posterior a todas las condiciones de mezcla se realizó utilizando una llama oxiacetilénica, a una temperatura de 1050+/-10°C y por un tiempo de 10seg [9,21].

Tabla 1. Características de los polvos de alimentación a mezclar^a.

Polvos	Tamaño de partícula	Forma de partícula	Proceso de Fabricación
NiCrBSiFeW	-315malla +15 µm	esférica	Atomización
WC-12%Co	-315malla +15 µm	esférica	Aglomeración y sinterizado

a: Datos suministrados por el fabricante.

Tabla 2. Composición química características de los polvos de alimentación a mezclar (% en peso)

Polvos	Cr ^a	W ^a	Si ^a	B ^a	C ^b	Fe ^a	Co ^a	Ni ^a
NiCrBSiWFe	15	17	4	3	0,8	3,5	--	Bal
WC-12%Co	--	82,9	--	--	4,1	--	11,6	--

a: Determinación realizada mediante Espectroscopia de Absorción Atómica

b: Análisis químico por combustión.

Tabla 3. Parámetros de termorrociado para fabricación de los recubrimientos^a.

Parámetros	
T° precalentamiento del sustrato (°C)	83
Distancia de rociado (cm)	40,64
Presión de oxígeno (MPa)	1,93
Flujo de oxígeno (l/min.)	350
Presión de Kerosén (MPa)	0,86
Flujo de Kerosén (l/min.)	0,32
Presión cámara combustión (MPa)	0,75
Velocidad de alimentación (rpm)	385

a: Datos suministrados por el fabricante Plasmatec Ingenieros.

Considerando la naturaleza del proceso de termorrociado las muestras de los recubrimientos poseen espesores que no son uniformes, estas fueron maquinadas a un espesor nominal de 200µm±0,025.

2.2 Caracterización microestructural de los recubrimientos

Se prepararon metalográficamente secciones transversales de los recubrimientos utilizando una secuencia de papel abrasivo de carburo de silicio grano 240, 320, 400 y 600, seguido de un pulido grueso con pasta de diamante de 3 µm y un pulido fino con Alúmina 0,05 µm. Mediante microscopia óptica acoplada con análisis de imágenes se determinó, a muestras testigos, el espesor nominal del recubrimiento. La porosidad de los recubrimientos se determinó en secciones transversales de las muestras de cada condición de mezcla de polvos, realizando el análisis de 20 campos por sección en promedio, a un aumento de 200X, utilizando un microscopio óptico marca Nikon modelo Eclipse TS-100, acoplado a un sistema de análisis de imágenes LECO IA 32, según lo establecido en la Norma ASTM E2109-14, realizando un barrido de un área de 1,32mm².

Se estudió la morfología y microestructura de los recubrimientos, a través de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), utilizando un microscopio Phillips XL 30 con un detector de electrones retrodispersados (BSE), el cual permitió distinguir las diferentes fases presentes, por diferencia de tonalidad motivado a la concentración

de elementos con distintos números atómicos y se realizó microanálisis por la técnica de Energía dispersiva de Rayos X(EDS) con un detector de ventana liviana de Berilio, modelo EDAX DL4.

2.3 Determinación de la microdureza de los recubrimientos

Las mediciones de microdureza se efectuaron sobre las secciones transversales de cada condición de mezcla de polvos evaluadas, acorde a la norma ASTM E384-10, empleando un microdurómetro LECO AMH-3000 con indentador Vickers y carga de 300grs para un tiempo de carga de 30 segundos. Cada resultado reportado de la microdureza, es el promedio de 10 mediciones.

2.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión a través de ensayos electroquímicos de Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

El comportamiento a la corrosión de los recubrimientos como depositados y tratados térmicamente, se evaluó a través de la técnica de polarización anódica potenciodinámica en una solución de NaCl al 3,5% aireada, utilizando para ello un potencióstato/galvanostato Gamry Interface 1000, en una celda electroquímica usando como electrodo de referencia Calomel saturado, como electrodo de trabajo la muestra con un área expuesta de 1cm^2 y contraelectrodos de grafito. Se realizó estabilización del potencial de corrosión (E_{corr}) a circuito abierto por una hora seguido de un barrido de potencial entre -0,25 y 1,2 V, a una velocidad de barrido 1,0 mV/seg. Los ensayos se realizaron por quintuplicado.

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron acorde a la norma ASTM G-106, con un barrido de frecuencias entre 10 KHz a 100 mHz, con una perturbación de potencial AC de 10 mV de amplitud y tomando un total de 10 puntos por década. La interpretación de la impedancia del sistema se basó en el empleo de circuitos equivalentes, los cuales representan las características eléctricas y físicas del material en el electrolito de trabajo. La simulación del circuito equivalente para todas las condiciones de recubrimiento evaluadas, se realizó con el método Simplex en el software V6.33 Gamry Echem Analyst®, permitiendo así simular los procesos que

están ocurriendo en el sistema recubrimiento-sustrato.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural

La Figura 1a-f, corresponde a imágenes por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersados (BSE) de secciones transversales pulidas de las muestras recubiertas con y sin tratamiento térmico. La Figura 1a, b, y c, corresponden al recubrimiento 100%NiCrBSi como depositado donde se observa un recubrimiento denso con una distribución bastante heterogénea de las fases. Nótese la presencia de unas partículas angulares brillantes (Figura 1a y c dentro de recuadro negro y detalle a mayor aumento en la Figura1b) de diferentes tamaños en una matriz de níquel gris oscuro. Estas fases fueron previamente identificadas por el autor [6,7] y otros investigadores [22], donde se determinó que la microestructura del recubrimiento está constituida por una matriz γ Ni con presencia de W, Cr y Fe disueltos en porcentajes variables. En la matriz están inmersos las fases duras, principalmente boruros y carburos complejos. Boruros complejos $(\text{W,Cr,Ni,Fe})_x\text{B}_y$, Carburos complejos de tipo $(\text{Ni,Cr,W,Si,Fe})_x\text{C}_y$, Carburos de Ni, Carburos de Fe, Carburos de Si y Carburos de W. También, Carboboruros de Cromo y Tungsteno, Trimetálicos de Fe-Cr-Ni y Siliciuros de Ni.

En las Figuras 1c, e y g, se presentan las imágenes de la microestructura en sección transversal, para las tres condiciones de mezclas como depositadas; 100%NiCrBSi, 50-50 y 30-70, en modo de electrones retrodispersados (BSE), lo cual permitió distinguir las diferentes fases presentes por diferencia de concentración de elementos con distintos números atómicos. Se observa para todas las condiciones evaluadas, la microestructura característica heterogénea de los recubrimientos termorrociados, es decir lamelas, partículas no fundidas, identificadas por su morfología semiesférica, así como la presencia de macro y de micro porosidades entre las lamelas lo cual tendrá una importancia trascendental en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos [2,3,22].

Las Figuras 1e (condición 50-50 sin tratamiento térmico) y 1g (condición 30-70 sin tratamiento térmico), revelan que a medida que se incrementa el

porcentaje de polvos de WC-12%Co en la mezcla, la morfología del recubrimiento cambia, la estructura laminar es más evidente, debido al contraste de tonalidades de las fases, que nos permite la técnica de MEB en modo de electrones retrodispersados. Nótese mayor presencia de poros entre las lamelas como consecuencia de la mezcla de los dos tipos de polvos; NiCrBSi y WC-12%Co. El microanálisis por EDS en la Figura 2a (condición 50-50 sin tratamiento térmico) realizado en la fase gris reveló la presencia de Cr, Ni y W correspondiente a la aleación NiCrBSi. Nótese la presencia de carburos y boruros de diferente tamaño y morfología, previamente identificados por los autores [6,7,9] y otros investigadores [5,22] los cuales se identifican por su morfología angular y su tonalidad claro brillante, ya que al ser estos carburos ricos en tungsteno y este ser el elemento de mayor peso atómico en los recubrimientos, estas fases se verán de contraste más claro que todas las restantes. Es evidente para las

condiciones 50-50 y 30-70, la mayor presencia de carburos de tungsteno provenientes del polvo WC-12%Co. El microanálisis mediante EDS de la muestra 50-50 (ver Figura 2b) confirmó que las fases blancas pertenecían a los polvos de la aleación WC-12%Co, siendo fundamentalmente carburos de tungsteno. Las zonas negras son porosidades.

La Figura 1b, d y f nos muestra la microestructura de los recubrimientos para las tres condiciones de mezcla de los polvos, una vez tratados térmicamente con llama oxiacetilénica. Es notorio como el tratamiento térmico produjo una microestructura más homogénea y densa, disminuyendo la presencia de partículas no fundidas y reduciendo considerablemente la porosidad del recubrimiento para las tres condiciones. La estructura lamelar característica de estos recubrimientos desapareció, lo que es indicador de una mejor cohesión entre las lamelas y las fases duras están más uniformemente distribuidas en la matriz [18-21].

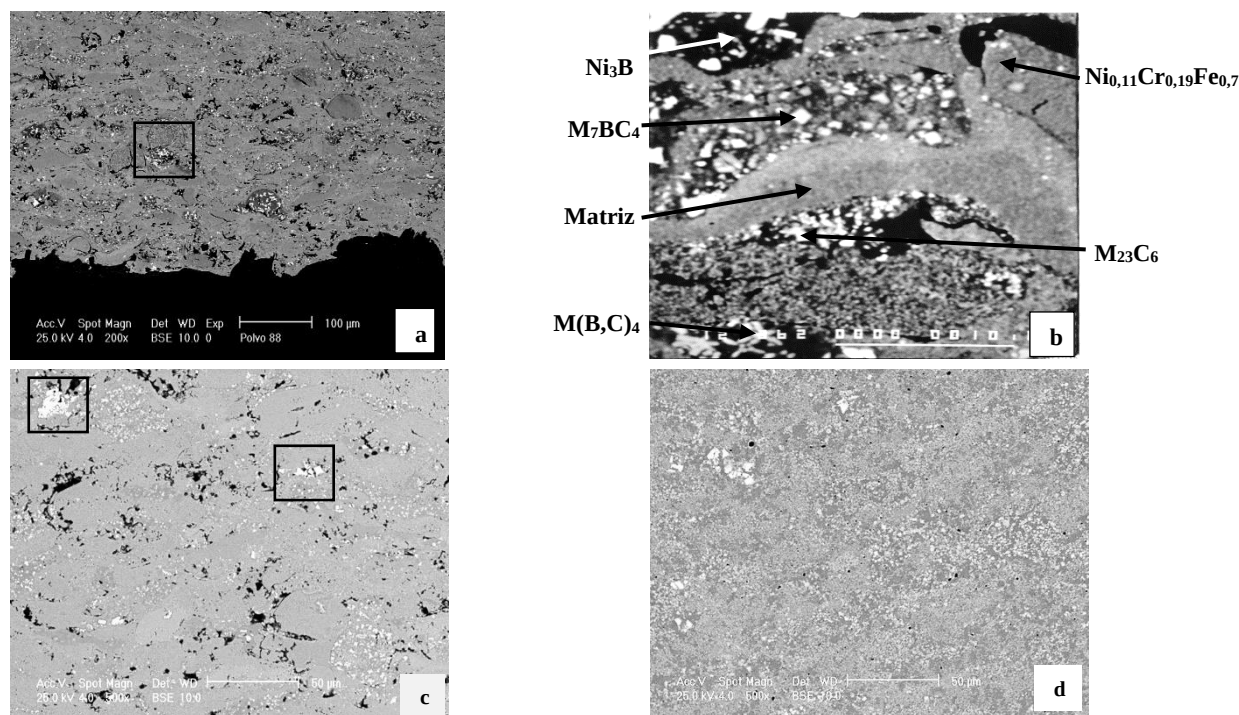


Figura 1. Imagen por MEB en modo de electrones retrodispersados (ERD) de los recubrimientos en las tres condiciones de estudio antes y después de ser tratados térmicamente. a y c) Como depositado (100%NiCrBSi), b) detalle a mayor aumento donde se resaltan las fases presentes en el revestimiento. e) como depositado (50-50), y g) como depositado (30-70) y d), f) y h) tratados térmicamente con llama oxiacetilénica.

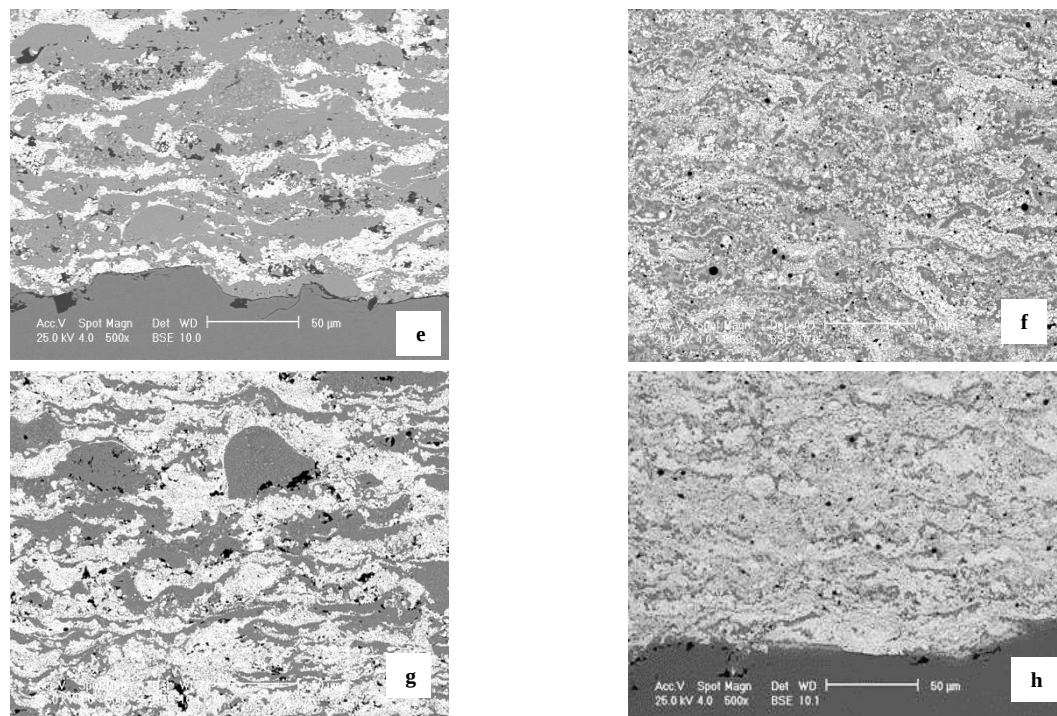


Figura 1. (cont.) Imagen por MEB en modo de electrones retrodispersados (ERD) de los recubrimientos en las tres condiciones de estudio antes y después de ser tratados térmicamente. a y c) Como depositado (100%NiCrBSi), b) detalle a mayor aumento donde se resaltan las fases presentes en el revestimiento. e) como depositado (50-50), y g) como depositado (30-70) y d), f) y h) tratados térmicamente con llama oxiacetilénica.

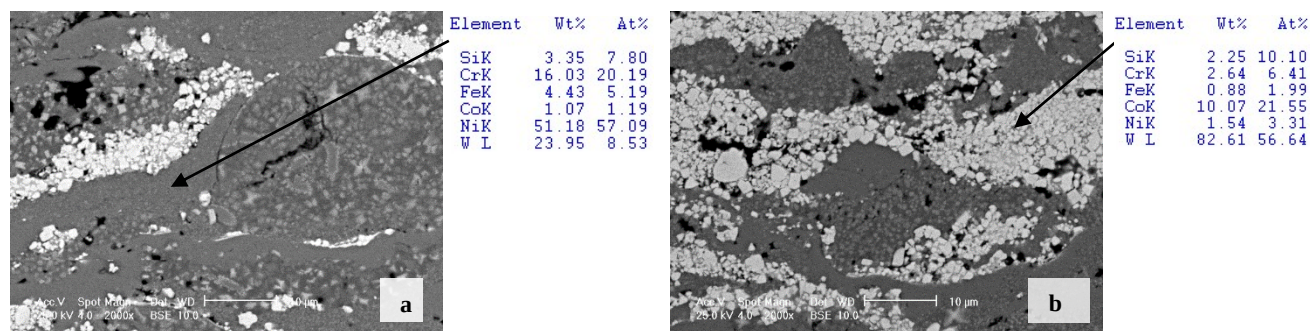


Figura 2. Microanálisis puntual por EDS en la muestra 50-50 sin tratamiento: a) Fase matriz rica en níquel. b) Fase rica en WC-12%Co.

En la Figura 3b se presenta una imagen tomada en la interface recubrimiento-sustrato, para la condición de mezcla 50-50 antes y después de tratar. Nótese que el tratamiento térmico genera la formación de una zona de interdifusión de aproximadamente de 5µm, lo cual ha sido anteriormente reportado [22, 23]. Se ha producido un proceso de difusión, lo cual es corroborado con los resultados obtenidos a través de EDS en esta interface (cruz roja en la Figura 3c),

revelando un alto porcentaje en peso del elemento Fe proveniente del sustrato (43,42%) y de Ni (41,89%) proveniente del recubrimiento, sugiriendo que ocurre un proceso de difusión desde el sustrato y desde el recubrimiento, que conlleva a la formación de un enlace metalúrgico entre el recubrimiento y el sustrato. Por lo tanto, es de esperarse que ocurra una mejora en la adhesión del recubrimiento al sustrato y en la microdureza [22]. Esta zona de interdifusión se

observó para las tres condiciones de mezclas evaluadas.

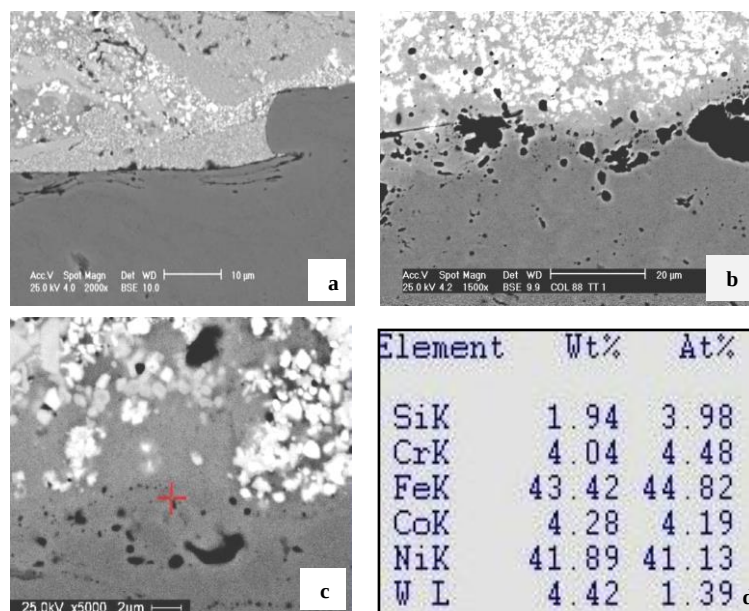


Figura 3. Imagen por MEB en modo de electrones retrodispersados (ERD) de los recubrimientos 50-50. a) Como depositado. b) Tratado térmicamente. c) Detalle de zona de interdifusión, d) EDS en la zona de i interdifusión.

Los resultados de porosidad de los recubrimientos se indican en la Tabla 4. Nótese que para las tres condiciones de mezcla de polvos sin tratar térmicamente, la porosidad es menor al 2%, lo cual es característico de procesos de termorrociado por HVOF[1-3]. Se observa que a medida que aumenta el % de polvos de WC-12%Co en la mezcla, la porosidad del recubrimiento se incrementa, debido a que los polvos que constituyen la mezcla mecánica poseen diferentes densidades, por lo que su comportamiento durante el proceso de termorrociado será distinto[5]. Se destaca para las tres condiciones tratadas térmicamente, una disminución en la porosidad entre 60 y 76%, aproximadamente. Esto se corresponde con los cambios en la microestructura ya discutidos en esta sección y que están asociados a la densificación del recubrimiento como consecuencia del tratamiento térmico[24].

Tabla 4. Valores de porosidad para cada condición de porcentaje de mezcla antes y después de tratado térmicamente

Condición	Porosidad (%) ^a
100% NiCrBSi sin T.T	0,92±0,24
100% NiCrBSi con T.T	0,22±0,02
50-50 sin T.T	1,21±0,33
50-50 con T.T	0,41±0,01
30-70 sin T.T	1,54±0,28
30-70 con T.T	0,62±0,14

a: Valores determinados mediante análisis de imagen LECO IA32 usando norma ASTM E2109-14.

3.2 Microdureza

Los valores de microdureza de los recubrimientos se presentan en la Tabla 5. Nótese que a medida que se incrementa el porcentaje de polvos de WC-12%Co en la mezcla, se incrementan los valores de microdureza siendo la proporción de mezcla 30-70 la de mayor microdureza, esto se debe a que al incrementar el porcentaje de polvos de WC-12%Co en la mezcla, hay mayor proporción de fases duras en el recubrimiento, principalmente carburos de tungsteno,

cuya dureza ha sido reportada en el orden de esta en el orden de 1500 HV₃₀₀ [4]. Los valores de microdureza, para todos las condiciones, se incrementan con el postratamiento con llama oxiacetilénica, siendo la mayor mejora para el recubrimiento de 100%NiCrBSi, que alcanzó un aumento en la microdureza de aproximadamente 37% después del tratamiento térmico posterior. El aumento de la dureza de las otras dos condiciones de recubrimiento fue menor. Esta mejora de la dureza después del tratamiento térmico posterior puede explicarse debido a la densificación de la microestructura con un recubrimiento menos poroso, a una distribución más uniforme de las fases duras en la matriz y a la formación de otras fases duras [7,9].

Tabla 5. Valores de microdureza para cada condición de porcentaje de mezcla antes y después de tratado térmicamente

Condición	Microdureza (Hv 300)
100% NiCrBSi sin T.T	617±13
100% NiCrBSi con T.T	845±20
50-50 sin T.T	803±41
50-50 con T.T	1023±8
30-70 sin T.T	972±11
30-70 con T.T	1001±5

3.3 Comportamiento a la corrosión

3.3.1 Curvas de polarización

En la Figura 4 y en la Tabla 6 se presentan las curvas de polarización y los parámetros electroquímicos de los recubrimientos obtenidos para los tres tipos de mezclas evaluados. Nótese como la aplicación del recubrimiento para las tres condiciones de mezclas sin y con tratamiento, mejora notablemente la resistencia a la corrosión del sustrato, lo cual se evidencia porque el potencial de corrosión (E_{corr}), que da información de la tendencia termodinámica del sistema a corroerse, se hace menos electronegativo con la aplicación del recubrimiento y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), la cual es un parámetro relacionado con la cinética del proceso y que es proporcional a la velocidad de corrosión del sistema, disminuye en algunas condiciones hasta dos órdenes de magnitud [21]. Por otra parte los resultados mostraron que el incremento

del porcentaje de polvos de WC-12%Co en la mezcla, disminuye la resistencia a la corrosión de los recubrimientos (ver Tabla 6), dado que el potencial de corrosión (E_{corr}), se hace más electronegativo y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), aumenta. Se observa en la Tabla 5, que para la mezcla de 30-70 se obtuvo el potencial de corrosión (E_{corr}) más electronegativo (-0,56 V) y la mayor densidad de corriente corrosión, i_{corr} (1,65 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), la cual resultó ser un orden de magnitud mayor que la de condición de 100NiCrBSi (0,25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Esto se debe al mayor porcentaje de carburos y boruros presentes en el recubrimiento para esta condición de mezcla de 30-70. Estas fases tienen un comportamiento catódico con respecto a la matriz del recubrimiento, la cual se comporta como anódica, por tanto al aumentar el porcentaje de WC presente en el recubrimiento se acelera el deterioro de la matriz por corrosión de tipo microgalvánica [8,24]. Otro mecanismo presente en esta condición de mezcla 30-70 que es la que presenta mayor porosidad, es probablemente la penetración del electrolito corrosivo a través de la porosidad interconectada del recubrimiento hasta la interface recubrimiento-sustrato, atacando así al sustrato. Es importante destacar que el potencial de corrosión (E_{corr}) del carburo de tungsteno está alrededor de los 0,19V vs SCE [26,27], por tanto esta condición de recubrimiento con mayor porcentaje de carburos de tungsteno hace que el recubrimiento sea mucho más noble (catódico) que el sustrato, el cual será anódico (-0,69V) y se corroerá en este caso por un mecanismo de corrosión galvánica [8,19,25,27-30].

