

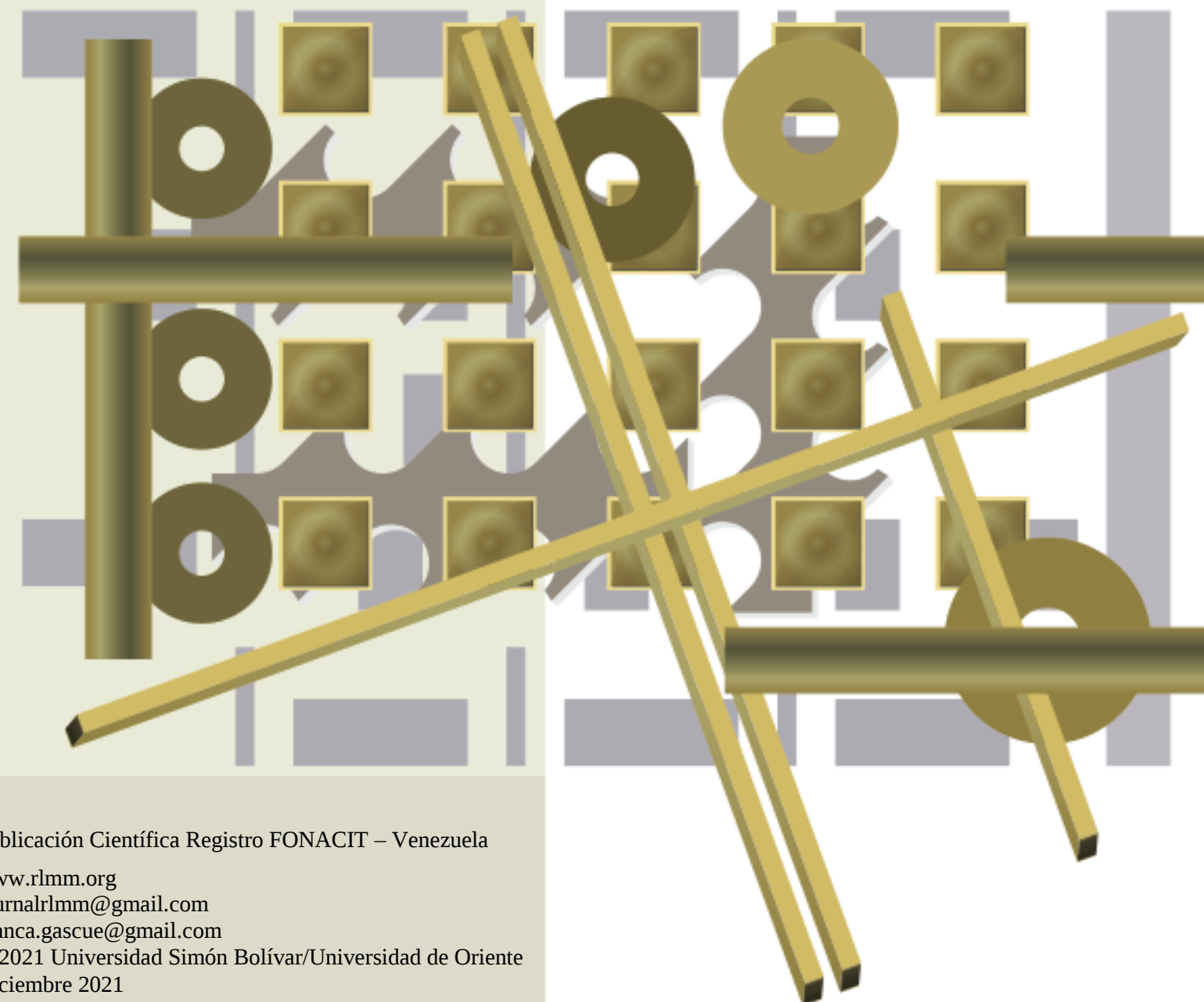


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 41 No. 2 (p. 98-196)



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

journalrlmm@gmail.com

blanca.gascue@gmail.com

© 2021 Universidad Simón Bolívar/Universidad de Oriente
Diciembre 2021

CONTENIDO: Volumen 41, No. 2 (2021)

CONTENTS: Volume 41 Nr. 2 (2021)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021, 41(2)**: 98-99

ARTÍCULOS REGULARES

DUREZA Y PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO Y ALUMINIO

Eric V. Plaza, Maria Villalonga, José Arévalo, Reinaldo Atencio, Luis Corredor, Ricardo Morales, Miguel Ramos, Alexander Briceño

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021, 41(2)**: 100-119

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Ti - Mg OBTENIDAS POR ALEADO MECÁNICO

Verónica Del Valle González M, Ney Luiggi Agreda

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021, 41(2)**: 120-138

FABRICACIÓN DE LADRILLO DE ARCILLA COCIDA CON RELAVES DE HIERRO Y ESCORIA DE ACERO

Suzy Magaly Alves Cabral de Freitas, Leila Nobrega Sousa, Tamires Estevam, Máximo Martins, Paulo Santos Assis

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021, 41(2)**: 139-148

EVALUACIÓN DE HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIACRILAMIDA Y POLI(VINIL ALCOHOL) CARGADOS CON UN ANESTÉSICO LOCAL (CLORHIDRATO DE LIDOCAÍNA)

Blanca Rojas de Gascue, José Arturo Jiménez Abreu, Arnaldo Ramírez, Filiberto Cova, Patricia Velásquez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021, 41(2)**: 149-163

REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE PLANTAS DE BENEFICIO DE ORO Y CUERPOS HÍDRICOS, DE LA ZONA MINERA DE PONCE ENRÍQUEZ, POR RIZOFILTRACIÓN CON PASTO AZUL (DACTYLIS GLOMERATA)

Ángela Quishpe, Paola Barreto, Alicia Guevara

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2021, 41(2)**: 164-186

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 41(2)**: 187-193

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2020, 41(2)**: 194-196

EDITORIAL

Nos complace presentar el **número 2** (correspondiente al segundo semestre del **año 2021**) del **volumen 41** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). En este número se publican varios artículos que evidencian las colaboraciones internacionales entre autores iberoamericanos que laboran en diferentes entes académicos de Brasil, Venezuela y Ecuador como son: Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL, Ecuador), Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC, Venezuela), Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT, Venezuela), Yachay Tech University (Ecuador), Universidad de Oriente (UDO, Venezuela), Federal University of Ouro Preto (UFOP, Brasil), Federal Centre of Technological Education of Minas Gerais (CEFETMG, Brasil) y Escuela Politécnica Nacional (EPN, Ecuador).

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 que nuestra revista está indexada desde el año 2009 en **SCOPUS** y más reciente en 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”.

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 28000 veces.

En este segundo semestre lamentamos comunicarles que hemos perdido por efectos del virus COVID-19 a nuestro Editor Jefe, el Dr. Benjamín Hidalgo-Prada, quien fuera Director del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCAUDO, Venezuela), conduciendo con su acertada visión el IIBCAUDO y otras funciones importantes en la UDO, como era la Dirección de Planificación Universitaria y el Doctorado en Ciencia de los Materiales.

El prestigio y la labor de la RLMM depende de la labor de sus excelentes Editores de Área, ubicados en diferentes latitudes (Brasil, Colombia, Francia, España y Ecuador), quienes se esfuerzan para mantener la calidad que la ha caracterizado en estos últimos 16 años, a pesar de la difícil situación de resguardo social producido por la pandemia 2020-2021. El **Equipo Editorial de la RLMM** lo conforman:

Editor de Área: Caracterización de Materiales

+ Dr. Emilio Rayon Encinas, España

Editor de Área: Cerámicas

+ Prof. Mario Alberto Macías, Colombia

+ Prof. Afonso R. G. de Azevedo, Brasil

Editor de Área: Metales

+ Dr. José Gregorio La Barbera-Sosa, Francia

Editor de Área: Metalurgia y Nanomateriales

+ Pedro Delvasto, Colombia

Editor de Área: Polímeros y Biomateriales

+ Prof. Rose Mary Michell, Ecuador

Editores de Diagramación

+ Dr. Ricardo Pérez, Venezuela

+ TSU Rafael G. Gascue C., Venezuela

La labor altruista desarrollada por el Comité Editorial, cuidando que los trabajos publicados sean rigurosamente arbitrados y bien editados, convierte a la RLMM en una de las pocas y más antiguas revistas científicas especializadas en Metalurgia y Materiales en Iberoamérica.

Agradecemos especialmente a los autores y evaluadores que participaron en la presente edición y ampliamos nuestra invitación a los pares y lectores, para que sigan participando y colaborando con nuestra revista. Esperando contar con su apoyo en el nuevo año 2022, extendemos nuestros mejores deseos de que la RLMM progrese y perdure por muchos años más.

Atentamente,

Profa. Blanca Rojas de Gascue

Editor Jefe (e) de la RLMM

DUREZA Y PROPIEDADES ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS BASADOS EN NANOTUBOS DE CARBONO Y ALUMINIO

E. Plaza,^{1,4*} M. Villalonga,⁴ J. Arévalo,^{2,7} R. Atencio,^{3,5,6} L. Corredor⁸, R. Morales⁷, M. Ramos³, A. Briceño²

1: Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Departamento de Física, Campus Gustavo Galindo km 30.5 Vía Perimetral, 090903, Guayaquil, Ecuador.

2: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Química, Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales, Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela

3: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Investigación y Tecnología de Materiales (CITeMa), Laboratorio de Materiales para Tecnologías Emergentes, Maracaibo, Edo. Zulia, Venezuela.

4: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Centro de Física, Laboratorio de Física de Fluidos y Plasmas, 1204, Altos de Pipe, Venezuela.

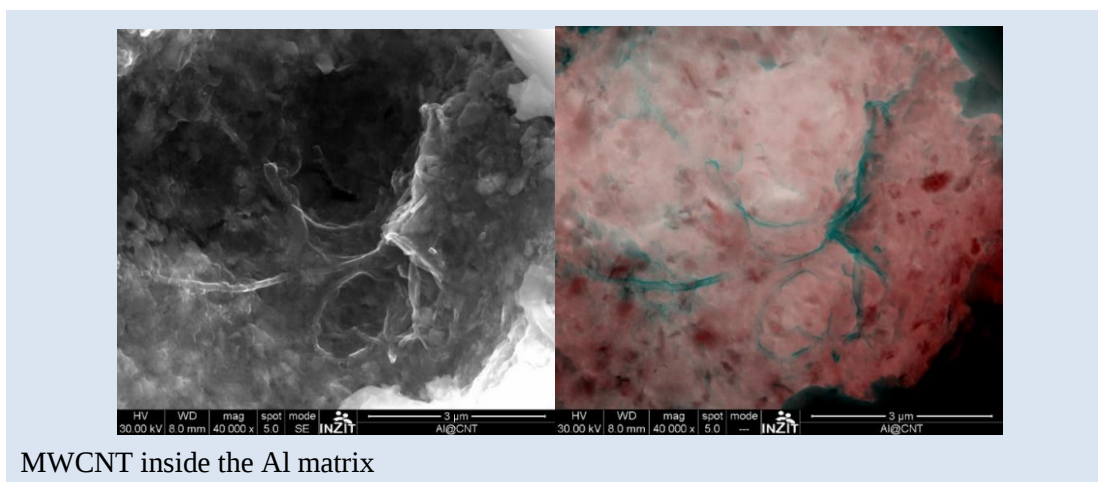
5: Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Departamento de Ciencias Químicas y Ambientales, Campus Gustavo Galindo km 30.5 Vía Perimetral, 090903, Guayaquil, Ecuador.

6: Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL), Centro de Investigación y Desarrollo de Nanotecnología (CIDNA), Campus Gustavo Galindo km 30.5 Vía Perimetral, 090903, Guayaquil, Ecuador.

7: Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas (INZIT), Maracaibo, Venezuela.

8: School of Physical Sciences and Nanotechnology, Yachay Tech University, 100119, Urcuquí, Ecuador.

*e-mail: ericvpp@gmail.com



MWCNT inside the Al matrix

RESUMEN

Se prepararon compuestos de aluminio reforzados con nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM) utilizando la técnica de pulvi-metalurgia. Los NTCPM se sintetizaron por deposición química de vapor (DQFV), utilizando C_2H_2 como gas precursor, Ar como gas de arrastre y Fe-Co / $CaCO_3$ como catalizador. El polvo de aluminio se mezcló con NTCPM en un dispositivo de molienda de bolas planetaria para diferentes relaciones de peso, de 0% a 2% y diferentes etapas de tiempo en el proceso de mezcla (3 min y 60 min). Los compuestos en polvo se prensaron en caliente, recocidos en atmosfera inerte y analizados usando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB-EC), difracción de rayos X en polvo y dureza Vickers. Se examinaron un total de 80 muestras para evaluar el efecto de los NTCPM sobre la dureza. Los resultados mostraron un aumento de la dureza para los compuestos de ~ 15% a 24%. Se consideró la desviación estándar de las medidas de dureza para evaluar la dispersión de MWCNT en los compuestos. Se aplicó un ajuste lineal a los datos de dureza para evaluar la influencia de la temperatura en el proceso de consolidación de granos y un análisis de varianza. Los resultados exhibieron una dispersión sustancial de la dureza de 13.13% a 24.57% de error. El análisis de los resultados obtenidos en varias condiciones sugirió condiciones óptimas para un tiempo de mezcla de 3 min y una temperatura de sinterización de 760 ° C.

Palabras Claves: Reforzamiento de aluminio, matrices compuestas de aluminio, nano compuestos, nanotubos de carbono, dureza.

HARDNESS AND STRUCTURAL PROPERTIES OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES AND ALUMINUM-BASED COMPOSITES

ABSTRACT

Powder Metallurgy was used for the preparation of aluminum composite reinforced with multiwall carbon nanotubes (MWCNTs). The MWCNTs were synthesized by Chemical Vapor Deposition (CVD), using C_2H_2 as precursor gas, Ar as a carrier gas, and Fe-Co/ $CaCO_3$ as a catalyst. The powder aluminum was mixed with MWCNTs in a planetary ball milling device for different weight ratios, from 0% to 2%, and different times stages in the mixing process (3 min and 60 min). The powders compounds were doubled hot-pressed and sintering and analyzed using a Field Emission Scanning Electron Microscope, X-ray powder diffraction, and Vickers Hardness. A total of 80 samples were examined to evaluate the effect of the MWCNTs on the hardness. Results showed a hardness-increasing for the compounds from ~15 % to 24 %. The standard deviation of hardness measures was considered to evaluate the dispersion of MWCNTs in the composites. We applied a linear fit to the hardness data to assess the influence of temperature in the grain consolidation process and variance analysis of data. Results exhibited a substantial dispersion of hardness from 13.13% to 24.57% of error. The analysis of the results obtained at several conditions suggested an optimal setting involving a mixing time of 3 min and a sintering temperature of 760 °C.

Keywords: Aluminum reinforcement, aluminum matrix composites, nanocomposites, carbon nanotubes, hardness.

1. INTRODUCCIÓN

The development of advanced materials with improved mechanical properties remains of considerable technological interest. Lighter, strengthened, and rigid materials are required in the aerospace and automotive industry to decrease fuel consumption and promote energy saving. In recent decades, materials science has focused on creating lightweight and ecological materials for high-performance devices. An alternative approach is the preparation of composite. Two chemically different materials separated by a defined interface constitute a composite. In these composite materials, one component transfers the mechanical or other physical properties to the bulk. Metal composites are essential in the development of advanced materials as alternatives to conventional ones. Lightweight materials with high specific strength, thermal expansion coefficient, and excellent damping properties are useful and desired. In this sense, Aluminum and MWCNTs are ideal materials to increase the strength without sacrificing the density. Lightweight properties, excellent corrosion resistance, and deformation make the aluminum alloys and its composites the most industrially used nonferrous structural materials.

The arising of carbon nanotubes (CNT)[1] and their properties have attracted scientific and technological interest in the reinforcement of Aluminum: high Young's modulus, low density, flexural modulus [2]. MWCNTs are also thermally stable when they are exposed to the air and under vacuum below $\sim 660^{\circ}\text{C}$ and $\sim 2150^{\circ}\text{C}$ [3], respectively. The aluminum hardness in this kind of composites from the compaction is near 40-50 HV [4]–[6]. The useful properties of MWCNTs, combined with those associated with Al, are attractive for developing new materials. In this context, several studies have reported the improvement of the mechanical properties of Al/MWCNTs composites using different synthetic approaches [7]–[17]. One of these techniques, which has an industrial interest because of its potential scalability is ball milling. This approach is often combined with pressing and sintering to induce a consolidation of micro grains. In this milling method, the material undergoes collisions from steel balls in high-speed rotation.

Subsequently, the hot pressing seeks to consolidate the compounds' inter grain boundaries to improve mechanical properties.

Using the ball milling powdering method, different authors [13,14, 18-24] reported improved mechanical properties (typically: hardness and ultimate tensile stress). Table 1 contains a resume of works in this area. All these studies considered a range between 2 to 4 Al/MWCNTs weight ratio concentration. In the studies of Bradbury et al. [18], however, they regarded an extended concentration range including 1 wt%, 3 wt%, 6 wt%, and 9 wt%, in a 20 h ball milling process and hot pressing of 570 MPa at 500°C , obtaining a hardness which reached a maximum of $\text{HV} = 151$ at 6 wt% MWCNTs. On its side, Al-Aqeeli [19] developed two kinds of Al-based alloys with different concentrations of Si and, using MWCNTs from 0.5 to 2.0 wt%, the mixtures were ball milled for 1, 3, and 5 hours. For this study, three sintering techniques were used (Spark Plasma, Microwave Sintering, and Hot Isostatic Press Sintering) to consolidate the ball-milled powders varying the temperatures from 400°C , 450°C , and 500°C . The sintering temperature of 500°C was found to be the most suitable. A striking point of this study was the use of 36 samples to compare their results.

Table 1. Compilation of different mixing techniques for the preparation of Al/MWCNTs composites

	MWCNTs ratio.	weight	Dispersion methodology	Secondary process	Mechanical properties
Bradburry et al 2014.	1,3,6 and 9%.		Ball milling 20h.	Hot pressing + hot extrusion.	Hardness HV ₂₀ =151 with 6% of CNT.
Yoo et al. 2010.	1-3 %		Traction milling 4h.	Hot rolling.	Yield stress 456 MPa. Ultimate tensile stress 571 MPa.
Liao et al. 2010.	0,5 %		Horizontal rolling machine.	SPS Hot extrusion.	Increase of hardness.
Kuzumaki et al. 1999.	5% 10%		Compacting and hot pressing.	Hot extrusion.	An estimate of 40 MPa for the tensile strength lower than the theoretical one.
Deng et al 2006	Two weight ratios concentration		Mechanical agitation with an ultrasonic stirrer.	N/A.	Hardness of 136 HV.
George et al. 2006.	0.5 and 2% weight ratios concentration of MWCNT and 1 and 2% SWCNT.		Ball milling.	Compacted.	Ultimate tensile strength 138 MPa using MWCNT 134 MPa with SWCNT.
Chen et al 2016.	1 and 2%.		High energy ball milling (12h).	Consolidation by plasma spark.	tensile stress-strain Increased CNT/Al.
Liao et al. 2012.	2-4 %.		Ball milling.	Hot extrusion.	Increase the Vickers harness from 42.3 (Aluminum without CNT) to 60.3 HV.
Choi et al 2012.	9 weight ratios concentration.		Ball milling 12h.	Hot Rolling.	Vickers Hardness from 20 to 60 HV.
Al-Aqeeli 2013.	0.5-2 wt% MWCNT, 36 samples 3 times for Ball milling Al-Si alloys.		Spark Plasma Sintering (SPS), Microwave Sintering (MWS), and Hot Isostatic Press Sintering.		

Remarkably, the literature focuses on the discussion on how to improve the dispersion to enhance the mechanical properties. It is recognized that MWCNTs possesses a high surface area of $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$, and its natural trend is to agglomerate due to the Van der Waals attraction forces between them, avoiding the consolidation of the matrix grains and contributing to the brittleness of the final composite [2]. Thus, the formation of agglomerates is unavoidable in almost all processing techniques.

So, it still appears necessary to gain more information about the ball mixing time to improve the homogeneity of composite, the proportion of MWCNTs within the metal matrix, the interaction mechanism between the surface of the nanotube and the Al matrix, and the contribution of temperature to improve the grain consolidation to achieve increased mechanical properties.

Almost all of the work in the literature compares one or two weight ratio combinations for the

Al/MWCNTs composite. Only two works, [18], [19] to the best of our knowledge, are the exceptions. Herein, we present the results for a series of experiments that provide valuable information for the optimal ratio concentration and the mix conditions to improve the mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites using a combination of ball milling and pressure mixing techniques. The mixing was performed in two stages. First, varying the energy supplied to the material during the ball milling (3 min and 60 min) to study the influence of this parameter in the final hardness-dispersion. Second, implementing a subsequent hot pressing followed for sintering to promote the micro grains consolidation. Sintering was accomplished using temperatures at 560 °C, 660 °C, 760 °C and 860 °C and weight ratio concentrations of Al/MWCNTs set up to 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 1.25%, 1.5 %, 1.75% and 2%. In total, the study was completed by 80 samples, allowing the statistical analysis of the experiments, and therefore gaining more insight into the fabrication of these important Al/MWCNTs composites.

2. EXPERIMENTAL.

2.1 Characterizations

The morphology of the MWCNTs and the final composites were determined in an FEI, Quanta 200 Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), in which images were registered in Secondary Electron Mode (SE) and involving a combination mode (mix) between the SE signal and the Backscattering Electron Mode (BSE). This last function allowed achieving images with a contrast depending on the atomic number of the atoms in the samples, permitting to separate the contrast of each chemical phase with different colors and then identify its morphology. Also, a Raman spectrogram was performed over the purified MWCNT using a Jobin Yvon T64000 Raman system and a laser at 514.5 nm to measure the vibrational modes and consequently to evaluate the quality of the purified products.

The structure of the composite Al/MWCNT characterized by a polycrystalline Bruker AXS diffractometer model D8 Focus with a $K\alpha$ Cu-radiation ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). The XRD measurements for the samples containing the maximum and minimum weight ratio of MWCNT in composites

were registered to corroborate the non-formation of any other sub-product like aluminum carbide phase (Al_4C_3) at temperatures 760 °C and 860 °C in 3 min and 60 minutes experiments.

The Vickers hardness was measured following the ASTM E 384 [20] procedure using a micro durometer Leitz Wetzlar. The load for this test was set to 50 gf (0.49 N). The hardness was computed by taking the measure on 20 different points randomly selected and calculating the arithmetic average for each sample. Besides, a statistical study was implemented by calculating each group's standard deviation, a power fit for each temperature, and the variance analysis (ANOVA) of the group of measurements. This procedure was considered for each of the 80 samples.

2.2 Synthesis of multiwall carbon nanotubes.

The Chemical Vapor Deposition (CVD) technique was used for the synthesis of the MWCNTs. The initial conditions were previously studied [21]–[24]. The synthesis was achieved in a Thermo Scientific Lindberg Blue M furnace, model TF55035 A-1, using a quartz tube with 2.3 cm external diameter. The gases setup was acetylene (C_2H_2) 120 ml/min and argon (Ar) 280 ml/min. The velocity flow of the gases was controlled with needle valves and a Cole-Parmer flowmeter with a precision of $\pm 1 \text{ ml/min}$.

Metallic salts of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a 4:1 ratio supported on CaCO_3 were used as a catalyst. Synthesis of the catalyst was previously reported [21]. The temperature for the synthesis was set at 750 °C and a reaction time of 15 minutes. Subsequently, the MWCNTs purification was performed in four steps procedure [21]: First, the MWCNTs were subjected to reflux in HCl solution in proportions of 50:50 for 4 h to remove the metal catalyst and support. They were filtered and washed using distilled water. Second, the MWCNTs were dried in a Carbolite oven at 120 °C for 20 minutes. Third, the nanotubes were oxidized at 450 °C for 20 minutes. And fourth, sintering was performed at 800 °C, for 1 h under an Ar flow of 280 mL/min to remove the non-graphitic carbon material.

2.3. Fabrication of the Al/MWCNT composites.

The mixing process was set in four steps: First, the ball milling mixing was accomplished in a Restch PM100 planetary mill in two mixing times (3 min and 60 min) to study the mixing energy's influence. The speed used was set at 300 rpm.[11], [25]. The particle size of the Al powder was 20 mesh. The MWCNT weight ratios proportion were set to 0% (blank sample), 0.1%, 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 1.25%, 1.5 %, 1.75%, and 2%. Second, compaction at 124.7 MPa in 450 °C, and 60 min, in the air was performed. Third, the sintering was conducted in four different temperatures in an Ar atmosphere below and over the melting point of Al (560 °C, 660 °C, 760 °C, and 860 °C). Finally, in the fourth-step, samples were pressed at 152.5 MPa at room temperature for 30 s, to induce a final compacting.

The Aluminum was obtained from Fisher Scientific Company with a particle size of 833 μm and 99.99 %. Each sample weighed 4 gr. The pressing was performed in a Buehler Bakelite model Suplimet II up to 11 Tons, with a homemade modification to achieve a heating up to 450 °C. The samples obtained were discs with 3 cm of diameter. A total of 10 samples for a mixing time of 3 minutes and 10 samples for 60 min of mixing were obtained. Each of these samples was cut into 4 pieces for a total of 80 samples. Each piece was treated in 4 different sintering temperatures, 560 °C, 660 °C, 760 °C, and 860 °C. The sintering was conducted for 60 min in an Ar atmosphere in a flow of 180 mL/min to avoid MWCNTs oxidation.

3. RESULTS AND ANALYSIS

3.1. Synthesis of MWCNTs.

The MWCNTs were observed in the FESEM. Figure 1 shows the presence of MWCNTs with an average external diameter of 62 nm after the purification process.

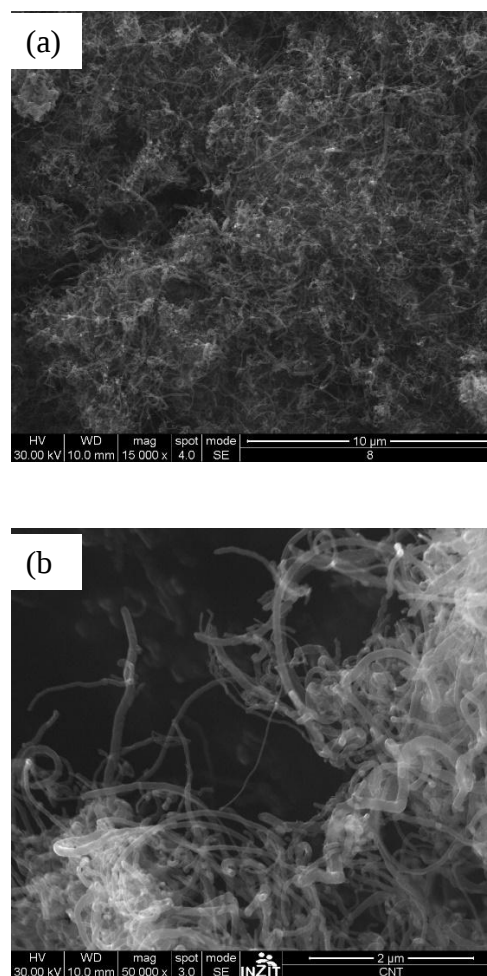
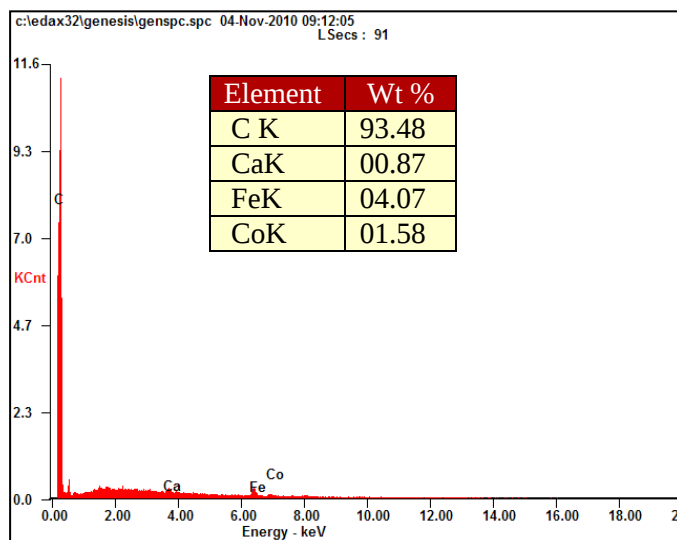


Figure 1. Micrograph of MWCNTs obtained by the CVD technique. (a) The micrograph was taken at 15 kx of magnification, from which the MWCNTs are observed. (b) The micrograph was taken at 50 kx showing the MWCNTs more in detail.

Figure 2 shows the quantitative and qualitative analysis of X-ray Dispersive Energy (EDX) of the MWCNTs (analysis performed over the selected area on Figure 1a) and the percentage of impurities after purification. The larger peak in the left area of Figure 2 corresponds to the presence of carbon. The table within the figure presents the elemental analysis and the % by weight per element (C, Ca, Fe, and Co). The carbon corresponds to the MWCNTs, with 93.48% of the total weight, and the other elements are associated with the catalyst remaining after purification. The small amount of catalyst still present is related to the fact that the acid treatment cannot remove the metals of the inner tube of MWCNTs.



1

Figure 2. Qualitative and quantitative elemental analysis for purified MWCNTs. Small quantities of the catalyst are still present in the composite after purification.

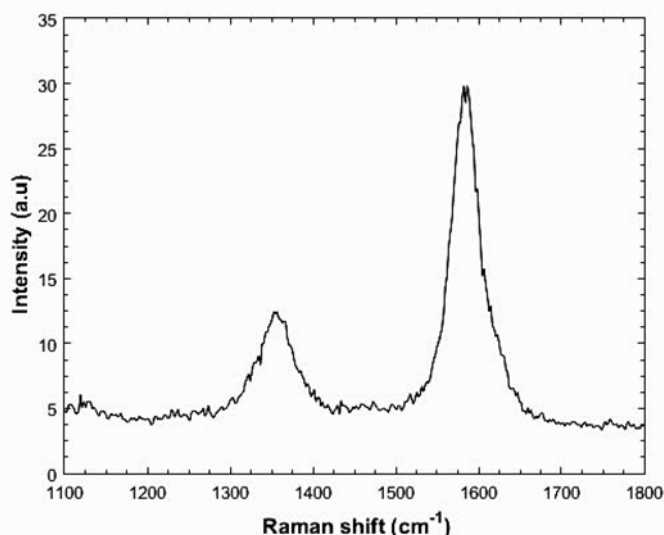


Figure 3. Raman spectrogram of purified MWCNT. The graph presents the G around 1350 cm⁻¹ whose origin is related to disorder and defects in the structure of nanotubes and "G" band around 1600 cm⁻¹ from vibrations within the plane of the graphite sheets.

Figure 3 present the Raman spectrogram of the purified MWCNT. Observing the presence of an intense band between 1500 and 1600 cm⁻¹ corresponding to the fundamental vibration of the tangential elongation of the sp² carbon-carbon bonds that form the walls of the MWCNT, this band is called the "G" band and provides information on structural purity and crystallinity of MWCNT. An intense band is also observed near 1350 cm⁻¹ called "D", this band is not allowed in Raman when there is the case of a perfect graphite

sheet. However, the presence of vacancies, defects, and the loss of symmetry in the crystalline lattice makes it possible to observe in Raman. Therefore, this band offers information on defects in the walls of the MWCNT with hybridization other than sp². This information confirms the presence of the MWCNT in the products of purification [18, 31, 32].

3.2. Composites Fabrication.

Characterization by FESEM.

The set of FESEM images collected in Figures 4(a-d) shows the presence of MWCNTs in 3 minutes experiments, the second set of FESEM images displayed in Figures 5(a-d) shows the micrographs in mix mode SE+BSE all of them for different sintering temperatures 560 °C, 660 °C, 760 °C, and 860 °C, respectively and 1% of weight ratio,

performed over the previous areas of Figures 4(a-d). In the mix mode (Figure 5), as the blue color contrast gives evidence of carbon material (smaller atomic number), the red color is the evidence for Al, showing the well-defined phases of Carbon and Aluminum. Comparing figures 4-b and 5-b, it appears a covered MWCNTs because of the mixing process.

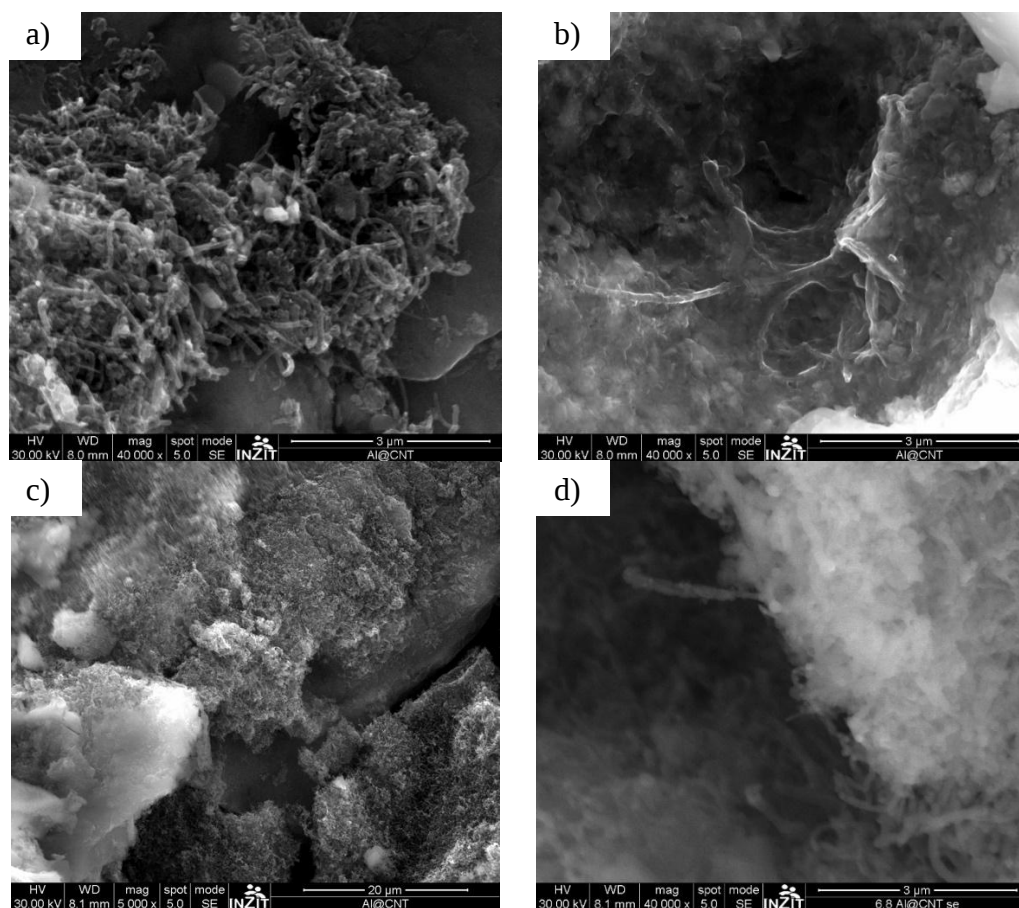


Figure 4. FESEM micrograph for the Al/MWCNT composites samples in the 3 min mixing time in SE mode. Each of these images corresponds to different temperatures of sintering. The upper left image (a) corresponds 560 °C degrees, the right upper to 660 °C (b), lower left 760 °C (c), and lower right 860 °C (d).

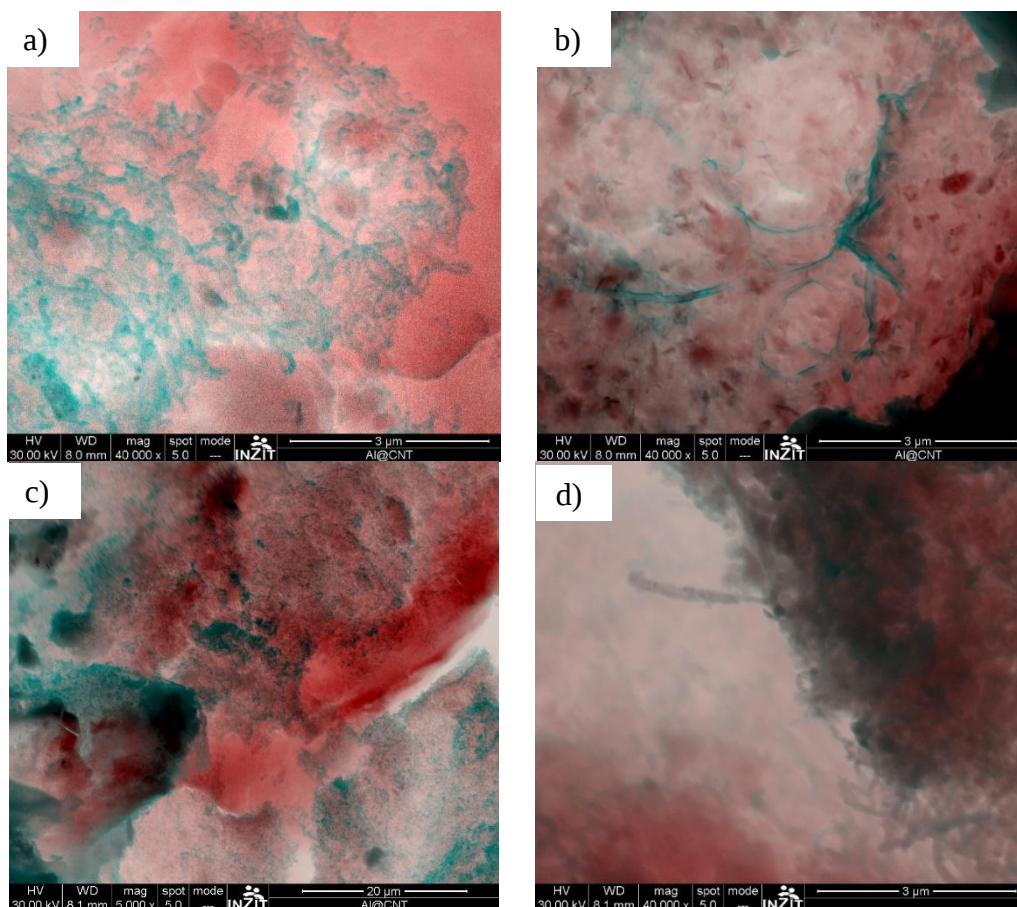


Figure 5. FESEM micrograph for the Al/MWCNTs composites in mix mode SE+BSE for the 3 minutes mixing time. By this mode, it is possible to observe the morphology and the contrast from atomic numbers combined in an image. This micrograph matches the same areas as those in figure 3. The upper left image corresponds to 560 °C (a), the upper right to 660 °C (b), lower left 760 °C (c), and lower right 860 °C (d).

The set of FESEM images collected in Figures 6(a-d) shows the composites of Al/MWCNT in 60 min experiments in SE mode. The photos displayed in Figures 7(a-d) shows the micrographs in mix mode SE+BSE, all of them for different sintering temperatures 560 °C, 660 °C, 760 °C, and 860 °C, respectively and 1% of MWCNT weight ratio, these images were performed over the area of Figures 6.

These images show the presence of carbon material; however, comparing with Figure 7(a-d) the red contrast is diffuse, it appears some blue lines in figures which can be assumed as shorter MWCNTs, in contrast to the previous 3 minutes mixing time cases. These results can

be interpreted, as more energy is given to the mixing process, more damage (shortening by breaking the tubes) in the MWCNTs will be obtained.

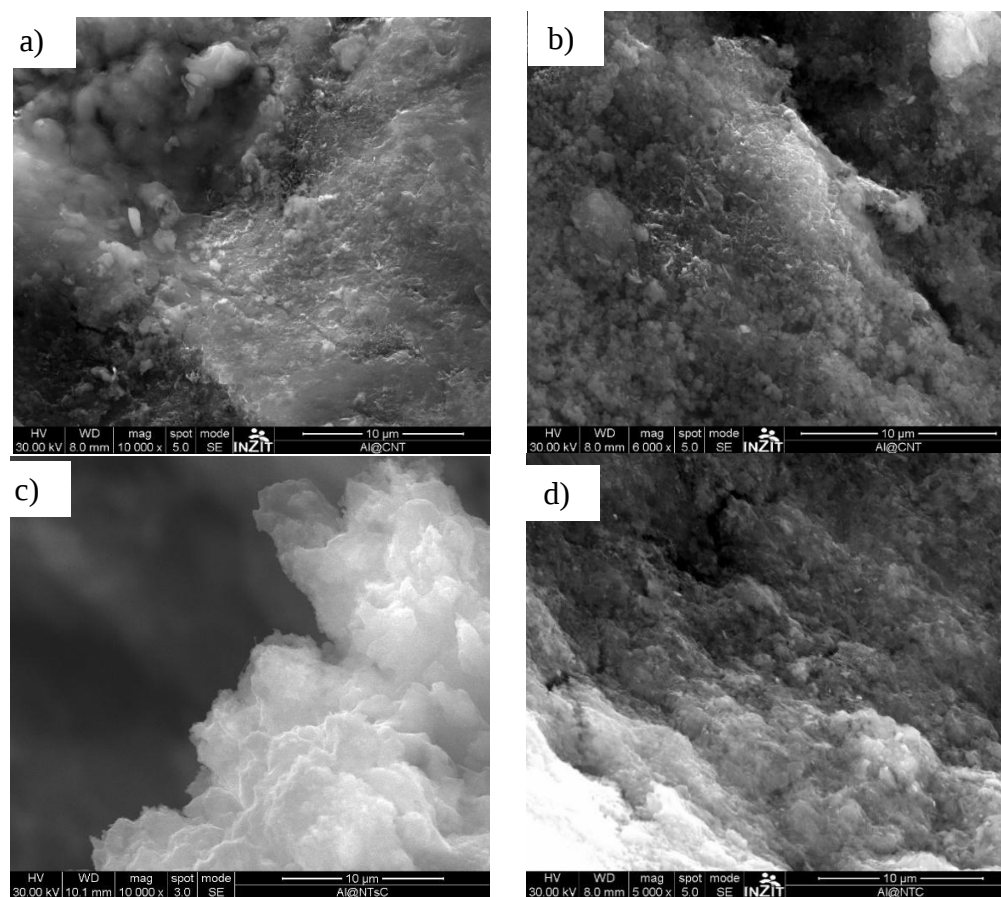


Figure 6. FESEM micrograph for the Al/MWCNT composites samples in the 60 min mixing time in SE mode. Each of these images corresponds to different temperatures of sintering. The upper left image (a) corresponds 560 °C degrees, the right upper to 660 °C (b), lower left 760 °C (c), and lower right 860 °C (d).

