

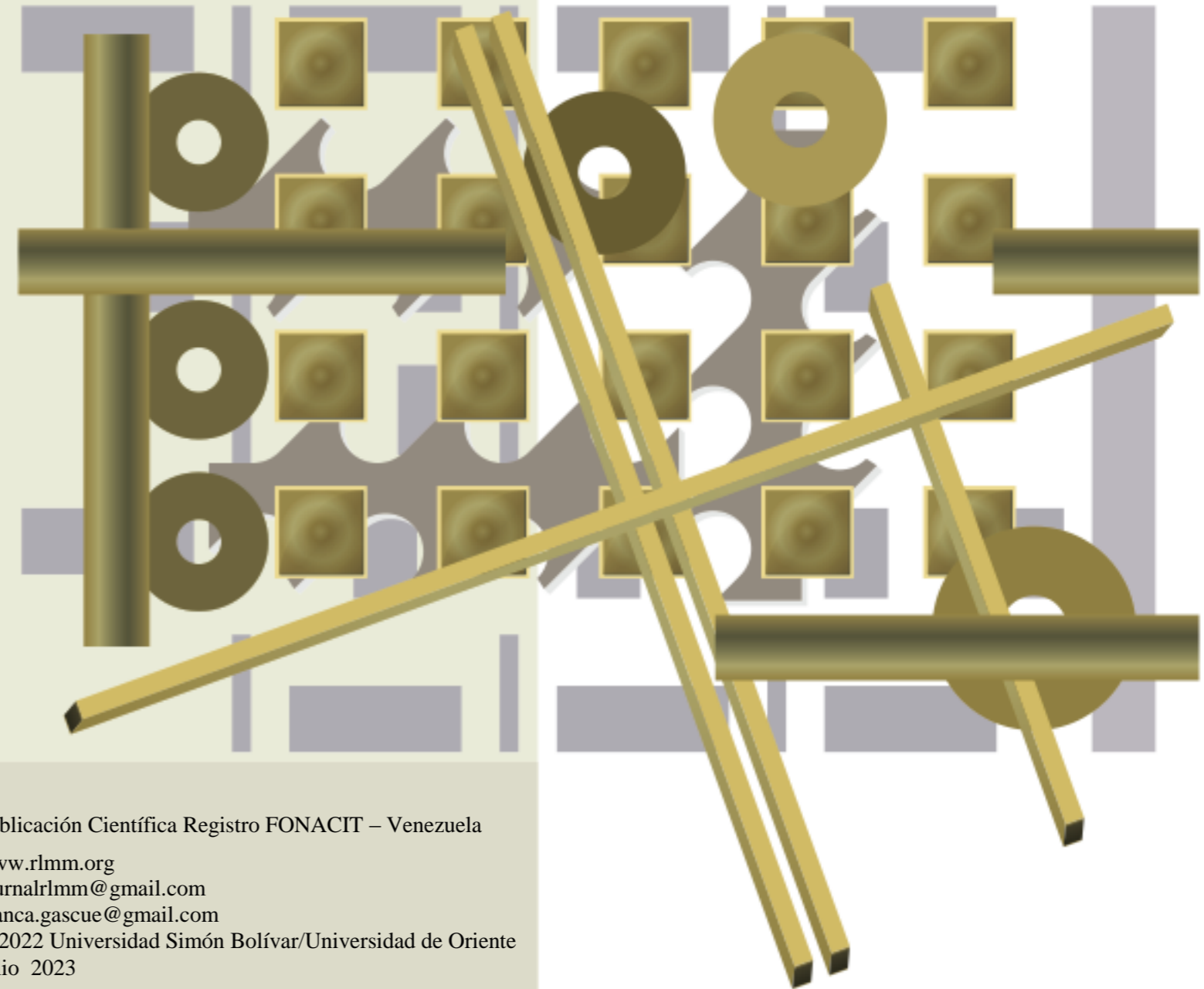


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 42 No. 2 (p. 93-175)



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
© 2022 Universidad Simón Bolívar/Universidad de Oriente
Julio 2023

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editores Jefe | Chief Editors

Dra. Blanca Rojas de Gascue
IIBCAUDO
Universidad de Oriente
Cumaná, Estado Sucre, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

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

Cerámicas *Dr. Mario Alberto Macías*
(Ceramics) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.

Dr. Afonso R. G. de Azevedo
Universidade Federal Fluminense, Niteroi, Brazil.

Metales *Dr. José Gregorio La Barbera*
(Metals) Université Polytechnique Hauts-de-France, UPHF, LAMIH UMR CNRS 8201, F-59313, Valenciennes, France

Nuevos Materiales y Procesos *Dr. Pedro Delvasto*
(New Materials and Processes) Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

Polímeros y Biomateriales *Dra. Rose Mary Michell*
(Polymers and Biomaterials) Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 06099 Halle, Alemania.

Editores de Diagramación | Layout and Proofreading Editors

Dr. Ricardo Pérez
Universidad del País Vasco (UPV/EHU), España
TSU. Rafael Gascue, Venezuela
Lcdo. Valentín Brito, Veenzuela

Consejo Directivo / Directive Council

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

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Consejo Editorial | Editorial Board

Ballester P., Antonio (España)
Bencomo, Alfonso (Venezuela)
Carda C., Juan B. (España)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
Davim, J. Paulo (Portugal)
Delgado, Miguel (Venezuela)
Escobar G., Jairo A. (Colombia)
Gandini, Alessandro (Portugal)
Genesca L., Juan (México)
González, Felisa (España)

Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira O., Joaquín (Venezuela)
López C., Francisco (Venezuela)
Manrique, Milton (Venezuela)
Manzano R., Alejandro (México)
Medina P., Jorge A. (Colombia)
Moreno P., Juan C. (Colombia)
Perilla P., Jairo E. (Colombia)
Puchi C., Eli Saúl (Venezuela)
Quintero, Omar (Venezuela)

Ramírez, Arnaldo (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Suarez, Maribel (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN FONACIT - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR (USB) - Caracas, Venezuela
UNIVERSIDAD DE ORIENTE (UDO) - Sucre, Venezuela

La *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* es una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

Depósito Legal No. PP198102DF784
ISSN 0255-6952 (Versión impresa) | ISSN 2244-7113 (Versión online)

Diseño de portada: Luis Müller

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

Scopus, EBSCO, CSA Engineering Research Database (CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts, Earthquake Engineering Abstracts, Mechanical & Transportation Engineering Abstracts); CSA High Technology Research Database with Aerospace (Aerospace & High Technology Database, Computer and Information Systems Abstracts, Electronics and Communications Abstracts, Solid State and Superconductivity Abstracts); CSA Materials Research Database with METADEX (Aluminium Industries Abstracts, Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts, Copper Data Center Database, Corrosion Abstracts, Engineered Materials Abstracts -Advanced Polymer Abstracts, Composite Industry Abstracts, Engineered Materials Abstracts, Ceramics-, Materials Business File, Metals Abstracts/METADEX); Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal; PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias; REDIB: Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico; REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología; y SCieLo Venezuela: Scientific Electronic Library Online.

Queda prohibida la reproducción total o parcial de todo material publicado en esta revista, aún citando su procedencia, sin autorización expresa de la RLMM.

CONTENIDO: Volumen 42, No. 2 (2022)

CONTENTS: Volume 42 Nr. 2 (2022)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(2)**: 93-94

ARTÍCULOS REGULARES

APLICACIÓN DEL SSA PARA EL ESTUDIO DE INTERACCIONES EN NANOCOMPUESTO DE PEZr-g-MAH y PEZr-g-MAH/4-Ampy CON NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLES.

(*APPLYING SSA TO STUDYING THE INTERACTIONS BETWEEN PEZr-g-MAH Y PEZr-g-MAH/4-Ampy NANOCOMPOSITES AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES*)

Rita Tenia, Blanca Rojas de Gascue

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(2)**: 95-113

CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR METALES PESADOS: REFORMULACIÓN DE UNA PINTURA ESMALTE TIPO ALQUÍDICO CONTAMINADA CON ALTAS CONCENTRACIONES DE PLOMO (Pb).

(*ENVIRONMENTAL CONTAMINATION BY HEAVY METALS: REFORMULATION OF AN ALQUID TYPE ENAMEL PAINT WITH HIGH LEAD CONCENTRATIONS (Pb)*)

Belén María Paricaguan Morales, José Luis Muñoz Cuevas, Felix Gaince Parada, Laura Sáenz Palencia

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(2)**: 114-129

MODELO FUERZA - DEFLEXIÓN DE VIGAS I FABRICADAS CON RESINA POLIÉSTER Y CASCARILLA DE ARROZ Y SOMETIDAS A CARGAS VERTICALES PUNTUALES.

(*FORCE - DEFLECTION MODEL FOR I BEAMS MADE OF POLYESTER RESIN AND RICE HUSK AND UNDER VERTICAL JOINT LOADS*)

José Christian Chanchí Golondrino, Cristhian Fernando González Lozano

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(2)**: 130-152

PROPIEDADES POR TRACCIÓN Y DEGRADACIÓN TÉRMICA DE NANOCOMPUESTOS EPOXI PREPARADOS POR POLIMERIZACIÓN EN MASA.

(*TENSILE AND THERMAL DEGRADATION PROPERTIES OF EPOXY NANOCOMPOSITES PREPARED BY BULK POLIMERIZATION*)

Fabio Augusto Mesa Rueda, Alexander Luna Cortes, Alneira Cuellar Burgos

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(2)**: 153-165

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(2)**: 166-172

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2022, 42(2)**: 173-175

EDITORIAL

Nos complace presentar el *número 2* del *año 2022* del *volumen 42* 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 Colombia, Ecuador y Venezuela, con colaboradores de otras latitudes como Francia.

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

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.

Desde el segundo semestre del 2022 se ha logrado asignar en cada artículo de la RLMM, su respectivo DOI, haciendo uso como repositorio de respaldo a la plataforma ZENODO, lo que se traduce en cambios favorables para la RLMM online. De igual forma se agradecen los servicios de la empresa Total TICS en el uso del servidor, reconocimiento especial a la labor académica de su Gerente el Ing. Rafael Quintero.

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 18 años, a pesar de la difícil situación de resguardo social producido por la pandemia 2020-2022. 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, España

+ TSU Rafael G. Gascue C., Venezuela

+ Lcdo. Valentín Brito, 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 seguir contando con su apoyo, extendemos nuestros mejores deseos de que la RLMM progrese y perdure por muchos años más.

Atentamente,

Profa. Blanca Rojas de Gascue

Editor Jefe de la RLMM

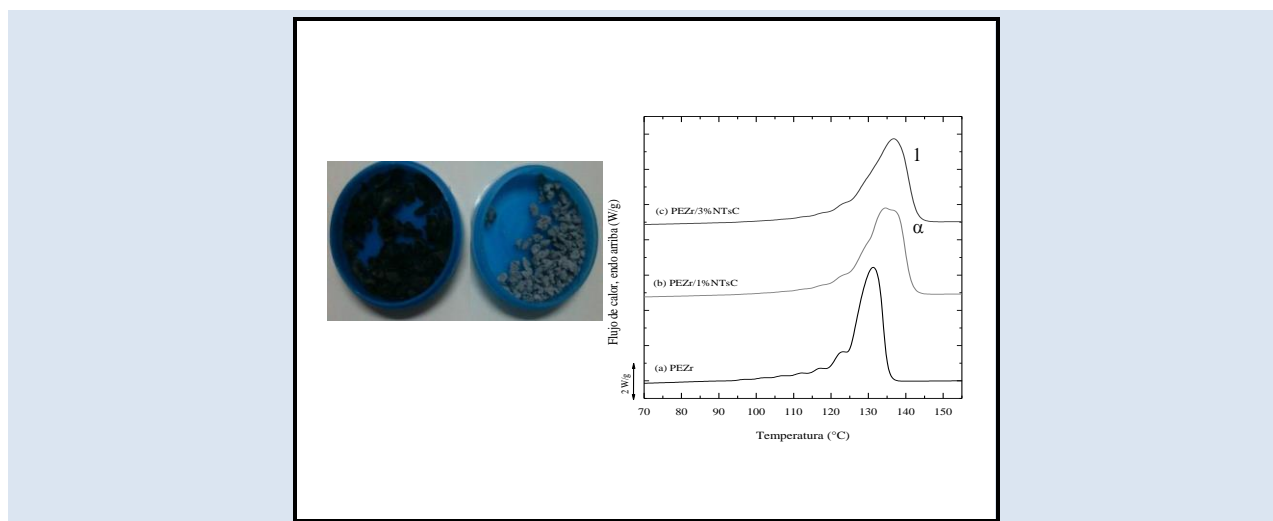
APLICACIÓN DEL SSA PARA EL ESTUDIO DE INTERACCIONES EN NANOCOMPUESTO DE PEZr-g-MAH y PEZr-g-MAH/4-Ampy CON NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLES

Rita Tenía^{1,2*}, Blanca Rojas de Gáscue²

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

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

*e-mail: rtenia@gmail.com



RESUMEN

En el siguiente trabajo se prepararon nanocompuestos de polietileno sintetizado con un catalizador metalocénico de zirconio (PEZr) con 1 y 3 % de nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT). También se prepararon nanocompuestos de polietileno funcionalizado con anhídrido maleico (PEZr-g-MAH) y polietileno funcionalizado y modificado con 4-aminopiridina (PEZr-g-MAH/4ampy) con 1 % de NTsC. Todos los nanocompuestos se caracterizaron mediante: Espectroscopía infrarroja (FTIR), Calorimetría diferencial de barrido (DSC); experimentos de autonucleación (AN) y fraccionamiento térmico por autonucleación y recocidos sucesivos (SSA). El espectro FTIR del nanocompuesto PEZr-g-MAH/1%NTsC mostró desplazamiento de algunas bandas de absorción a números de onda más altos y que podría deberse a la interacción entre los MWCNT y el grupo carbonilo de la función anhídrida y ácida del PE funcionalizado; mientras que, en el nanocompuesto PEZr-g-MAH/4Ampy/1 %NTsC se visualizó el aumento de intensidad de las bandas en 1097 y 1019 cm^{-1} . Los ensayos de DSC no isotérmicos demostraron la propiedad que tienen los nanotubos de actuar como agentes nucleantes sobre la matriz de todos los polímeros estudiados. El estudio por SSA, junto con la evaluación de los picos de fusión usando el software Peakfit 4.12, indica una redistribución de los espesores lamelares de la fracción de mayor temperatura de fusión, especulándose que es posible que existan interacciones del tipo π - π entre los pares de electrones libres del anillo piridino de la 4-Ampy y la nube electrónica de los MWCNT.

Palabras Claves: Polietileno, autonucleación, recocido, nanotubos, FTIR, SSA.

APPLYING SSA TO STUDYING THE INTERACTIONS BETWEEN PEZr-g-MAH Y PEZr-g-MAH/4-Ampy NANOCOMPOSITES AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

In the following work, synthesized polyethylene nanocomposites combined with a metallocene zirconium catalyst (PEZr) with 1 and 3 % multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were prepared. Maleic anhydride functionalized polyethylene nanocomposites (PEZr-g-MAH) and 4-aminopyridine functionalized polyethylene (PEZr-g-MAH / 4ampy) with 1 % NTsC were also prepared. All nanocomposites were characterized by: Infrared spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC); Self-nucleation (SN) and Thermal Fractionation by Successive Self-nucleation and annealing (SSA) experiments. The FTIR spectrum of the PEZr-g-MAH/1 %NTsC nanocomposite showed displacement of some absorption bands that increased a higher wave of numbers and that could occurred due to the interaction between the MWCNT and the carbonyl group of the anhydride and acid function of functionalized PE; while, in the PEZr-g-MAH / 4Ampy /1% NTsC nanocomposite, the intensive increment of the bands at 1097 and 1019 cm^{-1} was visualized. Non-isothermal DSC scans demonstrated the property of nanotubes to act as nucleating agents on the matrix of all the polymers studied. The study by SSA, together with the evaluation of the melting peaks using the software Peakfit 4.12, indicates that a redistribution of the lamellar thicknesses of the fraction with the highest melting temperature, speculating that it is possible the interactions of the π - π type between the pairs of free electrons of the pyridine ring of 4-Ampy and the electron cloud of MWCNTs.

Keywords: Polyethylene, self-nucleation, annealing, nanotubes, FTIR, SSA.

1. INTRODUCCIÓN

El campo de la investigación de nanocompuestos poliméricos se ha estudiado ampliamente en esta última década. Hasta ahora, los nanocompuestos que contienen nanotubos de carbonos (NTsC) han provocado un mayor interés en comparación con otros nanocompuestos, ya que crean materiales ligeros de alto rendimiento con combinación de propiedades adaptadas para aplicaciones comerciales específicas [1-4].

Las propiedades únicas de los NTsC, como su buena conductividad térmica y eléctrica, excelentes propiedades mecánicas y una densidad baja, los han convertido en una opción ideal para la fase secundaria en los composites de la matriz de polímeros [5-7]. Sin embargo, una energía superficial y relación de aspecto alta, fuertes interacciones de Van der Waals y la interacción π - π entre los NTC dan como resultado su aglomeración, provocando una distribución no homogénea de los NTC a lo largo de la matriz del polímero [8,9].

La dispersión de nanotubos se ve afectada tanto por la técnica de mezcla como por las interacciones químicas entre los NTsC y la matriz de polímero. En cuanto a la técnica de mezcla, generalmente se obtiene una dispersión homogénea cuando se usa el mezclado en fundido, coprecipitación o polimerización in situ sin modificación de los NTsC [8,10]. Por su parte, se ha demostrado que uno de los métodos más efectivos para una buena distribución de los NTsC en polímeros es la modificación de la superficie de los mismos [11-14].

Recientemente, la técnica "injerto a" utiliza la funcionalidad de los polímeros para ayudar a la dispersión de los NTsC [2,3,8,9,15]. Se conoce como funcionalización no covalente de los NTsC y se basa en el uso de polímeros que llevan moléculas aromáticas capaces de interactuar con el aglomerado π - π de la superficie de NTsC. La ventaja principal es que se mantiene la estructura del nanotubo y no se modifican las propiedades electrónicas de los mismos [10].

La funcionalización previa del polímero puede mejorar aún más la compatibilidad de la matriz con los nanotubos de carbono, estableciendo interacciones interfaciales entre los grupos funcionales del compatibilizador y la superficie de los nanotubos [2]. Se ha reportado la inserción de restos aromáticos de piridina en la cadena principal

de poliolefinas previamente funcionalizadas con anhídrido maleico, que sean capaces de interactuar por los orbitales π - π con la superficie de los nanotubos [1,2,10]. Los resultados indicaron que no se obtiene una buena dispersión de los NTC en las matrices de polímeros apolares tales como el polipropileno sin la presencia de un agente compatibilizador. No obstante, cuando se utiliza un compatibilizante que tenga en su estructura anhídrido maleico y aminas aromáticas, se desarrollan interacciones de π - π con la superficie de los NTsC [6], y, en consecuencia, mejoran las propiedades mecánicas en comparación con los equivalentes no compatibilizados, lo que puede proporcionar una buena combinación de propiedades eléctricas y mecánicas, adecuadas para aplicaciones de ingeniería específicas.

En este sentido, con la finalidad de comprobar si ocurren interacciones del tipo π - π entre los grupos funcionales de un polietileno (previamente funcionalizado y modificado) y la nube electrónica de los NTsC, el siguiente trabajo tiene como finalidad el estudio de nanocompuestos de nanotubos de carbonos de paredes múltiples y un polietileno de alta densidad funcionalizado con anhídrido maleico y posteriormente modificado con 4-aminopiridina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT, por sus siglas en inglés) marca Aldrich, con un diámetro externo de 10-15 nm; diámetro interno de 2-6 nm; longitud de 0,1-10 μ m, con una pureza mayor al 90 % y obtenidos por deposición química en fase de vapor (CVP). PEZr, Polietileno de alta densidad sintetizado con un catalizador metalocénico de zirconio, Cp_2ZrCl_2 [17]. PEZr-g-MAH, polietileno sintetizado con un catalizador metalocénico y posteriormente funcionalizado con anhídrido maleico [18,19]. PEZr-g-MAH/4ampy; polietileno funcionalizado con anhídrido maleico y modificado con 4-aminopiridina [10,17,20].

2.2 Preparación de los nanocompuestos

Para la preparación de los nanocompuestos, se disolvieron 0,5 g de polímero en 20 ml de *o*-diclorobenceno (*o*-DCB) a una temperatura de 150 °C. Luego, se pesó la cantidad a utilizar de nanotubos de carbono (1 o 3 % en masa con

respecto a la cantidad de polímero) y se sometieron a un tratamiento por ultrasonidos (sonicación) durante 30 min en 10 ml de *o*-DCB. Inmediatamente, se mezclaron y homogeneizaron ambas soluciones mediante agitación magnética. El producto se precipitó en 50 ml de acetona fría, se filtró y secó al vacío a 60 °C.

2.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizaron películas delgadas a partir de 50 mg de los polímeros, calentando el material en una plancha a 170 °C, presionando durante 3 minutos, a fin de fundir completamente el material. Finalmente, se enfrió bruscamente en agua fría para aumentar su transparencia. Las películas obtenidas fueron analizadas en un espectrofotómetro FT-IR, marca Perkin-Elmer, modelo Frontier, acumulando 24 barridos con una resolución de 2 cm⁻¹ con un accesorio de muestra universal ATR.

2.4 Análisis térmico por Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer, DSC-7, bajo atmosfera de nitrógeno ultra alta pureza. Se empleó como estándar de calibración Indio (patrón estándar suministrado por el fabricante) con temperatura de fusión y entalpia de fusión conocidas: 156,6 °C y 28 J·g⁻¹. El comportamiento térmico de las muestras fue evaluado haciendo uso de 8±1 mg de masa en cada cápsula de aluminio. Se realizaron experimentos no isotérmicos para evaluar los procesos de cristalización y fusión. Para ello se empleó el siguiente procedimiento:

- Calentamiento de la muestra desde 25 °C hasta 170 °C permaneciendo a esta temperatura por 3 minutos, con la finalidad de borrar la historia térmica de la misma. Todo se realizó a una rapidez de 20 °C·min⁻¹.
- Enfriamiento controlado hasta 25 °C, midiendo la temperatura de cristalización (T_c).
- Calentamiento controlado hasta 170 °C, registrándose así la temperatura (T_m) y la entalpia de fusión (ΔH_m). Este último parámetro se empleó para determinar el grado de cristalinidad (1-λ) mediante la siguiente ecuación:

$$(1 - \lambda) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,PE}} \times 100 \quad (1)$$

donde ΔH_{m,PE}: 289 J·g⁻¹, es el valor de la entalpia de fusión reportada para un polietileno 100% cristalino [21].

2.5 Experimentos de Autonucleación (AN)

Se realizaron experimentos de autonucleación de acuerdo al método propuesto por Fillon *et al.* [22] y más recientemente por Müller y colaboradores [23-25], con la finalidad de determinar la temperatura de autonucleación ideal (T_{s,ideal}). Los experimentos de autonucleación constan de los siguientes pasos:

- Calentamiento de la muestra por tres minutos a 170 °C con la finalidad de borrar la historia térmica.
- Enfriamiento desde 170 °C hasta 25 °C a 20 °C·min⁻¹.
- Calentamiento controlado a 20 °C·min⁻¹ desde 25 °C hasta la temperatura de autonucleación seleccionada (T_s),
- Isoterma por un espacio de 5 minutos a la temperatura de autonucleación seleccionada (T_s).
- Enfriamiento controlado desde la T_s elegida hasta 25 °C, esto permitió obtener la T_c originado a esa temperatura.
- Finalmente, calentamiento desde 25 °C hasta 170 °C con el fin de reflejar el efecto del tratamiento de autonucleación.

Se repitió el procedimiento reduciendo la T_s, con diferencia de temperatura entre 0,5 °C y 1 °C, abarcando así un rango amplio de temperaturas T_s (desde 140 hasta 130,5 °C). El análisis detallado de los pasos “e” y “f” permite identificar las transiciones entre los tres dominios de autonucleación:

- En el Dominio I o dominio de fusión, se produce la fusión completa y se borra la historia cristalina del material.
- En el *Dominio II* o *dominio de autonucleación*, la T_s es capaz de autonuclear el material sin provocar recocado, la T_c (temperatura máxima de cristalización) se desplaza a temperaturas más altas, mientras que la fusión posterior no revela ningún recocado.
- Para el Dominio III o dominio de autonucleación y recocado, si la temperatura de

autonucleación es demasiado bajo, se produce la fusión parcial y los cristales no fundidos experimentan recocido durante los 5 min a T_s .