La eficiencia de la superficie modificada (E) o también denominada capacidad protectora del recubrimiento, está asociada a las diferencias superficiales y de naturaleza electroquímica que existe entre la superficie con y sin recubrimiento, se calculó a través de la ecuación (1) en función de la densidad de la corrosión del sustrato ($i_{corr_{sustrato}}$) y del sistema recubrimiento-sustrato ($i_{corr_{recubrimiento}}$), en concordancia con Escobar et al [29]:

$$E(\%) = \frac{i_{corr_{sustrato}} - i_{corr_{recubrimiento}}}{i_{corr_{sustrato}}} \times 100 \quad (1)$$

Es importante destacar que la eficiencia del

recubrimiento (E) se va afectada por el porcentaje de mezclas en el recubrimiento, siendo la menor eficiencia para la condición 30-70 sin tratamiento térmico. Este resultado es concordante con lo ya discutido.

Se evidencia que después de la aplicación del tratamiento térmico con llama oxiacetilénica a las tres condiciones de recubrimiento, el potencial de corrosión (E_{corr}) se hace más electropositivo y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) disminuye en un orden de magnitud para las tres condiciones, lo que indica una mayor resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato (ver Tabla 6). Esto se corresponde con una disminución de la porosidad entre 60% y 76% de las tres condiciones de recubrimientos luego de tratarlos térmicamente. La eficiencia protectora del recubrimiento (E) aumenta significativamente con el tratamiento térmico, para las tres condiciones evaluadas. Estos resultados se corresponden con lo observado en la caracterización microestructural, es decir el tratamiento térmico posterior mejoró la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato, motivado a una disminución en la heterogeneidad química y microestructural del recubrimiento, densificación del recubrimiento y disminución de las discontinuidades, como poros y grietas interlamelares [7,21,29]. Los resultados encontrados en esta investigación son consistentes con otras investigaciones [19,30,31] en que la resistencia a la corrosión disminuye cuando se depositan recubrimientos de polvos de aleaciones autofundentes NiCrBSi, mezclados con polvos de WC-12%Co, haciéndose necesario la aplicación de un tratamiento térmico.

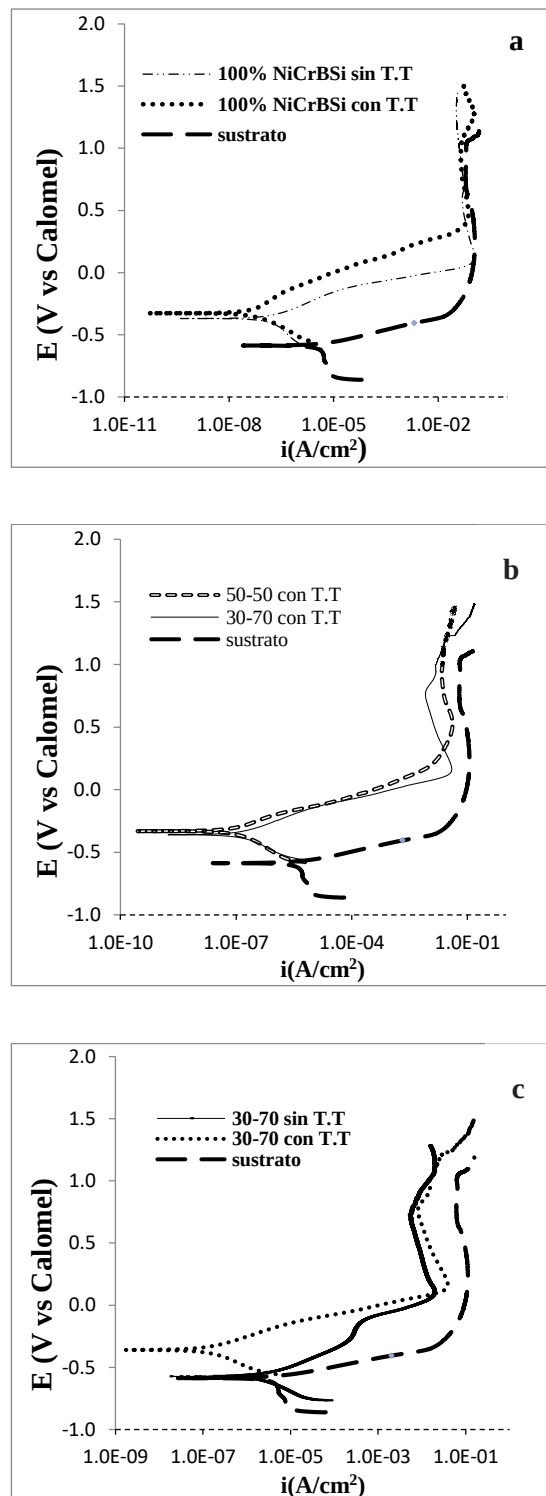


Figura 4. Curvas de polarización de los sistemas evaluados en solución de 3.5 % de NaCl. a). 100NiCr.) 50-50. c) 30-70.

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización

Condición	E_{corr} (mV) ^a	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) ^a	$E(\%)$ ^b	Porosidad (%)
Sustrato acero 1020	-695±23	5,16±0,29	--	--
100% NiCrBSi sin T.T	-405±17	0,25±0,08	95	0,92±0,24
100% NiCrBSi con T.T	-320±25	0,05±0,01	99	0,22±0,02
50-50 sin T.T	-373±12	0,50±0,02	90	1,21±0,33
50-50 con T.T	-309±4	0,13±0,05	98	0,41±0,20
30-70 sin T.T	-561±13	1,65±0,81	68	1,54±0,28
30-70 con T.T	-400±32	0,16±0,15	97	0,62±0,14

a: Valores obtenidos a través del software Gamry Echem Analyst V6.33

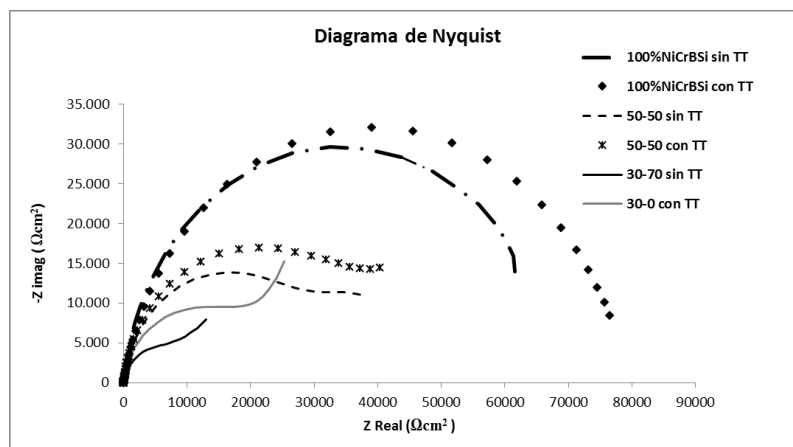
b: Valores calculados mediante ecuación (1)

3.3.2 Impedancia electroquímica

Las Figuras 5 y 6 muestran los diagramas de Nyquist y los diagramas de Bode correspondientes a las condiciones de recubrimiento sin tratar y tratados térmicamente. De la Figura 5 se evidencia una diferencia significativa en las curvas obtenidas para las condiciones estudiadas. Las condiciones de recubrimiento 100% NiCrBSi sin y con tratamiento térmico presentan un semicírculo propio de un comportamiento capacitivo [31,32]. Para la condición 100% NiCr BSi tratada térmicamente el diámetro del semicírculo es mayor que para la condición sin tratar indicando una mayor resistencia a la corrosión.

Por otra parte, los recubrimientos de las mezclas de

la aleación NiCrBSi y de WC-12%Co muestran un arco capacitivo a altas frecuencias seguido por una línea recta a bajas frecuencias asociada a procesos difusivos[33]. Para las condiciones de recubrimiento tratadas térmicamente, se muestra que el diámetro del semicírculo es mayor que para las muestras sin tratar, verificándose el mismo comportamiento que para la condición 100%NiCrBSi, es decir presentan una mayor resistencia a la corrosión, evidenciando el efecto beneficioso de la aplicación del tratamiento térmico, lo cual se corrobora con los resultados obtenidos por la técnica de polarización potenciodinámica.

**Figura 5.** Diagrama de Nyquist para los recubrimientos en estudio en condición como rociado y tratados térmicamente.

La condición 100% NiCrBSi sin y con tratamiento térmico como ya se discutió mostró un semicírculo propio de un comportamiento capacitivo que se corresponde con un punto de inflexión en el diagrama de Bode-ángulo de fase de la Figura 6a, lo cual indica que el sistema muestra una sola constante de tiempo [30,31,35]. Este sistema electroquímico puede representarse por medio de un circuito equivalente constituido por un elemento de fase constante (CPE)_c que representa la capacitancia del recubrimiento. Este (CPE)_c está conectado en paralelo a una resistencia denominada resistencia eléctrica del poro (R_{po}), que representa la resistencia al flujo de corriente a través de los poros del recubrimiento y dará una idea del nivel de permeabilidad del mismo a la solución corrosiva. Se tiene también en el circuito una resistencia en serie R_s que representa la resistencia de la solución. Este circuito se presenta en la Figura 7a y coincide con lo reportado por otros investigadores para recubrimientos de aleaciones base Níquel autofundentes termorrociadas [31,36]. En la Tabla 7 se presentan los parámetros electroquímicos simulados para este circuito. Nótese que la condición de recubrimiento 100%NiCrBSi tratada térmicamente presenta una mayor resistencia eléctrica del poro (R_{po}) que la condición sin tratar (ver Tabla 7) lo que se traduce en un incremento del carácter protector del recubrimiento, limitando la permeabilidad del electrolito. Esto se debe a la densificación del recubrimiento debido al tratamiento térmico.

Para las condiciones de mezclas, la respuesta puede simularse mediante el empleo del circuito equivalente mostrado en la Figura 7b, que consta de un elemento de fase constante de tiempo (CPE)_c asociado a la capacitancia del recubrimiento y que se encuentra conectado en paralelo con una resistencia (R_{po}) que representa la resistencia al flujo de corriente a través de los poros del recubrimiento y con una impedancia de difusión Warburg, (W_d). La difusión de las especies reactivas constituye el paso más lento del proceso de corrosión electroquímica. En los momentos iniciales, va estar relacionada con la difusión de las especies cargadas a través de los poros del recubrimiento. A media que el proceso de corrosión avanza, los poros se taponan con los productos de corrosión formados y el proceso de difusión de las especies se hace cada vez más difícil,

esto se puede modelar con una impedancia de Warburg, la cual se emplea normalmente para modelar un comportamiento difusivo en capas de espesor semiinfinito [33, 34]. W_d se identifica como la línea recta que aparece en el diagrama de Nyquist de la Figura 5, a bajas frecuencias. Finalmente R_s representa la resistencia de la solución. Este circuito coincide con lo encontrado por otros investigadores [29,36].

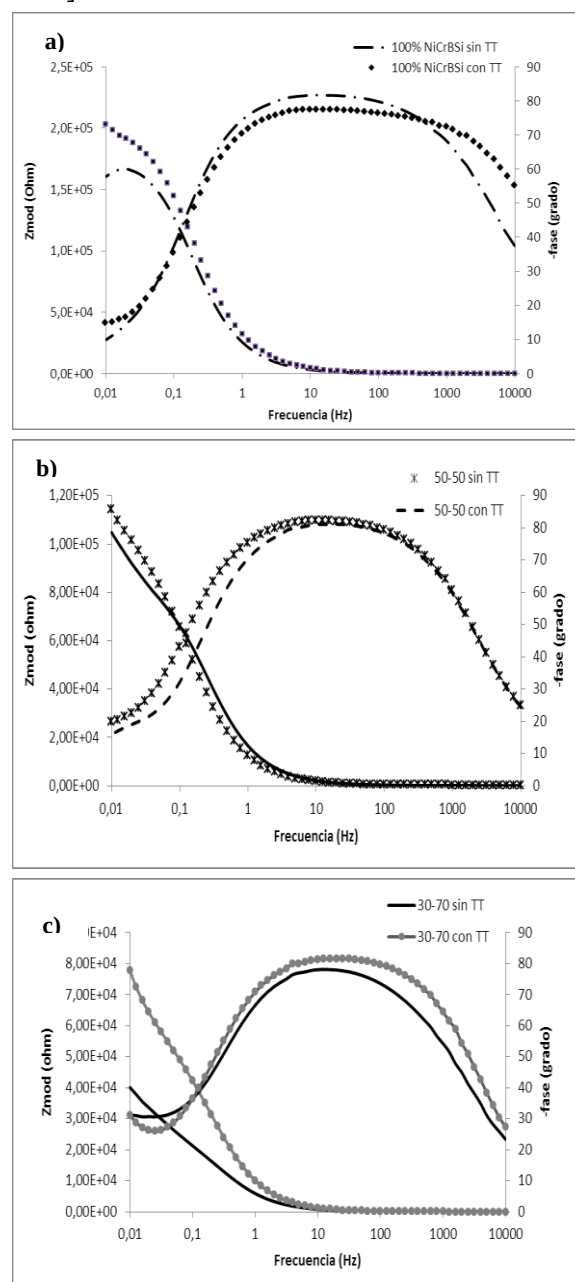


Figura 6. Diagramas de Bode para los recubrimientos en

condición como rociado y tratados con llama oxiacetilénica. a). 100NiCrBSi. b) 50-50. c) 30-70.

Se evidencia en la Figura 5 que a medida que aumenta el % de WC-12%Co en la mezcla para el recubrimiento sin tratar, el diámetro de los semicírculos en el diagrama de Nyquist se hace menor, indicando que la resistencia eléctrica del poro (R_{po}) va disminuyendo, debido a que el electrolito al entrar en contacto con los poros del recubrimiento, los impregna permeando hacia el interior del recubrimiento [30,31,35], por lo que el carácter protector del recubrimiento se hace menor. Se tiene que (R_{po}) disminuye aproximadamente en cuatro ordenes de magnitud entre la condición 100% NiCrBSi sin tratar ($6,12 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$) a la condición 50-50 sin tratar ($79 \Omega \cdot \text{cm}^2$) y a la condición 70-30 sin tratar ($14 \Omega \cdot \text{cm}^2$). La resistencia eléctrica del poro R_{po} es una medida de la degradación del recubrimiento, lo cual es indicador de que el electrolito penetra a través de las discontinuidades del recubrimiento, tales como como la porosidad interconectada entre las lamelas [5,28]. Lo anterior confirma los resultados obtenidos por la técnica de polarización potenciodinámica.

Para las condiciones 50-50 y 30-70 tratadas térmicamente se observa el efecto del tratamiento en el aumento de la resistencia eléctrica del poro, R_{po} (ver Tabla 8). Para la condición 30-70 tratada la R_{po} ($47 \Omega \cdot \text{cm}^2$) aproximadamente se triplica respecto a la

condición sin tratar ($14 \Omega \cdot \text{cm}^2$). En la grafica de bode-angulo de fase (Figura 6c), se corrobora el incremento de la resistencia eléctrica del poro (R_{po}) con la aplicación del tratamiento termico.

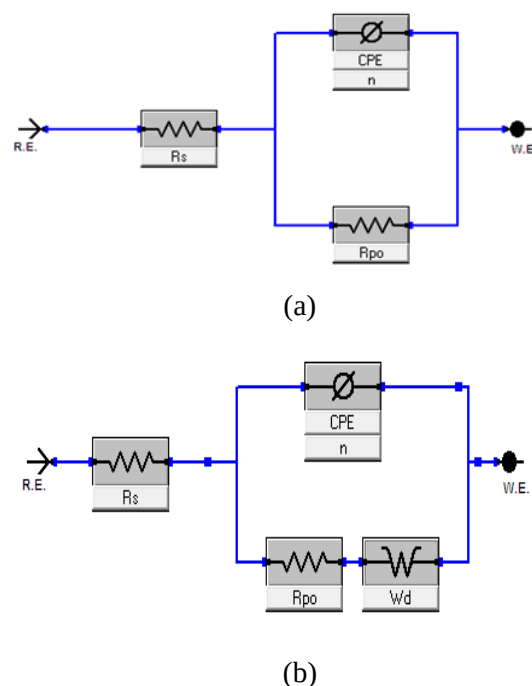


Figura 7. Circuito equivalente. a) 100% NiCrBSi sin tratar y tratada térmicamente. b). Circuito equivalente que simula la respuesta para las condiciones de mezclas sin tratar y tratadas térmicamente.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de impedancia para la condición 100%NiCrBSi

Condición	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{po} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	χ^2
100% NiCrBSi stt	4,90	$6,12 \times 10^4$	$4,94 \times 10^{-8}$	0,85	$9,52 \times 10^{-6}$
100% NiCrBSi tt	5,77	$7,71 \times 10^4$	$2,48 \times 10^{-6}$	0,79	$3,31 \times 10^{-6}$

Tabla 8. Parámetros electroquímicos obtenidos del ensayo de impedancia para las restantes condiciones de mezcla

Condición	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{po} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	Wd ($\Omega \text{s}^{1/2}$)	χ^2
50-50 stt	4	79	$1,18 \times 10^{-11}$	0,92	120,99	$1,56 \times 10^{-4}$
50-50 tt	13	88	$1,13 \times 10^{-11}$	0,91	93,55	$1,08 \times 10^{-4}$
30-70 stt	15	14	$2,59 \times 10^{-11}$	0,89	118,90	$5,31 \times 10^{-4}$
30-70 tt	6	47	$1,78 \times 10^{-11}$	0,91	95,17	$2,56 \times 10^{-4}$

3.4 Evaluación de los daños por corrosión

En la Figura 8a, b y c se presentan imágenes obtenidas por MEB de la sección transversal del recubrimiento corroído en modo de electrones retrodispersados (ERD) para la condición de mezcla 30-70, por ser la peor condición en cuanto a comportamiento corrosivo. La Figura 8c presenta a mayor detalle la de la zona corroída en el recubrimiento, donde se observa que ocurre corrosión de la matriz del recubrimiento y la formación de microceldas galvánicas entre las fases duras (boruros y carburos; zonas claras) los cuales

tienen un comportamiento catódico respecto a la matriz, aumentando la disolución de la misma alrededor de ellos[5, 26]. La Figura 8d presenta una vista frontal del recubrimiento corroído, donde se revela presencia de picaduras en la superficie del recubrimiento expuestas al medio corrosivo (ver Figura 8d) motivado a las lamelas que son removidas individualmente, debido al fuerte ataque corrosivo generado en las zonas de descohesión o límites entre ellas. Esto ha sido reportado por otros investigadores en aleaciones autofundentes de níquel [5]

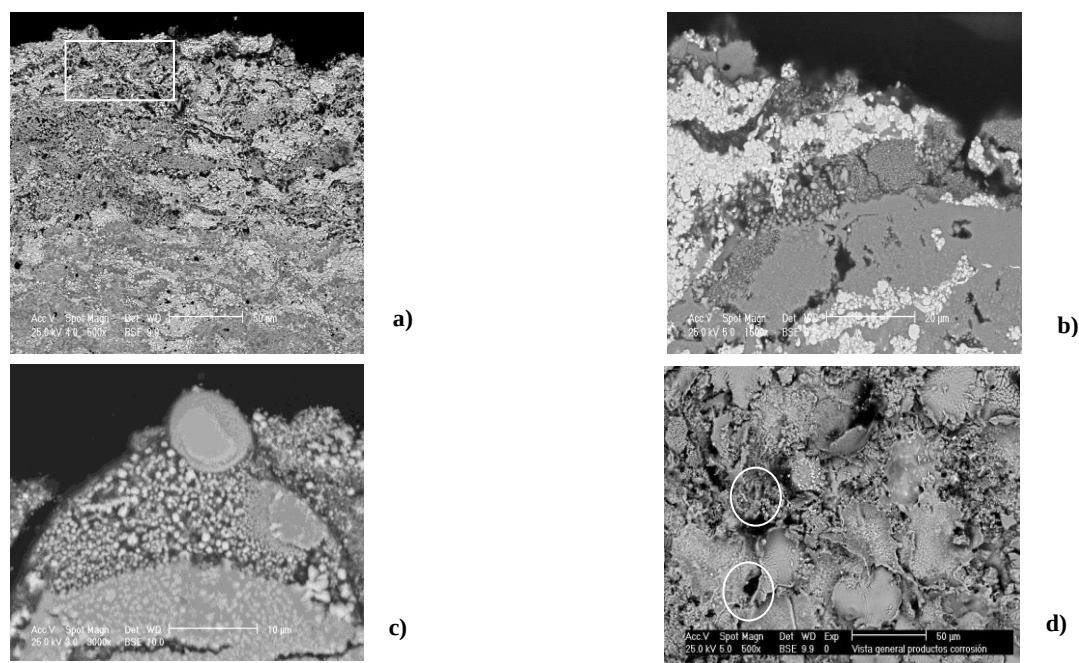


Figura 8. Imagen por MEB (ERD) de la sección transversal del recubrimiento corroído para mezcla del recubrimiento 30-70. a) Aspecto general donde se observa el avance de la corrosión. b) detalle de la zona corroída señalada en el recuadro de la Figura anterior donde se observa que la corrosión progresa a través de la fase matriz rica en níquel (zonas oscuras). c) detalle donde se observa la corrosión de la matriz metálica en las zonas adyacentes a las partículas de carburo de tungsteno por un mecanismo de corrosión microgalvánica. d) aspecto frontal de la superficie corroída donde observan picaduras

(círculo blanco)

Es importante destacar que para la condición 30-70, la cual presentó el peor comportamiento a la corrosión de las dos mezclas evaluadas, se reveló que ocurrió penetración del electrolito corrosivo a la interface recubrimiento-sustrato a través de los poros del recubrimiento y el ataque del sustrato, tal como lo revela la Figura 9, lo que se confirmó con el microanálisis por EDS con la presencia de un producto de corrosión que resultó ser de óxido de hierro. Ambos, la presencia de óxido de hierro,

detectada por EDS en la interfase recubrimiento-sustrato y los altos valores para la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} ($1,65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) para esta condición, similares a la del sustrato i_{corr} ($5,16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), confirman la presencia de poros interconectados y la existencia de microporos o zonas de descohesión entre lamelas, lo cual permitió la penetración del electrolito, causando el ataque del sustrato [5,21].

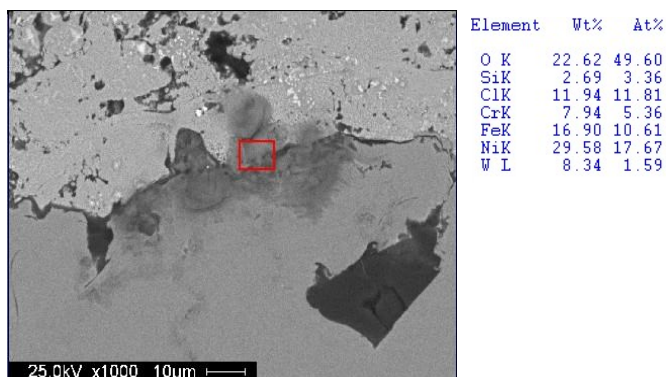


Figura 9. Imagen por MEB (EDS) de la sección transversal del recubrimiento corroído para mezcla del recubrimiento 30-70, con microanálisis por EDS, donde se observa la presencia de óxido de hierro en la interfase recubrimiento-sustrato evidencia de la penetración del electrolito corrosivo a través del recubrimiento y ataque del sustrato.

Considerando las evidencias morfológicas obtenidas por el estudio con microscopía electrónica de barrido, se puede afirmar que los recubrimientos se corroen no uniformemente. Se observan la presencia de micropicaduras, donde las fases duras se desprenden del recubrimiento debido a la corrosión de la matriz adyacente que las soporta. La presencia de discontinuidades en el recubrimiento provee caminos para que el fluido corrosivo penetre a través del espesor del recubrimiento, para causar serios problemas de corrosión y adherencia en la interfase recubrimiento-sustrato. La corrosión de los recubrimientos ocurre por una combinación de estos mecanismos.