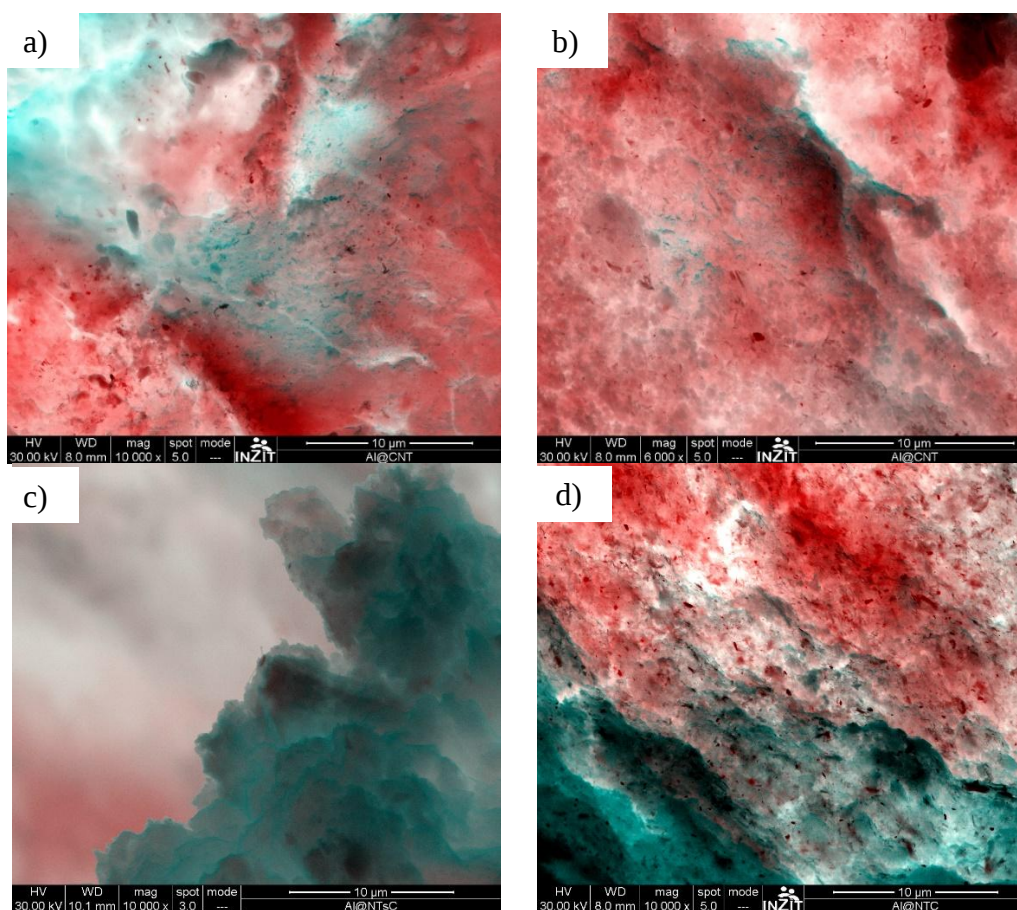


Figure 7. FESEM micrograph for the Al/MWCNTs composites in mix mode SE+BSE for the 60 minutes sintering samples. By this mode, it is possible to observe the morphology and the contrast from atomic numbers combined in an image. This micrograph matches the same areas as those in figure 5. The upper left image corresponds 560 °C (a), the upper right to 660 °C (b), lower left 760 °C (c), and lower right 860 °C (d).

X-ray diffraction characterization.

XRD patterns are collected in Figure 8 (a-d) for 3 min in 760 °C and 860 °C respectively and 0%, 0.1, 1% and 2% of weight ratio. The powder X-ray diffractograms were compared versus the Crystallography Open database [28]. The absence of the reflections corresponding to the diffraction angles ($2\theta \approx 32^\circ, 53^\circ, 55^\circ, 58^\circ$) supports the inexistence of Al_4C_3 phases. These results agree with those reported by R. Martínez-Sánchez [29].

Characterization by Vickers Microhardness.

The left columns of Figures 9 and 10 show the results for the Vickers Microhardness values (HV) as a function of the MWCNTs weight ratio concentrations, in different sintering temperatures, and for the mixing time of 3 min and 60 min, respectively.

The right column of both figures presents the standard deviation of HV for each of the 80 samples.

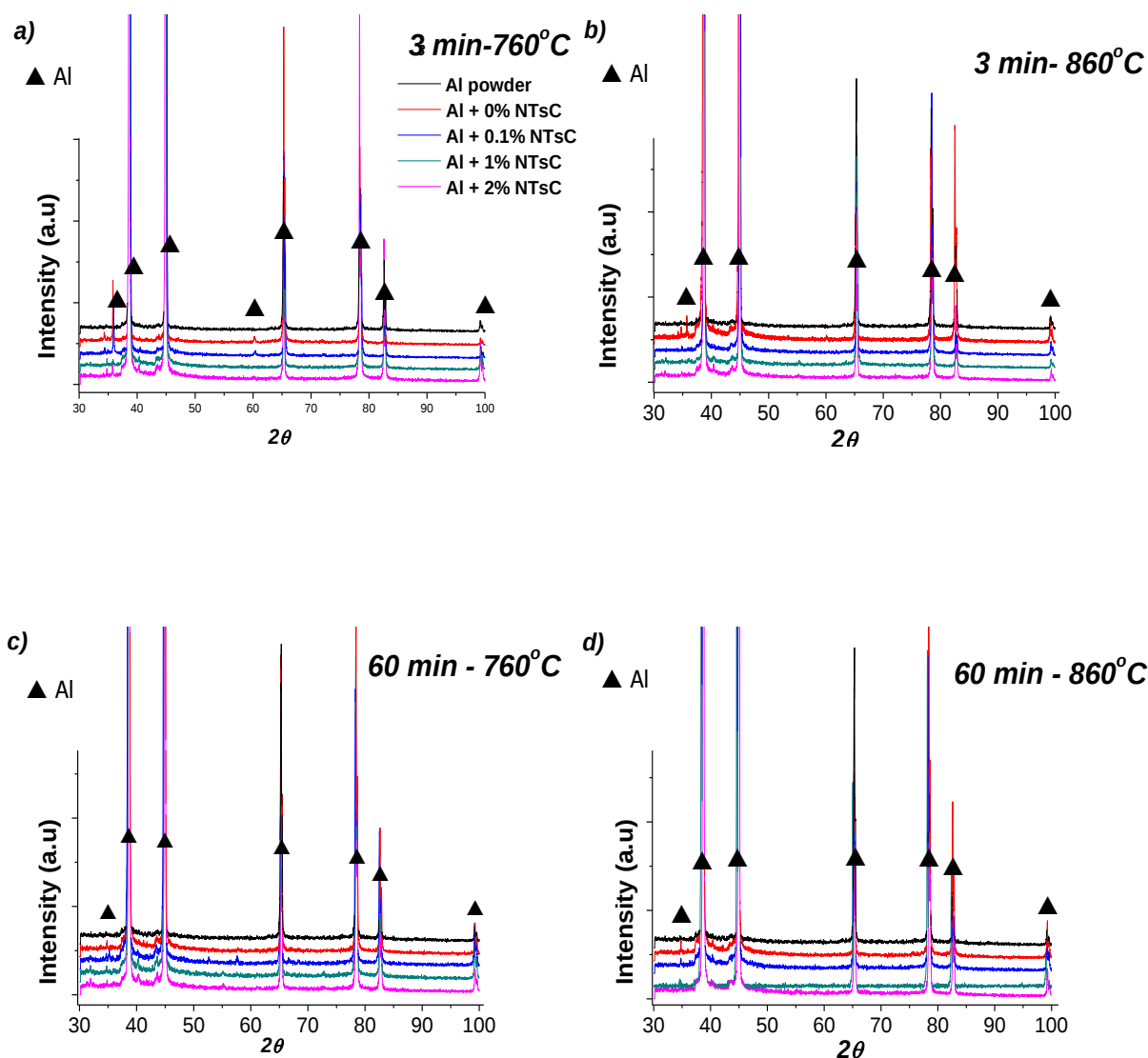


Figure 8. Diffractogram (a-d) for the Al/MWCNT composites. XRD patterns displayed correspond only to the cases for 3 min and 60 min of mixing time and ratio concentrations of 0%, 0.1%, 1%, and 2% at a sintering temperature of 760 °C and 860 °C.

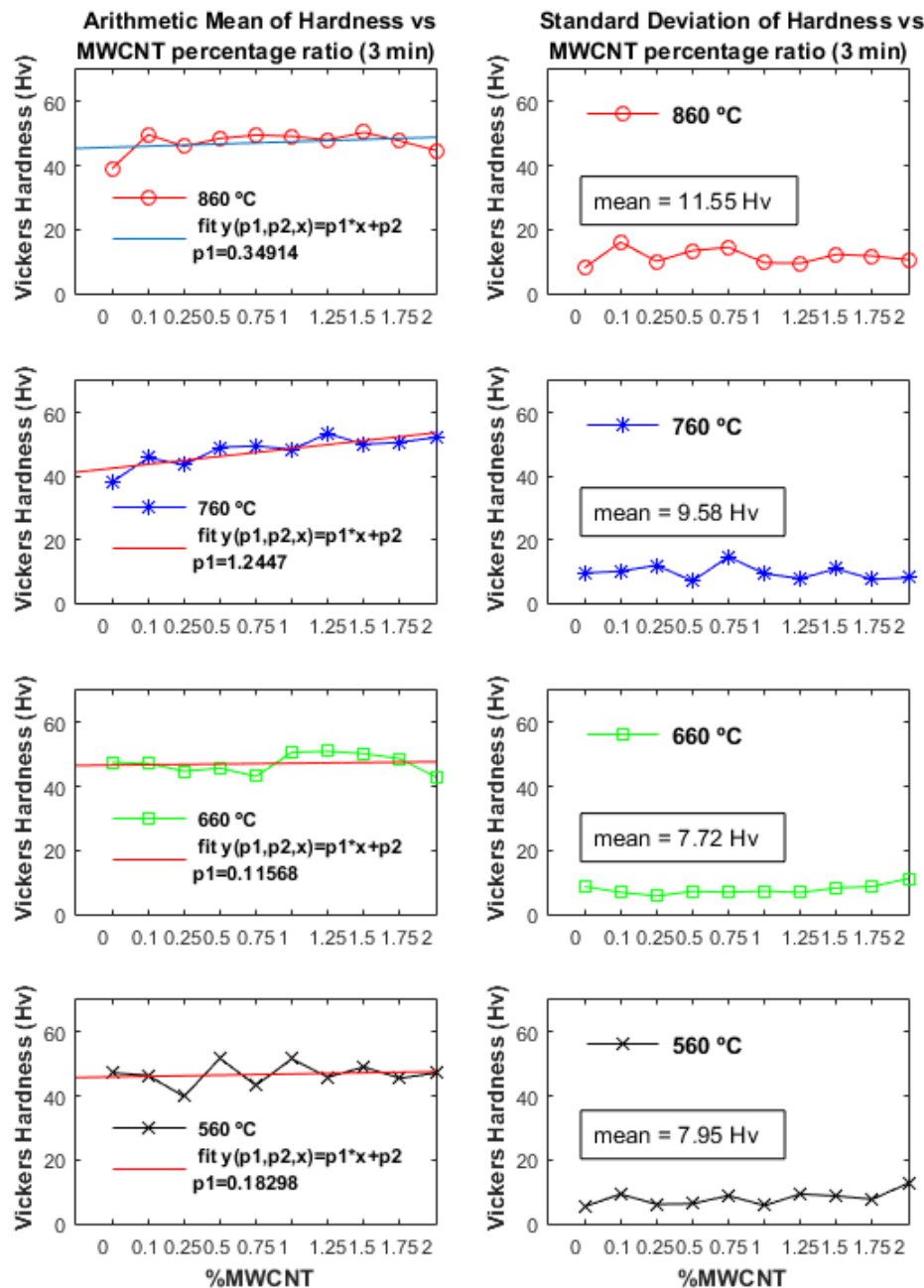


Figure 9. The graphs in the left column represent the measure of the hardness using 4 sintering temperatures (560 °C, 660 °C, 760 °C, and 860 °C) for the mixing time of 3 min, and 10 different weight ratios concentration in Al/MWCNT composites from 0% to 2%. Also, a linear fit of this data is presented to evaluate the increasing trend of hardness. The graphs on the right column show the compute of each measure's dispersion by using the Standard Deviation. The arithmetic means of this dispersion is presented as a measure of homogeneity of the composite.

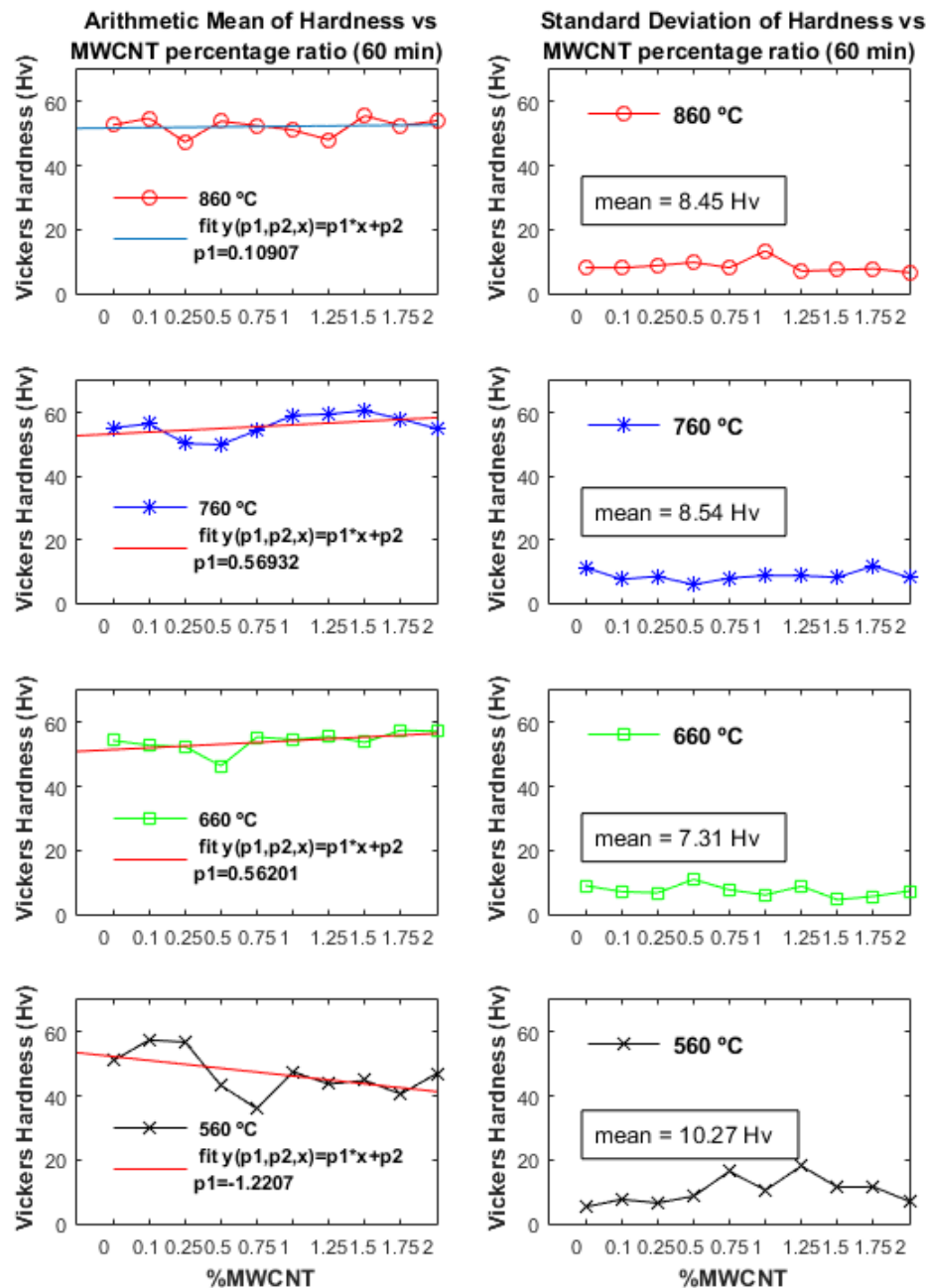


Figure 10. The graphs in the left column represent the measure of the hardness using 4 sintering temperatures (560 °C, 660 °C, 760 °C, and 860 °C) for the mixing time of 60 min and 10 different weight ratios concentration in Al/MWCNT composites from 0% to 2%. Also, a linear fit of this data is presented to evaluate the increasing trend of hardness. The graphs on the right column present the compute of the dispersion of each measure by using the Standard Deviation. The arithmetic means of this dispersion is presented as a measure of homogeneity of the composite.

Hardness trend

For the analysis of the hardness data in Figures 9 and 10, a linear fit on the graph was performed at each sintering temperature. The positive slope coefficients approximately represent a trend of increase of hardness as a function of weight ratio. We found positive coefficient values in both cases of mixing (3 min and 60 min), except for the example of sintering at 560 °C and mixing time of 60 min. In the 3 min case and for the sintering temperatures of 860 °C, 760 °C, 660 °C, and 560 °C the slopes were 0.34, 1.24, 0.11, and 0.18, respectively. Whereas at 60 min the slopes were 0.10, 0.57, 0.56, and -1.22, respectively. These results suggest an increase of the hardness as a function of the weight ratios of MWCNTs in composites. These trends can also indicate the more efficient temperature for the consolidation of the compounds. The 760 °C temperature has the largest slope (1.24) in the 3 minutes mix case. In contrast, at 560 °C, the slopes were small (0.18) or negative (-1.22) in the 3 min and 60 min cases, respectively.

Several studies have shown that the interval for the increase of hardness in Al compaction is in the order of 40-50 HV [4], [5], [30]. In Table 2, a resume of the hardness values measured for this study is presented. These results show arithmetic mean of 42.99 HV in the 3 min and 52.57 HV in 60 min, for pure Aluminum mixing. These values observed difference is attributable to the compaction, and the energy exerted to the Al powder. These kinds of results for pure Al are also reported by Kawasaki [4] and attributable to the energy exerted to the mix process. From now on, we use these values as blank sample references for the 3 min (42.99 HV) and 60 min (52.57 HV) cases. In this study for the Al/MWCNT composites, the maximum value for the hardness was achieved for the 60 min and 760 °C samples, obtaining 60.56 HV. This result corresponds to a relative increase of 14% compared with the compound's referential value without MWCNTs (52.57 HV). In the case of 3 min, the maximum value for hardness was 53.40 HV, also at 760 °C, which corresponds to an increase of 20.35% compared with the referential value without MWCNTs (42.99 HV).

Table 2. A resume of hardness values and its standard deviation for Al/MWCNTs composites in different sintering temperatures.

Temperature	60 minutes of mixing time Referential value HV Pure Al 52.57 HV			3 minutes of mixing time Referential value HV Pure Al 42.99 HV		
	Mean <HV>	Standard Deviation HV	Maximum hardness HV	Mean <HV>	Standard Deviation HV	Maximum hardness HV
860 °C	52.28	8.45	55.64	47.31	11.55	50.44
760 °C	55.89	8.54	60.64	48.09	9.58	53.40
660 °C	54.02	7.31	57.57	47.17	7.72	50.27
560 °C	46.82	10.27	57.47	46.76	7.95	51.74

In the Vickers hardness tests, micro indentation calculation is a function of the following variables: force, indenter geometry, and diagonal measurement. Therefore, the test depends on the superficial properties of materials. If the penetrator acts on a particular agglomerate of MWCNTs, this leads to considerable resistance to being penetrated due to the high Young modulus of the tubes, affecting the data measure and its dispersion hardness. This can be graphically represented in

Figure 11. Typically, the error of the measures in a homogeneous composite is near to 1%. However, in Al/MWCNTs composites developed by powder metallurgy, it is frequently to find a broad interval for dispersing the data. This dispersion can be attributed to flakes of material, which are not consolidated by the pressure process. So, this dispersion can be assumed as a consequence of inhomogeneous composites [4], [8], [30]–[32].

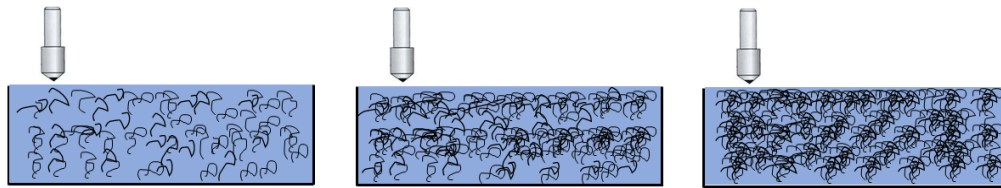


Figure 11. Several concentrations of MWCNT will induce zones with different hardness, this information can be useful to describe the dispersion of hardness in the Al-MWCNT compounds.

Statistical analysis of results.

We implement the Analysis of Variance or (ANOVA), also called the Fisher analysis of variance using the MATLAB function ANOVA1, over hardness data. The test was performed comparing the data for hardness in each temperature versus the percentage ratio of MWCNT. [33].

The ANOVA analysis determines whether data from several groups (hardness and temperatures in our case) have a common mean. The function tests

the hypothesis that the samples in the columns (mean of hardness) are drawn from populations with the same mean against the alternative hypothesis that the population is not equal. So, the null hypothesis for ANOVA is that all population means are precisely identical. This is weighed by the F parameter. The groups compared were the hardness in each temperature. Each temperature will have 10 hardness results for the 3min and 60 min. The results are presented in Figure 12(a-b) and tables 3 and 4.

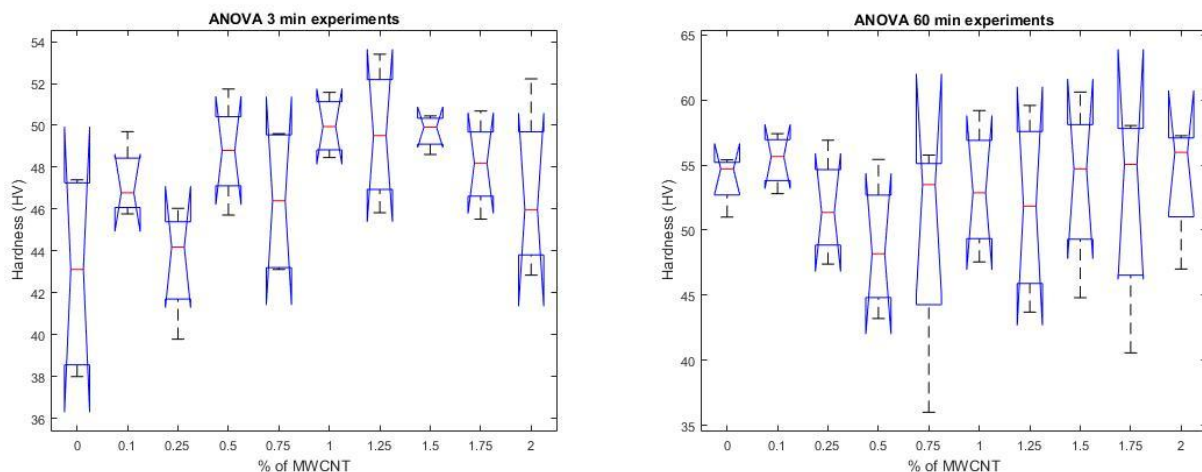


Figure 12 ANOVA analysis of hardness, for each temperature, and for the group of different weight ratio concentration of MWCNT.

The ANOVA tables 3 and table 4 shows the variation between-groups (percentage ratio of MWCNT) and within-groups variation (hardness for each temperature). SS is the sum of squares, and df is the degrees of freedom. In the 3 minutes example, the total degrees of freedom are the total number of observations minus one, which is $40 - 1 = 39$. The between-groups degrees of freedom are the number of groups minus one, which is $10 - 1 = 9$. The within-groups degrees of freedom is total degrees of freedom minus the between-groups

degrees of freedom, which is $39 - 9 = 30$. MS is the mean squared error, which is SS/df for each source of variation. The F-statistic is the ratio of the mean squared errors ($24.6891 / 8.9789$). The p-value is the probability that the test statistic can take a value greater than or equal to the value of the test statistic. The small Prob-value of 0.018 in the case of 3 min indicates that differences between column means are significant. The same analysis was applied to the 60 min case achieving a value of Prob-value of 0.8721. The graphics in figure 12

show how the variance is dispersed between the groups.

Table 3. ANOVA results for 3 min experiments.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Columns	222.202	9	24.6891	2.75	0.018
Error	269.368	30	8.9789		
Total	491.569	39			

Table 4. ANOVA results for 60 min experiments.

Source	SS	df	MS	F	Prob>F
Columns	151.13	9	16.7928	0.49	0.8721
Error	1035.68	30	34.5225		
Total	1186.81	39			

The results for the 3 min case and the small value of P indicate that the variation inside the group is significative, so we have a dispersion in the data and therefore a less homogeneous compound. This in contrast to the case of 60 minutes where the result of p indicates a compound with more similar means, and therefore more homogeneous.

4. CONCLUSIONS.

The fabrication of reinforced Al/MWCNT composites using ball milling, hot compression, and sintering mixing technique reports a maximum relative increase of Vickers microhardness of 24.21% for the time of 3 minutes of mixing and 15% for 60 minutes, compared to the average of the referential values of Al without MWCNT 42.99 HV and 52.57 HV, respectively. We compare hardness trends by computing slopes of data for each temperature graph. Hardness trends increase in almost all cases, reaching a maximum slope value of 1.24 for the 3 min and 760 °C. In the composites Al/MWCNT the temperature must induce a diffusion between the grains surface, helping the homogenization of the composite and improving their mechanical properties. In both cases (3 min and 60 min) results show the largest slope (HV measures) for temperatures of 760 °C. The influence of mixing by ball milling technique was characterized by FESEM. In the ball milling, the composite's energy can improve or not mechanical properties. This is because if energy is too high, the MWCNT will be broken. The FESEM results show damage in the tubes (shorter) at 60 min compared to the 3 min case. Also, our results show a very slight increase of hardness when the ratio concentration of MWCNT increase

in the composite, this increase can also related to the optimal temperature. The larger slope coefficient was obtained for the 760 °C in the 3 min and 760 °C and 660 °C in the 60 min. Although the dispersion associated with the standard deviation in hardness measures for the two cases of mixing time (3 min and 60 min) is similar, the ANOVA analysis allowed us to observe that the compounds mixed for 3 minutes are less homogeneous than those mixed for 60 minutes. So, we propose an optimal setup for this kind of experiment, which is the case of the 3 min for mixing time in ball milling at 760 °C. Despite the improvement of the mechanical properties, the Al/MWCNT composites still have dispersion issued that can be explored by chemical approaches (to improve diffusion between grains) or extremely high pressure to enhance the final mechanical properties.

5. AGRADECIMIENTOS

Eduardo Cedillo agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-México) por la beca proporcionada para la realización de sus estudios de posgrado.

6. REFERENCIAS

- [1]. S. Iijishima, *Nature*, 1991; 354: 56–58.
- [2]. Agarwal D L, Rao S, Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites, 1 Ed. London (Inglaterra): CRS Press, 201, Cap. 4.
- [3]. Huang W, Wang Y, Luo G, Wei F. Carbon. 2003; 41: 2585–2590.
- [4]. Kawasaki M. J. Mater. Sci. 2014; 49 (1): 18–34.
- [5]. Xu C, Langdon T G. J. Mater. Sci. 2007; 42 (5): 1542–1550.
- [6]. Kawasaki M, Figueiredo M, Langdon T G. Acta Mater. 2011 59 (1): 308–316.
- [7]. Laha T, Agarwal A, McKechnie T, Seal T. Materials Science and Engineering A. 2004; 381: 249–258.
- [8]. Ramakrishna S, Azarniya A, Azarniya A, Sovizi S, Hosseini H R M, Varol T, Kawasaki A. Prog. Mater. Sci. 2017; 90: 276–324.
- [9]. Sridhar I, Narayanan K R. J. Mater. Sci. 2009; 44 (7): 1750–1756.
- [10]. Isaza C, Sierra G, Meza J M. J. Manuf. Sci. Eng. 2015; 138 (2): 024501.
- [11]. Asgharzadeh H, Joo S H, Kim H S. Metallurgical and Materials Transactions A. 2014; 45 (9): 4129–4137.

- [12]. Liu Z Y, Xiao B L, Wang W G, Ma Z Y. Carbon. 2012; 50 (5): 1843–1852.
- [13]. Liao J, Tan M J. Mater. Lett. 2011; 65 (17–18): 2742–2744.
- [14]. Salama E I, Abbas A, Esawi A M K. Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf. 2017; 99: 84–93.
- [15]. Umma A, Maleque M A, Iskandar I Y, Mohammed Y A. Australian Journal of Basic and Applied Sciences. 2012; 6(12): 69-75.
- [16]. Baig Z, Mamat O, Mustapha M. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2018; 43 (1): 1–46.
- [17]. Chen B, Sovizi S, Madaah-Hosseini H, Azarniya A, Azarniya A, Safavi M, Ramakrishna S. Metals. 2017; 384 (7):10.
- [18]. Bradbury C R, Gomon J-K, Kollo L, Kwon H, Leparoux M. J. Alloys Compd. 2014; 585: 362–367.
- [19]. Al-Aqeeli N. J. Nanomater. 2013; 2013:14–20.
- [20]. Norma ASTM E384, Microindentation Hardness of Materials 1, Vol. 14, West Conshohocke (EEUU.): American Society for Testing and Materials, 2011.
- [21]. Hernández V, Arévalo J, Plaza E, Diaz L, Sosa E, Morales R, Atencio R. Acta Microsc. 2013; 22 (3).
- [22]. Prasek J, Drbohlavova J, Chomoucka J, Hubalek J, Jasek O, Adamc V, Kizek R. J. Mater. Chem. 2011; 21 (40): 15872–15884.
- [23]. Cheung CL, Kurtz A, Park H, Lieber CM. J. Phys. Chem. B. 2002; 106 (10): 2429–2433.
- [24]. Qingwen L, Hao Y, Yan C, Jin Z, Zhongfan L. J. Mater. Chem. 2002; 12 (4): 1179–1183.
- [25]. Liu Z Y, Xiao B L, Wang W G, Ma Z Y. Carbon. 2012; 50 (5): 1843–1852.
- [26]. Dresselhaus M S, Jorio A, Hofmann M, Dresselhaus G, Saito R. Nano Lett. 2010; 10 (3): 751–758.
- [27]. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R, Jorio A. Phys. Rep. 2005; 409 (2): 47–99.
- [28]. Grazulis S, Daskevicius A, Merkys A, Chateigner D, Lutterotti L, Quiros M, Serebryanaya N R, Moeck P, Downs R T, Bail A L. Nucleic Acids Res. 2012; 40 (D1): 420–427.
- [29]. Martínez-Sánchez R, Estrada-Guel I, Pérez-Bustamante R, Antúnez-Flores W, Miki-Yoshida M, Ferreira P J. J. Alloys Compd. 2006; 450 (1–2): 323–326.
- [30]. Kawasaki M, Figueiredo R B, Langdon T G. Acta Mater. 2011; 59 (1): 308–316.
- [31]. Xu J, Shirooyeh M, Wongsang-ngam J, Shan D, Guo B, Langdon T G. Mater. Sci. Eng. A. 2013; 586: 108–114.
- [32]. S. Sabbaghianrad S, Kawasaki M, Langdon T G. J. Mater. Sci. 2012; 47 (22): 7789–7795.
- [33]. Mendenhall W, Beaver R, Beaver R. Introducción a la probabilidad y estadística. 13 Ed. México (México DF.) Cengage Learning Editores, S.A. 2010, Cap 11.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



ERIC PLAZA

Recibió su doctorado en ciencias mención física por la Universidad Central de Venezuela en 2011. Su investigación se enfoca en la síntesis y aplicaciones de nano estructurados de carbono, además de trabajar en técnicas de simulación de fluidos.

(<https://orcid.org/0000-0002-3909-4142>)

MARIA VILLALONGA

Recibió el título de licenciada en física por la Universidad del Zulia en el año 2013. Su investigación se enfoca en el reforzamiento de compuestos de aluminio con nanotubos de carbono.



JOSÉ E. ARÉVALO-FESTER.

Investigador del Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas. Sus actividades están enfocadas en el área de síntesis y caracterización de nuevos materiales y polímeros. En especial, nanomateriales funcionales y compuestos poliméricos.

(<https://orcid.org/0000-0001-7529-32130>)

ALEXANDER BRICEÑO

Recibió su doctorado en química en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) en Caracas, Venezuela , 2003. Sus investigaciones incluyen la ingeniería de cristales fotorreactivos de ensambles supramoleculares, la síntesis y caracterización de novel nano/microcompositos basado en diferentes estrategias de química integrativa de materiales: combinaciones de hidrogeles, nanomateriales de carbón, MOFs, óxidos metálicos y nanopartículas metálicas con potenciales aplicaciones como adsorbentes y catalizadores.

(<https://orcid.org/0000-0001-9798-9406>)



REINALDO ATENCIO

Obtuvo su doctorado en la Universidad de Zaragoza, España para luego realizar estancias Postdoctorales en el IVIC (Venezuela), en la St. Mary's University (Canadá) y en la University of Saint Louis (USA). Su interés científico está centrado en la Ingeniería de Cristales como estrategia del control estructural de nuevos materiales, haciendo énfasis en el rol de los metales de transición para impartir propiedades funcionales.

LUIS CORREDOR



Universidad del Zulia (LUZ), Licenciatura en Química, 2006. 2011-2014 asistió a la Universidad de Montpellier 2 en Francia como estudiante de posgrado del proyecto de cooperación binacional Francia-Venezuela, donde amplió sus conocimientos sobre la síntesis, caracterización y manipulación de nanotubos de carbono crecidos con orientación preferencial. Durante sus estudios de maestría se dedicó al estudio de las condiciones catalíticas en la síntesis de nanotubos de carbono, MSc Química , LUZ, 2016. Emigró a Ecuador (2017) y actualmente se desempeña como técnico de laboratorio en la escuela de ciencias físicas y nanotecnología de la Universidad de Investigaciones Tecnológicas Experimentales YACHAY TECH.



RICARDO MORALES

Obtuvo el grado de MSc. Física, 2011, LUZ- Venezuela. Ha realizado investigación en caracterización de materiales, materiales nanoestructurados y sus aplicaciones. Formó parte del equipo de desarrollo el subsistema de control térmico del satélite VRSS-2. Actualmente trabaja en el área de Educación Espacial de la Agencia Bolivariana para Actividades Espaciales.

MIGUEL ANGEL RAMOS

Obtuvo el grado de químico en la Universidad Industrial de Santander en Colombia y trabajó en la caracterización por difracción de Rayos X de nuevos materiales.

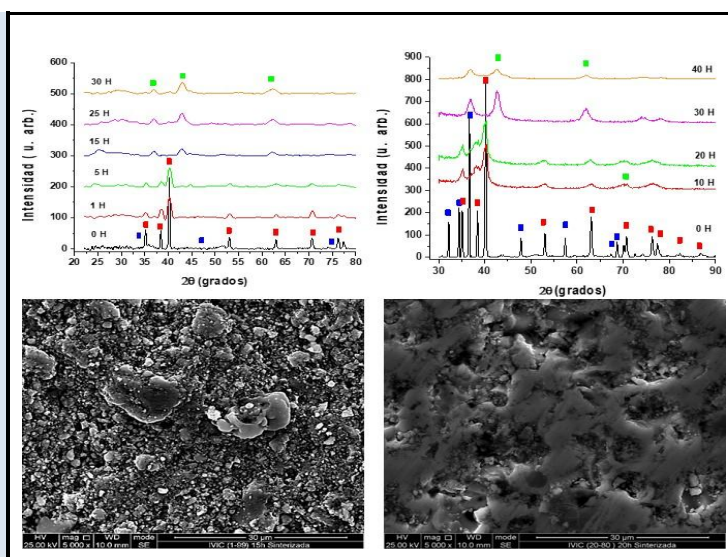
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES Ti - Mg OBTENIDAS POR ALEADO MECÁNICO

Verónica González^{1,2*} y Ney Luiggi¹

1: Grupo de Física de Metales. Dpto. de Física. Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela

2: IIBCA-UDO "Dra. SusanTai". Universidad de Oriente. Cumaná. Venezuela

* e-mail: veronica_malave@hotmail.com



RESUMEN

La muy baja miscibilidad entre el Mg y el Ti ha conllevado a la búsqueda de métodos de síntesis que incorporen elementos estructurales que permitan incrementar la solubilidad entre ambos elementos. El aleado mecánico es una técnica de síntesis que cumple con esa exigencia, ya que por fractura y soldadura continua incorpora una importante densidad de dislocaciones al proceso de aleación. En este trabajo, usando polvos de alta pureza de Magnesio y Titanio fueron sintetizadas aleaciones de Ti 1% y 20% masa Mg (Ti1Mg, Ti20Mg) mediante el proceso de aleación mecánica y posteriormente analizadas a través de diversas técnicas analíticas. Mediante la técnica de Difracción de Rayos X, las mezclas de los polvos iniciales y su evolución durante la molienda fueron caracterizadas, lo que nos permitió tener acceso a la talla de las cristalitas. Los cambios morfológicos y el tamaño de las partículas de polvo a medida que avanzaba la molienda fueron observados por Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido con análisis EDS. Las reacciones exo y endotérmicas de los polvos Ti-Mg fueron estudiadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). El análisis de DRX reveló la formación de una solución sólida Ti-Mg y una importante transición HCP a FCC posiblemente generada por la descomposición de compuestos oxigenados de TiMg y por las micro-deformaciones formadas durante la molienda. Del análisis de las micrografías de los aleados a diferentes tiempos de molienda, una variación apreciable en la forma de las partículas respecto a la inicial era evidenciada. Esto es debido a la deformación plástica a la cual se someten los polvos, decreciendo el tamaño de las partículas desde 350 a 20nm y 200 a 20nm para las aleaciones Ti20Mg y Ti1Mg, respectivamente. El estudio de densidad reveló un decrecimiento sostenido al inicio de la molienda, para luego crecer hasta la consolidación final de los aleados, este comportamiento es asociado a la evolución de la morfología del compactado. Las transformaciones exotérmicas obtenidas en torno a 400° C mediante DSC son de carácter difusivo con energía de activación de 200kJ/mol, en concordancia con la energía de activación para la difusión de oxígeno en TiMg. Nuestros resultados confirman la formación de una fase metaestable de TiMg en ambos aleados.

Palabras Claves: Aleaciones Mg-Ti, Aleación Mecánica, Difracción, MEB.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ti - Mg ALLOYS OBTAINED BY MECHANICAL ALLOYING

ABSTRACT

The very low mutual miscibility between Mg and Ti has led to the search for synthesis methods that incorporate structural elements to increase the solubility between the two elements. Mechanical alloying is a synthesis technique that by fracture and continuous welding incorporates an important density of dislocations to the alloying process. In this work, using high purity powders of Magnesium and Titanium, alloys of Ti 1% and 20% mass Mg (Ti1Mg, Ti20Mg) were synthesised through the mechanical alloying process and subsequently analysed through various analytical techniques. By means of the X-Ray Diffraction technique, the mixtures of the initial powders and their evolution during the grinding were characterized, which allowed us to have access to the crystalline cut. The morphological changes and the particle size of the powder as the milling progressed were observed by Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy with EDS analysis. Exo and endothermic reactions of Ti-Mg powders were studied by Differential Scanning Calorimetry. XRD analysis revealed the formation of a Ti-Mg solid solution and a significant HCP to FCC transition possibly generated by the decomposition of oxygenated TiMg compounds and by the micro-deformations formed during grinding. From the analysis of the micrographies of the alloys at different grinding times, an appreciable variation in the shape of the particles with respect to the initial one was evidenced. This is due to the plastic deformation to which the powders are subjected, decreasing the particle size from 350 to 20nm and 200 to 20nm for the Ti20Mg and Ti1Mg alloys, respectively. The density study revealed a sustained decrease at the beginning of the grinding process, and then a growth until the final consolidation of the alloys, this behaviour is associated to the evolution of the compacted powder morphology. The exothermic transformations obtained around 400° C by DSC are of diffusive character with activation energy of 200kJ/mol, in accordance with the activation energy for oxygen diffusion in TiMg. Our results confirm the formation of a metastable phase of TiMg in both alloys.

Keywords: Mg-Ti Alloys, Mechanical Alloy, Diffraction, SEM.

1. INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones, por sus muy buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la tracción, excelente resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad, son materiales de múltiples usos y aplicaciones [1-4]. El alto punto de fusión del Ti dificulta la fundición de aleaciones de Ti con aleantes de bajo punto de fusión y coeficientes de expansión térmica muy diferentes, como ocurre con el magnesio, lo que ha conllevado a la búsqueda de métodos de síntesis que permitan solventar esta dificultad. Uno de esos métodos es la aleación mecánica (AM), la cual es un proceso en estado sólido que se caracteriza por las colisiones entre el medio de molienda y el polvo, generándose una gran cantidad de energía que se transforma en deformación plástica. Las repetidas fracturas y soldadura en frío de las partículas conducen a una disminución del tamaño de cristalitas y al refinamiento estructural, haciendo posible sintetizar aleaciones a partir de componentes normalmente inmiscibles. Las aleaciones producidas por este método, además de poseer características microestructurales tales como la nanocrystalinidad, muestran una apreciable extensión de la solubilidad del soluto en la matriz de Ti. La alotropía del Ti en torno a los 882 °C [5], introduce características estructurales diferentes y propiedades altamente dependientes del tipo de aleante, actuando estos aleantes como estabilizadores de la fase hcp- α Ti o de la fase bcc- β Ti [4].

El Mg decrece levemente la resistencia a la corrosión del Ti, pero aligera su peso sin menoscabar sus excelentes propiedades mecánicas, propiedades muy apreciadas en la industria aeronáutica. Sin embargo, las dificultades en la síntesis de aleaciones de Ti con bajo contenido de Mg hacen que la literatura sobre ella sea escasa. El método de síntesis por aleación mecánica introduce elementos estructurales (defectos y dislocaciones) capaces de incrementar la solubilidad del Mg en la matriz de Ti y romper la estructura dual (Mg puro-Ti puro) característica de la aleación Mg-Ti. Los polvos aleados por aleación mecánica de Ti-Mg presentarán una composición estructural diferente debido a la formación de fases metaestables, tal y como son identificadas en el presente trabajo. La presencia de fases metaestables de Ti-Mg está siendo intensamente investigada por su capacidad de absorber hidrógeno y liberarlo sin ser tan

dispendioso como en el caso del MgH₂, el TiH₂ o de la aleación preparada por fusión de Ti-Mg. Agregar Mg al Ti, aunado a una fuerte densidad de dislocaciones, debilita el fuerte enlace que el hidrógeno establece con ambos elementos aislados y mejora la cinética de des-hidrogenación, convirtiéndolo en un material utilizable como reservorio o pila de hidrógeno. La síntesis e identificación de fases metaestables en el binario Ti-Mg, y su caracterización por diferentes técnicas es novedoso en el marco de la utilidad que a futuro se podría obtener.

Suryanarayana *et al.* [6] sintetizan una aleación Ti 9% masa de Mg por AM durante 16 horas, reportando la formación de una solución sólida de granos nanocrystalinos (10 -15 nm) y estructura FCC. La transición HCP a FCC es explicada ambiguamente, bien por el incremento de la solubilidad de Mg en la matriz de Ti, o por la cristalización de la fase amorfa durante la molienda.

Ward-Close *et al.* [7] reportan la producción de aleaciones titanio-magnesio por vaporización de Ti y Mg, seguido de temple rápidos, obteniendo una solución sólida con 28% masa de Mg y granos de talla superiores a 100 nm. La solución sólida muestra una estructura HCP y no reporta formación de ningún intermetálico.