2.6 Técnica de fraccionamiento térmico Autonucleación y Recocido Sucesivo (SSA)

La técnica de *autonucleación y recocidos sucesivos* (SSA, de las siglas en inglés *Self-nucleation and annealing*) se basa en la acumulación de pasos de autonucleación y recocidos que pueden ocurrir durante las diferentes etapas de calentamiento y enfriamiento en un calorímetro diferencial de barrido, con el fin de realizar un fraccionamiento térmico del material y así magnificar efectos que normalmente no se detectarían [19,20,25]. Esta técnica consiste en una serie de tratamientos térmicos que se aplicaron en el DSC-7 para dar lugar a un fraccionamiento. A continuación, se explican los pasos empleados en el SSA utilizando una rapidez de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$:

- Borrado de la historia térmica previa:* calentamiento desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta alcanzar los $170\text{ }^\circ\text{C}$, manteniéndose a esa temperatura durante 3 minutos.
- Creación de un estado inicial estándar:* enfriamiento desde los $170\text{ }^\circ\text{C}$ hasta los $25\text{ }^\circ\text{C}$, permitiendo la formación de los cristales.
- Autonucleación y recocido:* calentamiento desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta la temperatura de autonucleación (auto-siembra) seleccionada en la sección anterior (que se le dio el término $T_{s,\text{ideal}}$). Luego, se mantiene a esta $T_{s,\text{ideal}}$ durante 5 min., con la finalidad de garantizar la fusión parcial y el recocido de los cristales no fundidos. Para el estudio de SSA se utilizó la $T_{s,\text{ideal}}$ del PE puro de $124,5\text{ }^\circ\text{C}$.
- Enfriamiento desde T_s :* enfriamiento desde $T_{s,\text{ideal}}$ hasta $25\text{ }^\circ\text{C}$, para que la fracción de polímero fundida en $T_{s,\text{ideal}}$ cristalizara durante el enfriamiento hasta $25\text{ }^\circ\text{C}$.
- Fraccionamiento:* En esta parte, el polímero se calienta nuevamente a la misma rapidez, pero hasta una temperatura de autonucleación con una diferencia respecto a la anterior de $-5\text{ }^\circ\text{C}$, y se mantuvo a esta nueva $T_{s,1}$ durante 5 minutos, que es el tiempo de fraccionamiento recomendado para muestras de PE. Este tratamiento permitió el recocido de los cristales no

fundidos a esta $T_{s,1}$; mientras que el resto de los segmentos de la cadena cristalizables ya fundidos solo serían cristalizados durante la etapa de enfriamiento desde T_s . Se repitieron los pasos 4 y 5 empleando las mismas condiciones de $\Delta T = 5\text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de fraccionamiento y rapidez, hasta completar así las etapas de autonucleación y recocidos.

- Fundido final:* En esta última etapa, la muestra es sometida a un calentamiento desde $25\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $170\text{ }^\circ\text{C}$. El resultado final se apreció con la formación de varios picos de fusión correspondientes a las diferentes fracciones cristalizables, recocidas en cada una de las T_s empleadas.

2.7 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El desempeño termodegradativo fue evaluado en un equipo de análisis termogravimétrico (TGA) marca Mettler Toledo modelo 851 empleando muestras de masa aproximada de 10 mg y bajo atmósfera de nitrógeno. Previo a los ensayos, el equipo fue calibrado apropiadamente mediante estándares de indio y aluminio. Los ensayos se realizaron bajo condiciones no-isotérmicas, empleando un perfil de calentamiento de 25 a $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A partir de la primera derivada de las curvas de pérdida de masa vs. temperatura, se obtuvieron los datos de temperatura de descomposición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis por espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) de los Nanocompuestos de PEZr

En el análisis de los espectros FTIR-ATR del PEZr y de los nanocompuestos de PEZr con 1 % de NTsC (PEZr/1%NTsC) y con 3% de NTsC (PEZr/3%NTsC) (Figura 1) se evidenciaron las cuatro bandas características correspondientes a cada uno de los modos vibracionales del polietileno: a 2912 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} y 722 cm^{-1} . Además, una señal en aproximadamente 1720 cm^{-1} (ausente en el espectro del PEZr) que se atribuye a la vibración de estiramiento del grupo C=O y relacionada con la banda en 1240 cm^{-1} , lo que demuestra la formación de grupos de ácido carboxílico, proveniente de los nanotubos [26,27]. La señal en 1440 cm^{-1} está relacionada con el modo de flexión del grupo O-H [28], y una señal en 1382 cm^{-1} puede estar relacionada con el

estiramiento en el plano del enlace =C–H o con el modo de estiramiento del –OH proveniente del H₂O [29]. Por último, las señales entre 1100 y 1000 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces =C–H y algunos autores lo han atribuido al modo de estiramiento C–O, indicando la presencia de algunos grupos funcionales en el material producidos durante la purificación de los NTsC [26,27,30].

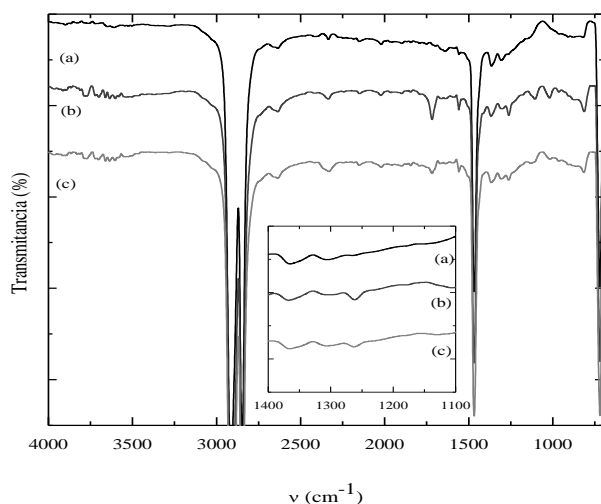


Figura 1. Arriba: Espectros de FTIR-ATR de: (a) PEZr, (b) PEZr/1%NTsC y (c) PEZr/3%NTsC. Abajo: Fotografía de los nanocompuestos obtenidos posterior a la síntesis.

3.2 Análisis térmico de los PEZr/NTsC

3.2.1. Ensayo no isotérmico

En la Tabla 1 se encuentran todas las temperaturas características y valores de entalpía de fusión para los polímeros estudiados. Para el nanocompuesto con 1 % NTsC la temperatura de cristalización aumentó con la incorporación de NTsC, indicando la acción de nucleación de los NTsC. Para ambos nanocompuestos, 1 % y 3 % de NTsC, los cristales

producidos son termodinámicamente más estables en los nanocompuestos en comparación con los del PE puro, ya que existe un aumento significativo (de 5 y 6 °C) en los puntos de fusión. La acción de nucleación parece saturarse a niveles más altos de carga de NTsC, ya que para 3 % la T_c permaneció invariable, se ha reportado que por encima de una concentración específica ocurre saturación por parte del nanotubo [6,31].

Tabla 1. Temperaturas de cristalización, temperaturas de fusión y entalpías de fusión para los polietilenos originales y los nanocompuestos correspondientes.

Muestra	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	(1-λ)
PEZr	128,7	180	106,3	63
PEZr/1%NTsC	133,0	188	108,6	65
PEZr/3%NTsC	134,7	185	106,9	64

Se apreciaron cambios en las propiedades térmicas más representativas como una función del contenido de NTsC. Se ha reportado una tendencia similar sobre la base de una simple acción del agente nucleante; no obstante, un polietileno de alta densidad es un polímero con una altísima densidad de núcleos; por lo tanto, normalmente, incluso cuando es nucleado por un agente externo, su punto de fusión no debería verse afectado en gran medida [2,6,32,33], además, la metaestabilidad de los cristales poliméricos se manifiesta generalmente en condiciones cinéticas [28]. Se ha reportado que ésta tendencia indica una competitividad entre el efecto supernucleante causado por los NTsC y el efecto de confinamiento que ellos también producen sobre la matriz de un PEAD [34]. Los nanotubos de carbono actúan como agentes nucleantes para muchos polímeros diferentes [5,28,35,36], aunque su acción de nucleación depende de la interacción entre el polímero y la superficie del NTsC.

3.2.2. Autonucleación (AN) y eficiencia de nucleación (EN)

En vista del notable efecto nucleante que tienen los NTsC sobre el PEZr, se decidió estudiar el comportamiento autonucleante de los nanocompuestos en orden de compararlos con el PEZr puro, por lo cual se empleó la técnica de autonucleación propuesto por Fillon y colaboradores [22], y aplicada por Müller *et al.* [23], frecuentemente a polímeros semicristalinos y

nanocompuestos [32,34]. La Figura 2 ilustra el proceso de autonucleación para el nanocompuesto PEZr/1%NTsC en un rango de temperatura T_s desde 170 °C a 128 °C para el nanocompuesto PEZr/1%NTsC. No se observa un incremento apreciable en la temperatura de cristalización cuando la T_s desciende, resultado que indica una pérdida del *dominio II* o dominio de autonucleación. Para una T_s de 128,5 °C en el barrido de calentamiento de la Figura 2b se observa una pequeña señal a temperatura de fusión alta, sin

observarse el desplazamiento de la T_c , lo cual resulta del recocido de los cristales no fundidos a esa T_s . Este comportamiento es característico del *dominio III*, el cual es un dominio donde se observa recocido después de la autonucleación. En el caso del PEZr/1%NTsC no se exhibió el *dominio II*, por lo que hay una transición directa del *dominio I* al *dominio III* (ver Figura 3). Se ha reportado que la ausencia del *dominio II* es característica de algunos nanocompuestos y de polietilenos de alta densidad [28].

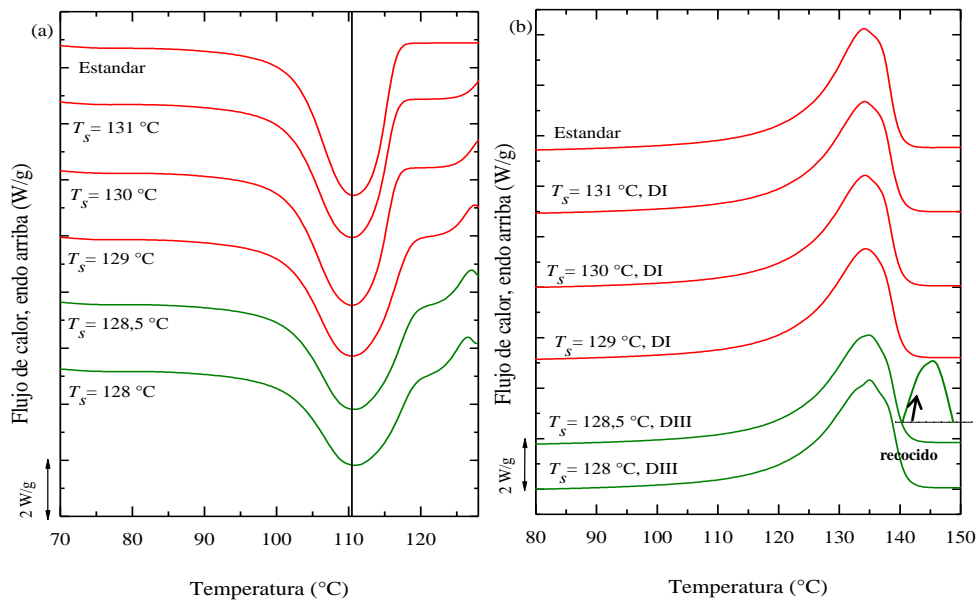


Figura 2. Comportamiento de autonucleación del PEZr/1%NTsC para las temperaturas de autonucleación seleccionada (T_s). (a) Barridos de enfriamientos en el DSC para las T_s y (b) Barridos de calentamientos subsiguientes.

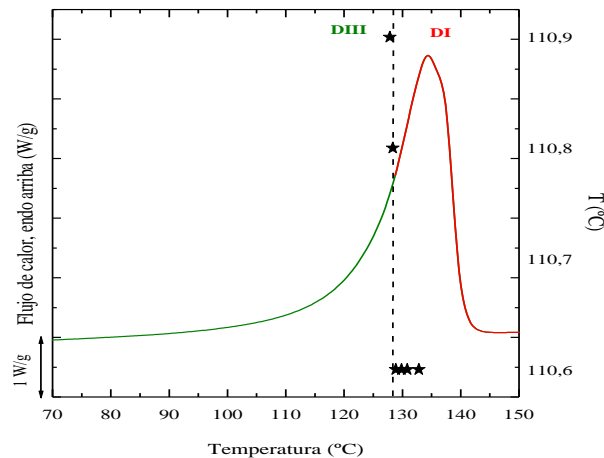


Figura 3. Barridos de calentamiento de DSC para el PEZr/1%NTsC. La superpuesta en la curva de DSC es una representación de la autonucleación y de los Dominios (líneas verticales punteadas). En el eje Y, la temperatura de cristalización (T_c) se representa como una función de la temperatura de autonucleación (T_s).

Por su parte, en el análisis del nanocompuesto de PEZr/3%NTsC si se observaron los tres dominios definidos por Fillon *et al.* [22]. La Figura 4a muestra la curva de enfriamiento para las T_s indicadas y en la Figura 4b el subsiguiente barrido de calentamiento. Para la T_s igual o superior a 132 °C, la muestra pierde su memoria cristalina con

todos los cristales totalmente fundidos y la temperatura de cristalización máxima es constante. Por lo tanto, el polímero está en su "dominio I" o dominio completamente fundido [22,23]. En el "dominio I" el comportamiento de fusión no se altera como se ve claramente en la Figura 4b.

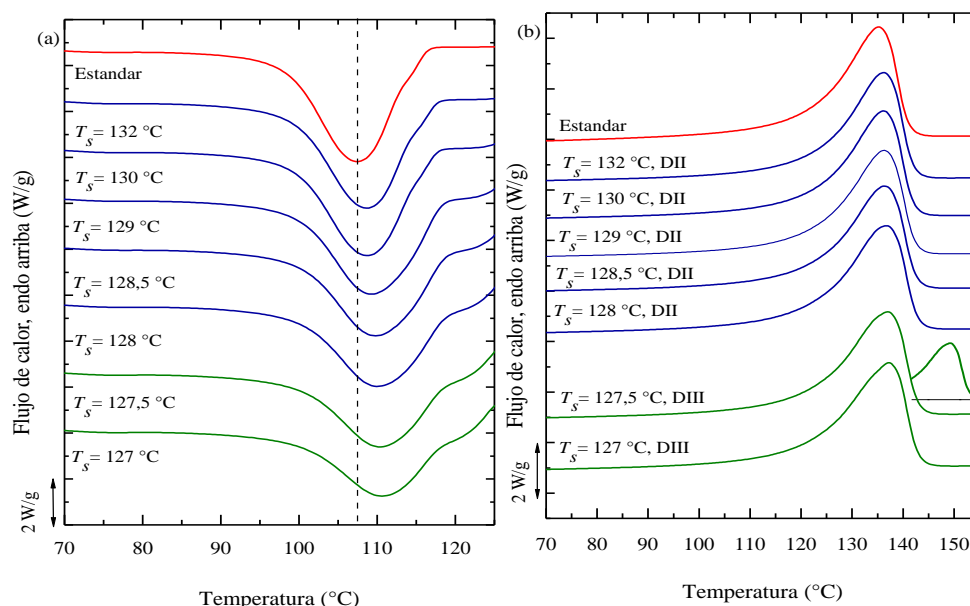


Figura 4. Comportamiento de autonucleación del PEZr/3%NTsC para las temperaturas de autonucleación seleccionada (T_s). (a) Barridos de enfriamientos en el DSC para las T_s y (b) Barridos de calentamientos subsiguientes.

Cuando se emplean T_s inferiores a 132 °C pero superiores o iguales a 128 °C, en la Figura 4a se puede observar un cambio en los valores máximos de T_c a temperaturas más elevadas, mientras que la temperatura pico de T_m permanece inalterada (Figura 4b). Este es el comportamiento esperado en el "dominio II" o dominio de autonucleación donde el PEZr es autonucleado por sus propios núcleos. Un cambio de las T_c a temperaturas más altas es una indicación de un aumento en la densidad de nucleación. La temperatura T_s más baja dentro del "dominio II" causa el desplazamiento máximo en T_c sin provocar el recocido en la posterior de fusión, y esta temperatura es la temperatura de autonucleación ideal, en este caso particular del PEZr/3%NTsC fue 128 °C.

Finalmente, cuando se usan T_s inferiores a 127,5 °C, se produce una fusión parcial del polímero y la fracción de cristal no fundido es recocida. Esto significa que después del calentamiento la muestra presenta fusión bimodal (Figura 4(b) para una T_s de 127,5 °C). El pico de temperatura más alta

corresponde a la fusión de la población de cristales recocidos y, en este caso, la muestra se encuentra en el "dominio III" o dominio de autonucleación (ver Figura 5).

Un método para cuantificar la *eficiencia de un agente de nucleación* (EAN) fue ideado por Fillon *et al.* [22], y empleado por varios investigadores [6,7,30,32,37] comparando las temperaturas de cristalización de las muestras con y sin el agente nucleante en comparación con la temperatura de cristalización de una muestra pura idealmente autonucleada de acuerdo con:

$$NE = \frac{T_{c,NA} - T_{c,PE}}{T_{c,max} - T_{c,PE}} \times 100 \quad (2)$$

donde $T_{c,NA}$ es la temperatura de cristalización máxima del polímero con el agente nucleante, T_c es la temperatura de cristalización máxima de PEZr puro después de que se borró su historia cristalina

(106,3 °C) y $T_{c,max}$ es la temperatura de cristalización pico máxima determinada después de que el PEZr puro se ha autonucleado a la temperatura ideal de autonucleación o $T_{s,ideal}$ (la $T_{c,max}$ determinada fue de 108,8 °C).

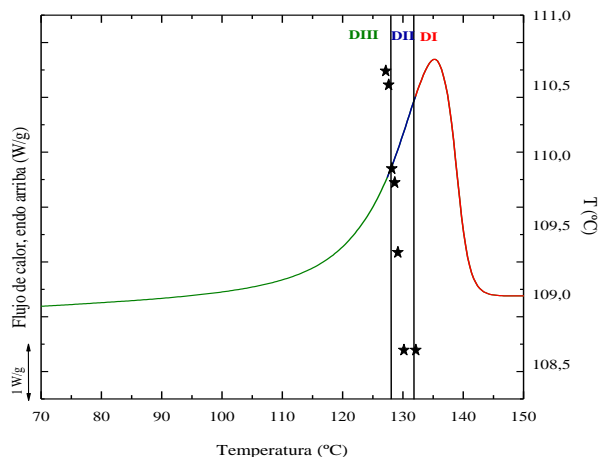


Figura 5. Barridos de calentamiento de DSC para el PEZr/3%NTsC. La superpuesta en la curva de DSC es una representación de la autonucleación y de los Dominios (líneas verticales punteadas). En el eje Y, la temperatura de cristalización (T_c) se representa como una función de la temperatura de autonucleación (T_s).

La escala de eficiencia es más satisfactoria que sólo las comparaciones entre las temperaturas máximas de cristalización y el enfriamiento dinámico de la masa fundida, ya que utiliza como referencia no el polímero puro sino el polímero después de que ha sido autonucleado hasta saturación. Por lo tanto, se puede realizar una comparación con la mejor situación posible, es decir, cuando el polímero tiene el número máximo de núcleos idealmente adecuados (ya que son fragmentos de cristal de constitución química idéntica y red cristalina como el polímero) [38].

La Tabla 2 muestra la eficiencia de nucleación de los NTsC empleados en este trabajo en sus correspondientes matrices de PEZr. Se puede observar que son agentes de nucleación con eficiencias de 92 y 24 % para PEZr/1%NTsC y PEZr/3%NTsC, respectivamente. Estos resultados, clasifican a los NTsC como buenos agentes nucleantes, pero no causan supernucleación, ya que su eficacia es inferior al 100 % [6,27,30].

Tabla 2. Eficiencia de los NTsC como agentes nucleantes para los sistemas estudiados.

Polímeros	Eficiencia (%)
PEZr/1%NTsC	92
PEZr/3%NTsC	24

La diferencia entre estos resultados (1 % y 3% de NTsC), además, indica que se necesitan pequeñas cantidades de NTsC para saturar su valor de EAN. Por lo tanto, los núcleos propios generalmente se consideran los mejores agentes nucleantes, y esto explica por qué la escala de eficiencia de nucleación se basa en una comparación con la temperatura de cristalización producida por los autonúcleos [39]. La disminución de la capacidad nucleante al aumentar el % de NTsC muy posiblemente se deba a problemas de agregación de los NTsC, lo cual limita la superficie en contacto con el polímero.

3.2.3. Estudio de Autonucleación y Recocido Sucesivo (SSA)

Con la finalidad de poder realizar comparaciones más significativas, la $T_{s,ideal}$ utilizada en el estudio de los nanocompuestos fue la de 124,5 °C, temperatura determinada previamente en el experimento de autonucleación del PEZr puro. Esto con la finalidad de poder realizar comparaciones más significativas desde ese punto de vista [23]. Los resultados de aplicar el mismo tratamiento SSA a los dos nanocompuestos con contenidos diferentes de NTsC se muestran en la Figura 6 y se pueden observar marcadas diferencias cuando se realiza una comparación con PEZr puro fraccionado térmicamente.

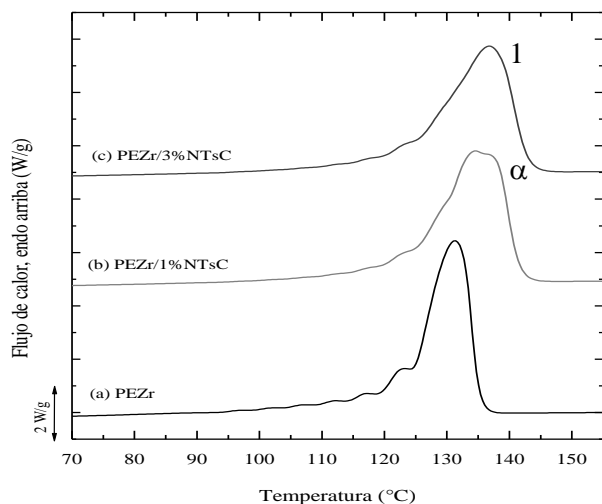


Figura 6. Barrido de calentamiento final del DSC después del fraccionamiento térmico SSA: PEZr, PEZr/1%NTsC y PEZr/3%NTsC.

Una de las diferencias más importantes es la aparición de una nueva fracción de alta temperatura que no está presente en el PEZr, la cual ha sido denominada como α [32]. Esta nueva fracción es consistente con el resultado de un punto de fusión más alto para el nanocompuesto PEZr/1%NTsC (especialmente a bajos contenidos de NTsC) en comparación con el polímero puro, así como las temperaturas de transición del *dominio I* al *dominio III*. En la Figura 6 también puede apreciarse que el área bajo la endoterma correspondiente a la fracción 1 (de más alta temperatura) aumenta en los nanocompuestos en comparación con el área bajo la fracción número 1 en PEZr. Esto se explica porque las fracciones 1 y 2 están más espaciadas en los sistemas que contienen NTsC que en el PEZr. El efecto es más notable en las composiciones con menores cantidades de NTsC, un hecho que también es consistente con los resultados obtenidos en los barridos estándar de DSC, donde siempre las muestras exhiben puntos de fusión más altos [32]. Además, se ha producido un cambio en la distribución de los puntos de fusión en los nanocompuestos en comparación con el PEZr. Se ha reportado que la nueva fracción α , de mayor espesor lamelar se forma después de que la densidad de enredos en las regiones amorfas se reduce por rompimiento de la cadena. Por lo tanto, la difusión molecular mejorada permite la cristalización de algunas longitudes de secuencias metilénicas más largas que no fueron capaces de cristalizar durante los tiempos aplicados por SSA [40].

3.3 Caracterización por Análisis Termogravimétrico (TGA)

La Figura 7 muestra las curvas TGA para los nanocompuestos de PEZr y NTsC, junto con las de NTsC prístino y el PEZr puro para comparación. Los NTsC tienen una pérdida de masa despreciable durante todo el análisis, alrededor de solo un 0,55 % a 700 °C, lo que podría surgir de la descomposición y volatilización de la impureza. Esta pequeña pérdida de masa sugiere que la estabilidad térmica de los nanotubos era significativamente alta y que había pocas composiciones orgánicas en los MWNT prístinos [5]. Mientras que, el PEZr tiene una degradación que se inicia a los 360 °C y se completa aproximadamente en 500 °C.