4. CONCLUSIONES

El incremento del porcentaje de WC-12%Co en la mezcla disminuye la resistencia a la corrosión de los recubrimientos debido a la presencia en la microestructura del recubrimiento de especies más nobles que la matriz, como los carburos de tungsteno y boruros que actúan como fases catódicas respecto a la matriz del recubrimiento, favoreciendo la

formación de pilas microgalvánicas.

La mezcla de 30-70 resultó ser la menos resistente a la corrosión. Sin embargo, la microdureza aumenta con el porcentaje de WC-12%Co en la mezcla, debido a la mayor cantidad de carburos y fases duras presentes. Lo anterior implica que se debe llegar a un compromiso en relación a la mejora de las propiedades mecánicas del recubrimiento a expensas de su resistencia a la corrosión.

Las heterogeneidades microestructurales de los recubrimientos, tales como porosidad, microgrietas entre lamelas y partículas no fundidas, afectan la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato puesto que ellas actúan como vías intercomunicantes entre el ambiente corrosivo y el sustrato.

La corrosión de los recubrimientos ocurre por una combinación de mecanismos. La complejidad de la respuesta electroquímica de los recubrimientos es consecuencia de la microestructura heterogénea del mismo.

El postratamiento térmico mejoró la resistencia a la corrosión del sistema recubrimiento-sustrato para todas las condiciones evaluadas, motivado a que produjo una microestructura más homogénea y densa, disminuyendo la presencia de partículas no fundidas y las discontinuidades como poros y microgrietas del recubrimiento.

El postratamiento térmico produce una mejora en la microdureza de todas las condiciones evaluadas debido a una distribución más uniforme de las fases duras y a una densificación de la microestructura.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la empresa PLASMATEC INGENIEROS de Venezuela por la fabricación de los recubrimientos.

6. REFERENCIAS

- [1]. Vardelle A, Moreau C, Akedo J. J. et al. J Therm Spray Tech. 2016; 25: 1376-1384.
- [2]. Celik E, Ozdemir I, Avcic E, Tsunekawa Y. Surf. Coat. Technol. 2005; 193: 297-302.
- [3]. Zhang D, Harris S.J., McCartney D G. Mater. Sci. Eng. 2003; A 344: 45-56.
- [4]. Fedrizzi L, Valentinelli L, Rossi S, Segna S, Corros. Sci. 2007; 49: 2781-2799.
- [5]. Simunovic K, Saric T, Simunovic G. Tribology Transactions. 2014; 57(10): 955-979,
- [6]. Gil L, Staia M. Surface Engineering.2006; 22(4):304-313.
- [7]. Rodríguez M, Gil L, et. al. Surface Engineering. 2002; 6: 415-420.
- [8]. W.M. Zhao, Y. Wang, T. Han et al. Surf. Coat. Technol. 2004; 183:118-125.
- [9]. Rodríguez M. A, Gil L, Pérez R, Ferrara S. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2009; 29 (2): 135-150.
- [10]. Chen H, Xua C, J. Qua, I.M. Hutchings b, P.H. Shipway c, J. Liud. Wear 259 (2005) 801-806
- [11]. Grigorescu I C., Di Rauso C , Drira-Halouani R, Lavelle B, Di Giampaolo R, Lira J. .Surf.Coat. Technol. 1995; 76-77: 494-498.
- [12]. Niranatlumpong P, Koiprasert H. Surf. Coat. Technol. 2011; 206: 440-445.
- [13]. Skulev H. et al . Surface & Coatings Technology. 2005: 197: 177-184
- [14]. Kulu P. Adv. Eng. Mater. 2002; 4: 392-397.
- [15]. Kulu P, Pihl T J. Therm. Spray Technol. 2002; 1:517-522.
- [16]. Wu P, Du HM, Chen X.L Li Z K, Bai H, Jiang E Y. Wear.2004; 257: 142-147.
- [17]. Park SY, Kim MC, Park CG. Mater. Sci. Eng. 2007; 7A (449-451):894-897.
- [18]. Liu L., Xu H, Xiao J, Wei X, Zhang G. Surface & Coatings Technology. 2017; 325: 548-554.
- [19]. Bergant Z., Trdan U, Grum J. Corrosion Science. 2014; 88: 372-386.
- [20]. Serres N, Hlawka F, Costil S, Langlade C, Machi F. Journal of Thermal Spray Technology. 2011; 20(1-2):336-34.
- [21]. Gil L., Prato M A, Staia M H. Journal of Thermal Spray and Technology. 2002; 11(1):95-99.
- [22]. Simunovic K, Saric T, Simunovic G. Tribology Transactions. 2014; 57(6): 980-1000
- [23]. Kim J.H. Materials Science and Engineering.2007; A 449-451: 876-879.
- [24]. Gil L. y Rodriguez M. A, “Wear Resistance of Post Heat Treated HVOF Coatings Based on Cermet-Nickel Based Alloys Mixture”. En: Proceedings of 9th Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (2011), Medellin (Colombia): Latin American and Caribbean Consortium of Engineering Inatituciones (LACCEI Inc); Bocade raton, Florida, USA, ISBN:9822896-4-2,2011, p. WEI 1-12.
- [25]. W.M. Zhao, Y. Wang, T. Han et al. Surf. Coat. Technol. 2004; 183:118-125.
- [26]. Zeng Q, Sun J, Emori W, Jiang S L. Journal of Materials Engineering and Performance. 2016; 25:1773-1780.
- [27]. Gil, L. and Staia, M. H. Thin Solid Films.2002; 420-421: 446-454.
- [28]. Bolelli, G, Lusvarghi, L, Giovanardi, R. Surface and Coatings Technology. 2008; 202(19):4793-4809.
- [29]. Brioua S, Belmokre K, Debout V, Jacquot P, Conforto E, Touzain S, Creus J. J Solid State Electrochem. 2012; 6:633-648.
- [30]. Escobar C, Caicedo, Aperador J C, Delgado W, Prieto A. Int. J. Electrochem. Sci. 2013, 8: 7591-7607.
- [31]. Navas C y Gonzalez J. Surface & Coatings Technology. 2006; 201: 776-785.
- [32]. Navas C. Recubrimientos de NiCrBSi Resistentes a la Corrosión y al Desgaste, Tesis Ph.D. Granada (España): Universidad de Granada, 2007.
- [33]. Marzban A. Investigation of Defects In Thermal Sprayed Coatings Using Impedance Spectroscopy,

Thesis PhD, Boston (USA): Northeastern University, 2010.

- [34]. C. Liu, Q. Bi, A. Matthews, Corros. Sci. 2001; 43: 1953–1961.
- [35]. F. Mansfeld, M.W. Kendig, J. Electrochem. Soc. 1998. 135; 828–833.
- [36]. Verdian M et al., Journal of Alloys and Compounds. 2010; 507: 42–46.
- [37]. Guilemany J M , Espallargas N, Suegama PH,. Benedetti A V, Corros. Sci. 2006;48: 2998–3013.
- [38]. Verdian M, Raeissi K, Salehi M, Applied Surface Science. 2012; 261: 493-498.

KINETIC CONTROL STUDY OF GOLD LEACHING WITH CYANIDE FROM A FLOTATION CONCENTRATE IN A DRAFT-TUBE REACTOR

Claudio Suarez-Authievre^{1,2}, Ricardo Guerrero³, Luis Castro⁴, Luis Correa⁴, Hugo Romero³, Byron Lapo^{3*}

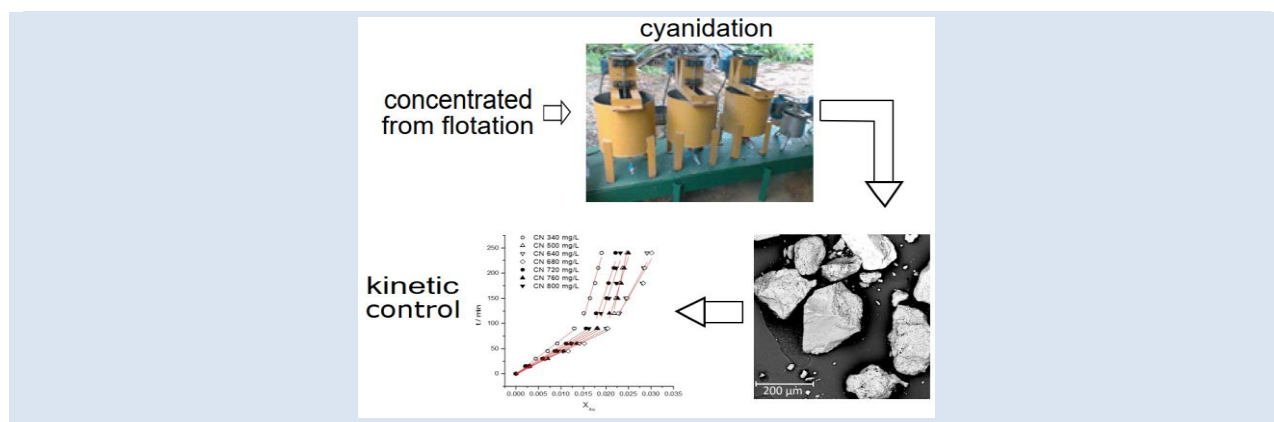
1: Authievre Chemical Research Consulting Inc. (Queen street East Toronto G8-3017, Canadá)

2: Secretaría Nacional de Ciencia y Tecnología, Senescyt-Prometeo (Whymper E7-37, Quito, Ecuador)

3: Universidad Técnica de Machala, Escuela de Ingeniería Química, Grupo BIOeng (km 5.5 vía a Pasaje, Machala, Ecuador)

4: Franromec S.A. (Planta San Gerardo, Ecuador)

* e-mail: blapo@utmachala.edu.ec



ABSTRACT

The knowledge of the kinetic control mechanisms of gold leaching in real process conditions is crucial for the correct process design and plant operation. This research evaluated the kinetic control mechanism on the gold leaching with cyanide in alkaline media from a previously floated ore. Before the leaching, a pre-treatment with sodium hypochlorite was carried out to eliminate remaining reagents from the flotation process. After the pre-treatment several leaching experiments were conducted keeping constant the pH, temperature and aeration rate, meanwhile the agitation velocity and cyanide dosage were varied. The analysis of leaching kinetic profiles indicated that the control of the reaction corresponds to the mass transfer in the ash produced by the reaction with two resistances to the leaching process. Furthermore, the analysis was complemented with scanning electron microscopy and x-ray dispersive energy (SEM-EDX) measurements confirming that the leached ore surface do not contain detectable levels of gold.

Keywords: gold, cyanide, kinetic, draft-tube reactor.

ESTUDIO DEL CONTROL CINÉTICO DE LIXIVIACIÓN CON CIANURO DE ORO A PARTIR DE UN MINERAL PRE-CONCENTRADO POR FLOTACIÓN

RESUMEN

El conocimiento de los fenómenos que gobiernan la cinética de lixiviación de oro en sistemas reales es crucial para el correcto diseño y operación de los procesos. El presente trabajo evaluó la cinética y tipo de control gobernante de las reacciones durante la lixiviación de oro con cianuro en medio alcalino en un mineral previamente concentrado por flotación. Previa a la experimentación, se realizó un pretratamiento del concentrado de flotación con hipoclorito de sodio en medio alcalino a pH 12 en un tanque agitado durante 3 horas. Luego del pretratamiento, se realizó una serie de experimentos de lixiviación con cianuro manteniendo constante el pH, la temperatura y la velocidad de aireación. Los parámetros controlados fueron la velocidad de agitación y la dosificación de cianuro. Luego de la aplicación de modelos matemáticos, los perfiles de lixiviación indicaron que el control cinético de la reacción corresponde a la transferencia de masa en ceniza producida por la reacción, con dos resistencias al proceso de lixiviación. Del mismo modo, este análisis se complementó con mediciones de microscopía electrónica de barrido con análisis dispersivo de rayos x (SEM-EDX) que confirman que la superficie expuesta en la solución no contiene niveles detectables de oro.

Palabras Claves: oro, cianuro, lixiviación, cinética

1. INTRODUCTION

The leaching of gold ores with cyanide by carbon in leach (CIL) or carbon in pulp (CIP) are the most common methods for processing gold ores. However, cyanide has demonstrated limitations with refractory ores, so that the mineral normally is subjected to high-cost pre-treatments [1–4]. Moreover, cyanide reagent presents problems related to safety, high toxicity to human health and environmental impacts on ecological receptors [5].

Despite this, cyanide is still used by most mills due to its low costs, low technology needed for processing, and its relatively simple handling of wastes generated during industrial operations. With this method, the control of the operational parameters is essential for proper process performance. The dosage of cyanide, pH control, stirring system and oxygen levels are parameters that can produce acceptable or poor recoveries. Moreover, leaching kinetics are extremely sensitive to these operating parameters [6]. A common mistake frequently found in this kind of operation is the overuse of cyanide; considering that in the process of gold leaching, the amount of dissolved oxygen depends on the atmospheric pressure. Thus, to carry out the redox attack of gold and cyanide, the

oxygen as oxidizing and reducing agents must be controlled to maintain the proper dosage of cyanide and alkalis for acceptable gold recovery performance [7].

The solid-liquid reaction has different possibilities for the control of the reaction rate. Some control possibilities can be evaluated depending on the particles sizes, which can be constant or size decreasing [8,9]. In the case of constant particle size, the reactions could be governed by external diffusion in the hydrodynamic boundary layer, diffusion through a layer of ash generated in the reaction, the chemical reaction on the active surface or a combination of the precede phenomena. Similarly, particles with decreasing size may be driven by the same controls, except for diffusion into the particle.

The knowledge of these controls is critical to set leaching kinetic models. In the literature, many models are mentioned, but there is no universal model, as each particular mineral interacts depending on their mineralogical structure, which will establish the way of controlling the kinetics [10–15]. Table 1 shows four models mainly used to the evaluation of the kind of reaction rate control.

Table 1. Model equations to control the rate of reaction between solid-fluid phases

Control type	Equation	τ
Eq.1. External diffusion with constant size	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = X_B$	(1) $\frac{\rho_B \cdot R}{3b \cdot k_p \cdot C_L}$
Eq. 2, Diffusion in ash	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	(2) $\frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{L_Sol}}$
Eq.3 Chemical Reaction	$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	(3) $\frac{\rho_B}{b \cdot k \cdot C_{L_Sol}^n}$
Eq.4. External diffusion to particles of decreasing size	$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$	(4) $\frac{\rho_B \cdot y_{fA} \cdot R_0^2}{2 \cdot b \cdot C_{L_Sol} \cdot D_e}$

The central role of process modeling design and operation in mining plants is now widely recognized and accepted [16–20]. Although most early models have been "steady state", more recently, "dynamic" models have been developed for processes with variables and/or unstable behavior over time. Indeed, there is an increasing tendency towards models of "high fidelity", which can predict the paths of key variables that affect the process performance, safety and economy [18]. The demand for more accurate models can often be attributed to the need for generating high returns in the minimum processing time, which have already been subjected to gradual improvements along several decades. In other cases, this trend is generated from strict environmental restrictions, safety and product specifications under which many mining processes commonly operate.

Under this, the modeling of leaching of gold, represents an extremely challenge from a scientific-technology point of view, since this type of process has an enormous inertia and significant number of physical-chemical phenomena, transport mass, energy, amount of momentum and at least three phases coexisting and reacting, which gives considerable complexity to the management and control. In this way, possible changes or fluctuations in the system parameters such as changes in ore grades, mineral type, type and amount of leaching reagents, impurity concentration, agglomeration of the ore, environmental effects and ionic strength could be better controlled.

On the other hand, gold production in Ecuador is one of the most important mining activities; however, it presents environmental problems associated with the use of cyanide in the production chain. Although several researchers about modeling the kinetics of gold leaching had been carried out, the knowledge of the particular conditions for a particular ore is needed. This research evaluates the kinetic control of gold leaching, towards the determination of the operational parameters and the right amount of cyanide to be used during the leaching process in a gold leaching plant from the south of Ecuador.

2. EXPERIMENTAL PART

A mineral previously concentrated by flotation, with a concentration ratio of one ton of ore concentrated

from 20 tons of ore milled was used for this research. The law of floated material, determined by fire assay was 106.48 g/ton. To perform the corresponding analysis, a sample of 500 g of the mineral was taken and processed to obtain a concentrated sample of 10 g of mineral, which was used to determine the ore grade.

The particle size distribution analysis was conducted under ASTM standards. A representative sample of 1000 g of concentrated was sieved through 50, 60, 100, 140 and 200 mesh for a period of 15 minutes in an electric sieve. After this, each sample was removed from the screens and was weighed to make the respective calculations to obtain the particle size distribution of the material.

Comparative tests of gold recovery by leaching the ore concentrate treated and untreated were conducted. This analysis allowed to know the percentage of gold recovery, using a pre-treatment which consisted of the addition of calcium hypochlorite for 2 hours, in order to remove the remaining reagents from the flotation process. The ore was subjected to agitation in batch reactors at an alkaline pH of 12 and 70% (v/v) of calcium hypochlorite. Subsequently, the pulp was drained with water for the experiments.

2.1 Cyanide leaching

The cyanidation test in a stirred tank is a standard test that seeks to determine specific consumption of reagents for a particular mineral and kinetic curves of evolution in time for gold leaching. The operational parameters are shown in Table 2.

Besides, SEM observations and EDX elemental composition of samples were performed in mineral samples before and after leaching experiments with SEM Phenom ProX microscope. Prior to the observations, the samples were dried in a stove at 38°C for 24 hours, then the samples were fixed in holders with conductive tape and sputter with carbon. The SEM conditions were 15kV and 10-5 torr in a sample holder provided with charge reductor.

Table 2. Operational parameters

Parameter	Value
Solids percent	15%
NaCN concentration	300-800 mg/L
Reaction time	4 hours
Effective reactor capacity	27.1 L
Reactor capacity	34.61 L
Reactor design	Draft type " suction tube "
Fluid movement	mechanical stirring by paddle type impeller
Stirring speed	490, 560 and 700 rpm.
Operating temperature	Ambient temperature
Oxygen injection rate	Auto sucked in " suction tube " by mechanical agitation
pH	10.5

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Gold and silver concentration.

To determine the law of Au and Ag, analyses by fire assay were performed, whose values were 106.4 and 58.84 g/ton for Au and Ag respectively. Regarding sieve analysis of floated ore, the particle size distribution was expressed as percentage retained versus cumulative particle diameter in micron fraction. The experimental data was adjusted by the application of Weibull equation, which describes the size distribution of solids in comminution processes, as shown in equation 5.

$$f(x, P_{80}, m) = \left(1 - \exp \left(\ln(0.2) \cdot \left[\frac{x}{P_{80}} \right]^m \right) \right) \cdot 100 \quad (5)$$

Where $f(x, m, P_{80})$ corresponds to a particle size distribution spread, the 80th percentile of the distribution of particle size and particle size distribution is the percentage. With the equation 5 and its model parameters, it is possible to estimate the $\overline{d_{50}}$, solving numerically the equation to a value

equal to 50%. In this case, the calculated value for the average size is equal to 86.1 microns.

3.2 SEM-EDX analysis.

Figure 1 shows the mineral image and its elemental analysis. Table 2 summarizes the elemental concentration found after this characterization.

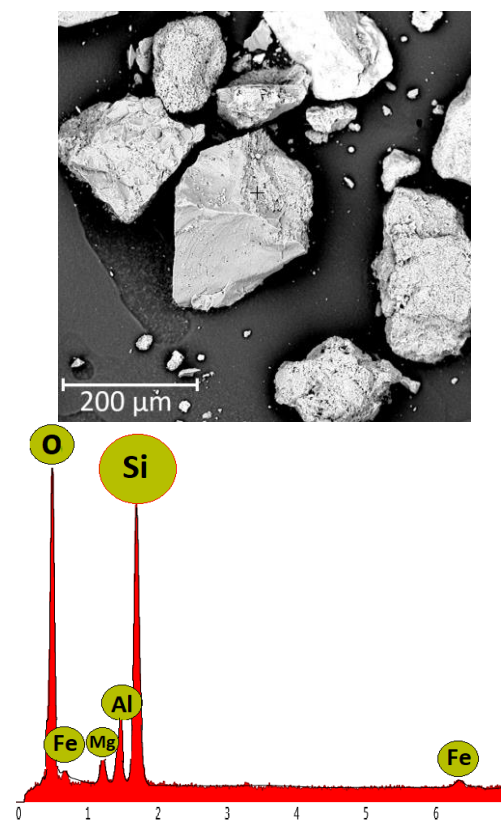


Figure 1. SEM-EDX analysis of the grain floated mineral.

Four measurements on the same sample were performed; it was observed that the surface exposed to chemical attack presented elements such as Si, O, Sb, Fe, C, Al, Mg and K.

The results draw the attention since there is not Au, Ag or S on the mineral surface. This indicates that both Au and Ag are within the mineral particle and reagents responsible for the leaching reaction must penetrate a siliceous structure in order to get places where the chemical reactions occur. Therefore, it is quite plausible to assume that the limiting step of the reaction rate must be controlled by a mechanism of penetration of reagents to the centers where are

located the Au and Ag.

Table 2. Grain composition

Element Name	Weight Concentration
Silicon	26.3
Oxygen	60.2
Aluminium	5.9
Magnesium	3.4
Iron	4.2

3.3 Kinetic control analysis of floated ore with sodium cyanide in alkaline medium

To carry out the leaching tests, it was first necessary to perform a pre-treatment in the floated mineral, in order to remove chemical species that allow concentrating the ore.

3.3.1 Pre-treatment of floated ore.

To perform the oxidative pre-treatment on the surface of the concentrate, we proceeded to contact an amount of solid sample with an oxidizing solution of 70% calcium hypochlorite, in order to adjust at alkaline pH of 12. The pre-treatment took a total time of three hours. Similarly, exploratory leaching tests were performed without pretreatment for comparison of the two possible operating scenarios, as shown in Figure 2.

Figure 2 shows the gold concentration after the leaching of both ores, with treatment and without treatment. The untreated leaching process produces a low gold recovery because the floated mineral is covered with reagents, which block or passivate the gold surface, avoiding redox process needed to leaching of Au from the metal surface. Therefore, the use of calcium hypochlorite 70% for removal or disposal of the products used in the flotation process is relevant.

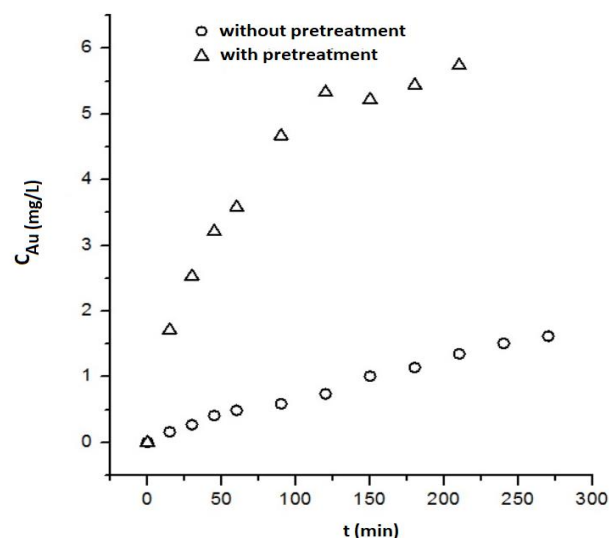


Figure 2. Effect of pre-treatment in the leaching dynamics of a concentrated ore.

3.1.2 Effect of the cyanide concentration on reaction rate.

The effect of the sodium cyanide concentration in the leaching reaction velocity of the floated concentrate pre-treated is shown in Figure 3. The y axis represents the gold conversion fraction and the x axis the time in where the reaction was produced.