Wilkes *et al.* [8] sintetizan una aleación Ti 9%masade Mg por AM en ambiente ultra limpio, confirmando el aumento de la solubilidad de Mg en Ti y una reducción de talla de cristalitas hasta 30 nm, luego de 48 horas de molienda.

Li *et al.* [3] sintetizan aleaciones Ti 5, 10 y 15% masa de Mg utilizando técnicas combinadas de aleación mecánica y sinterización por plasma de chispa, evitando con este último paso la imposibilidad de sinterización del aleado debido a la alta temperatura de sinterización del Ti, no soportada por el Mg. Se comprueba que a las 16 horas el Mg ya se ha aleado con el Ti, siendo la talla de las partículas luego de 30 horas de molienda ligeramente superior a 10 nm y reduciéndose drásticamente el módulo de compresión con el incremento de la concentración de Mg.

El objetivo de este trabajo es sintetizar aleaciones de Ti-Mg mediante la técnica de aleación mecánica y caracterizar la mezcla de polvos iniciales, polvos molidos compactados y recocidos mediante DRX, Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de

Barrido, EDS y DSC, a fin de evidenciar la formación de fases metaestables de Ti-Mg en dichos aleados.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Aleaciones de Ti-Mg con concentraciones en masa de 1% Mg y 99% Ti (Ti1Mg) y 20% Mg y 80% Ti (Ti20Mg) son preparados por la técnica de aleación mecánica. Para ello son aleados polvos de Ti de pureza 99,98% (malla -325) y de Mg 99% (malla 20 a 235) bajo condiciones controladas en un molino de bolas planetario de alta energía marca FRITSCH, modelo micro mill PULVERISETTEZ 7. Se utilizan bolas y viales de acero templado al que se le inyecta una atmósfera de argón para minimizar la contaminación, manteniendo una relación bola: polvo 8:1 y velocidad de rotación de 600 rpm hasta por 40 horas de molienda, con descansos intermedios de 15 minutos cada hora.

Los polvos iniciales y la evolución de los polvos producto de la molienda se estudiaron usando un difractómetro X-pertPRO de PANalytical. Los difractogramas fueron barridos desde $2\theta=30^\circ$ hasta 80° , operando a una longitud de onda de $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$ de la radiación de Cu-K α .

Para observar la evolución morfológica y tamaño de las partículas del polvo aleado a medida que avanzaba la molienda se utilizó un microscopio óptico Olympus CK40M, con un aumento de 10X en todos los casos. La caracterización microestructural de los polvos aleados, en estado de polvo, compactados y recocidos se realizó mediante dos microscopios electrónicos de barrido (MEB): El FEI QUANTA INCA 200, para observar las muestras en polvo; y el EDAX TEAM modelo FEI INSPECT F50, para observar los comprimidos en estado compactados y recocidos.

Los polvos aleados fueron compactados en una prensa uniaxial con presiones desde 5 hasta las 12 toneladas métricas (Tm) a temperatura ambiente. La densidad en verde de los comprimidos se determina de manera convencional mediante las medidas de su masa y de su volumen. Debido a la dificultad que tiene esta aleación para ser sinterizada [3], las muestras compactadas son recocidas durante una hora a la temperatura de 600°C , por debajo de la temperatura de la reacción peritética $L + (\alpha\text{Ti}) \rightleftharpoons (\text{Mg})$, y dejado enfriar en atmósfera controlada. Estas etapas en el tratamiento termo mecánico de las muestras configuran una especie de sinterizado, pero

no le damos esa designación por ser la temperatura utilizada muy inferior a la esperada para un sinterizado propiamente dicho. El recocido fue realizado en un horno tubular de alto vacío y bajo una atmósfera de 25 psi de nitrógeno.

A fin de detectar las reacciones exo y endotérmicas en los polvos aleados de Mg-Ti, un estudio calorimétrico fue realizado mediante un Calorímetro Diferencial de Barrido Perkin-Elmer DSC7, a tasas de calentamiento de (5, 10, 20 y 50) $^\circ\text{C}/\text{min}$, en un rango de temperatura entre: 65°C a 450°C

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudios DRX

La Figura 1 muestra los difractogramas para los polvos de Ti1Mg. En dicha figura la intensidad se expresa en unidades arbitrarias, estando la amplitud real de cada difractograma referida a la diferencia entre el espectro mismo y los niveles señalados en el eje de intensidad. A 0h de molienda se observan las reflexiones más intensas, correspondientes al titanio y al magnesio puros. Hasta 8 picos de Ti son emparejados en el rango estudiado con el patrón de la base inorgánica COD 969008518, de estructura hexagonal, grupo espacial P 63/m m c, y parámetros de red $a=2,9500 \text{ \AA}$ y $c=4,6860 \text{ \AA}$, mientras que los picos de Mg, de intensidad apenas apreciable, se emparejan con COD 969013062, también de estructura hexagonal, igual grupo espacial y parámetros de red $a=3,2485 \text{ \AA}$ y $c=5,2772 \text{ \AA}$. Igualmente trazas de óxido de Ti (O_{11}Ti_6 ; COD 96-152-1096) se enmascaran con las reflexiones del Ti puro en los extremos del espectro.

Entre 1 y 5 horas de molienda ocurre un engrosamiento de las reflexiones iniciales y un decrecimiento de la intensidad. El aumento de la anchura media de los picos indica la participación de otros elementos extras en esas reflexiones, principalmente óxidos de Ti, lo que se traduce en una disminución en el tamaño de granos. A 1 hora de molienda el Ti puro sigue siendo el elemento que genera las reflexiones más intensas, no así a 5 horas de molienda, donde se detectan reflexiones menos intensas y ligeramente desplazadas de las originales de Ti. Ya para este tiempo de molienda el Mg se ha integrado al aleado.

La disminución de intensidad hace prever una amorfización entre 5 y 15 horas de molienda, para dar paso a una nueva estructura. A las 15 horas de

molienda un cambio radical en la posición de las reflexiones es detectado, mediante la aparición de nuevas reflexiones en ubicaciones angulares diferentes a las originales: $2\theta=36,79^\circ$, $42,91^\circ$ y $61,76^\circ$, cuya formación es propiciada a partir de los óxidos de Ti detectados previamente. Esta nueva fase $\alpha+\beta$ de Mg-Ti ha sido identificada por Mushove *et al.* [9] a partir de la reducción de TiO_2 y presenta una estructura cúbica centrada en las caras. En nuestro estudio, previo a la formación de dicha fase la presencia de otros óxidos de Ti y Mg han sido detectados (MgO-FCC , $\text{Mg}_2\text{O}_4\text{Ti-FCC}$, $\text{O}_2\text{Ti-Triclinico}$). Para 25 y 30 horas de molienda estas nuevas reflexiones se acentúan, obteniéndose para estos tiempos el aleado consolidado. La aparición de esta nueva fase a partir de 15 horas de molienda es una consecuencia del incremento de la solubilidad del Mg en Ti.

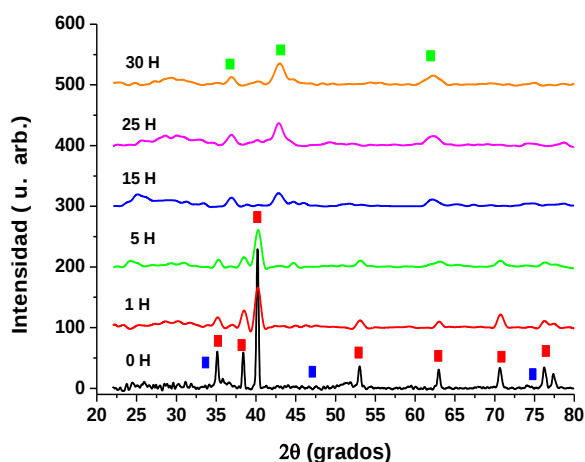


Figura 1. Difractogramas por DRX de los polvos aleados de Ti1Mg, para las diferentes horas de molienda. ■ Ti, ■ Mg y ■ Mg-Ti.

La Figura 2 muestra los difractogramas para los polvos de Ti20Mg luego de 0, 10, 20, 30 y 40 horas de molienda. En la secuencia de difractogramas se observa la transformación ocurrida en las reflexiones a medida que avanza la molienda hasta mostrar una amorfización parcial y la obtención de la nueva fase.

El difractograma de los polvos iniciales, a 0 horas de molienda, es mostrado en la parte inferior de la figura 2, con reflexiones bien definidas característico de la cristalinidad de los elementos presentes. Las reflexiones de Ti se emparejan con la misma base COD del primer estudio, no así para

Mg donde la base COD 969012002 generó una figura de mérito superior a la utilizada para el aleado Ti1Mg. En este caso tanto el grupo espacial como el sistema cristalino son similares, pero los parámetros de red son diferentes: $a = 3,2093 \text{ \AA}$ y $c = 5,2103 \text{ \AA}$. Para esta concentración de Mg la intensidad de las reflexiones y su número son importantes.

Para 10 y 20 horas de molienda los difractogramas revelan la disminución de las intensidades de los picos de difracción y un ensanchamiento de los mismos, que indican la disminución en el tamaño de cristalitas y aumento en los esfuerzos internos [10], tendencia que aumenta a mayor tiempo de molienda. Las reflexiones entre 30 y 40 grados tienden a solaparse en torno a las reflexiones originales de Ti. Igual ocurre en la vecindad de los 70 y 77 grados, siendo notoria la reducción o desaparición del número de reflexiones de Mg en el difractograma, lo que sugiere una incorporación de Mg en la fase Ti o la formación de una solución sólida Ti (Mg). En torno a $2\theta=35,12^\circ$ se superponen las reflexiones de Ti con las de titanato de Mg (COD 96-591-0001-Romboédrico), mientras que en torno a $2\theta=38,71^\circ$, las reflexiones iniciales de Ti y Mg tienden a solaparse. La máxima intensidad se obtiene a $2\theta=40,18^\circ$ principalmente debido a la participación mayoritaria del Ti, igualmente ocurre con las reflexiones de muy baja intensidad a $53,11^\circ$ y $62,98^\circ$. La reflexión a $2\theta=70,42^\circ$ corresponde a la formación de una solución sólida de Mg en Ti solapada con reflexiones de Titanato de Mg, la cual tiende a desaparecer a 20 horas de molienda. La última reflexión detectada a $76,46^\circ$ es predominantemente de Ti.

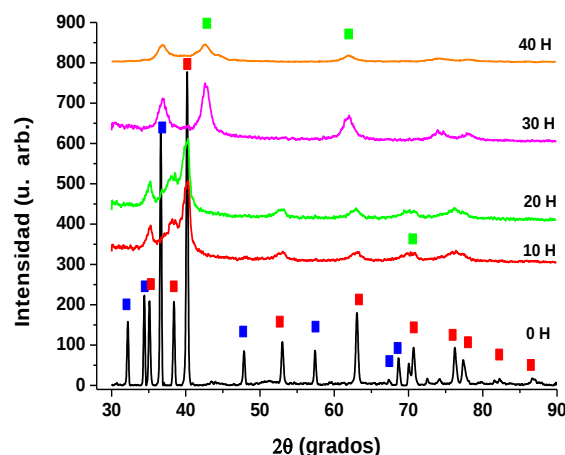


Figura 2. Difractogramas por DRX de los polvos aleados Ti20Mg, en las diferentes horas de molienda. ■ Ti, ■ Mg y ■ Mg-Ti.

La pequeña variación angular de las reflexiones características luego de estos tiempos de molienda, respecto a los elementos en forma pura y sin molienda, detectada hacia los altos ángulos de difracción es asociada con un gran número de defectos cristalinos, deformación y micro tensiones. Sin embargo, se sabe que una de las desventajas de este proceso, es el riesgo de contaminación con elementos que proceden tanto de las bolas de molienda y/o contenedores (principalmente hierro), así como de la atmósfera (oxígeno) [11].

Luego de 30 horas de molienda han desaparecido todas las reflexiones características del Ti y del Mg y comienzan a apreciarse nuevas reflexiones pertenecientes a la fase de solución sólida de Ti, Ti (Mg).

Estas reflexiones han sido reportadas [10], en las posiciones angulares: $2\theta=36,5^\circ$, $2\theta=42,5^\circ$ y $2\theta=62^\circ$. En nuestro caso se encuentran a $2\theta=36,7^\circ$, $2\theta=42,6^\circ$ y $2\theta=62^\circ$, estando mejor definidas a 30 horas de molienda que a 40 horas de molienda. En cada uno de esas reflexiones también se ha detectado la presencia de MgO y de Mg_2O_4Ti . Esto sugiere que la formación del aleado entre el Mg y Ti ocurre debido a que los átomos de Mg se han disuelto en la red de Ti, igualmente por la difusión del oxígeno presente en los diferentes óxidos detectados. Sin embargo, esto no significa que a nivel atómico [12] todos los átomos de Mg se han disuelto en la red de Ti.

Machio *et al.* [10] en un estudio similar mostró que todos los polvos de Ti-Mg molidos tenían una estructura cristalina cúbica centrada en la cara (FCC). Siendo esta solución sólida de Ti-Mg diferente a la reportada en referencias [13, 14], donde se establece que el polvo de aleación tiene una estructura cristalina HCP. Definitivamente esta transición de HCP a FCC es consecuencia de las características particulares de la molienda y de la presencia de óxidos de Mg y Ti con estructuras cristalinas diferentes a los polvos originales [15, 16]

3.2 Cálculo de la talla de cristalitas

De la información obtenida de DRX procedemos a evaluar la talla de cristalitas y su deformación relativa. Para este fin tradicionalmente se usa la ecuación de Scherrer, sin embargo, en dicha ecuación la anchura media (FWHM) de los picos de difracción recibe contribuciones sólo de la geometría de las cristalitas y conocemos que otros

factores como la deformación relativa por micro tensiones internas son muy importantes en la definición de la FWHM. Williamson y Hall [17], bajo una serie de suposiciones, logran integrar los efectos de talla y deformación en la siguiente ecuación,

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

Mientras que la ecuación de Scherrer[18] está definida por la siguiente relación,

$$D_s = \frac{\kappa \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (2)$$

Donde, β_{hkl} representa el ancho de la altura media (FWHM) para el plano (h k l), θ es el ángulo de difracción, $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$, κ es una constante dependiente de la forma (0,94 en este cálculo), D y D_s representan la talla de cristalita de Williamson y Hall y de Scherrer, respectivamente y ε es la deformación relativa generada por los esfuerzos internos [19, 20]. $\beta_{hkl} \cos \theta$ en la ecuación (1) muestra un comportamiento lineal con $\sin \theta$, lo que nos permite gráficamente acceder tanto a la talla D de las cristalitas como a la deformación relativa ε .

El tamaño promedio de las cristalitas correspondiente a D_s es suministrada directamente por el software X Powder12 utilizado en el análisis de DRX, mientras que D y ε se evalúan mediante un ajuste lineal de la ecuación (1). Un método alternativo consiste en obtener numéricamente el par (D, ε) que anula la ecuación:

$$\beta_{hkl} \cos \theta \left(1 - \frac{D_s}{D}\right) - 4\varepsilon \sin \theta = 0 \quad (3)$$

Este último método, además del par (D_s , 0) genera otras soluciones que deben ser convalidadas experimentalmente.

En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos para el aleado Ti1Mg. Tanto D como D_s presentan similar comportamiento cualitativo, reflejado en un decrecimiento monótono de la talla de las cristalitas debido al rompimiento de los polvos precursores, hasta las 15 horas de molienda y luego una tendencia a mantenerse constante o crecer ligeramente. Este comportamiento señala un posible amalgamamiento del material molido, y viene a reforzar lo reportado en los difractogramas, donde un cambio de estructura HCP→FCC ha sido reportado. Las tallas reportadas en este trabajo coinciden con las reportadas por otros autores. En

el recuadro interno de la figura 3 se muestra la deformación relativa producto de las micro tensiones generadas durante la molienda. Un comportamiento inverso al obtenido para la talla de cristalitas es observado. Es decir, un crecimiento de ε hasta las 15 horas de molienda seguido de un leve decrecimiento.

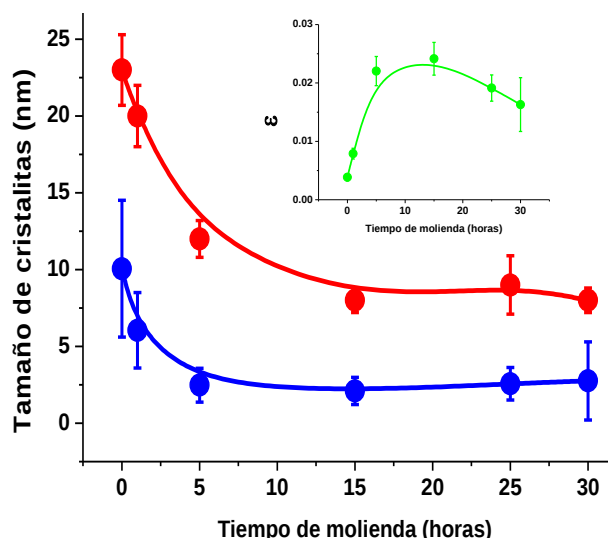


Figura 3. Tamaño promedio de las cristalitas (D), de los polvos aleados Ti1Mg. ● Cálculo de D_s usando la fórmula de Scherrer. ● Cálculo de D usando la fórmula de Williamson y Hall. Recuadro interno: ● Deformación relativa ε en función del tiempo de molienda.

En la figura 4 se muestran los resultados obtenidos para el aleado Ti20Mg. Nuevamente, tanto D como D_s presentan similar comportamiento cualitativo, reflejado en un decrecimiento monótono de la talla de las cristalitas hasta las 15 horas de molienda seguido de un claro aumento posiblemente asociado con la aparición neta de la fase TiMg, propiciada por la mayor concentración de Mg que posee esta aleación y por la presencia de óxidos detectados durante el estudio de DRX. Este aumento va en concordancia a la teoría que explica que, debido a la mayor tendencia del polvo metálico a soldarse, experimenta un aumento de tamaño, luego las partículas se endurecen y fragilizan como consecuencia de la gran cantidad de energía introducida en forma de deformación plástica y finalmente, se igualan las tendencias a soldarse y romperse, alcanzándose un equilibrio dinámico [20]. Igualmente se puede observar que la mayor presencia de Mg no permite un mayor refinamiento

de las cristalitas ya que ambos polvos consolidados mostraron tallas de cristalitas en torno a 10 nm. En el recuadro interno de la figura 4, la deformación relativa producto del estrés generado durante la molienda confirma su estrecha relación con la talla de cristalitas mostrando un comportamiento inverso en toda la extensión de la molienda. Es decir, un crecimiento de D hasta las 15 horas de molienda, seguido de un decrecimiento más marcado que en el caso anterior.

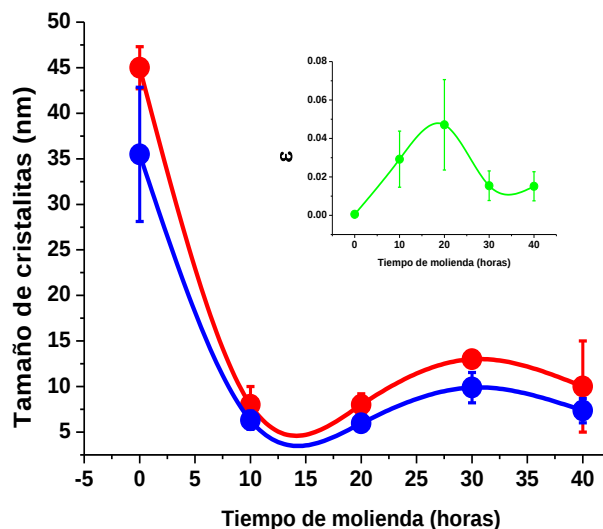


Figura 4. Tamaño promedio de las cristalitas (D), de los polvos aleados Ti20Mg. ● Cálculo de D_s usando la fórmula de Scherrer. ● Cálculo de D usando la fórmula de Williamson y Hall. Recuadro interno: ● Deformación relativa ε en función del tiempo de molienda.

3.3 Estudios microscópicos y análisis EDS

3.3.1 Micrografías ópticas

Se utilizó la microscopía óptica (MO) para chequear el estado superficial de las muestras y la ocurrencia de ciertos cambios morfológicos en concordancia con la resolución de la lente utilizada.

Los polvos precursores de Mg puro se presentan como partículas aplanadas brillantes de formas irregulares y tamaños que van desde 50 hasta 200 μm , teniendo en promedio unos 150 micrómetros, mientras los polvos de titanio puro se presentan como partículas irregulares muy pequeñas y menores a 20 μm .

En la figura 5 se muestran las micrografías de los aleados Ti1Mg, a 0, 5, 15 y 30 horas de molienda.

En la Fig. 5a se muestra la mezcla de los polvos iniciales a 0 horas de molienda, donde se puede diferenciar claramente al Mg, en forma de partículas brillantes, aplanadas de mayor talla que las

partículas de Ti, que se muestra oscuro y se encuentra en una mayor proporción.

Transcurridas 5 horas de molienda (Fig. 5b), los polvos muestran un brillo superior al de los polvos precursores. Una disminución en el tamaño de las partículas es observada, su forma es irregular y muy distinta a las originales, debido a la deformación plástica ocurrida en el proceso.

Para 15 y 30 horas de molienda (Fig. 5c y 5d), una mezcla casi homogénea en tamaño y forma se ha desarrollado, y en apariencia el Mg se ha integrado a la matriz de Ti. Note que la micro-marca señala 100 μm lo que da una idea de la reducción del tamaño de partículas de aleado con el tiempo de molienda hasta definitivamente consolidarse como homogénea ante esa magnificación.

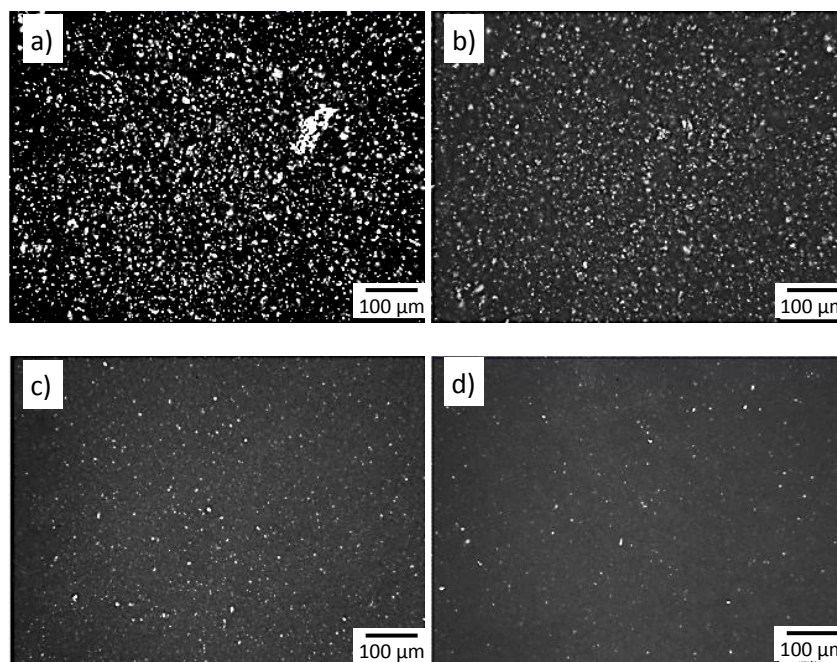


Figura 5. Micrografías ópticas de los polvos de Ti1Mg, durante el proceso de molienda. a) 0 horas. b) 5 horas. c) 15 y d) 30 horas. La micromarca señala 100 μm .

En la figura 6 se muestran las micrografías de los aleados Ti20Mg, a 0, 10, 20 y 40 horas de molienda.

A 0 horas de molienda (Fig. 6a) el brillo y el gran tamaño de las partículas de Mg las diferencian de las partículas de Ti que son oscuras y más pequeñas. A 10 horas de molienda (Fig. 6b), se nota una disminución en el tamaño de las partículas y su aspecto es muy distinto al original. Las partículas de Mg muestran un aspecto globular mientras que las de titanio parecen hojuelas y de talla menor. Para 20 horas de molienda (Fig. 6c), todavía es posible observar algunas partículas grandes en comparación a la micrografía anterior, pero la mezcla se muestra casi homogénea en tamaño y forma. Transcurridas 40 horas (Fig. 6d), la micrografía muestra dos regiones diferentes: una correspondiente a un polvo fino y homogéneo con escasas partículas de mayor tamaño y la otra correspondiente a aglomerados

atómicos de gran talla y de color blanco que nos hace pensar en una disgregación de la mezcla debido a la oxidación del Mg.

3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido y análisis EDS

Mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), con microanálisis químico por energía dispersiva de rayos X (EDS) se corroboró la composición química puntual de las partículas del polvo, confirmando en ellas la presencia de Mg y Ti, además del tamaño de las mismas y su morfología. Las partículas pasan por varias etapas que incluyen el aplanado, soldadura de las láminas formadas, plegado de estas partículas y formación de partículas equiaxiales de estructura homogénea. Además, se produce la rotura de las capas de óxido superficial, que son disgregadas e incorporadas al interior de las

partículas de Ti [21].

El estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para los aleados Ti1Mg y Ti20Mg se realizó en cada una de las etapas del proceso de síntesis: Polvos consolidados, polvos compactados y polvos

compactados y recocidos. En este trabajo se usa el término recocido en vez de sinterizado debido a la dificultad de sinterizar aleaciones con tan disimiles puntos de fusión.

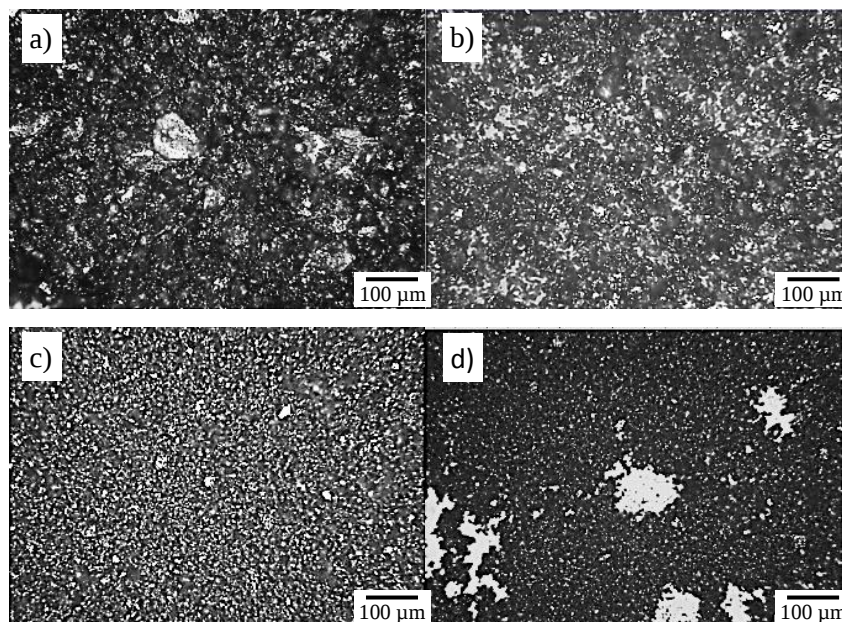


Figura 6. Micrografías ópticas de los polvos Ti 20Mg, durante el proceso de molienda. a) 0 horas. b) 10 horas. c) 20 horas. d) 40 horas. La micromarca señala 100 μm .

En la Figura 7 se presentan dos micrografías por MEB del polvo aleado Ti1Mg y 30 horas de molienda, una con micro-marca de 90 μm (Figura 7a) y un acercamiento de la anterior a 20 μm (Figura 7b). En ambas observamos tamaños de partículas muy variadas, desde menores a 10 μm como mayores a 100 μm . La molienda conduce a una distribución de tamaño de partícula multi-dispersa, a través de la interacción de la fractura de las partículas, que generan partículas pequeñas y la aglomeración de las partículas pequeñas que se agrupan para generar partículas más grandes. Esto afecta también su morfología, observando partículas aplanadas, aglomerados dispersos y esferoidales irregulares. Una morfología esferoidal es deseable, ya que indica que se han superado las etapas iniciales en las que el polvo adquiere formas planas, las cuales no favorecen al posterior proceso de compactación.

En la tabla 1 se muestran los valores porcentuales del microanálisis de los espectros por EDS obtenidos de las partículas señaladas en las micrografías de la figura 7b, como “Espectrum” 1, 2

y 3. Estos revelan que las partículas están conformadas mayormente por Ti y Mg. También se detectó la presencia de carbono, proveniente del soporte, además de Fe y O, introducidos por contaminación u oxidación, y algunas trazas de elementos no definidos. La presencia de Fe, en algunos casos con contenido superior al Mg, proviene de los viales y de las bolas de acero inoxidable que se utilizan en las moliendas. El continuo choque de las bolas con el polvo y con las paredes de los viales generan un amalgamamiento que al desprenderse se integra al polvo molido. Sin embargo hay que recordar que las estimaciones de EDS son locales. Esto refleja que estos valores porcentuales de Mg y Ti no son exactos, ya que los otros elementos interfieren, sin embargo, en la proporción entre Mg-Ti apreciamos el esperado 1% de magnesio, pero sólo se reporta aproximadamente entre 40 y 70% de Ti. Los elementos C, N y O no son mostrados en la tabla, ya que su medición con EDS es imprecisa.

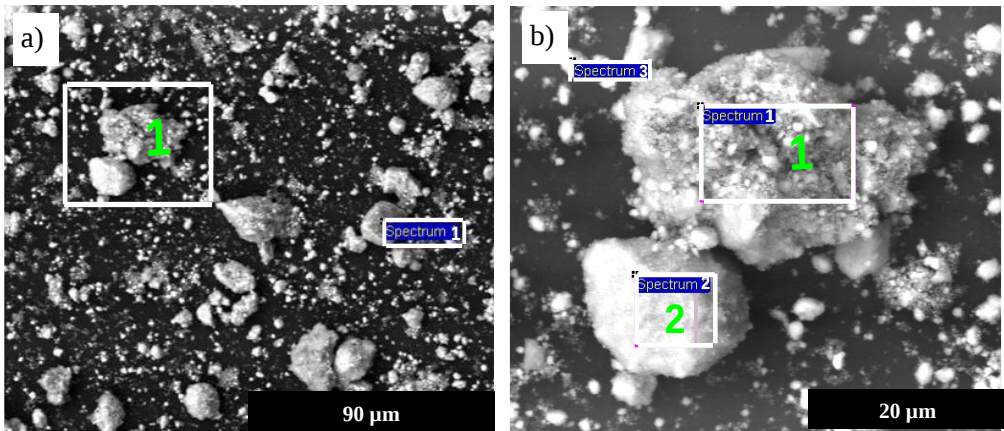


Figura 7. Micrografías por MEB del polvo aleado Ti1Mg, con 30 horas de molienda. a) Micro marca de 90μm y b) Micro marca de 20μm.

Tabla 1. Análisis de los espectro de EDS señalados en la Figura 7b, como “Espectrum” 1, 2 y 3, para el polvo aleado Ti1Mg a 30 horas de molienda. E: Elemento, %m: Porcentaje en masa, %at: Porcentaje atómico.

Spectrum	Elemento	%Masa	% Atómico
1	Mg K	1.03	1.20
	Ti K	66.82	39.50
	Fe K	5.59	2.84
2	Mg K	1.13	1.01
	Ti K	45.06	20.49
	Fe K	3.43	1.34
3	Mg K	0.90	0.74
	Ti K	39.23	16.41
	Fe K	2.90	1.04

En la Figura 8 se muestran micrografías de MEB del aleado de Ti1Mg compactados y recocidos, con 0 horas (Figura 8a) y 15 horas de molienda (Figura 8b), ambas con micro marcas de 50μm. En el primer caso se destaca el aglomerado de los polvos producto de la temperatura, con partículas mayoritariamente de Ti de tamaño variable, mientras en la Figura 8b, se muestra una estructura compactada de Ti con una serie de partículas de talla variable no mayor de 10μm. El análisis EDS de varias regiones localizadas en dichas micrografías reflejan que para 0 horas de molienda hay una participación mayoritaria de Ti y Mg, con la presencia importante de O₂ en algunos puntos, introducido durante la manipulación de muestras en el proceso de compactado y recocido. Mientras que a 15 horas de molienda se incorporan otros elementos como el Fe y el Cr. El O₂ en algunas

regiones alcanza una importante participación, lo que refuerza la idea sobre su responsabilidad en la transición HCP a FCC anteriormente planteada.

En la Figura 9 se presentan dos micrografías por MEB del polvo aleado Ti20Mg y 30 horas de molienda. Una con micro-marca de 600μm y magnificación 300X (Figura 9a) y la otra es un acercamiento de la anterior a 100μm y magnificación 1200X (Figura 9b). Se observa una variedad de tamaños de partículas, teniendo las más grandes un máximo de 100μm, cómo se aprecia en la figura 10b y menos de 10μm, las más pequeñas y dispersas. La morfología también es variada, con mayor presencia de partículas esféricas irregulares, aglomerados dispersos de partículas pequeñas y partículas aplanadas.

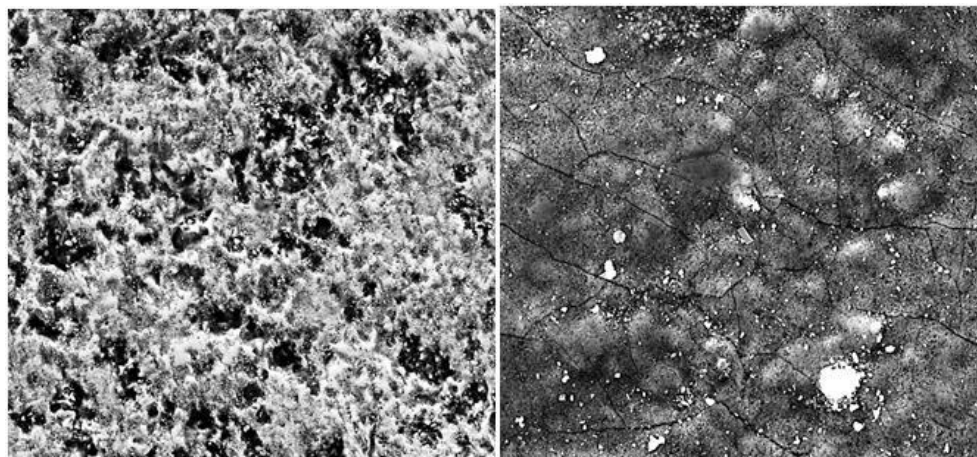


Figura 8. Micrografías MEB del aleado Ti1Mg. a) 0 hora de molienda. b) 15 horas de molienda compactado y recocido.

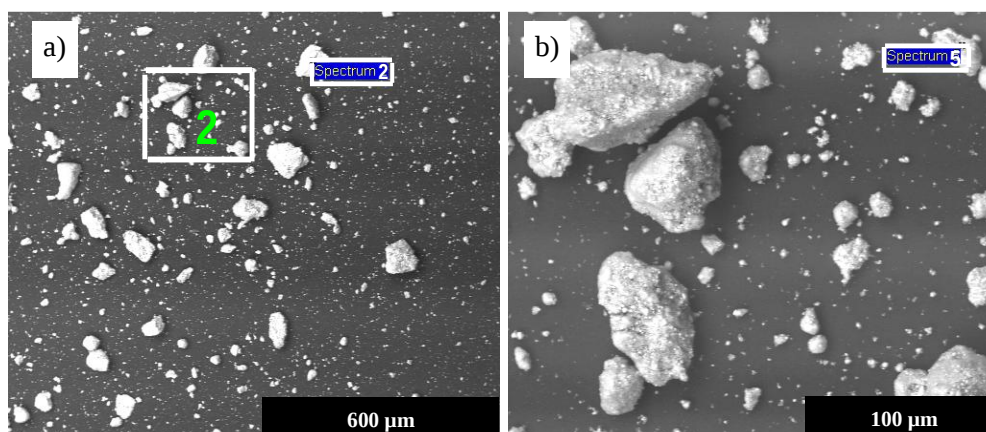


Figura 9. Micrografías por MEB del polvo aleado Ti20Mg, con 30 horas de molienda. a) Micro marca de 600µm y magnificación 300X y b) Micro marca de 100µm y magnificación 1200X.

Los espectros por EDS se realizaron a las partículas señaladas en las micrografías de la figura 9, como “Espectrum” 2 y 5. La tabla 2 muestra los resultados del microanálisis donde las partículas además de estar conformadas por Ti y Mg, se detecta la presencia de Fe y O, elementos no definidos (N) y carbono proveniente del soporte. La proporción entre Mg-Ti se mantiene cercana a 1:4, en concordancia con la esperada. La similitud en composición arrojada por estos espectros indica uniformidad del aleado luego de 30 horas de molienda.

En cuanto a muestras compactadas, en la figura 10 se presentan micrografías MEB del polvo aleado Ti20Mg, con 5 horas de molienda y en estado compactado, a una magnificación de 300 X (Figura 10a) y 1200X (Figura 10b). En contraste a la figura

9, en la figura 10a se observan los polvos ya comprimidos mostrando una microestructura más homogénea y compacta. En la figura 10b, podemos observar que la unión entre las partículas del polvo no es perfecta, lo que confirma la existencia de poros irregulares. Los poros son equiaxiales, observándose una mayor asimetría en los de mayor tamaño, que aparecen con forma lineal. Sobre la Figura 10b se realizaron medidas de la talla de algunas partículas, encontrándose tallas que van desde 5,92 µm hasta mayores a 106 µm. Sin embargo, en promedio miden aproximadamente 80µm y es de esperarse que las partículas no hayan disminuido considerablemente su tamaño, ya que se tiene sólo 5 h de molienda. En la Figura 10c se muestran las regiones donde se realiza el análisis EDS, reflejando zonas (área 1 y sobre partículas grandes o área 2 y punto 4) con la presencia de Mg

y Ti en aproximadamente el porcentaje inicial: 20-80, mientras que sobre partículas más pequeñas (puntos 1, 2 y 3) se detectó la presencia de

impurezas, principalmente Fe, introducidas al realizar la extracción del polvo tras la molienda y en el proceso de compactación.

Tabla 2. Análisis de los espectros EDS para el polvo aleado Ti20Mg (Figura 9) a 30 horas de molienda.
E: Elemento, %m: Porcentaje en masa, %at: Porcentaje atómico.

Spectrum	Elemento	%Masa	% Atómico
2	C K	16.07	26.98
	N K	21.33	30.70
	O K	14.46	18.22
	Mg K	9.87	8.18
	Ti K	35.14	14.79
	Fe K	3.13	1.13
5	C K	15.81	27.40
	N K	19.35	28.75
	O K	13.31	17.32
	Mg K	10.23	8.76
	Ti K	38.20	16.64
	Fe K	3.01	1.12

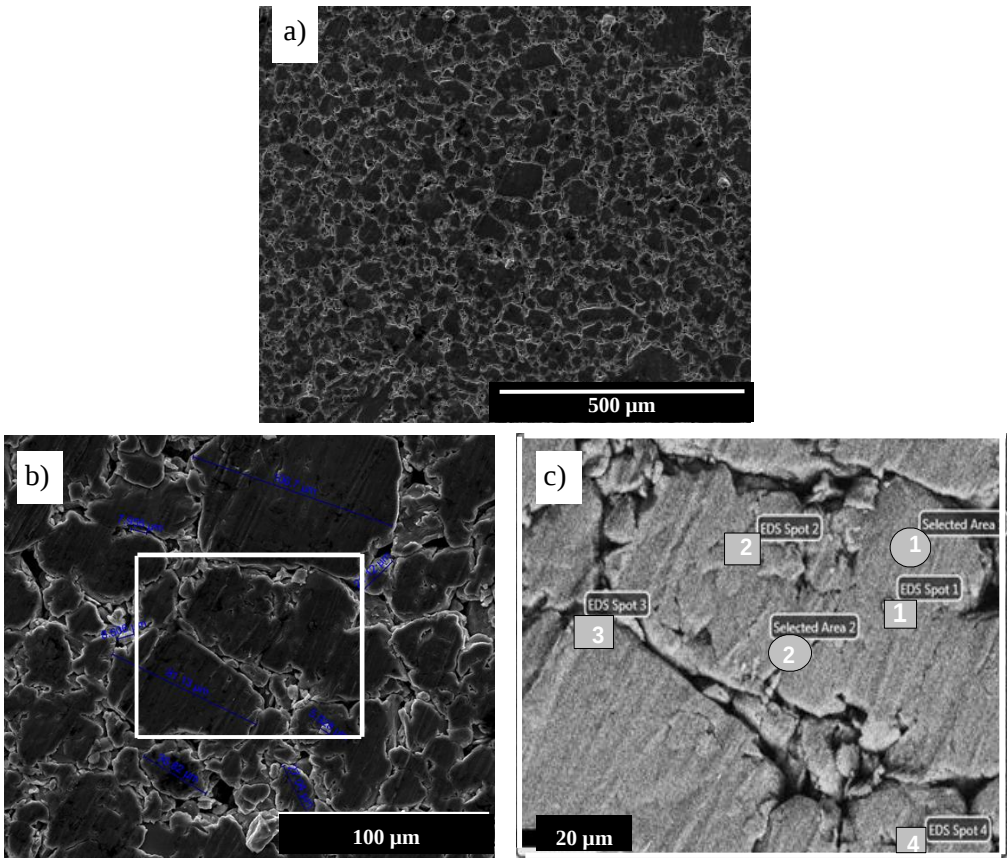


Figura 10. Micrografías por MEB del aleado Ti20 Mg con 5 horas de molienda, en estado: compactado. 300 X. b) 1200 X de Magnificación. c) Zonas donde se realizó el análisis EDS.

Las micrografías de comprimidos de Ti20Mg con 20 horas de molienda, y en estado recocido, obtenidas

por MEB se muestran en la Figura 11. En las micrografías a y b, no es posible distinguir las

partículas, pero si gran cantidad de poros, luego del recocido. Un acercamiento sobre las partículas claras de esas micrografías (Figuras 11 c y d) muestra una especie de amalgamamiento estructural de partículas de menor talla con una gran cantidad de partículas nanométricas sobresalientes.

El microanálisis sobre esta muestra reporta la existencia de Mg y Ti en una relación porcentual en masa de 2:98, lo que sugiere que bajo estas condiciones el Ti tiende a agruparse, mientras que el Mg tiende a disgregarse debido al recocido.