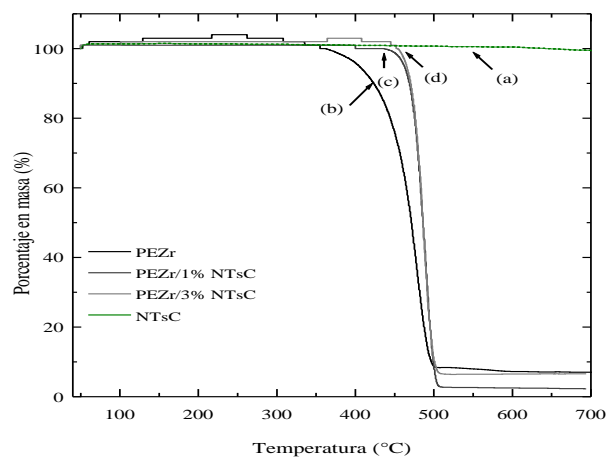


Figura 7. Análisis termogravimétrico (TGA) del: (a) NTsC, (b) PEZr, (c) PEZr/1% NTsC y (d) PEZr/3% NTsC.

Los termogramas TGA de los nanocompuestos de PEZr presentan una termoestabilidad relativamente buena, ya que no se produjo una pérdida de masa notable hasta 438 °C, indicando que la temperatura de degradación o descomposición de inicio fue significativamente más lenta que la del PEZr puro, con un aumento de 80 °C y 93 °C para el PEZr/1% NTsC y PEZr/3% NTsC, respectivamente; es decir, los nanocompuestos comienzan a degradarse a una temperatura más alta (Figura 7 y Tabla 3). Las temperaturas de pérdida de masa del 50 % de PEZr, PEZr/1% NTsC y PEZr/3% NTsC fueron 471, 485 y 485 °C, respectivamente (Tabla 3). La temperatura final de degradación de los nanocompuestos (PEZr/1% NTsC y PEZr/3% NTsC) fue ligeramente más alta que la de PEZr puro (entre 4 y 6 °C por encima).

Tabla 3. Datos de TGA del PEZr y de los nanocompuestos.

Muestra	Temperatura de degradación onset (°C)	Temperatura al 50% de pérdida (°C)	Temperatura final de degradación (°C)
PEZr	360	471	504
PEZr/ 1% NTsC	438	485	510
PEZr/ 3% NTsC	446	485	508

A partir de estos resultados experimentales, se puede ver que la presencia de NTsC en el PEZr indujo una mejor estabilidad térmica y, por lo tanto, la temperatura de inicio de la degradación cambió claramente a temperaturas más altas.

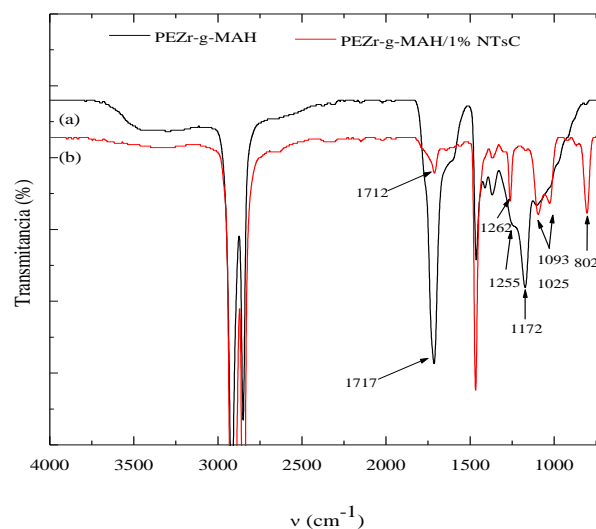
La estabilidad térmica mejorada de los nanocompuestos se atribuye a la alta relación de aspecto del NTsC que evitó la emisión de pequeñas moléculas gaseosas durante la degradación térmica, lo que indica que el NTsC puede actuar como una buena barrera para prevenir la degradación térmica del PEZr [41]. Se ha reportado que un aumento en la temperatura de descomposición se da con adiciones bajas de nanotubos de carbono (1 % y 3 %), probablemente debido al hecho de que las películas con bajo contenido de nanotubos tienen una mejor morfología y dispersión, aunque el aumento en el contenido de nanotubos de carbono da como resultado una aglomeración de la carga [42]. Este efecto de estabilización ya se ha reportado para los nanocompuestos de PE/NTsC, atribuido a las interacciones que se producen entre los NTsC y los macrorradicales de PE generados durante el proceso de degradación [43,44].

3.4 Nanocompuestos de PEZr funcionalizado y modificado

3.4.1. Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR)

La Figura 8 compara los espectros de PEZr-g-MAH y del nanocompuesto PEZr-g-MAH/1%NTsC. Se observa un desplazamiento de las bandas de absorción de 1717 cm^{-1} y 1262 cm^{-1} a números de onda más bajo (a 1712 cm^{-1} y 1255 cm^{-1} , respectivamente), lo que significa longitudes de

onda más altas y que podría deberse a la interacción entre los NTsC y el grupo carbonilo de la función anhídrida y ácida del PE funcionalizado. Éste tipo de interacciones podría ser mediante unión del tipo covalente entre la superficie del nanotubo y la especie insertada, dando lugar a cambios en la hidridación ($sp^2 \rightarrow sp^3$) y por ende un cambio en la longitud de la onda [45]. Además, la señal a 1262 cm^{-1} , atribuida a la vibración de estiramiento C=O, indica que los grupos ésteres del PEZr-g-MAH se encuentran polarizados en presencia del NTsC, dando como resultado que las vibraciones entre 1093 y 1025 cm^{-1} se dividan en dos picos [46].

**Figura 8.** Espectros de FTIR-ATR de: (a) PEZr-g-MAH y (b) PEZr-g-MAH/1%NTsC.

La Polarización es el proceso por el cual en un conjunto se establecen características que determinan la aparición en él de dos o más zonas, los polos, que se consideran opuestos respecto a una cierta propiedad, quedando el conjunto en un estado llamado estado polarizado. Además, en el caso del PEZr-g-MAH existe la posibilidad que la polarización en presencia de los NTsC se encuentre combinado con la deslocalización de electrones por parte del grupo carbonilo (C=O), lo que induce a inferir las posibles interacciones que se proponen en la Figura 9, los orbitales π del C=O pueden estabilizar y ayudar a deslocalizar los electrones libres de los átomos de oxígenos produciendo una nube electrónica de electrones deslocalizados alrededor de los tres (3) átomos de oxígenos.

Por otra parte, el estado de dispersión de MWCNT se debe fundamentalmente por los entornos químicos y físicos, es decir, la afinidad entre MWCNT y la matriz de polímero [41]. Es por eso, que la investigación se complementó con la modificación química del PEZr-g-MAH con 4-

aminopiridina, lo cual debería favorecer la interacción con la nube de electrones π de los nanotubos de carbono. Los espectros FTIR-ATR de PEZr-g-MAH/4Ampy y el nanocompuesto PEZr-g-MAH/4Ampy/1%NTsC se presentan en la Figura 10.

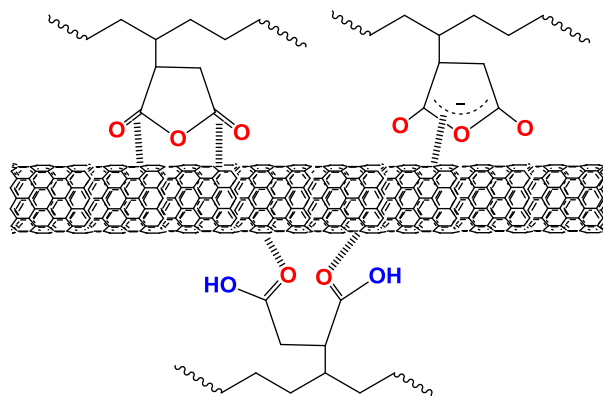


Figura 9. Propuesta de la interacción entre el PEZr-g-MAH y los NTsC.

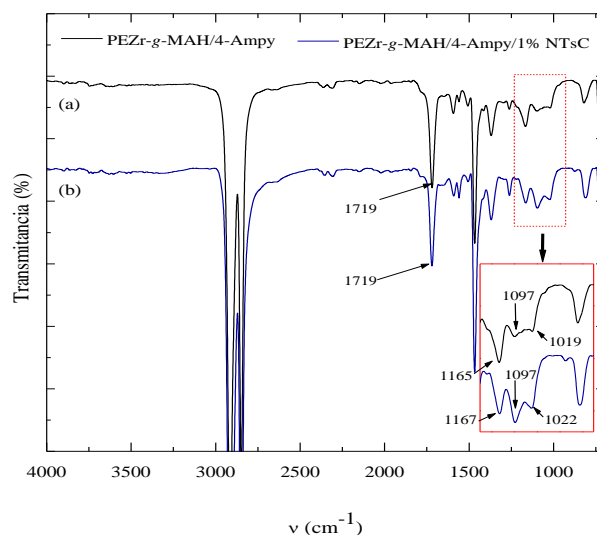


Figura 10. Espectros de FTIR-ATR de: (a) PEZr-g-MAH/4Ampy y (b) PEZr-g-MAH/4Ampy/1%NTsC.

Probablemente, la interacción de cualquier medio con los NTsC sea por medio de interacciones π - π en el caso de los enlaces amida y el anillo de piridina [8,10,14]. Se ha reportado que la modificación superficial de MWCNT con anilina da como resultado una buena interacción de tipo π - π , debido a que los electrones π del anillo aromático en su estructura podrían estar formando el enlace no covalente [47]. Esto explicaría el por qué no se observan cambios significativos en los espectros de

la Figura 10, una interacción entre los NTsC y la nube π del grupo piridínico de la 4-aminopiridina del polímero modificado, transiciones π - π de la conjugación del grupo piridina a lo largo de la cadena [14].

3.4.2. Análisis Térmico

(A) ENSAYO NO ISOTÉRMICO

La influencia de los NTsC sobre las propiedades

térmicas de PEZr-g-MAH y de PEZr-g-MAH/4-Ampy se investigó en términos de la cristalinidad, temperatura de fusión y temperatura de cristalización. Los NTsC actúan como agentes nucleantes sobre la matriz de los polímeros

modificados, efecto nucleante clásico que se encontró anteriormente con el PEZr/1%NTsC [2,48], mejorando el proceso de cristalización durante el enfriamiento (ver Tabla 4).

Tabla 4. Temperaturas de fusión, entalpías de fusión y temperaturas de cristalización para el polietileno funcionalizado con MAH, el polietileno funcionalizado y modificado con 4-Ampy y los nanocompuestos respectivos.

Muestra	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	(1- λ) (%)
PEZr-g-MAH	122,7	129	100,9	45
PEZr-g-MAH/1%NTsC	126,0	143	103,3	50
PEZr-g-MAH/4ampy	122,4	135	101,9	47
PEZr-g-MAH/4-mpy/1%NTsC	125,0	140	103,3	48

Se ha reportado que el cambio en la T_c a temperaturas altas es relativamente pequeño para compuestos con contenidos de NTsC bajos (0,1 y 0,3 % en masa) en comparación con polímeros con contenidos más altos [1,49]. Por su parte, las temperaturas de fusión de los nanocompuestos presentaron pequeños aumentos (3 °C) con respecto a PEZr-g-MAH y PEZr-g-MAH/4-mpy, probablemente debido a la naturaleza metaestable de los cristales poliméricos. Finalmente, los grados de cristalinidad (1- λ) no presentaron variaciones significativas medidas en condiciones dinámicas.

(B) ESTUDIOS DE AUTONUCLEACIÓN Y RECOCIDO SUCESIVO (SSA)

Nuevamente, con la finalidad de poder realizar comparaciones más significativas, la $T_{s,ideal}$ utilizada en el estudio de los nanocompuestos fue la de 124,5 °C, temperatura determinada previamente en un experimento de autonucleación para el PEZr puro. La utilización del fraccionamiento térmico SSA en las muestras de PEZr-g-MAH/1%NTsC y PEZr-g-MAH/4-mpy/1%NTsC se realizó con la finalidad de magnificar pequeñas diferencias en la estructura molecular entre los nanocompuestos derivados del polímero funcionalizado y del modificado posteriormente con NTsC. La Figura 11 muestra los barridos de fusión final SSA de los PEZr-g-MAH y PEZr-g-MAH/1% NTsC, donde se observa un pico principal en la región de alta temperatura y cuatro picos menores en la región de baja temperatura.

Para conveniencia de la discusión, el pico principal ubicado en la región de temperatura más alta se indica como pico 1, y los picos adyacentes se indican a su vez como picos 2-5.

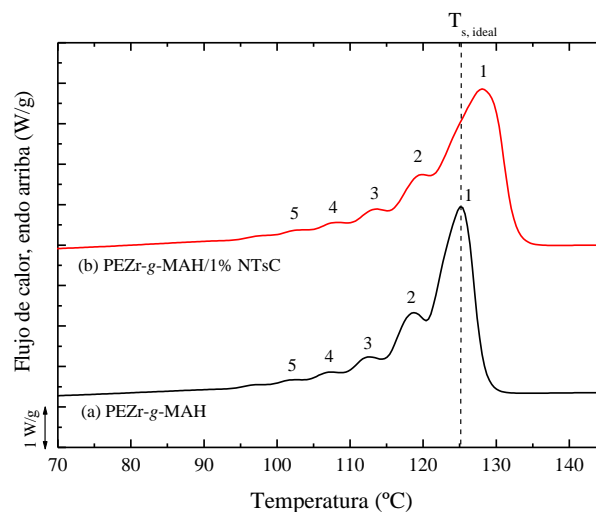


Figura 11. Barrido de calentamiento final del DSC después del fraccionamiento térmico SSA: (a) PEZr-g-MAH y (b) PEZr-g-MAH/1%NTsC.

También se puede apreciar que el área debajo de la endoterma correspondiente a la fracción 1 aumenta en el nanocompuesto preparado en comparación con el área bajo la fracción número 1 en el PEZr-g-MAH (compárese la Figura 11 a y b). Se ha reportado que este efecto es más notable en composiciones con cantidades más bajas de NTsC [32], un hecho que también es consistente con los

resultados obtenidos en los barridos de DSC estándar, donde la muestra PEZr-g-MAH/1% NTsC exhibió una T_m más alta. Este cambio en el fraccionamiento puede ser atribuido a un tipo de morfología y/o conformaciones de cadena inducidas por la cantidad de NTsC [32].

Para evaluar cualitativa y cuantitativamente las variaciones de los picos de fusión que se observan en la Figura 11, los contenidos relativos (los porcentajes de área integral en la curva de fusión

SSA) y la distribución de cada pico se utilizó el software Peakfit 4.12, calculando el valor asociado a cada uno. La Figura 12 muestra los barridos de calentamiento SSA del PEZr-g-MAH y su nanocompuesto, así como las curvas ajustadas para cada muestra después del tratamiento con el software Peakfit 4.12. Los contenidos relativos de los picos en los barridos de SSA se presentan en la Figura 13.

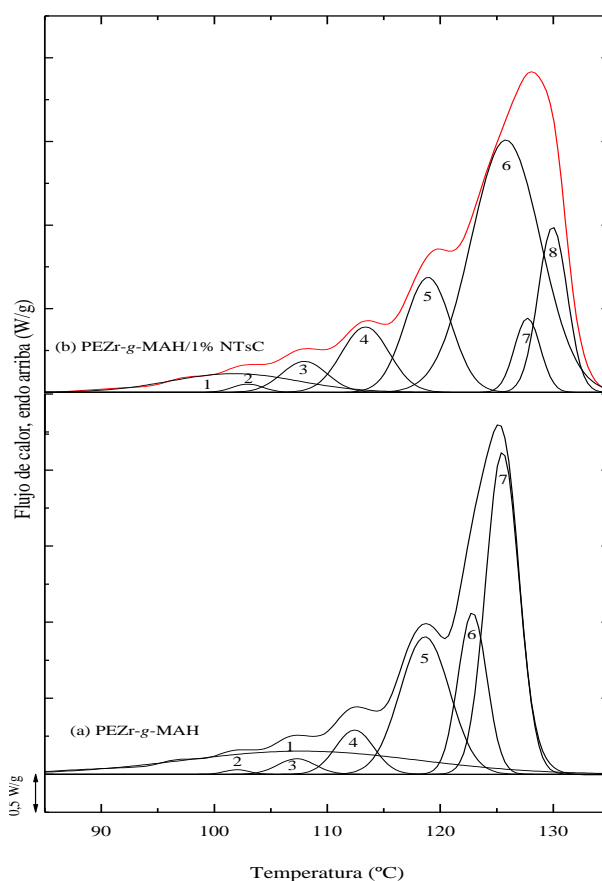


Figura 12. Barridos de calentamiento en el DSC (20°C/min) después de aplicar la técnica de fraccionamiento térmico SSA. Las curvas individuales corresponden a las fracciones obtenidas del proceso de división máxima por picos producidos por el software Peakfit 4.12. (a) PEZr-g-MAH y (b) PEZr-g-MAH/1% NTsC. Los parámetros de ajuste correspondientes (r^2) son 99,98 % y 99,97 %, respectivamente.

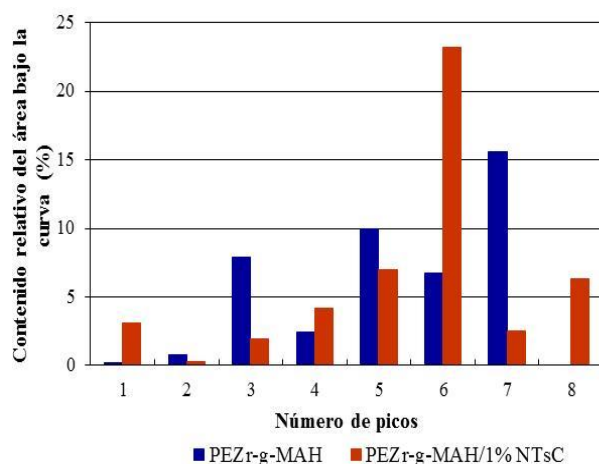


Figura 13. Porcentajes del área bajo la curva de cada uno de los picos producidos obtenidos después de los cálculos del software Peakfit 4.12 para el PEZr-g-MAH y el PEZr-g-MAH/1% NTsC.

Aunque hay que destacar que al deconvolucionar un SSA de un polietileno de alta densidad, como el de este trabajo, se arrastran errores debido a que los picos no están bien definidos. No es lo mismo cuando se hace en los SSA de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), donde se ha reportado como los SSA arrojan fracciones muy bien definidas, de tal forma que al deconvolucionar, si queda cada pico asociado a una sola fracción que corresponde a una T_s específica [20].

No obstante, como se observa en las Figura 12 y Figura 13, el nanocompuesto de PEZr-g-MAH/1% NTsC reveló ocho (8) picos que corresponderían a ocho tipos de espesores lamelares, en comparación al polímero de partida (PEZr-g-MAH) que presentó siete (7), lo que podría indicar la influencia que tiene el NTsC en este polímero, como fue señalado anteriormente. Mediante el proceso de deconvolución se puede demostrar que el aumento en la endoterma de fusión observado en la fracción 1 del barrido de calentamiento del nanocompuesto (Figura 11b) indica una redistribución de los espesores lamelares, encontrándose leves desplazamientos en las T_m de los picos 6 y 7 y la aparición de una nueva población lamelar (pico 8). Por su parte, los picos de menor punto de fusión permanecen casi inalterados.

Por otro lado, la modificación del PEZr-g-MAH con la 4-Ampy se realizó con el objetivo de establecer interacciones no covalentes entre el carácter aromático de la 4-Ampy y la superficie del MWCNT mediante apilamiento de π - π . Las

interacciones entre los nanotubos y el grupo lateral aromático piridina en el nanocompuesto se infieren de los resultados obtenidos usando la técnica SSA. El patrón de fraccionamiento es prácticamente casi igual para el PEZr-g-MAH/4Ampy y para el PEZr-g-MAH/4Ampy/1%NTsC (Figura 14).

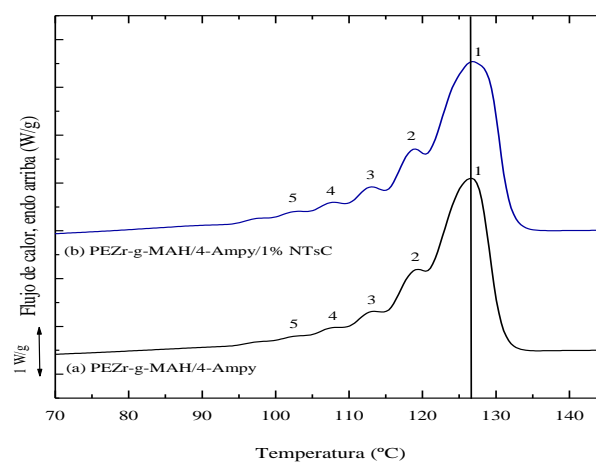


Figura 14. Barrido de calentamiento final del DSC después del fraccionamiento térmico SSA: (a) PEZr-g-MAH/4Ampy y (b) PEZr-g-MAH/4Ampy/1%NTsC.

Tanto los resultados del SSA como los obtenidos del software Peakfit 4.12 indican que el PEZr-g-MAH/4Ampy y su nanocompuesto exhiben un comportamiento casi similar. Existe una pequeña variación en la fracción de mayor temperatura de fusión entre los dos compuestos. Sin embargo, según los cálculos de deconvolución sólo se

apreciaron dos (2) poblaciones lamelares para el PEZr-g-MAH/4Ampy y tres (3) para el PEZr-g-MAH/4-Ampy/1% NTsC, pero dentro del mismo rango de temperatura. Con estos resultados se puede especular la posible existencia de interacciones del tipo π - π entre los pares de electrones libres del

anillo piridino de la 4-Ampy y la nube electrónica de los NTsC. Por lo tanto, se propone el esquema de interacción de la Figura 15, donde es un tipo no covalentes entre la superficie sp^2 del NTsC y los electrones π del anillo de piridina.

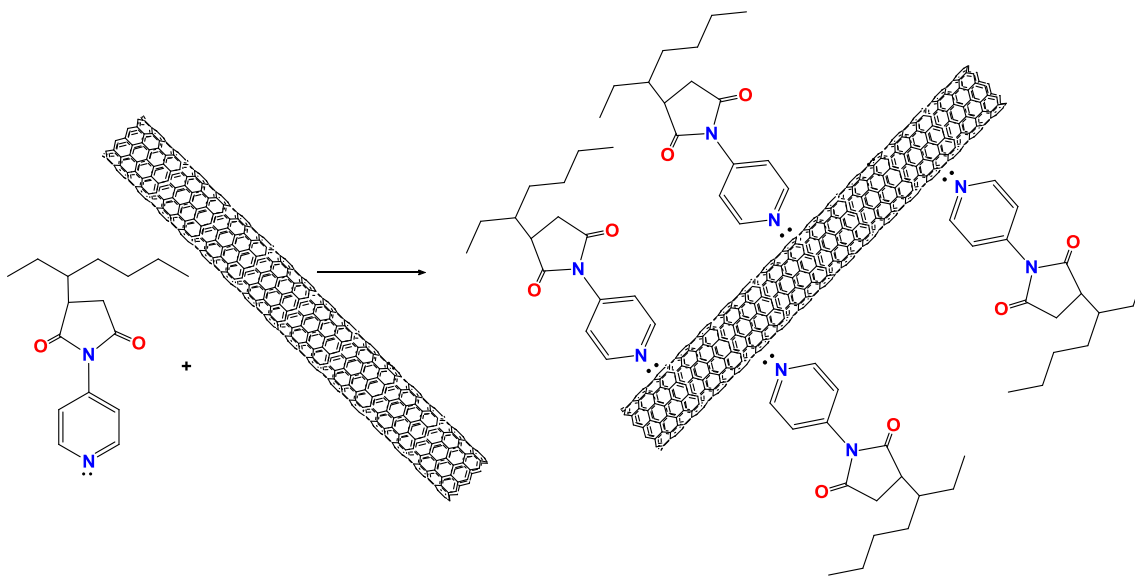


Figura 15. Interacción del tipo no-covalente de los NTsC con el polímero funcionalizado y posteriormente modificado con la 4-aminopiridina.

Se ha reportado que los NTsC son moléculas ricas en electrones y cualquier molécula deficiente en electrones puede interactuar con ellos y formar complejos donantes-aceptores, de la misma manera que las moléculas ricas en electrones forman complejos π - π [50,51], como es el caso de la interacción con la 4-Ampy.