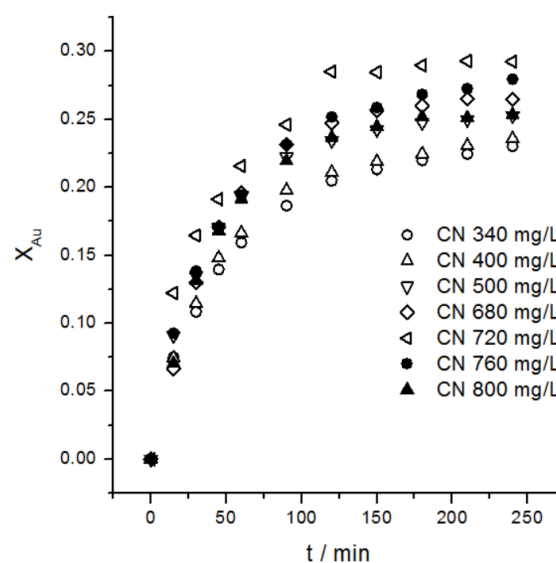


Figure 3. Conversion of Au at different dosages of sodium cyanide (stirring speed: 700 RPM)

To evaluate the kind of kinetic control in the leaching process in a systematic way, it was varied the dose of cyanide, keeping constant all of the other operational parameters. The experiments were conducted at 700 rpm of rotation speed, the results are shown in Figure 3. In this experiment, the cyanide concentration remained around the initial concentrations in each case. In this figure, it is clear that there is a dependence on the concentration of sodium cyanide. Likewise, we can verify that at

high concentrations of cyanide there is a decreasing in the leaching rate. To verify what kind of speed control system governs the dissolution process, the classic kinetic models regarding the conversion of solids in aqueous media were used. Figure 4 represents the graphical modelization of kinetic control when the cyanide concentration is varied. The models applied were previously presented in the equations 1-4 in Table 1.

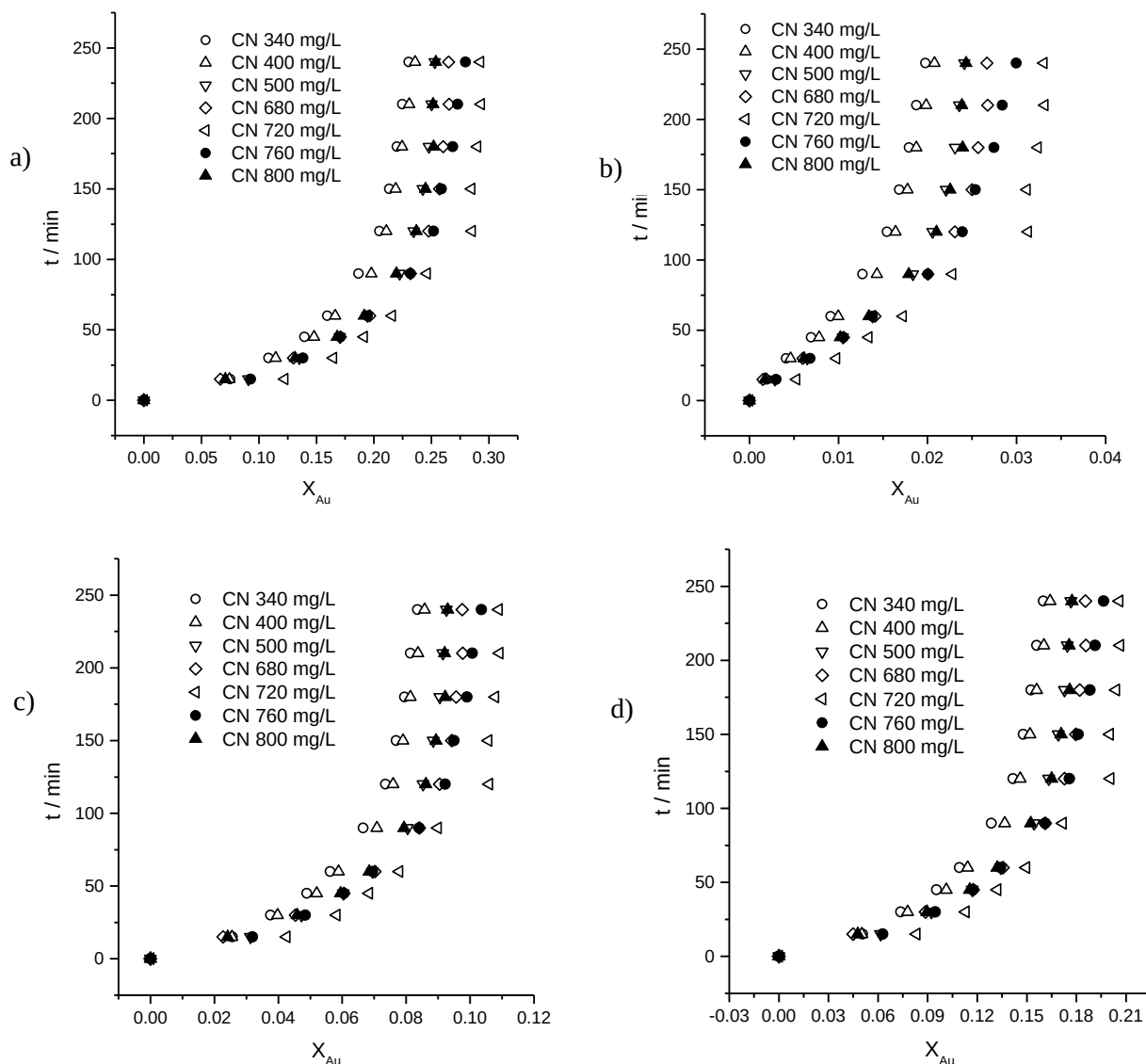


Figure 4. Representation of complex controls kinetic adjusted to different control models at 700 RPM: a) eq. 1, b) eq. 2, c) eq. 3, d) eq. 4. (according to Table 1)

The analysis of Figure 4 highlights the possibility that the concentrate can be treated with sodium cyanide as a complex agent of Au, and oxygen as an oxidizing agent, for the leaching process, whose speed reaction is governed by mass transfer within the particle, which was verified graphically. Similarly, it was verified that at one point, the dissolution process shows a change in its resistance, associated with a change in the slope at the model representation of diffusion through the ash layer. This can be explained because as more of the reaction is generated more refractory ash in the depths of the etched particle is generated, making it more difficult to penetrate the reagents which produce the complex and oxidation of Au.

Figure 5 shows the linearization of the model diffusion rate for ash.

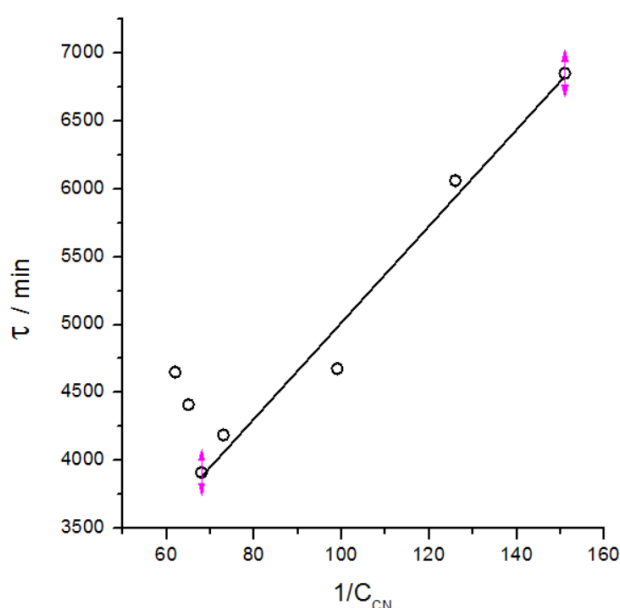


Figure 5. Control characteristics of kinetic parameter of diffusion rate for ash at 700 RPM

From Figure 5, it is possible to calculate the slope of the graph which represents the diffusion in ashes. Thus, the representation of τ as an inverse function of the concentration of the bleaching agent is shown in Figure 6. One characteristic of this figure is the linearity of τ respect to the inverse of the concentration, as expressed explicitly the equation

derived from τ in Table 1, for kinetic diffusion control ashes. However, between the inverse values of the concentration of sodium cyanide around 60 mg/L and 70 mg/L, a disruption occurs in the values of τ , probably attributed to the formation of gold oxides on the active surface, due to the local effect of pH caused by the high concentration of cyanide ions in the vicinity of the gold surface. Therefore, despite the increase in the concentration of sodium cyanide for producing more gold recovery, it must be restricted to use the optimal dosages, since the excessive use of cyanide caused loss of efficiency in the dissolution process, with wasteful spending of cyanide and low gold recovery.

3.1.3 Effect of stirring speed on the reaction rate.

The effect of mechanical agitation in leaching reactors was studied, in order to observe if there is any dependency on this factor in the reaction rate. According to the analysis discussed in the previous section, it was verified that the kinetic control occurs by diffusion in ash, which is no dependent on the agitation. However, external diffusion theory explains that there is a strong dependence between the speed and the controlled reaction mechanism. Figure 6 shows the effect of the rotational speed on the kinetic control.

In Figure 6, the kinetic analysis of the reaction controlled by diffusion through the ash layer is shown. The analysis of slopes at different regimes of agitation shows the coupled controls of reaction rate by external diffusion.

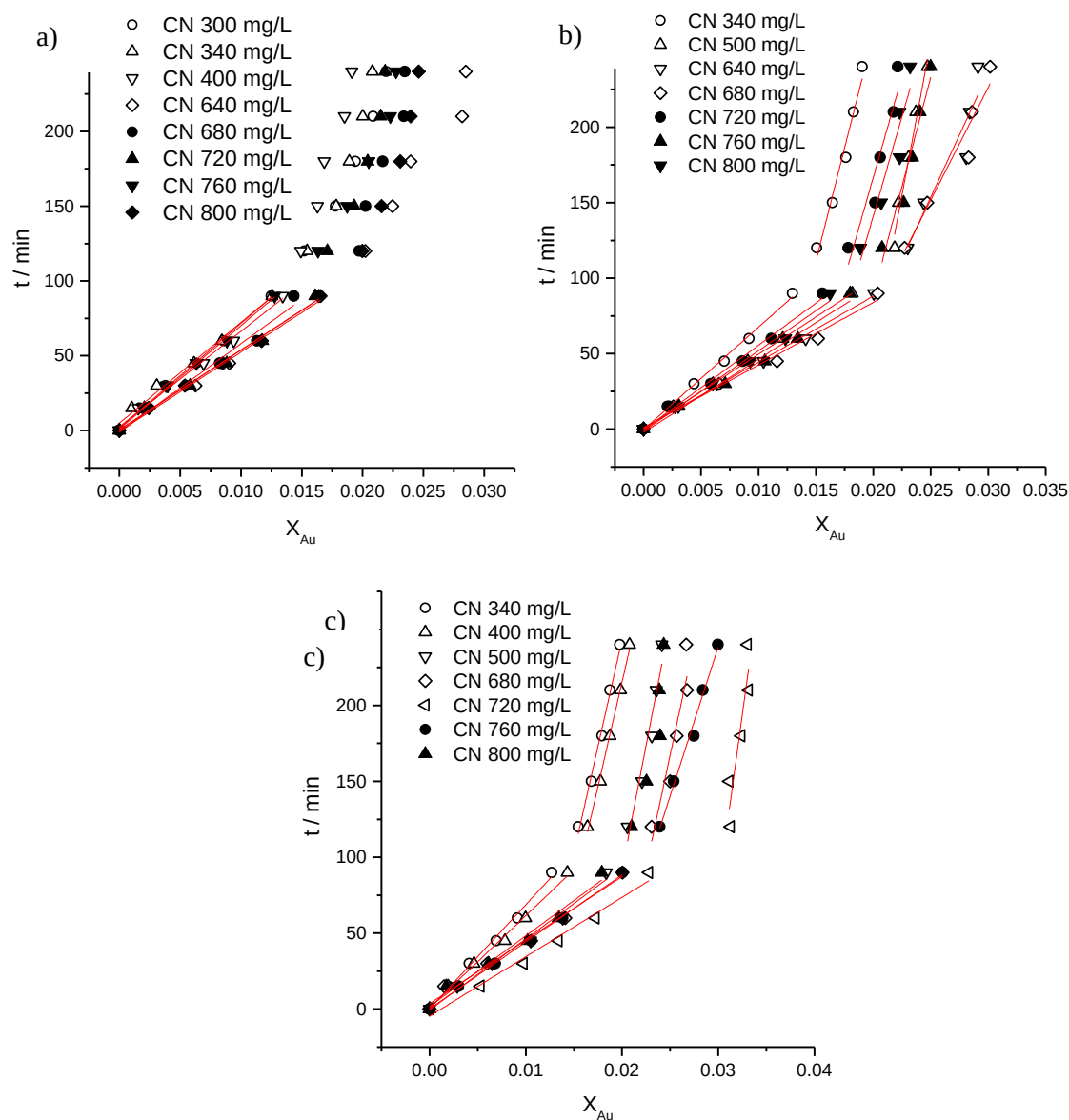


Figure 6. Representation of control kinetic conversion from Au to Au-CN complex for different dosages of sodium cyanide at a stirring rate of: a) 490 RPM, b) 560 RPM, c) 700 RPM

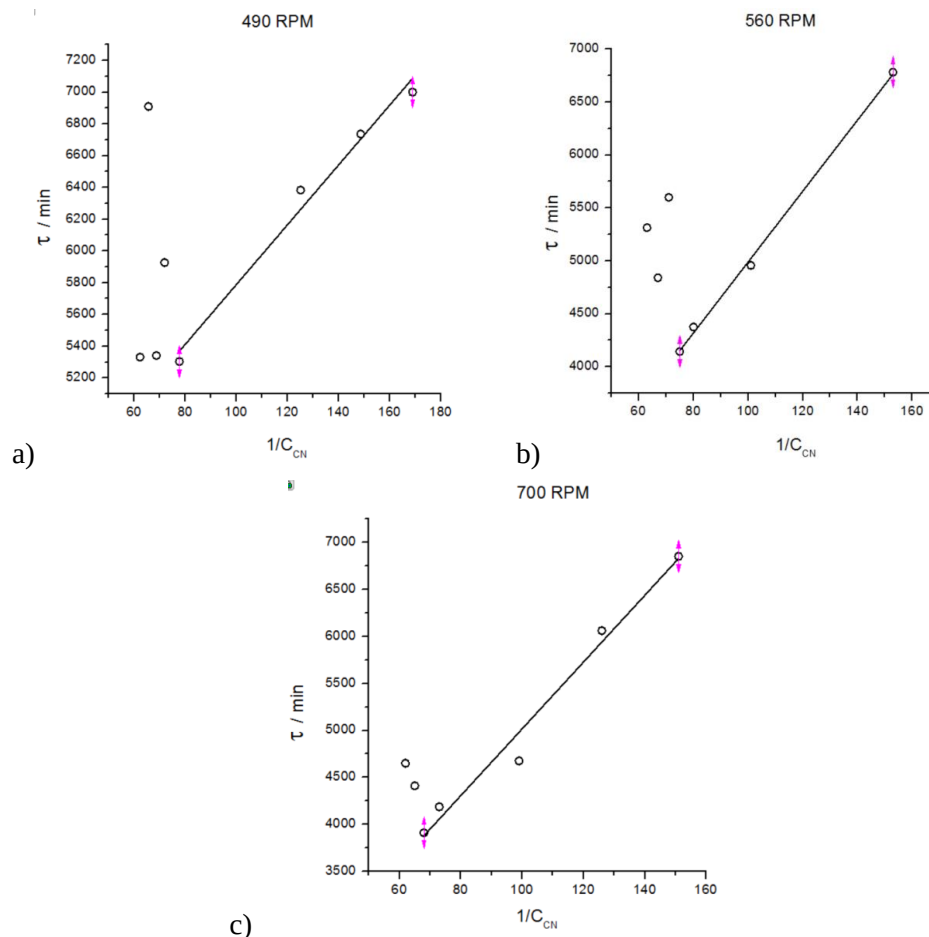


Figure 7. Representation of characteristic kinetic parameter τ of control of velocity speed to diffusion of ash at different agitation speeds: a) 490 RPM, b) 560 RPM, c) 700 RPM

Figure 7 shows the representation of τ respect inverse of the concentration of sodium cyanide for three different regimes stirring. In this figure, it is possible to note that there is independence from the variation of τ with agitation, although at the lower test speed there is a slight effect, probably because at lower speeds the mineral tends to settle in the bed reactor causing an imperfect mixing. However, in general terms, it is noted that the stirring speed in the operating limits tested not showing relevant effects on the overall performance of the leaching reaction. On the other hand, the velocity rate is not constant as it depends on the agitation, particle ratio and the concentration of the reagents. Furthermore, SEM-EDX analysis confirms that the controlling step of the reaction rate occurs by diffusion through ash.

4. CONCLUSIONS

The kinetic control of the cyanide leaching over a

pre-floated mineral was studied. The experimental conversion of Au was about 30% of soluble Au. The process required an oxidative pretreatment with calcium hypochlorite at alkaline pH in a stirred tank for at least 3 hours to remove the remaining flotation reagents. Indeed, preliminary tests showed that the untreated mineral leached substantially less than the mineral pre-treated, indicating the passivation effect of these agents on the active surface of the mineral. Moreover, the kinetic control on the rate of leaching was verified by the application of solid-liquid models. The kinetic control mechanism corresponds to control the mass transfer of leaching through a layer of ash generated during the reaction. Similarly, it was verified that no other controls influence the leaching rate. This evidence is supported by SEM-EDX analysis, which showed the absence of Au and Ag in the surface of the particles arranged to be attacked by the leaching reagents, indicating that these reagents must necessarily cross the mineral

structure in which the metal is immersed. Further kinetic experiments showed a change in the resistance to mass transfer around 100 minutes after the start of the reaction. After this time, kinetic control is verified by mass transfer, with greater resistance, since it is more refractory to oxidative attack on the mineral core of mineral species. From the chemical point of view, it was found that there is an operating limit on the use of cyanide corresponding to approximately 650 mg/L of sodium cyanide. Values above this dosage indicated that the leaching rate and recovery decrease dramatically.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We thank SENESCYT for allowing the development of this research. Similarly, technical, scientific and financial cooperation of the mining company FRANROMEC SA is appreciated.

6. REFERENCES

- [1]. Filippou, D.; Demopoulos, G. P. Arsenic Immobilization by Controlled Scorodite Precipitation. *JOM* 1997, 49 (12), 52–55.
- [2]. Thomas, K. G.; Cole, A. P. Roasting Developments – Especially Oxygenated Roasting. In *Developments in Mineral Processing*; Elsevier, 2005; Vol. 15, pp 403–432.
- [3]. Thomas, K. G. Pressure Oxidation Overview. In *Developments in Mineral Processing*; Elsevier, 2005; Vol. 15, pp 346–369.
- [4]. Fraser, K. S.; Walton, R. H.; Wells, J. A. Processing of Refractory Gold Ores. *Miner. Eng.* 1991, 4 (7–11), 1029–1041.
- [5]. Hylander, L. D.; Plath, D.; Miranda, C. R.; Lücke, S.; Öhlander, J.; Rivera, A. T. F. Comparison of Different Gold Recovery Methods with Regard to Pollution Control and Efficiency. *CLEAN – Soil, Air, Water* 2007, 35 (1), 52–61.
- [6]. Srithammavut, W.; Luukkanen, S.; Laari, A.; Kankaanpää, T.; Turunen, I. Kinetic Modelling of Gold Leaching and Cyanide Consumption in Intensive Cyanidation of Refractory Gold Concentrate. *J. Univ. Chem. Technol. Metall.* 2011, 46 (2), 181–190.
- [7]. Stegowski, Z.; Dagadu, C.; Furman, L.; Akaho, E. H. K.; Danso, K. A.; Mumuni, I. I.; Adu, P. S.; Amoah, C. Determination of Flow Patterns in Industrial Gold Leaching Tank by Radiotracer Residence Time Distribution Measurement. *Nukleonika* 2010, 55 (3), 339–344.
- [8]. Levenspiel, O. *Ingeniería de Las Reacciones Químicas*; Editorial Reverte, 1987.
- [9]. Mudder, T.; Botz, M. M.; Smith, A. *Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*. In *Mining Journal Books Ltd. London.*; 1991; p 373.
- [10]. Ling, P.; Papangelakis, V. G.; Argyropoulos, S. A.; Kondos, P. D. An Improved Rate Equation for Cyanidation of a Gold Ore. *Can. Metall. Q.* 1996, 35 (3), 225–234.
- [11]. Crundwell, F. K.; Godorr, S. A. A Mathematical Model of the Leaching of Gold in Cyanide Solutions. *Hydrometallurgy* 1997, 44 (1–2), 147–162.
- [12]. Wadsworth, M. E.; Zhu, X.; Thompson, J. S.; Pereira, C. J. Gold Dissolution and Activation in Cyanide Solution: Kinetics and Mechanism. *Hydrometallurgy* 2000, 57 (1), 1–11.
- [13]. de Andrade Lima, L. R. P.; Hodouin, D. Optimization of Reactor Volumes for Gold Cyanidation. *Miner. Eng.* 2005, 18 (7), 671–679.
- [14]. Bouffard, S. C.; Dixon, D. G. Evaluation of Kinetic and Diffusion Phenomena in Cyanide Leaching of Crushed and Run-of-Mine Gold Ores. *Hydrometallurgy* 2007, 86 (1–2), 63–71.
- [15]. Kasaini, H.; Kasongo, K.; Naude, N.; Katabua, J. Enhanced Leachability of Gold and Silver in Cyanide Media: Effect of Alkaline Pre-Treatment of Jarosite Minerals. *Miner. Eng.* 2008, 21 (15), 1075–1082.
- [16]. Crundwell, F. K. Progress in the Mathematical Modelling of Leaching Reactors. *Hydrometallurgy* 1995, 39 (1–3), 321–335.
- [17]. Rees, K. L.; Van Deventer, J. S. J. Gold Process Modelling. I. Batch Modelling of the Processes of Leaching, Preg-Robbing and Adsorption onto Activated Carbon. *Miner. Eng.* 2001, 14 (7), 753–773.
- [18]. Poulin, R.; Lawrence, R. W. Economic and Environmental Niches of Biohydrometallurgy. *Miner. Eng.* 1996, 9 (8), 799–810.
- [19]. Cross, M.; Bennett, C. R.; Croft, T. N.; McBride, D.; Gebhardt, J. E. Computational Modeling of Reactive Multi-Phase Flows in Porous Media: Applications to Metals Extraction and Environmental Recovery Processes. *Miner. Eng.* 2006, 19 (10), 1098–1108.
- [20]. de Andrade Lima, L. R. P.; Hodouin, D. A Lumped Kinetic Model for Gold Ore Cyanidation. *Hydrometallurgy* 2005, 79 (3–4), 121–137.

CEMENTOS ÓSEOS ACRÍLICOS PREPARADOS CON UN CO-MONÓMERO ALCALINO E HIDROXIAPATITA: ESTUDIOS *IN VITRO* E *IN VIVO*

Karen Lozano^{1*}, José Mina¹, Carlos Valencia², Mayra Valencia¹, Carlos Ospina³

1: Grupo Materiales Compuestos, Escuela de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Cali (Colombia). 2: Grupo Biomateriales Dentales, Escuela de Odontología, Facultad de Salud, Universidad del Valle, Cali (Colombia). 3: Universidad del Valle, Cali (Colombia)

* e-mail: karen.lozano.nieva@correounivalle.edu.co



RESUMEN

A partir del análisis estadístico de los resultados de las pruebas mecánicas y de curado de formulaciones de cementos óseos adicionadas con Hidroxiapatita en porcentajes entre 0 – 20 p/p y Metacrilato de dimetil amino etilo (DMAEM) en porcentajes entre 0 – 10 p/p, reportadas en estudios previos [1], se seleccionaron cuatro formulaciones de cementos óseos con el fin de evaluar la formación de capas apatíticas sobre la superficie del material después de su inmersión en un fluido biológico simulado (FBS) durante 15 y 30 días. De igual manera, se estudió la reacción tisular mediante pruebas histológicas en tibias de conejos implantadas con los cementos. De acuerdo con el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva (SEM – EDS), la presencia de la hidroxiapatita y el co-monómero favoreció la fijación de una capa similar a la apatita biológica en la superficie del material después de su inmersión durante 15 y 30 días en el FBS; mientras que, las formulaciones de cementos óseos sin modificar no evidenciaron la adhesión de la capa de apatita después del mismo tiempo de inmersión en el FBS. Por otra parte, las pruebas histológicas mostraron de manera cualitativa y cuantitativa que no se generó reacción inflamatoria en el tejido al estar en contacto con el cemento óseo con o sin modificación.