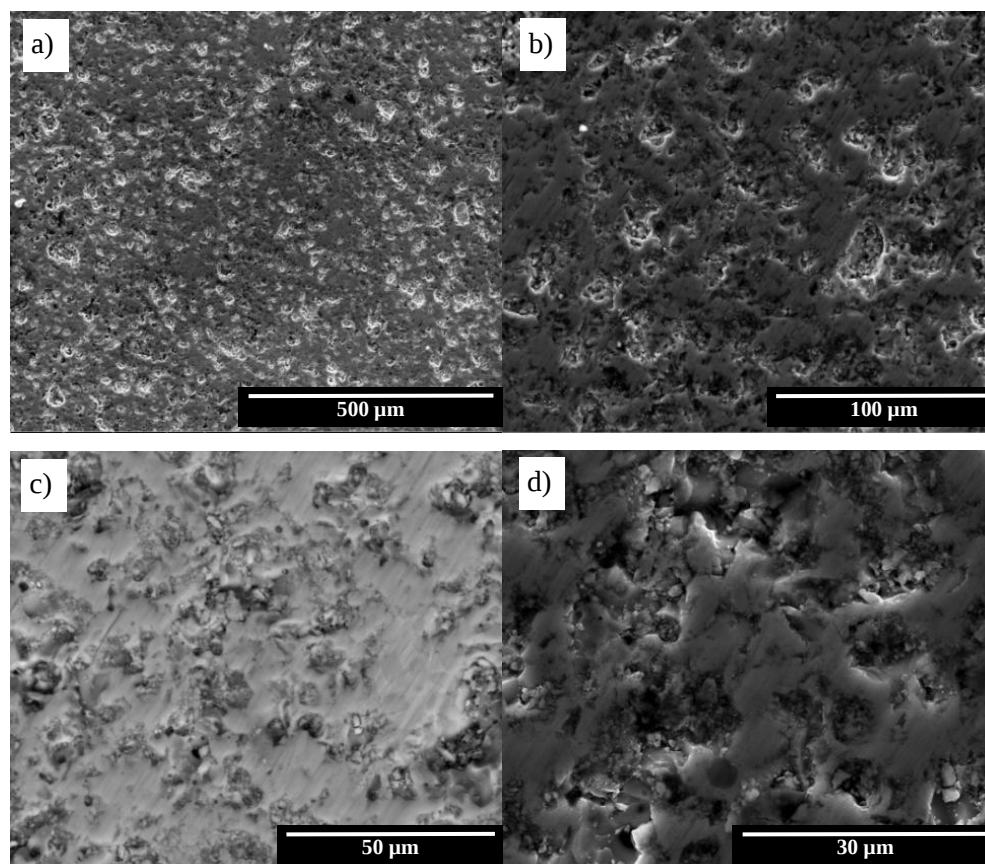


Figura 11. Micrografías por MEB de compactados Ti20Mg, con 20 horas de molienda y en estado recocido. a) 300 X, b) 1300 X, c) 2500 X y d) 5000 X de Magnificación.

3.4 Densidad de muestras compactadas y recocidas en función del tiempo de molienda

El resultado obtenido por el proceso de aleación mecánica es un polvo fino, que debe ser compactado y sinterizado para que adopten la forma de piezas con la resistencia mínima que permita su manipulación e incrementen la fuerza y la resistencia de la pieza [22].

La densidad de los polvos originales debidamente compactados y recocidos fue medida a diferentes tiempos de molienda. La densidad teórica DT se calculó usando la relación [23]:

$$D_{Mg-Ti}^T = \frac{D_{Mg} D_{Ti}}{D_{Mg} C\%Ti + D_{Ti} C\%Mg} \quad (4)$$

Donde C%, representa la concentración porcentual en masa de cada componente, mientras la densidad porcentual relativa se determina normalizando la densidad medida al valor teórico,

$$D\% = \frac{D^{Mg}}{D^{Ti}} \times 100 \quad (5)$$

En la Figura 12 se muestra la variación de densidad para ambos aleados en función del tiempo de molienda.

Para el aleado Ti1Mg, la densidad en verde de las muestras compactadas revela un ligero aumento al comienzo de la molienda, seguido de un importante decrecimiento hasta las 25 horas de molienda, para luego aumentar ligeramente. Para este aleado la densidad porcentual decae desde 76,19% hasta

62,35%. Las muestras compactadas y recocidas revelan un decrecimiento sostenido desde el inicio de la molienda hasta las 15 horas de molienda, creciendo luego hasta la consolidación final, reflejando una variación de D% desde 89,48 % hasta 78,08%, y luego creciendo hasta 99,51%.

La variación de densidad observada para cada hora de molienda se asocia con la evolución de la morfología del compactado [24]. En verde, el aleado tiende a aumentar su volumen debido a la presencia de poros, aumentando su volumen y disminuyendo su densidad. El recocido a una temperatura cercana a la temperatura peritética tiene un efecto contrario reduciendo la densidad de poros y reacomodando la microestructura. Note para este aleado la gran diferencia entre la D% de las muestras en verde y

recocida.

Para el aleado Ti20Mg, la densidad en verde de las muestras compactadas revela un ligero aumento al comienzo de la molienda, seguido de un leve decrecimiento hacia las 20 horas de molienda, para luego aumentar ligeramente. Para este aleado la densidad porcentual aumenta desde 79,32% hasta 90,44 %. Las muestras compactadas y recocidas a 600°C revelan un crecimiento sostenido a partir de las 25 horas de molienda, reflejando un crecimiento de D% desde 87,10% hasta un valor ligeramente superior al valor teórico calculado. Este último comportamiento refleja la posibilidad de la presencia de algún componente más pesado que el Mg.

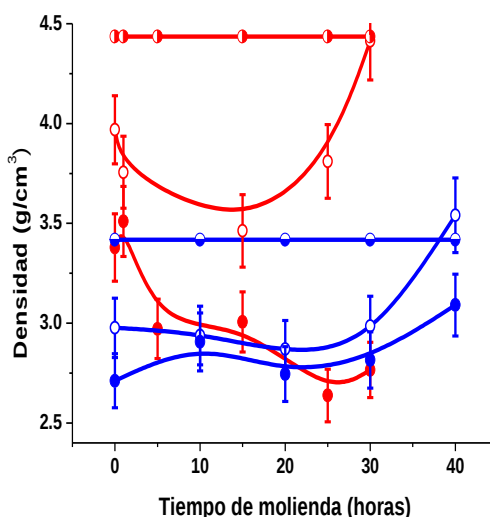


Figura 12. Densidad para ambos aleados en función del tiempo de molienda. —Aleado Ti1Mg. —Aleado Ti20Mg. Círculo sólido: Muestras en verdes. Círculo vacío: Muestras compactadas-recocidas. Círculos semivacíos: D^T.

3.5 Análisis calorimétrico

En la figura 13 se muestra el comportamiento térmico característico de los polvos aleados de Ti1Mg y Ti20Mg. En la obtención de dichos termogramas se utilizó una línea base de Ti, cuyo comportamiento se mostró invariable con la temperatura. Diferentes tasas de calentamiento (β) son utilizadas en el presente estudio, a fin de determinar el carácter difusivo o no de las transformaciones que ocurren y evaluar sus parámetros cinéticos. Los resultados acá mostrados son concordantes cualitativamente con los reportados por Machio *et al.* [10]

Para el aleado Ti1Mg luego de 30 horas de

molienda, se evidencia un comportamiento térmico similar para cada velocidad de calentamiento. Tres mínimos o reacciones exotérmicas y dos máximos o reacciones endotérmicas son detectados en el rango de temperatura considerado, de 65°C a 450 °C. Excepto para $\beta = 50$ °C/min donde una aparece una reacción exotérmica extra. La transformación exotérmica con máximos entre 70 y 91 °C dependiendo de β , presenta un carácter difusivo, debido a su desplazamiento hacia altas temperaturas cuando β crece. Igual ocurre con la amplia reacción exotérmica con máximos entre 390 °C y 425 °C. Los picos exotérmicos a temperaturas bajas pueden estar asociados con la aparición de procesos de

recuperación, que ayudan a liberar la energía de tensión almacenada en los polvos debido al proceso de molienda [26].

La primera reacción endotérmica, también muestra un carácter difusivo, no así la amplia reacción endotérmica que se ubica en torno a 325 °C.

Para el aleado Ti20Mg, luego de 30 horas de molienda, se reporta en la Figura 14b un comportamiento térmico cualitativo similar al mostrado en la Figura 14 a, con reacciones magnificadas por el mayor contenido de Mg en el aleado. Dos mínimos o reacciones exotérmicas en torno a 65°C y 400 °C son evidenciados, mientras que dos reacciones endotérmicas son detectadas en torno a 110 °C y por encima de 400°C. Las más amplias reacciones exo y endotérmicas presentan un carácter difusivo. El pico exotérmico a 65°C como en el caso anterior es consecuencia del inicio del

re-arreglo estructural por el acomodo de dislocaciones, mientras que a 400°C la transformación exotérmica mostrada en figura puede originarse de varias fuentes, entre ellas, la descomposición de una posible solución sólida u otro mecanismo que induzca la precipitación de fases metaestables de MgTi, tal y como se observó en las medidas de DRX, así como de la oxidación del Mg, evidenciada en las medidas de EDS, ambas acompañadas a la liberación de energía que se genera con el desplazamiento de los límites de granos que conduce a la recrystalización. Note que a 5°C/min el proceso de fusión de Mg ha comenzado, apoyado en el incremento de la solubilidad límite del magnesio en Ti [26]. Estudios más detallados para precisar los mecanismos que generan estas reacciones están siendo realizados.

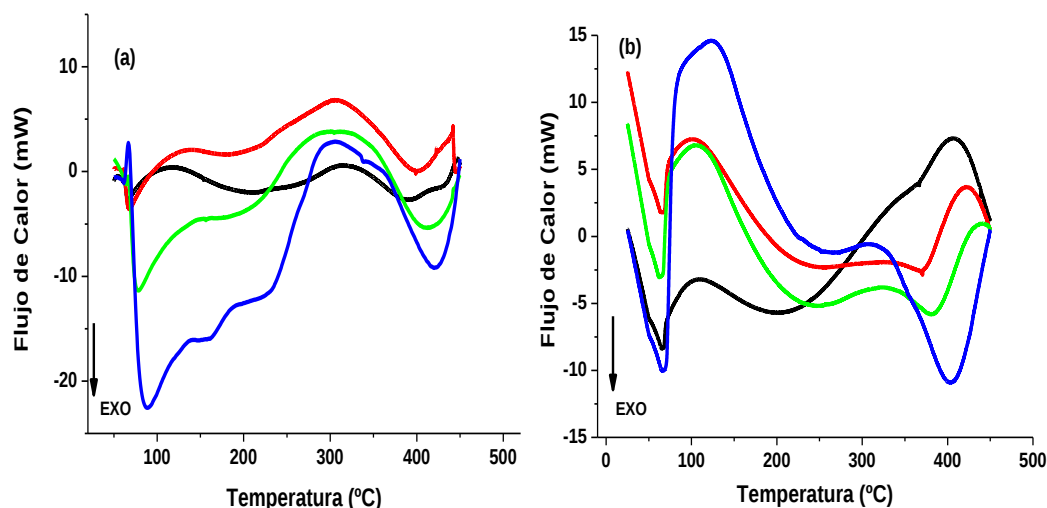


Figura 13. Flujo de calor en función de la temperatura para muestras compactadas y recocidas, a diferentes razones de calentamiento. a) Aleado Ti1Mg. b) Aleado Ti20Mg. —: 5 °C/min. —: 10 °C/min. —: 20 °C/min. —: 40 °C/min.

La energía de activación de ambas reacciones, calculadas en primera instancia por el método de isoconversión [27, 28], así como la variación de entalpía respecto al Ti puro son mostrados en la tabla 3.

Para comprender la información implícita en dicha tabla se debe tener en cuenta las causas que pueden generar las diferentes reacciones que ocurren durante el proceso de aleación mecánica. Las reacciones exotérmicas pueden ser causadas: 1. Por la descomposición de las soluciones sólidas

supersaturadas o por la precipitación de fases. 2. Por una reducción del área límite del grano debido al crecimiento o engrosamiento de los granos de tamaño nanométrico [29]. 3. Por un cambio de fase [30]. 4. Por recrystalización y 5. Por oxidación. Mientras las reacciones endotérmicas se generan: 1. Por la fusión entre partículas finas durante la molienda. 2. Por la disolución de precipitados. En particular para el sistema Ti-Mg, Scotti *et al.* [31] resaltan la influencia de los mecanismos de migración en una amplia gama de procesos en

estado sólido, y destacan la difusión de soluto a altas temperaturas en aleaciones de Ti α . Reportan valores de la energía de activación para la autodifusión de Ti de 302,96 kJ/mol, y para la difusión de vacancias en el plano de 231,468 kJ/mol y perpendicular al plano de 230,889 kJ/mol. Estos valores en perfecta concordancia con Angsten *et al.* [32] quienes reportan un valor de 43,418 kJ/mol para la energía de migración de vacancias en Ti y 188,15 kJ/mol para la energía de formación de vacancias. Valores ligeramente superiores de 255,69 kJ/mol y 257,62 kJ/mol fueron reportados por Shang *et al.* [33]. La

energía de activación para la difusión de O₂ en Ti fue reportada en 200,706 kJ/mol [34, 35] y en 232,003 kJ/mol para la difusión de oxígeno en rutilo a 500 °C [36]. La consideración de otros elementos como estabilizadores del TiMg ha tenido una respuesta teórica positiva en la literatura, donde se ha podido calcular los parámetros termodinámicos mediante la teoría del funcional de la densidad. También han sido reportado valores de la energía de activación para la recristalización y para la difusión de juntas de granos en Ti α en 165 kJ/mol y 153 kJ/mol respectivamente [37, 38].

Tabla 3. Energía de activación y variación de entalpía de las reacciones exotérmicas mostradas en la Figura 13.

Aleado	Reacción	Energía de activación (kJ/mol)	Variación de Entalpía respecto al Ti puro(kJ/mol)
Ti 1%Mg	1	100 $\pm$ 21	(10 °C/min) – 1,31 (20°C/min)-2.29
	2	239 $\pm$ 46	(10 °C/min)-4.012 (20°C/min)-2.11
Ti 20%Mg	1	419 $\pm$ 285	(10 °C/min) -0.73 (20°C/min)-0.36
	2	209 $\pm$ 33	(10 °C/min) -7.47 (20°C/min)-4.67

Considerando que la baja miscibilidad de Mg en Ti en condiciones de equilibrio dificulta la formación de TiMg, y basándonos en la data termodinámica anteriormente expuesta podemos asociar la primera reacción del aleado con 1% Mg, reportada por debajo de 100°C, con un proceso de acomodación cristalina por reagrupación de dislocaciones que da origen el inicio de la restauración, efecto que en el caso del compactado con mayor cantidad de Mg se ve comprometido ya que su energía de activación muestra una gran dispersión de valores, incluso comprometiendo el carácter difusivo de dicha reacción. Mientras que la segunda reacción exotérmica, en torno a 400°C, muestra energías de activación coincidentes dentro del rango de error para ambos aleados, y que sugiere mecanismos similares como los responsables de dichas reacciones. Los valores de energía de activación sugieren que podrían ser consecuencia en primer lugar de la recristalización de los compactados, debido a la drástica reducción de la densidad de dislocaciones, que a pesar de ser un efecto colectivo tiene un carácter difusivo, y en segundo lugar como un efecto de la estabilización del TiMg por la difusión de oxígeno, el cual fue detectado a través

de nuestro estudio de DRX. La energía de activación de ambos mecanismos está en plena concordancia con los obtenidos en este trabajo.

4. CONCLUSIONES

Usando polvos de Mg y Ti puro y mediante el proceso de aleación mecánica fueron sintetizados los polvos aleados de Ti1Mg y Ti20Mg. El proceso de aleación es seguido en función del tiempo de molienda, lo cual nos permitió en cada una de las etapas obtener información estructural de dicho aleado. Los resultados más relevantes son resumidos a continuación:

1. La difracción de rayos x nos permitió identificar las reflexiones correspondientes a las diferentes fases presentes. Las reflexiones ubicadas en las posiciones angulares: $2\theta=36,7^\circ$, $2\theta=42,6^\circ$ y $2\theta=62$ para ambos aleados son atribuidas a la solución sólida de Ti, Ti (Mg), en concordancia con la literatura.
2. Una importante transición estructural de los polvos originales HCP hacia la solución

- sólida TiMg FCC es detectada en ambos casos. Proponemos como mecanismo responsable de dicha transición la descomposición de compuestos oxigenados de TiMg por la difusión de oxígeno, reforzada por la deformación relativa o micro deformaciones introducidas durante la molienda.
3. Se evidenció la sobre estimación de la talla promedio de cristalitas evaluadas mediante la fórmula de Scherrer respecto a la evaluación realizada por el método de Williamson-Hall. En ambos métodos la talla varía siguiendo las pautas establecidas por la propia aleación mecánica, es decir, reducción por fracturas de granos de polvo, crecimiento por soldadura de los mismos y decrecimiento final por rompimiento de esas estructuras amalgamadas. Tallas entre 5 y 10 nm son obtenidas en las muestras consolidadas de ambos aleados. Un comportamiento inverso y complementario a la evolución de tallas de partículas durante la molienda es reportado para la evolución de las micro deformaciones.
 4. El estudio de microscopía reveló la evolución del tamaño de partículas, manteniéndose la tendencia de que a medida que aumentaban las horas de molienda las partículas se hacían más pequeñas, con morfología diferentes a la forma inicial, debido a las repetidas fragmentaciones y soldaduras, que ocurren durante el proceso de aleación. El análisis EDS evidenció la composición química local de las partículas, confirmando la presencia de Ti y Mg, además de otros elementos, principalmente oxígeno, el cual influye en las transformaciones estructurales que ocurren durante la molienda.
 5. Una importante diferencia en la densidad en verde de los polvos aleados y la densidad de los polvos compactados y recocidos es puesta de manifiesto, reportándose en la última etapa de consolidación de dichos aleados densidades relativas de 62,35% y 99,51 % para ambos estados estructurales del aleado con 1% de Mg y de 90,44% a 100% en el aleado con 20% de Mg.
 6. La comparación de nuestros resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido con la data suministrada por la literatura permite asociar la primera reacción del aleado Ti1Mg con un mecanismo de restauración y migración de vacancias mientras que la primera reacción del aleado Ti20Mg arrojó un valor muy elevado y disperso que pone en duda el carácter difusivo de dicha reacción, consecuencia de lo localizado de la misma para diferentes β . Este hecho es refrendado por la baja entalpía obtenida. En cuanto a la segunda reacción la energía de activación reportada coincide con el valor de la energía de activación para la difusión de oxígeno, elemento cuya presencia fue detectada en nuestros estudios de DRX y EDS, y con la energía de activación para la recristalización y para la formación de vacancias en Ti α . En cuanto a la entalpía, valores entre -3.5 y -10 kJ/mol se han reportados para aleaciones con un mayor contenido de Mg [26].
- ## 5. AGRADECIMIENTOS
- Los autores agradecen el apoyo de la Universidad de Oriente para la realización de esta investigación, así como a la Dra. Gloria Basanta (SIDOR) y Tec. Joseba Echevarrieta (Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, IVIC) quienes permitieron el uso de sus laboratorios para los estudios de Microscopía Electrónica de Barrido.
- ## 6. REFERENCIAS
- [1]. Hu Z, Zhang Y, She J, "The role of Nd on the microstructural evolution and compressive behavior of Ti alloys". Mater. Sci. Eng. A. 2013; 560: 583-588.
 - [2]. Huda Z, Edi P, "Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: A review". Mater Design. 2013; 46: 552-560.
 - [3]. Li Y, Yang Ch, Zhao H, Qu S, Li X, Li Y, "New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications". Materials 2014; 7: 1709-1800;
 - [4]. Liu Y, Li K, Luo T, Song M, Wua H, Xiao J, Tan Y, Cheng M, Chen B, Niu X, Hu R, Li X, Tang H, "Powder metallurgical low-modulus Ti-Mg alloys for biomedical applications". Materials Science and Engineering C 2015;56: 241-250.
 - [5]. Murray J. L, "The Mg-Ti (Magnesium-Titanium) System" Bulletin of Alloy Phase Diagrams 1986; 7(3): 245-247.

- [6]. Suryanarayana C, Froes F, "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying". *J. Mater. Res.* 1990; 5(9):1880-1888.
- [7]. Ward-Close C, Partridge P, "The production of titanium-magnesium alloys by vapour quenching". *Materials Letters* 1991; 1(8,9):295-300.
- [8]. Wilkes D, Goodwin P, Ward-Close C, Bagnall K, Steeds J, "Solid solution of Mg in Ti by mechanical alloying". *Mater. Lett.* 1996; 27 (1-2): 47-52.
- [9]. Mushove T, Chikwanda H, Machio Ch, Ndlovu S, 4th International Light Metals Technology Conference 2009 Edited by M.S. Dargusch, p. 1-4.
- [10]. Machio Ch, Nyabadza D, Sibanda V, Chikwanda H, "Characterization of mechanically alloyed fcc Ti-Mg-based powders", *Powder Technology*, 2011; 207(1-3): 387-395.
- [11]. Asano K, Enoki H, Akiba E, *J. Alloys Compd.* 2009; 480:558.
- [12]. Rousselot S, Bichat M, Guay D, Roué L, *J. Electrochem. Soc. A* 2009; 967:156.
- [13]. Sun F, Froes F, "Synthesis and characterization of mechanical alloyed Ti_xMg alloys". *J. Alloy. Compd.* 2002; 340 (1-2): 220-225.
- [14]. Zhou E, Suryanarayana C, Froes F, *Mater. Lett.* 1995; 23 (1-3): 27-31.
- [15]. Asano K, Akiba E, "Direct synthesis of Mg-Ti-H FCC hydrides from MgH₂ and Ti by means of ball milling". *J. Alloys Compd.* 2009; L8:481.
- [16]. Asano K, Enoki H, Akiba E, "Synthesis process of Mg-Ti BCC alloys by means of ball milling". *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 486:115-123.
- [17]. Williamson G, Hall W, "X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram". *Acta Metall.* 1953; 1: p. 22-31.
- [18]. Barret C, "Estructure of Metals". McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1957.
- [19]. Kamga W, Yilmazb F, Kima H, "Fabrication of Al-20 wt%Si powder using scrap Si by ultra-high-energy milling process", *Journal of Alloys and Compound*, 2012; v. 5365: p. 545-549.
- [20]. Azabou M, Khitouni M, Kolsi A, "Characterization of nanocrystallite Al-based alloy produce by mechanical milling followed by cold-pressing consolidation". *Material Characterization* 2009; v. 60: p. 499-505.
- [21]. Ortega A, "Estudio mediante DRX de aluminio aleado mecánicamente en atmósferas ricas en NH₃" Trabajo final de Máster en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales, Universidad de Sevilla, España 2008.
- [22]. Guzmán J. Efecto de las Condiciones de Sinterizado en Compactos de Polvo de Ti c.p, Trabajo de grado (Ingeniería Industrial) España: Escuela Técnica Superior de Ingenieros de la Universidad de Sevilla, 2013.
- [23]. Giménez S, Vagnon A, Bouvard D, Van der Biest O, *Mater. Sci. Eng. A* 2006; 430(1-2):277-284.
- [24]. Soni R, Sharma M, Ali S, "Influence of sintering parameters on density of an aluminum-silicon alloy processed through powder metallurgy route". *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2016; v. 3 (7): p. 569-572.
- [25]. Fogagnolo J, Ruiz-Navas E, Robert M, Torralba J, *Mater.Sci. Eng.A*, 2003; 355(1-2): 50-55.
- [26]. Liang G, Schultz R, *J. Mater. Sci.* 2003; 38 (6): 1179-1184.
- [27]. Luiggi N, *Metall. Mater. Trans. A.* 2003; 34A: 2679-2681.
- [28]. Luiggi N, Valera M. "Estudio cinético de la precipitación de fases en una aleación AA7075 sometida a los tratamientos térmicos T6 y T7. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2017; 37 (2): 160-178.
- [29]. Zhou F, Liao X, Zhu Y, Dallek S, Lavernia E, *Acta Mater.* 2003; 51(10): 2777-2791.
- [30]. Eckert J, Holzer J, Johnson W, *J. Appl. Phys.* 1993;73 (1): 131.
- [31]. Scotti L, Mottura A, "Diffusion anisotropy of poor metal solute atoms in hcp-Ti", *J. Chem. Phys.* 2015; 142, 204308. <https://doi.org/10.1063/1.4921780>.
- [32]. Angsten T, Mayeshiba T, Wu H, Morgan D, *New Journal of Physics* 2014;16, 015018 doi:10.1088/1367-2630/16/1/015018.
- [33]. Shang S, Hector L, Wang Y, Liu Z, "Anomalous energy pathway of vacancy migration and self-diffusion in hcp Ti," *Phys. Rev. B*, 2011; 83: 224104.
- [34]. Wu H, Oxygen diffusion through titanium and other hcp metals, Thesis degree of Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering. University of Michigan, 2013.
- [35]. Conrad H, Doner M, MeesterB, "Titanium Science and Technology", R.I. Jaffee and H. M. Burte, eds., Plenum Press, 1973, p. 970.
- [36]. Liu Z, Welsch G, Literature Survey on Diffusivities of Oxygen Aluminum, and Vanadium in Alpha Titanium, Beta Titanium, and in Rutile, *Metall. Trans. A*, 1988; vol. 19A: p. 1121-1125.
- [37]. Trump A, Recrystallization and Grain Growth Kinetics in Binary Alpha Titanium-Aluminum

Alloys, Thesis degree of Doctor of Philosophy in Materials, Science and Engineering University of Michigan, 2017.

[38]. Herzig C, Willecke R, Vieregge K, “Self-diffusion

and fast cobalt impurity diffusion in the bulk and in grain boundaries of hexagonal titanium,” Philos. Mag, 1991; 63(5): p. 949–958.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



VERÓNICA GONZÁLEZ Licenciada en Física de la UDO en 1996. Docente-Investigador del IIBCA-UDO desde 1997. MSc en Ciencias de los Materiales por la Universidad Experimental de Guayana (UNEG, Venezuela) en 2009. Finalizando su Ph.D. bajo la tutoría del Profesor N. Luiggi en el Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Su investigación se enfoca en la caracterización de aleados de Mg-Ti, sintetizados mediante el proceso de aleación mecánica.



NEY LUIGGI AGREDA Dr. en Metalurgia. Profesor Titular del Dpto. de Física de la Universidad de Oriente desde 1995. Actual Coordinador del Grupo Física de Metales de la Universidad de Oriente. Campos de investigación: abarca diferentes tópicos de la Física de la Materia Condensada, con especial interés en la caracterización experimental y teórica de aleaciones de Aluminio, Hierro y Magnesio. Cálculos *ab-initio* de propiedades estructurales, eléctricas, termoeléctricas y topológicas de materiales. Simulación de la Cinética de cambios de fases por Autómatas Celulares y Métodos Estocásticos.

MANUFACTURING OF FIRED CLAY BRICK WITH IRON ORE TAILING AND STEEL SLAG

Suzy Magaly Alves Cabral de Freitas^{1*}, Leila Nobrega Sousa², Tamires Estevam³, Máximo Eleotério Martins⁴, Paulo Santos Assis⁵

1: Thematic Network in Materials Engineering - REDEMAT, Federal University of Ouro Preto, UFOP - Ouro Preto, Brazil.

* e-mail: suzymacfreitas@gmail.com

2: Materials Engineering Department, Federal Centre of Technological Education of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil.

e-mail: leilanobrega2@hotmail.com

3: Department of Environmental Engineering, Federal University of Ouro Preto, UFOP - Ouro Preto, Brazil.

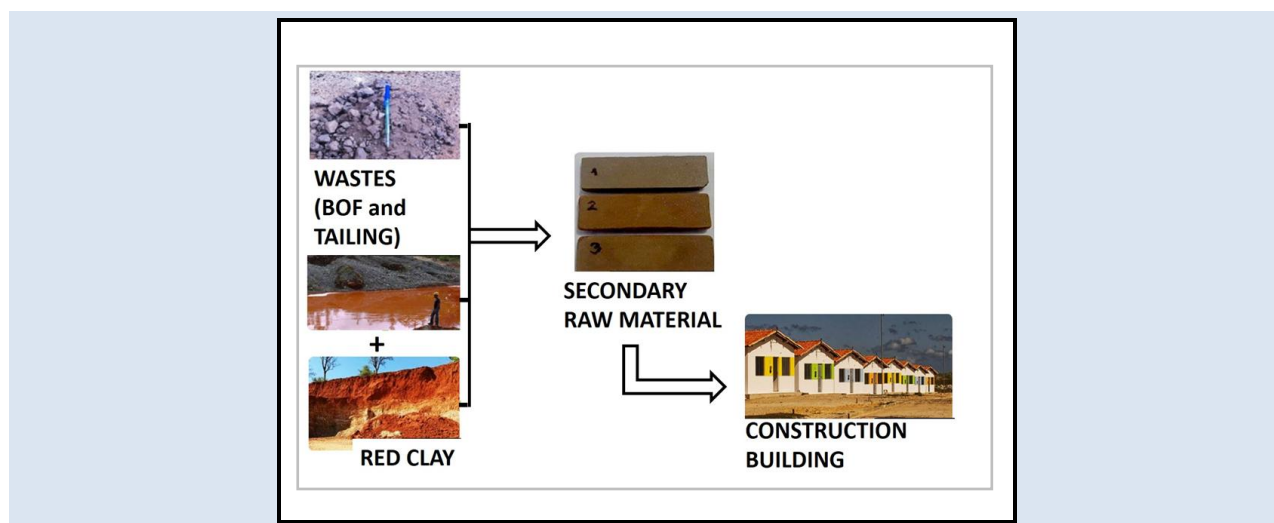
e-mail: tamires_estevam@yahoo.com.br

4: Department of Production, Federal University of Ouro Preto, UFOP - Ouro Preto, Brazil.

e-mail: maximomartins@gmail.com

4: Thematic Network in Materials Engineering - REDEMAT, Federal University of Ouro Preto, UFOP - Ouro Preto, Brazil

e-mail: assis.ufop@gmail.com



ABSTRACT

There has been a growing environmental and economic concern about the final destination of industrial waste. This paper aims to evaluate the effect of incorporating iron ore tailing and steel slag on red ceramic bricks. The procedure for producing the fired bricks includes forming the bricks by compressing them into a mold under a specified pressure, and calcination (950 °C). In this study, the influence of high substitution (50%) of clay with IOT and BOF slag are investigated using flexural strength and scanning electron microscope (SEM). To the clay mass different proportions of residues were added, being: 25% of slag and 25% of tailing in T25.I25; 50% slag and 0% tailing at T50.I0; 0% slag and 50% tailing at T0.I50; 35% slag and 15% tailing in T35.I15; and, 15% of slag and 35% of tailing in T15.I35. Results show that IOT and BOF slag can be used together to produce fired clay brick with high level substitution, however some adjustments are required depending on the final application. This study contributes to the valorization of the waste, contributing to the planning and management of waste based on sustainability principles and aiming at reducing greenhouse gas emissions.

Keywords: Red clay, Tailing, Waste, Sustainability.

FABRICACIÓN DE LADRILLO DE ARCILLA COCIDA CON RELAVES DE HIERRO Y ESCORIA DE ACERO

RESUMEN

Ha habido una creciente preocupación ambiental y económica sobre el destino final de los residuos industriales. Este artículo tiene como objetivo evaluar el efecto de incorporar relaves de mineral de hierro (IOT) y escoria de acero en ladrillos de cerámica roja. El procedimiento para producir los ladrillos cocidos incluye formar los ladrillos comprimiéndolos en un molde bajo una presión especificada y calcinación (950 °C). En este estudio, se investiga la influencia de la alta sustitución (50%) de arcilla con escoria IOT y BOF utilizando resistencia a la flexión y microscopio electrónico de barrido (SEM). A la masa de arcilla se le agregaron diferentes proporciones de residuos, siendo: 25% de escoria y 25% de relaves en T25.I25; 50% de escoria y 0% de relaves en T50.I0; 0% de escoria y 50% de relaves en T0.I50; 35% de escoria y 15% de relaves en T35.I15; y, 15% de escoria y 35% de relave en T15.I35. Los resultados muestran que las escorias BOF y relaves IOT pueden usarse juntas para producir ladrillos de arcilla cocida con una sustitución de alto nivel, sin embargo, se requieren algunos ajustes dependiendo de la aplicación final. Este estudio contribuye a la valorización de los residuos, contribuyendo a la planificación y gestión de residuos basados en principios de sostenibilidad y con el objetivo de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Palabras Claves: Arcilla roja, Relaves, Residuos, Sostenibilidad.

1. INTRODUCTION

The metals and mining sectors are extremely important to a country's economy. According to the World Steel Association, in 2017 the world production of crude steel reached 1,691.2 million tons (Mt). At the same time, the world iron ore production was 2.4 billion tons [1]. Although steel is a product of remarkable relevance to human activities, the entire steel production chain (from mining to the final products) generates a large volume of other by-products, such as steel slag and iron ore tailing. Moreover, in 2017, this sector emitted an average of 1.83 tons of CO₂ for each ton of steel produced [2].

The rupture of iron ore tailings dams in the municipalities of Mariana (in 2015) and Brumadinho (in 2019), state of Minas Gerais, had major environmental, social and economic consequences. Being these dams one of the results of the accumulation of waste by the industries. They show the need to rethink the waste management model through new system dynamics. In Brazil, much steel slag is intended for use in land/landfill leveling, road bases and sub-base, cement production, concrete aggregate and others [3]. Moreover, despite their inert behavior at room temperature, mining tailings are potentially materials for construction [4–8]. Das, Kumar, and Ramachandrarao (2000) pointed that slag and iron ore tailing are a desirable source to produce fired ceramic brick.

Clay is the conventional natural binder and widely used in brick making. They have been used for years by our society – as early as 14,000 BC at Egypt [10]. However, there is a growing demand for buildings and structures to meet the accelerated growth of the world population [11], and the considerable volume of clay extraction around the world can lead to a depletion of non-renewable resources [12].

In general, the reuse of industrial solid waste as a secondary raw material enables the construction, metals and mining sectors to stay closer and connected to each other within the aim to achieve the challenges of a sustainable development. Thus, stimulate changes in resource exploitation, investment targeting, technology development guidance and institutional transformations.

Thereby, studies have sought different alternatives

to produce artifacts to be used mainly in civil construction [13–16], since this sector has strong potential for the incorporation of alternative raw materials as natural aggregates [17] and as binder [18].

Aquino (2015) studied the addition of sludge residue from the textile industry in the production of ceramic sealing blocks. The authors added sludge to the clay mass in several proportions and with firing temperatures of up to 1150 °C. They found positive points for the ceramic bodies with regard to the addition of up to 2% residue. Since, the physical, chemical and mechanical characteristics for this substitution, showed small variations when compared to ceramic masses without sludge [19].

The wide production of waste from the paper industry, added to the proximity to brick manufacturing facilities, spurred a study that aimed to increase the brick's insulation capacity. The results showed that the addition of Kraft cellulose residues to the brick, in the proportions of 2.5 to 5% by weight, were considered effective for the formation of pores in clay bodies with acceptable mechanical properties [20].

Lins et al. [21] tested the production of ecological bricks using the sludge resulting from sewage treatment. The results showed that this residue can be used as an input for pottery, reducing a large percentage in the variable costs of brick production. Areias et al. [22] using this same residue for the production of red ceramics specified that its addition to the clay mass should not be greater than 2.5% by weight, in order not to harm the physical and mechanical properties of the ceramic.

Considering the Civil Construction and Demolition Waste (RCD) generation index in Brazil, Gaspareto & Teixeira [23] evaluated its addition to the ceramic mass for the production of solid bricks. The RCD was used as a non-plastic material, with a pre-established composition of 50/30/20: ceramic, mortar and concrete. The results for mechanical resistance showed that all specimens burned at 900 °C, and with a composition with 40% -weight of RCD, presented a compressive strength higher than 4 MPa, being considered the best composition and firing temperature for the conditions of this job.

In view of these facts, this paper aims to evaluate the effect of incorporating iron ore concentrate tailings (IOT) and BOF steel slag (T365) into solid

fired ceramic bricks. This is an attempt to identify an environmentally and technically appropriate destination to large-scale industrial waste produced in the Iron Quadrangle region, state of Minas Gerais, Brazil.

2. EXPERIMENTAL PART

Iron ore tailing (IOT), BOF slag (T365) and red clay (RC) were used to develop this research. The BOF slag and the IOT used were previously characterized

by Freitas et al., (2018) (Table 1). The iron ore concentration waste are by-products of the steps of flotation and magnetic separation, to obtain the iron concentrate within the requirements of mining companies. The iron ore concentration tailing (IOT) was collected, stored and shipped as soon as it was generated. The clay (C) was supplied by a ceramic company Braúnas Company, located in the municipality of Ribeirão das Neves, MG.

Table 1. Chemical composition of raw materials (IOT and BOF slag) (%wt) [24].

Raw Materials	Wt%						
	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TFe	CaOFree
T365 ¹	8.4	6.1	3.9	21.2	45.0	-	2.3
IOT ¹	30.2	-	2.8	-	-	43.1	-

¹ Measured by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP AES).

Thus, the IOT and T365 were dried at 110 °C for 24 hours to eliminate the excess of water. Clay was used in natural moisture. Subsequently, aiming to eliminate the energy consumption during milling process, the raw materials were manually ground. The density was determined by helium pycnometer to obtain information about the real density of solids. The granulometric distribution of the IOT sample was analyzed using a cyclosizer, and the T365 sample was made by de Freitas et al., 2018.

2.1 Samples preparation

The mixture proportions (Table 2) of each sample was chosen in order to evaluate the influence of substitution up to 50% of RC. Materials were homogenized together for 15 minutes. Water was added, about 10% by mass. The brick molding process was made in a hydraulic press, with sample size of 60x20x6mm, and compacted at 100 MPa. Therefore, the total number of bricks was 36.

Table 2. Mix proportion of sample bricks (mass content in %).

Materials	Mix proportion (wt%)					
	RC100	T25.I25	T50.I0	T0.I50	T35.I15	T15.I35
T365	-	25	50	-	35	15
IOT	-	25	-	50	15	35
RC	100	50	50	50	50	50

After molding, the bricks were dried for 24 hours at room temperature, and then dried at 110 °C for 24 hours. Then the bricks were fired in an electric oven at a temperature of 950 °C and a heating rate of 3 °C/min for two hours. Finally, the sintered bricks were obtained after cooling down to the room temperature. Particle size adopted to BOF slag was less than 600 µm.

2.2 Mechanical test and microstructure

The mechanical properties were determined by

three-point flexural strength, according to ASTM C1161 standard [25]. The results were compared with the recommended limit for solid ceramic bricks: class A < 2.5 MPa [26]. Morphological features were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) with an Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) system, JEOL JSM 5600 PV model.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Raw Materials

The IOT and T365 (BOF slag) particle size

distribution is given in Fig. 1. IOT has been found to have most particles smaller than 6,3 μm , so there

is no need for sieved or grind. BOF slag was sieved to separate particles smaller than 600 μm .

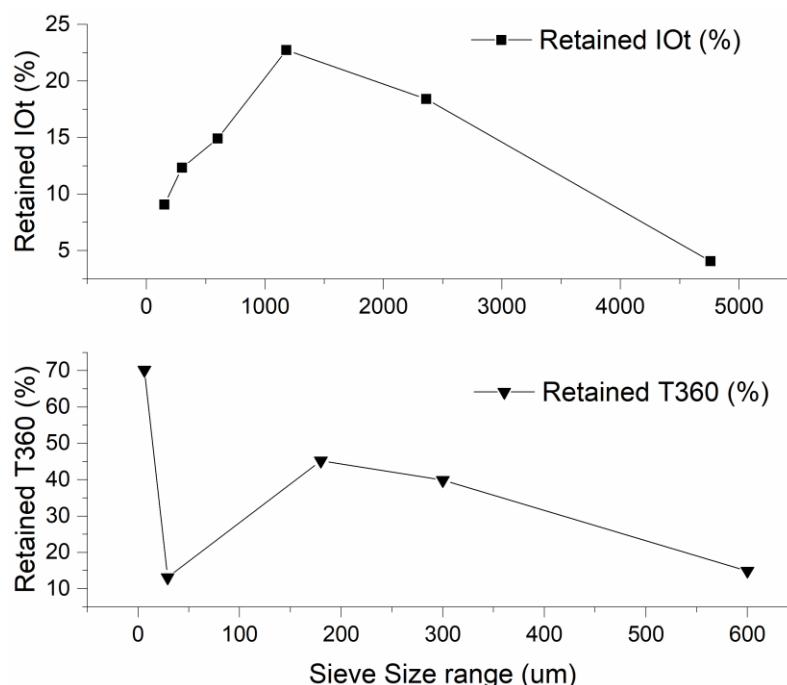


Figure 1. Particle size distribution of IOT and T365.

The elements that compounds the red clay are mainly SiO_2 and Al_2O_3 (Table 3). The true density values found for T365, IOT and RC were 2.75, 3.28

and 2.54 g.cm^{-3} , respectively. These values are acceptable if compared with natural gravel (2.7 g.cm^{-3}) [27].

Table 3. Chemical composition of red clay (%wt).

Raw Materials	Wt%						
	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TFe	CaOFree
RC	43.60	0.75	31.90	-	0.17	3.90	-

The results about the physical properties and oxide contents found in the IOT (Table 1) and Clay (Table 2) samples are in accordance with those described by da Silva (2014), when compared to the magnetically separated fine tailing sample.

3.2 Flexural Strength

In general, when comparing the RC100 sample with the others, it is clear that there is a decrease in flexural strength (Fig. 2). Furthermore, comparing the samples containing wastes (T25.I25, T50.I0, T0.I50, T35.I15 and T15.I35), bricks with IOT lead to improved flexural strength. On the other hand, the increase in T365 tends to reduce this property.

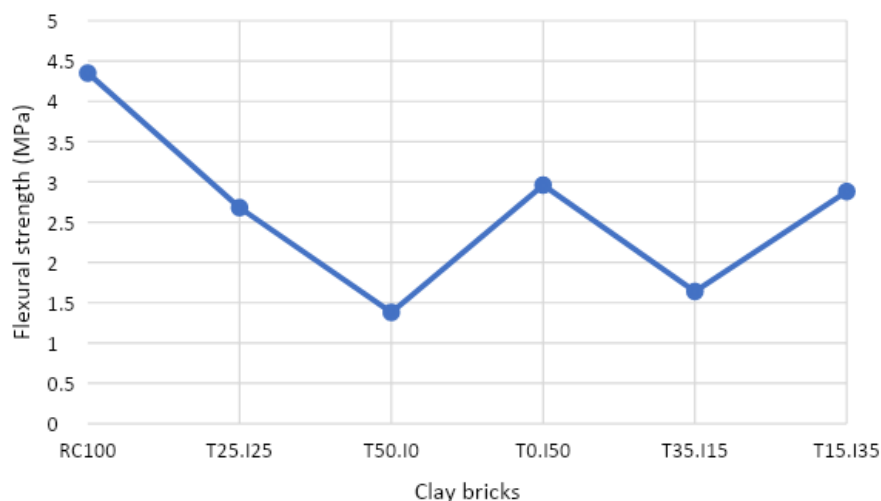


Figure 2. Results of the three-point flexural strength test of clay bricks.

T50.I0 and T35.I15 bricks did not meet the minimum technical requirements (2.5 MPa). The behavior of T25.I25 and T15.I35 may be related to interaction between two mechanisms: oxides provided by the raw materials, such as SiO_2 and Al_2O_3 , led to the formation of hydrated aluminum silicates [29], and IOT particle size caused an improvement in sintering rate [30].

Probably reducing the total percentage of wastes (less than 50%) could improve the mechanical behavior of all samples. Behera (2019) pointed that bricks containing up to 40% tailing and fired at 950

$^{\circ}\text{C}$ have a worse mechanical behavior comparing with 0% and 20% substitutions.