4. CONCLUSIONES

El análisis de FTIR de los nanocompuestos de PEZr (1 % y 3 % NTsC) evidenciaron las cuatro bandas características correspondientes a cada uno de los modos vibracionales del PE, como también la vibración de estiramiento del grupo C=O correspondiente a la formación de grupos de ácido carboxílico proveniente de los nanotubos; y las vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces =C-H y al modo de estiramiento C-O, característico de algunos grupos funcionales de los NTsC incorporados al material producido.

Las propiedades térmicas del PEZr, PEZr-g-MAH y de PEZr-g-MAH/4-Ampy revelaron que los NTsC actúan como agentes nucleantes sobre la matriz de los polímeros en estudios. Por su parte, el estudio de

autonucleación para el PEZr/1 %NTsC indicó una pérdida del dominio II; por su parte, en el nanocompuesto de PEZr/3%NTsC se observaron los tres dominios definidos por Fillon *et al.*

La caracterización de los PEZr-g-MAH/1%NTsC por FTIR-ATR sugirió la interacción del tipo covalente entre la superficie del NTsC y la especie (grupo carbonilo de la función anhídrida y ácida del PE funcionalizado). Mientras que, para el nanocompuesto PEZr-g-MAH/4-Ampy/1%NTsC la interacción se da del tipo no covalente, el análisis FTIR indicó una interacción entre los NTsC y la nube π del grupo piridínico de la 4-Ampy del polímero modificado, transiciones π - π de la conjugación del grupo piridina a lo largo de la cadena.

Los resultados arrojados por el análisis de SSA especulan que puede existir una posible interacción del tipo π - π entre los pares de electrones libres del anillo piridino de la 4-Ampy y la nube electrónica de los NTsC, interacciones del tipo no covalentes entre la superficie sp^2 del NTsC y los electrones π del anillo de piridina.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo de Investigación de la UDO el financiamiento a través del Proyecto CI-010201-1776/12, y, a la Fundación Empresas Polar por el financiamiento 2019-UDO/172930. Al Dr. Alejandro Müller del IKERBASQUE Research Professor at POLYMAT and UPV/EHU (España) y Profesor Emeritus de la Universidad Simón Bolívar, Venezuela. A los profesores Oscar González y Fernando Mago por los NTsC. Al Dr. Alexander Briceño y a la MSc. Yanixia Sánchez por los ensayos realizados en el Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales del Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani” del IVIC. Al Dr. Ney Luigi del Laboratorio de Metales y Aleaciones de UDO-Sucre, por su inducción con el software Peakfit 4.12 para deconvolucionar los SSA.

6. REFERENCIAS

- [1]. Pöllänen M, Pirinen S, Suvanto M, Pakkanen TT. *Compos. Sci. Technol.* 2011; 71: 1353-1360.
- [2]. Vasileiou AA, Docoslis A, Kontopoulou M, Xiang P, Ye Z. *Polymer.* 2013; 54: 5230-5240.
- [3]. Zhang Y, Li Q, Wang W, Guo A, Li J, Li H. *Macromol. Chem. Phys.* 2016; 1-8.
- [4]. Zhao W, Su Y, Müller AJ, Gao X, Wang D. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 2017; 55(21): 1608-1616.
- [5]. Gao C, He H, Zhou L, Zheng X, Zhang Y. *Chem. Mater.* 2009; 21: 360-370.
- [6]. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Mujica MA, Urbina de Navarro C, Ruelle B, Dubois Ph. *Polymer.* 2012; 53: 832-841.
- [7]. Vega JF, Fernández-Alcázar J, López JV., Michell RM, Pérez-Camargo RA, Ruelle B, Martínez-Salazar J, Arnal ML, Dubois Ph, Müller AJ. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 2017; 55: 1310-1325.
- [8]. Cohen E, Ophir A, Kenig S, Barry C, Mead J. *Macromol. Mater. Eng.* 2012; 1-10.
- [9]. Depan D, Khattab A, Simoneaux A, Chirdon W. *Polym. Cryst.* 2019; 1-9.
- [10]. Thomassin JM, Huynen I, Jerome R, Detrembleur Ch. *Polym.* 2010; 51:115-121.
- [11]. Salehi S, Maghmoomi F, Sahebian S, Zebarjad SM, Lazzeri A. *J. Thermoplastic Composite Materials.* 2019, 1-18.
- [12]. Alam AKMM, Beg MDH, Yunus RM. *Matter. Lett.* 2016; 167: 58-60.
- [13]. Jiang G, Song S, Zhai Y. *Compos. Sci. Technol.* 2016; 123: 171-178.
- [14]. Dintcheva NT, Arrigo R, Morici E. *Compos B Eng.* 2015; 82: 196-204.
- [15]. Cohen E, Dodiuk H, Ophir A, Kenig S, Barry C, Mead J. *Compos. Sci. Technol.* 2013; 79: 133-139.
- [16]. López M, Tenía R, Rojas de Gáscue, Prin JL. *Acta Científica Venezolana.* 2016; 67(4): 44-59.
- [17]. Tenía R. 2003. Síntesis y caracterización de complejos de metales de transición con ligandos del tipo (2-Py3)X. Estudio de sus propiedades catalíticas hacia la polimerización de olefinas. Tesis de grado. Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas.
- [18]. López M, Tenía R, Linares A, Rojas de Gáscue B. *Acta Microscópica.* 2015; 24 (Sup. A): 367-368.
- [19]. Rojas de Gáscue B, López J, Prin J, Hernández G, Reyes Y, Marcano L, López F, Puig C, Muller AJ. *Interciencia,* 2005; 30(7): 388-394.
- [20]. Semsarzadeh MA, Poursorkhabi V. *Polymer Degradation and Stability.* 2009; 94: 1860-1866.
- [21]. Mandelkern L. *Crystallization and Melting.* In Booth C, Price C (eds) *Comprehensive Polymer Science.* Pergamon Press, New York, 1989.
- [22]. Fillon B, Wittmann J, Lotz B, Thierry A. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 1993; 31: 1383-1393.
- [23]. Müller AJ, Arnal ML. *Progress. Polym. Sci.* 2005; 30: 559-603.
- [24]. Müller AJ, Michell RM, Pérez RA, Lorenzo AT. *Eur. Polym. J.* 2015; 65: 132-154.
- [25]. Arnal ML, Balsamo V, Ronca G, Sánchez A, Müller AJ, Cañizales E, Urbina de Navarro C. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2000; 59: 451-470.
- [26]. Montesa I, Muñoz E, Benito AM, Maser WK, Martínez MT. *J. J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007; 7(10): 3473-3476.
- [27]. Yuen SM, Ma CM, Lin YY, Kuan HCh. *Compos. Sci. Technol.* 2007; 67: 2564-2573.
- [28]. Buang NA, Fadil F, Majid ZA, Shahir S. *Digest J. Nanomater. Bios.* 2012; 7 (1): 33-39.

- [29]. Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry. Meyers, R. A. (Eds). John Wiley & Sons, Ltd, Newtown, 2006. p. 1-20.
- [30]. Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. First Edition. John Wiley & Sons, Ltd. Hoboken. 2004, p. 71-80.
- [31]. Haggemueller R, Fischer JE, Winey KI. *Macromol.* 2006; 39: 2964-2971.
- [32]. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Laredo E, Bredeau St, Bonduel D, Dubois Ph. *Macromolecules.* 2007; 40: 6268-6276.
- [33]. Yang BX, Shi JH, Pramoda KP, Goh SH. *Compos. Sci. Technol.* 2008; 68: 2490-2497.
- [34]. Müller AJ, Arnal ML, Trujillo M, Lorenzo AT. *Eur. Polym. J.* 2011; 47: 614-629.
- [35]. Chatterjee T, Yureli K, Hadjiev VG, Krishnamoorti R. *Adv. Funct. Mater.* 2005; 15: 1832-1838.
- [36]. Trujillo M, Arnal ML, Müller AJ, Bredeau St, Bonduel D, Dubois Ph, Hamley IW, Castelletto V. *Macromolecules.* 2008; 41: 2087-2095.
- [37]. Pérez RA, López JV, Hoskins JN, Zhang B, Grayson SM, Casas MT, Puiggali J, Müller AJ. *Macromolecules.* 2014, 47 (11): 3553-3566.
- [38]. Sabino MA, Ronca G, Müller AJ. *J Mater Sci.* 2000; 35: 5071-5084.
- [39]. Priftis D, Sakellariou G, Hadjichristidis N, Penott EK, Lorenzo AT, Müller AJ. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* 2009; 47: 4379-4390.
- [40]. Benítez A, Sánchez JJ, Arnal ML, Müller AJ, Rodríguez O y Morales G. 2013; *Polym. Degrad, Stab.* 98(2): 490-501.
- [41]. Kuila T, Bose S, Mishra AK, Khanra P, Kim NH, Lee JH. *Polym. Test.* 2012; 31: 31-38.
- [42]. Sánchez-Valdes S; Méndez-Nonell J; Medellín-Rodríguez FJ.; Ramírez-Vargas E; Martínez-Colunga JG; Ramos de Valle LF, Mondragón-Chaparro M, López-Quintanilla ML, García-Salazar ML. *Polym. Int.* 2010; 59: 704-711.
- [43]. Gorrasi G, Sarno M, Di Bartolomeo A, Sannino D, Ciambelli P, Vittoria V. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 2007; 45: 597-606.
- [44]. Semaan C, Soum A. *Polym. Bull.* 2013; 70:1919-1936.
- [45]. Banerjee S, Hemraj T, Wong S. *Advanced Materials.* 2005; 17(1): 17-29.
- [46]. Wu D, Wu L, Zhang M. *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys.* 2007; 45: 2239-2251.
- [47]. Cabello C, Sáenz A, López L, Barajas L, Cantú L, Moran L. *Rev. Latinoam. Metal. Mat.* 2015; 530 (35): 27-33.
- [48]. Pucciariello R, Villani V, Giammarino G. *J. Polym. Res.* 2010; 18: 949-959.
- [49]. Bao SP, Tjong S C. *Mater. Sci. Eng, A.* 2008; 485: 508-516.
- [50]. Chen F, Shanks RA, Amarasinghe G. *Polymer* 2001, 42: 4579-4587.
- [51]. Baskaran D, Mays JW, Bratcher MS. *Chem. Mater.* 2005; 17: 3389-3397.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



RITA TENIA. Licenciado en Química (Universidad de Oriente, Venezuela). Magister Sci. en Química (Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Venezuela). Actualmente estudiante del Programa de Doctorado Ciencia de los Materiales del Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente (IIBCA-UDO, Venezuela). Docente-Investigador Agregado (UDO). Líneas de Investigación: Polietilenos, Catalizadores para Polimerización, Química de Productos Naturales.



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. Incluida recientemente dentro de las “Innovadoras 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.

CONTAMINACIÓN AMBIENTAL POR METALES PESADOS: REFORMULACIÓN DE UNA PINTURA ESMALTE TIPO ALQUÍDICO CONTAMINADA CON ALTAS CONCENTRACIONES DE PLOMO (Pb)

Belén M Paricaguan M.^{1*}, José L Muñoz C.¹, Félix Gaince P.², Laura A Sáenz P.³

1: Departamento Investigación, Desarrollo e Innovación de Disther C. LTDA (Guayaquil, Ecuador).

2: Ensil-ensci écoled'ingénieurs de Limoges, Francia.

3: Centro de Investigaciones en Mecánica-CIMEC (Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela).

*email: belenparicaguan@gmail.com



RESUMEN

La investigación está dirigida a mitigar los impactos ambientales ocasionados por el uso de pigmentos con altos contenidos de plomo en las pinturas de esmalte brillante tipo alquídico. Debido a la creciente sensibilización social y política por la conservación del medio ambiente y la prevención de los daños a la salud, se hace necesario evaluar el comportamiento de nuevos materiales libres de plomo. El objetivo de la presente investigación fue reformular un esmalte tipo alquídico brillante con altas concentraciones de plomo, a través de la sustitución del pigmento amarillo de sulfocromato de plomo (tipo inorgánico) por un pigmento libre de plomo (tipo orgánico), manteniendo los estándares de calidad del producto y cuya concentración de plomo no supere los límites máximos permitidos por las normativas internacionales. Para ello, se usó una fórmula comercial suministrada por la empresa, la cual fue reformulada, determinándose los ensayos de calidad tales como, no volátiles, peso por galón, viscosidad, grado de dispersión, pruebas de secamiento (al tacto, libre de huella, duro), adhesión, brillo ángulo 60°, nivelación, cubrimiento, color, flotación, resistencia a la intemperie, chorreamiento, estabilidad del envase, grado de sedimentación y, finalmente, se validó la efectividad de la sustitución, mediante la determinación de la concentración de plomo en la pintura reformulada. Se empleó la técnica de espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y el proceso de digestión del producto seco, se realizó bajo la metodología de la norma NTE INEN 2123:1998. Los resultados experimentales muestran que la pintura actual de color amarillo arrojó un contenido de plomo de 289.620 ppm, expresado como plomo metálico, determinado en base seca o contenido total no volátil, y al ser reformulado se obtuvo un esmalte con contenido de plomo de 110 ppm, resultado muy satisfactorio que se encuentra por debajo de las regulaciones establecidas en Latinoamérica con un máximo de 600 ppm

Palabras clave: Contaminación, pigmento amarillo de sulfocromato de plomo, PY 34 amarillo de cromo, amarillo 74, metales pesados, pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos.

ENVIRONMENTAL CONTAMINATION BY HEAVY METALS: REFORMULATION OF AN ALQUID TYPE ENAMEL PAINT WITH HIGH LEAD CONCENTRATIONS (Pb)

ABSTRACT

The research is aimed at mitigating the environmental impacts caused by the use of pigments with high lead content in alkyd-type gloss enamel paints. Due to the growing social and political awareness for the conservation of the environment and the prevention of damage to health, it is necessary to evaluate the behavior of new lead-free materials. The objective of the present investigation was to reformulate a glossy alkyd enamel with high concentrations of lead, through the substitution of the yellow pigment of lead sulfochromate (inorganic type) by a lead-free pigment (organic type), maintaining the standards of quality of the product and whose lead concentration does not exceed the maximum limits allowed by international regulations. For this, a commercial formula supplied by the company was used, which was reformulated, determining the quality tests such as non-volatiles, weight per gallon, viscosity, degree of dispersion, drying tests (to the touch, free of traces, hard), adhesion, 60° angle gloss, leveling, coverage, color, flotation, weather resistance, dripping, container stability, degree of sedimentation and, finally, the effectiveness of the substitution was validated, by determining the concentration of Lead in reformulated paint. The inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique was used and the digestion process of the dry product was carried out under the methodology of the NTE INEN 2123:1998 standard. The experimental results show that the current yellow paint yielded a lead content of 289,620 ppm, expressed as metallic lead, determined on a dry basis or total non-volatile content, and when reformulated, a glaze with a lead content of 110 ppm was obtained, a very satisfactory result that is below the regulations established in Latin America with a maximum of 600 ppm

Keywords: Pollution, lead sulfochromate yellow pigment, PY 34 chrome yellow, yellow 74 metals, heavy, organic pigments, inorganic pigments.

1. INTRODUCCIÓN

La Organización Mundial de la Salud manifestó que alrededor de siete millones de personas por año mueren por cáncer y otras enfermedades vinculadas con la calidad y contaminación del aire [1]. El Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME) estimó que, en 2019, la exposición al plomo representó 900.000 muertes y 21.7 millones de años de vida saludable perdidos (años de vida ajustados por discapacidad o DALYs) en todo el mundo debido a los efectos a largo plazo en la salud. La carga más alta se registró en los países de ingresos bajos y medianos [2, 3].

Por otro lado, el medio ambiente se ha visto gravemente contaminados por metales pesados [4], como manganeso (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), zinc (Zn), arsénico (As), cadmio (Cd), mercurio (Hg), cromo (Cr) y plomo (Pb) que representan riesgos potenciales para la salud, son elementos nocivos considerados cancerígenos [5], ocasionan un estrés oxidativo por la generación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y radicales libres que desencadenan mutaciones del ADN y alteran las estructuras de carbohidratos, proteínas y lípidos [6]. Algunos de los metales pesados más tóxicos son el plomo (Pb) y el mercurio (Hg).

El plomo es uno de los metales pesados más abundantes y sus efectos tóxicos causan problemas ambientales y de salud motivado a su estabilidad en el sitio contaminado [7, 8], su concentración se acumula en el ambiente con peligros crecientes [9]. La contaminación ambiental por metales pesados a base de pinturas con plomo es un problema alarmante en todos los países del mundo [10, 11].

Es por ello por lo que en La Conferencia Internacional sobre Gestión de Productos Químicos (ICCM-2) celebrada en 2009 se identificó el plomo en la pintura como un tema de política emergente, se constituyó una alianza mundial para promover la eliminación progresiva del uso de plomo en pinturas, y se invitó al Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y a la Organización Mundial de Salud (OMS) para que actúen como secretaría de esta alianza mundial. En el 2011 se concretó la alianza y fue nombrada “La Alianza Mundial para Eliminar el Uso del Plomo en las Pinturas”, se fijó una fecha objetivo año 2020 para todos los países que han adoptado legalmente leyes, reglamentos, normas y/o procedimientos vinculantes

para controlar la producción, importación, venta, exportación, distribución y uso de pinturas con plomo con especial atención a la eliminación de pinturas decorativas con plomo y pinturas con plomo para otras aplicaciones con mayor probabilidad de contribuir a la exposición al plomo en la niñez [12].

En la actualización de UNEP, 2020, sobre el estado global de los límites legales del plomo en las pinturas, señaló que al 30 de diciembre de 2020; 79 países tienen controles jurídicamente vinculantes para limitar la producción, importación y venta de pinturas con plomo, lo cual representa el 41% de todos los países. De acuerdo con los porcentajes de países con leyes sobre pintura con plomo en cada región del PNUMA hasta diciembre de 2020, África cuenta con el 11 %, Asia y el Pacífico 28 %, Asia occidental 45 %, Europa 78%, América Latina y el Caribe 38 %, América del Norte 100 % [13].

Tomando en consideración los límites reglamentarios de concentración total de plomo, de los 79 países con leyes sobre pinturas con plomo, 40 países han establecido un límite reglamentario único sobre la concentración total o soluble de plomo en la pintura (en partes por millón, ppm). Estos límites de plomo existentes varían de 90 a 1000 ppm o más. Treinta y cuatro países tienen un límite de 90, 100 ó 600 ppm, que son niveles relativamente bajos e indican que probablemente no se hayan agregado compuestos de plomo a las pinturas [13]. En Argentina, Brasil, Chile y Uruguay, tienen leyes en donde el límite máximo permisible de plomo en pinturas, barnices y materiales de revestimiento de superficies similares es del 0,06 % en base seca [14].

La industria de pinturas y recubrimientos es un negocio que va creciendo en todo el mundo y se estima que el valor anual de la producción y ventas del sector es de 85.000 millones de dólares americanos. El crecimiento está estrechamente asociado al desarrollo económico de los países. Por consiguiente, si no se elimina el uso de pinturas que contengan plomo, los riesgos de exposición a ese metal irán en aumento [15], [16].

La mayoría de las concentraciones de plomo que se encuentran en el medio ambiente son el resultado de actividades humanas como la quema de petróleo o desechos, la minería y la fabricación, industria del hierro y del acero, manufactura de municiones y baterías, así como, en la disposición de productos que contienen Pb, soldaduras de Pb, uso de plaguicidas y uso de pigmentos con contenidos de

plomo [17].

Asimismo, las exposiciones domésticas al plomo provienen principalmente de la cocción mediante el uso de combustibles sólidos (es decir, carbón, biomasa, desechos agrícolas, entre otros), pinturas, esmaltes cerámicos [18]. La apertura y cierre de ventanas viejas puede deteriorar aún más las superficies de pintura con plomo, la pintura se descompone con el tiempo, fragmentándose en escamas y en polvo que puede contaminar el entorno doméstico [11, 19].

Las pinturas que contienen plomo plantean riesgos tanto en su fase de aplicación (en forma de película húmeda) como una vez aplicadas (película seca). Las superficies pintadas envejecen, se desgastan y descascaran con el tiempo, contaminando el aire, agua, suelo y plantas por lo que los riesgos para la salud pueden aumentar considerablemente durante las tareas de remodelación y renovación de la pintura, dando lugar a un problema persistente que va más allá de la vida útil de las superficies pintadas, debido al astillado, deterioro o demolición de estas [15, 16, 20-22].

El Pb puede permanecer adherido a partículas del suelo o sedimento en el agua durante muchos años, se encuentra disponible en el suelo en condiciones ácidas y produce cáncer cuando se incorpora al organismo humano en grandes cantidades [23]. El plomo es absorbido por inhalación, ingestión y a través de la piel [24]. La absorción de plomo en grandes cantidades pueden ser precursores de desarrollo de anemias, daños renales, cólicos, debilidad muscular y daño cerebral. En concentraciones bajas el plomo puede llegar afectar el crecimiento físico y mental [21].

Fabricantes de pintura históricamente han agregado plomo a las pinturas debido a su alta protección, propiedades que hacen que las pinturas sean más duraderas [10]. El plomo puede encontrarse en las pinturas cuando un fabricante para un fin determinado agrega intencionalmente uno o más compuestos de plomo a la pintura. Los compuestos de plomo que con mayor frecuencia se agregan a estas son pigmentos que le dan el color a la pintura [25-27]. Entre ellos los más usados como pigmentos están los cromatos de plomo, óxidos de plomo, molibdatos de plomo y sulfatos de plomo. Estos se agregan para producir colores brillantes, como amarillo, rojo y verde [28, 29].

Por otra parte, los esmaltes alquídicos pertenecen a un grupo de productos que son, sin lugar a duda, uno de los pilares en la fabricación de pinturas, tanto por su variedad cualitativa como por la diversidad de aplicaciones que del mismo pueden obtenerse [26, 27]. Los países altamente industrializados han controlado estrictamente, durante décadas, el contenido de plomo de todas las pinturas decorativas vendidas y utilizadas localmente. Mientras que datos analíticos sobre la pintura muestran que en los países donde no está prohibido en forma específica por ninguna ley nacional, regulación vinculante u otro instrumento legal, algunas o la mayoría de las marcas de pinturas decorativas de esmalte en venta en el mercado nacional contienen niveles altos de plomo [28], representando un riesgo para la salud humana y el medio ambiente [12].

Asimismo, Brosché *et al.* (2014) evidenciaron un total de 803 pinturas decorativas tipo esmalte, se compraron en tiendas minoristas en Bangladesh, India, Indonesia, Nepal, Filipinas, Sri Lanka y Tailandia. Y encontraron al menos una cuarta parte de las pinturas de todos los países contenían niveles peligrosamente altos de plomo, por encima de 10.000 partes por millón (ppm). Además, una o más de las pinturas de colores de cada país contenían plomo en niveles extremos de 95.000 ppm o más.

A nivel global y local se identifica un creciente problema de contaminación por metales pesados, que compromete severamente la salud, seguridad alimentaria y medio ambiente [8, 30]. En vista que la pintura tipo esmalte con plomo son una fuente de exposición en numerosos países [2] y en aras de contribuir con la Alianza Mundial el objetivo de la presente investigación fue realizar un estudio que consistió en reformular un esmalte tipo alquídico brillante con altas concentraciones de plomo a través de la sustitución del pigmento amarillo de sulfocromato de plomo (tipo inorgánico) por un pigmento libre de plomo de tipo orgánico monoazo, que se basa en un solo grupo funcional conocido como grupo azo ($-N=N-$), siendo una característica común en muchos pigmentos amarillos.

El grupo azo consiste en dos átomos de nitrógeno unidos por un doble enlace, lo que resulta en una estructura lineal con una conexión entre ellos. Finalmente, al realizar la reformulación se debe mantener los estándares de calidad del producto y cuya concentración de plomo no supere los límites máximos permitidos por las normativas

internacionales de la región que oscilan de 90-600 ppm.

1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1 Selección de la pintura con plomo

La presencia de plomo en las pinturas está estrechamente relacionada con la propiedad del color. Los niveles de concentración de plomo son significativamente más altos en pinturas de colores como el amarillo, seguido del rojo y el verde, superando los valores máximos permitidos establecidos en normativas existentes en países Latinoamericanos con concentraciones de plomo de hasta 600 ppm.

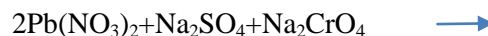
El plomo puede conferir estabilidad y resistencia a la luz en pigmentos amarillos manteniendo su brillantez. Esta propiedad hace que los pigmentos amarillos con plomo sean atractivos para su uso en aplicaciones donde se requiere una buena retención del color [29]. Es por ello, que la pintura seleccionada para la reformulación, es un esmalte tipo alquídico de color amarillo en el cual se ha usado deliberadamente pigmento con plomo (Pb), tipo inorgánico denominado PY 34.