Palabras Claves: Cemento óseo, regeneración ósea, co-monómeros alcalinos, Hidroxiapatita, prueba *in vitro* e *in vivo*.

ACRYLIC BONE CEMENTS PREPARED WITH AN ALKALINE CO-MONOMER AND HYDROXYAPATITE: STUDIES *IN VITRO* AND *IN VIVO*

ABSTRACT

Based on the statistical analysis results of the mechanical and curing tests of bone cements formulations added with Hydroxyapatite in percentages between 0 – 20 w/w and Dimethyl amino ethyl methacrylate (DMAEM) in percentages between 0 - 10 w/w reported in previous studies [1], four bone cements formulations were selected to evaluate the fixation of an apatite layer on its surface after immersion in a simulated biological fluid (FBS) for 15 and 30 days, and the tissue reaction through histological tests in rabbits tibias implanted with the material. According to the analysis by Scanning Electron Microscopy and Dispersive Energy Spectroscopy (SEM - EDS), the presence of hydroxyapatite and the co-monomer favored the fixation of a layer similar to biological apatite on the surface of the material after immersion for 15 and 30 days in the FBS; whereas, the formulations of unmodified bone cements showed no adhesion of the apatite layer after the same time of the immersion in the FBS. In general, the histological tests showed qualitatively and quantitatively that there was no inflammation reaction in the tissue when in contact with the modified or unmodified bone cement.

Keywords: Bone cement, bone regeneration, alkaline co-monomers, Hydroxyapatite, *in vitro* and *in vivo* tests.

1. INTRODUCCIÓN

El cemento óseo acrílico es un compuesto no bioactivo y altamente hidrofóbico debido a la naturaleza del monómero (metil metacrilato). Lo anterior genera que al ser implantado, este sea encapsulado mediante la formación de un tejido fibroso como respuesta de las células encargadas de la regeneración ósea [2, 3]. Los cementos óseos acrílicos también presentan reacciones de polimerización altamente exotérmicas, monómero residual, contracción después del curado, propiedades mecánicas inadecuadas, y aflojamiento a largo plazo de la prótesis como consecuencia de la falta de fijación secundaria entre el cemento y el hueso [4, 5].

Con el fin de contrarrestar estas desventajas y promover la bioactividad, nuevas formulaciones de cementos óseos acrílicos con componentes que difieren ligera o notablemente de las formulaciones comerciales, han sido desarrolladas. Tal como la incorporación de partículas biocerámicas en la matriz de PMMA, que han mostrado un rendimiento óptimo en cuanto a propiedades mecánicas y tribológicas, con la capacidad de iniciar reparación de tejido óseo, al igual que los nanomateriales de carbono, bisfosfonatos y algunas proteínas; también, se ha indicado que la incorporación de algunos co-monómeros, activadores de baja toxicidad y/o polímeros biodegradables ayudan a disminuir la temperatura máxima de polimerización, además de generar superficies con zonas hidrófilas que permiten el reemplazo de hueso nuevo [6]-[12]. No obstante, estos materiales deberán proporcionar inicialmente la resistencia mecánica necesaria a la zona reconstruida y permitir o inducir la regeneración ósea, permitiendo de esta manera el proceso usual de remodelación para optimizar las propiedades mecánicas del hueso neoformado, convirtiéndolo en una estructura de soporte mecánicamente competente [13].

De acuerdo a lo anterior, en la presente investigación se estudió una alternativa que permite aumentar la bioactividad y mejorar la biocompatibilidad del cemento, promoviendo el crecimiento de tejido óseo sobre la superficie del material con la incorporación de Hidroxiapatita (HA), puesto que se ha logrado evidenciar en distintos modelos animales la formación de un enlace directo entre el implante y el tejido óseo, confirmándose el carácter bioactivo de estas

cerámicas [14]-[17]. Adicionalmente, se logró modificar la naturaleza de la carga superficial del cemento con la incorporación de un co-monómero con grupos amino (DMAEM), puesto que las células generadoras de hueso (osteoblastos) se depositan y proliferan mejor en superficies parcialmente hidrofílicas cargadas positivamente, como las generadas por la protonación de los grupos amino del co-monómero [18]-[20].

Hasta el momento es escasa la bibliografía asociada al estudio del comportamiento in vivo e in vitro de cementos óseos modificados con un fosfato de calcio y un co-monómero alcalino [21], enfocándose los estudios principalmente en la evaluación fisicoquímica, térmica y mecánica del material. En este sentido, se espera que los resultados obtenidos asociados al efecto mixto de la Hidroxiapatita y el DMAEM contribuyan a un mejor entendimiento del comportamiento biológico de la interface Hueso-Cemento, y que algunas de las formulaciones de cementos desarrolladas sean susceptibles de ser utilizadas en implantes de regeneración ósea tanto en ortopedia como en odontología.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

La fase sólida de los cementos estuvo compuesta por perlas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) con tamaño de partícula promedio de 63,6 μm adquiridas en Veracril® (New Stetic), peróxido de benzoilo (BPO) con 25 % de humedad y 97 % de pureza, marca Alfa Aesar® como iniciador de la reacción de polimerización por radicales libres del monómero, sulfato de bario (BaSO_4) marca Alfa Aesar® para facilitar el seguimiento radiográfico de los cementos durante y después de la implantación, e Hidroxiapatita comercial grado reactivo de referencia sigma-aldrich® que presentó un diámetro medio de partícula de 25,82 μm y una distribución de tamaño entre 14,77 μm y 44,32 μm . La fase líquida se preparó con metil metacrilato (MMA) y metacrilato del 2(dimetilamino etilo) (DMAEM) adquiridos en Merck®, además contiene una amina aromática, N. N – dimetil- p-toluidina (DMPT) que actúa como activador para que la iniciación de la reacción de polimerización se dé a temperaturas y tiempos acordes a los requerimientos clínicos. Tanto los componentes de la fase sólida, como los de la fase líquida se usaron tal como se recibieron del

proveedor, sin ninguna purificación previa.

2.2 Diseño experimental

Basado en el análisis estadístico arrojado por el software Minitab 16® para los resultados de la caracterización mecánica, térmica y de curado de los cementos óseos acrílicos modificados con HA y DMAEM reportados por Lozano et al. [1] y con el fin de evaluar la influencia de la HA y del DMAEM en los cementos óseos bajo condiciones *in vitro* e *in vivo*, se definió estudiar las formulaciones que se presentan en la Tabla 1. Para fines comparativos se utiliza como referencia una muestra patrón que corresponde al cemento sin carga y sin comonomero.

Tabla 1. Formulaciones seleccionadas para la preparación de cementos óseos modificados con HA y/o DMAEM.

Formulación	Composición (% p/p)						
	Fase líquida			Fase sólida			
	DMAEM	MMA	DMPT	BaSO ₄	PMMA	BPO	HA
Patrón	0	97,5	2,5	10	88	2	0
1	5	92,5	2,5	8,9	78,6	2	10,5
2	0	97,5	2,5	8,9	78,6	2	10,5
3	5	92,5	2,5	10	88	2	0

2.3 Preparación de los cementos óseos

De acuerdo con las proporciones de cada uno de los componentes, establecidas en la Tabla 1, se prepararon los cementos óseos acrílicos. Primero se dosificaron los componentes líquidos (MMA + comonomero + DMPT) y sólidos (PMMA + BPO + BaSO₄ + carga) en recipientes separados, y luego se mezclaron manualmente ambas fases a temperatura ambiente, manteniendo siempre una relación sólido/líquido de 2. Una vez el líquido entra en contacto con el sólido se inicia la reacción de polimerización por radicales libres del MMA que conlleva al endurecimiento del cemento.

2.3.1 Curado de los cementos óseos

Al entrar en contacto el peróxido presente en la fase sólida y la amina presente en la fase líquida tiene lugar la reacción redox que da lugar a la generación de los radicales libres. (Figura 1(a)). Los primeros radicales libres generados son consumidos por los inhibidores, y una vez consumidos los inhibidores, estos se unen a los monómeros insaturados, formando centros activos (figura 1b). Esta unión del monómero con el radical libre da lugar a una especie reactiva que es capaz de unirse a otro monómero dando lugar a la cadena polimérica creciente (figura 1c). La reacción de terminación ocurre cuando se dejan de producir radicales libres y, en el caso del PMMA se da principalmente por la unión entre cadenas activas [22].

2.4 Prueba In Vitro

Para estudiar la interacción del cemento óseo con el medio fisiológico, se sumergieron 6 probetas de cada una de las cuatro formulaciones estudiadas, en un Fluido Biológico Simulado (FBS) y se extrajeron 3 muestras en cada período de ensayo (15 y 30 días). Las probetas consistieron en cilindros de 6 mm de diámetro y 12 mm de altura, a los cuales se les calculó el área superficial para determinar el volumen del FBS a emplear, mediante el modelo presentado en la Ecuación 1. El FBS fue preparado según la formulación planteada por Miyazaki et al. [23] y posee una composición iónica similar a la del plasma sanguíneo humano. Este se preparó disolviendo en agua Tipo I (libre de contaminantes disueltos o iónicos coloidales y orgánicos) [24] cada uno de los reactivos especificados en la formulación, manteniendo agitación constante y teniendo en cuenta que cada reactivo fue añadido después de la completa disolución del anterior. Una vez calculado el volumen adecuado de la solución del FBS, éste se colocó en un recipiente de plástico y el espécimen se sumergió completamente en la solución a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Transcurridos 15 y 30 días, respectivamente, se retiraron las probetas de la solución, se lavaron con agua destilada y se secaron moderadamente con aire caliente.

$$V_s = S_a/10 \quad (1)$$

Donde V_s es el volumen de FBS (ml) y S_a es la superficie aparente de la muestra (mm^2).

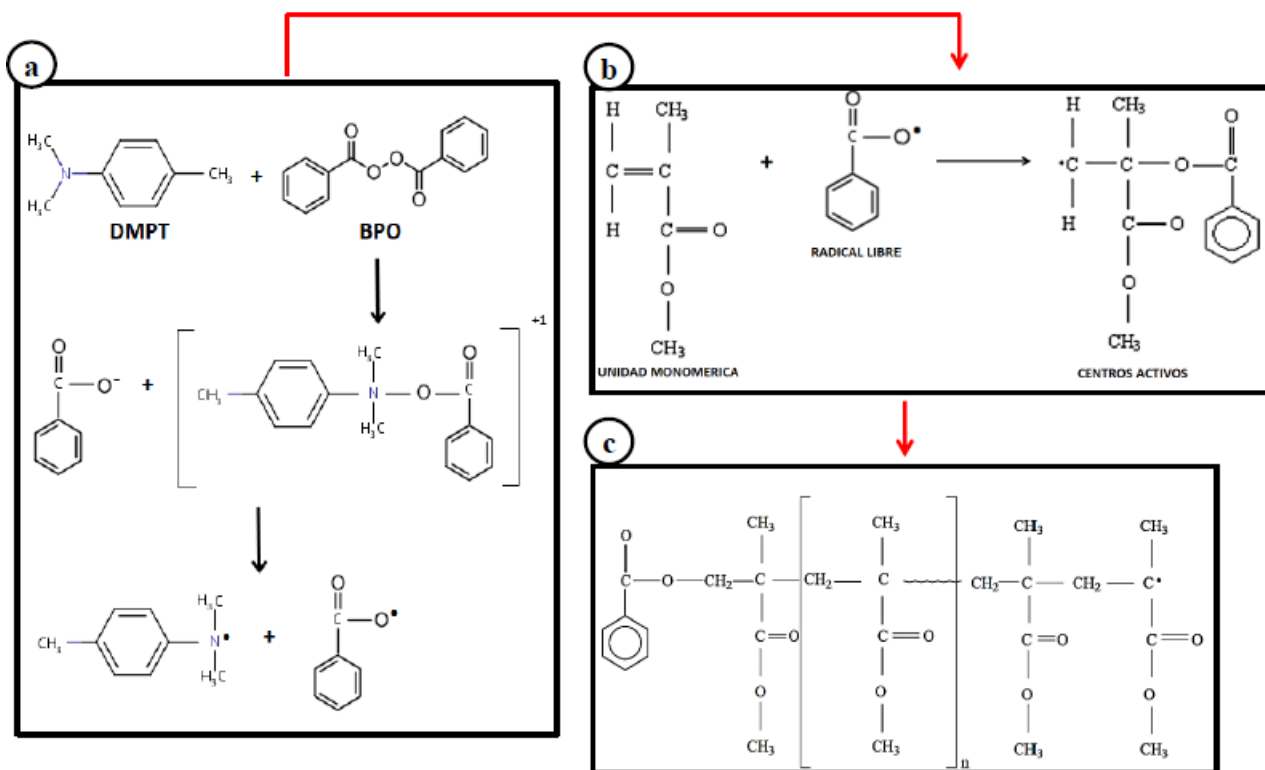


Figura 1. Polimerización vía radicales libres del PMMA de los cementos óseos: (a) Formación radicales libres, (b) Reacción de iniciación, (c) Reacción de propagación.

Se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL SEM modelo JSM – 6490LV con imágenes de electrones secundarios para observar la formación del crecimiento de capas apatíticas en la superficie, posterior a la inmersión en el fluido biológico simulado. El equipo SEM se acopló a un sistema de micro-análisis químico por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para el análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición química de las muestras. Las muestras fueron montadas en porta muestras de aluminio y pegadas con cinta de carbono, posteriormente se recubrieron con una película de oro, por un tiempo de aproximadamente dos minutos, mediante la técnica de espolvoreado catódico.

2.5 Prueba *In Vivo*: Estudio de reacción tisular por medio de pruebas histológicas en tibias de conejos.

La prueba de reacción tisular fue de tipo

experimental. Como biomodelos se utilizaron conejos, machos, de raza *New Zealand*, de 3 meses de edad y un peso entre 2600 – 3800 gramos. El criterio para determinar el número de sujetos se basó en la norma ISO 10993-6, el cual arrojó un total de 20 conejos (5 por cada formulación) [25].

Previamente el componente líquido se filtró por membranas en una cabina de flujo laminar y el componente sólido se sometió a proceso de esterilización con óxido de etileno; luego se mezclaron ambas fases y posteriormente el cemento óseo fue implantado en tibias de conejo en un defecto de 2,5 mm de diámetro. Después de 28 días de implantado el material, se realizaron eutanasias y se enviaron los especímenes a patología con instrucción de realizar tres cortes longitudinales (crestal, medio y medular) y reportar el tipo y contenido de células encontradas.

Los protocolos asociados con la adecuación del bioterio, selección de los animales, así como el manejo y ética de la investigación, fueron aprobados

por el Comité de Ética Animal de la Facultad de Salud de la Universidad del Valle mediante el Acta No. 001 de 2010.

Siguiendo la norma ISO 10993-6:2016 [25], se determinó el número de animales (cinco para cada formulación). Se evaluaron las condiciones de salud de los animales, mediante toma de registros de temperatura corporal, peso, consumo de alimentos; y se realizaron observaciones acerca del comportamiento del animal, tales como: acicalamiento, mantenimiento del hábitat, transporte de materiales, posiciones en reposo y alerta. Al llegar al bioterio todos los animales fueron vacunados con 0,2 miligramos de Ivermectina al 1%, subcutáneo.

Esta prueba se realizó en varias fases:

2.4.1. Primera fase (etapa quirúrgica).

Se preparó un defecto óseo circular de 2,5 mm en la tibia derecha de cada biomodelo, utilizando fresas de titanio para hueso de diámetro secuencial iniciando con la de 1,8 mm.

Para el procedimiento quirúrgico se siguió el protocolo utilizado en la Fundación CIEO (Centro de Investigación en Estudios Odontológicos). Así como los instructivos establecidos para la fase quirúrgica de enjertación de hueso y/o substitutos óseos, de la siguiente forma [26]:

- Anestesia y sedación

A cada biomodelo se le suministró vía parenteral 0,3 mg por kilogramo de Tranquilán (Maleato de Acepromicina) y 0,4 mg por kilogramo de Xilasyn (Oxilacina al 2%).

- Preparación del campo quirúrgico

Se realizó tricotomía del área a operar, técnica de asepsia y antisepsia en la zona con Isodine en espuma, colocación de campo quirúrgico, Aplicación Lidocaína al 2% con Epinefrina 1:80,000, técnica infiltrativa para anestesia local para vasoconstricción.

- Procedimiento quirúrgico

Se elaboró la incisión y la disección para preparar un defecto óseo circular, en el cual posteriormente se implantó el cemento óseo. Luego, se realizó confrontación de tejidos y cierre, y finalmente se

aplicaron fármacos post-quirúrgicos (analgésico y antibiótico) y se protegió el área con antibiótico tópico localmente.

- Eutanasia

Después de 28 días de la implantación del material, se efectuó la eutanasia mediante aplicación intravenosa de una dosis de 5 ml de pentobarbital sodico en la vena marginal de la oreja; el procedimiento fue realizado siguiendo recomendaciones internacionales y bajo la supervisión directa de un médico veterinario, quien se encargó del desarrollo del aspecto ético.

2.4.2. Segunda fase.

Se recuperaron las muestras del tejido óseo injertado con los diferentes cementos, se decalcificaron los tejidos con solución de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) al 10% en búfer fosfato (PBS) por 2 meses, se retiraron las partículas de cemento óseo, se realizó la preparación de la muestra mediante deshidratación, aclaramiento e inclusión en parafina; se realizaron tres cortes a cada espécimen, uno a nivel crestal, otro a nivel medio, y el tercero en proximidad al canal medular; y se estudió el tipo de células y cantidades presentes en porcentaje por campo.

2.4.3. Tercera fase.

Con los informes de la histología se realizó un análisis estadístico descriptivo basado en los valores promedios de los resultados relacionados con las células encontradas en el material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Prueba in vitro por inmersión en fluido biológico simulado.

A pesar de los cuestionamientos ya reportados en algunas investigaciones respecto a la "capacidad de formación de apatita" sobre la superficie de un material al ser sumergido en un FBS [27], es apropiado examinar la posible formación de éstos precipitados sobre los compuestos de cemento óseo a base de PMMA modificados con mineral bioactivo, antes de la experimentación con biomodelos, puesto que el número y la duración de los experimentos pueden reducirse notablemente con la aplicación preliminar de esta caracterización.

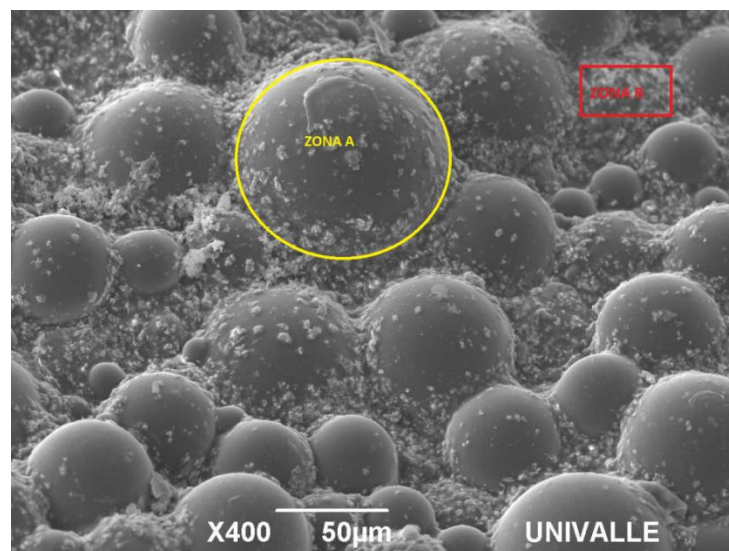


Figura 3. Imagen SEM a 800X del cemento óseo acrílico patrón (0% HA – 0% DMAEM).

Tabla 2. Análisis EDS de formulaciones de cementos óseos modificadas con DMAEM y/o HA (1, 2, 3) y sin modificar (patrón), después de 15 y 30 días de inmersión en un FBS.

formulación	C (%atom)	O (%atom)	S (%atom)	Ba (%atom)	P (%atom)	Ca (%atom)	Ca/P	Na (%atom)	K (%atom)	Cl (%atom)
Patrón (15 días)	75,2	21,91	1,04	0,85	-	-	-	-	-	-
Patrón (30 días)	76,83	22,44	0,3	0,43	-	-	-	-	-	-
1 (15 días)	50,79	41,57		0,23	2,46	3,79	1,54	0,7	0,11	0,35
1 (30 días)	65,43	23,39	0,74	1,27	3,25	5,09	1,57	-	-	0,83
2 (15 días)	41,4	40,61	-	-	8,86	9,13	1,03	-	-	-
2 (30 días)	63,46	16,63	-	1,38	6,4	12,13	1,90	-	-	-
3 (15 días)	46,82	49,05	-	0,16	0,16	-	-	3,43	0,38	-
3 (30 días)	62,61	31,19	0,74	0,47	0,78	1,16	1,49	2,53	0,2	0,32

Ha sido reportado que la incorporación de comonómeros con grupos amino a formulaciones de cemento óseo, conduce a una mejora en la biocompatibilidad del material debido a que las células generadoras de hueso (osteoblastos) se depositan y proliferan mejor en superficies parcialmente hidrófilas cargadas positivamente, como las generadas por la protonación de los grupos

amino del comonómero [18]-[20]. Lo cual se corrobora en el presente estudio a partir de los resultados obtenidos después de la inmersión de la muestra que contenía 5 % p/p de DMAEM (formulación 3), en un fluido biológico simulado durante cuatro semanas. En las Figuras 4(a) y 4(b) se muestra la imagen SEM de este material transcurridos 15 y 30 días de inmersión,

respectivamente. En estas se identifican pequeños precipitados, depositados desde las primeras semanas, lo que demuestra que es factible que el comonomero empleado aumente la bioactividad del cemento óseo. El análisis por EDS sintetizado en la Tabla 2 arrojó bajos porcentajes de fósforo en la superficie del cemento óseo durante las primeras semanas (0,16 % átomos), lo que puede ser atribuido a que en un principio la amina terciaria es insoluble en agua; pero la presencia de un ácido diluido en el FBS (disolución acuosa) hace que la misma forme sales de amonio y aumente su solubilidad. Lo anterior da como resultado la protonación de la amina y la atracción de iones PO_4^{3-} hacia la superficie del cemento aumentando la cantidad de fósforo depositada sobre la superficie a 0,78 % átomos y alcanzándose una relación entre iones Ca y P de 1,49.

En la Figura 4(c) y 4(d), se muestran las imágenes SEM de las superficies del cemento óseo de la formulación 2, que contenía 10,5 % de HA, en estas se observa la presencia de pequeños núcleos dispersos tanto en la matriz de monómero polimerizado como en las perlas del polímero, con tamaño y forma irregular que se han formado después de 15 días de inmersión en FBS (Figura 4(c)), los cuales después de 30 días de inmersión muestran un aumento en cantidad que los lleva a unirse entre sí formando estructuras de precipitados que cubren casi en su totalidad las perlas de PMMA y la matriz de monómero. Con el análisis EDS se logró identificar la presencia de calcio y fósforo respectivamente en proporciones de 9,13 % átomos y 8,86 % átomos, a los 15 días y de 12,13 % átomos y 6,36 % átomos a los 30 días, de estar sumergidas las muestras (Tabla 2).