Moreover, it is important to note that there are superficial cracks in all bricks, except for RC100 and T0.I50, which also impair the mechanical performance. In this case, these cracks may have been caused by the difference in the heating and cooling rate between surface and core during calcination. Or even, caused by the presence of iron and aluminum oxide present in the slag. Fig. 3 shows an example of these surface cracks, on the sample T25.I25.

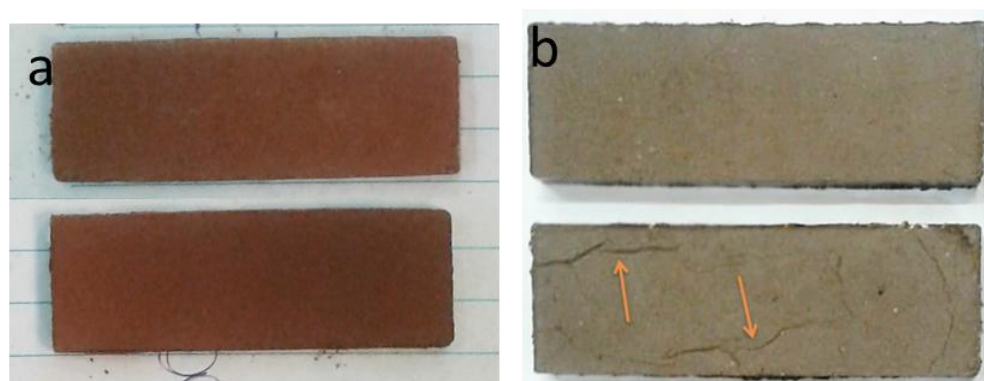


Figure 3. Sample surface (a) T0I50, (b) T25.I25.

3.3 Microstructure

The experimental data is in accordance with the SEM microstructure (Fig 4.a-e). All brick samples showed high heterogeneity in grain size, texture and grain shape. In general, there are a large number of voids and pores, which can be related to both water evaporation and the release of gases produced during firing [32,33]. The Figure 4. e (01) shows a loose grain, rich in silica and aluminum, with high surface energy (pores) and without neck formation in the contact between particles.

There is no clear evidence of vitrification [12]. It is also observed that clay particle did not strongly react with IOT and/or T365 (Fig 4. b-d). Therefore, the acquired mechanical strength may be related to the high pressure applied to mold the samples, which led to the formation of a dense and compacted matrix. And also, to filling effect of finer unreacted particles, which helps to enhance the mechanical behavior [34]. Comparing bricks T25.I25 and T15.I35 is possible to observe that the increase in IOT content contributed to filling effect. Probably it fills the voids and pores and improve particle hydration and mechanical strength [30].

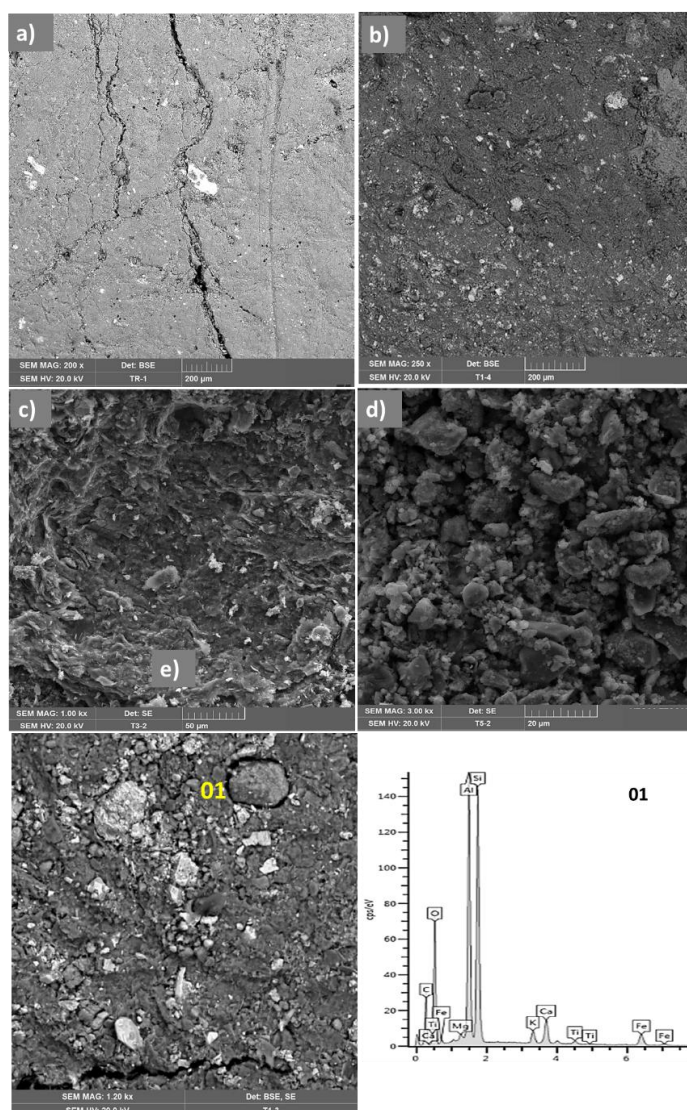


Figure 4. SEM images of samples (a) RC100; b) T25.I25 c) T0.I50 d) T15.I35 e) T25.I25 (with EDS analysis).

4. CONCLUSION

The incorporation of IOT and BOF steel slag to make bricks from the mixture with red clay was favorable.

The flexural strength results of samples T25.I25, T0.I50 and T15.I35 met the standard. However, to avoid cracking, adjustments in particle size, and in the firing process (milder heating and cooling levels, e.g.) are suggested.

Smaller particles are believed to collaborate with the reaction between the waste and the clay.

The construction, steel and mining industries lack planning and management models that contemplate mechanisms that provide the best environmental performance of their respective products.

Furthermore, as they are representative industries in the Iron Quadrangle region, the implementation of strategic tools such as the industrial symbiosis model appears to be a viable proposal.

Further studies on the joint use of these two wastes are needed.

This study contributes to the appreciation of the incorporation of BOF and IOT slag in fired bricks, in order to collaborate with sustainable management of the industrial waste with potential to provide important environmental, social and economic benefits.

5. ACKNOWLEDGMENT

This study was supported by the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), the Thematic Network of Materials Engineering (REDEMAT) and the Federal University of Ouro Preto (UFOP).

6. REFERENCES

- [1]. U.S. Geological Survey, IRON ORE - Mineral Commodity Summaries: U.S. Geological Survey, 2018.
- [2]. Worldsteel Association, World Steel in Figures 2019, Brussels, Belgium, 2019. <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:96d7a585-e6b2-4d63-b943-4cd9ab621a91/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202019.pdf>.
- [3]. I.A.B. Instituto Aço Brasil, Relatório de Sustentabilidade 2018 (Brazil Steel Institute - 2018 Sustainability Report), Rio de Janeiro, Brazil, 2018. [http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aço Brasil » Completo.pdf](http://www.acobrasil.org.br/sustentabilidade/assets/pdfs/Aço%20Brasil%20Completo.pdf).
- [4]. Young G and Yang M, Constr. Build. Mater. 2019;197 152–156.
- [5]. Mendes BC, Pedroti LG, Fontes MPF, Ribeiro JCL, Vieira CMF, Pacheco AA, and Azevedo ARG de, Constr. Build. Mater. 2019;227 116669.
- [6]. Shettima AU, Hussin MW, Ahmad Y, and Mirza J, Constr. Build. Mater. 2016;120 72–79.
- [7]. Chen Y, Zhang Y, Chen T, Zhao Y, and Bao S, Constr. Build. Mater. 2011;25 (4): 2107–2111.
- [8]. Huang X, Ranade R, Ni W, and Li VC, Constr. Build. Mater. 2013;44 757–764.
- [9]. Das SK, Kumar S, and Ramachandrarao P, Waste Manag. 2000;20 (8): 725–729.
- [10]. Gualtieri AF, Ricchi A, Lassinantti Gualtieri M, Maretti S, and Tamburini M, J. Therm. Anal. Calorim. 2016;123 (1): 153–167.
- [11]. Vargas J and Halog A, J. Clean. Prod. 2015;103 948–959.
- [12]. Yang C, Cui C, Qin J, and Cui X, Constr. Build. Mater. 2014;70 36–42.
- [13]. Reddy AS, Pradhan RK, and Chandra S, Int. J. Miner. Process. 2006;79 (2): 98–105.
- [14]. Naganathan S, Mohamed AYO, and Mustapha KN, Constr. Build. Mater. 2015;96 576–580.
- [15]. Cota TG, Reis EL, Lima RMF, and Cipriano RAS, “Incorporation of waste from ferromanganese alloy manufacture and soapstone powder in red ceramic production,” Applied Clay Science, Elsevier Ltd, 01-Sep-2018161 : . Elsevier Ltd, 01-Sep-2018.
- [16]. Mymrin V, Guidolin MA, Klitzke W, Alekseev K, Guidolin RH, Avanci MA, Pawlowsky U, Winter E, and Catai RE, J. Clean. Prod. 2017;164 831–839.
- [17]. Netinger I, Bjegović D, and Vrhovac G, Mater. Struct. 2011;44 (9): 1565–1575.
- [18]. Gonçalves HFP, Carneiro CAR, and Araújo TC da S, Tecnol. em Metal. Mater. e Mineração 2014;11 (1): 41–49.
- [19]. Aquino RC, Medeiros FK, Campos LFA, Macedo DA, Ferreira HS, and Dutra RPS, Rev. Eletrônica Mater. e Process. 2015;10 (1): 29–35.
- [20]. Demir I, Serhat Baspınar M, and Orhan M, Build. Environ. 2005;40 (11): 1533–1537.
- [21]. Lins EAM, Ferreira N de S, and Lins A da SBM, “Análise da viabilidade do lodo de uma estação de tratamento de esgoto como insumo para um tijolo ecológico,” in 2 Congresso Sul-Americano de Resíduos Sólidos e Sustentabilidade, 2019, Foz do Iguaçu-PR, Brazil.

- [22]. Areias IOR, Vieira CMF, Manhães R da ST, and Intorne AC, *Cerâmica* 2017;63 (367): 343–349.
- [23]. Gaspareto MGT and Teixeira SR, *Cerâmica Ind.* 2017;22 (2): 40–46.
- [24]. de Freitas SMAC, Sousa LN, Diniz P, Martins ME, and Assis PS, *Clean Technol. Environ. Policy* 2018;20 (5): 1087–1095.
- [25]. ASTM, C1161-18 Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, West Conshohocken, PA, 2018. doi:10.1520/C1161-18.
- [26]. ABNT, NBR 15270-2:2017 - Ceramic components - Clay blocks and bricks for masonry Part 2: Test methods, 2017.
- [27]. Morone M, Costa G, Polettini A, Pomi R, and Baciocchi R, *Miner. Eng.* 2014;59 82–90.
- [28]. Silva FL da, “Aproveitamento e reciclagem de resíduos de concentração de minério de ferro na produção de pavers e cerâmica (Recovery and recycling of iron ore concentration residues in pavers and ceramics production),” Universidade Federal de Ouro Preto, 2014.
- [29]. Juenger MCG, Winnefeld F, Provis JL, and Ideker JH, “Advances in alternative cementitious binders,” *Cement and Concrete Research*, Elsevier Ltd, 2011;41 (12): . Elsevier Ltd, 2011.
- [30]. Yellishetty M, Karpe V, Reddy EH, Subhash KN, and Ranjith PG, *Resour. Conserv. Recycl.* 2008;52 (11): 1283–1289.
- [31]. Behera K, *Waste Manag. Resour. Effic.* 2019;(March): .
- [32]. Eliche-Quesada D, Martínez-García C, Martínez-Cartas ML, Cotes-Palomino MT, Pérez-Villarejo L, Cruz-Pérez N, and Corpas-Iglesias FA, *Appl. Clay Sci.* 2011;52 (3): 270–276.
- [33]. Pérez-Villarejo L, Eliche-Quesada D, Iglesias-Godino FJ, Martínez-García C, and Corpas-Iglesias FA, *J. Environ. Manage.* 2012;95 (SUPPL.) .
- [34]. Cai L, Ma B, Li X, Lv Y, Liu Z, and Jian S, *Constr. Build. Mater.* 2016;128 361–372.

7. AUTHORS MINIBIOGRAPHY



SUZY MAC FREITAS has a degree in Environmental Engineering from the Federal University of Ouro Preto (UFOP), a Master in Natural Sciences from the Postgraduate Program in Crustal Evolution and Conservation of Natural Resources (UFOP), Specialization in Environmental Education and a Doctorate in Materials Engineering (UFOP). Develops research in the following areas: Environmental Technologies for Environmental Sanitation, Water Resources, Reuse of Industrial Waste, Environmental Management Instruments for Sustainability, Socio-Environmental Impact and Hydrographic Basins.

ORCID: 0000-0003-2115-9507.

LEILA NÓBREGA SOUSA is a Msc in Materials Engineering from the Federal Center for Technological Education of Minas Gerais (CEFETMG), and a bachelor's degree in Metallurgical Engineering at the Federal University of Ouro Preto, in 2017. She is currently studying in the field of alternative and sustainable building materials.

ORCID: 0000-0001-8444-1521.

TAMIRES ESTEVAM is Undergraduate in Environmental Engineering at the School of Mines of the Federal University of Ouro Preto, with a sandwich degree from the Santander Ibero-Americana program at the Universidad de Salamanca, Spain. During graduation I volunteered for scientific initiation. I have teaching experience as a monitor of ArcGis and Microsoft Office; as a member of the Tutorial Education Program. I participated in teaching, research and extension activities in areas related to Environmental Engineering.

ORCID: 0000-0001-7206-8774.

MÁXIMO ELEOTÉRIO MARTINS is a teacher at the Federal University of Ouro Preto, Department of Production Engineering, Administration and Economics - DEPRO-UFOP. Environmental Engineer (UFOP), Doctor in Materials Engineering (UFOP), Master in Environmental Engineering (UFOP). Acting as a face-to-face professor in the areas of sustainability. Currently Deputy Dean of Planning and Coordinator of the Engineering for Sustainability Extension Program.

ORCID: 0000-0001-7375-0847

PAULO SANTOS ASSIS is graduated in Metallurgical Engineering from the Federal University of Minas Gerais, Masters in Metallurgical and Mining Engineering from the Federal University of Minas Gerais and Doctorate in Metallurgy at Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule/Aach. He is Full Professor at the Federal University of Ouro Preto, Honorary Professor at Hebei Technology University, Tangshan (China). Permanent Professor at REDEMAT (UEMG/UFOP).

ORCID: 0000-0003-0874-4162

EVALUACIÓN DE HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DE POLIACRILAMIDA Y POLI (VINIL ALCOHOL) CARGADOS CON UN ANESTÉSICO LOCAL (CLORHIDRATO DE LIDOCAÍNA)

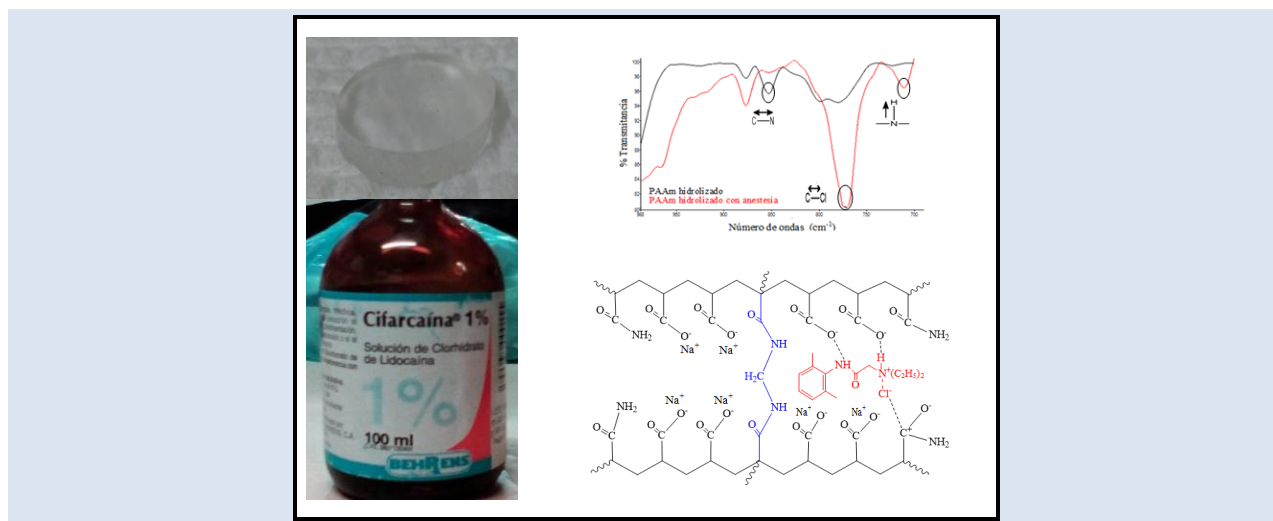
José Arturo Jiménez Abreu¹, Arnaldo Ramírez¹, Filiberto Cova², Patricia Velásquez³ y Blanca Rojas de Gascue^{1*}

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

2: Hospital Universitario “Manuel Núñez Tovar”, Departamento de Traumatología. Maturín, Venezuela.

3: Universidad de Oriente. Escuela de Ciencias. Postgrado de Biología Aplicada. Cumaná, Venezuela.

* e-mail: blanca_gascue@yahoo.com



RESUMEN

Se investigaron las interacciones fisicoquímicas entre una matriz polimérica y una solución anestésica, para un potencial material de apósitos locales. Se sintetizaron diferentes tipos de hidrogeles: de poliacrilamida (PAAm), de PAAm modificada con NaOH (formando redes polielectrolíticas, producto de la hidrólisis básica) y, por último, hidrogeles de redes semi-interpenetradas (semi-IPN) de PAAm/poli (vinil alcohol), (sintetizados en proporciones PAAm/PVA 90/10 y 60/40 %m/m). Los xerogeles fueron cargados con el anestésico local clorhidrato de lidocaína, su estructura química y la absorción de lidocaína fue caracterizada por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), mientras que la capacidad de los hidrogeles de liberar la anestesia se monitoreó mediante espectrometría UV. Los hidrogeles hidrolizados se expandieron tres veces más en lidocaína que los demás hidrogeles, la espectroscopía FTIR demostró que durante el proceso de hidrólisis se formaron grupos carboxilatos, los cuales favorecieron la expansión de la red. En los hidrogeles semi-IPN PAAm/PVA, el hinchamiento disminuyó a mayores concentraciones de PVA alimentado. En consecuencia, al incrementar la concentración de PVA en la red de 10 a 40 %m/m, la concentración de lidocaína liberada fue menor y la velocidad de elución fue 5 veces más lenta, logrando liberar $242,06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ al cabo de 240 min.

Palabras Claves: apósitos; espectroscopia, FTIR, UV, liberación, redes.

EVALUATION OF HYDROGELS OBTAINED FROM POLYACRYLAMIDE AND POLY (VINYL ALCOHOL) LOADED WITH A LOCAL ANESTHETIC (LIDOCAINE HYDROCHLORIDE)

ABSTRACT

Physicochemical interactions between a polymeric matrix and an anesthetic solution were investigated as a potential material for local dressings. Different types of hydrogels were synthesized: from polyacrylamide (PAAm), from modified PAAm with NaOH (forming polyelectrolytic networks, product of basic hydrolysis) and finally, hydrogels from semi-interpenetrated networks (semi-IPN) of PAAm/poly (vinyl alcohol), (synthesized in ratios PAAm/PVA 90/10 and 60/40 %m/m). The xerogels were loaded with the local anesthetic lidocaine hydrochloride, their chemical structure and the absorption of lidocaine was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), while the hydrogels' ability to release anesthesia was monitored by UV spectrometry. The hydrolyzed hydrogels expanded three times more in lidocaine than the other hydrogels, the FTIR indicated that carboxylate groups formed during the hydrolysis process, which favored the expansion of the network. In the semi-IPN PAAm/PVA hydrogels the swelling decreased at higher concentrations of the fed PVA. Consequently, by increasing the concentration of PVA in the network from 10 to 40% m / m, the concentration of lidocaine released was lower and the elution rate was 5 times slower, achieving the release of $242.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ after 240 min.

Keywords: local dressings; spectroscopy, FTIR, UV, release, networks.

1. INTRODUCCIÓN

La tendencia en los últimos años es investigar sistemas inteligentes cargados con el principio activo de un medicamento, que puedan liberarlo en el tiempo, lugar y a la velocidad que requiera la dolencia, respondiendo a estímulos del cuerpo [1-3]. Por esta razón se hace necesario elaborar nuevas estrategias y materiales farmacéuticos que mejoren las características de los tratamientos médicos, y es aquí donde los hidrogeles juegan un papel muy importante ya que poseen características muy aplicables en esta área [4-6].

Los anestésicos locales son fármacos que alivian el dolor, interrumpen la conducción nerviosa ligándose a los canales de sodio del cuerpo [7]. Un ejemplo de estos fármacos es la lidocaína considerada una anestesia local frecuentemente usada para fines médicos, su sal iónica (clorhidrato de lidocaína) es la que se distribuye a nivel comercial.

En el estudio de la síntesis de los hidrogeles han cobrado interés las redes semi-interpenetradas que se forman mediante la polimerización de la red en presencia de un polímero lineal, que finalmente queda ocluido en la red tridimensional del hidrogel. Este tipo de hidrogeles tiene diferentes aplicaciones en la dosificación controlada de fármacos, pues su porosidad puede ser diseñada y caracterizada. Rojas de Gascue y colaboradores [8] estudiaron la formación de redes semi-interpenetradas de quitosano con acrilamida, donde la presencia del quitosano ocluido en la red favoreció su expansión generando niveles de absorción más altos. Otro componente muy usado en las redes semi-interpenetradas es el poli (vinil alcohol), PVA [9,10]. Bodugoz-Senturk y colaboradores [10] en base a las propiedades del PVA, estudiaron su uso en el área de la biomedicina, específicamente como sustitutos de cartílagos en el cuerpo, debido a que el desgaste de estos cartílagos provoca la fricción entre los huesos y esto genera intenso dolor a los pacientes, de esta manera los autores obtuvieron redes semi-IPN de PVA y PAAm, y reportaron que a medida que se incrementó la cantidad de PAAm en el hidrogel disminuyó su coeficiente de fricción.

Otro tipo de hidrogeles que está teniendo un continuo interés en los campos médico y cosmetológico son los de redes de polielectrolitos, polímeros con grupos funcionales ionizables que se disocian en especies cargadas en solución, de

manera que los grupos ionizables son precursores de redes polielectrolíticas. Turan y colaboradores [11] compararon el efecto que genera sintetizar hidrogeles de poliacrilamida antes y después de ser hidrolizados con NaOH. El proceso de hidrólisis favoreció la ionización del grupo amino de la poliacrilamida favoreciendo a la formación de sales carboxilatos. Consecuentemente, la hidrólisis generó un hidrogel con redes polielectrolíticas, convirtiéndolo en un material superabsorbente en comparación con los hidrogeles de poliacrilamida sin hidrolizar. Muy recientemente [12], se ha reportado la caracterización de un sistema de PVA-Lidocaína-Diclofenac, donde los análisis reportados son principalmente de los fármacos utilizados, y no del desempeño de la matriz polimérica.

El objetivo de este trabajo fue evaluar las propiedades de absorción y liberación de hidrogeles sintetizados a partir de poliacrilamida y poli (vinil alcohol) cargados con clorhidrato de lidocaína. Por lo tanto, este sistema hidrogel-anestesia tendría potencial aplicación para el tratamiento de heridas dérmicas ocasionadas por: rupturas, quemaduras, entre otras dolencias.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se sintetizaron 3 tipos de hidrogeles: los hidrogeles de PAAm, los hidrogeles de PAAm hidrolizados con NaOH y los hidrogeles de redes semi-interpenetradas PAAm/PVA, luego se caracterizaron los hidrogeles secos (xerogeles) antes y después de absorber el fármaco mediante espectroscopia IR y finalmente se estudió la retención y liberación de la anestesia a partir de la matriz polimérica hacia una solución de Hanks capaz de simular los fluidos del cuerpo humano (Simulated body fluid, SBF), mediante espectroscopia UV; a continuación se detallan las variables experimentales.

2.1 Reactivos

Para sintetizar los hidrogeles se utilizaron: el monómero de acrilamida (AAm) suministrado por Scharlau, (masa molar: 71,08 g·mol⁻¹, densidad: 1,04 g·mL⁻¹), poli (vinil alcohol) (PVA), suministrado por Aldrich, (masa molar: 50 000 g·mol⁻¹ y con un grado de hidrólisis al 99 %). El agente entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) (Riedel de Haën, masa molar: 154,17 g·mol⁻¹, densidad: 1,23 g·mL⁻¹) y el iniciador persulfato de amonio (PSA) (Riedel de Haën, masa molar: 228,2 g·mol⁻¹, densidad: 1,9 g·mL⁻¹). Para

hidrolizar los hidrogeles se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) (Akzo Nobel, masa molar: 39,9 g·mol⁻¹) y la anestesia local clorhidrato de lidocaína al 1 % (Cifacaina de laboratorios Behrens).

2.2 Síntesis de los hidrogeles de poliacrilamida (PAAm) y de los hidrogeles semi-IPN de acrilamida con poli (vinil alcohol) (AAM/PVA)

Se pesaron las cantidades de AAm, NNMBA e iniciador PSA descritas en la Tabla 1. El monómero de AAm se disolvió en 3 mL de agua desionizada, luego se agregaron 0,020 g de NNMBA disueltos en 2 ml de agua. Simultáneamente, en otro tubo de ensayo se disolvieron 0,010 g de PSA en 1 mL de agua, el cual se agregó a la mezcla disuelta del monómero y NNMBA. Todo se colocó finalmente en un baño a 60 °C durante 3 h [13-14]. Para la obtención de los hidrogeles semi-IPN, se adicionó el PVA en 2 mL de agua y se agitó hasta obtener una solución homogénea con ayuda del ultrasonido. Posteriormente los hidrogeles se extrajeron de los tubos de ensayo y se cortaron en forma de pastillas con un espesor aproximado de 2 cm., las cuales se sometieron a un proceso de diálisis en agua desionizada, realizando varios cambios del agua

durante 7 días. Finalmente, las pastillas se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que alcanzaron su estado seco (xerogel) [5].

Tabla 1. Proporciones de reactivos utilizados en las síntesis

AAM/PVA (% m/m)	AAM (g)	PVA (g)	PSA (%) m/m	NNMBA (% m/m)
100/0	2,00	0,00	0,50	1,00
90/10	1,80	0,20	0,50	1,00
0/40	1,20	0,80	0,50	1,00

AAM: acrilamida, PVA: poli (vinil alcohol), PSA: persulfato de amonio, NNMBA: N,N'-metilenbisacrilamida

2.3 Obtención de hidrogeles de PAAm hidrolizados con NaOH

Una vez obtenidos los xerogeles de poliacrilamida purificados, estos fueron sumergidos en una solución de NaOH 0,25 mol·L⁻¹ a 60 °C por 81 min. De acuerdo a lo reportado [11], esta metodología genera hasta un 50 % de modificación en los hidrogeles de poliacrilamida (Figura 1).

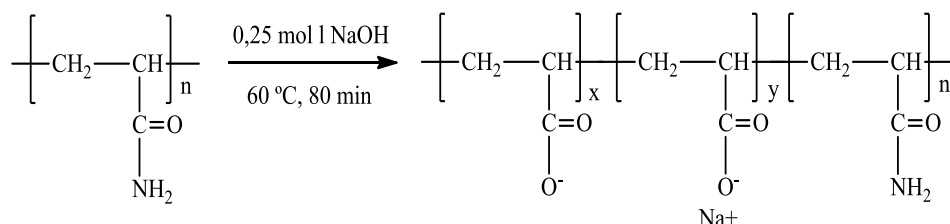


Figura 1. Modificación parcial en el 50 % de los grupos amida de los hidrogeles de poliacrilamida siguiendo metodología de Turan y cols. [11].

La hidrólisis con NaOH produce la incorporación de cargas eléctricas parciales en la estructura de la PAAm, formando hidrogeles de redes polielectrolíticas. Los grupos amida de la poliacrilamida se convierten parcialmente en grupos carboxilatos, en donde algunos de estos aniones interaccionan con el ión Na⁺ que permaneció en solución, originando sales de carboxilato [11].

2.4 Caracterización de los hidrogeles

2.4.1 Grado de Hinchamiento

El grado de hinchamiento es una medida del contenido de fluido que puede absorber el hidrogel

hasta alcanzar su equilibrio y se determinó a partir del método gravimétrico tanto en agua desionizada como en anestesia, de manera que las pastillas de xerogel con una masa de 0,10 ± 0,02 g, se sumergieron en 40 mL de agua desionizada a temperatura ambiente (30 °C). Luego, se extrajeron a intervalos de tiempo constante, secándolos primero en un papel de filtro y registrando su masa hidratada hasta que no hubo variación respecto al tiempo. Este procedimiento [13-15] se realizó por triplicado hasta los 380 min, y luego cada 24 h. De manera análoga, se registraron las masas de los hidrogeles sumergidos en una solución de

clorhidrato de lidocaína al 1 %. A partir de las masas registradas (seca, m_0 y húmeda, m), se construyeron isothermas de absorción [6], calculando su índice de hinchamiento (% H) utilizando la Ec. (1):

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

Del registro de las masas en función del tiempo y aplicando la ecuación de segunda orden de Shott [16-18] se determinaron los parámetros cinéticos de absorción en agua y anestesia de los hidrogeles

2.4.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

Xerogeles con una masa de $0,10 \pm 0,02$ g, antes y después de la absorción con clorhidrato de lidocaína y en estado seco, se analizaron en un intervalo entre 700 y 4000 cm^{-1} en un equipo FT-IR (Perkin Elmer, Frontier). En el dispositivo ATR, se dispusieron los xerogeles con una fuerza del brazo de 30 que garantizaba el contacto íntimo de la superficie del polímero con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del hidrogel después de acumular 20 barridos a 2 cm^{-1} . Sólo en el caso del fármaco líquido se colocaron 0,5 mL en una celda de KBr para su análisis FTIR.

2.5 Determinación de liberación de la lidocaína en solución de Hanks, mediante espectroscopia ultravioleta visible (UV - visible)

Para determinar la cantidad del clorhidrato de lidocaína liberada, se construyó una curva de calibración del fármaco en función de la absorbancia, a partir de soluciones patrón de anestesia en un intervalo entre 5 y $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. La absorbancia del clorhidrato de lidocaína se registró a una longitud de onda de 262 nm utilizando un espectrómetro UV-visible (Shimadzu, mini 1240), en función del tiempo.

Posteriormente, para el análisis de la lidocaína liberada desde los hidrogeles semi-IPN, se sumergieron los xerogeles en 20 mL de la solución de clorhidrato de lidocaína (1 %), hasta que los mismos alcanzaron su máximo grado de absorción en 72 h. Seguidamente, se dejaron secar y se sumergieron a 25°C en 80 mL de una solución de Hanks a 25°C , la cual es una solución salina que simula al plasma sanguíneo [13] ya que contiene tipos y concentraciones de iones análogas a los del

cuerpo humano, de allí que Kokubo [19] la haya denominado fluido fisiológico simulado del cuerpo humano (SBF). De estas soluciones se tomaron alícuotas en un intervalo de tiempo constante (cada 15 min hasta los 30 minutos, luego cada 30 min hasta las 4 h), las cuales se analizaron por espectrometría UV para obtener su absorbancia y, mediante interpolación, determinar la cantidad de clorhidrato de lidocaína liberada desde la matriz polimérica hacia la solución de Hanks [20, 21].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los hidrogeles de Poliacrilamida antes y después de convertirlo en un polielectrolito

En la figura 2 se comparan las isothermas de absorción en agua de los hidrogeles de PAAm, antes y después de ser convertidos en redes de polielectrolitos. El hidrogel de PAAm, alcanzó un contenido de agua (%H) de 1095% respecto a la masa inicial del gel después de 25 h. Vale resaltar que los porcentajes superan el 100%, debido al empleo en la ecuación (1) de la masa seca como denominador (lo cual permite visualizar mejor las diferencias en las capacidades de absorción, que cuando se utiliza en el denominador la masa húmeda).

Las diferencias en %H de los hidrogeles de PAAm respecto a trabajos previos reportados por nuestro laboratorio [22-25], evidencian que este parámetro puede modificarse con variables como la ausencia de sonicación [22], el uso de otro iniciador como AIBN [23] o la ausencia de una atmosfera de nitrógeno.

Otro aspecto importante [25] es que estas isothermas presentan dos etapas: la primera, donde la absorción es acelerada debido que el hidrogel presenta un mayor volumen disponible, mientras que en la segunda etapa la absorción se hace más lenta hasta que se hace constante. En la Figura 2a se puede apreciar que la PAAm original alcanza su capacidad máxima de absorción a los 1500 min, en comparación a la PAAm hidrolizada que se hidrata mucho más rápido alcanzando la segunda etapa a los 400 min. La naturaleza hidrofílica de estos materiales con sus grupos funcionales NH_2 y CO , le aportan la capacidad de absorber una gran cantidad de agua (Figura 3a) y aumentar su volumen, pero comparativamente, se puede apreciar que los hidrogeles modificados absorbieron 6 veces más que

los hidrogeles de PAAm en menos de 7 h (Figura 2b). La formación de los aniones carboxilatos (Figura 1) genera fuertes repulsiones electrostáticas entre ellos (Figura 3b) de lo cual se infiere la

formación de redes altamente expandidas [11]. Estas diferencias definen a la PAAm modificada como un polímero superabsorbente.

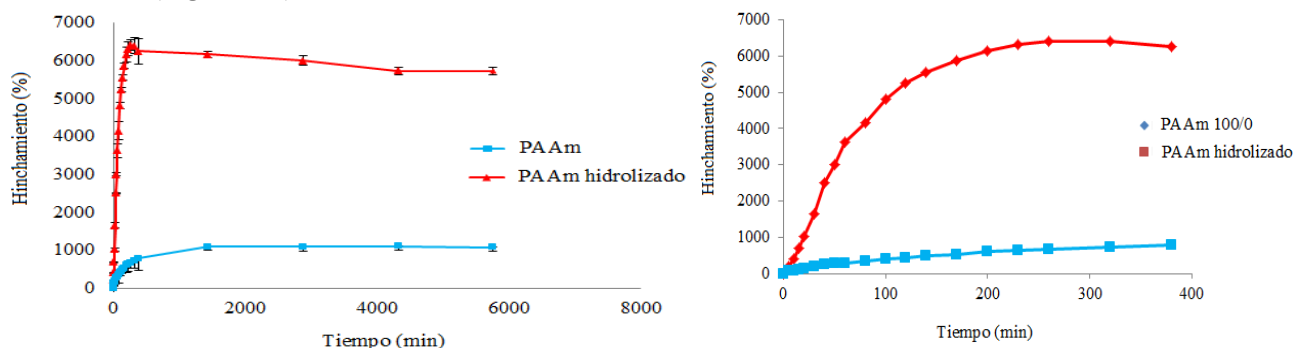


Figura 2. Isotermas de absorción obtenidas en agua de los hidrogeles de poliacrilamida antes y después de convertirlo en un polielectrolito, medidas realizadas: (a) durante 4 días, (b) las primeras 6 h.

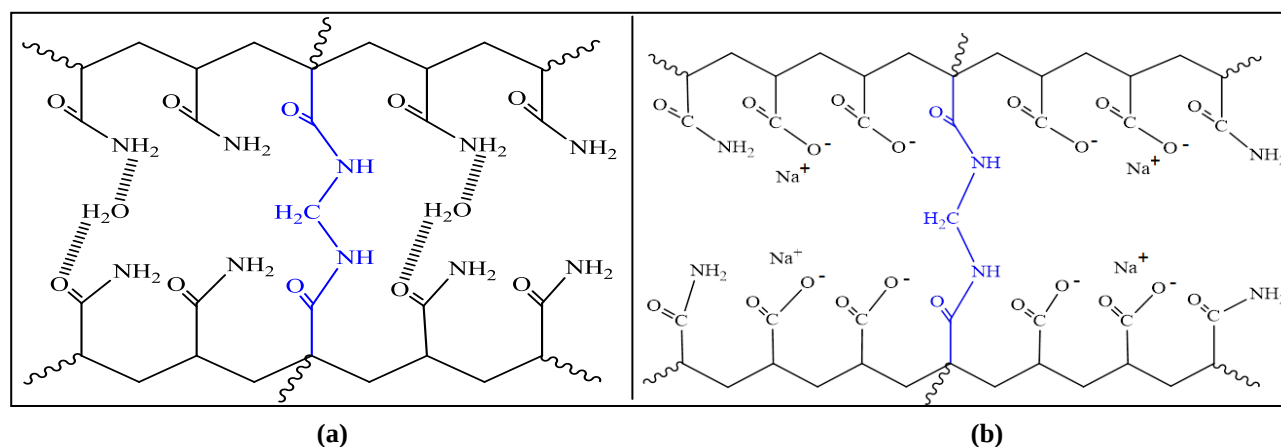


Figura 3. Esquema propuesto para la estructura del: (a) hidrogel de PAAm y las interacciones de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos funcionales presentes en las cadenas poliméricas. (b) hidrogel de PAAm hidrolizado y los aniones carboxilatos formados.

Trabajos previos reportaron que la presencia de aniones de carboxilatos en los hidrogeles genera un material superabsorbente como consecuencias de las repulsiones que se originan entre sus cadenas. Anwar y colaboradores [26] realizaron estudios de absorción en hidrogeles sintetizados a partir de alginato de sodio y poli (vinil alcohol) copolimerizado con ácido 2-acilamido-2-metilpropano-sulfónico, donde observaron que a medida que se aumentó el contenido de alginato de sodio en los hidrogeles estos presentaron una mayor capacidad de absorción, atribuyendo estos resultados a la presencia de los grupos carboxilatos en la red. De igual manera, Oliva y colaboradores [27] reportaron que, al sintetizar hidrogeles a partir de acrilamida y ácido maléico, el % H se incrementó

con el aumento en el contenido de ácido maléico (o maleato de sodio) en el polímero, debido a la ionización de los grupos carboxilo del ácido maléico en el agua desionizada. A partir de estos antecedentes, se infiere que los geles de poliacrilamida presentan un mayor volumen disponible para la absorción de fluidos, originado por los aniones de carboxilatos formados tal como se aprecia en el esquema propuesto en la Figura 3b.

La espectroscopia IR permitió verificar la estructura del hidrogel de PAAm, demostrando que la polimerización por adición iniciada por el PSA, se realizó de manera efectiva. En el espectro IR del hidrogel de PAAm se pudo apreciar la frecuencia de absorción correspondiente a cada grupo funcional: a 3350 cm^{-1} se observó la señal correspondiente el

estiramiento simétrico del enlace N-H, mientras que la banda del estiramiento asimétrico de ese mismo enlace se presentó a 3178 cm^{-1} , siendo ambas señales características de este compuesto. También se evidenció la señal del grupo carbonilo a 1645 cm^{-1} y del estiramiento del enlace C-H a 2917 cm^{-1} , mientras que la señal correspondiente a la deformación de ese mismo enlace se manifestó a 1411 cm^{-1} y finalmente la del estiramiento del enlace CN a 1123 cm^{-1} .

Al comparar los espectros FTIR de los hidrogeles de PAAm antes y después de ser hidrolizados (Figura

4) los cambios en la estructura molecular se corroboraron. Se observó que en el espectro de los hidrogeles hidrolizados se formó una nueva banda con una frecuencia de absorción a 1548 cm^{-1} , correspondiente a los grupos carboxilatos. Hay que resaltar que estos aniones alteraron la estructura del hidrogel manifestando en forma más intensa algunas señales en el espectro como la del estiramiento del enlace CH a 2852 cm^{-1} , el estiramiento CN a 1117 cm^{-1} y la aparición de una banda sobre tono de ese mismo enlace a 1035 cm^{-1} .

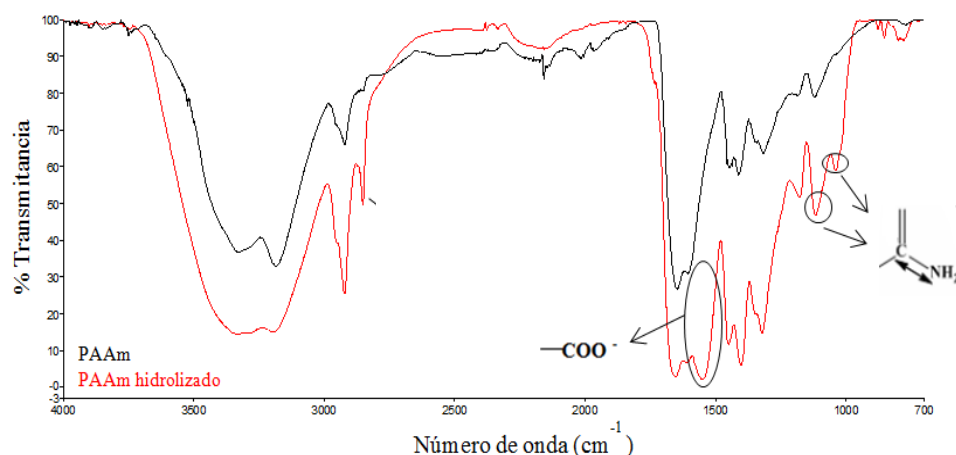


Figura 4. Comparación de los espectros FTIR-ATR de los hidrogeles de PAAm antes y después de ser hidrolizados. Las flechas destacan los nuevos grupos carboxilatos ($-\text{COO}^-$) y las demás señales que la vibración de estos aniones alteró.

3.2 Caracterización de los hidrogeles semi-interpenetrados (semiIPN) de Poliacrilamida /Poli (vinil alcohol)

En la Figura 5 se comparan las isoterms de absorción en agua del hidrogel de poliacrilamida con el hinchamiento de los hidrogeles de redes semi-IPN de PAAm/PVA, donde se puede observar que el aumento a un 40% de la cantidad de PVA alimentada durante la síntesis generó una menor capacidad de contener agua en el equilibrio de los hidrogeles. Resultados previos reportados en sistemas análogos de PAAm/PVA han reportado tendencias que se contraponen, Laya y cols. [22]

encontraron que hidrogeles sintetizados alimentando 10 % de PVA presentaron un mayor hinchamiento en el equilibrio, indicando que bajas concentraciones de PVA incrementan el volumen libre y favorecen la interacción hidrogel-agua. Pero Echeverri y colaboradores [28] sintetizaron hidrogeles a partir de diferentes concentraciones de PVA mostrando que su %H se incrementó al reducir la concentración de PVA, justificándolo por la menor cantidad de interacciones de enlaces de hidrógeno intermoleculares en la red, facilitando el paso de fluido a través del hidrogel.