Las materias primas de la pintura según la fórmula actual se muestran en la Tabla 1 la pintura fabricada posee una hoja de especificaciones asociada, según lo establecido en la Norma Venezolana Covenin [31], en ellas son indicadas las propiedades físicas, químicas y mecánicas de interés y los valores permitidos para cada material. Fueron realizados una serie de ensayos tales como: no volátiles, peso por galón, grado de dispersión, viscosidad, resistencia a la intemperie, cubrimiento, color, flotación, chorreamiento, radio contraste, secamiento libre de huella.

1.2 Selección del pigmento libre de plomo

En las pinturas que contienen pigmentos con plomo como el PY34, se destaca que se utiliza para obtener propiedades que cumplen con un alto performance y atractivo visualmente, como colores brillantes y tonos de color limpio, así como criterios técnicos. En los catálogos internacionales le asignan un código a cada pigmento, por ejemplo, PY es un pigmento amarillo por la inicial de su nombre en inglés Pigment Yellow y el número 34 indica que corresponde al pigmento amarillo de sulfocromato de plomo, este compuesto es altamente tóxico,

contiene plomo y cromo (VI), ver reacción química (1).



Para la sustitución del pigmento amarillo de sulfocromato de plomo se verificó sus propiedades colorimétricas, las características físicas, la resistencia a la migración de color, estabilidad al calor y a la luz, el poder tintóreo, la opacidad, solidez en la intemperie, propiedades no sangrantes, entre otras [32]. Es por ello, que en esta investigación como criterio de selección se escogió la característica color, ya que la principal función del pigmento es proporcionar el color en el producto final (esmalte alquídico).

Para chequear el color y tono las muestras fueron realizadas a través de moliendas que contenían una concentración determinada de pigmento en un vehículo acrílico (también llamado clear acrílico, que consiste en una mezcla de resina, aditivo dispersante y solventes), estas fueron aplicadas sobre láminas de cartulina barnizada con la intención de ver tono o matiz y luminosidad del color, es decir, el grado de claridad u oscuridad.

En la reformulación del esmalte alquídico amarillo, se usó como pigmento libre de plomo el amarillo 74, de acuerdo con su hoja técnica es de tipo orgánico monoazo, cumple con alto performance y atractivo visualmente, como colores brillantes y tonos de color limpio, así como criterios técnicos de alta calidad según especificaciones de calidad.

2.2.1. Características de los pigmentos con y sin plomo (Pb)

Se tomaron los valores típicos reportados en las fichas de datos técnicos y de seguridad de los proveedores, en la Tabla 1 se aprecian las principales características de los pigmentos involucrados (densidad, color index, absorción de aceite y contenido de plomo), lo cual permite visualizar claramente que se trata de compuestos muy distintos químicamente, el efecto del alto contenido de plomo en los pigmentos inorgánicos PY 34 genera que su densidad casi cuadruple a la densidad del pigmento orgánico amarillo 74.

Estas propiedades influyen significativamente en la formulación de la pasta de molienda (concentrado de pigmento) que se utilizará para la preparación de la pintura final. El concentrado de pigmento es la fase inicial en la fabricación de los lotes de pintura, debido a que se obtiene por un proceso denominado molienda o molturación, el cual es complejo y de alta demanda de energía, se le puede realizar cada vez que se va a fabricar un lote de pintura o se puede formular para obtener una elevada concentración de pigmento, y una vez fabricado se usa una pequeña cantidad para la elaboración de múltiples batches de la pintura final [33].

1.3 Reformulación del esmalte tipo alquídico sin plomo

Se tomó como base la fórmula actual (ver Tabla 2), que contiene pigmento con plomo para realizar la reformulación del esmalte libre de pigmento con plomo, fue fabricada y reproducida bajo iguales condiciones al proceso de fabricación de los esmaltes con pigmentos con plomo. Al momento de preparar el esmalte se agregaron las materias primas a excepción de los últimos agregados denominados de ajuste, los cuales corresponden a solventes y pasta de concentrado de pigmentos que contiene el pigmento sin plomo (amarillo 74).

Tabla 1. Propiedades de los pigmentos amarillos con plomo y sin plomo.

<i>Propiedad</i>	<i>Pigmento con plomo</i>	<i>Pigmento sin plomo</i>
Peso por galón (kg/gal)	21,196	5,185
Color índice (CI)	Amarillo 34	Amarillo74
Absorción de aceite	25	31
% m/m de plomo	66	0

% m/m: porcentaje masa/masa, kg: kilogramo, gal: galón

Tabla 2. Fórmula actual para la fabricación de pintura tipo esmalte, color amarillo con pigmento con plomo.

<i>Materias primas</i>		<i>(% m/m)</i>
		<i>F. actual</i>
1	Resina alquídica media de soja	26,40
2	Resina alquídica corta de soja	26,40
3	Solvente aromático	4,69
4	Resina alquídica media de soja	2,24
5	Intermedio de aditivo reológico	2,00
6	Concentrado de pigmento amarillo	21,25
7	Concentrado de pigmento blanco	8,56
8	Aditivo secante octoato de cobalto	0,61
9	Aditivo secante octoato de calcio	0,48
10	Aditivo secante octoato de circonio	1,38
11	Aditivo antipiel	0,16
12	Concentrado de pigmento negro	0,01
13	Solvente alifático	1,42
14	Solvente aromático	4,38
Total		100,00

F.: Fórmula

La fórmula actual fue reformulada, tomando en consideración las características de las materias primas hasta obtener el punto en el cual las propiedades críticas del producto tales como, la diferencia de color obtenida con el espectrofotómetro y el aspecto visual, la viscosidad, el valor de R/C, el brillo, secado y todas las propiedades fisicoquímicas de calidad estuvieran dentro de los rangos establecidos en las normas para este tipo de esmalte.

Finalmente, se compararon las propiedades de las pinturas con y sin contenido de pigmentos con plomo y, de esta manera, se pudo conocer la influencia de la sustitución de dicho pigmento sobre las propiedades de la pintura libre de plomo.

1.4 Procedimiento analítico

2.4.1. Método para determinar la concentración de plomo en las muestras de esmaltes

Para las determinaciones de las concentraciones de plomo se empleó la metodología descrita en la Norma EPA 6010C 2000 [34] seleccionando la línea de emisión del plomo a 220.353 nm. El análisis se realizó empleando un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (Perkin Elmer Optima 7300 DV ICP-AES). Todas las muestras se analizaron por triplicado. Tal como se establece en EPA 6010C, para la determinación de plomo en pinturas, fue necesario realizar previamente un proceso de calcinación y digestión de las muestras. Basado en la metodología especificada por la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2123, 1998 [35], las muestras fueron secadas a 80 °C, calcinadas a 450 °C, seguido por el proceso de disolución del residuo en ácido nítrico (HNO₃) concentrado.

Para la digestión, se pesó de (0,2 a 1,0) g por muestra de pintura en un crisol previamente tarado, luego se llevó a una estufa por un periodo de tiempo de (1 a 2) h a 80 °C con el fin de retirar la humedad que pudiera tener la muestra. Seguidamente la muestra fue calcinada por un horno de mufla a 450 °C por 2 h y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Las cenizas obtenidas, se disolvieron con ácido nítrico (HNO₃) concentrado y se sometieron a calentamiento en un plato caliente a 105 °C.

Se filtró la solución obtenida a través de un papel de filtro de (148-152) µm en un balón aforado de

100 mL, lavando el crisol con agua destilada varias veces. Finalmente, se dejó enfriar la muestra y se aforó con agua destilada.

Una vez realizada la digestión ácida para cada muestra de pintura, se realizó la medición, intensidad de emisión de la línea de plomo medido en cuentas por segundo (cps) y a través de la fórmula (1) se logró determinar la concentración total de plomo de la porción no volátil total o de la capa de pintura seca.

$$\text{ppmPb} = (\text{pmmPbSA} \cdot V_{\text{af}} \cdot \text{Fd}) / \text{mTNv} \quad (1)$$

Dónde: SA: solución medida. Fd: factor de dilución af: aforo. Pb: Plomo. mTNv: Masa total no volátiles

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 Formulación y evaluación de propiedades fisicoquímicas de las alternativas propuestas para la pintura libre de plomo

Se realizaron 9 formulaciones tal como se muestra en la Tabla 3, fue sustituido en su totalidad el pigmento amarillo que contiene plomo. El esmalte seleccionado que arrojó mejores resultados en cuanto a las propiedades físicas y química fue la novena fórmula, la cual se nombrará F9 de ahora en adelante y con base a ella se hicieron las comparaciones respectivas. Se observó que entre la fórmula actual y la fórmula F9 (ver Tabla 4) existe una variación significativa en la densidad o peso por galón y no significativas en otras propiedades, viscosidad, cubrimiento, resistencia a la intemperie, brillo y color.

En la fórmula F9 se observó una redistribución del contenido total de resina alquídica, a diferencia de la fórmula con plomo donde las cantidades de resina corta y media son iguales (50:50 en peso), en la reformulación F9 existe una mayor proporción de resina media (79:21 en peso), esto es debido a que el pigmento amarillo 74 presenta una mayor absorción de aceite, condición que generó un comportamiento reológico distinto en la pintura, siendo necesario incrementar la concentración de la resina alquídica media para mejorar propiedades como la adherencia y la nivelación, aunque inicialmente el secamiento fue más lento, se pudo corregir con una correcta dosificación de los aditivos secantes.

Según lo establecido por la Red Internacional para la eliminación de los contaminantes orgánicos persistentes [36, 37], la concentración de plomo en

los esmaltes se debe principalmente por la utilización de pigmentos inorgánicos que contienen plomo o por la utilización de aditivos secantes como octoato de plomo y naftenato de plomo [14]. Se debe recalcar que para estas formulaciones no se usaron secantes con plomo, para ello se utilizaron los octoatos de cobalto, calcio y circonio que son sales orgánicas de los respectivos metales con ácido octanoico. Y para reproducir igual condiciones de manufactura se utilizó la misma infraestructura con la que se elaboran los esmaltes que contienen pigmentos con plomo.

Aunque en los esmaltes reformulados no se aprecia directamente la utilización del solvente alifático que contiene la fórmula actual, esto realmente obedece a que al incrementar la cantidad de resina alquídica media, por esa vía se está incorporando ese tipo de solvente, además se usó solvente aromático en menor cantidad y se incorporó un solvente oxigenado (n-butanol), este último con la finalidad de ajustar la viscosidad con menor cantidad de solvente para no afectar el cubrimiento de la pintura.

Los pigmentos orgánicos como el amarillo 74, presentan un menor tamaño de partícula (mucho mayor área superficial) en comparación con los inorgánicos, razón por la cual requieren un mayor esfuerzo para dispersarlos, aun así, una vez dispersos son más intensamente coloreados y más luminosos, es decir, presentan una mayor fuerza de color y brillo.

Con el propósito de cumplir con los requisitos de alta opacidad (mayor poder cubriente) se emplearon combinaciones de pigmentos orgánicos e inorgánicos, porque de otra manera no se hubiera llegado a similitudes en el color. Se determinó que no existe la posibilidad de una sustitución al 100 por ciento de un pigmento por otro, debido a las diferencias intrínsecas al tipo de pigmento, por su naturaleza química, su cromaticidad y resto de

propiedades.

En la fórmula F9 se obtuvo un color más luminoso y verdoso al compararse con la fórmula actual, por lo que se debió incorporar pastas de concentrado de pigmento blanco, rojo y negro, con la intención de encontrar similitudes de color y tono con el producto fórmula actual, finalmente, el aspecto visual y las variables del espacio de color estuvieron dentro de especificación. Además, la mejor fórmula fabricada con pigmentos libre de plomo fue aquella donde se usó solvente oxigenado y se redujo la cantidad de solvente aromático.

Al comparar la viscosidad en ambas fórmulas, hubo un incremento en la pintura F9 con un valor 78,3 KU, sin embargo, no representa una amenaza para migrar y poner en marcha la elaboración de pinturas con pigmentos libre de plomo, porque se mantiene dentro de especificación siendo la variación permitida de 5 KU [33].

Como puede observarse, el esmalte reformulado sin plomo F9, cumple con todas las especificaciones de calidad establecidas en la hoja de especificaciones (ver Figura 1), es importante destacar que un fabricante de pintura puede evitar fácilmente el uso de ingredientes con altos contenidos en plomo mediante el uso de procedimientos de control de calidad apropiados e informando a los proveedores que tipo de materias primas libre de plomo requiere; la verificación de terceros es necesario para establecer la confiabilidad de que las pinturas no superan los límites permisibles de plomo [14]. Por lo que queda demostrado en esta investigación, que no hay necesidad de añadir plomo a las pinturas. Sin embargo, la mejor manera de asegurar que haya disponibilidad de pintura libre de plomo es que los países pongan en práctica leyes, reglamentos o normas obligatorias que prohíban la fabricación, importación, exportación, venta o uso de pintura con plomo" OMS, [38].

Tabla 3. Comparación de las fórmulas de esmaltes obtenidas que contienen pigmentos con y sin plomo.

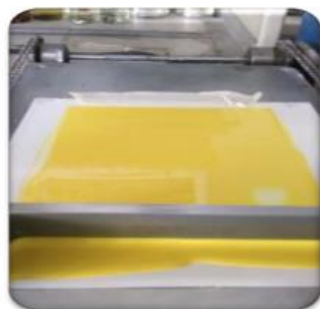
<i>Materias primas</i>	<i>%masa/masa</i>									
	<i>F 1</i>	<i>F 2</i>	<i>F 3</i>	<i>F 4</i>	<i>F 5</i>	<i>F 6</i>	<i>F 7</i>	<i>F 8</i>	<i>F 9</i>	
1 Resina alquídica media de soja	27,1	41,75	43,05	41,74	41,74	41,68	41,51	40,61	41,07	
2 Resina alquídica corta de soja	27,11	11,64	12,00	11,64	11,64	11,62	11,57	11,32	11,45	
3 Solvente aromático	6,36	4,75	4,89	4,75	4,74	4,74	4,72	4,62	4,46	
4 Resina alquídica media de soja	2,30	2,27	2,34	2,27	2,27	2,26	2,25	2,20	2,15	
5 Intermedio de aditivo reológico	2,60	2,03	2,09	2,03	2,03	2,02	2,01	1,97	1,92	
6 Concentrado de pigmento alternativo amarillo 74	18,19	21,49	22,16	21,49	21,48	21,45	21,36	20,90	18,73	
7 Concentrado de pigmento blanco	8,79	10,38	10,71	10,38	10,38	10,37	10,32	10,10	12,00	
8 Aditivo secante octoato de cobalto	0,63	0,62	0,64	0,62	0,62	0,62	0,61	0,60	0,79	
9 Aditivo secante octoato de calcio	0,49	0,49	0,50	0,49	0,49	0,49	0,48	0,47	0,46	
10 Aditivo secante octoato de circonio	1,42	1,40	1,44	1,40	1,40	1,40	1,39	1,36	1,33	
11 Aditivo antipiel	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16	
12 Concentrado de pigmento rojo azulado	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	
13 Concentrado de pigmento negro	0,00	0,00	0,00	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	
14 Concentrado de pigmento blanco	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,55	0,97	1,39	
15 Solvente alifático	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
16 Solvente aromático	5,73	2,43	0,00	2,43	2,43	2,42	2,41	2,36	2,56	
17 Solvente oxigenado	0,00	0,61	0,00	0,61	0,61	0,61	0,60	0,59	1,52	
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	

Solvente oxigenado: n-butanol

Tabla 4. Comparación de las características de la fórmula del esmalte con plomo y una vez reformulada sin plomo (F9).

Estado de la muestra	Característica	Unidad	Especificación	Esmaltes		
				F. actual	F9	
Muestra líquida	No volátiles	%	mín. 40	52,62	51,52	
	Peso por galón	kg/gal	Según color	4,15	3,80	
	Viscosidad	KU	70-80	78,3	73,6	
	Grado de dispersión	µm	5-10	2	2	
Secamiento	Al tacto	h	1 máx.	Pasa	Pasa	
	Libre de huella	h	8 máx.	Pasa	Pasa	
	Duro	h	24 máx.	Pasa	Pasa	
Sobre sustrato	Adhesión (7 días)	N/A	mín. 4	5	4	
	Brillo (Ángulo 60°) 24h	N/A	mín. 90	91,2	92,74	
	Nivelación	N/A	mín. 6	6	6	
	Cubrimiento	R/C	mín. 90	95,06	93,04	
Especiales	Color (DE)	A	1,5 máx.	0,89	1,2	
	Flotación	N/A	Pasa	Pasa	Pasa	
	Resistencia intemperie	%	mín. 80	87,6	85,4	
	Chorreamiento	N/A	Pasa	> 6	> 6	
	Especiales	Estabilidad en el envase:				
		1) Grado de sedimentación	N/A	mín. 8 (7 días al horno a 60°C)	10	10
2) Piel						
3) Grumos		N/A	Insignificante	Ausente	Ausente	
Especiales	4) Variación de la viscosidad	N/A	Insignificante	Insig.	Ausente	
		KU	máx. 5	3,6	1,2	

N/A: no aplica, DE: diferencia de color, KU: Krebs-Stormer, mín.: mínimo, máx.: máximo, R/C: radio contraste, PY 34: pigmento amarillo de sulfocromato de plomo, Insig.: Insignificante, A: adimensional



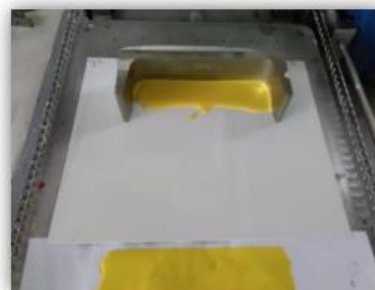
a) Color
Aplicador 10mil húmedos



b) Adhesión



c) Nivelación
Regla niveladora



d) Chorreamiento

Figura 1. Características del esmalte con pigmento sin plomo.

2.2 Contraste de la concentración de plomo en los esmaltes y su reformulación

3.2.1. Esmalte elaborado con pigmentos que contienen plomo

Las materias primas tienen fichas técnicas proporcionadas por los proveedores de allí se tomó en consideración los valores reportados en cuanto a cantidades de plomo y se calcularon las concentraciones de plomo teórico, este valor lo aportó únicamente el pigmento amarillo de sulfocromato de plomo (PY 34) arrojando un valor de 167.400 ppm para la pintura tipo esmalte de color amarillo fabricada con pigmentos que contienen plomo. Y de manera experimental se determinó la concentración de plomo en porcentaje del peso de la porción no volátil total de pintura seca obteniéndose un valor de 289.620 ppm. Valores que sobrepasa los límites máximos permitidos establecidos por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2020) de 90 mg/kg [39].

En un estudio en China, Lin et al. (2009) [40] reportaron resultados similares evaluaron muestras de pinturas y determinaron en una de ellas que la

concentración máxima de plomo era 153.000 mg/kg (ppm).

También, Adebamowo *et al.* reportaron en 2007 [29] que los niveles de plomo en 5 colores de pinturas, cada uno de diferentes fabricantes, se midieron mediante espectroscopía de absorción atómica de llama. Encontraron que el 96 % de las pinturas tenían niveles de plomo superiores a los recomendados. El nivel de plomo más alto encontrado en Nigeria estaba en pintura amarilla con 50.000 ppm de plomo en comparación con 187.000 ppm en muestra de pintura amarilla de la India, que fue la más alta encontrada en Asia. Mientras que el 96 % de las pinturas nigerianas tenían niveles de plomo por encima de 600 ppm, el 78% de las pinturas asiáticas estaban por encima este nivel. Igualmente, el 52 % de las pinturas nigerianas tenían niveles de plomo superiores a 5.000 ppm en comparación con el 66 % de las pinturas asiáticas.

En otro estudio Mohanty et al. (2013) [41], analizaron 57 muestras de pinturas fabricadas por el sector no organizado, de las cuales 53 muestras (93 %) superaron los 300 ppm. Las concentraciones promedio de plomo de las pinturas fabricadas por 6 pequeñas y medianas empresas oscilaron entre

4.213 ppm a 18.981 ppm, mientras que las concentraciones promedio de plomo en pinturas fabricado por 4 multinacionales y grandes empresas Indias abarcaron de 15 ppm a 231 ppm.

Asimismo, Ipen 2016 y Colnodo [42], estudiaron 39 muestras de pinturas en Colombia; el contenido total de plomo de todas las pinturas fue analizado en Estados Unidos de América con base en el peso seco de la pintura utilizando (Method Reference EPA 3050B/7000B) [43]. Se determinó que 25 de las 39 pinturas analizadas (64 % de las pinturas) contienen una concentración total de plomo superior a 600 ppm. La concentración total de plomo más elevada que se detectó en una pintura fue de 250.000 ppm.

3.3 Esmalte elaborado con pigmentos libre de plomo

El esmalte F9 que fue elaborado con pigmentos libre de plomo, arrojó una concentración de plomo de 110 ppm, valor mucho menor comparado con el esmalte que contiene pigmentos con plomo, esto se debió a que, se logró la sustitución completa de los pigmentos inorgánicos que contenía plomo por el pigmento orgánico libre de plomo. Sin embargo, las trazas de plomo obtenidas obedecen a que se usaron equipos de planta piloto para las moliendas de los pigmentos.

Finalmente, la sustitución de pigmentos que contienen plomo, por aquellos que no contienen concentraciones de plomo es viable, ya que se pudo obtener una pintura que conservó las mismas propiedades fisicoquímicas, mecánicas, de desempeño y calidad en su acabado final, y se logró disminuir la cantidad de plomo aportada por el pigmento, lo que permite potenciar el desarrollo de nuevas fórmulas amigables al ambiente.

La reformulación de pinturas con fines residenciales y decorativos para eliminar aditivos de plomo es factible y los impactos técnicos son manejables [13]. Las compañías que todavía producen pinturas con plomo deben discontinuar el uso de materias primas con dicho metal y las empresas que han optado por la producción de pintura sin plomo deberían certificar sus productos mediante procesos de verificación independiente realizados por terceros a fin de proporcionar al consumidor mayores oportunidades de elegir pinturas sin plomo añadido [38].

Por otro lado, se esperaba que para el año 2020 se

podiera eliminar concentraciones de plomo en las pinturas a nivel mundial, pero aún se evidencian escenarios aislados, tal es el caso tratado por EcoWaste Coalition (2021) [44], quienes, para estudiar pinturas con plomo, adquirieron un total de 60 pinturas en aerosol de 16 marcas que se obtuvieron de distribuidores en línea y de varias tiendas minoristas en 11 ciudades en Filipinas, las muestras en su mayoría fueron importadas de China y Tailandia. Se utilizó para detectar plomo un analizador portátil de fluorescencia de rayos X (XRF), y 37 muestras excedieron el límite de 90 ppm, las mismas fueron enviadas a un segundo estudio por un laboratorio privado para corroborar el análisis del contenido total de plomo empleando la técnica espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Se confirmó que las 37 muestras que representaban a 11 marcas contenían concentraciones de plomo muy altas de hasta 97.100 ppm.

Muchos países se están sumando a la eliminación de plomo en las pinturas y otros están revisando sus leyes. Es por ello por lo que, desde el punto de vista de política pública y ambiental se evidencia la necesidad de contar con información acerca de las concentraciones de plomo en las pinturas como insumos para desarrollar e incluir nuevos principios ambientales en los instrumentos jurídicos [45]. Cabe resaltar UNEP 2020, confirma que, desde octubre de 2019, Colombia, Libano y Vietnam establecieron nuevas leyes para abordar el plomo en la pintura; China actualizó una ley existente y la situación de Ecuador, Pakistán y Qatar en la base de datos de la OMS se actualizó para reflejar las leyes existentes. En el caso concreto de Ecuador, en enero 2022 se realizó la revisión al reglamento técnico ecuatoriano PRTE INEN 061 “Pinturas”, donde se establecen el límite del contenido total de plomo en base seca entre 100 y 600 ppm dependiendo del tipo de pintura [46].

También, Perú se suma, a través de la Ley N° 31182, mediante la cual promulgan la “Ley que protege la salud e integridad física de las personas del contenido de plomo en pinturas y otros materiales de revestimiento”. La misma, prohíbe la fabricación, importación, distribución y/o comercialización de pinturas y otros materiales de revestimiento con presencia y concentración de plomo, que supere el límite máximo permitido establecido de 90 partes por millón (ppm) o 90 mg/kg, basado en el peso del

contenido total no volátil de la pintura o en el peso de la capa seca de pintura [47].