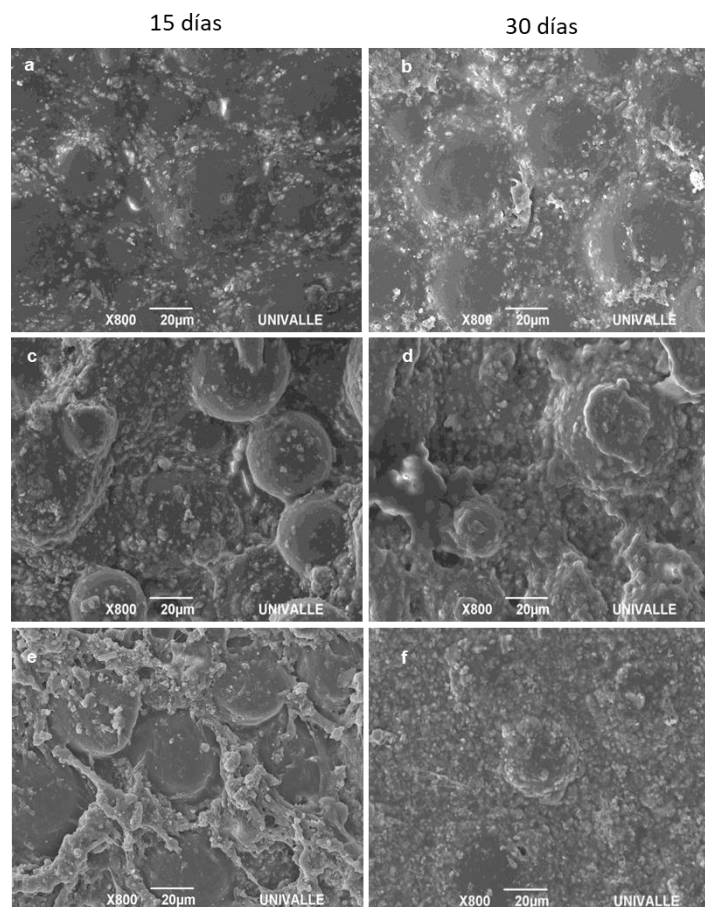


Figura 4. Imagen SEM a 800X de: a) y b) formulación 3 de cemento (5% DMAEM); c) y d) formulación 2 de cemento (10,5% HA); e) y f) formulación 1 de cemento (5% DMAEM y 10,5% HA). a), c) y e) corresponden a muestras después de 15 días de inmersión y b), d) y f) corresponden a muestras después de 30 días de inmersión.

En las Figura 4(e) y 4(f), se presentan las imágenes SEM de la superficie de las muestras de cemento óseo con 10,5 y 5 % p/p de HA y DMAEM, respectivamente, después de estar inmersas por 15 y 30 días en el FBS. La Figura 4(e) evidencia que después de 15 días de inmersión hay una leve aparición de aglomerados de partículas con apariencia densa, producto de la formación de nuevas estructuras sobre las partículas iniciales, algunas zonas de estas capas densas conservan una morfología porosa, la cual tiende a desaparecer con el tiempo de inmersión. También se aprecia la presencia de partículas de apariencia esférica formando pequeños cúmulos débilmente condensados; esta nueva capa es atribuida a la formación de apatita, semejante a la apatita biológica, formada por el material bioactivo al estar en contacto con el FBS. Por otra parte, después de 30 días de inmersión (Figura 4(f)) la apariencia de la apatita neoformada está mejor distribuida sobre la superficie del material, generándose capas ligeramente más densas y conservando una apariencia porosa. La evidencia de la apatita neoformada está en la variación de la relación de los iones Ca y P de la capa generada en la superficie del cemento reportada en la tabla 2, con respecto a la relación de la apatita estequiométrica incorporada en las diferentes formulaciones de cemento que corresponde a 1.67 [32].

Es importante resaltar que se observa desde los primeros días de inmersión en el FBS la formación de fosfato de calcio amorfo rico en calcio, siendo esta afirmación sustentada en el resultado del

microanálisis por EDS que se llevó a cabo en diferentes regiones asociadas a la superficie del cemento óseo (Tabla 2). En este sentido, se logró comprobar que la capa depositada estaba constituida por 3,79 % átomos de Ca y 2,46 % átomos de P, para los primeros 15 días de acondicionamiento. Por otro lado, como era de esperarse, al aumentar el tiempo de inmersión los consumos de calcio y fósforo de la capa depositada a partir de la solución fueron mayores, lo que se logra apreciar en el EDS después de haber estado las muestras 30 días en el FBS, (5,09 y 3,25 % átomos Ca y P, respectivamente). Con base a lo anterior, se puede afirmar que el tratamiento estudiado mostró tener potencialidad para la formación de una capa de apatita sobre la superficie del cemento al ponerse en contacto con un FBS.

3.2 Prueba in vivo: Estudio de reacción tisular por medio de pruebas histológicas en tibias de conejos.

En el análisis microscópico se logró identificar los diferentes tipos de células presentes en los alrededores de la interfaz hueso-cemento, después de transcurridos 28 días de haberse implantado el material en las tibias de los conejos, éstas fueron: células óseas (osteoblastos, osteoclastos y osteocitos), así como estructuras biológicas importantes para la regeneración ósea como los vasos sanguíneos y la médula ósea (roja o amarilla) [33]. En la Tabla 3 se resumen los resultados.

Tabla 3. Porcentajes de células, vasos sanguíneos y médula ósea encontrados en las histologías de las tibias de los conejos, que contenían cemento óseo acrílico. Los porcentajes reportados corresponden a los promedios de los tipos celulares de interés (Ob, OC, Oc), obtenidos en 10 campos de microscopio óptico diferentes, observados aleatoriamente.

Células	Patrón	Formulación 1	Formulación 3
Osteoblastos (Ob)	24%	17%	25%
Osteoclastos (OC)	3%	13%	10%
Osteocitos (Oc)	73%	70%	65%
Vasos sanguíneos	40%	40%	40%
Inflamatorias	Negativo	Negativo	Negativo
	Amarilla	Amarilla	Rojas
Médula ósea	Roja	Roja	Arteriolas
	Arteriolas	Arteriolas	Adipocito

Los valores de osteoblastos en las muestras control y con DMAEM son muy similares, sin embargo en la muestra con DMAEM e hidroxiapatita se observa una disminución importante en esta población, pero a la vez un aumento en el número de osteocitos, lo que podría estar indicando un proceso más rápido de diferenciación celular y por ende de neoformación ósea, lo que también se observa en el aumento de osteoclastos, las células encargadas del recambio óseo en el remodelado de la matriz ósea formada inicialmente.

La diferencia entre medula roja y amarilla es debida a la presencia de vasos sanguíneos en este tejido, en general se considera que la roja es joven o recién formada y tiene muchos vasos sanguíneos y menos células grasas (adipocitos), mientras que la amarilla es una medula más madura, más vieja y tiene menos vasos sanguíneos y más células grasas.

Es de esperarse que el procedimiento quirúrgico que se realizó para llegar al canal haya ocasionado un estrés quirúrgico que estimuló la formación de medula nueva [34]; en general después del procedimiento quirúrgico se encuentra la presencia de medula roja (tejido neoformado), responsable a su vez de la formación de nuevas líneas celulares tanto óseas como hematopoyéticas, pero también se debe encontrar medula amarilla (tejido preexistente); una vez superada la etapa aguda la medula roja se transformara progresivamente en medula amarilla. En la tabla 3, Se puede observar que hubo presencia de los dos tipos, solo que en la muestra de cemento sin modificar y en la muestra con DMAEM e hidroxiapatita predominó la medula amarilla mientras que en la muestra con solo DMAEM predominó la roja.

Los resultados mostrados en la tabla 3 corresponden al día 28 después de la implantación, para este momento ya se superó la etapa de inflamación aguda, situación que se confirma por la ausencia de células inflamatorias; la presencia de osteoblastos y osteoclastos indican que la lesión quirúrgica que se creó todavía está en proceso de reparación lo que explica la presencia tan alta de vasos sanguíneos (40 % en todas las muestras), ya que estos son necesarios para garantizar el proceso debido a su papel en el transporte de células, nutrientes y oxígeno.

De igual manera, vale la pena resaltar que la ausencia de células inflamatorias (macrófagos y linfocitos) y la presencia de células responsables de la reparación y remodelado óseo como osteoblastos, osteocitos, y osteoclastos indican la biocompatibilidad del material implantado. Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se puede inferir que el cemento óseo no produjo una respuesta citotóxica ya que se encuentra rodeado de hueso neoformado y células óseas.

3.2.1 Formulación Patrón

En la Figura 5, se aprecian dos cortes histológicos que muestran el proceso de neoformación ósea de una cavidad a la cual se le implantó la formulación patrón. En la figura 5(a), se observa el canal medular (1) rodeado por hueso cicatrizal periférico (2) y conteniendo la medula ósea (3). Además, se pueden identificar algunas células óseas, posiblemente osteoblastos (4) rodeando el canal medular; identificado con el número 5 se encuentra la zona de la preparación (zona del defecto óseo), donde se implantó el material; en el canal medular también se identifica medula ósea amarilla (6) y algunos vasos sanguíneos, marcados con estrellas.

En la figura 5(b) el corte corresponde al hueso cicatrizal correspondiente a la zona donde se realizó la preparación para implantar el material, se aprecia cicatrización completa del defecto y se diferencian dos zonas, una marcada con el numero 8 correspondiente a una zona más antigua y otra marcada con el número 7 que parece corresponder a un tejido en proceso de remodelado.

3.2.2 Formulación 1 (5 % DMAEM – 10,5 % HA)

En la Figura 6, se aprecia el corte histológico que muestra el proceso de neoformación ósea de una cavidad a la cual se le implantó cemento óseo acrílico modificado con carga bioactiva y comonomero alcalin.

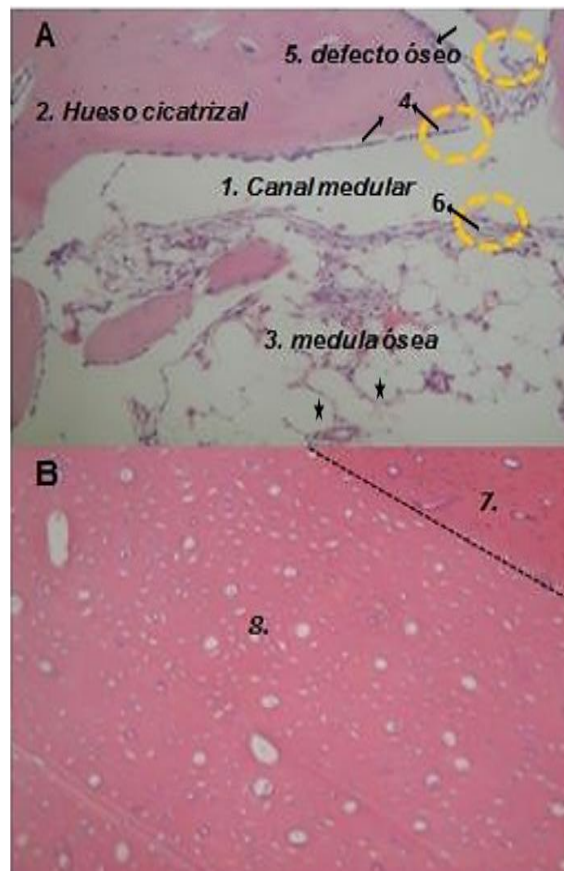


Figura 5. Histología de la interfaz hueso-cemento óseo acrílico sin carga y sin comonomero (0% DMAEM-0% HA). Que muestra el corte del espécimen en la proximidad con el canal medular (A) y a nivel medio (B).

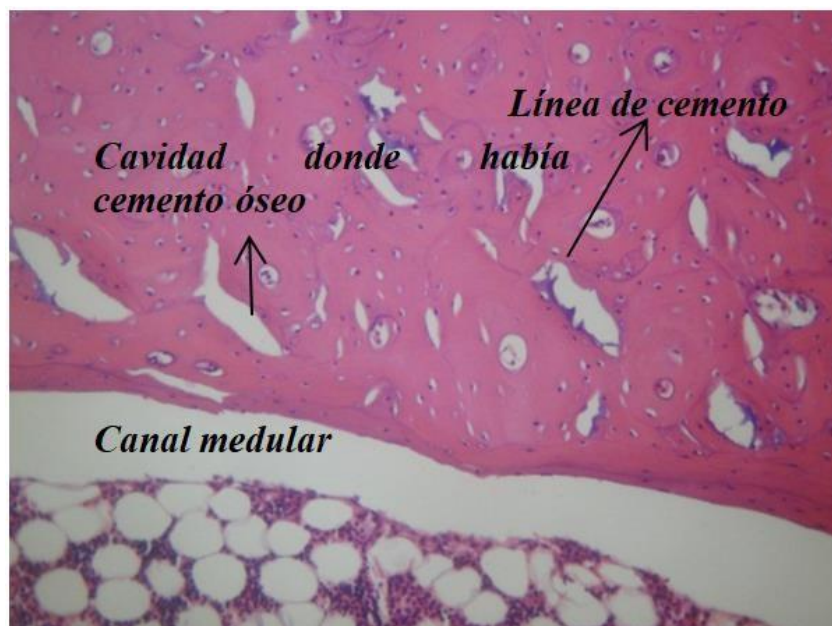


Figura 6. Histología de la interfaz hueso-cemento óseo acrílico modificado con 10,5% de HA y 5% DMAEM.

El porcentaje de medula ósea roja del defecto óseo fue alto (70 %), lo cual es bueno puesto que el aumento del porcentaje de medula roja ayuda a incrementar la cantidad de células óseas (Osteoblastos y Osteocitos). En la proximidad con el canal medular se identificaron líneas de cemento que tienen la función de separar las diferentes etapas de formación de tejido óseo.

El porcentaje de osteocitos, es mayor para esta formulación que contiene HA que para la que contiene solo comonomero, lo cual unido a la observación de un número menor de osteoblastos (17% vs 25%), podrían estar indicando un proceso de remodelado más rápido para las muestras a las que se les incorporó tanto DMAEM como HA.

Con los resultados anteriores y en vista de que no se encontraron células inflamatorias en la interfaz hueso-cemento se puede inferir que el cemento óseo modificado con HA y DMAEM no afectó la cicatrización normal del hueso. Además, la masiva presencia de osteocitos en su cavidad osteocitaria y de líneas de cemento, dan a entender que el proceso de cicatrización del cemento pudo haber ocurrido más rápido en comparación con los casos anteriores.

3.2.3 Formulación 3 (5 % DMAEM)

En la Figura 7, se muestra el proceso de

regeneración ósea de una cavidad en la cual se implantó cemento óseo acrílico con 5 % de DMAEM. En esta imagen se observa que la interfaz donde se ubicó el cemento óseo (1) se rodeó completamente de células óseas (osteoblastos y/o osteoclastos); además, ocurrió el proceso de cicatrización normal del hueso, diferenciándose al igual que en el caso de la formulación patrón, el hueso periférico del viejo.

La cantidad de osteoblastos en la periferia de la muestra con DMAEM fue un poco superior a la de la muestra control, lo que está de acuerdo con los reportes acerca de que la protonación del grupo amina en el co-monómero promueve una mayor adhesión y proliferación de las células formadoras de hueso [18]-[20]. La razón por la que el aumento en la cantidad de osteoblastos es tan baja, se puede atribuir a que los osteoblastos son células transitorias cuyo valor debe estar elevado en los momentos iniciales de la cicatrización pero disminuye a medida que el proceso regenerativo madura debido a su diferenciación terminal a osteocitos. En la formulación no se encontraron células inflamatorias, razón por la cual se puede deducir que el cemento óseo acrílico con comonomero alcalino es biocompatible al ser implantado en tejidos óseos.

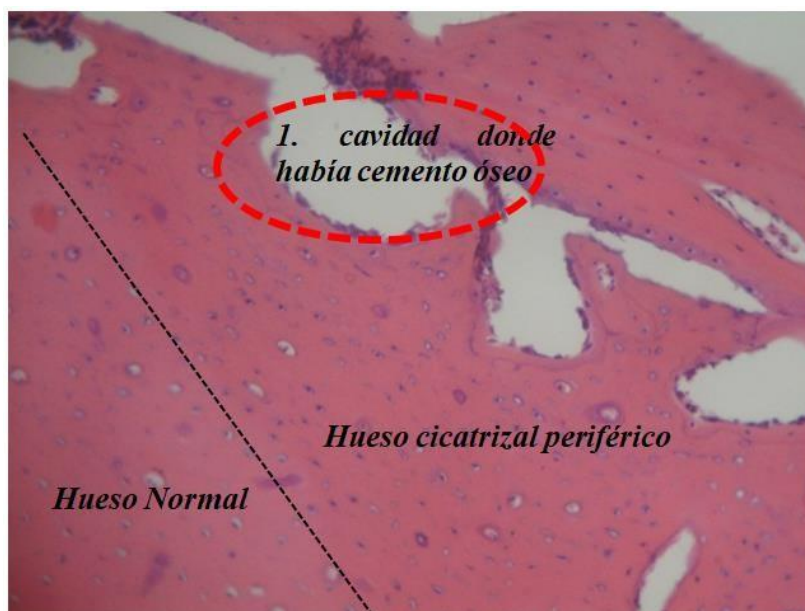


Figura 7. Histología de la interfaz hueso-cemento óseo acrílico modificada con 5% de DMAEM y sin Hidroxiapatita.

Finalmente, a los 28 días la presencia de osteoclastos en las tres formulaciones (3 %, 13 %, y 10 %) es normal porque se está dando la remodelación después del proceso inicial de cicatrización ósea, y la proporción con relación al número de osteoblastos y osteocitos es adecuada porque indica que hay más aposición que resorción.

La presencia de osteoclastos es mayor en las 2 formulaciones modificadas que en la patrón, lo cual sumado a valores adecuados para osteoblastos (17 y 25 %) podrían estar indicando un mayor estímulo a la neoformación ósea. Se observa también una presencia de osteoclastos ligeramente mayor en la formulación de cemento 1 lo cual se explica por ser estas las células las encargadas de digerir las partículas fosfocálcicas [35].

En general para las tres formulaciones estudiadas el porcentaje de osteoblastos es inferior al de osteocitos puesto que el proceso de cicatrización y formación de hueso iniciales ya ha pasado; lo normal es que en este periodo halla un porcentaje alto de osteocitos porque son células maduras derivadas de osteoblastos que quedan atrapados en sus lagunas dentro de la matriz ósea calcificada.

4. CONCLUSIONES

Las formulaciones modificadas en la fase líquida o sólida, mostraron propiedades bioactivas en condiciones *in vitro* e *in vivo* a diferencia de la formulación sin modificación (patrón), en la cual no se evidenció presencia de formación de capa apatítica sobre su superficie en condiciones *in vitro*, y se presentó una menor actividad de las células formadoras de hueso (osteoblastos, osteocitos y osteoclastos).

Los resultados en condiciones *in vitro*, muestran que la adición de DMAEM aumentó en menor grado la bioactividad de los cementos óseos en comparación con la adición de HA.

Los resultados *in vivo* demuestran que el cemento óseo modificado con 5 % de DMAEM en la fase líquida y 10,5 % de HA en la fase sólida presenta mayor bioactividad comparada con las otras formulaciones, ya que acelera el proceso de cicatrización del defecto óseo generado en la tibia de los biomodelos.

Por su buen comportamiento bioactivo tanto *in vitro*

como *in vivo*, las formulaciones estudiadas en este trabajo son susceptibles de ser empleadas en la fijación de prótesis ortopédicas y/o dentales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias, Al Programa Jóvenes Investigadores e Innovadores “Virginia Gutiérrez de Pineda y a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad del Valle, en el marco de la Convocatoria 566- 2012, banco para formación de alto nivel para la ciencia, la tecnología y la innovación. Por el apoyo otorgado durante el proceso de selección, vinculación y desarrollo del proyecto de investigación: “Preparación y Caracterización de Cementos óseos acrílicos bioactivos para usar en Prótesis.

6. REFERENCIAS

- [1]. Lozano K, Mina J, Zuluaga F, Valencia C, Valencia M, “Influencia de la incorporación de un co-monomero alcalino e hidroxiapatita en las propiedades de cementos óseos acrílicos,” DYNA. 2013; 80 (181): 153–162.
- [2]. Draenert K, Draenert Y, “The Three Interfaces,” in The Well-Cemented Total Hip Arthroplasty Theory and Practice, S. J. Breusch and H. Malchau, Eds. Berlin, Germany: Springer Medizin Verlag, 2005, 93–102.
- [3]. Frankenburg, Hoffler, Shibuya, Saito, Lavagnino, Nolan, y otros. (1998). “Evaluation of hydroxyapatite/BISGMA bone cement for fixation of cemented hip stems”. 3rd combined meeting of the Orthopaedic Research Societies of the USA, Canada, Europe and Japan.
- [4]. Lewis G, “Properties of acrylic bone cement: state of the art review”, J. Biomed. Mater. Res. 1997; 38 (2): 155–182.
- [5]. Asgharzadeh H, Ayatollahi M, Naimi M, “Influence of Hydroxyapatite Nano-particles on the Mechanical and Tribological Properties of Orthopedic Cement-Based Nano-composites Measured by Nano-indentation and Nano-scratch Experiments” Journal of Materials Engineering and Performance. 2015; 24(9): 3306.
- [6]. Pilliar R, Blackwell R, Macnab I, Cameron H, “Carbon fiber-reinforced bone cement in

- orthopedic surgery,” J. Biomed. Mater. Res. 1976; 10 (6): 893–906.
- [7]. Song D, Xin-Zhan M, Mu-liang D, Jiang-Dong N “Effects of Alendronate Sodium Content on the Interface Strengths of Composite Acrylic Bone Cement” International Journal of Endocrinology. 2015; ID 502820.
- [8]. Li T, Weng X, Bian Y, Zhou L, Cui F, Qiu Z “Influence of Nano-HA Coated Bone Collagen to Acrylic (Polymethylmethacrylate) Bone Cement on Mechanical Properties and Bioactivity,” PLOS ONE journal. 2015; 10(6): 1-17
- [9]. Slane J, Vivanco J, Rose W, Ploeg H, Squire M “Mechanical, material, and antimicrobial properties of acrylic bone cement impregnated with silver Nanoparticles,” Materials Science and Engineering . 2015; 48: 188–196.
- [10]. Gilbert J, Ney D, Lautenschlager E, “Self-reinforced composite poly(methyl methacrylate): Static and fatigue properties,” Biomaterials. 1995; 16 (14): 1043–1055.
- [11]. Artola A, Gurruchaga M, Vázquez B, San Román J, Goñi I, “Elimination of barium sulphate from acrylic bone cements. Use of two iodine-containing monomers,” Biomaterials. 2003; 24 (22): 4071–4080.
- [12]. Vázquez B, Deb S, Bonfield W, Román J, “Characterization of new acrylic bone cements prepared with oleic acid derivatives,” J. Biomed. Mater. Res. 2002; 63 (2): 88–97.
- [13]. Feith R, “Side-effects of acrylic cement implanted into bone: a histological,(micro) angiographic, fluorescence-microscopic and autoradiographic study in the rabbit femur,” Acta Orthop. Scand. 1975; 46(161): 1–136.
- [14]. López M, González R, “Cementos óseos acrílicos modificados con hidroxipatita,” CENIC Ciencias Biológicas. 2006; 37(2): 77–87.
- [15]. Dalby M, Di Silvio L, Harper E, Bonfield W, “In vitro evaluation of a new polymethylmethacrylate cement reinforced with hydroxyapatite,” J. Mater. Sci. Mater. Med. 1999; 10 (12): 793–796.
- [16]. Harper J, Behiri C, Bonfield W. Flexural and fatigue properties of a bone cement based upon polymethylmethacrylate and hydroxyapatite. J. Mater. Sci.: Mater.Med. 1995; 6, 799.
- [17]. Serbetci K, Orhun S, Korkusuz F, Hasirci N. (2002). In Vivo Biocompatibility of Hydroxyapatite Containing Bone Cement. Arthroplasty Arthroscopic Surgery. 13., 259.
- [18]. Cervantes-Uc J, Vázquez-Torres H, Cauch-Rodríguez J, Vázquez-Lasa B, Del Barrio J, “Comparative study on the properties of acrylic bone cements prepared with either aliphatic or aromatic functionalized methacrylates,,” Biomaterials. 2005;19: 4063–72.
- [19]. Elliott J, Hamerton I, Hay J, Shaw S, “Synthesis and characterisation of novel methyl methacrylate-2- (dimethylamino)ethyl methacrylate copolymer salts containing polymerisable anions,,” 2003; Polymer 44: 3775–3784.
- [20]. May-Pat A, Cervantes-Uc J, Flores-Gallardo S, “propiedades mecánicas de cementos óseos acrílicos preparados con co-monómeros con grupos amino”. IBEROMET XI, 2010
- [21]. Islas-Blancas M, Cervantes J, Vargas-Coronado R, Cauch-Rodríguez J, Vera-Graziano R, Martínez-Richa A, “Characterization of bone cements prepared with functionalized methacrylates and hydroxyapatite,” J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2001; 12 (8): 893–910.
- [22]. M. E. Valencia Zapata, “Caracterización reológica de cementos óseos acrílicos para vertebroplastia y/o cifoplastia preparados con monómeros Alcalinos,” Trabajo de grado de Maestría, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2009.
- [23]. Miyazaki T, Kim H, Kokubo T, Ohtsuki C, Nakamura T, “Apatite-Forming Ability of Niobium Oxide Gels in a Simulated Body Fluid,,” J. Ceram. Soc. Japan. 2001; 109 (11): 929–933.
- [24]. ASTM D1193-06, Standard Specification for Reagent Water, (2018).
- [25]. International Organization for Standardization, “ISO 10993-6:2016: Biological evaluation of medical devices -- Part 6: Tests for local effects after implantation,” 2016.
- [26]. Valencia C, Pastrana E, Arroyabe E, Morales C, “Determinación del tiempo de reabsorción de una matriz de ácido poliláctico utilizada como sustituto óseo en cavidades preparadas en tibia de conejos”. (Parte II) Revista ODONTOS. Fundación CIEO. 2009; 31: 30-34
- [27]. Shoujie L, Hejun L, Leilei Z, Xuemin Y, Yao Guo, “in simulated body fluid performance of polymorphic apatite coatings synthesized by pulsed electrodeposition,” Materials Science and Engineering C 79 (2017) 100–107
- [28]. Pahlevanzadeh F, Bakhsheshi-Rad H, Hamzah E, “In-vitro biocompatibility, bioactivity, and mechanical strength of PMMA-PCL polymer containing fluorapatite and graphene oxide bone cements,” Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 82 (2018) 257–267
- [29]. Kima H, Himenob T, Kokuboc T, Nakamurad T,