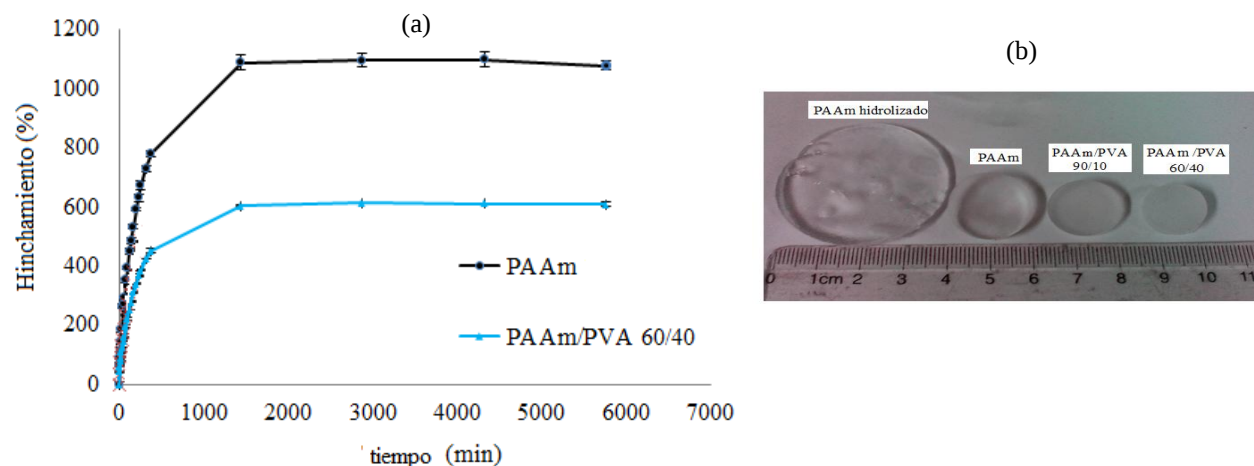


Figura 5. (a) Isotermas de absorción obtenidas en agua de los hidrogeles de redes semi-IPN de PAAm/PVA en las proporciones 90/10 y 60/40. (b) Comparación de la capacidad de absorción en agua en los hidrogeles sintetizados.

Se postula entonces que una mayor cantidad de grupos OH en el hidrogel genera más interacciones físicas de tipo enlaces de hidrógeno entre las cadenas que lo conforman (Figura 6), un menor volumen disponible y como consecuencia se forma una red más compacta que dificulta la movilidad de las cadenas, y en consecuencia absorberá un menor contenido de agua.

Los espectros IR de los hidrogeles semi-IPN demostraron la formación efectiva de las redes. En la figura 7, el espectro del hidrogel semi-IPN de PAAm/PVA 90/10 presentó señales correspondientes tanto del PVA atrapado en la red

como de la PAAm; entre las señales correspondiente al PVA están: a 3751 cm^{-1} el estiramiento del enlace del grupo OH sin asociar mientras que a menor número de onda aparece el estiramiento del grupo OH asociado a 3335 cm^{-1} , también se aprecia el estiramiento del enlace del C-OH a 1410 cm^{-1} , el estiramiento CH a 2924 cm^{-1} y el estiramiento del enlace C-O a 1145 cm^{-1} . Entre las señales correspondientes a la PAAm se detectaron el estiramiento del grupo carbonilo a 1647 cm^{-1} , la deformación del enlace N-H a 1605 cm^{-1} y el estiramiento C-N a 1120 cm^{-1} .

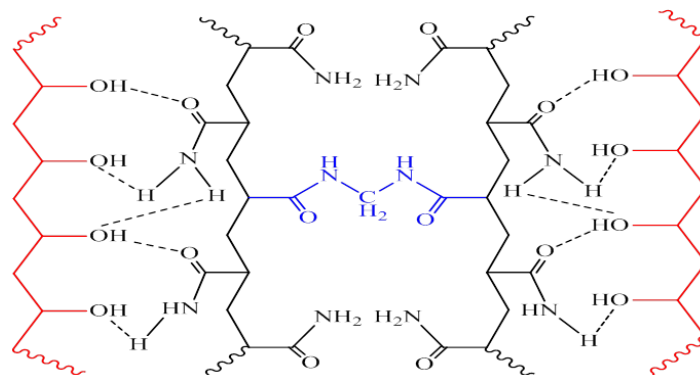


Figura 6. Interacciones de enlaces de hidrógeno intramoleculares de los grupos funcionales propuestas en los hidrogeles de redes semi-IPN de PAAm/PVA.

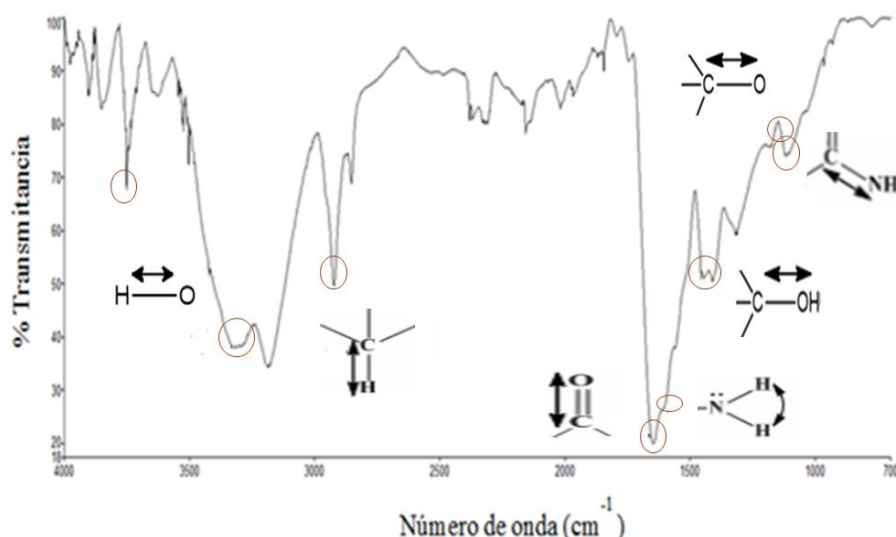


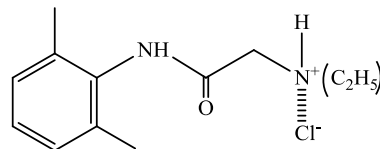
Figura 7. Espectro FTIR-ATR del hidrogel de redes semi-IPN de PAAm/PVA 90/10.

3.3 Sistema hidrogel-lidocaína

3.3.1 Hidrogeles sumergidos en lidocaína

ESPECTROSCOPIA FTIR

La potencial aplicación de estos hidrogeles en apósitos anestésicos, requiere verificar la capacidad de carga de anestesia por parte de la matriz de los hidrogeles, para esto se determinó su absorción sumergiéndolos en clorhidrato de lidocaína. El espectro IR de la anestesia a ser absorbida por los hidrogeles, arrojó las principales bandas de vibración de la lidocaína, en el cual se pudo apreciar la frecuencia de tensión a 3469 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace N-H, solapada con la señal a 3100 cm^{-1} del anillo bencénico. La interacción dipolo-dipolo entre el N^+ y el Cl^- , arrojó una señal que es característica de los compuestos clorhidratados a 2075 cm^{-1} . Además, se apreció a 1641 cm^{-1} el estiramiento del grupo carbonilo y a 786 cm^{-1} la banda atribuida al estiramiento del enlace C-N. Todo ello en concordancia con la estructura química de la anestesia estudiada:



Se evidenció la absorción efectiva de la anestesia en los hidrogeles de PAAm por la detección de nuevas señales en comparación al espectro IR del hidrogel antes de sumergirlo (Figura 8). La señal del enlace NCl , atribuida al clorhidrato de lidocaína se desplazó a mayor longitud de onda (de 2075 a 2138 cm^{-1}), lo que indicó que se estaba restringiendo la vibración del enlace por sus interacciones con el hidrogel. Simultáneamente, se observó la señal a 2003 cm^{-1} , producto del estiramiento del enlace entre el grupo amida y el anillo aromático del clorhidrato de lidocaína. Además, en el espectro del hidrogel cargado con la anestesia, la señal a 1645 cm^{-1} del grupo carbonilo se solapó con la deformación del enlace NH que es a 1607 cm^{-1} , evidenciándose interacciones también por el grupo carbonilo (Figura 8).

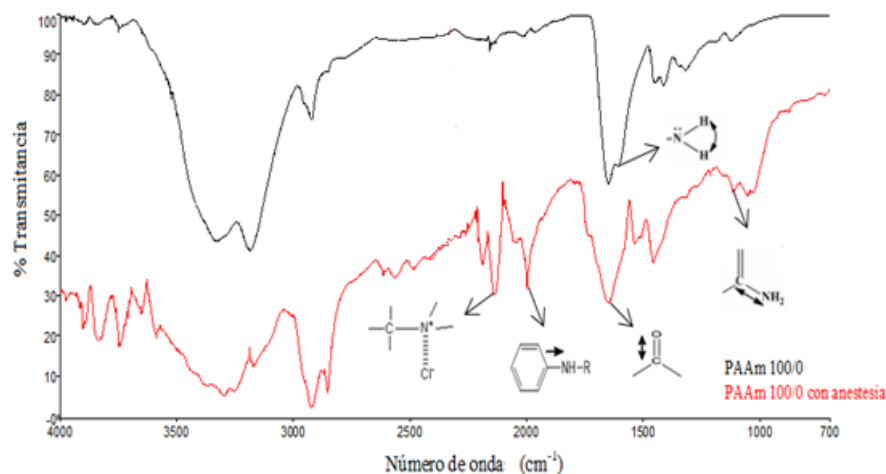


Figura 8. Espectros FTIR-ATR de los xerogeles de PAAm antes y después de ser cargados con el clorhidrato de lidocaína.

Adicionalmente, se detectaron variaciones en las bandas del hidrogel que tienen su origen en las interacciones entre el clorhidrato de lidocaína y los hidrógenos del grupo amida de la PAAm, entre 3178 cm^{-1} y 3350 cm^{-1} , señales correspondientes a los enlaces N-H. A partir de estos resultados, se

propone la formación de un enlace iónico entre el átomo de cloro de clorhidrato de lidocaína y el carbonilo de la poli(acrilamida). Todas las interacciones mencionadas se esquematizan en la figura 9a.

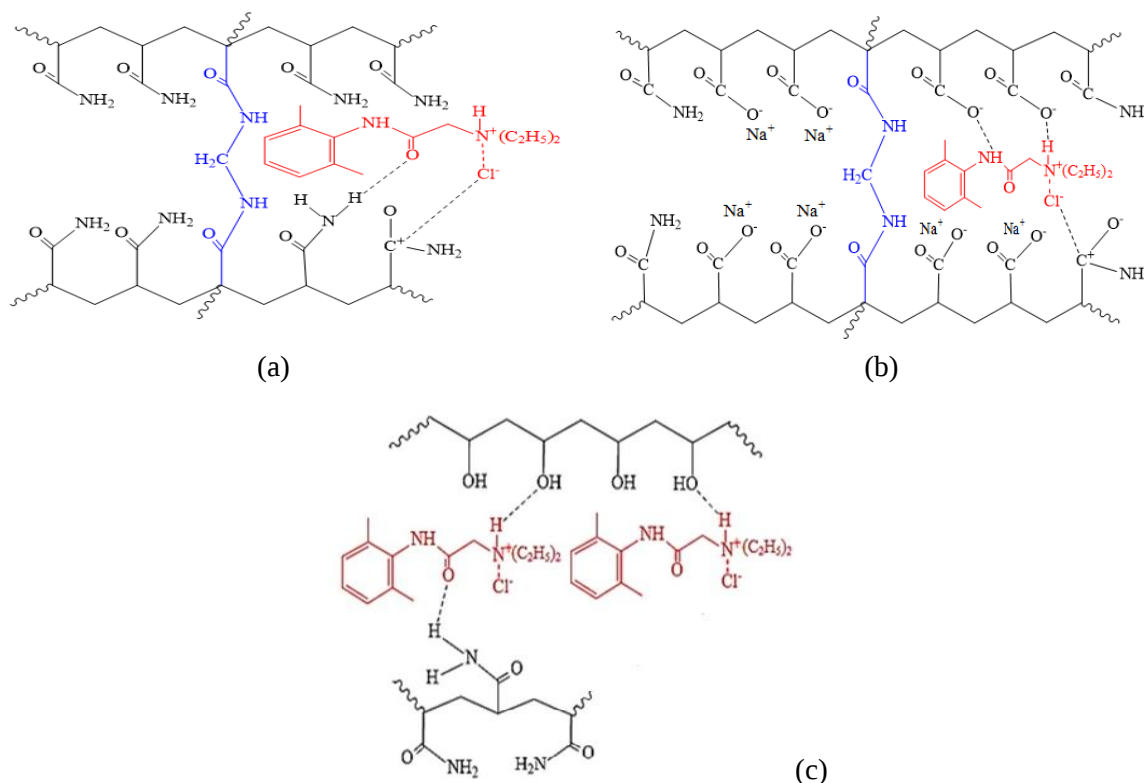


Figura 9. Interacciones propuestas a partir de los análisis FTIR-ATR: (a) Entre el hidrogel de poli(acrilamida) y el clorhidrato de lidocaína. (b) Entre el hidrogel de poli(acrilamida) hidrolizada y el clorhidrato de lidocaína y. (c) Entre los hidogeles de poli(acrilamida)/PVA y el clorhidrato de lidocaína

Se caracterizaron también las interacciones químicas entre la anestesia y los hidrogeles de PAAm hidrolizada. En el espectro FTIR del hidrogel de poliacrilamida hidrolizada después de ser cargada con clorhidrato de lidocaína (Figura 10a) ocurrió una disminución apreciable en la intensidad de la señal del estiramiento del enlace del grupo amida, evidenciándose la restricción de la vibración del enlace. Además, se apreció la ausencia de la señal del grupo carboxilato. Por otra parte, en la Figura 10b se observa la señal a 774 cm^{-1} producto de la interacción antes mencionada entre el átomo de Cl del clorhidrato de lidocaína y el carbonilo de la PAAm, el estiramiento del enlace N-H a 710 cm^{-1} que indica la interacciones de enlaces de hidrógeno entre la anestesia y el hidrogel y finalmente la desaparición de la señal a 840 cm^{-1} del estiramiento de C-N cuando el hidrogel fue cargado con la anestesia, indicando que se restringió la vibración del enlace por efecto de sus interacciones. A partir de estos resultados se propone que el hidrogel polielectrolito está interaccionando con la anestesia a través de estos grupos, tal como se muestra en la figura 9b.

Los espectros infrarrojos de los hidrogeles PAAm/PVA antes y después de ser cargados con el clorhidrato de lidocaína, permitieron corroborar la absorción efectiva de la anestesia por la señal a 1556 cm^{-1} atribuida a la vibración de los enlaces conjugados del anillo aromático del clorhidrato de lidocaína. Además, se observó la disminución en las bandas de absorción de los grupos OH del hidrogel original. Este hecho en particular se propone que es producto de las interacciones de enlaces de hidrógeno establecidas entre los grupos OH del PVA y el clorhidrato de lidocaína, en donde los grupos hidroxilos disponibles pasan de un estado libre a asociado. Consecuente con esto, se observó el aumento de la anchura de banda de los grupos OH asociados, la cual aparece a frecuencias de menor número de onda (lo cual se atribuye al debilitamiento de la constante de fuerza del enlace covalente en el que participa el H). También se manifestó en el hidrogel con anestesia la señal C-Cl ya antes mencionada. Estos resultados indican que el hidrogel PAAm/PVA está interaccionando con la anestesia a través de los grupos OH y amida, tal como se muestra en la figura 9c.

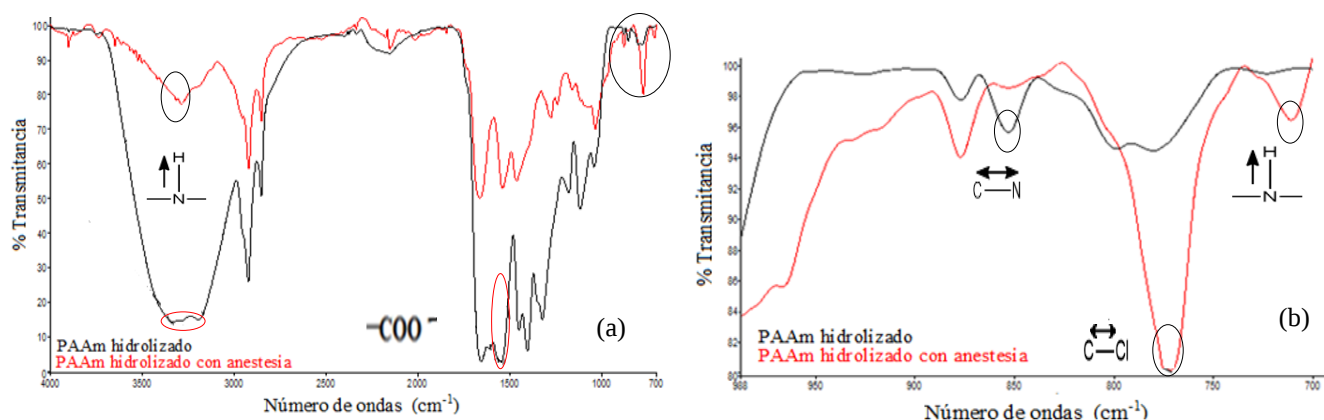


Figura 10. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles de PAAm hidrolizado antes y después de ser cargados con el clorhidrato lidocaína (a) región de los grupos funcionales, (b) región dactilar.

CINÉTICA DE ABSORCIÓN DE LOS HIDROGELES SUMERGIDOS EN LIDOCAÍNA

La figura 11 muestra la comparación de las

isotermas de absorción en el anestésico clorhidrato de lidocaína de los hidrogeles sintetizados.

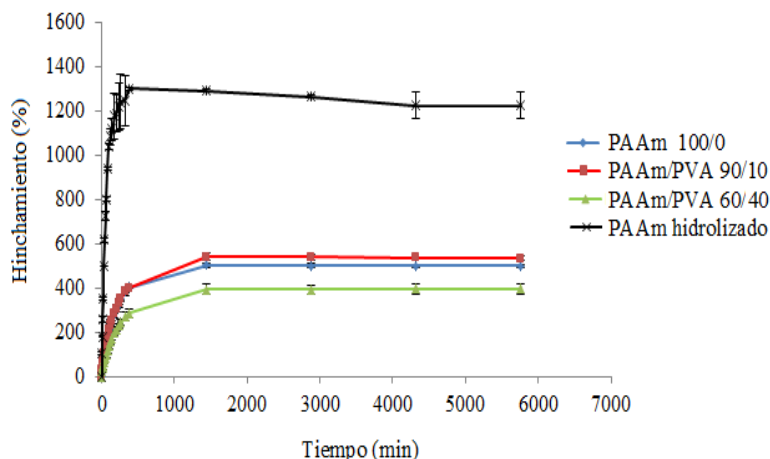


Figura 11. Comparación de las isotermas de absorción en el anestésico clorhidrato de lidocaína de los hidrogeles sintetizados.

Al comparar con la absorción de los hidrogeles en agua desionizada, se evidenciaron los efectos del carácter iónico de la anestesia en el hidrogel polielectrolito, que redujo su capacidad de absorber en un grado importante (la figura 2 refleja un %H de 6000 en agua), de manera que su masa final en agua (6 g) disminuyó en la lidocaína en un 70 % (menor a 2 g). En el resto de los hidrogeles no se manifestaron cambios importantes, a pesar del gran tamaño de la molécula de clorhidrato de lidocaína.

Se determinaron los parámetros cinéticos de absorción en agua y anestesia de los hidrogeles aplicando el tratamiento de segundo orden propuesto por Schott [16]. Los hidrogeles de poliacrilamida hidrolizados mostraron una absorción mucho más rápida tanto en agua como en clorhidrato de lidocaína, tal como lo evidencian los valores de k (Tabla 2).

Tabla 2. Constante de velocidad de absorción (k) en agua y clorhidrato de lidocaína.

Hidrogel	$k \times 10^{-4}$ (min^{-1})	
	Agua	Lidocaína
PAAm	9,34	13,1
Hidrolizado	212	161
PAAm/PVA(%)		
90/10	6,80	11,6
60/40	6,13	7,74

En la primera etapa de absorción los hidrogeles de PAAm hidrolizados mostraron la misma tendencia que se determinó a tiempos largos: su acelerada absorción, con los valores de k más altos tanto en agua desionizada como en anestesia.

3.3.2 Análisis UV de Hidrogeles semi-IPN liberando lidocaína

Se determinó la liberación del clorhidrato de lidocaína a partir de los hidrogeles de redes semi-IPN, sumergiendo las pastillas secas (previamente cargadas con la anestesia). La migración del fármaco al medio acuoso, desde los hidrogeles secos, implica un proceso de absorción del SBF y otro simultáneo de liberación del fármaco ocluido dentro de las redes, a través de los poros que se expanden durante la absorción y que facilitan la salida del fármaco.

A partir de las alícuotas de SBF tomadas a diferentes tiempos, se cuantificó la cantidad de clorhidrato de lidocaína liberado al cabo de 240 min (4 h) (Figura 12). Se observó que en el hidrogel semi-IPN con mayor concentración de PVA, la liberación de la anestesia fue menor, así que antes de 2 h, a los 100 min, el hidrogel con 40 % del polivinilalcohol liberó $131 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, mientras que en el mismo período de tiempo el hidrogel con sólo 10 % de PVA liberó un 50 % más ($197 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Resultados previos [29] sobre la liberación de acetaminofén desde hidrogeles semi-IPN de PAAm y Alginato de Na también reportaron que la liberación del fármaco tenía la misma tendencia que el %H, incrementándose la liberación con la capacidad de expansión del hidrogel. Otros autores

han resaltado que los enlaces de hidrógeno entre el fármaco y los grupos OH de la matriz contribuyen a su encapsulación, tal como ha sido reportado por Qi [30] en estudios con amoxicilina liberada desde hidrogeles de un polisacárido con muchos grupos OH (denominado Salecan) semi-interpenetrado con poli(N-(3-dimetilaminopropil)acrilamida-co-acrilamida).

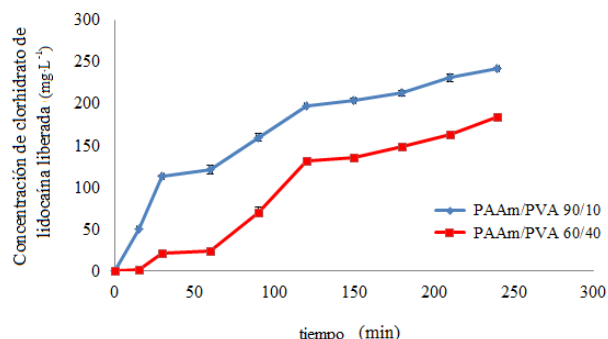


Figura 12. Liberación del clorhidrato de lidocaína a partir de los hidrogeles semi-IPN hacia la solución de fluido fisiológico simulado.

Estos resultados evidencian que se puede regular la velocidad de liberación de la anestesia, retardándola cuando se favorece la presencia de un mayor número de enlaces de hidrógeno entre el hidrogel y la lidocaína cargada en el interior de las redes. De igual forma, es posible diseñar las interacciones hidrogeles-anestesia en función de la necesidad de anestesia en la superficie del potencial parche transdérmico. La Figura 12 refleja que al cabo de 4 h, el hidrogel semi-IPN sintetizado con 10 % de PVA liberó 242,06 mg·L⁻¹ de Lidocaína.

Muy recientemente, Rasool y cols. (2020) [31], han reportado estudios de liberación de lidocaína desde hidrogeles de Polietilenglicol/Alginato de Sodio, y midieron que la liberación de la anestesia se hizo constante después de 6 h. En el presente estudio el valor constante de liberación se alcanzó mucho antes, a las 2 h (ver Figura 12 desde los 150 min). Estudios pioneros de Maneewattanapinyo y cols. [12], combinando la liberación conjunta de lidocaína y diclofenac desde matrices de PVA para su potencial empleo en parches transdérmicos, reportan prolongados tiempos de liberación (de 12 h), lo cual se debe a que las matrices no son hidrogeles sino películas plastificadas de PVA y glicerina.

4. CONCLUSIONES

La absorción y expansión fue mayor en los hidrogeles de PAAm hidrolizado al sumergirlos en agua y en clorhidrato de lidocaína, debido a las repulsiones electrostáticas de los grupos carboxilatos. En el caso de los hidrogeles semi-IPN el grado de absorción disminuyó al incrementarse la concentración de PVA hasta un 40% debido al mayor número de enlaces de hidrógenos propiciados en el xerogel.

Mediante la espectroscopia FTIR se comprobó la formación de los grupos carboxilatos en el hidrogel polielectrolito. Y en los semi-IPN se corroboró la presencia del PVA ocluido en la red de PAAm indicada por la banda de 3335 cm⁻¹ de los grupos OH asociados.

Se comprobó la absorción del clorhidrato de lidocaína en todos los hidrogeles mediante FTIR, estableciéndose interacciones que fueron mayoritariamente por enlaces de hidrógenos. Mediante UV-visible se cuantificó la concentración de clorhidrato de lidocaína liberada, por parte de los hidrogeles semi-IPN en una solución de Hanks, resultando que la liberación fue mayor y más rápida en los hidrogeles con la menor cantidad de interacciones de enlace de hidrogeno entre el hidrogel y la lidocaína.

Se lograron sintetizar y caracterizar varios materiales conformados por el par hidrogel-lidocaína con potenciales aplicaciones en el campo de la biomedicina, especialmente en tratamientos de heridas dérmicas, inhibiendo el dolor generado, bien sea por quemaduras, o por el inicio del síndrome de pie diabético, entre otras dolencias.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de la Fundación Empresas Polar por la donación y mantenimiento del equipo FTIR-ATR a través de los Proyectos FP-112686/2013 y FP-172930/2019. También al FONACIT a través del proyecto F-2013000395.

6. REFERENCIAS

- [1]. González JS, Maiolo AS, Hoppe CE, Alvarez VA. *Procedia Materials Science*. 2012; 1: 483-490.
- [2]. Muppalaneni S, Omidian H. *J Develop Drugs*. 2013; 2 (3): 112-116.
- [3]. Ata S, Rasool A, Islam A, Bibi I, Rizwan M, Khalid Azeem M, Rehman Qureshi A, Iqbal M. *Int J Biol Macromol*. 2020; 15(155):1236-1244.

- [4]. Ismail O. Rev. Roum. Chim. 2019; 64(7), 577-583
- [5]. Katime D, Katime O, Katime I. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones, 1era Ed. País Vasco (España): Editorial: Universidad del País Vasco, 2004, p. 121-224
- [6]. Ramírez A, Benítez JL, Rojas de Astudillo L, Rojas de Gascue B. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2016; 36(2): 108-130.
- [7]. Hernández, E. Revista Anestesiología. 2011; 34(1): 133-137.
- [8]. Rojas de Gascue B, Rodríguez R, Prin JL, Ramírez A, Astudillo H, Contreras D, Rojas L, Figueroa Y, Ramírez M, Katime I. Rev. Iberoam. Polim. 2011; 12(6): 342-351.
- [9]. Olad A, Eslamzadeh M, Mirmohseni A. Polymer Composites. 2018; 40(5): 1762-1773
- [10]. Bodugoz-Senturk H, Macias CE, Kung JH, Muratoglu OK. Biomaterials. 2009; 30 (4): 589-596.
- [11]. Turan E, Demirci S, Caykara, T. Journal of Applied Polymer Science. 2009; 111: 108-113.
- [12]. Maneewattanapinyo P, Yeesamun A, Watthana F, Panrat K, Pichayakorn W, Suksaeree J. AAPS Pharm. Sci. Tech. 2019; 20(322): 1-9
- [13]. De Souza MG, Figueroa Y, Ramírez A, Prin JL, Guzmán P, Otero B, Rodríguez C, Katime I, Rojas de Gascue B. Rev. Iberoam. Polim. 2014; 15(4): 198-210.
- [14]. Rojas de Gascue B, Prin JL, Ramírez M, García A, Arenas F, Bejarano L, Aguilera R, Katime I. Rev. Iberoam. Polim., 2008; 9(3): 158-163.
- [15]. Rojas de Gascue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I., Rev.LatinAm.Metal.Mat. 2010; 30(1): 28-39.
- [16]. Schott H. Journal of Pharmaceutical Sciences. 1992; 81(5): 467- 470.
- [17]. Rojas de Gascue B, Rodríguez R, Ramírez M, Prin JL, Rojas L, García A, Villarroel H, Katime I.. Rev. LatinAm. de Metal. Mat. 2009; 2(1): 149-150.
- [18]. González N, Prin JL, Benítez J, García A, Ramírez M, Sabino M, Rojas de Gascue B. Rev.LatinAm.Metal.Mat. 2012; 32(1): 136-144.
- [19]. Kokubo T, Kushitani H, Sakka S, Kitsugi T, Yamamuro T. Journal of Biomedical Materials Research. 1990; 24: 721-724.
- [20]. Zumaya R, Chávez M, Cruz R, Katime I, Mendoza A, Ramírez R, Rivera J. Rev. Ibero. Polim. 2009; 10(6): 288- 296.
- [21]. Hosseinzadeh H. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Sciences.2011. 1(5): 93-96.
- [22]. Laya J, Marfisi S, López G, Pastrana J, De Sousa MG, Peña G, Rojas de Gascue B. Avances en Química. 2017;12(2-3), 37-40
- [23]. González N, El-Halah A, Contreras JM, Rojas de Gascue B. Rev. Colomb. Quim. 2018; 47(3): 5-12
- [24]. González K., Rojas de Gascue B, López P. (2020) Tendencias en la Investigación Universitaria Una visión desde Latinoamérica. Volumen XII: 464-479
- [25]. Rojas de Gascue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, Katime I. Revista Técnica de Ingeniería de la Universidad del Zulia 2007; 30(1): 74-84.
- [26]. Anwar H, Ahmad M, Minhas M, Rehmani S. Carbohydrate polymers. 2017; 166 (15): 183-194
- [27]. Oliva H, Andrade D, García D, Inciarte H, González I, Soto D. Rev. Ibero. Polim. 2010; 11(1): 1-16
- [28]. Echeverri C, Londoño M, Vallejo C. Revista Escuela de Ingeniería de Antioquia. 2009; 12: 59-66.
- [29]. Samanta HS, Ray SK. Carbohydr Polym. 2014; 99: 666-678
- [30]. Qi X, Wei W, Li J, Su T, Pan X, Zuo G, Zhang J, Dong W. Materials Science and Engineering: C. 2017; 75: 487-494
- [31]. Rasool A, Ata S, Islam A, Rizwan M, Azeem MK, Mehmood A, Khan RU, Qureshi AR, Mahmood HA. International Journal of Biological Macromolecules. 2020; 147: 67-78.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



BLANCA ROJAS DE GASCUE. Ingeniero de Materiales (Universidad Simón Bolívar, Venezuela). Magister Sci. en Ingeniería de Materiales (USB). Doctora en Ciencias Químicas (Universidad Complutense de Madrid). Investigadora y Profesora Titular del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Coordinadora del Lab. de Polímeros y del Programa de Doctorado Ciencia de los Materiales. Coordinadora del Consejo Científico de la Universidad de Oriente. Editora RLMM. Incluida recientemente dentro de las “Innovactoras referentes del siglo XXI del Norte y del Sur” FABRE –España. Líneas de Investigación: Polietilenos e Hidrogeles para sector Salud. ORCID: 0000-0002-6053-7665.



JOSÉ ARTURO JIMÉNEZ. Licenciado en Química (Universidad de Oriente, Sucre-Venezuela). Realizó su Trabajo de Tesis en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela).



ARNALDO RAMÍREZ. Ingeniero Químico (Universidad de Oriente, Anzoátegui-Venezuela). Doctor en Ciencia de los Materiales (Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente, IIBCA-UDO, Venezuela). Adscrito al Laboratorio de Polímeros del Departamento de Ciencia de los Materiales del IIBCA-UDO, con la categoría de Profesor-Investigador Asistente. Líneas de Investigación: Hidrogeles híbridos con arcillas y microgeles obtenidos vía emulsión.



PATRICIA VELÁSQUEZ. Licenciada en Biología (Universidad de Oriente, Sucre-Venezuela). Magister Sc. en Biología Aplicada mención Ecotoxicología (Universidad de Oriente, Sucre-Venezuela). Estudiante del Doctorado en Ecología e Recursos Naturales (Universidad Federal do Ceara, Brasil). Líneas de Investigación: Marcadores de estrés oxidativo en especies acuáticas y mamíferos; Biogeoquímica y Funciones Ecosistémicas en ríos intermitentes. ORCID: 0000-0002-0738-0662.



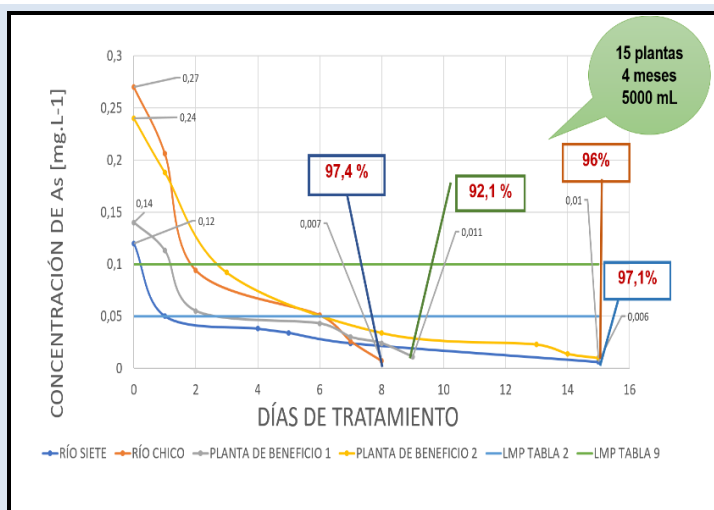
FILIBERTO COVA. Médico Cirujano (UDO-Monagas). Especialista en Traumatología y Ortopedia (Universidad de Oriente, Sucre-Venezuela).

REMOCIÓN DE ARSÉNICO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE PLANTAS DE BENEFICIO DE ORO Y CUERPOS HÍDRICOS, DE LA ZONA MINERA DE PONCE ENRÍQUEZ, POR RIZOFILTRACIÓN CON PASTO AZUL (*DACTYLIS GLOMERATA*)

Ángela Quishpe*, Paola Barreto, Alicia Guevara

Departamento de Metalurgia Extractiva, Escuela Politécnica Nacional, Ladrón de Guevara E11-253, Quito, Ecuador.

*e-mail: qangela2912@gmail.com



RESUMEN

El presente trabajo se evaluó la remoción de As de muestras de agua de dos cuerpos hídricos y dos efluentes de plantas de beneficio de oro de la zona minera de Camilo Ponce Enríquez, a través del tratamiento de rizofiltración con pasto azul (*dactylis glomerata*). Esta especie fue previamente seleccionada por su capacidad de remoción de As del 96% en soluciones sintéticas. Para el estudio se partió de concentraciones de As de 0,12 y 0,27 mg.L⁻¹, para muestras de los ríos Siete y Chico, y 0,14 y 0,24 mg.L⁻¹, para efluentes de dos plantas de beneficio, respectivamente. Después del cuarto día de tratamiento por rizofiltración, la concentración de As ya presentaba valores bajo el límite máximo permisible establecido en la normativa ambiental ecuatoriana (0,05 y 0,1 mg.L⁻¹) que corresponden al 80% de remoción. Así mismo se determinó que más del 70% del As contenido en las especies se acumula en la raíz, esto debido a la retención del metaloide en la pared celular como por la complejación de las fitoquelatinas en la vacuola celular de la planta. A partir de los resultados obtenidos a escala laboratorio se realiza una prueba piloto en un humedal artificial con 5 L de muestras de efluente, logrando una remoción del 98% de As al segundo día de tratamiento, la eficiencia del proceso se incrementó debido a la interacción del sistema radicular del pasto azul con el sustrato del humedal.

Palabras claves: Arsénico, rizofiltración, cuerpos hídricos, efluentes líquidos, remoción.

REMOVAL OF ARSENIC FROM LIQUID EFFLUENTS OF GOLD BENEFIT PLANTS AND WATER BODIES, FROM THE MINING ZONE OF PONCE ENRÍQUEZ, BY RIZOFILTRATION WITH BLUE GRASS (*DACTYLIS GLOMERATA*)

ABSTRACT

The present study evaluated the removal of As from water samples from two rivers and two effluents from gold processing plants in the mining area of Camilo Ponce Enriquez, through the treatment of rizofiltration with blue grass (*dactylis glomerata*). This species was previously selected for its 96% As removal capacity in synthetic solutions. For the study, concentrations of As of 0,12 and 0,27 mg.L⁻¹ were used, for samples of the Siete and Chico rivers, and 0,14 and 0,24 mg.L⁻¹, for effluents of two gold processing plants, respectively. After the fourth day of treatment by rizofiltration, the concentration of As already had values below the maximum permissible limit established in the Ecuadorian environmental regulations (0,05 and 0,1 mg.L⁻¹) that correspond to 80% removal. Likewise, it was determined that more than 70% of the As contained in the species accumulates in the root, this due to the retention of the metalloid in wall cell as well as the complexation of the phytochelatins in the cellular vacuole of the plant. From the results obtained at the laboratory scale, a pilot test is carried out in an artificial wetland with 5 L of effluent samples, achieving a 98% removal of As on the second day of treatment, the efficiency of the process was increased due to the interaction of the root of the blue grass with the wetland substrate.

Keywords: Arsenic, rizofiltration, rivers, liquid effluents, removal

1. INTRODUCCIÓN

En Ecuador tanto la extracción como el procesamiento de oro se han desarrollado principalmente a escala artesanal y de pequeña minería, ambos caracterizados por un escaso nivel de tecnificación y la insuficiente participación de personal capacitado. Esta situación ha provocado, entre otros problemas, la inadecuada gestión de los recursos naturales, el incremento de riesgos geológicos, la deficiencia de sistemas de seguridad y salud ocupacional, además de la contaminación del agua, suelo y aire [1].

Esta problemática se hace más evidente en las provincias de Azuay, El Oro y Zamora Chinchipe, específicamente en los distritos mineros de Nambija, Portovelo-Zaruma y Camilo Ponce Enríquez [2], como se indica en la figura 1. En estas zonas los minerales auríferos que contienen cantidades importantes (> 15%) de sulfuros como pirita, pirrotina, arsenopirita y calcopirita, se procesan en molinos chilenos (trapiches) se concentran gravimétricamente y el oro grueso presente se recupera por amalgamación con mercurio, esto a pesar de la prohibición establecida en la Reforma de la Ley de Minería del año 2013[3]. El oro fino del material residual se recupera por cianuración y este proceso genera grandes volúmenes de efluentes que contienen concentraciones elevadas de metales como As, Cu y Hg [4].

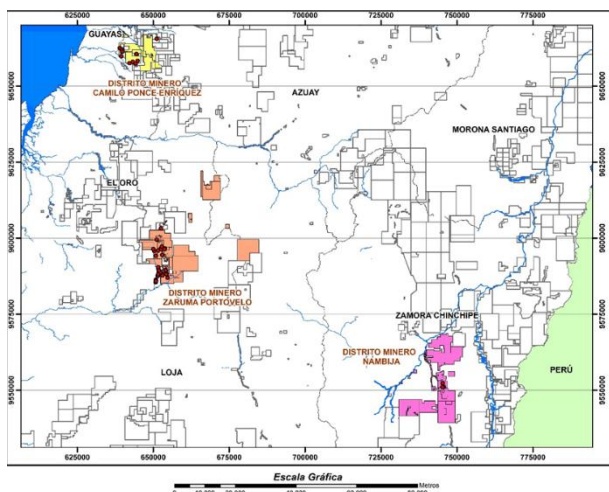


Figura 1. Ubicación de los principales Distritos Mineros de Pequeña Minería, Ecuador.

Los efluentes generados en estos procesos metalúrgicos son considerados desechos peligrosos,

sin embargo, en muchos casos debido a una inadecuada gestión ambiental y ubicación geográfica, estos son depositados cerca de pendientes y ríos [5]. Las descargas al ambiente, sin ningún tratamiento previo, de efluentes que contienen metales pesados disueltos y otras sustancias químicas ha generado que la mayor afectación ambiental se concentre en los cuerpos hídricos de las áreas cercanas a la explotación minera [1,6,7]. Esta situación representa un riesgo potencial para el ambiente, los habitantes de estas zonas, así como a la agricultura y acuicultura [8].

En este contexto, los metales pesados presentes tanto en los efluentes líquidos como en los relaves generados en los procesos de extracción aurífera, constituyen un riesgo latente debido a su peligrosidad, ya que al no ser ni química ni biológicamente degradables, pueden permanecer cientos de años en el ambiente y provocar la degradación de los cuerpos hídricos [7].

La preocupación que ha generado este tema ha llevado a que se realice monitoreos de la calidad de agua de los tres principales distritos mineros del Ecuador, realizados por PRODEMINCA [8], Appleton et al. [5]; así como INIGEMM [9]. En estos estudios se determinó que la concentración de As en los ríos de la zona de Camilo Ponce Enríquez, es superior a la de los ubicados en Zaruma Portovelo y Nambija, conforme se detalla en la Tabla 1.

Se ha determinado que los cuerpos hídricos del distrito minero de Camilo Ponce Enríquez, presentan valores promedio de As 20 veces superiores a los límites máximos permisibles establecidos por la normativa ambiental para la preservación de la vida acuática y silvestre en agua dulce ($0,05 \text{ mg. L}^{-1}$) y 64 veces más que la concentración mínima recomendada por la Organización Mundial de la Salud (10 ug. L^{-1}).

Por este motivo es de vital importancia que los efluentes líquidos generados en las plantas de beneficio antes de su descarga a los cuerpos hídricos cuenten con un tratamiento previo, ya que la exposición prolongada a éste metaloide, puede causar alteraciones en el sistema nervioso y circulatorio, así como en la piel, pudiendo llegar a provocar hidroarsenicismo crónico regional endémico (HACRE) enfermedad que se atribuye al consumo de agua con alto contenido de As durante un largo tiempo, e incluso provocar cáncer de piel,

pulmón, vejiga, entre otros [10-13].

Tabla 1. Resultados del monitoreo de la concentración de As en los cuerpos hídricos de los 3 principales distritos mineros.

Distrito minero	Zona de muestreo	As (mg.L ⁻¹)
Camilo Ponce Enríquez	Río Chico-Río Gala ⁽³⁾	2,82
	Quebrada Jabón ⁽²⁾	0,893
	Río Siete ⁽³⁾	0,785
	Río Chico ⁽²⁾	0,051
	Río Siete (valor máximo) ⁽¹⁾	0,47
	Quebrada Caña Quemada ⁽³⁾	0,044
	Río Guanache ⁽²⁾	0,036
	Ex Camp. Militar Saraguro ⁽²⁾	0,027
	Río Tenguel ⁽²⁾	0,003
	Río Calera ⁽³⁾	1,983
Zaruma - Portovelo	Río Calera AJ Amarillo ⁽²⁾	0,52
	Río Amarillo AJ Pindo ⁽²⁾	0,343
	Río Amarillo ⁽²⁾	0,302
	Río Pindo ⁽³⁾	0,051
	Río Amarillo ⁽³⁾	0,001
	Río Calera y Amarillo ⁽¹⁾	ND*
Nambija	Quebrada Calixto ⁽³⁾	0,026
	Quebrada Nambija ⁽²⁾	0,016
	Quebrada Cambana ⁽³⁾	0,009
	Quebrada Calixto ⁽²⁾	0,003
	Río Nambija ⁽³⁾	0,003
	Las Orquídeas ⁽²⁾	0,002
	Río Nambija ⁽¹⁾	ND*
	Quebrada Campanas ⁽²⁾	ND*
Límite máximo permisible As (mg. L ⁻¹) ⁽⁴⁾		0,05

Fuente: (1) (Appleton et al. 2001); (2) (INIGEMM, 2014); (3) (PRODEMINCA, 1998); (4): Límite Máximo Permisible, Anexo 1, Tabla 2; Criterio de Calidad Admisible para la preservación de la vida acuática y silvestre en agua dulce, marinas y de estuario. TULSMA, 2015; ND*: no se ha determinado valor

Actualmente existen varios estudios sobre la aplicación de técnicas de remediación para la remoción de As en agua, entre las cuales se consideran procesos físicos químicos como son adsorción, intercambio de iones, precipitación-coagulación, filtración de membrana; también se contemplan procesos biológicos como tratamientos con microorganismos o bio filtración, así como la fitorremediación [14-18].