Finalmente, es urgente la necesidad de establecer controles mundiales eficaces para evitar el envenenamiento innecesario de millones de niños por esta exposición prevenible [48, 49]. En particular, se encontró que existe una falta general de consenso sobre la definición de pinturas con plomo; y el fortalecimiento de la supervisión regulatoria, la conciencia pública y la aceptación de la industria son vitales para combatir el problema global de las pinturas con plomo [10].

3. CONCLUSIONES

En la pintura tipo esmalte reformulada se ha encontrado que existe la tecnología y viabilidad técnica adecuada para hacer el cambio de fabricar pinturas esmaltes tipo alquídicos con pigmentos libre de plomo, y en apoyo para obtener una reglamentación que establezca marcos normativos adecuados que permitan poner fin a la fabricación, importación, exportación, distribución, venta y uso de pinturas con plomo.

Se logró reformular el esmalte tipo alquídico que contenía pigmento con concentraciones de plomo y estandarizar las características en cumplimiento con todos los parámetros exigidos en las normas de calidad para este tipo de pintura.

Se estableció que la mejor fórmula fabricada con pigmentos libre de plomo fue aquella donde se incrementó el contenido de resina alquídica media, se usó solvente oxigenado y se redujo el uso de solvente aromático.

La fórmula actual fabricada en el laboratorio presentó concentraciones de plomo mayores a 100.000 partes por millón (ppm) en peso seco. Mientras que con la reformulación se obtuvo 110 ppm, por lo que queda demostrado que existen alternativas seguras y eficaces que pueden ponerse en uso y en cumplimiento con normativas existentes en países Latinoamericanos con concentraciones de plomo permitido de hasta 600 ppm.

Sin embargo, de acuerdo con la Ley Pública 110-314 de los Estados Unidos [50], excede el límite de contenido de plomo de 90 ppm, sin dejar de ser un avance muy importante en la región. Aún existen muchos obstáculos para alcanzar la meta de

eliminar plomo en las pinturas, se necesita desarrollar mecanismos para ofrecer asistencias técnicas a los fabricantes en países pocos desarrollados para que reformulen sus pinturas y sensibilizar sobre los riesgos y daños que ocasionan al ambiente y a la salud en general.

Con base en las observaciones realizadas durante los procesos de fabricación de los esmaltes, así como con lo analizado a partir de las propiedades de los productos terminados, se plantearon opciones para las reformulaciones y obtención de pinturas con bajas concentraciones de plomo.

Es recomendable que, dado los altos valores de concentraciones de plomo en las pinturas tipo esmalte, es necesario crear un Plan Nacional de concienciación y que se establezca una normativa que regule o elimine el uso de pigmentos con contenido de plomo en las pinturas con el fin de disminuir el impacto del plomo en la salud y ambiente.

Por otra parte, es recomendable continuar con las reformulaciones de las pinturas extrapolando a otros colores como rojo, naranja, entre otros, que también contienen plomo y así tener un estudio completo sobre el impacto que producen las pinturas con plomo en la salud y el ambiente.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Kelim Vano Herrera por sus valiosos comentarios durante el proceso de preparación de este artículo.

5. REFERENCIAS

- [1]. WHO 7 million premature deaths annually linked to air pollution. World Health Organization. 2014.
- [2]. Global Health Observatory: Regulations and controls on lead paint. Geneva: World Health Organization. 2021.
- [3]. Institute for Health Metrics and Evaluation (IHME). GBD Compare. Seattle, WA: IHME, University of Washington; 2019.
- [4]. Masindi V, Muedi KL. Environmental Contamination by Heavy Metals, Ed. IntechOpen (London, United Kingdom), 2018: Cap. 7.
- [5]. Khan, MR, Ahmad N, Ouladmane M, Azam M. *Molecules*. 2021; 26: 2375.

- [6]. Xu J, Lian LJ, Wu C, Wang XF, Fu WY, Xu LH. *Food Chem. Toxicol.* 2008; 46(5), 1488-1494.
- [7]. Bello AO, Tawabini BS, Khalil AB, Boland CR, Saleh TA. *Ecol. Eng.* 2018; 120: 126-133.
- [8]. Reyes YC, Vergara I, Torres OE, Díaz-Lagos M, González EE. *Revista Ingeniería Investigación y Desarrollo.* 2016; 16 (2): 66-77.
- [9]. Wani AL, Ara A, Usmani JA, *Toxicología interdisciplinaria.* 2015; 8 (2): 55-64.
- [10]. O'Connor D, Hou D, Ye J, Zhang Y, Ok YS, Song Y, Coulon F, Peng T, Tian L. *Environment international.* 2018; 121(Pt 1), 85-101.
- [11]. World Health Organization & Global Environment Facility. *Brief guide to analytical methods for measuring lead in paint*, 2nd ed. World Health Organization. 2020.
- [12]. IPEN. *Lead in solvent-based paints for Home Use Global Report*, 2017.
- [13]. UNEP *Actualización del Estado Global de los Límites Legales de Plomo en la Pintura*, 2020.
- [14]. Brosché S, Denney V, Weinberg J, Calonzo M, Withanage H, Clark S, *Asia Regional Paint Report*, 2014.
- [15]. WHO PNUMA: Programa de Naciones Unidas para el medio Ambiente y OMS: Organización Mundial de la Salud. *Alianza mundial para eliminar el uso del plomo en las pinturas*, 2012.
- [16]. WHO. *Intoxicación por plomo y salud.* Organización Mundial de la Salud (OMS), 2015.
- [17]. Volke-Sepulveda T, Velasco-Trejo JA, De la Rosa-Pérez DA. *Suelos contaminados por metales y metaloides: muestreo y alternativas para su remediación.* Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología. Ciudad de México, México, 144 pp. 2005.
- [18]. Tiwari S, Tripathi IP, Tiwari HL. *International Journal of Emerging Research in Management and Technology*, 2013; 2(6): 5.
- [19]. Clark S, Menrath W, Chen M, Succop P, Bornschein R, Galke W, Wilson J. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2004; 1: 273-282.
- [20]. Lanphear B, Matte TD, Rogers J, Cickner R, Dietz B, Bornschein R. *Environ Res.* 1998; 79: 51-68.
- [21]. Agency of Toxic Substances and Disease Registry. *Case studies in environmental medicine. Lead toxicity.* US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA, USA: The Agency. 2007.
- [22]. Burger M, Pose D. *Plomo salud y ambiente* Universidad de la República de Montevideo. Uruguay, 2010; p. 248.
- [23]. ATSDR. *Resúmenes de salud pública. Manganeso, plomo, vanadio.* Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades, 2010.
- [24]. Combariza D. *Contaminación por metales pesados en el embalse del Muña y su relación con los niveles en sangre de plomo, mercurio y cadmio y alteraciones de salud en los habitantes del municipio de Sibaté (Cundinamarca), Tesis de Maestría.* Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2007.
- [25]. Greenway JA, Gerstenberger S. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2010; 85: 363-366.
- [26]. Schweigger E. *Manual de pinturas y recubrimientos plásticos.* Editorial Díaz de Santos, 1era edición, España, 2005; p. 277.
- [27]. Calvo J. *Pinturas y Recubrimientos: Introducción a su tecnología.* Editorial Díaz de Santos. 1era edición, España, 2009; p. 342.
- [28]. González H, Solís D, Paredes M, Brosché S, Denney V, Clark S, Weinberg J. *Reporte nacional Plomo en las Pinturas de aceite para el hogar en Paraguay*, 2013.
- [29]. Adebamowo E, Clark C, Roda S, Agbede O, Sridhar M, Adebamowo C. *Science of the Total Environment*, 2007; 388 (1-3): 116-120.
- [30]. Apanpa-Qasim A, Adeyi AA, Mudliar SN, Raghunathan K, Thawale P. *Journal of health & pollution.* 2016; 6(12), 43-49.
- [31]. Paricaguan B, Muñoz JL, Sevilla F, Pérez J.

- Revista Ingeniería UC, 2018. 25 (3): 357-368
- [32]. Jiménez A. Sustitución de pigmentos que contienen metales pesados, Tesis de grado. Colombia: Universidad de Antioquia, Medellín, 2020.
- [33]. Paricaguan B, Muñoz JL, Sáenz-Palencia, L. Revista UIS Ingenierías. 2022; 21(2), 1–14.
- [34]. METHOD 6010C inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. Revision 3 november, 2000.
- [35]. Norma INEN: Pinturas y productos afines. NTE INEN 2123. Determinación de plomo total por medio de ácido nítrico concentrado. Método de espectrofotometría por absorción atómica. Ecuador: Norma técnica ecuatoriana. Instituto Ecuatoriano de Normalización, 1998.
- [36]. IPEN: International POPs Elimination Network. Lead in enamel decorative paints. National Paint testing results: a nine-country study, 2015.
- [37]. IPEN. Lead in solvent-based paints for home use in Bangladesh. 2021.
- [38]. IPEN. Lead in solvent-based paints for home use in the republic of Armenia, 2016.
- [39]. OMS. Orientación para organizar Campañas de promoción o de concienciación sobre el uso del plomo en la pintura. 2020.
- [40]. Lin GZ, Peng RF, Chen Q, Wu ZG, Du L, Environ. Res. 2009. 2009; 109: 1-5.
- [41]. Mohanty A, Budhwani N, Ghosh B, Tarafdar M, Chakravarty S. Environ Dev Sustain. 2013; 15: 1653–1661.
- [42]. Ipen y Conoldo. Plomo en pinturas a base de solventes para uso doméstico en Colombia, 2016.
- [43]. EPA 3050b Rev. 02// EPA 7000B. Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils //Flame Atomic Absorption Spectrophotometry. 1996.
- [44]. EcoWaste. Report Watchdog Finds Lead in Paints in Despite Regulation. 2022.
- [45]. Von Thaden HA, Robles C, Fuente ME. Rev. Int. Contam. Ambie. 2020; 36 (1), 165-175.
- [46]. Reglamento Técnico Ecuatoriano RTE INEN 061 “Pinturas”. Ecuador, 2013.
- [47]. Ley N° 31182. Ley que protege la salud e integridad física de las personas del contenido de plomo en pinturas y otros materiales de revestimiento. Peru, 2021.
- [48]. Clark CS, Rampal, KG, Thuppil V, Roda SM., Succop P, Menrath W, Chen CK, Adebamowo EO, Agbede OA, Sridhar MK, Adebamowo CA., Zakaria Y, El-Safy A, Shinde RM, Yu J. Environmental research. 2009; 109(7), 930-936.
- [49]. Clarck CS, Speranskaya O, Brosche S, Gonzalez H, Solis D, Kodeih N, Roda S, Lind C. Environmental Research. 2015; 138 (9): 432-438.
- [50]. Public Law 110-314-Aug. 14. Consumer Product Safety Improvement Act of 2008.

6. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



PhD BELÉN MARÍA PARICAGUAN MORALES Docencia, investigación y extensión en posgrado y pregrado (2005 – 2023). Consultora Independiente de ID & Producción Disther C. Ltda Ecuador. Licenciada en Química Universidad de Carabobo año 2004 Valencia Venezuela. Doctora en Ingeniería mención química Universidad de Carabobo año 2015 Valencia Venezuela. Par evaluador Educación Superior en CACES Ecuador año 2019. Magíster en educación Universidad tecnológica empresarial de Guayaquil Ecuador año 2023. Investigadora en el campo de Polímeros, pinturas y contaminantes derivados petroquímicos. belenparicaguan@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6327-7678>



LICENCIADO JOSÉ LUIS MUÑOZ CUEVAS Licenciado en química de la Universidad Central de Venezuela, (Caracas- Venezuela) en 1997. Ha desempeñado cargos en empresas privadas (1997 – 2023): Jefe de ID & Producción Disther C. Ltda Ecuador, Gerente del Centro de Investigación Corimon Pinturas C.A., Superintendente Planta Industrial Corimon Pinturas C.A., Líder Técnico Investigación y Desarrollo Corimon Pinturas C.A., Jefe Químico IDST&SM Resimon C.A., Químico IDST&SM Resimon C.A. Diseño de productos base de agua y base solvente para los mercados Arquitectónico, Madera, Repintado Automotriz, Pintura para Demarcación Vial, Mantenimiento Industrial Liviano y Cemento de Contacto. Investigador en el campo de Polímeros, pinturas y contaminantes derivados petroquímicos. joselmcuevas@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5454-9718>



FELIX GAINCE PARADA Actualmente estudia Genie de l'eau et environnement, ecole d'ingénieur ensil-ensci, (Limonges, France). Ingeniero químico Universidad de Carabobo (Valencia- Venezuela) año 2016. Ha desempeñado cargos en empresas privadas como analista químico en Venezuela, Colombia, es especialista en tecnología del agua. Supervisión industrial de los procesos de recuperación, incluyendo la elaboración de la fórmula y procedimiento de fabricación. Investigador en el campo de Agua, Polímeros, pinturas y contaminantes derivados petroquímicos. felix05gaince@gmail.com



PhD. LAURA SÁENZ PALENCIA. Ingeniero Metalúrgico, Universidad Central de Venezuela (Venezuela) en 1979, recibió su Maestría en Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales en la Universidad Central de Venezuela (Venezuela) en 1992. Doctorado en Ingeniería por la Universidad de Carabobo de Venezuela (Venezuela) en 2009. Investigador activo de Centro de Investigación en Mecánica, Universidad de Carabobo. Ha participado en Congresos, Conferencias, y encuentros de carácter Científico como expositor de alcance Nacional e Internacional. Profesor Titular Jubilado (pregrado y postgrado) de la Universidad de Carabobo. Su línea de investigación se enfoca en evaluar el comportamiento mecánico de los materiales, caracterización de materiales y mecánica de fractura. lsaenz29@gmail.com

ORCID: 0000-0003-4944-3032.

MODELO FUERZA - DEFLEXIÓN DE VIGAS I FABRICADAS CON RESINA POLIÉSTER Y CASCARILLA DE ARROZ Y SOMETIDAS A CARGAS VERTICALES PUNTUALES

José Christian Chanchí Golondrino*, Cristhian Fernando González Lozano

Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Manizales, Caldas. Colombia.

*e-mail: jcchanchigo@unal.edu.co



RESUMEN

La resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz ha sido propuesta como material compuesto con potenciales aplicaciones en elementos estructurales. A la fecha, son escasas las validaciones experimentales y numéricas de elementos estructurales con este material compuesto. Este artículo describe el comportamiento fuerza-deflexión de vigas I fabricadas con resina poliéster y cascarilla de arroz y sometidas a cargas verticales puntuales. 13 vigas I fueron ensayadas con cargas verticales puntuales en los tercios de la luz y 3 probetas prismáticas del mismo material de las vigas fueron ensayadas a compresión. Los resultados muestran que la curva fuerza-deflexión de las vigas I es trilineal y que las tres zonas de esta curva corresponden a los casos: viga con primeras fisuras, viga con fisuras estabilizadas y viga en la falla. El mecanismo de falla de las vigas I es atribuido a momento flector o a una combinación de cortante y momento flector. El mecanismo de falla de las vigas I inicia con fisuras en la aleta inferior a tensión; estas fisuras se propagan a través del alma de la viga hasta alcanzar la aleta a compresión produciendo la falla de la viga. Este mecanismo de falla se considera semi-dúctil debido a que las deflexiones son fácilmente observables antes de la falla de la viga. La semi-ductilidad de este mecanismo se atribuye la adición de la cascarilla de arroz a la resina poliéster, la cual disminuye la fragilidad de la resina poliéster. Los resultados también muestran que el módulo de elasticidad de la resina poliéster con cascarilla de arroz puede considerarse de 7.250 MPa para esfuerzos axiales compresivos inferiores a 200 MPa y de 18.205 MPa para esfuerzos axiales compresivos entre 200 MPa y 1.000 MPa. Un modelo para predecir la curva fuerza-deflexión de las vigas I fue propuesto basado en las 3 zonas observadas experimentalmente de esta curva. Con la variación de los parámetros del modelo, dos curvas teóricas que envuelven el 70 % de las curvas fuerza-deflexión experimentales, fueron propuestas.

Palabras Claves: Material polimérico, viga I, cascarilla de arroz, resina poliéster.

FORCE – DEFLECTION MODEL FOR I BEAMS MADE OF POLYESTER RESIN AND RICE HUSK AND UNDER VERTICAL JOINT LOADS**ABSTRACT**

The polyester resin reinforced with rice husk has been proposed as a composite material with potential applications on structural elements. To date, experimental and numerical validations of structural elements with this composite material are scarce. This paper describes the force-deflection behaviour for I beams made of polyester resin and rice husk, and under vertical joint loads. 13 I beams were tested under joint loads at the thirds of the beam span, and 3 prismatic coupons of the beam material were tested in compression. Results show the force – deflection curve for the I beams is trilinear, and the three zones of the curve correspond to the cases: beam with first cracks, beam with stabilized cracks, and beam at the failure. The collapse mechanism for the I beams is attributed to bending moment or a combination between bending moment and shear. The collapse mechanism of the beams starts with cracks on the beam bottom flange in tension, and these cracks spread through the beam web until reaching the beam top flange in compression, thus producing the beam failure. This collapse mechanism is considered as semi-ductile since the deflections can be easily observed before the beam failure. The semi-ductility of this mechanism is attributed to the addition of rice husk to the polyester resin, which reduced the fragility of the polyester resin. Results also show the elastic modulus of the polyester resin with rice husk can be considered of 7.250 MPa for compressive stresses less than 200 MPa, and of 18.205 MPa for compressive stresses of 200 MPa – 1000 MPa. A model for predicting the I beam force – deflection curve based on the 3 zones experimentally observed was proposed. By the variation of the parameters in the model, two theoretical curves that envelope 70 % of the force – deflection curves experimentally obtained, were proposed.

Keywords: *Polymeric material, I beam, rice husk, polyester resin.*

1. INTRODUCCIÓN

En la última década la aplicación de materiales compuestos en campos de la ingeniería tales como civil, aeronáutica, automotriz, mecánica y minera, ha venido ganando importancia [1, 2]. Esto es debido a que los materiales compuestos se han considerado como un posible sustituto de materiales convencionales como la madera, el hormigón, el acero y el aluminio [1]. Esta sustitución es posible debido a que los materiales compuestos se caracterizan por densidades bajas, resistencias altas, son resistentes a la intemperie, pueden producirse de manera industrializada y económica [2]. Entre los materiales compuestos promisorios para sustituir materiales convencionales se encuentran los plásticos reforzados, los cuales se obtienen impregnando un refuerzo fibroso con una resina que se solidifica bajo la acción de un sistema catalítico [3]. Las resinas poliéster pueden considerarse como una posibilidad versátil para ensamblar materiales compuestos, debido a que solo requieren la adición de un catalizador y fibra para producir un plástico reforzado termoestable [1, 3, 4].

Adicionalmente, los plásticos reforzados hechos a base de resina poliéster se caracterizan por un tiempo de curado rápido a temperatura ambiente y pueden generar relaciones resistencia/peso altas [5].

Entre las fibras que han sido consideradas para producir plásticos reforzados a partir de resina poliéster, se pueden mencionar la fibra de vidrio y fibras vegetales [6]. La fibra de vidrio es deseable por su alta resistencia, su baja densidad, buen comportamiento a la intemperie, buenas propiedades aislantes eléctricas y facilidad de procesamiento y ensamblaje de distintas formas [5], [7, 8]. Sin embargo, su alto costo de producción, la emisión de compuestos volátiles en su producción, la generación de plásticos reforzados de baja reciclabilidad y los altos valores de energía para producción y extracción de la fibra de vidrio, han hecho que su preferencia en la producción de plásticos reforzados se haya ido disminuyendo [6], [8-10]. Entre las aplicaciones de plásticos reforzados hechos a base de resina poliéster y fibra de vidrio que se han implementado a la fecha con satisfactorio funcionamiento, se pueden mencionar: cubiertas, paneles de fachada, marcos de puertas y ventanas, mobiliario interior, depósitos, tubos,

elementos prefabricados para edificios, y elementos estructurales como vigas, escaleras y barandas, [5,11].

Como sustituto a la fibra de vidrio, el uso de fibras vegetales como refuerzo de la resina poliéster ha ido ganando importancia. Esto es debido a que las fibras vegetales se caracterizan por: buena resistencia mecánica, baja densidad, generan aislamiento térmico y acústico, bajo costo, facilidad de obtención, biodegradabilidad, y reducen el impacto ambiental en el proceso de producción del plástico reforzado [6, 9, 12]. A la fecha, entre las fibras vegetales que se han propuesto exitosamente como refuerzo de la resina poliéster se pueden mencionar [8-13]: bagazo de caña de azúcar, tronco de la planta del banano, fibra de coco, rastrojo de piña, yute, sisal, abarca, olmo, palma de cera, kenaf, trigo, bambú, lino, henequén, algodón, fique, hojas de plátano y sábila. Para todas estas fibras vegetales, estudios experimentales tendientes a obtener las propiedades mecánicas y los beneficios de reforzar la resina poliéster con estas fibras han sido conducidos. Estos estudios encontraron que las fibras vegetales adolecen de adecuada adherencia con la resina poliéster. Razón por la cual, las fibras vegetales deben ser tratadas químicamente y su contenido de humedad debe ser reducido con el fin de producir propiedades mecánicas comparables o ligeramente superiores a las de la resina poliéster reforzada con fibra de vidrio [8, 9].

Recientemente, una de las fibras vegetales que se ha propuesto como refuerzo de la resina poliéster es la cascarilla de arroz [14-17]. Esta aplicación se basa en que, a nivel mundial, el arroz es un producto de consumo común y que su cascarilla es un desecho que puede obtenerse a bajo costo y su proceso de reducción de contenido de humedad es rápido y económico [14]. La validación experimental de la resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz, como material compuesto, fue realizada a través de ensayos de tensión y ensayos de flexión con probetas fabricadas con volúmenes de la cascarilla de arroz que variaron entre el 5 % y 25 % de la dosificación del material compuesto [14-17]. Los resultados de estos ensayos mostraron que, sin importar el porcentaje en volumen de la cascarilla de arroz, ella reduce la fragilidad de la resina poliéster. Los resultados también mostraron que para porcentajes en volumen hasta del 10 % de

cascarilla de arroz, la resistencia a tensión y la resistencia a tensión del material compuesto son iguales o ligeramente superiores al de la resina poliéster sin cascarilla de arroz. Estos resultados permitieron proponer la resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz como material compuesto y posible sustituto de materiales convencionales en aplicaciones estructurales en el campo de la ingeniería civil [14-17].

A la fecha, son escasos los estudios experimentales conducentes a usar la resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz en aplicaciones estructurales en el campo de la ingeniería civil. Entre las aplicaciones exploradas en este campo se pueden mencionar vigas I, columnas I, y marcos hechos a base de vigas y columnas de sección I [18-20]. Estos trabajos investigativos muestran que la resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz genera perfiles I de baja densidad y de comportamiento semi-dúctil, indicando de esta manera, que este material podría usarse potencialmente como sustituto del acero en construcciones en zonas activas sísmicamente. Otras aplicaciones exploradas de la resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz en el campo de la ingeniería civil, corresponde a vigas de sección rectangular para sustituir el uso de vigas de madera en la conformación de estibas [21] y a paneles para sustituir el uso de paneles de yeso en la conformación de cielos rasos [22]. Estos trabajos investigativos muestran que los elementos estructurales propuestos en resina poliéster y cascarilla de arroz desarrollan resistencias ligeramente inferiores a las de los elementos estructurales ensamblados con madera y yeso. Sin embargo, el ciclo de vida de los elementos estructurales hechos a base de resina poliéster y cascarilla de arroz es superior a la de los elementos estructurales hechos a base de madera y yeso, de esta manera, el material compuesto se constituye en una alternativa económica sostenible a largo plazo [21, 22].