- “Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid”, *Biomaterials* 26 (2005) 4366–4373.
- [30]. Draenert K, Draenert Y, Garde U, Ulrich C, *Manual of Cementing Technique*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1999.
- [31]. López C, Manchola J, Medina S, Moreno S, Reacción granulomatosa de tipo cuerpo extraño secundaria a biomateriales y su respuesta inmunológica: Revisión sistemática de la literatura. *Salutem Scientia Spiritus*. 2016, 2(1):21-28.
- [32]. J. Latocha, M. Wojasiński, K. Jurczak, S. Gierlotka, P. Sobieszuk, and T. Ciach, “Precipitation of hydroxyapatite nanoparticles in 3D-printed reactors,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 133, no. July, pp. 221–233, 2018.
- [33]. Espinosa O, Arce-Paredes P, Fagocitosis: mecanismos y consecuencias. Primera parte. *Bioquímica*. 2003; 28 (4): 19-30.
- [34]. Ghanaati S, Barbeck M, Orth C, Willershausen I, Thimm B, Hoffmann C, Rasic A, Sader R, Unger R, Peters F, and Kirkpatrick C, “Influence of β -tricalcium phosphate granule size and morphology on tissue reaction in vivo,” *Acta Biomater.* 2010; 6 (12): 4476–4487.
- [35]. Lu J, Descamps M, Dejou J, Koubi G, Hardouin P, Lemaitre J, Proust J, “The biodegradation mechanism of calcium phosphate biomaterials in bone,” *J. Biomed. Mater. Res.* 2002; 63 (4): 408–412.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIETILENOS OBTENIDOS A PARTIR DE CATALIZADORES DEL TIPO ZIEGLER-NATTA (ZN) BASADOS EN ESPECIES MONO Y BIMETÁLICAS SOPORTADOS EN UN ADUCTO DEL TIPO $MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$.

Rita Tenía^{1,2*}, Ángel Morrillo³, Juan Chirinos³, Darmania Ibarra³, Yanixia Sánchez⁴, Blanca Rojas de Gáscue²

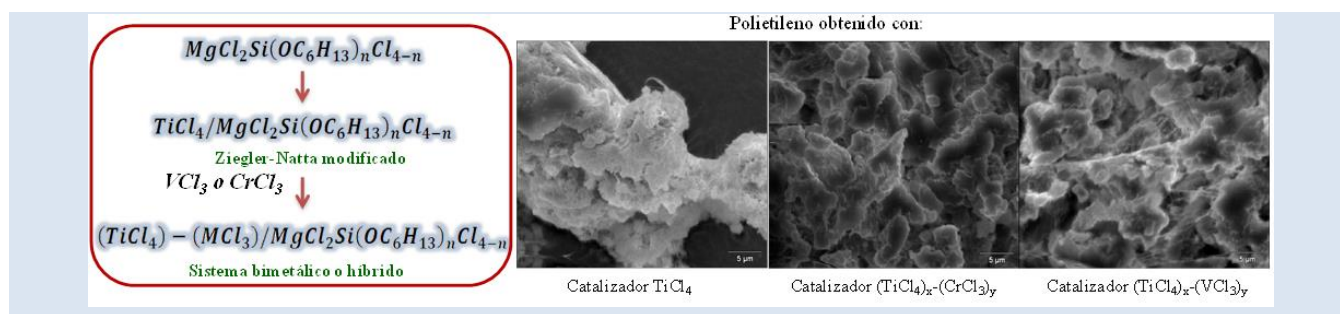
1: Departamento de Química, Universidad de Oriente-Núcleo de Sucre. Cumaná, Venezuela.

2: Laboratorio de Polímeros. Departamento de Ciencia de los Materiales. Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO. Cumaná. Venezuela.

3: Laboratorio de Polímeros. La Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

4: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, (IVIC). Altos de Pipe, Estado Miranda, Venezuela.

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



RESUMEN

En el siguiente trabajo se evaluaron catalizadores del tipo Ziegler-Natta (ZN) basado en especies soportadas en un aducto del tipo $MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$ para polimerizar etileno. También, se caracterizaron los polietilenos (PE) obtenidos con sistemas mono y bimetalicos mediante calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET). Las propiedades térmicas de los PE (T_m entre 131-136°C y (1- λ) entre 58-64%) se encontraron en el rango para polietilenos de alta densidad. Los resultados TGA mostraron que los polietilenos derivados de los catalizadores $TiCl_4$ y $(TiCl_4)_x-(VCl_3)_y$ comienzan su degradación a rangos más altos que el polietileno sintetizado con el catalizador $(TiCl_4)_x-(CrCl_3)_y$, indicando que la presencia del cromo en este último le confirió menor estabilidad térmica. Se observó una morfología tipo esponja en el polietileno obtenido con el sistema catalítico $TiCl_4/MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$, la cual varió por efecto de agregar otro centro metálico (Cr y V) a una morfología del tipo globular (racimo de uvas). En las micrografías de los polietilenos obtenidas por MET se apreciaron que la población lamelar de forma general exhibió el siguiente orden decreciente: PETi (11,7 a 23,3 nm) < PETi/V (8,3 a 16,7 nm) < PETi/Cr (5,0 a 16,7 nm).

Palabras claves: catalizadores, Ziegler-Natta, polietilenos, caracterización.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYETHYLENES OBTAINED FROM ZIEGLER-NATTA (ZN) CATALYSTS BASED ON MONO AND BIMETALLIC SPECIES SUPPORTED IN A TYPE ADDITIVE $MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$.

ABSTRACT

In this work, Ziegler-Natta (ZN) catalysts based on species supported in an adduct of the type $MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$ to polymerize ethylene were evaluated. Also, the polyethylenes obtained with mono and bimetallic systems were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The thermal properties of the PE (T_m between 131-136 °C and (1- λ) between 58-64%) were found in the range for high density polyethylenes. The TGA results showed that the polyethylenes derived from the catalysts $TiCl_4$ and $(TiCl_4)_x-(VCl_3)_y$ begin their degradation at higher ranges than the polyethylene synthesized with the catalyst $(TiCl_4)_x-(CrCl_3)_y$, indicating that the presence of chromium in the latter gave it lower thermal stability. A sponge-like morphology was observed in the polyethylene obtained with the $TiCl_4/MgCl_2/SiCl_4-n(OHex)_n$ catalyst system, which varied by adding another metal center (Cr and V) to a globular type morphology (bunch of grapes). In the micrographs of the polyethylenes obtained by TEM, the lamellar town were observed decreasing in the following order: PETi (11,7 a 23,3 nm) < PETi/V (8,3 a 16,7 nm) < PETi/Cr (5,0 a 16,7 nm).

Keywords: catalysts, Ziegler-Natta, polyethylenes, characterization

1. INTRODUCCIÓN

La obtención de nuevos materiales poliméricos mediante diferentes procesos de polimerización es un campo de gran interés académico e industrial. Por ejemplo, la síntesis de poliolefinas con diferentes propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas ha sido posible mediante el empleo de catalizadores especialmente diseñados para tales propósitos.

Una de las principales razones que soporta el enorme desarrollo de las investigaciones sobre nuevos catalizadores para polimerización de olefinas, es el control que se puede lograr sobre las propiedades de los polímeros [1,2].

Desde el descubrimiento del MgCl_2 como el mejor soporte para catalizadores Ziegler-Natta (ZN), han sido muchas las investigaciones que se han realizado sobre la alta actividad de catalizadores soportados para la polimerización de α -olefinas [3,4]. Para que estos catalizadores sean de utilidad a nivel industrial se requiere de un soporte capaz de mantener dispersa la especie activa generada, controlar la morfología de las partículas de polímeros formados y producir catalizadores con una alta actividad. Uno de los métodos consiste en la activación química entre el MgCl_2 y compuestos donadores de electrones, seguido por la regeneración controlada del soporte activo. Existen diversos tipos de reactivos químicos para su generación, siendo el tratamiento con alcohol y su posterior reacción con SiCl_4 uno de los más reportados para la formación de especies alcoxisilanos del tipo $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-n(OR)}_n$ (Figura 1), los cuales son capaces de dispersar el TiCl_4 , generando catalizadores de alta eficiencia hacia la polimerización de etileno y etileno/alfa-olefinas [5-7]. Además, el uso de este tipo de soporte puede extenderse a la obtención de catalizadores bimetalicos, mediante la impregnación sucesiva de haluros metálicos de diferentes grupos [8].

Morillo et al. (2012) [8,9] reportaron los resultados del análisis elemental de los catalizadores ZN modificados obtenidos en un equipo de energía dispersiva de rayos X (EDS). Como se aprecia la cantidad de titanio soportado está en el rango típico de catalizadores ZN reportado en la literatura (~10% m/m). En cuanto a los catalizadores bimetalicos Ti-Cr y Ti-V, el contenido de Cr y V fue de 2,8% m/m y 2,4% m/m, respectivamente.

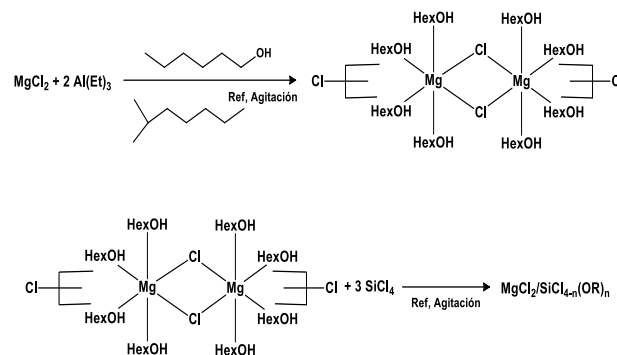


Figura 1. Ruta sintética para la obtención del soporte de MgCl_2 modificado

Estos resultados demuestran que tanto las especies de cromo como las de vanadio se impregnaron sobre el precatalizador $\text{Ti}_4\text{Mg}_{12}\text{Si}_2(\text{OC}_6\text{H}_{13})_4\text{Cl}_{25}$ en menores proporciones que el precursor metálico de titanio. Esto último como consecuencia de la saturación previa del soporte con los centros metálicos de titanio.

Por otra parte, también se realizaron pruebas catalíticas hacia la polimerización de etileno con los catalizadores mono y bimetalicos. Los resultados obtenidos de la actividad catalítica indicaron que el catalizador monometálico supera en dos órdenes de magnitud a los bimetalicos, evidenciando que en relación al catalizador ZN de Ti, la incorporación de vanadio o cromo en el catalizador resultó en una caída considerable de la actividad catalítica. Estos resultados según los autores se deben a la formación de complejos menos activos o inertes hacia la polimerización de etileno [8].

El artículo tiene como objetivo revisar la incorporación de los metales vanadio y cromo en un catalizador basado en titanio. En tal sentido, en el siguiente trabajo se evaluaron catalizadores ZN basado en especies soportadas en un aducto del tipo $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-n(OHex)}_n$ para polimerizar etileno.

También se caracterizaron los polietilenos obtenidos con sistemas mono y bimetalicos mediante calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se emplearon: catalizador ZN basado en TiCl_4 y soportados en un aducto de $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-n(OHex)}_n$, polietilenos obtenidos con sistemas TiCl_4 , $(\text{TiCl}_4)_x\text{-(CrCl}_3)_y$ y $(\text{TiCl}_4)_x\text{-(VCl}_3)_y$, soportados en $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-n(OHex)}_n$, los cuales fueron sintetizados según el procedimiento descrito en la literatura [8,10].

2.2 Caracterización del catalizador TiCl_4 soportado en $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-n(OHex)}_n$

El contenido de Ti se determinó a través de la espectroscopia UV-Visible. Se utilizó el método de digestión para cuantificar la cantidad de titanio en el catalizador ZN, descrito en la literatura [11,12]. Este método consistió en adicionar a la muestra HNO_3 concentrado, obteniéndose de esa manera el Ti como elemento libre. El contenido de titanio se determinó mediante el método colorimétrico, y con la ayuda de la curva de calibración, mediante la formación del complejo coloreado de peroxititanato $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]\text{SO}_4$ y la medición de la absorbancia a una longitud de onda de 410 nm (Chirinos *et al.*, 2005). Después de disolver el precatalizador en un medio ácido, todo el titanio del catalizador fue convertido en Ti^{4+} por la adición de H_2O_2 . La determinación se realizó en un Espectrómetro de UV-Visible, marca Perkin Elmer Lambda 2S.

La composición elemental de los catalizadores monometálicos de V y Cr y de los bimetálicos se realizó en un equipo de energía dispersiva de rayos X (EDX), marca Shimadzu modelo EDX-700HS con un portamuestra de polipropileno de 6 μm y lámpara de Rodio [Error! Bookmark not defined.].

2.3 Reacción de polimerización

Las reacciones se realizaron en tubos “Schlenck” utilizando catalizadores Ziegler-Natta (10 μmol del metal) y TIBA como cocatalizador (Al/Ti: 300) en heptano. Después de 5 minutos de activación, el etileno se suministró a 1 atm de presión por 30 minutos a una temperatura constante. Concluido el tiempo de reacción, el suministro del monómero se detuvo y el exceso de etileno fue venteadado. Los polímeros fueron aislados por filtración, lavados y secados en una estufa a 50 °C, para su posterior caracterización.

2.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de los polietilenos se determinaron en un calorímetro diferencial de barrido, DSC, (DSC-7 modelo Perkin Elmer). Para la caracterización se pesaron 8 ± 1 mg de PE, sellados en una cápsula de aluminio, la cual se sometió al siguiente ciclo: calentamiento desde 25°C hasta 170°C, donde se mantuvo por 3 min. Luego, enfriamiento hasta 25°C, midiendo la temperatura de cristalización (T_c); y finalmente se calentó hasta 170°C, registrándose la temperatura y la entalpía de fusión (T_m). Todos los barridos se realizaron a la misma velocidad de calentamiento: 10°C/min.

2.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Los polímeros obtenidos en polvo fueron previamente recubiertos con cromo y grafito en una cámara de ultra alto vacío modelo HUS-5GB (Hitachi). La morfología de los polietilenos fue estudiada en un microscopio electrónico de barrido (MEB, Hitachi S-800F FE). Además, los polietilenos fueron analizadas en un equipo de dispersión de energía de rayos-X (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo Hitachi S-800F FE). Este último tipo de análisis puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semi-cuantitativo. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y, cuya intensidad, para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento

2.6 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La cristalización a partir de polímero en estado fundido conduce a una morfología lamelar, en la que se tienen dos fases: una cristalina y otra amorfa. El efecto de la temperatura sobre la cristalización de los polímeros semicristalinos es bastante complejo de entender, además de llegar a ser determinante

[13-15]. Por tal motivo, los polietilenos fueron sometidos en el DSC-7 al siguiente tratamiento térmico: calentamiento a 10°C/min desde la temperatura ambiente hasta 160°C, luego, se mantuvieron a esa temperatura por 30 min y posteriormente se realizó el enfriamiento a 5°C/min hasta temperatura ambiente.

Para revelar la morfología lamelar, los polietilenos se colocaron en ácido clorosulfónico durante 24 horas, a temperatura ambiente, se obtuvieron secciones de aproximadamente 90 nm espesor nominal en un ultramicrotomo y finalmente, se contrastaron con acetato de uranilo al 2% durante 30 minutos, se lavaron con agua destilada y se procedió a su observación en el microscopio electrónico de transmisión (MET), Hitachi, H-600, 100 keV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Reacción de polimerización

Los precatalizadores bimetálicos $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ y $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$, se activaron con triisobutil aluminio (TIBA) y se evaluaron hacia la homopolimerización de etileno bajo condiciones moderadas de reacción ($T = 25^\circ\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm}$).

La actividad catalítica de los sistemas Ziegler-Natta en base a TiCl_4 soportados sobre MgCl_2 , utilizados para la polimerización de olefinas, depende esencialmente de la cantidad de Ti adsorbido por el soporte [Error! Bookmark not defined.]. El contenido de titanio soportado en este tipo de catalizadores oscila entre 0,4 a 15% m/m [11,16]. Este amplio rango es consecuencia de la heterogeneidad con la cual se adhiere al soporte. Además, se ha reportado que el porcentaje de titanio no solo depende de la relación Ti/Mg establecida para la impregnación, sino del tipo de tratamiento dado al soporte, debido a que éste determina la dispersión efectiva de los sitios activos del titanio [11,17].

El contenido de titanio se determinó mediante el método colorimétrico y la formación del complejo coloreado de peroxititanato $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]\text{SO}_4$ y la medición de la absorbancia a 410 nm [Error! Bookmark not defined., Error! Bookmark not defined., Error! Bookmark not defined.]. El resultado arrojó un valor promedio de la solución correspondiente al complejo coloreado de 390,664 mg/l, lo cual conllevó a una concentración de titanio de 0,0081723 mmol/ml (Tabla 1). Este valor de la concentración de titanio concuerda con el reportado por Morillo y et al., [18] para un catalizador ZN de $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2.\text{Si}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$ modificado, el cual fue utilizado en la copolimerización de etileno con α -olefinas de cadenas largas y, en donde la modificación consistió en someter el soporte y el

catalizador a diferentes tiempos de irradiación ultrasónica, a fin de observar el efecto en la actividad catalítica.

Tabla 1. Valores obtenidos por el UV-visible del catalizador ZN modificado TiCl_4

Número	Concentración (mg/l)	Concentración (mmol/ml)
1	6,3055	0,0082
2	6,7916	0,0089
3	5,6548	0,0074
	Promedio	0,0081

Los valores obtenidos del porcentaje en masa (%m/m) de los catalizadores monometálicos de V y Cr y de los bimetálicos (Ti-V y Ti-Cr) se realizaron en un equipo de energía dispersiva de rayos X (EDX) como se muestra en la Tabla 2. Es muy importante conocer estos valores, ya que indican que el método de impregnación secuencial utilizado produce precursores activos sobre el soporte. El efecto del orden de impregnación de los precursores catalíticos para generar catalizadores bimetálicos ha sido estudiado, y se ha encontrado que en la formación de un complejo bimetálico particular, las características finales de las fases soportadas, así como su actividad en diferentes reacciones químicas están condicionadas al orden de adición de los precursores metálicos [Error! Bookmark not defined.].

La evaluación de los sistemas se realizó mediante el cálculo de la actividad catalítica. El desempeño de un sistema catalítico hacia la polimerización de etileno viene dado por su actividad, la cual se mide como la masa de polímero generado por mol de catalizador [19]. En la Tabla 5, se presentan las actividades obtenidas con catalizadores mono y bimetálicos. Se aprecia que el catalizador monometálico de Ti presentó una mayor actividad ($3800 \text{ kgPE} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) en comparación a los sistemas bimetálicos (480 y $200 \text{ kgPE} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para los sistemas $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ y $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$, respectivamente). Como puede observarse, la actividad del catalizador monometálico basado en Ti supera en dos órdenes de magnitud al resto. Asimismo el catalizador de $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ presentó una mayor actividad en comparación con el de $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$. Esta disminución de la

actividad catalítica en el catalizador $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$ no puede atribuirse exclusivamente a un efecto de pantalla del cromo sobre los sitios activos del titanio. Otra posible explicación a este comportamiento catalítico es la formación de complejos bimetalicos menos activos o inertes hacia la polimerización de etileno.

Tabla 2. Valores obtenidos por EDX de los catalizadores ZN modificado mono y bimetalicos.

Cat	% m/m						Otros
	Mg	Cl	Si	Ti	Cr	V	
Ti-Cr	12,8	40,2	1,9	10,6	3,1	0	31,4
Ti-V	11,0	47,1	1,4	10,1	0	2,8	27,6
V	20,8	48,9	3,6	0	0	0,9	25,8
Cr	13,8	53,4	2,7	0	1,3	0	28,8

Tabla 3. Polimerización de etileno con los catalizadores ZN basados en Ti, $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ y $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$. Ti-V y Ti-Cr

Catalizador ZN modificado	Co-catalizador	Al/Ti	Act.*
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4$ $n(\text{OHex})_n$			3800
$(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4$ $n(\text{OHex})_n$	TIBA	300	480
$(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4$ $n(\text{OHex})_n$			200

*Actividad (Act) expresada en kgPE mol⁻¹atm⁻¹h⁻¹.

3.2 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las propiedades térmicas de los PE se muestran en la Tabla 4. En ella se observa que los valores de T_m , T_c y el grado de cristalinidad, $(1-\lambda)$ se encuentran en el rango para polietilenos de alta densidad. Por otra parte, se pueden apreciar diferencias en las T_m de hasta 5°C en el caso de los polímeros obtenidos con sistemas bimetalicos respecto al polietileno obtenido con el catalizador monometalico (TiCl_4) (Figura 2). La diferencia en los valores de temperatura de fusión entre el polímero producido por el catalizador monometalico y los catalizadores bimetalicos se puede atribuir a las distintas M_v que poseen: PE

(TiCl_4) ($M_{vis}=8,9 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), PE $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ ($M_{vis}=19,0 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) y PE $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$ ($M_{vis}=4,6 \cdot 10^6$).

Los niveles medidos de $(1-\lambda)$ indican el bajo nivel de ramificaciones que presenta la cadena principal, evidenciando en todos los polietilenos la baja velocidad de reacción de transferencia de cadena, característica de los catalizadores de coordinación [8,20,21]. Las diferencias en el grado de cristalinidad de los productos están el orden del $\pm 3\%$, por lo que no se consideran significativas.

Tabla 4. Propiedades térmicas de los polímeros obtenidos en un 2do calentamiento con los sistemas catalíticos ZN convencional y bimetalicos

Muestras	T_m (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	T_c (°C)	$(1-\lambda)$ (%)
$\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4$ $n(\text{OHex})_n$				
TiCl_4	131,3	179	113,6	62
$(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$	132,5	186	114,1	64
$(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$	135,6	169	113,8	58

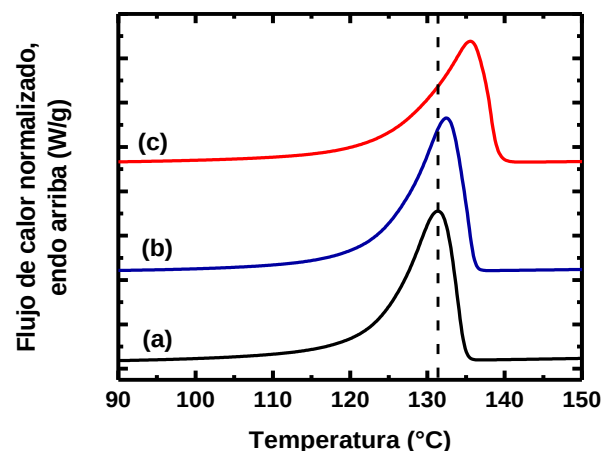


Figura 2. Barrido del 2do calentamiento de los polietilenos obtenidos con los catalizadores ZN. (a) Catalizador TiCl_4 . (b) Catalizador $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$. (c) Catalizador $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$.