La fitorremediación es una alternativa sustentable y

de bajo costo para la rehabilitación de ambientes afectados por contaminantes naturales y antropogénicos y es especialmente útil para el tratamiento de metales pesados, ya que aprovecha la capacidad de especies vegetales para extraer, acumular, inmovilizar y transformar los contaminantes del agua [19-23]. Las plantas empleadas son capaces de retener altas concentraciones de metales tóxicos en sus raíces, brotes y hojas; por lo que, se las ha definido como un sistema de bombeo y filtración impulsado por energía solar que actúan como "acumuladores" que sobreviven a pesar de concentrar contaminantes en sus tejidos, éstos los biodegradan o bio-transforman en formas inertes [24-27].

Existen especies vegetales que son más eficaces para absorber diferentes tipos de metales como el Pb, Zn, Cu, Co, Cr, As, y varios radionucleídos. Los cambios más importantes que se aprecian en las plantas empleadas en estos tratamientos son morfológicos y de deficiencia de crecimiento, éstos dependen del tipo de especie utilizada en el tratamiento [28-31].

Las técnicas de fitorremediación tienen varias ventajas, ya que las plantas pueden prosperar en ambientes altamente tóxicos, debido a que requieren poco cuidado, además de generar gran cantidad de biomasa rica en metales que una vez finalizado el tratamiento pueden reciclarse, pero también se enfrentan a desafíos como la baja reproducción de las especies en medios menos controlados y la concentración excesiva de metales pesados que limita la remoción de los mismos [32-33].

Una de las técnicas de fitorremediación más aplicada en medio acuático, es la rizofiltración, donde las raíces absorben, concentran y precipitan los metales pesados presentes en aguas residuales, este proceso incluye el transporte de contaminantes metálicos hacia la superficie de la raíz absorbente, así como la absorción del metal a través de las membranas de las células de la raíz hacia la biomasa, siendo importante las interacciones entre planta-agua, a fin de controlar la recuperación de contaminantes específicos de los cuerpos hídricos [29,34,35].

Las plantas más efectivas para este tipo de fitorremediación, son las especies terrestres que crecen en medios hidropónicos, cuyas raíces deben ser de rápido crecimiento con la capacidad de eliminar metales tóxicos durante largos períodos de

tiempo de exposición [36-38]. La rizofiltración presenta varias ventajas como: depurar varios metales, tratar grandes volúmenes de efluentes, menor necesidad de productos químicos tóxicos, reducción del volumen de residuos secundarios, reciclaje y efectividad en el cumplimiento de la normativa ambiental. [29,34,37,39]

Ejemplos exitosos del uso de esta técnica son los humedales artificiales, camas de caña y sistemas de planta flotante para el tratamiento de algunos tipos de aguas residuales, en este caso los metales se acumulan mayoritariamente en las raíces de las plantas empleadas. Trabajos realizados por Liñán [40]; Flores [41] y Barreto [42], lograron obtener valores de remoción de As en soluciones sintéticas de 22%, 50%, 98%, 96%, empleando especies como la Quinuilla (*Chenopodium álbum*), cebolla, *Allium cepa*, Jacinto de agua (*Eichhornia crassipes*), Pasto Azul (*Dactylis glomerata*) respectivamente [43-45].

Hasta ahora en el Ecuador, no se evidencia la aplicación de sistemas de remediación de aguas contaminadas por As en zonas mineras. La presente

investigación tiene como objetivo principal evaluar la capacidad de remoción de este metal de efluentes líquidos de plantas de beneficio y de cuerpos hídricos ubicados en el distrito Minero de Camilo Ponce Enríquez.

En este trabajo se empleará la rizofiltración con pasto azul (*Dactylis glomerata*) para absorber, acumular, estabilizar o reducir el As, presente en efluentes líquidos de dos plantas de beneficio y dos cuerpos hídricos del distrito minero en referencia. El tratamiento se aplicará hasta alcanzar niveles de As inferiores a los límites máximos permisibles establecidos en la normativa ambiental ecuatoriana, tanto a escala laboratorio como piloto. A partir de los resultados obtenidos se espera motivar la aplicación del proceso por parte de las empresas mineras de la zona como un tratamiento no convencional que mejoraría la gestión ambiental de sus actividades.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En la figura 2 se presenta un resumen de la metodología empleada en el presente estudio:

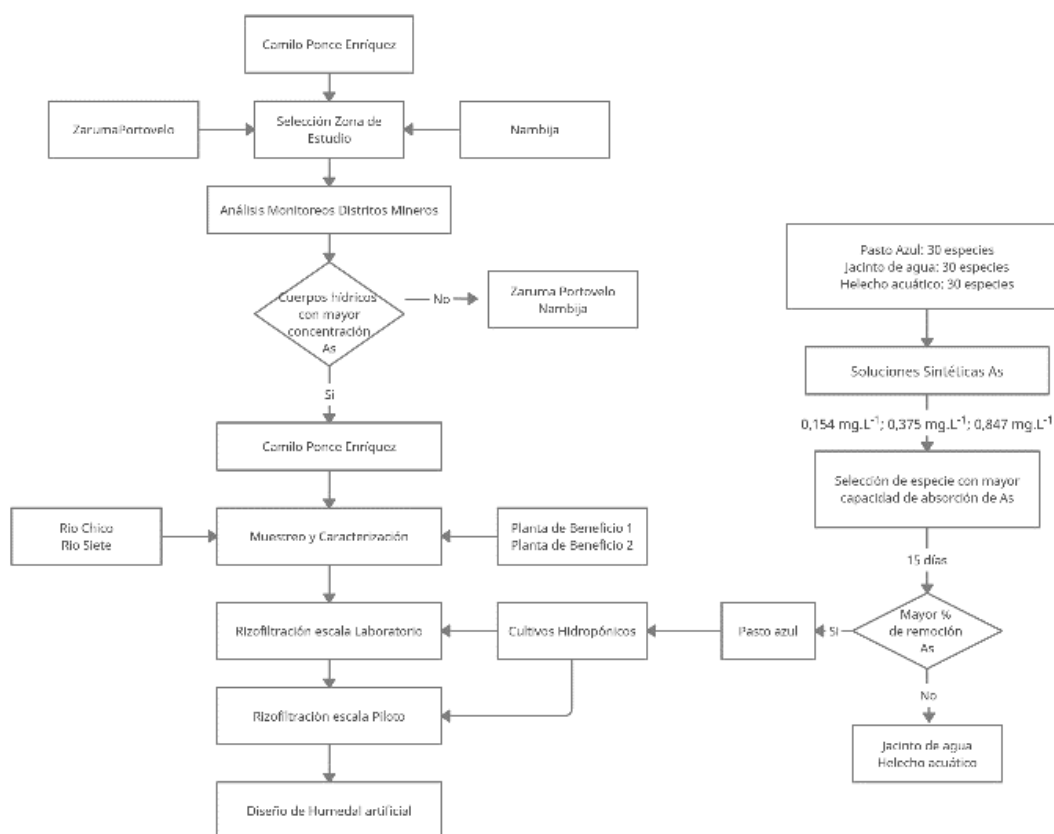


Figura 2. Diagrama de Flujo de la metodología empleada.

2.1 Caracterización de las muestras de estudio

2.1.1 Selección de la zona de estudio

Con base en la información existente sobre los monitoreos de calidad de agua de los ríos en los principales distritos mineros del sur de Ecuador, realizadas por PRODEMINTA [8], Appleton et al. [5] así como por el INIGEMM [9], se seleccionó como área de estudio el distrito de Camilo Ponce Enríquez, ya que presentaba las mayores concentraciones de As.

Con estos antecedentes se identificaron a los ríos Siete y Chico como los cuerpos hídricos a emplear en el presente trabajo, pues ambos superaban en promedio 20 veces el límite máximo permisible 0,05 mg. L⁻¹, establecido en la Tabla 2, del Anexo 1 del Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio del Ambiente, conforme se presenta en la Tabla 2 [46]. Además, se identificaron dos plantas de beneficio ubicadas en la zona de influencia de los cuerpos hídricos seleccionados, cuyos efluentes líquidos presentaron concentraciones de As superiores a 0,1 mg. L⁻¹, que corresponde al límite máximo permisible establecido en el Anexo 1, Tabla 9 [46], conforme se detalla en la siguiente tabla.

Tabla 2. Resultados de monitoreo de calidad de agua en cuerpos hídricos del Distrito Minero de Camilo Ponce Enríquez.

Cuerpo Hídrico	Concentración de As (mg. L ⁻¹)		
	PRODEMINTA 1998	INIGEMM 2014	Appleton et al., 2001
Río Siete	0,785	0,893	0,47
Río Chico	2,82	0,051	---
LMP ⁽¹⁾	0,05		

(1): Límite Máximo Permisible, Anexo 1, Tabla 2; Criterio de Calidad Admisible para la preservación de la vida acuática y silvestre en agua dulce, marinas y de estuario. TULSMA

Adicionalmente, para la selección de la zona de estudio, se consideró la información del Catastro Minero [46], se determinó que en el distrito Camilo Ponce Enríquez se ubican 25 concesiones mineras y 38 plantas de beneficio, de las cuales más del 95% no están regularizados ambientalmente para la ejecución de sus labores mineras; por lo que, estas no cuentan con las medidas ambientales necesarias para cumplir con los requerimientos establecidos por la Máxima Autoridad Ambiental, en la gestión de sus descargas. Esta situación afecta a la calidad de los cuerpos hídricos que se ubican cerca de estas

actividades, los mismos que aguas abajo son utilizados para consumo humano y riego.

2.1.2 Toma de muestras de efluentes líquidos y cuerpos hídricos del distrito minero Camilo Ponce Enríquez

Con la identificación de los cuerpos hídricos y plantas de beneficio ubicados en el distrito minero de Camilo Ponce Enríquez, se georreferenciaron los puntos objeto de estudio, para lo que se tomaron las coordenadas de cada uno de ellos en el sistema WGS 84 – 17 Sur, que se detalla en la Tabla 3.

Tabla 3. Coordenadas de los cuatro puntos de muestreo.

Muestra	Nomenclatura	Coordenadas WGS 84-17S	
		Norte	Este
Río Siete	RS	636474	9661446
Río Chico	CH	644996	9668296
Planta de beneficio 1	PB1	642260	9657706
Planta de beneficio 2	PB2	651264	9665731

Se debe señalar que existe una distancia aproximada de 6 Km en línea recta desde el punto de muestreo del cuerpo hídrico y la planta de beneficio que se ubica sobre el mismo, es decir que el efluente líquido con el que se trabajará contribuye con carga contaminante al cuerpo hídrico de estudio, por lo que es importante la aplicación de sistemas de tratamiento previo a su descarga.

Una vez seleccionados los puntos, se procedió con un muestreo puntual, para lo cual se empleó el método establecido en la Norma Técnica INEN 2176 [47].

Las muestras fueron transportadas en un cajón refrigerado por vía terrestre, al laboratorio del Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX), donde se realizaron los respectivos análisis para la caracterización físico – química, a fin de determinar las condiciones iniciales previo a la aplicación del proceso de rizofiltración como alternativa de depuración.

2.1.3 Caracterización de las muestras bajo estudio

La caracterización química de las muestras, se realiza empleando un equipo de absorción atómica (AAnalyst 300, Perkin Elmer) y un equipo de Espectrometría de emisión óptica de plasma

acoplada inductivamente ICP-OES (Perkin Elmer Optima 8000), para determinar la concentración inicial de Cu, Cd, Pb, Fe, Zn, Hg y principalmente As. Además, se midió el pH de las muestras y los sólidos suspendidos presentes.

Se consideraron estos parámetros ya que los mismos cuentan con límites máximos permisibles establecidos en la normativa ambiental vigente y que tienen incidencia en los criterios de calidad para tratamiento de aguas afectadas por actividades mineras [48].

2.2 Desarrollo de cultivos hidropónicos de plantas para rizofiltración

2.2.1 Selección de especie con mayor capacidad de absorción de As en medio acuoso

Para la selección de la especie con mayor porcentaje de absorción de As, se realizaron ensayos con plantas de jacinto de agua (*eichhornia crassipes*), pasto azul (*poa pratensis*) y helecho acuático miniatura (*azolla*), las cuales se desarrollaron en cultivos hidropónicos [42].

Las especies seleccionadas, fueron separadas en tres grupos de 10 plantas y cada una de ellas se colocó en contacto con 400 mL de soluciones sintéticas de As de 0,154 mg.L⁻¹; 0,375 mg.L⁻¹; y 0,847 mg.L⁻¹, durante 15 días. Durante este periodo se llevó un registro del pH de las soluciones, así como del marchitamiento, mortalidad, y coloración de las plantas.

Los días 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9 y 15 del ensayo se tomaron alícuotas de 10 mL para el análisis de la concentración de As en el ICP-OES, las cuales fueron filtradas previamente para eliminar cualquier impureza que pueda afectar la lectura de resultados, por cada concentración se realizaron 9 repeticiones. Se determinó el porcentaje de absorción del metal pesado por las plantas, con base en la diferencia entre la concentración inicial y final de este metaloide en solución, además se consideró la pérdida de volumen de muestra debido a la evaporación y absorción propia de las plantas.

En función de los resultados obtenidos se seleccionó la especie que presentó el mayor porcentaje de absorción de As en soluciones sintéticas, para su posterior aplicación en ensayos de depuración de aguas de río y efluentes de la zona de Camilo Ponce

Enríquez.

2.2.2 Desarrollo de cultivos hidropónicos de pasto azul (*dactylis glomerata*)

Se implementaron semilleros hidropónicos empleando como sustrato espuma de poliuretano, en cubos de 2,5 cm por arista. Cada cubo se humedeció con agua destilada, previo a colocar 3 a 4 semillas de pasto azul (*dactylis glomerata*), con el fin de facilitar la germinación [48].

Los cubos con las semillas se colocaron en recipientes (semilleros) que se cubrieron con agua destilada y se dejaron reposar por 24 horas, para que el sustrato capte toda la humedad necesaria para favorecer la germinación. Transcurrido ese periodo se evacuó el exceso de agua para que prosiga el proceso. Durante esta etapa se realizó una depuración de las plántulas que no germinaron.

Las primeras plántulas germinadas fueron trasladadas a bandejas con solución nutritiva, que provee los nutrientes necesarios para su adecuado desarrollo [49]. Esta solución fue elaborada a partir de macronutrientes como: fosfato di ácido de potasio (KH₂PO₄), nitrato de potasio (KNO₃), nitrato de calcio tetra hidratado [Ca(NO₃)₂*4H₂O], sulfato de magnesio hepta hidratado (MgSO₄*7H₂O); y micronutrientes como: EDTA de hierro (Fe), sulfato manganoso hidratado (MnSO₄ H₂O), ácido bórico (H₃BO₃), sulfato cúprico penta hidratado (CuSO₄*5H₂O), molibdato de amonio tetra hidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂*4H₂O], sulfato de zinc hepta hidratado (ZnSO₄*7H₂O), cuya composición se presenta en la Ficha Técnica III. Las plántulas permanecen en las bandejas hasta alcanzar una longitud de 10 a 12 cm.

Las plantas ya desarrolladas fueron trasladadas a un sistema hidropónico vertical NFT (Nutrient Film Technique), que está compuesto de: a) Canales para cultivo hidropónico (tubos PVC de 3 m de largo y 0,1 m de diámetro), b) Estructura de madera (1 m de base, 2,4 de largo y 2,1 de alto), y c) Sistema de bombeo y alimentación (red de distribución, bomba y tanque de alimentación), conforme a la Figura 3. Además, en los canales para el cultivo hidropónico, las plantas se colocaron con una separación de 5 cm, entre cada una de ellas.

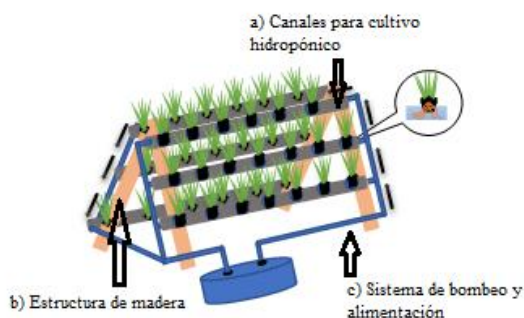


Figura 3. Esquema sistema hidropónico vertical NFT (Nutrient Film Technique).

Durante el proceso de crecimiento de las plantas de pasto azul se controló su longitud, la presencia de plagas y la mortalidad de las mismas. Las plantas permanecieron de 4 a 5 meses dentro de este sistema, hasta que presentaron longitudes promedio de 60 cm en hojas y 12 cm en raíz, previo a ser empleadas en el tratamiento de rizofiltración de las muestras de efluentes y cuerpos hídricos [42].

2.3 Remoción de As de efluentes líquidos de plantas de beneficio y cuerpos hídricos por rizofiltración con pasto azul a escala laboratorio

Las muestras de efluentes líquidos de dos plantas de beneficio y dos cuerpos hídricos del distrito minero de Camilo Ponce Enríquez, que presentaron concentraciones de As superiores a los límites máximos permisibles establecidos en la normativa ambiental, se trataron por rizofiltración, con pasto azul desarrollado por medios hidropónicos (4 y 5 meses).

Para la depuración de los efluentes y el agua de los cuerpos hídricos a escala laboratorio, se emplearon en cada caso, 5000 mL de muestra que se colocaron en contacto con plantas de pasto azul de 4 meses de crecimiento, a las cuales se les midió previamente la longitud de la raíz y las hojas, conforme a la Figura 4.

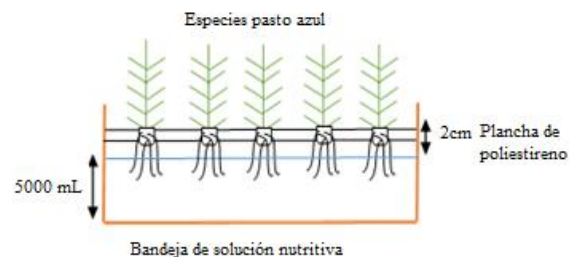


Figura 4. Tratamiento de rizofiltración con pasto azul (*dactylis glomerata*).

Durante el tratamiento, con una periodicidad de 48 horas, se tomaron alícuotas de 30 mL de muestras de efluentes y aguas, para determinar la concentración de As remanente en las soluciones, empleando ICP-OES.

El proceso de depuración de As por rizofiltración para los efluentes de las plantas de beneficio de oro finalizó una vez que la solución residual alcanzó concentraciones menores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ y $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ para las aguas de los cuerpos hídricos. En ambos casos los porcentajes de remoción del metaloide fueron superiores al 90%.

Se realizó otro ensayo de rizofiltración, para ello se incrementó el tiempo de crecimiento de las especies de pasto azul de 4 a 5 meses, a fin de determinar cómo varía este parámetro en la absorción de As y se procedió con el tratamiento antes detallado. Para este tratamiento se redujo el número de plantas a 10 especies y se emplearon 3000 mL de muestra de agua para cuerpos hídricos y 5000 mL para efluentes líquidos de plantas de beneficio.

Durante todos los ensayos a escala laboratorio se determinaron porcentajes de mortalidad, marchitamiento y tamaño de hojas, con el fin de establecer el grado de afectación de la absorción de As en el desarrollo de la planta y su eficiencia en el tratamiento.

Una vez finalizados los diferentes tratamientos por rizofiltración con pasto azul se determinó la concentración de As presente en las hojas y la raíz de las plantas empleadas durante el proceso. Con este fin las plantas se secaron a temperatura ambiente por dos semanas y se llevaron, separadamente, a disgregación con ácido nítrico (65%). Las soluciones obtenidas se llevaron a

análisis de la concentración de As en ICP-OES. Esto con el fin de determinar en qué sección de la planta se alojaba la mayor cantidad del metaloide.

Con todos los datos obtenidos se realizó un análisis estadístico del comportamiento de cada ensayo, para ello se aplicará el método de varianza global (ADEVA o ANOVA).

2.4 Remoción de As de efluentes líquidos de plantas de beneficio por rizofiltración con pasto azul a escala piloto

Para la aplicación del tratamiento de depuración por rizofiltración, a escala piloto, se instaló un sistema de humedales artificiales de 20 L por día de capacidad. El esquema de la instalación piloto se ilustra en la Figura 5 y fue desarrollado de acuerdo a lo sugerido por Guanoluiza [50].

El sistema estuvo compuesto por una estructura metálica de acero al carbono, recubierto con pintura anticorrosiva, con una pendiente de 0,07 m, que contenía 2 recipientes tipo caja de polipropileno comercial, con sustrato inerte (34 cm de altura). Dicho sustrato tuvo una primera capa de 9 cm de grava (2 a 4 cm), seguido de 9 cm de grava (< 2 cm) y finalmente 16 cm de una mezcla de grava y piedra pómez (< 2 cm).

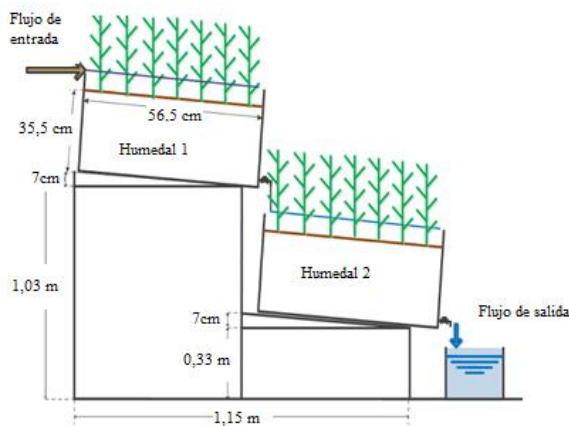


Figura 5. Esquema de humedales artificiales con pasto azul (Modificado de Guanoluiza [50]).

El sustrato fue lavado y desinfectado previamente con una solución de cloro y se dejó secar al ambiente durante 1 día. En éste se colocaron 15 plantas de pasto azul de 6 meses de crecimiento hidropónico. Se registró la longitud de la raíz y hojas, se adicionó solución nutritiva, la misma que fue recirculada por 5 días. En este periodo de tiempo

las plantas se acondicionaron para tratamiento posterior.

Para la depuración por rizofiltración, se emplearon 5 L de efluentes líquidos de planta de beneficio de oro. La caracterización de cada muestra se realizó conforme al numeral 2.1.3. La muestra se colocó en el tanque de alimentación, desde el cual se bombeó hacia el humedal superior (humedal 1), una vez terminado el bombeo se dejó en contacto con las plantas durante 24 horas, posterior a ello, se descargó la solución al segundo humedal (humedal 2), en el cual se tuvo un tiempo de retención de 24 horas.

Al finalizar el tiempo de tratamiento de cada efluente, se tomaron muestras de 30 mL, de las soluciones de salida del humedal 2, para el respectivo análisis del contenido de As residual por medio del equipo ICP-OES. Con los resultados obtenidos se establecerá el porcentaje de absorción del metaloide y la eficiencia de depuración del proceso.

2.5 Dimensionamiento humedales artificiales

Para el diseño del humedal artificial se basó lo señalado por Guanoluiza [50] y Barreto [42], para lo cual se consideró que la degradación de los contaminantes sigue un modelo de cinética de primer orden, en el cual las constantes cinéticas no dependen de la velocidad de carga hidráulica, ni de la concentración de entrada del contaminante, para lo cual se utilizó la siguiente ecuación:

$$\frac{C_0}{C_f} = e^{kt} \quad (1)$$

Siendo: C_0 la concentración inicial del contaminante (mg. L^{-1}); C_f la concentración final del contaminante (mg. L^{-1}); k constante cinética de primer orden (días^{-1}) que resulta de la linealización de la ecuación de cinética de primer orden; y t tiempo de reacción (días).

Una vez calculada la constante cinética de primer orden, se dimensionó el humedal, calculando su As superficie (m^2), W ancho (m); L longitud (m) con una relación de 1,5:1, para lo cual se empleó las siguientes ecuaciones:

$$A_s = \frac{Q}{k \times s \times h} \times \ln \left(\frac{C_0}{C_f} \right) \quad (2)$$

$$W = \left(\frac{A_s}{1,5} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$L = \frac{A_s}{W} \quad (4)$$

Siendo, Q caudal medio ($\text{m}^3 \cdot \text{día}^{-1}$); ε porosidad; h profundidad (m).

Finalmente, se calculó el tiempo de retención (t), a partir de la siguiente ecuación:

$$t = \frac{A_s \times h \times \varepsilon}{Q} \quad (5)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las muestras de cuerpos hídricos y efluentes de plantas de beneficio de oro

Una vez identificados los puntos de estudio, se procedió con un muestreo puntual de agua en cada uno de ellos, para lo cual se siguió los lineamientos de la Norma Técnica INEN 2176 (Sección 2.1.2). Las muestras fueron caracterizadas a fin de determinar la concentración inicial de metales como Cu, Cd, Pb, Fe, Zn, Hg y As, además se midió el pH, factor importante al momento de la remoción del metal pesado de interés, durante el proceso de rizofiltración, ya que permitirá determinar la especie predominante del As en las muestras de agua, ya sea arseniato (As (V)) de fácil absorción o arsenito (As (III)) de difícil remoción [51]. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Caracterización de muestras de cuerpos hídricos y plantas de beneficio.

Parámetros analizados	Muestra			
	Río Siete ⁽¹⁾	Río Chico ⁽¹⁾	Planta de Beneficio 1 ⁽²⁾	Planta de Beneficio 2 ⁽²⁾
pH	7,80	8,35	7,87	8,40
As	0,12	0,27	0,14	0,24
Cu	0,01	0,01	0,28	5,33
Fe	0,02	<0,01	0,09	0,10
Pb	0,08	0,02	0,03	0,01
Zn	0,01	<0,01	0,02	0,02
Cd	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
Hg	0,0002	0,0003	0,0004	0,0001

(1): Límite Máximo Permissible, Anexo 1, Tabla 2, TULSMA;

(2) Límite Máximo Permissible, Anexo 1, Tabla 9; TULSMA;

Las muestras de agua superficial tomadas en los dos cuerpos hídricos y las dos muestras de efluentes líquidos de plantas de beneficio presentan valores de As sobre los límites máximos permisibles establecidos en la normativa ambiental ecuatoriana;

manteniendo concordancia con los datos presentados en la Tabla 2 del presente documento.

La concentración de As del río Chico supera 5 veces al límite máximo permisible establecido por la Autoridad Ambiental Nacional, siendo éste el valor más alto de las 4 muestras analizadas. Esto puede deberse a que en su parte superior recibe una considerable aporte de la contaminación de las actividades mineras de la zona de San Gerardo, conforme a lo señalado por PRODEMINTA [8], donde se destaca que en las descargas de efluentes, el principal elemento presente es el As, un ejemplo de ello es la planta de beneficio 2, cuya concentración de As es $0,24 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, que representa más del doble del límite permisible que corresponde a $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, afectando la capacidad de autodepuración del cuerpo hídrico, esta actividad se desarrolla a 6 Km del punto de toma de muestra del río en referencia.

3.2 Selección de especie con mayor capacidad de absorción de As en medio acuoso

Para la selección de la especie más adecuada para la remoción de As a través de rizofiltración, se partió de los resultados previos obtenidos por Barreto [42], en los cuales se consideraron 16 especies iniciales entre terrestres y acuáticas, las mismas que fueron puestas por 48 horas en contacto con una solución sintética de $4,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de As, a fin de determinar la que presentaba mayor remoción de éste metaloide.

En función de los resultados obtenidos por Barreto [42], se seleccionaron tres especies, dos acuáticas (jacinto de agua y helecho acuático miniatura) y una terrestre (pasto azul), que fueron desarrollados por medios hidropónicos y puestas en contacto con soluciones sintéticas de As de concentraciones de $0,154 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0,375 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y $0,847 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; por 15 días.

Se determinó que el jacinto de agua, remueve el mayor porcentaje de As de soluciones sintéticas obteniendo un valor máximo de 98% al estar en contacto con una solución sintética de $0,154 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de As; sin embargo, su tasa de mortalidad y marchitamiento fue 76% y 78% respectivamente; en cambio el pasto azul para la misma concentración de As removió el 96% del metaloide, con una mortalidad del 43,7% y 28% de marchitamiento, por lo que, esta especie tuvo la mejor adaptabilidad ya que no se vio afectado su desarrollo. Esto concuerda

con los señalado por Raskyn et al. [36], respecto a que las especies terrestres desarrolladas en medios hidropónicos son más aptas para la remoción de metales pesados presentes en solución.

Dushenkov et. al. [34], señala que las raíces de las plantas terrestres tienen una capacidad intrínseca para absorber y precipitar metales pesados de soluciones y que los pastos tienen la propiedad de regenerar su raíz, siendo esto beneficioso para emplearlos en procesos de rizofiltración. Bajo estos criterios se seleccionó a la especie de pasto azul como la de mejores características para la aplicación del tratamiento de rizofiltración en muestras de cuerpos hídricos y efluentes líquidos de plantas de beneficio, con concentraciones de As superiores a los límites máximos permisibles.

3.3 Desarrollo de cultivos hidropónicos de pasto azul (*dactylis glomerata*)

Para el desarrollo de cultivos hidropónicos de pasto azul se emplearon 276 cubos de sustrato en los cuales se colocaron de 3 a 5 semillas de acuerdo a la metodología descrita en la Sección 2.2.2. En ésta fase se obtuvo un 64,0% de germinación a los 11 días de proceso. Al final de este periodo las plántulas presentaron un promedio de crecimiento de 1,88 cm.

Las semillas germinadas fueron colocadas en bandejas con solución nutritiva, de las cuales el 76,0% alcanzaron una longitud de entre 10 a 12 cm, posterior a ello se trasladaron al sistema hidropónico vertical NFT, en esta etapa permanecieron de 4 a 5 meses, previo a ser empleadas en el tratamiento de rizofiltración, para lo cual alcanzaron longitudes promedio de 60 cm en hojas y 12 cm en raíz (Sección 2.2.2).

Durante el crecimiento de las plantas se controló la presencia de plagas y mortalidad de las mismas, para contrarrestar la plaga de pulgón verde que sufrieron al tercer mes de crecimiento, se empleó una insecticida natural que contenía ajo y agua (relación 1:9) con ello se eliminó el 80% de la plaga en el plazo de 24 horas. Adicionalmente se repitió el proceso cada 2 días hasta obtener el 100% de depuración. Semanalmente se limpiaron las hojas marchitas de las plantas a fin de que éstas se regeneren.

3.4 Resultados de remoción de As por rizofiltración, empleando pasto azul a escala laboratorio

3.4.1 Remoción de As de muestras de agua superficial de dos cuerpos hídricos

Con base en los resultados de la caracterización de las muestras de agua superficial de los ríos Chico y Siete, cuya concentración de As sobrepasaba el límite máximo permisible de 0,05 (mg.L⁻¹) y considerando los resultados presentados en la Tabla 5, donde se verificó que el pasto azul (*dactylis glomerata*), presentaba porcentajes de remoción de As superiores al 50%, con una mortalidad del 47,3%, se procedió directamente a la aplicación del tratamiento de rizofiltración para las muestras de agua.

Tabla 5. Evaluación de remoción de As de soluciones sintéticas.

Especie	Remoción As (%)			Mortalidad (%)	Marchitamiento (%)
	T-1 ⁽¹⁾	T-2 ⁽²⁾	T-3 ⁽³⁾		
Jacinto agua	98,0	58,0	64,0	76,0	78,0
Pasto azul	96,0	57,0	70,0	47,3	28,0
Helecho	84,0	44,0	43,0	100	100

(1) T-1: Solución sintética 0,154 mg.L⁻¹;

(2) T-2: Solución sintética 0,375 mg.L⁻¹

(3) T-3: Solución sintética 0,847 mg.L⁻¹

Las plantas empleadas en los tratamientos se desarrollaron en cultivos hidropónicos con solución nutritiva, a fin de que la raíz de la especie vegetal se adapte al medio acuoso, de acuerdo a lo detallado en la Sección 2.2.2.

Para la muestra de agua del río Siete se realizó dos tratamientos, en el primero se emplearon 15 plantas de pasto azul, con 4 meses de crecimiento cuyas dimensiones promedio fueron 53,27 cm hojas y 11,47 cm raíz. Para el segundo tratamiento se redujo el número de especies a 10 plantas con un tiempo de crecimiento de 5 meses y longitudes promedio de 13,6 cm y 60,9 cm, para raíz y hojas, respectivamente.

Conforme a los resultados señalados en la Tabla 6, para el Tratamiento 1, al cuarto día ya se contó con concentraciones de As inferiores al límite máximo permisible de 0,05 mg.L⁻¹, establecido en la normativa ambiental aplicable para la preservación

de los cuerpos hídricos. Desde el día quinto hasta el décimo tercer día la reducción de la concentración del metaloide se mantiene constante y al décimo cuarto día la concentración de As se ubica bajo el límite recomendable por la Organización Mundial de la Salud de $0,01 \text{ mg. L}^{-1}$, alcanzando su máximo porcentaje de remoción el décimo quinto día de tratamiento con un 97,2%, y una tasa de marchitamiento del 80%.

El tratamiento se podría aplicar hasta el cuarto día, tiempo en el cual las plantas presentan una mortalidad del 40%, con una remoción del 71,6%. A partir de ese tiempo las especies vegetales empiezan a perder su capacidad de tolerancia al As, esto puede deberse a que las fitoquelatinas que son péptidos que permiten la quelación o precipitación de los metales pesados dentro de las vacuolas celulares y con ello evitar daño celular de las plantas, están perdiendo su capacidad de asociación con los metales, lo que disminuye su remoción, llegando incluso a que las plantas presente saturación de As y empiecen un proceso de depuración del metaloide lo que puede incrementar la concentración de As en las muestras [52-54].

Tabla 6. Remoción de As de muestras del río Siete, empleando rizofiltración con pasto azul.

Tratamiento 1 ⁽²⁾		Tratamiento 2 ⁽³⁾	
Día de tratamiento	Concentración As solución (mg.L^{-1})	Día de tratamiento	Concentración As solución (mg.L^{-1})
LMP ⁽¹⁾	0,05	LMP ⁽¹⁾	0,05
0	0,120	0	0,120
1	0,050	1	0,061
4	0,038	2	0,032
5	0,034	5	0,014
7	0,024	6	0,006
15	0,006	7	0,001

(1): Límite Máximo Permisible, Anexo 1, Tabla 2; TULSMA

(2) Tratamiento 1: 5000 mL de muestra; 15 plantas y 4 meses de crecimiento

(3) Tratamiento 2: 3000 mL de muestra; 10 plantas y 5 meses de crecimiento

En el ensayo de rizofiltración del Tratamiento 2, se puede observar que al segundo día de tratamiento ya se tienen concentraciones menores al límite máximo permisible, con un porcentaje de remoción del 73,7%. Además, las plantas presentaron un marchitamiento del 20%, por lo que al emplear

especies más maduras se puede tanto obtener mejores resultados en menor tiempo como regenerar las especies para aplicarlas en otros tratamientos, ya que éstas se han adaptado a la concentración de As. Cabe señalar que las especies utilizadas en este tratamiento presentaron un sistema radicular más desarrollado en comparación con las plantas del tratamiento anterior.

Al respecto, en el estudio de Vázquez et. al. [55], se estableció que las plantas han desarrollado varios mecanismos para controlar la homeostasis de elementos esenciales y soportar el estrés generado por elementos tóxicos, lo que le permite adaptarse a ellos, por lo que, los altos porcentajes de remoción de As pueden atribuirse a que la planta asimiló a este metaloide como un nutriente.

De acuerdo a Meharg, A. [56], y Rangel et al. [57], el As en forma de arseniato (As^{+5}) puede sustituir al fosfato que es considerado como un macronutriente de la solución nutritiva en la cual se desarrollaron las plantas, pues posee una estructura análoga y, por consiguiente, puede entrar a las células a través del sistema de transporte del fosfato [58].

Para la muestra de agua del río Chico se partió de una concentración de As de $0,27 \text{ mg.L}^{-1}$, y se trató 5000 mL por rizofiltración, con 15 plantas de pasto azul de 4 meses de crecimiento hidropónico con dimensiones de 62,60 cm y 12,73 cm de longitud de hojas y raíz, respectivamente. De los resultados obtenidos se determinó que, al séptimo día, la concentración de As, se encontró bajo el límite máximo permisible, tiempo que es superior en 3 días a los resultados obtenidos en los tratamientos con las muestras del río Siete que presentó una concentración inicial de As menor a la del río Chico; por lo que, al octavo día se finalizó el tratamiento y se alcanzó una máxima remoción de 97,4%, con una mortalidad del 70%

Con estos resultados, se realizó otro ensayo de rizofiltración, que corresponde al Tratamiento 2, en el que se redujo el número de plantas y el volumen de muestra de 5000 mL a 3000 mL a fin de determinar la influencia de estos factores en la absorción de As. En este caso se emplearon 10 plantas de pasto azul con 5 meses de crecimiento cuyas dimensiones fueron 12,50 cm y 51,80 cm de para raíz y hojas, respectivamente. En la Tabla 7 se muestra que al sexto día de tratamiento presentaron

valores bajo al límite máximo permisible, lo que puede deberse a que el sistema radicular de estas especies estuvo más desarrollado, favoreciendo la absorción del As, ya que al séptimo se alcanzó el 99,9% de remoción con un 20,0% de mortalidad.

Para determinar cómo afecta la concentración de As en la remoción de este metal a través de rizofiltración, se realizó una comparación entre los resultados del Tratamiento 1, de las 2 muestras de

agua de los cuerpos hídricos del Distrito Minero Camilo Ponce Enríquez. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6, en esta comparación se puede observar que, a menor concentración de As, se llega en menor tiempo a valores bajo los límites permisibles. La muestra del río Siete al primer día de tratamiento alcanza este valor, mientras que la muestra del río Chico lo alcanza al sexto día.

Tabla 7. Remoción de As de muestras del río Chico, empleando rizofiltración con pasto azul.

Tratamiento 1 ⁽²⁾		Tratamiento 2 ⁽³⁾	
Día de tratamiento	Concentración As solución (mg.L ⁻¹)	Día de tratamiento	Concentración As solución (mg.L ⁻¹)
LMP ⁽¹⁾	0,05	LMP ⁽¹⁾	0,05
0	0,270	0	0,270
1	0,206	1	0,204
2	0,094	2	0,185
6	0,051	5	0,090
7	0,026	6	0,037
8	0,007	7	0,001

(1): Límite Máximo Permissible, Anexo 1, Tabla 2; TULSMA (2) Tratamiento 1: 5000 mL de muestra; 15 plantas y 4 meses de crecimiento (3) Tratamiento 2: 3000 mL de muestra; 10 plantas y 5 meses de crecimiento

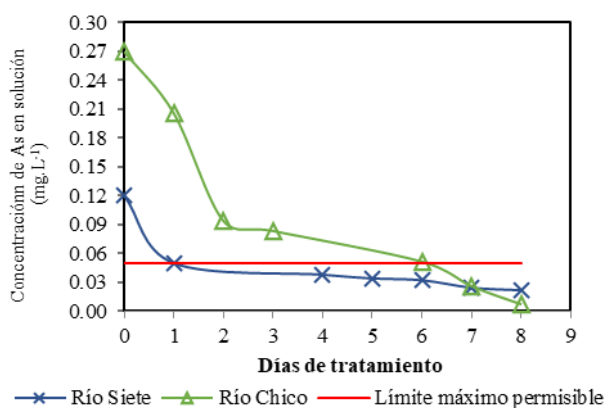


Figura 6. Remoción de As en función de la concentración inicial.

Para el séptimo día, las dos muestras de estudio alcanzaron el mismo rango de concentración de As, que es inferior al límite máximo permisible establecido en la normativa ambiental. Así mismo se puede observar que las plantas una vez que absorben más del 50%, empiezan a reducir su capacidad de absorción, lo que puede atribuirse a que la planta está saturándose ya no reconoce al As como fosfato, por lo que, las fitoquelatinas podrían perder su capacidad de asociación con el As, activando así los mecanismos de depuración propios de la planta, lo

que provocaría que parte del As en exceso se elimine a través de la raíz, lo que generaría un incremento en la concentración de la muestra de estudio [59-61].

3.4.2 Remoción de As de muestras de agua de efluentes líquidos de dos plantas de beneficio de oro a escala laboratorio

De acuerdo a PRODEMINCA [8], en las cuencas de los ríos Chico y Siete se ubica una extensa explotación aurífera a partir de minerales que contienen sulfuros. Las técnicas de explotación y beneficio no son en su mayoría eficientes, como tampoco lo es la disposición de los efluentes, esto genera afectación a los cuerpos hídricos de la zona. Por ello se evaluó la remoción de As por rizofiltración para los efluentes de dos plantas de beneficio instaladas en las riveras de estos ríos.

Para cada ensayo, se partió de 5000 mL de efluentes líquidos y 15 plantas de pasto azul de 4 meses de crecimiento, cuyas dimensiones en promedio fueron para la Planta de Beneficio 1, 65,47 cm (hojas) y 12,13 cm (raíz) y para la Planta de Beneficio 2, 62,70 cm (hojas) y 14,8 cm (raíz). En la Tabla 8, se presentan los resultados del Tratamiento 1 para cada planta de beneficio.

En la Tabla 8, se observa que las concentraciones de As del efluente de la Planta de Beneficio 1, es superior del límite máximo permisible en $0,4 \text{ mg.L}^{-1}$, por lo que, al segundo día de tratamiento ya se alcanzan valores bajo el límite que corresponde al 61,0% de remoción del metaloide.

Sin embargo, se continuó con el proceso, hasta alcanzar la concentración mínima recomendada por

la Organización Mundial de la Salud (10 ug. L^{-1}), valor que se lo alcanzó al noveno día de tratamiento con un porcentaje de remoción del 92,1% y una mortalidad de las especies de pasto azul del 80%.

Tabla 8. Remoción de As de muestras de efluente líquido de dos plantas de beneficio, empleando rizofiltración con pasto azul.

Planta de Beneficio 1		Planta de Beneficio 2	
Día de tratamiento	Concentración As en solución (mg.L^{-1})	Día de tratamiento	Concentración As en solución (mg.L^{-1})
LMP ⁽¹⁾	0,10	LMP ⁽¹⁾	0,10
0	0,140	0	0,240
1	0,113	1	0,188
2	0,055	3	0,092
6	0,043	8	0,034
7	0,030	13	0,023
8	0,024	14	0,014
9	0,011	15	0,010

(1): Límite Máximo Permisible, Anexo 1, Tabla 9; Límites de Descarga a un Cuerpo de Agua Dulce. TULSMA

Por otro lado, para la Planta de Beneficio 2, se partió de concentración de As, dos veces superior al límite máximo permisible de $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$, para el tercer día de tratamiento ya se obtuvieron concentraciones bajo el límite, que corresponden al 63% de remoción, al igual que el tratamiento aplicado al efluente de la planta de beneficio 1, se continuó con el mismo hasta alcanzar una concentración de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, de As presente en la muestra de estudio, este valor se obtuvo al décimo quinto día lo que representa el 96% de remoción, con un porcentaje de mortandad del 80%.