No obstante, el comportamiento de vigas hechas a base de resina poliéster y cascarilla de arroz ha sido descrito experimentalmente [18, 20, 21], pero a la fecha, no existe un modelo numérico predictor de la curva fuerza – deflexión de vigas hechas a base de este material compuesto. Tampoco existe un modelo que explique el mecanismo de falla de estas

vigas considerando las propiedades mecánicas del material y la variación de esfuerzos en la sección de la viga en cada una de las etapas que constituyen la curva fuerza – deflexión. Este artículo propone un modelo para predecir el comportamiento a flexión de vigas I hechas a base de resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz. El modelo propuesto es validado a partir del ensayo cuasi-estático de vigas I sometidas a cargas verticales puntuales en los tercios de la luz. Este artículo pretende responder las siguientes preguntas:

- i. ¿Cuál es el módulo de elasticidad de un material fabricado a base de resina poliéster y cascarilla de arroz?
- ii. ¿Cuál es el comportamiento experimental fuerza-deflexión de vigas I sometidas a carga vertical puntual y fabricadas a base de resina poliéster y cascarilla de arroz?
- iii. ¿Cuál es el mecanismo de falla de vigas I sometidas a carga vertical puntual y fabricadas a base de resina poliéster y cascarilla de arroz?
- iv. ¿Cuál es un modelo simple que represente el comportamiento fuerza-deflexión de vigas I sometidas a carga vertical puntual y fabricada a base de resina poliéster y cascarilla de arroz?
- v. ¿Con qué efectividad el modelo propuesto fuerza - deflexión de vigas I predice los resultados experimentales?

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material para la elaboración de probetas prismáticas y vigas de sección I

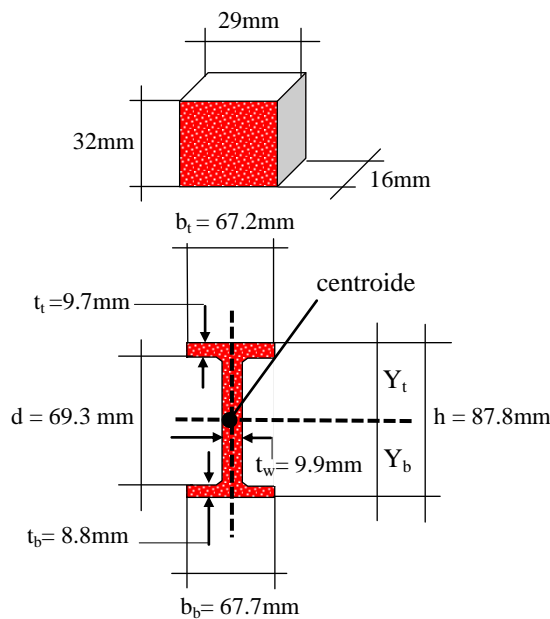
Las probetas prismáticas y las vigas de sección I se elaboraron con un material compuesto constituido por resina poliéster insaturada y cascarilla de arroz. Previo a la elaboración del material compuesto, la cascarilla de arroz se secó a 293.15 °K hasta lograr peso constante. La resina poliéster se adicionó con octoato de cobalto y metil-etil-cetona peróxido, los cuales corresponden al acelerante y al catalizador, respectivamente. Estos componentes generaron la reacción química que convirtió la resina poliéster de estado líquido a estado sólido. Durante el proceso de mezclado de todos los componentes del material compuesto, la cascarilla de arroz se adicionó y mezcló al azar. La resina poliéster, la cascarilla de arroz, el catalizador y el acelerante se

dosificaron en porcentajes en peso de 96.00, 2.68, 0.53 y 0.79, respectivamente.

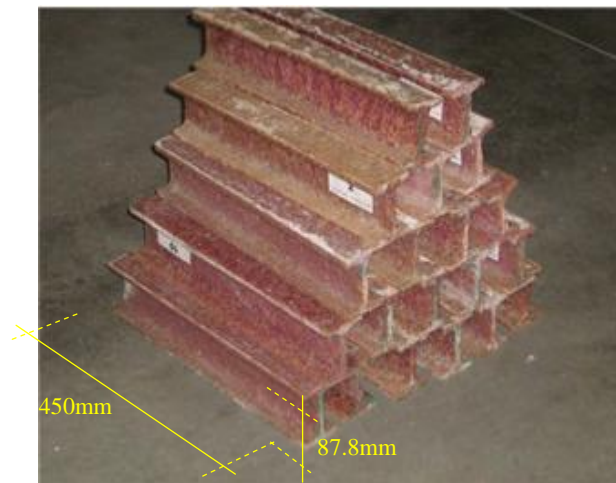
2.2 Proceso de elaboración de probetas prismáticas y vigas de sección I

3 probetas prismáticas y 13 vigas de sección I de longitud 450 mm se vaciaron con el material compuesto. El material compuesto en estado líquido se agitó manualmente durante dos minutos para remover el aire atrapado y posteriormente se vació en formaletas desmontables de madera. Mientras el proceso de vaciado de las probetas

prismáticas se realizó en una sola capa, el de las vigas se realizó en tres capas. Tanto para las probetas prismáticas como para las vigas se empleó un tiempo máximo de vaciado de quince minutos, el cual equivale al tiempo en el que el material compuesto inicia su endurecimiento (tiempo gel). Las probetas y las vigas se desencofraron después de ser curadas a una temperatura constante de 293.15 °K durante 48 h. Las dimensiones de las probetas prismáticas, y las dimensiones promedio de las vigas se muestran en la Figura 1.



a. Probetas prismáticas y denominación de las dimensiones de la sección de las vigas I



b. Vigas de sección I

Figura 1. Probetas prismáticas, denominación de las dimensiones de la sección de las vigas I y vigas I.

Las dimensiones de la sección I de acuerdo con la nomenclatura establecida en la Figura 1 y sus

propiedades geométricas, se presentan para las 13 vigas en la Tabla 1.

Tabla 1. Dimensiones y propiedades geométricas de la sección de las vigas I.

Viga No.	Altura viga <i>h</i> mm	Ancho aleta superior <i>b_t</i> mm	Ancho aleta inferior <i>b_b</i> mm	Espesor aleta superior <i>t_t</i> mm	Espesor aleta inferior <i>t_b</i> mm	Altura alma <i>d</i> mm	Espesor alma <i>t_w</i> mm	Distancia centroide a la fibra inferior <i>Y_b</i> mm	Distancia del centroide a la fibra superior <i>Y_t</i> mm	Inercia <i>I</i> mm ⁴
1	86.5	67.5	68.4	8.9	9.1	68.5	10.3	42.9	43.6	2,118,500
2	89.0	67.9	69.7	11.4	8.9	68.8	11.5	46.4	42.6	2,472,833
3	88.0	68.0	68.3	10.5	8.8	68.8	10.9	45.6	42.4	2,311,786
4	89.3	67.4	68.5	11.5	9.0	68.8	10.5	46.8	42.5	2,456,460
5	88.2	68.6	68.8	10.7	9.3	68.3	10.8	45.4	42.8	2,385,100
6	86.5	67.3	68.0	8.0	8.6	69.9	10.6	42.5	44.0	2,023,782
7	86.8	67.2	67.8	8.5	8.4	69.9	9.9	43.4	43.4	2,039,191
8	89.3	67.9	66.3	10.4	9.0	69.9	9.4	46.4	42.9	2,333,100
9	88.5	68.7	66.3	8.7	8.9	70.9	11.2	44.5	44.0	2,226,437
10	87.5	65.5	66.8	9.3	8.8	69.4	8.9	44.0	43.5	2,097,472
11	85.8	65.5	66.7	8.8	8.7	68.3	8.5	43.0	42.8	1,962,894
12	88.0	66.7	67.5	10.7	8.4	68.9	8.7	46.3	41.7	2,202,384
13	88.0	65.3	67.0	9.0	8.6	70.4	8.4	44.1	43.9	2,076,855
<i>ρ</i>	87.8	67.2	67.7	9.7	8.8	69.3	9.9	44.7	43.1	2,208,215
<i>σ</i>	1.08	1.01	1.00	1.13	0.25	0.80	1.03	1.50	0.68	164,073
<i>β</i>	1.2	1.5	1.5	11.6	2.8	1.2	10.4	3.4	1.6	7.4

a. ***ρ***: Promedio, ***σ***: Desviación estándar, ***β***: Relación entre promedio y desviación estándar expresada en porcentaje

En la Tabla 1, para todas las dimensiones y propiedades geométricas de la sección I de las 13 vigas, se presenta el promedio, ρ , la desviación estándar, σ , y la relación entre la desviación estándar y el promedio expresada en porcentaje, β . Los valores de β son inferiores al 12%, indicando que la dispersión respecto al promedio de las dimensiones y propiedades geométricas de la sección I de las 13 vigas es baja.

2.3 Ensayo a flexión de vigas I y ensayo a compresión de probetas prismáticas

Las vigas I fueron ensayadas cuasi-estáticamente en un montaje horizontal. El montaje consistió en apoyar cada extremo de las vigas en un soporte rígido que permitió el giro a flexión en el plano vertical de la viga, como se muestra en la Figura 2a.

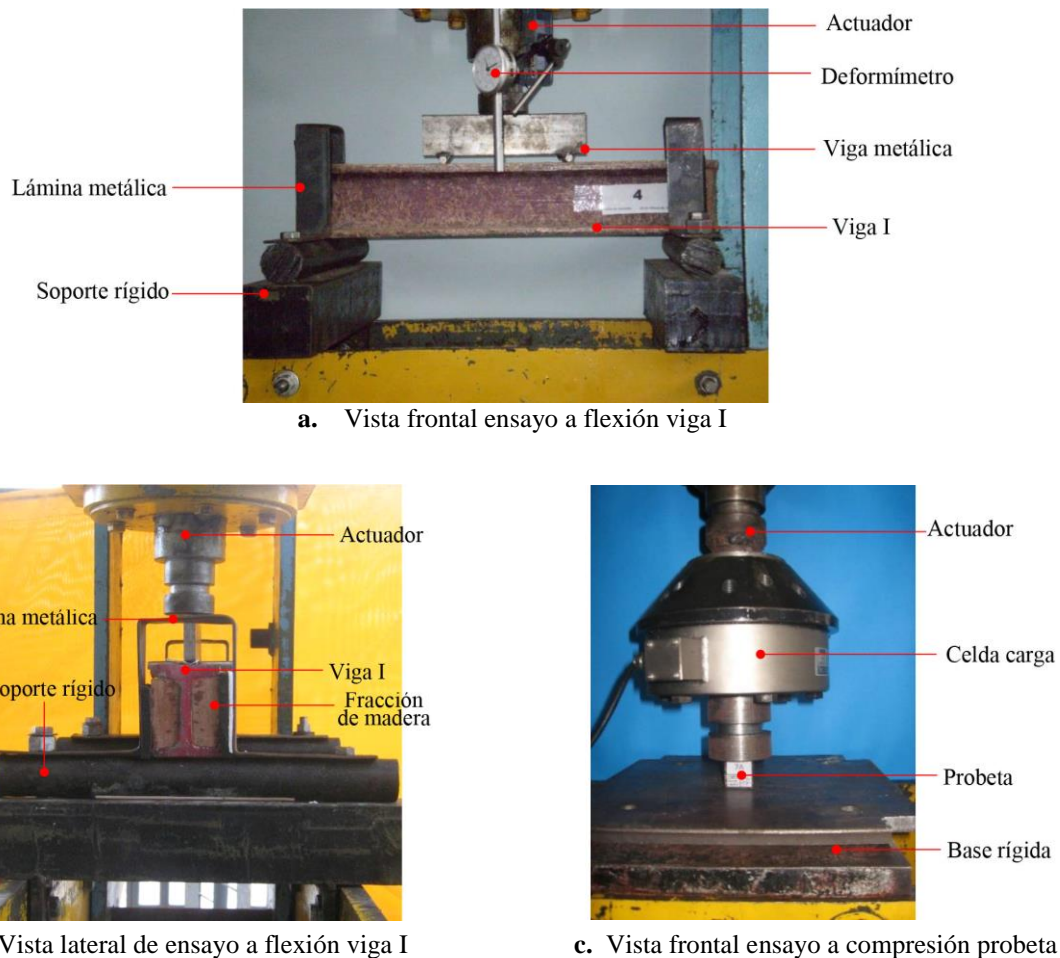


Figura 2. Montaje de ensayo a flexión de viga I y de ensayo a compresión de probeta.

En cada soporte, el giro alrededor del eje axial de la viga fue restringido con dos fracciones de madera confinadas al alma de la viga I a través de una lámina metálica en forma de U invertida y apernada al apoyo rígido, como se muestra en la Figura 2b. Las vigas I fueron sometidas a dos cargas puntuales en los tercios de la luz a través de una viga metálica cargada con un actuador equipado con una celda de carga, como se muestra en la Figura 2a. Las deflexiones de la viga fueron registradas en el centro de la luz con un deformímetro localizado en serie con el actuador, como se muestra en la Figura 2a. Las probetas fueron cuasi-estáticamente ensayadas a compresión con su lado más largo dispuesto verticalmente. En este montaje, uno de los extremos de la probeta estuvo en contacto con una base rígida y el otro extremo con un actuador equipado con una celda de carga, como se muestra

en la Figura 2c. Las elongaciones verticales de la probeta fueron medidas con un extensómetro adosado al actuador. Ambos ensayos, los de las vigas I y los de las probetas fueron ejecutados en un marco de reacción equipado con un actuador hidráulico con celda de carga de capacidad de 300 kN y un extensómetro de rango 10 mm. Las cargas para ambos ensayos fueron cuasi-estáticamente aplicadas a una velocidad de 0.025 mm/s desde una carga nula y hasta lograr la falla. La norma ASTM D695 – 15 [23] y la norma ASTM D790 – 03 [24] se usaron como referencia para proponer el ensayo de las probetas y el ensayo de las vigas, respectivamente.

2.4 Deflexión máxima de una viga sometida a carga puntual en los tercios de la luz

La máxima deflexión δ de una viga sometida a

carga puntual simétrica en los tercios, ocurre en el centro de la luz, como se muestra en la Figura 3.

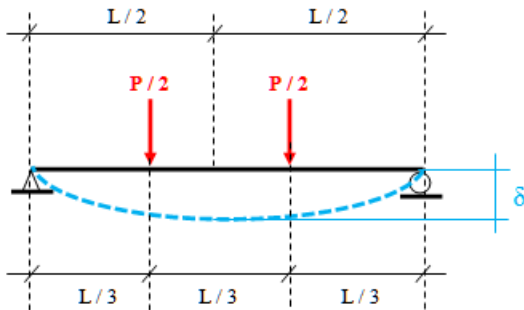


Figura 3. Deflexión máxima de una viga sometida a carga puntual simétrica en los tercios de la luz.

La máxima deflexión δ de la viga en el centro de la luz y en la Figura 3 es calculada por [25] como:

$$\delta = \frac{23 \times P \times L^3}{648 \times E \times I} \quad (1)$$

Donde, P es la fuerza vertical total sobre la viga, L es la luz de la viga, E es el módulo de elasticidad del material de la viga e I es la inercia de la sección de la viga.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Módulo de elasticidad de la resina poliéster con cascarilla de arroz

La Figura 4a muestra el módulo de elasticidad de la resina poliéster con cascarilla de arroz. Este módulo de elasticidad fue obtenido a partir de los ensayos a flexión de vigas I y de los ensayos a compresión de probetas prismáticas definidos en la Sección 2.3.

Desde los ensayos de compresión, 6 módulos de elasticidad fueron obtenidos, 2 para cada una de las 3 probetas prismáticas descritas en la Sección 2.2, como se muestra en la Figura 4a. Para cada probeta prismática, los 2 módulos fueron obtenidos como las pendientes de la zona 1 y zona 2 de la curva experimental esfuerzo axial – deformación unitaria axial, como se muestra en las Figura 4b, d, f. Desde los ensayos a flexión de vigas I, 10 módulos de elasticidad fueron obtenidos, 1 para cada una de las 10 vigas I descritas en la Sección 2.2, como se muestra en la Figura 4a. Para cada viga, el módulo de elasticidad se obtuvo usando la Ecuación 1 de la Sección 2.4 y la fuerza y la deflexión en la zona 1

de la curva experimental fuerza – deflexión, como se muestra en la Figura 4c, e, g.

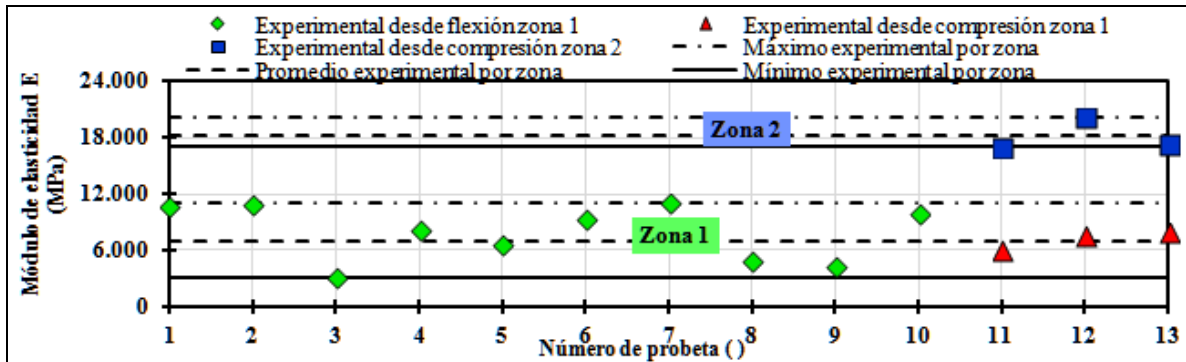
La Figura 4a muestra que para los ensayos de compresión de probetas y los ensayos de flexión de vigas I, el módulo de elasticidad de la zona 1 varió en el rango 3.000 MPa – 11.500 MPa. Para esta zona 1, el módulo de elasticidad promedio correspondió 7.250 MPa y es válido para esfuerzos de compresión axiales inferiores a 200 MPa. Debe notarse que los valores del módulo de elasticidad obtenidos a partir del ensayo de flexión de vigas I son más dispersos que los obtenidos a partir del ensayo a compresión de probetas. Esto es debido a que las probetas prismáticas fueron confeccionadas con menor volumen de material compuesto que el de las vigas I, lo cual redujo la cantidad de vacíos y/o discontinuidades del material produciendo valores de módulo de elasticidad más repetibles. La Figura 4a también muestra que, para los ensayos de compresión de probetas, el módulo de elasticidad de la zona 2 varió en el rango 17.010 MPa – 19.400 MPa. Para esta zona 2, el módulo de elasticidad promedio correspondió a 18.205 MPa y es válido para esfuerzos de compresión axiales de 200MPa - 1.000 MPa.

Un rango de valores del módulo de elasticidad de 5020 MPa – 7160 MPa fue reportado [14] como resultado de ensayos de tensión ejecutados sobre probetas prismáticas de sección rectangular y elaboradas con dosificaciones de cascarilla de arroz y resina poliéster similares a la aquí propuesta. Puede notarse que el módulo de elasticidad promedio de 7.250 MPa y reportado para esfuerzos de compresión axiales inferiores a 200 MPa es mayor al rango reportado por [14]. Las discrepancias entre estos resultados son atribuidas a las leves diferencias entre las dosificaciones usadas para la elaboración de las probetas de ensayo y al tipo de esfuerzo inducido durante el ensayo (tensión o compresión). Esto es debido a que el comportamiento de la resina poliéster a tensión difiere del comportamiento a compresión. Este resultado indica que el módulo de elasticidad es sensible a la dosificación de resina poliéster y cascarilla de arroz y al tipo de esfuerzo inducido durante el ensayo. Por tal razón, los valores de módulo de elasticidad aquí reportados solo aplican a la dosificación propuesta en esta investigación y para esfuerzos compresivos.

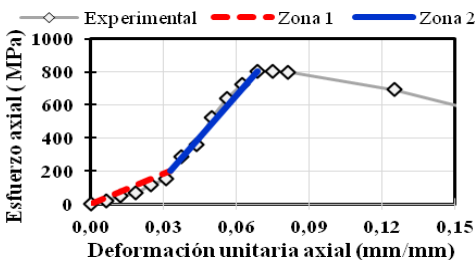
3.2 Comportamiento experimental fuerza – deflexión de vigas I

La Figura 5a muestra las curvas experimentales

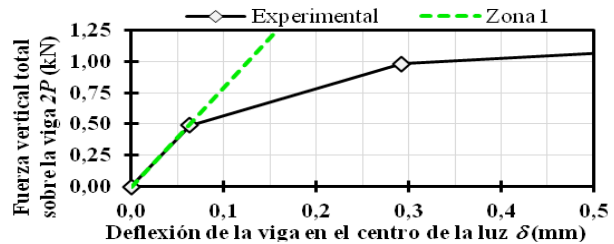
fuerza vertical – deflexión en el centro de la luz para las 13 vigas I ensayadas y la tendencia experimental promedio observada de estas curvas.



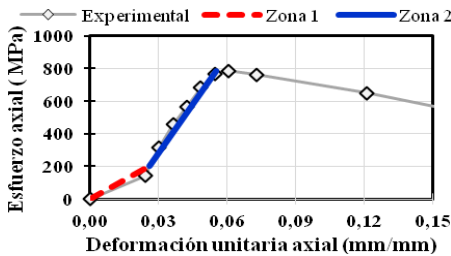
a. Valores del módulo de elasticidad desde el ensayo de compresión y el ensayo de flexión



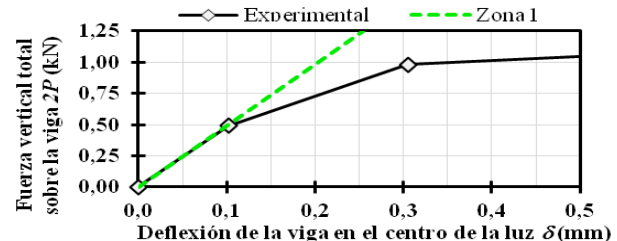
b. Probeta prismática No.1 a compresión



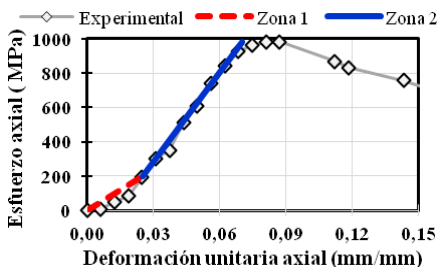
c. Viga I No.2 en flexión



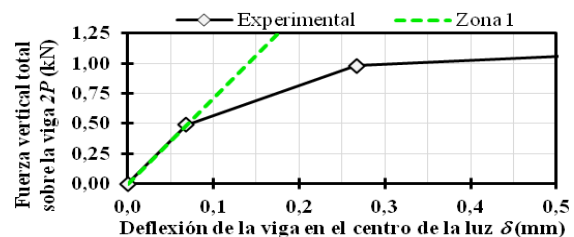
d. Probeta prismática No.2 a compresión



e. Viga I No.9 en flexión

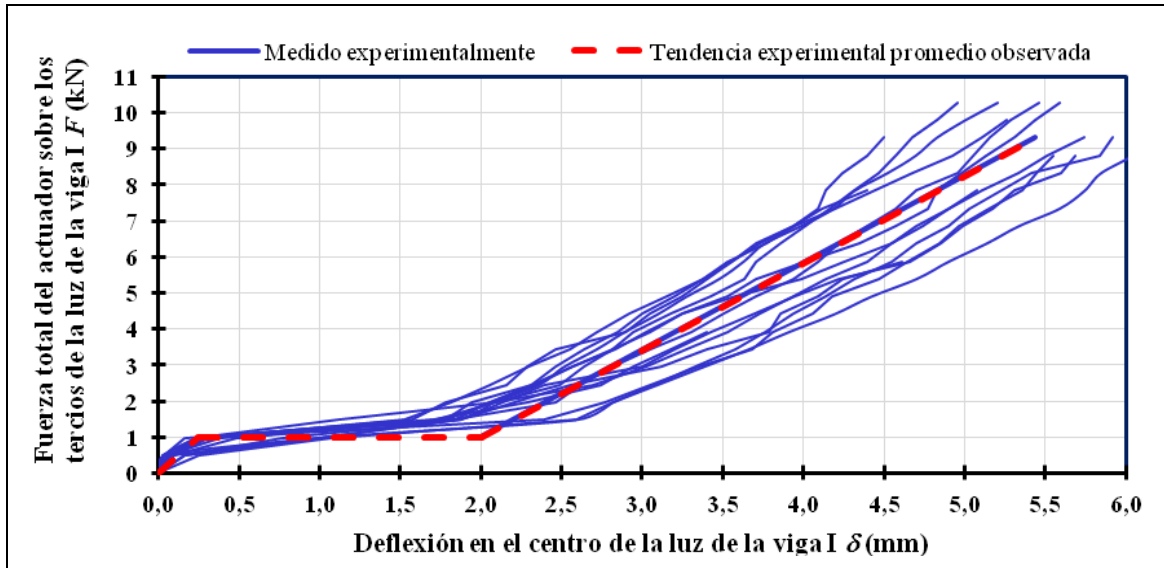


f. Probeta prismática No.3 a compresión

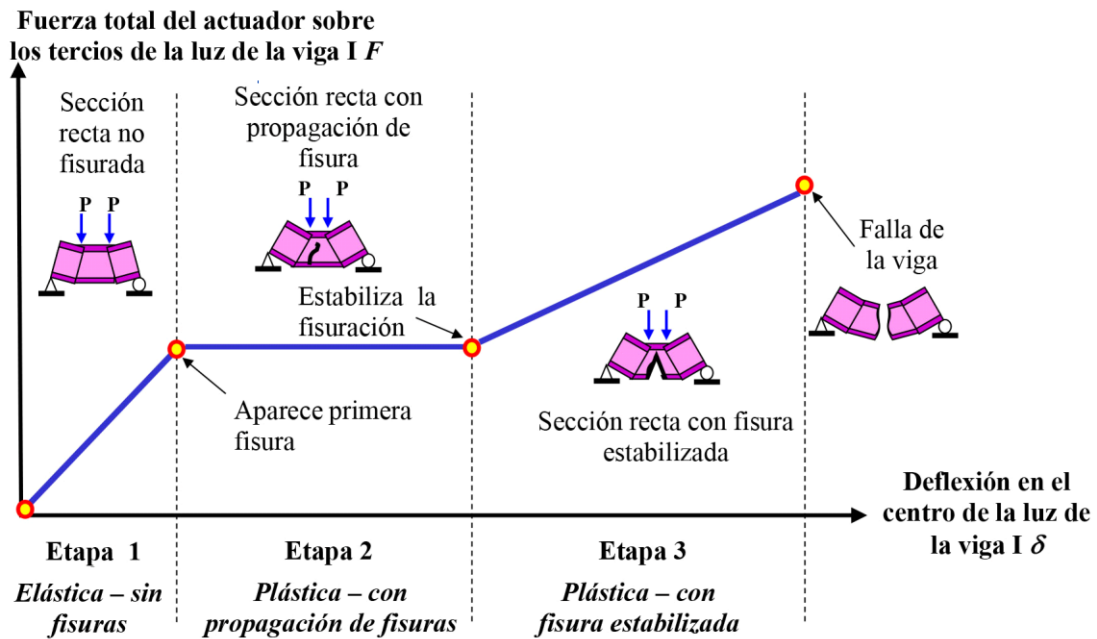


g. Viga I No.11 en flexión

Figura 4. (a) Módulo de elasticidad de resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz, (b-g) Curvas esfuerzo – deformación para probetas prismáticas y curvas fuerza – de flexión para vigas I.



a. Resultados experimentales y promedio observado



b. representación teórica propuesta

Figura 5. Resultados experimental y teórica propuesta de la curva fuerza vertical - deflexión en el centro de la luz, para vigas I sometidas a carga puntual en los tercios de la luz.