La forma de la endoterma para el polietileno obtenido con el sistema bimetalico de $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$, es ancha en comparación con la forma de los otros dos sistemas, indicando claramente que el material es más heterogéneo y que presenta un mayor número de poblaciones de secuencias lineales

cristalinas. Por su parte, las Tc medidas (114°C) no presentaron diferencias por efecto del sistema catalítico.

3.3 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 3 se observan las variaciones de masa porcentual en función de la temperatura para los PE sintetizados con los catalizadores ZN modificados mono y bimetalico. En ella se aprecia que los PE obtenidos con los catalizadores de TiCl_4 y $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ presentaron un solo proceso de degradación. Sin embargo, en el caso del PE sintetizado con el sistema $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$ exhibe a temperatura ambiente valores porcentuales de masa significativamente inferiores al 100%. También, se evidenció que el proceso de degradación ocurre en dos pasos. La mayor pérdida de masa comenzó alrededor de 292°C y se extendió hasta 520; y el segundo paso empezó aproximadamente en 540°C hasta 636°C.

La Figura 4 muestra la derivada de la descomposición térmica (DTG) para el polietileno sintetizado con el sistema $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$. En ella se aprecian mejor las temperaturas máximas a la cual ocurre la degradación, observando un pico a 450°C acompañado del otro pico pequeño a 550°C para este polietileno.

De los resultados TGA y DTG obtenidos puede apreciarse que los polietilenos derivados de los catalizadores TiCl_4 y $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ comienzan su degradación a rangos más altos que el polietileno sintetizado con el catalizador $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$, indicando que este último posee menor estabilidad térmica, ya que inicia el proceso de descomposición a una temperatura significativamente menor.

3.4 Caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB)

El control de la morfología y tamaño de partículas de los polímeros obtenidos mediante procesos catalíticos a partir de monómeros vinílicos es un parámetro de alta importancia científica y tecnológica. Se ha encontrado que la morfología de los polímeros está principalmente influenciada por la morfología del catalizador (efecto réplica), pero

también depende en amplia medida de las condiciones fisicoquímicas de la reacción. Los polímeros obtenidos mediante el uso de catalizadores heterogéneos presentan diversos tipos de morfologías, las cuales han sido descritas como del tipo película o lamela, globulares o esféricas, telaraña, fibrilar, gusano, cinta, coral, hoja [9,22-24].

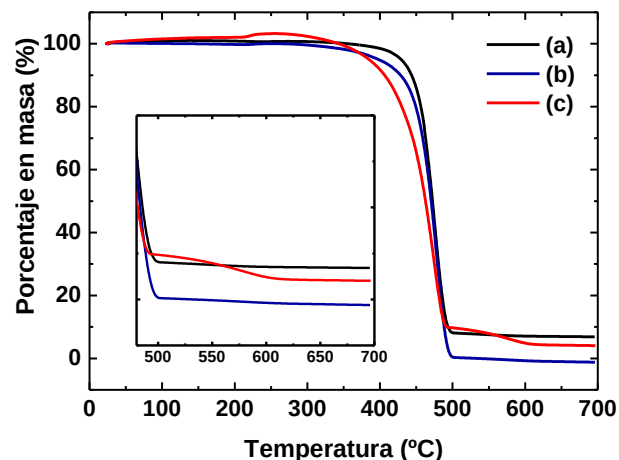


Figura 3. TGA de los polietilenos obtenidos con los catalizadores ZN. (a) Catalizador TiCl_4 . (b) Catalizador $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$. (c) Catalizador $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$.

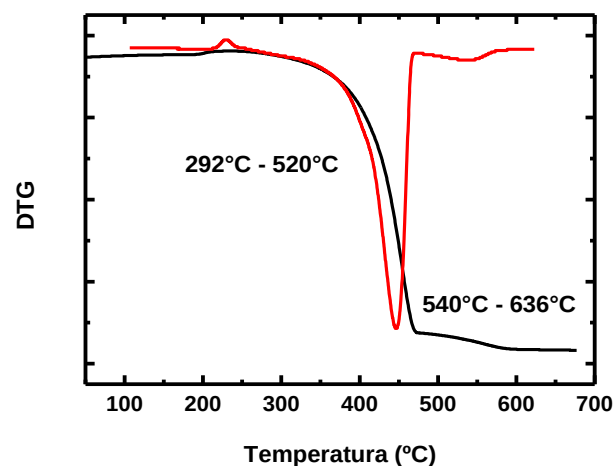


Figura 4. DTG de los polietilenos obtenidos con el catalizador ZN $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$.

En las morfologías presentes en la Figura 5 se puede observar que el polietileno obtenido con el sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-}n(\text{OHex})_n$ presenta una morfología tipo esponja (Figura 5a), la cual varió

por efecto de agregar otro centro metálico (cromo y vanadio) a una morfología del tipo globular (racimo de uvas) (Figura 5b y Figura 5c).

La morfología tipo esponja es característica de este tipo de catalizador Ziegler-Natta de titanio y podría depender del tamaño de partícula del precatalizador, así como su dispersión ejerciendo una gran influencia sobre la morfología del producto de polimerización. Se ha reportado que el análisis de partículas de estos precatalizador de Ti presenta partículas con un tamaño promedio de $120\mu\text{m}$, en un rango de $30\text{--}160\mu\text{m}$ [Error! Bookmark not defined.]. Además, la morfología de partículas del

polímero obtenida mediante microscopia óptica exhibió cúmulos o agregados de polímeros con tamaño de partículas de aproximadamente $0,4\text{ mm}$ y con una alta dispersión de tamaño [Error! Bookmark not defined.]. Estas características permiten inferir que el polietileno sintetizado con el catalizador mono metálico de Ti no presenta el efecto de “replica” morfológica, como muchos autores indican. Más bien, que la morfología de este polímero se debe a partículas no uniformes de catalizadores fragmentados durante la reacción de catálisis.

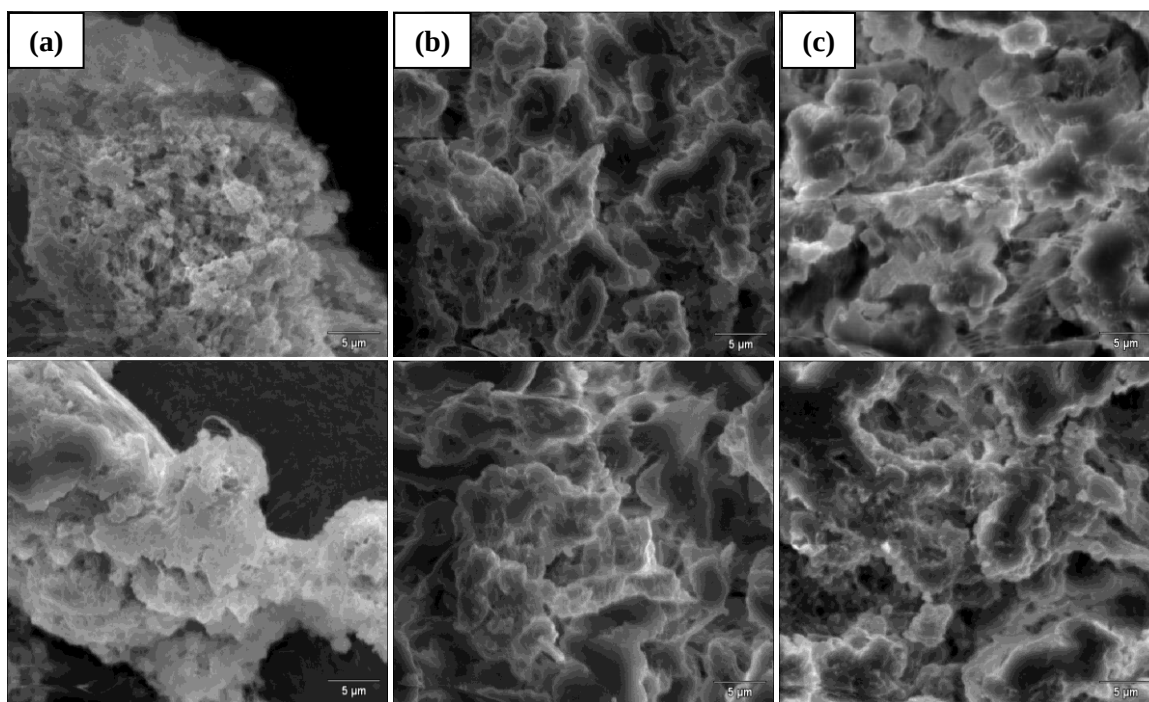


Figura 5. Morfología de polietileno obtenido con catalizador Ziegler-Natta modificado. (a) catalizador TiCl_4 . (b) $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ y (c) $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)$.

Por otra parte, el efecto del orden de impregnación de los precursores catalíticos para producir catalizadores bimetálicos produce cambio en la morfología del polímero final, como se aprecia en las Figura 5b y c. Este tipo de morfología puede ser modulada mediante el uso de un catalizador híbrido, por ejemplo, compuesto de una mezcla de Ziegler-Natta y $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^1\text{-OC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)_2/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-}_n(\text{OHex})_n$; por lo cual, los catalizadores híbridos pudieran representar un avance hacia la implementación industrial [Error! Bookmark not defined.]. Se ha reportado que esta variación es

causada por el sistema catalítico empleado y por el medio de reacción [Error! Bookmark not defined.].

Estudios previos indican que hay muchos factores que controlan la morfología de los polímeros como: usar soporte con estabilidad morfológica y mecánica adecuada, método de preparación del catalizador, procedimiento de polimerización y condiciones de reacción [Error! Bookmark not defined.]. Por lo que, no sorprende que la morfología globular de los sistemas bi-metálicos Ziegler-Natta fue fuertemente influenciada por la adición de un segundo centro

metálico al sistema convencional.

Los resultados obtenidos en el analizador EDS acoplado al MEB para los polietilenos arrojaron en todos los casos la presencia efectiva de magnesio, aluminio, silicio, cloro. Además, los EDS de los polímeros revelaron las señales correspondientes a los metales de transición utilizado en cada catalizador, titanio para el TiCl_4 y vanadio para el $(\text{TiCl}_4)_x(\text{VCl}_3)_y(\text{TiCl}_4)_x(\text{CrCl}_3)[25]$.

3.5 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

En la Figura 6 se observan las micrografías de los polietilenos en estudio. Se aprecian regiones oscuras que son asociadas a las regiones amorfas presentes en los polímeros, y más definidamente los cristalitas en formas de lamelas que aparecen como agregados blancos, tal como se ha reportado en la literatura [Error! Bookmark not defined.].

En el caso del polietileno obtenido con el sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{-n}(\text{OHex})_n$, la distribución estaba comprendida de poblaciones cristalinas cuyos espesores lamelares se localizaron entre 10 y 24 nm, encontrándose que la población mayoritaria exhiben un espesor en el orden de 16,7 nm con un porcentaje de 36% (ver histograma de la

Figura 6a).

Para el polietileno sintetizado con el sistema bimetalico $(\text{TiCl}_4)_x(\text{VCl}_3)_y$ se detectó la presencia de nuevas poblaciones lamelares y ausencia de otras con respecto al polietileno anterior, encontrándose 6 poblaciones cristalinas con espesores lamelares que oscilan entre 8 y 16,7 nm, siendo la de mayor porcentaje los cristalitas de 8,3 nm (27%). Mientras que, para el polietileno obtenido con el catalizador bimetalico de $(\text{TiCl}_4)_x(\text{CrCl}_3)_y$, los espesores lamelares fueron los más pequeños de los 3 sistemas estudiados, encontrándose lamelas hasta de 5 nm. En la Figura 6c se observa que dos poblaciones de espesores lamelares fueron las de mayor porcentaje, el espesor de 10,0 nm con un 26% y el espesor de 11,7 nm con 23%.

Comparando los histogramas correspondiente a los tres polietilenos en estudio, se puede decir que la población lamelar de forma general disminuye en el siguiente orden: PETi (11,7 a 23,3 nm) < PETi/V (8,3 a 16,7 nm) < PETi/Cr (5,0 a 16,7 nm). Se aprecia que la incorporación de un segundo centro metálico al catalizador base de TiCl_4 originó la desaparición de poblaciones de lamelas de mayor tamaño y la presencia de menores espesores lamelares en los sistemas PETi/V y PETi/Cr.

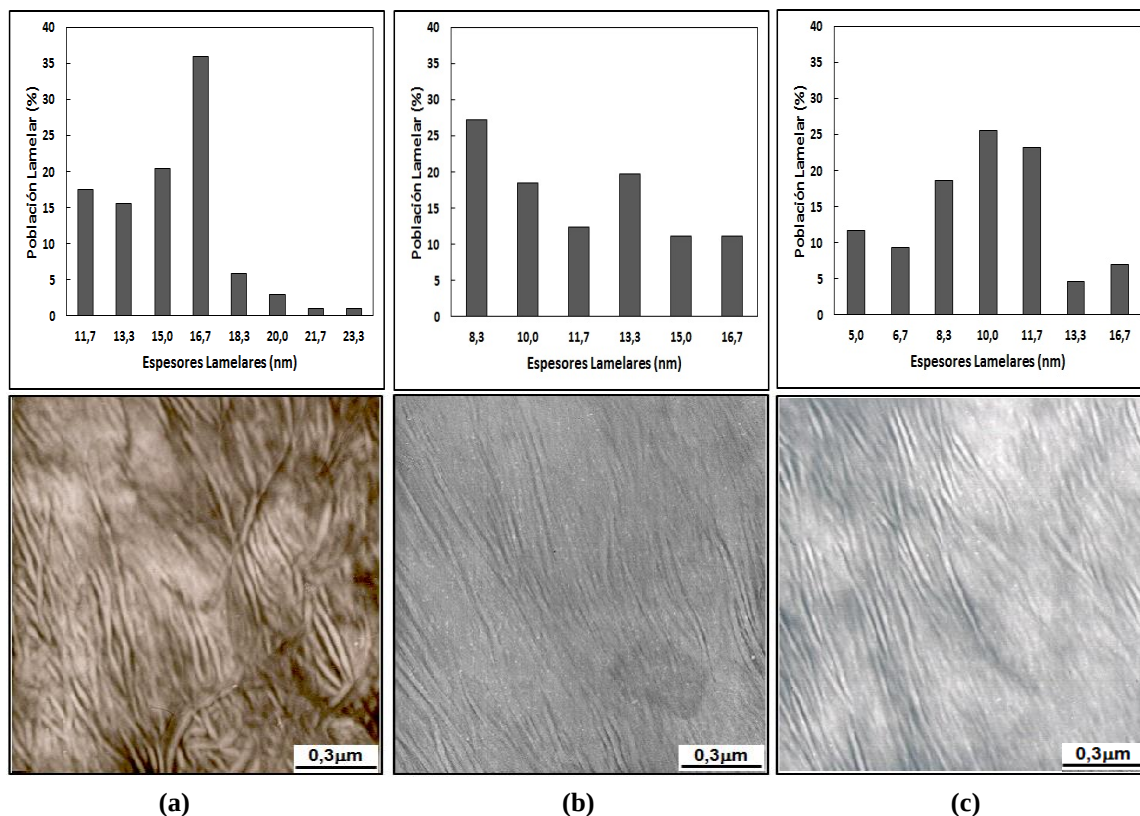


Figura 6. Histogramas y micrografías de los polietilenos sintetizados con los sistema catalítico: (a) $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$, (b) $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ y (c) $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por espectrofotometría de absorción UV-Visible permitieron la determinación del contenido de titanio en el catalizador TiCl_4 , soportados en $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$, en buena concordancia con lo reportado en la literatura.

Los valores obtenidos por EDX de la composición elemental en los catalizadores bimetalicos indicaron que el método de impregnación secuencial utilizado produce un precursor catalítico activo sobre el soporte de $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$.

Los precatalizadores monometálico TiCl_4 y bimetalicos $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ y $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$ soportados en $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ resultaron ser activos hacia la homopolimerización de etileno. La actividad del catalizador monometálico superó en dos órdenes de magnitud a los sistemas bimetalicos. Además, el catalizador de $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{VCl}_3)_y$ presentó una mayor actividad en comparación con el de $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y$.

Por su parte, el análisis termogravimétrico reveló

que el polietileno sintetizado con el sistema bimetalico $(\text{TiCl}_4)_x-(\text{CrCl}_3)_y/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$, genera menor estabilidad térmica y procesos de degradación en dos pasos.

El orden de impregnación de los precursores catalíticos para producir catalizadores bimetalicos parece producir cambio en la morfología del polímero final, de un tipo esponja característica de los sistemas $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_{4-n}(\text{OHex})_n$ a una globular (racimo de uva). Los polímeros no presentan el efecto “replica”, sino más bien a partículas no uniforme del catalizador que se fragmenta durante la polimerización.

Los resultados por MET indicaron que la población lamelar de forma general exhibió el siguiente orden decreciente: $\text{PETi} < \text{PETi/V} < \text{PETi/Cr}$. Por lo tanto, la incorporación de un segundo centro metálico al catalizador base TiCl_4 originó la desaparición de poblaciones de lamelas de mayor tamaño y la presencia de espesores lamelares que van desde 5 a 8 nm en los sistemas PETi/Cr y PETi/V , respectivamente.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo de Investigación de la UDO el financiamiento a través del Proyecto CI-010201-1776/12. También, se agradece al FONACIT el financiamiento a través del Proyecto N°: 2013000395 de esta investigación científica.

6. REFERENCIAS

- [1]. Morillo A., Aparicio J., Ibarra D., Rajmankina T., Parada A., Passaglia E. *Ciencias*. 2008;16: 251-261.
- [2]. Jalali Dil; E.; Pourmahdian, S.; Vatankhah, M. y Taromi, F. A. *Polymer Bulletin*. 2010; 64:445–457.
- [3]. Ahmadjo S, Jamjah R., Zohuri G.H., Damavandi S., NekoomaneshM., Javaheri M. *Iran. Polym. J.* 2007; 16: 31-37.
- [4]. Zohuri G., Bonakdar M.A., Damavandi S., Eftekhari M., Askari M., Ahmadjo S. *Iran. Polym. J.* 2009;18: 593-600.
- [5]. Parada, A.; Rajmankina, T.; Chirinos, J.J. y Morillo, A. *European Polymer Journal*. 2002; 38: 2093-2099.
- [6]. Sinthusai, L.; Trakarnpruk, W. y Strauss, R. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2009; 19 (2): 27-32.
- [7]. Zohuri, G., Bonakdar, M. A., Damavandi, S., Eftekhari, M., Askari, M. y Ahmadjo, S. *Iranian Polymer Journal*. 2009; 18: 593-600.
- [8]. Morillo A., Chirinos J., Ibarra D., Méndez A., Fernández A., González J., Delgado A., Ojeda M., Plaza E. *Ciencias*. 2012; 20: 7-14.
- [9]. Morillo A., Parada A, Ibarra D., Passaglia E., Arévalo J., Rajmankina T. *Designed Monomers and Polymers*. 2007;10: 507-516.
- [10]. Chirinos J., Ibarra D., Morillo A., Hidalgo O., Vargas C., Rajmankina T. *Ciencias*. 2012;20: 111-118.
- [11]. Chirinos J.,Guarenas A., Chirinos A., Rajmankina T.,Parada A. *Ciencias*. 1998; 6 (3): 182-190.
- [12]. Chirinos J., Fernández J., Pérez D., Rajmankina T., Parada A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005; 231: 123–127.
- [13]. Odian G. *Principles of Polymerization*. Fourth Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2004, p-24.
- [14]. Prin J.L., Rojas de G. B., Hernández G., Reyes Y., Puig C. *Revista Latinoamericana Metalurgia y Materiales*. 2004; 24: 3-11.
- [15]. Prin J.L., Hernández G., Rojas de Gáscue B. *Revista Iberoamericana de Polímero*. 2010; 11(1): 58-72.
- [16]. Dusseault, J., Hsu, C. *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 1993;(2): 103-145.
- [17]. Medina F., Hidalgo M., Sánchez R., Rajmankina T., Parada A. *Revista Téc. Ing. Univ. Zulia*. 1996;19 (2): 97-106.
- [18]. Morillo A., Paz D., Méndez A., Chirinos J., Delgado A., Ibarra D., Guerra, M. *CIENCIA*. 2016; 24(3): 207-219.
- [19]. Britovsek G., Gibson V., Kimberley B., Maddos P., McTavish S., Salon G., White A.,Williams, D. *Chemical Communication*. 1998: 849-850.
- [20]. Sinthusai L., Trakarnpruk W., Strauss R. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2009; 19(2): 27-32.
- [21]. Almeida L.A., Marques M.F.V. *Macromolecular Reaction Engineering*.2012; 6: 57–64.
- [22]. Munoz-Escalona A., Parada A. *Journal of Crystal Growth*. 1980; 48: 250-258.
- [23]. Morillo A., Parada A., Ibarra D., Passaglia E., Arevalo J., Rajmankina T. *Acta Microscópica*. 2009; 18(2): 158-163.
- [24]. Morillo A., Parada A., Ibarra D., Chirinos J., Arevalo J., Rajmankina T. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2009; 10(4): 177-187.
- [25]. Tenía R., Morillo A., Carrillo M., Chirinos J., Ibarra D., Rojas de Gáscue B., Prin J. *Acta Microscópica*. 2012; 21(B): 135-136.

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 pto una vez definido el tamaño definitivo.

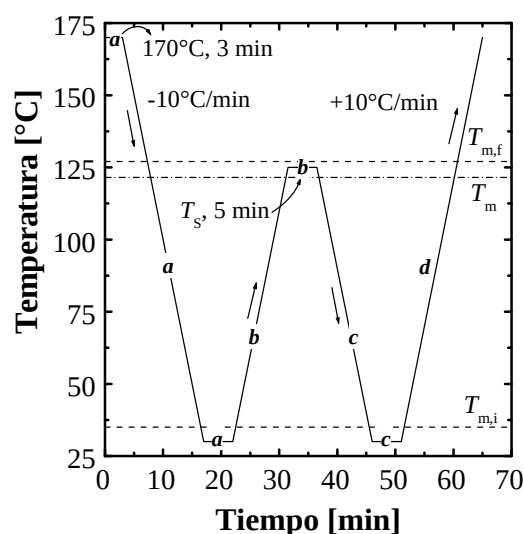


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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 apellido según los casos siguientes:

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

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

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

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

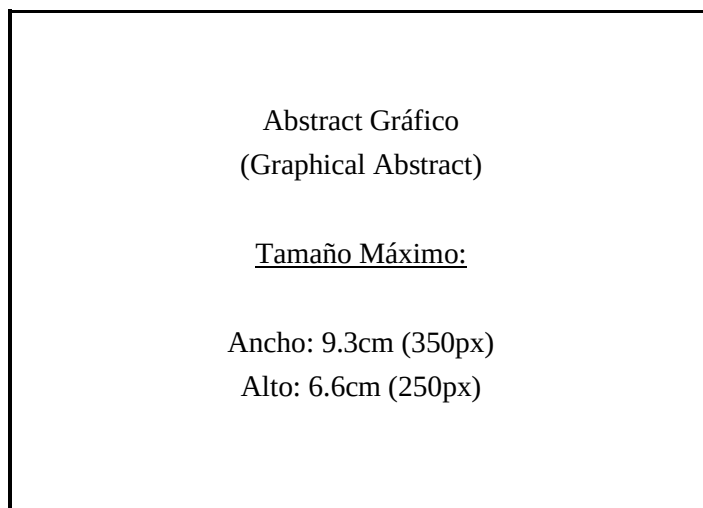
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el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

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

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

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 descargada 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.