Al igual que con las muestras de agua de los cuerpos hídricos, se realizó otro ensayo para los efluentes de plantas de beneficio, en el que se varió el tiempo de crecimiento de las especies de pasto azul de 4 a 5 meses y se mantuvo el volumen de 5000 mL de muestra, cuyos resultados se presentan en las Figuras 7 y 8.

Para la Planta de Beneficio 1, se redujo el número de especies de 15 a 10 plantas de pasto azul, con dimensiones promedio de 18,3 cm de raíz y 64,9 cm de hojas. Bajo estos parámetros se alcanzó al primer día de tratamiento una concentración de As de $0,076 \text{ mg. L}^{-1}$, valor inferior al límite máximo permisible y

para el octavo día se alcanzó el 93,6% de remoción con un 60,0% de mortalidad, valores que se presentan en la Figura 7.

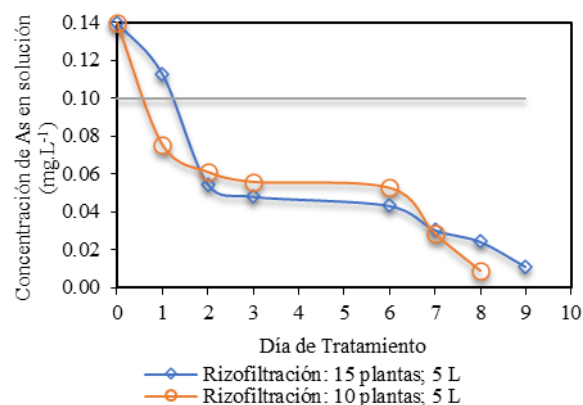


Figura 7. Remoción de As de efluentes líquidos de Planta de Beneficio 1, en función del número de plantas de pasto azul.

De la Figura 7, se puede determinar que al trabajar con un menor número de especies se presenta la misma tendencia que al emplear 15 plantas de pasto azul, esto se debe a que el sistema radicular de las

especies del segundo tratamiento, se encontraba más desarrollado lo que favoreció en el proceso de absorción de As, ya que al tener un xilema más desarrollado aumenta la capacidad hiperacumuladora de metales por las plantas, de acuerdo a lo señalado por Rascio, & Navari-Izzo [59].

Para la Planta de Beneficio 2, se consideró solo al tiempo de crecimiento de las especies como parámetro de variación, en este tratamiento se empleó 15 especies de pasto azul de 5 meses, cuyas dimensiones promedio fueron de 12,7 cm de raíz y 55,2 cm de hojas, bajo estas condiciones se llegó a una concentración de 0,019 mg. L⁻¹, al décimo cuarto día que representa el 92% de remoción de As. Estos resultados fueron graficados en la Figura 8, conjuntamente con los datos del Tratamiento 1, y se puede evidenciar que no existe una variación significativa entre ellos, a pesar de que el sistema radicular de las especies del Tratamiento 2 eran inferiores, sin embargo, permanecieron un mayor tiempo en contacto con solución nutritiva.

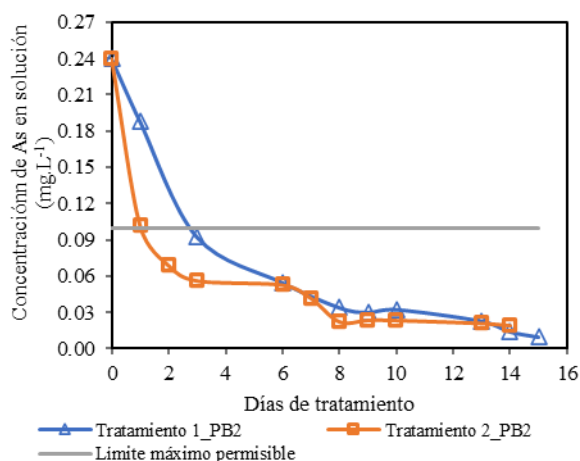


Figura 8. Remoción de As de efluentes líquidos de Planta de Beneficio 2 (PB2), variando dimensiones de planta y tiempo de crecimiento.

2.1.1. Variación de crecimiento de raíz y hojas de especies pasto azul empleado en rizofiltración

A fin de determinar cómo afecta la absorción de As en el crecimiento de las plantas empleadas en la rizofiltración, se procedió a medir la raíz y hojas, antes y después del tratamiento. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Dimensiones de raíz y hojas de pasto azul.

Muestra	Parte	Dimensiones (cm)		Días Tratamiento	% de remoción As
		Inicial	Final		
Río Siete	Hojas	53,27	54,35	15	97,15
	Raíz	11,47	10,21		
Río Chico	Hojas	62,60	65,43	8	97,40
	Raíz	12,73	15,27		
Planta de Beneficio 1	Hojas	65,47	67,78	9	92,14
	Raíz	12,13	12,19		
Planta de Beneficio 2	Hojas	62,70	65,20	15	96,00
	Raíz	14,80	8,80		

De los datos presentados se observa que, a un mayor tiempo de retención, el sistema radicular decrece, debido a que se ve debilitado por el contacto con la solución; sin embargo, en los tratamientos que duraron la mitad del tiempo de retención se tiene un crecimiento de la raíz de las plantas empleadas, esto puede deberse a que hasta ese tiempo, la planta asimila al As como fosfato, que es utilizado como nutriente, es decir, estimuló la producción de biomasa de raíces, manteniendo concordancia con lo descrito por Vázquez et. al. [55], en su ensayo con plantas de soja en soluciones de arseniato.

Además, se observa que las dimensiones de las hojas de las especies incrementan, esto debido a que el As no afectó el crecimiento de la planta, ya que las concentraciones a las que fueron expuestas entre 0,12 y 0,27 mg. L⁻¹, son bajas manteniendo concordancia con lo descrito por Machlis [60], quien que señala que concentraciones de As de hasta 0,5 a 0,6 mg. L⁻¹, no suprimen el crecimiento de las plantas.

3.4.3 Análisis de As en raíz y hojas de plantas de pasto azul empleado en rizofiltración

A fin de determinar la cantidad de As retenido por las especies de pasto azul, que fueron empleadas en los diferentes tratamientos de rizofiltración, se procedió a tomar una muestra de 3 plantas representativas con la raíz más abundante y un promedio de longitud de 13 cm, las cuales fueron sometidas a una disgregación ácida, conforme al numeral 2.3.3., y posteriormente se analizó la concentración de As tanto en raíz como hojas, mediante ICP-OES.

Dushenkov et. al.[34], y Del Toro et. al. [61], en sus estudios, señalaron que la mayoría de las plantas retienen gran parte de la carga de plomo y As, respectivamente, en la raíz y una pequeña fracción

se transporta preferentemente a las hojas donde es secuestrada y acumulada en la vacuola celular, esto corrobora los datos presentados en la Tabla 10, en los cuales, se puede observar que en promedio más del 76,8% del metaloide de interés se retuvo en el sistema radicular y hasta un 23,1% en las hojas, debido a que el As se inmovilizó en el sistema radicular de la planta.

Tabla 10. Concentración de As en raíz y hojas de pasto azul empleadas en rizofiltración.

MUESTRA	As (mg.g^{-1})		% As	
	Raíz	Hojas	Raíz	Hojas
BLANCO	0,109	0,019	85,2	14,8
RIO CHICO	1,069	0,360	74,8	25,2
RIO SIETE	0,220	0,082	72,8	27,2
PLANTA DE BENEFICIO 1	1,624	0,248	86,8	13,2
PLANTA DE BENEFICIO 2	0,127	0,047	73,1	26,9

Por otro lado, también se analizó una muestra de plantas que no se sometieron a tratamiento de rizofiltración, cuyos resultados sirvieron para compararlos con las especies aplicadas en las muestras de agua de los ríos, así como en las descargas líquidas de las Plantas de Beneficio; obteniendo que los valores máximos superan 10 y 15 veces al valor obtenido en el blanco; además las plantas que estuvieron expuestas a las mayores concentraciones de As ($0,240$ y $0,270 \text{ mg.L}^{-1}$), presentaron los valores más altos, es decir la absorción de As fue directamente proporcional a la concentración inicial del metaloide.

Por otra parte, la mayor acumulación de As en la raíz, puede deberse a factores internos de tolerancia de la planta, como los exudados radiculares, que están formados por ácidos orgánicos que permiten la tolerancia de metales en el sistema radical, que pueden influenciar de manera directa en la solubilidad de elementos ya sean esenciales o no a través de la acidificación, quelación, precipitación y procesos de óxido-reducción en la rizósfera, y de forma indirecta mediante efectos en la actividad microbiana, en las propiedades físicas de la rizósfera y en la dinámica de crecimiento de la raíz; esto de acuerdo a lo señalado por González y Zapata [62]; y lo verificado por Dushenkov et. al.[34], en su estudio empleando pasto para remover plomo [63][64].

3.5 Análisis estadísticos de resultados de tratamiento de rizofiltración

Los datos obtenidos referentes a la absorción de As de las 4 muestras empleadas en el estudio, fueron analizados por el método ANOVA utilizando el sistema INFOSTAT/L, a fin de determinar si existe varianza significativa o no, entre los resultados de absorción de As de muestras de agua de 2 ríos y 2 efluentes de plantas de beneficio de la zona minera de Camilo Ponce Enríquez, hasta alcanzar valores inferiores al límite máximo permisible.

De las Tablas 11 y 12, se determina que el valor obtenido de p es mayor que el 5,0%, lo que significa que los resultados no son significativamente diferentes entre sí, ya que se encuentran dentro del mismo rango, por lo que, el tratamiento de rizofiltración para muestras de agua que se encuentran sobre los límites máximos permisibles establecidos por la normativa ambiental, son aplicables tanto para agua de cuerpos hídricos, así como para efluentes líquidos de plantas de beneficio. Además, todos los resultados presentan medias similares, por lo que, se ubican en un mismo rango, reforzando la hipótesis de que el tratamiento es aplicable a diferentes muestras de agua.

Tabla 11. Análisis de Varianza de resultados de absorción de As con diferentes tipos de muestras.

F.V.	SC	gl	CM	F	p
Modelo	0,06	7	0,01	1,85	0,1
Muestra de tratamiento	0,06	7	0,01	1,85	0,1
Error	0,26	59	0		
Total	0,31	66			

SC=Suma de cuadrados; F=valor estadístico de distribución de Snedecor; p=valor estadístico para aceptar o rechazar una hipótesis; gl=grados de libertad; CM=Media cuadrática

Tabla 12. Test de Tukey 5%.

Muestra de Tratamiento	Medias	n	E.E.	Rango
Rio Siete A	0,03	12	0,02	A
Rio Siete B	0,04	6	0,03	A
PLANTA DE BENEFICIO 1 A	0,06	8	0,02	A
PLANTA DE BENEFICIO 1 B	0,06	7	0,02	A
PLANTA DE BENEFICIO 2 B	0,06	11	0,02	A
PLANTA DE BENEFICIO 2 A	0,07	10	0,02	A
Rio Chico A	0,11	7	0,02	A
Rio Chico B	0,13	6	0,03	A

n=número de muestras; E.E=error estándar

3.6 Análisis de resultados de implementación de ensayo a escala piloto y propuesta de humedal para depuración de efluentes líquidos

A fin de que el proceso de estudio sea aplicable como una alternativa de tratamiento de efluentes líquidos de la industria minera, se consideró su aplicación en humedales artificiales con pasto azul. Para este proceso se emplearon 15 plantas en cada humedal, con 6 meses de crecimiento y dimensiones promedio de 28,4 cm (raíz) y 66,0 cm (hojas) en el primer humedal, y 25,7 cm (raíz) y 59,4 cm (hojas) para el segundo humedal, las mismas que previamente se desarrollaron de manera hidropónica y fueron trasplantadas a los humedales, donde se adaptaron por 5 días (Sección 2.4).

Considerando que en los resultados de sección 3.6, se observa que al segundo día de tratamiento ya se obtienen valores de As bajo el límite máximo permisible establecido en la normativa ambiental, para este estudio se consideró un tiempo de retención de 48 horas, previo a la descarga del efluente líquido, cuyos resultados se presentan en la Tabla 13.

Tabla 13. Remoción de As en humedales artificiales con pasto azul.

Tipo de muestra	As (mg.L ⁻¹)		%
	Inicial	Final	
Planta de Beneficio 1	0,14	0,005	98,0
Planta de Beneficio 2	0,24	0,013	95,0

(1): Límite Máximo Permisible, Anexo 1, Tabla 9; Límites de Descarga a un Cuerpo de Agua Dulce. TULSMA

De los resultados se puede establecer que a las 48 horas se logra obtener concentraciones de As bajo el límite máximo permisible establecido por la normativa ambiental de 0,1 mg.L⁻¹, lo que, corresponde al 98% y 95% de remoción del metaloide de los efluentes de las plantas de beneficio 1 y 2, respectivamente, conforme se observó en los numerales anteriores éste porcentaje de remoción se lo alcanza al séptimo o décimo quinto día de tratamiento, sin embargo al combinar la capacidad de absorción de As del pasto azul con el sustrato empleado permiten incrementar la eficiencia del tratamiento en un menor tiempo de aplicación.

Otte & Jacob [65], señalan que existe una eficiencia del 65% para la remoción de As empleando humedales artificiales, valor que confirma los datos obtenidos en la Tabla 13, Además se puede verificar que a menor concentración inicial se obtiene una mayor remoción del metaloide, con una mortalidad del 10%, debido a la capacidad de adaptación del pasto azul, por tanto, pueden ser empleadas en varios procesos de remediación, sin embargo, deberán ser puestas en contacto con solución nutritiva, a fin de que las mismas se regeneren.

Por otra parte, con estos resultados se realizó la propuesta de diseño de un humedal artificial para el tratamiento de efluentes líquidos de plantas de beneficio, a fin de disminuir la concentración de As hasta niveles bajo el límite máximo permisible para descargas líquidas a cuerpos hídricos.

Se considera un humedal artificial de flujo subsuperficial vertical, con comportamiento de un reactor de flujo ideal en pistón y modelo cinético de remoción de As de primer orden [66-68].

Las dimensiones del humedal propuesto para el tratamiento se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Dimensionamiento de un humedal artificial.

Parámetro	Descripción	Unidad	Valor
Consideraciones			
H ⁽¹⁾	Altura Humedal	m	0,60
Q	Caudal entrada	L.día ⁻¹	2880,00
Co	Concentración Inicial As	mg.L ⁻¹	0,24
Cf	Concentración Final de As	mg.L ⁻¹	0,015
k	Constante cinética	día ⁻¹	-1,38
ε ⁽²⁾	Porosidad del material		0,38
Dimensiones			
As	Área superficial total	m ²	25,26
W	Ancho	m	4,10
L	Largo	m	6,16
t	Tiempo de retención hidráulico	día	2
n	Número de celdas		2

(1) Luna & Castañeda, 2014 [70]; (2) Sánchez [71]

Se consideró una planta de beneficio de pequeña minería que descarga 0,10 L.seg⁻¹, que correspondería al caudal mínimo de entrada al humedal, con estos datos se estableció que se requiere un área superficial de 25,26 m², con dimensiones de 4,10 m de ancho, 6,16 m de largo y 0,60 m de profundidad (Tabla 14). Con un tiempo

de retención de 2 días, para alcanzar la remoción de As hasta valores bajo la norma ambiental aplicable.

Para tratar mayores caudales de efluentes en los humedales artificiales se deberían emplear áreas más extensas, mayor tiempo de retención y mayor número de plantas, por ellos se podrían establecer varios humedales en paralelo.

4. CONCLUSIONES

Los cuerpos hídricos seleccionados en promedio superaban 20 veces el límite máximo permisible de As establecido por la normativa ambiental ecuatoriana; esto puede deberse a la geología de la zona, así como a las ineficientes técnicas de explotación y procesamiento del mineral por parte de los mineros artesanales y pequeños mineros.

Las plantas que presentan mejores características para la absorción de As en solución son el jacinto de agua, pasto azul y helecho acuático miniatura. Del análisis con soluciones sintéticas, el pasto azul presentó los mejores resultados con un 96% de remoción de As para concentraciones de 0,154 mg. L⁻¹ del As.

El tratamiento de rizofiltración con pasto azul aplicado a muestras de agua tanto de cuerpos hídricos como efluentes líquidos de plantas de beneficio, permite remover más del 90% de As; llegando a concentraciones inferiores al límite máximo permisible tanto el establecido por la normativa ambiental ecuatoriana, así como por la Organización Mundial de la Salud.

Las plantas de pasto azul con mayores dimensiones de su sistema radicular, presentan los porcentajes de remoción de As superiores, como se evidencia en las muestras del río Chico y Planta de Beneficio 2, de 97,4% y 96%, respectivamente, es decir, la remoción del contaminante incrementa con el tamaño de la raíz.

Más del 70% del As contenido en las especies usadas para el tratamiento de rizofiltración se acula en el sistema radicular, esto debido tanto a la retención del metaloide en la pared celular como a la complejación de las fitoquelatinas en la vacuola celular de la planta.

El humedal artificial, incrementa la eficiencia de la rizofiltración debido a la interacción que existe entre las raíces y el sustrato, lo que permite alcanzar el 95% de remoción de As, llegando a valores inferiores al límite máximo permisible de

0,1 mg. L⁻¹, al segundo día de tratamiento.

Un humedal artificial de flujo subsuperficial vertical, con plantas enraizadas, de un área superficial de 25,26 m² (4,10 m de ancho por 6,16 m de largo), con un tiempo de retención de 2 días, puede ser empleado para tratar efluentes líquidos industriales, con porcentajes de remoción de As superiores al 95%, para una capacidad de 2880 L. día⁻¹.

Una vez finalizado el tratamiento de rizofiltración, las plantas empleadas para la absorción de metales, deben ser gestionadas como un desecho peligroso debido a su alta concentración de metales, que pueden ser incineradas previo a su disposición final ya sean en celdas de seguridad o reutilizarlas como fuente para recuperar los metales.

Por otra parte, a fin de evitar una excesiva generación de biomasa se podría analizar que una vez finalizado cada tratamiento se alimente los humedales con nutrientes que puedan regenerar las raíces de las especies y así emplearlas en más tratamientos y con ello aumentar la vida útil de estas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores muestran su agradecimiento, al Departamento de Metalurgia Extractiva (DEMEX), de la Escuela Politécnica Nacional, por el financiamiento de la presente investigación mediante los fondos del proyecto PII-DEMEX-001-2019.

6. REFERENCIAS

- [1]. Cumbal L, Sanchez E, Rosero G, “Remoción de metales pesados en aguas sintéticas usando nanopartículas de hierro elemental y sulfuro de hierro”. En: Revista Digital Congreso De Ciencia y Tecnología. ESPE. Sangolquí, Ecuador, 2020,p.1-257.
- [2]. Ministerio de Minería. (2016). Plan Nacional de Desarrollo del Sector Minero. Obtenido de: <http://www.competencias.gob.ec/wp-content/uploads/2017/06/04PPP2016-PLAN.pdf>.
- [3]. De la Torre E, Díaz X, “Manual de Auditoría Ambiental para las Actividades de Beneficio de Minerales Auríferos”. Quito, Ecuador, 2000.
- [4]. Andres J, Arsène-Ploetze F, Barbe V, Brochier-Armanet C, Cleiss-Arnold J, Coppée J, Bertin P,

- "Life in an Arsenic-Containing Gold Mine: Genome and Physiology of the Autotrophic Arsenite-Oxidizing Bacterium *Rhizobium* sp. NT-26". En: *Genome Biology and Evolution*, Oxford (Inglaterra), 2013, p. 934–953.
- [5]. Appleton JD, Williams TM, Orbea H, Carrasco M, "Fluvial contamination associated with artisanal gold mining in the Ponce Enriquez, Portovelo-Zaruma and Nambija areas, Ecuador". En: *Water, Air, and Soil Pollution*, 131(1), Quito (Ecuador.), 2001, p. 19-39.
- [6]. Oyola, SJ, Pesantes AA, Crespo PR, Garizabal IG, Moreira TB, "Proyecto de vinculación: Gestión del Conocimiento Geológico-Minero en Beneficio del Desarrollo Productivo del Distrito Minero Ponce Enríquez", 2016.
- [7]. Tarras-Wahlberg NH., Flachier A, Lane SN, Sangfors O, "Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador". En: *The Science of the Total Environment*, 278(1–3), Quito (Ecuador.), 2001, p. 239–261.
- [8]. Ministerio de Energía y Minas Ecuador, "Monitoreo Ambiental de las Áreas en el Sur de Ecuador. Proyecto de Desarrollo Minero y Control Ambiental". Quito, Ecuador: PRODEMINCA, 1998.
- [9]. Instituto Nacional de Investigación Geológico Minero Metalúrgico (INIGEMM), "Preparación y Caracterización de Nanopartículas de Hierro para Aplicarlas en la Remediación de Metales Pesados de Pasivos Ambientales Mineros". En: *Folleto Técnico INIGEM*, Quito (Ecuador.), 2014.
- [10]. Minaverri C, Cáceres V, "La problemática del arsénico en el servicio de agua en la provincia de buenos aires, argentina". En: *Contaminación Ambiental*, 32 (1), 2016, p. 69-76.
- [11]. Salido A, Hasty K, Lim J, Butcher D, "Phytoremediation of Arsenic and Lead in Contaminated Soil Using Chinese Brake Ferns (*Pteris vittata*) and Indian Mustard (*Brassica juncea*)". En: *International Journal of Phytoremediation*, 5(2), 2003, p. 89–103.
- [12]. Organización Mundial de la Salud (OMS). "Arsénico", 2018.
- [13]. Vithanage M, Herath I, Joseph S, Bundschuh J, Bolan N, Ok YS, Rinklebe J, "Interaction of arsenic with biochar in soil and water: A critical review". En: *Carbon*, 113, 2017, p. 219–230.
- [14]. Jang M, Hwang JS, Choi SI, Park JK, "Remediation of arsenic-contaminated soils and washing effluents". En: *Chemosphere*, 60(3), 2005, p. 344–354.
- [15]. Boglione R, Griffa C, Panigatti MC, Keller S, Schierano MC, Asforno M, "Arsenic adsorption by soil from Misiones province, Argentina". En: *Environmental Technology & Innovation*, 13, 2019, p. 30-36.
- [16]. Mondal P, Majumder CB, Mohanty B, "Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: recent developments". En: *Journal of Hazardous materials*, 137(1), 2016, p. 464-479.
- [17]. McCutcheon M, Jørgensen S, "Phytoremediation". En: *Encyclopedia of Ecology*, 2008, p. 2751–2766.
- [18]. Akhtar M, Chali B, Azam T, "Bioremediation of Arsenic and Lead by Plants and Microbes from Contaminated Soil". En: *Plant Sciences*, Vol. 1, No. 3, 2013, p. 68-73.
- [19]. Delgadillo A, Gonzales C, Prieto F, Villagomez J, Acevedo O, "Fitorremediación: Una Alternativa para eliminar la Contaminación". En: *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 14 (2), 2011, p. 597- 612.
- [20]. Gonzales R, "Recuperación de Suelos Contaminados con Metales Utilizando Especies Vegetales-Fitorremediación", 2014.
- [21]. Covarrubias S, Peña J, "Contaminación Ambiental por Metales Pesados en México: Problemática y Estrategias de Fitorremediación". En: *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 33 (Especial Biotecnología e ingeniería ambiental), 2016, p. 7-21.
- [22]. Tiwari S, Sarangi BK, "Transgenics for Arsenic and Chromium Phytoremediation". En: *Transgenic Plant Technology for Remediation of Toxic Metals and Metalloids*, 2019, p. 167–185.
- [23]. Rahman M, Hasegawa H, Ueda K, Maki T, Okumura C, Rahman M, "Arsenic accumulation in duckweed (*Spirodela polyrhiza* L.): A good option for phytoremediation". En:

- Chemosphere, 69(3), 2007, p. 493–499.
- [24]. Tangahu B, Sheikh S, Basri H, Idris M, Anuar N, Mukhlisin M, “A Review on Heavy Metals (As, Pb, and Hg) Uptake by Plants through Phytoremediation”. En: International Journal of Chemical Engineering, 2011, p. 1–31.
- [25]. Cunningham S, Berti W, “Phytoremediation of contaminated soils: progress and promise”. En: American Chemical Society. 1993.
- [26]. Jain SK, Vasudevan P, Jha NK, “Removal of some heavy metals from polluted water by aquatic plants: Studies on duckweed and water velvet”. En: Biological Wastes, 28(2), 1989, p. 115–126.
- [27]. Karkhanis M, Jadia1 C, Fulekar M, “Rhizofiltration of Heavy Metals from Coal Ash Leachate”. En: Asian Journal of Water, Environment and Pollution, 3 (1), 2005, p. 91–94.
- [28]. Raskin, I, Smith R, Salt D, “Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment”. En: Current Opinion in Biotechnology, 8(2), 1997, p. 221–226.
- [29]. Yadav B, Siebel M, Van Bruggen J, “Rhizofiltration of a Heavy Metal (Lead) Containing Wastewater Using the Wetland Plant *Carex pendula*”. En: CLEAN - Soil, Air, Water, 39(5), 2011, p. 467–474.
- [30]. Ali H, Khan E, Sajad MA, “Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications”. En: Chemosphere, 91(7), 2013, p. 869–881.
- [31]. Brown DH, “Heavy Metal Tolerance in Plants: Evolutionary Aspects”. En: The Lichenologist, 23(01), 1991, p. 93–94.
- [32]. McIntyre T, “Phytoremediation of Heavy Metals from Soils”. En: Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, 2003, p. 97–123.
- [33]. Iriel A, Dundas G, Fernández Cirelli A, Lagorio M, “Effect of arsenic on reflectance spectra and chlorophyll fluorescence of aquatic plants”. En: Chemosphere, 119, 2015, p. 697–703.
- [34]. Dushenkov V, Kumar P, Motto H, Raskin I, “Rhizofiltration: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Aqueous Streams”. En: Environmental Science & Technology, 29(5), 1995, p. 1239–1245.
- [35]. Verma, P, George KV, Singh HV, Singh SK, Juwarkar A, Singh RN, “Modeling rhizofiltration: heavy-metal uptake by plant roots”. En: Environmental Modeling & Assessment, 11(4), 2006, p. 387–394.
- [36]. Raskin I, Smith RD, Salt DE, “Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment”. En: Current Opinion in Biotechnology, 8(2), 1997, p. 221–226.
- [37]. Khilji S, Barea F, “Rhizofiltration of heavy metals from the tannery sludge by the anchored hydrophyte, *Hydrocotyle umbellata* L”. En: African Journal of Biotechnology, 7 (20), 2008, p. 3711–3717.
- [38]. Khattak R, Page A, Parker D, Bakhtar D, “Accumulation and Interactions of Arsenic, Selenium, Molybdenum and Phosphorus in Alfalfa”. En: Journal of Environment Quality, 20(1), 1991, p. 165.
- [39]. Padmavathiamma P, Li L, “Phytoremediation Technology: Hyper-accumulation Metals in Plants”. En: Water, Air, and Soil Pollution, 184(1–4), 2007, p. 105–126.
- [40]. Liñán R, “Remoción de arsénico en agua por raíces de cebolla, *Allium cepa*, bajo condiciones de laboratorio”. En: Revista Científica de la Facultad de Ciencias Biológicas. Universidad Nacional de Trujillo, 36(2), 2016, p. 27 – 32.
- [41]. Flores S, “Determinación de la Capacidad Fitorremediadora de *Chenopodium Album* (Lichea), en Agua Sintética Contaminada con Arsénico.” (Tesis para optar el Título Profesional de Ingeniero Biotecnólogo). Universidad Católica de Santa María (Perú.), 2017.
- [42]. Barreto P, “Evaluación de la remoción de arsénico en soluciones sintéticas y aguas naturales por rizofiltración”. (Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniera Química no publicado). Escuela Politécnica Nacional, Quito (Ecuador.), 2019.
- [43]. Birch GF, Matthai C, Fazeli MS, Suh JY, “Efficiency of a constructed wetland in removing contaminants from stormwater”. En: Wetlands, 24(2), 2004, p. 459–466.

- [44]. Khan S, Ahmad I, Shah M, Rehman S, Khaliq A, "Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater". En: *Journal of Environmental Management*, 90(11), 2009, p. 3451–3457.
- [45]. Samecka-Cymerman A, Stepień D, Kempers A, "Efficiency in Removing Pollutants by Constructed Wetland Purification Systems in Poland". En: *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 67(4), 2004, p. 265–275.
- [46]. Ministerio del Ambiente, "Texto Unificado Legislación Secundaria de Medio Ambiente. Acuerdo Ministerial Nro. 097-A", 2015.
- [47]. Instituto Ecuatoriano de Normalización, "Agua. Calidad del agua. Muestreo. Técnicas de muestreo", 2013.
- [48]. Quishpe A, de la Torre E, Guevara A, "Tratamiento de efluentes líquidos de la industria de curtido, mediante precipitación química, adsorción con carbón activado y rizofiltración". En: *Revista Politécnica*, 31(1), 2010, p. 177-122.
- [49]. Intagri, "El Índice de Área Foliar (IAF) y su Relación con el Rendimiento del Cultivo de Maíz" [Internet]. Intagri S.C, 2017.
- [50]. Guanoluisa L, "Diseño de un sistema de tratamiento de lixiviados del relleno sanitario El Inga mediante electrocoagulación y fitorremediación". En: *Escuela Politécnica Nacional*, 2012.
- [51]. Daiane de Souza, T., Borges, A. C., Braga, A. F., Veloso, R. W., & Teixeira de Matos, A. (2019). Phytoremediation of arsenic-contaminated water by Lemna Valdiviana: An optimization study. *Chemosphere*, 402-408.
- [52]. Schat H, "The role of phytochelatins in constitutive and adaptive heavy metal tolerances in hyperaccumulator and non-hyperaccumulator metallophytes". En: *Journal of Experimental Botany*, 53(379), 2002, p. 2381–2392..
- [53]. Yadav S, "Heavy metals toxicity in plants: An overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants". En: *South African Journal of Botany*, 76(2), 2010, p. 167–179.
- [54]. Leopold I, Günther D, Schmidt J, Neumann D, "Phytochelatins and heavy metal tolerance". En: *Phytochemistry*, 50(8), 1999, p. 1323–1328.
- [55]. Vázquez S, Goldsbrough P, Carpena RO, "Comparative analysis of the contribution of phytochelatins to cadmium and arsenic tolerance in soybean and white lupin". En: *Plant Physiology and Biochemistry*, 47(1), 2009, p. 63–67.
- [56]. Meharg A, "Mechanisms of Plant Resistance to Metal and Metalloid Ions and Potential Biotechnological Applications". En: *Plant and Soil*, 274(1-2), 2005, p. 163–174.
- [57]. Rangel E, Montañez L, Luévanos M, Balagurusamy N, "Impact of Arsenic on the Environment and its Microbial Transformation". En: *Terra Latinoam* 33(2), 2015.
- [58]. Carbonell-Barrachina A, Aarabi M, DeLaune R, Gambrell R, Patrick Jr, WH, "The influence of arsenic chemical form and concentration on *Spartina patens* and *Spartina alterniflora* growth and tissue arsenic concentration". En: *Plant and Soil*, 198(1), 1998, p. 33–43.
- [59]. Rascio N, Navari-Izzo F, "Heavy metal hyperaccumulating plants". En: *Plant Science*, 180(2), 2011, p. 169–181.
- [60]. Machlis L, "Accumulation of arsenic in the shoots of sudan Grass and bush beans". En: *Plant Physiol*, 16, 1941, p. 521–544.
- [61]. Del-Toro-Sánchez C, Zurita F, Gutiérrez-Lomelí M, Solís-Sánchez B, Wence-Chávez L, Rodríguez-Sahagún A, Siller-López F, "Modulation of antioxidant defense system after long term arsenic exposure in *Zantedeschia aethiopica* and *Anemopsis californica*". En: *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 94, 2003, p. 67–72.
- [62]. González D, Zapata O, "Mecanismos de tolerancia a elementos potencialmente tóxicos en plantas". En: *Boletín de la Sociedad Botánica de México*, 2008, p. 82.
- [63]. Ma L, Komar K, Tu C, Zhang W, Cai Y, Kennelley E, "A fern that hyperaccumulates arsenic". En: *Nature*, 409(6820), 2011, p. 579.
- [64]. Ruiz E, Armienta M, "Acumulación de arsénico y metales pesados en maíz en suelos cercanos a Jales o residuos mineros". En: *Revista Internacional Contaminación Ambiental*, 28 (2), 2011, p. 103-117.

- [65]. Otte M, Jacob D, “Constructed Wetlands for Phytoremediation: Rhizofiltration, Phytostabilisation and Phytoextraction”. En: Phytoremediation Rhizoremediation, 2016, p. 57–67.
- [66]. Culqui N, “Diseño e implementación de una planta piloto para el tratamiento de efluentes líquidos generados en los laboratorios del DEMEX”. En: Escuela Politécnica Nacional, 2015.
- [67]. Crites RW, “Design Criteria and Practice for Constructed Wetlands”. En: Water Science and Technology, 29(4), 1994, p. 1–6.
- [68]. García J, Corzo A, “Depuración con humedales construidos”. En: Universidad Politécnica de Cataluña. 2007
- [69]. Luna V, Aburto S, “Sistema de humedales artificiales para el control de la eutroficación del lago del Bosque de San Juan de Aragón”. En: TIP Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, 17(1), 2014, p. 32–55.
- [70]. Sánchez D, “Depuración de aguas residuales de una población mediante humedales artificiales”. En: Universidad Politécnica de Cataluña. 2010.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

ÁNGELA QUISHPE es Ingeniera Química de la Escuela Politécnica Nacional (Ecuador), Máster en Metalurgia de la Escuela Politécnica Nacional (Ecuador). Actualmente es Especialista en sustancias químicas del Programa Nacional de Gestión de Químicos en apoyo del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD). Ha colaborado en varios proyectos de gestión ambiental en el sector minero, enfocándose en el tratamiento de aguas residuales, a fin de mejorar su calidad y evitar contaminación de los cuerpos hídricos receptores.

Teléfono: (5932)2976300 (ext.5806).

qangela2912@gmail.com

(ORCID: 0000-0001-7611-8433)

ALICIA GUEVARA es Ingeniera Química de la Escuela Politécnica Nacional (Ecuador) Máster en Ciencias y PhD de la Universidad Católica de Lovaina (Bélgica). Actualmente es Profesora Principal de la Facultad de ingeniería Química y Agroindustria. Es directora y colaboradora de varios proyectos de investigación en el área de medio ambiente, metalurgia y suelos. Es autora de varias publicaciones nacionales e internacionales. Algunas de sus investigaciones han sido Laureadas por la Academia de Ciencias de Ultramar.

alicia.guevara@epn.edu.ec

(ORCID: 0000-0002-3287-447X)

PAOLA BARRETO es Ingeniera Química de la Escuela Politécnica Nacional (Ecuador), actualmente es Jefe del Área de Gestión de Donaciones y Proyectos del Banco de Alimentos de Quito. Es promotora de varios proyectos de investigación en el área de medio ambiente, tratando temas de reducción de desperdicio alimenticio, manejo eficiente de residuos y mermas en empresas y colaborando en el ODS 11 Ciudades y Comunidades sostenibles.

paola.barreto.l@gmail.com

(ORCID: 0000-0003-1481-0066)

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 tres (3) meses, 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 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, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión final de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 15 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, 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>

El sometimiento para evaluación de un trabajo tendrá un costo de US\$ 5 que deberán ser cancelados al enviar el manuscrito por medio de Pay Pal. Tal contribución no garantizará de ninguna manera la aceptación del trabajo, que estará dada posteriormente por los méritos del mismo. No obstante, si el artículo es aceptado este monto sería considerado en el pago final total del artículo, pero en ningún caso reembolsable si el resultado es de rechazo.

El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado. Los autores deben asegurarse de disponer de esos fondos en el momento de enviar el manuscrito, por lo que deberán hacer entrega de una carta compromiso de pago al momento de introducir un artículo.

2.- PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.- Texto principal

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

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

2.1.1.- Títulos

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

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

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

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

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

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

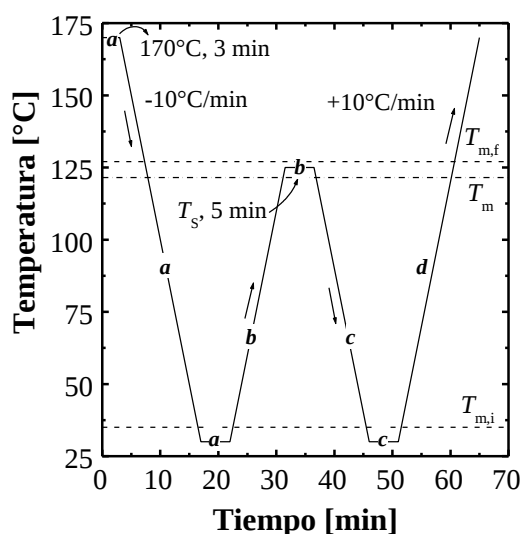


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

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

3.2.1.- Ecuaciones

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

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

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

4.- CONCLUSIONES

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

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

Para agregar después de las referencias Bibliográficas los autores deberán enviar una breve reseña curricular de cada uno, en el mismo idioma del trabajo. La mini biografía debe especificar en menos de 80 palabras lo siguiente: **ORCID (obligatorio)**, grados académicos, institución donde los obtuvo, actual afiliación institucional y líneas de investigación. La misma podrá ir acompañada de una Foto (opcional según decidan los autores).

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellidos según los casos siguientes:

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

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

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

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

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

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

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. Plastics Materials, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), Hydroxyapatite and Related Compounds. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. Estudio de las Fracturas de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.

- [6]. Norma ASTM D 790-02, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J, Mat. Sci. 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES (Foto opcional según decidan los autores)

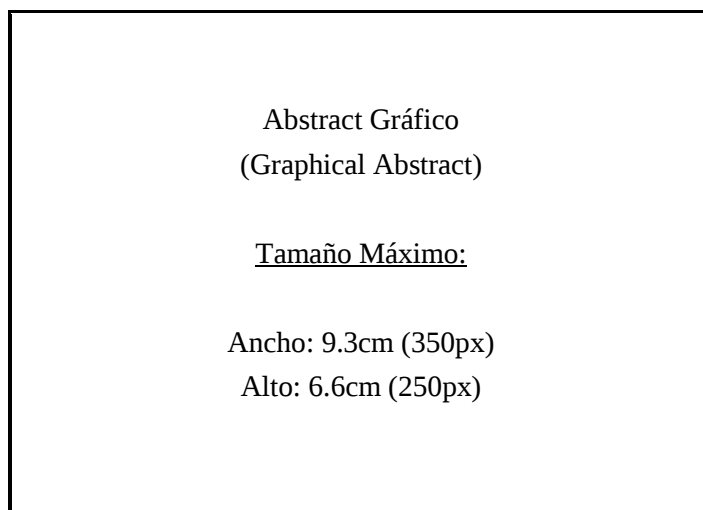
Ejemplo:



FLORENCE CROISIER recibió su MSc en Ciencias Químicas por la University of Liège (ULg, Belgium) en 2007. Ella está finalizando su Ph.D. bajo la supervisión del Profesor C. Jérôme en el Center for Education and Research on Macromolecules (ULg, Belgium). Su investigación se enfoca en la preparación de Quitosano en forma de nanofibras con estructura multicapa, utilizando una combinación de electrospinning y otras técnicas de deposición. (ORCID: 0000-0003-4255-6106)

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

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



ENVÍO DEL MANUSCRITO

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

Mientras el proceso de Arbitraje esté en curso, todas las versiones corregidas del manuscrito deberán ser enviadas en formato .PDF; 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 dos (2) 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 tres (3) meses, 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 el volumen final 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

- REDIB: Forma parte de la Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico.
- 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.

4. PERIODICIDAD

RLMM es de frecuencia semestral. Publica dos números al año. La convocatoria para la recepción de artículos se mantiene abierta durante todo el año.

5. CODIGO DE ETICA

Para garantizar la publicación de trabajos científicos de alta calidad y originalidad, los editores de área de la **RLMM** aplican un proceso de revisión por pares inflexible con estrictos principios y códigos de ética.

No serán aceptados para su publicación trabajos con contenidos que no sean novedosos o que hayan sido enviados simultáneamente a otras revistas. Tampoco se aceptará el envío de trabajos traducidos a partir de otro artículo que ya esté publicado en otro idioma. Cualquier trabajo que presente un posible conflicto de intereses será rechazado por los editores.

Los autores que deseen publicar sus artículos en la **RLMM** deben revisar sus trabajos, de tal manera que los datos y métodos utilizados en la investigación se presenten detalladamente en el artículo, de tal forma que otros investigadores puedan replicar el trabajo. Sus hallazgos de investigación deben ser presentados con precisión acompañados de una discusión objetiva que destaque su importancia.

Al enviar su trabajo, los autores deberán tener las medidas, cálculos y datos, que sustentan sus resultados, disponibles para los árbitros de la revista, quienes frecuentemente suelen solicitarlos.

Si después de la publicación de su artículo, los autores detectan errores o inexactitudes omitidos en su trabajo original, deben comunicarlas a los editores de la revista.

Los autores no deben enviar trabajos con imágenes, textos o datos que ya hayan sido publicados, lo cual será considerado por los editores de la **RLMM** como plagio. Citar las fuentes no debe omitirse en ningún caso, incluso cuando sean sus propias publicaciones.

En los trabajos de revisión que requieran incluir imágenes o datos ya publicados, los autores además de citar la fuente, deberán solicitar la autorización escrita del titular original, y presentarla a la **RLMM** junto a su manuscrito.

Si después de la publicación de un trabajo en la **RLMM**, se recibiera la denuncia de plagio, o de alguna manipulación irregular de un resultado o imagen, el cuerpo editorial procederá a estudiarlo y si se confirma, la **RLMM** procederá a corregir (en caso de error por omisión) o retirar el trabajo.

El plagio será considerado por parte de los editores de la **RLMM** una violación de los códigos de ética, por lo que procederán a rechazar categóricamente tales trabajos.

6. TRANSFERENCIA DE DERECHOS DE AUTOR

Los autores, reconocen la completa transferencia de los derechos de autor en todos los idiomas a la **RLMM**, de los artículos incluyendo texto, figuras,

tablas y cualquier otra información enviada a los editores y aceptada para publicación. Esta transferencia incluye el derecho de la **RLMM** de adaptar el Artículo para fines de reproducción en medios digitales o impresos sin alterar su contenido escrito, así como la información mostrada en tablas o figuras que hayan sido aceptadas para su publicación.

Los autores acuerdan la transferencia de derechos de autor a la **RLMM** en representación propia y del resto de los autores o en representación de una institución o sociedad mercantil.

Los autores conservan los derechos de distribuir copias del trabajo publicado para fines docentes o dentro de su institución de afiliación.