La Figura 5b muestra la representación teórica propuesta de las curvas fuerza vertical – deflexión en el centro de la luz de las vigas I.

La Figura 5a muestra que la curva fuerza vertical – deflexión en el centro de la luz, para vigas I está

conformada por 3 etapas de tendencia cuasi – lineal:

i. En la primera etapa entre la deflexión nula y la aparición de las primeras fisuras, la fuerza vertical y la deflexión en el centro de la luz de la viga se incrementaron proporcionalmente, como se muestra en las Figuras 5a-b. La fuerza vertical se incrementó hasta que las primeras fisuras aparecieron en la aleta inferior y en el tercio central de la luz de la viga, como se muestra en la Figura 5b. Antes de la aparición de las primeras fisuras, no se observó daño alguno a lo largo de la luz de la viga, por tal razón, la viga se comportó con secciones rectas no fisuradas, como se muestra en la Figura 5b.

ii. En la segunda etapa, entre la aparición de las primeras fisuras y la estabilización de las fisuras, la fuerza vertical se mantuvo constante e igual a aquella que produjo las primeras fisuras y la deflexión en el centro de la luz de la viga se incrementó significativamente, como se muestra en las Figuras 5a-b. Las fisuras en el tercio central de la luz de la viga se propagaron en la medida que la deflexión en el centro de la luz de la viga se incrementó. Estas fisuras se propagaron desde la aleta inferior y hasta el alma de la viga, estabilizándose aproximadamente en la mitad de la altura de la viga, como se muestra en la Figura 5b.

iii. En la tercera etapa, entre la estabilización de fisuras y la falla de la sección, la fuerza vertical y la deflexión en el centro de la luz se incrementaron en proporción inferior a la observada en la etapa inicial, como se muestra en las Figuras 5a-b. Las fisuras en el tercio central de la luz de la viga no se propagaron verticalmente con el incremento de la fuerza vertical y la deflexión en el centro de la luz. Sin embargo, la separación horizontal de las dos fracciones de viga a ambos lados de las fisuras en el tercio central se incrementó, como se muestra en la Figura 5b. Cuando la fuerza vertical alcanza su máximo valor, las fisuras en el tercio central de la luz se propagaron súbitamente produciendo la falla de la viga como se muestra en la Figura 5b.

3.3 Mecanismo de falla de vigas I

La Figura 6 muestra los mecanismos típicos de falla de vigas I en resina poliéster y cascarilla de arroz sometidas a carga vertical simétrica en los tercios de la luz. Tres tipos de mecanismos de falla

fueron observados, como se muestra en las Figuras 6a-c.

Los dos primeros mecanismos de falla de vigas I se muestran en las Figuras 6a-b y estos fueron asociados a momento flector. Estos mecanismos de falla fueron causados por momento flector debido a que la falla se presentó en el tercio central de la viga, donde sólo actúa el momento flector, como lo muestra el diagrama de momento de la viga mostrada en la Figura 6d. Los dos mecanismos de falla a momento flector se caracterizaron por una falla vertical que inició en la aleta inferior sometida a esfuerzos de tensión y que se propagó en el alma hasta la mitad de la altura de la viga I, como se muestra en las Figuras 6a-b. En el mecanismo de falla a momento flector tipo 1, la falla vertical se desvió a 45° hasta alcanzar la aleta superior sometida a esfuerzos de compresión, como se muestra en la Figura 6a. En el mecanismo de falla a momento flector tipo 2, la falla se bifurcó en un ramal que continuó la tendencia vertical de la falla inicial y en otro ramal que se desvió 45° ; ambos ramales alcanzaron la aleta superior sometida a esfuerzos de compresión, como se muestra en la Figura 6b.

El tercer mecanismo de falla de vigas I se muestra en la Figura 6c y este fue asociado a fuerzas de corte combinadas con momento flector. Este mecanismo de falla fue causado por fuerzas de corte y momento flector debido a que la falla se presentó en el límite entre los tercios izquierdo y central, donde actúa simultáneamente la fuerza de corte y el momento flector, como lo muestra los diagramas de corte y momento de la viga mostrada en la Figura 6d. Este mecanismo de falla se caracterizó por una falla orientada a 80° de la aleta inferior. Esta falla inició en la aleta inferior sometida a esfuerzos de tensión y terminó en la aleta superior sometida a esfuerzos de compresión, como se muestra en la Figura 6c.

En los dos mecanismos de momento y en el mecanismo combinado de corte y momento descritos anteriormente, se observó que las fallas asociadas son semidúctiles debido a que las vigas ensayadas mostraron deflexión antes de fallar. La naturalidad semidúctil de estas fallas es atribuida a la presencia de la cascarilla de arroz, debido a que ensayos de vigas I en condiciones geométricas y de carga similares mostraron los mismos mecanismos

de falla, pero con naturalidad frágil o explosiva.

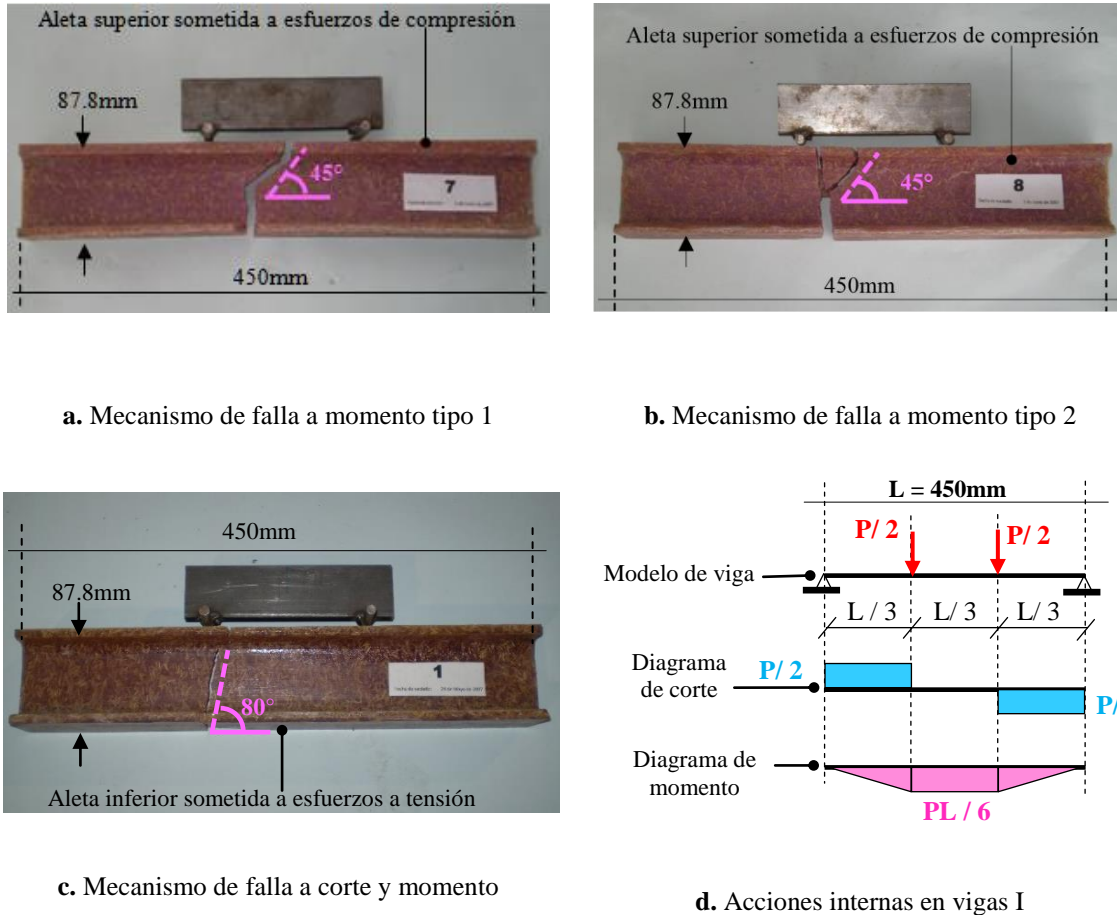


Figura 6. Mecanismos de falla y acciones internas en vigas I.

3.4 Modelo propuesto Fuerza - Deflexión de vigas I

3.4.1. Idealización de la curva fuerza - deflexión de vigas I

La curva fuerza - deflexión de vigas I se idealizó con un modelo tri - lineal, como se muestra en la Figura 7. Las tres zonas de este modelo están asociadas al comportamiento de la sección en el

centro de la luz de la viga I y corresponden a los siguientes casos:

- i. Zona 1: Entre la deflexión nula y la aparición de la primera fisura.
- ii. Zona 2: Entre la aparición de la primera fisura y la estabilización de fisuras.
- iii. Zona 3. Entre la estabilización de fisuras y la falla de la sección.

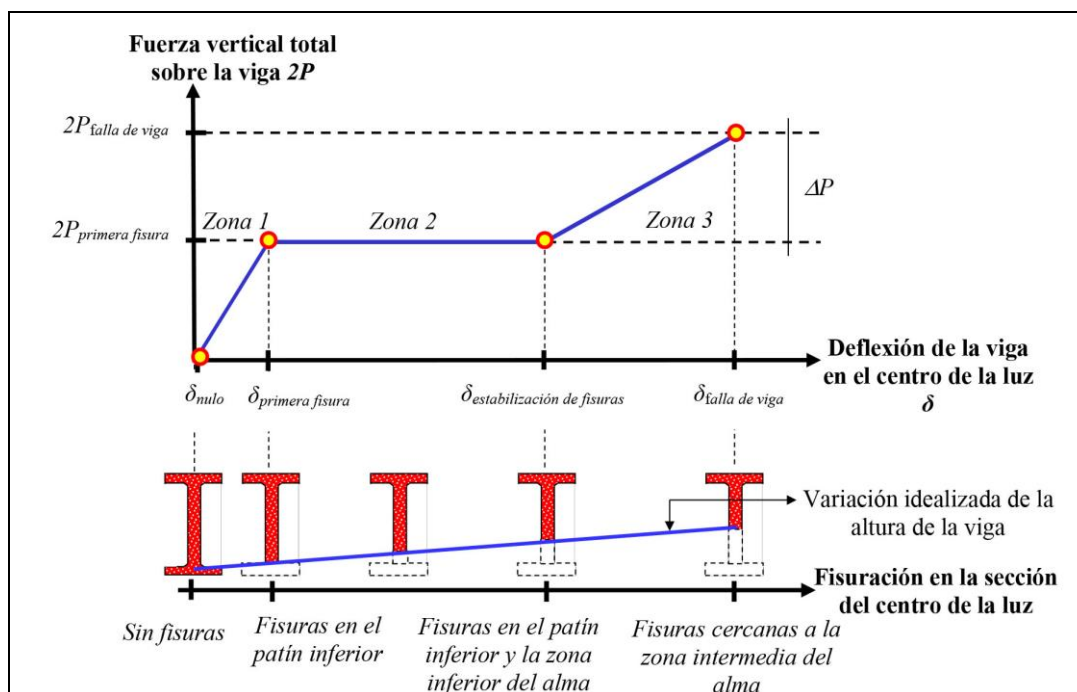


Figura 7. Idealización de la curva fuerza - deflexión de vigas I e idealización de la fisuración de la sección I en el centro de la luz de la viga.

La Figura 7 también muestra una idealización de la variación de la sección I debida a la fisuración y para el centro de la luz de la viga. En esta idealización, la sección I en el centro de la luz de la viga y a través de las tres zonas descritas anteriormente, varía desde una sección I y hasta una sección T con un alma de poca altura.

3.4.2. Idealización de la variación de la altura de la sección I de la viga

La variación de la altura de la sección recta I en el centro de la luz de la viga, debida a la aparición de fisuras y en las tres zonas de la curva fuerza – deflexión idealizada de acuerdo con la Sección 4.1, es mostrada en la Figura 8. Esta variación se representó a través de un factor denominado coeficiente de sección, K , el cual es un valor no dimensional que varía entre 0 y 1, y calculado como:

$$K = \frac{h_i}{h} \tag{2}$$

Donde, h_i es la porción de altura de la sección I que

no se encuentra fisurada en el centro de la luz de la viga y h es la altura total de la sección I de la viga, como se muestra en la Figura 8. La Ecuación 2 indica que el coeficiente de sección K representa la porción de altura de la viga que no se encuentra fisurada en el centro de la luz. La variación propuesta de K es mostrada en la Figura 8.

En la Zona 1 “entre la deflexión nula y la aparición de la primera fisura”, el factor K es igual a la unidad hasta que el esfuerzo de tensión en la aleta inferior de la viga es igual al 2.5 % de la resistencia a tensión del material de la viga. Este valor unitario de K significa que la viga no tiene fisuras, y por tal razón, en el análisis debe considerarse el 100 % de su altura, como se muestra en la Figura 8. Para esfuerzos a tensión en la aleta inferior de la viga superiores al 2.5 % de la resistencia a tensión del material de la viga y hasta que la primera fisura sea visible, se asumió que el factor K se reduce hasta 0.9, como se muestra en la Figura 8. Este valor de 0.9 significa que el 10 % de la altura de la viga se fisuró. Debido a que la altura de la aleta inferior correspondió aproximadamente al 10 % de la altura de la viga, como se muestra en la Tabla 1, la nueva sección de la viga en el centro de la luz es una sección T con el alma igual a la de la viga I sin

fisurarse, como se muestra en la Figura 8.

En la Zona 2 y 3 “entre la aparición de la primera fisura y la falla de la sección”, se asume que el

factor K reduce linealmente desde un valor de 0.9 y hasta 0.6, como se muestra en la Figura 8.

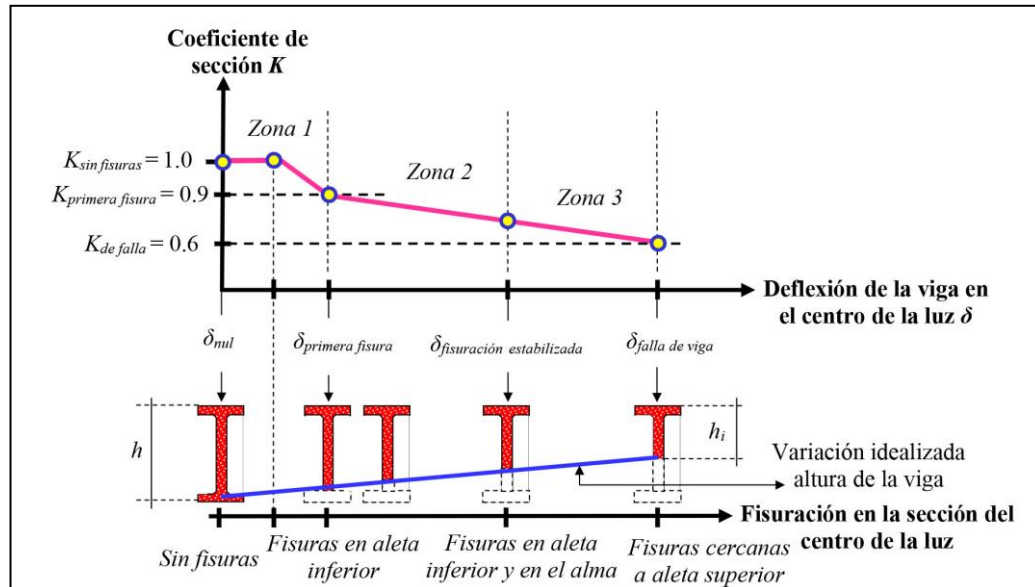


Figura 8. Variación de coeficiente de sección K y variación de la altura de la sección I en el centro de la luz, para las tres zonas de la curva fuerza – deflexión idealizada.

Esta reducción en el factor K significa que la sección de la viga se fisura progresivamente partiendo desde una sección T con alma igual a la de la viga I sin fisurarse y hasta una viga T con alma igual a aproximadamente a la mitad de la altura de la viga I sin fisurarse, como se muestra en la Figura 8. Debe notarse que la reducción lineal del factor K en la Zona 2 y 3 es una aproximación para facilitar el cálculo de este factor. En realidad, la función que define la reducción del factor K debería ser no lineal debido a que la fisuración del material es un fenómeno complejo que depende de la continuidad del material.

3.4.3. Modelo fuerza – deflexión de vigas I

El modelo de fuerza - deflexión se basó en considerar la sección en el centro de la luz de la viga I en las condiciones: “no fisurada”, “con primera fisura”, “con estabilización de fisuras” y “en la falla”. Estas cuatro condiciones representan las tres zonas de la curva fuerza – deflexión de la viga I descritas en la Sección 4.1. La variación de la sección de la viga I en el centro de la luz debido a la fisuración, la distribución de esfuerzos debidos a momento sobre esta sección y las fuerzas

resultantes de los esfuerzos a momento sobre esta sección, se muestran en la Figura 9.

Para las cuatro condiciones de la sección de la viga en el centro de la luz mencionadas anteriormente, se asumió:

- i. Una distribución lineal de esfuerzos a momento en la altura de la sección. Esta distribución de esfuerzos lineal es aplicable para el caso elástico y plástico, como se demostró en la Sección 3.1.
- ii. Las fuerzas resultantes de los esfuerzos a momento sobre la sección corresponden a un par de fuerzas conformado por una fuerza de compresión y una fuerza de tensión. Estas fuerzas son obtenidas como el volumen del prisma de esfuerzos a momento actuante sobre la sección.

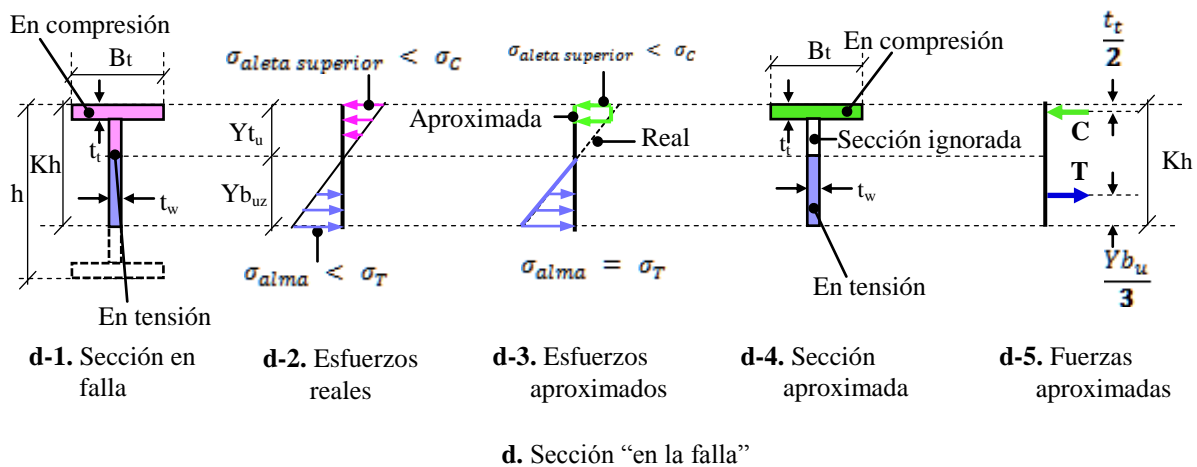
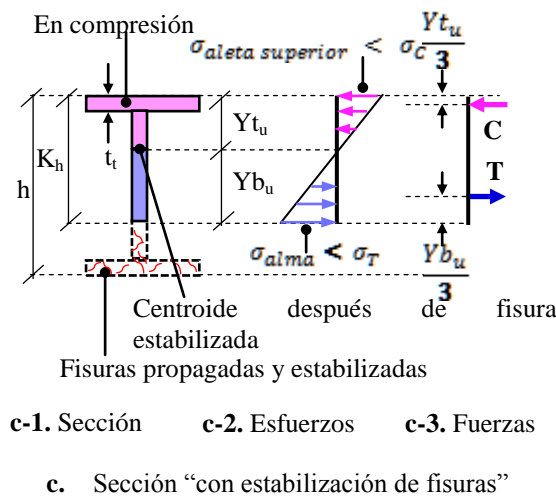
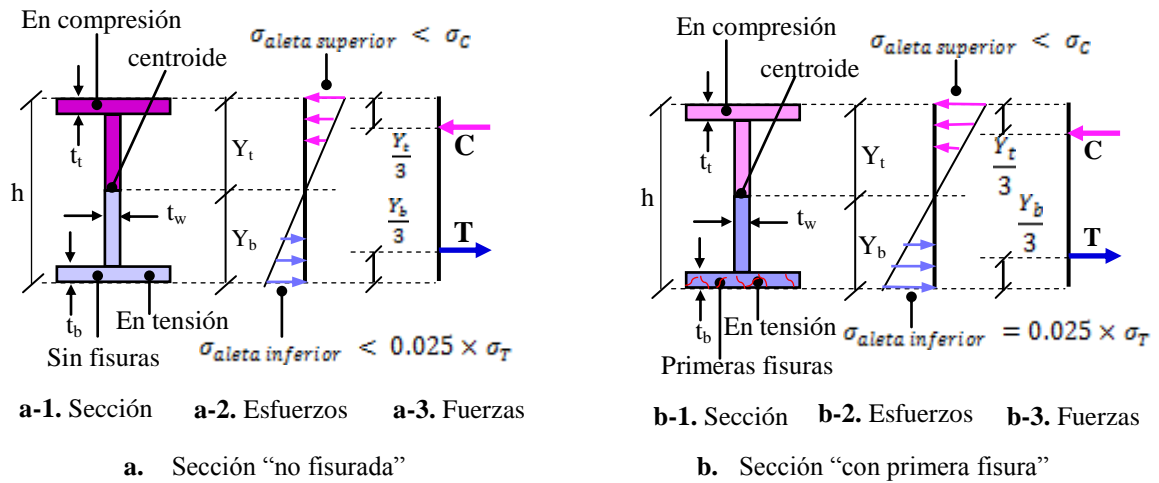


Figura 9. Distribución de esfuerzos y fuerzas, para la sección de la viga en el centro de la luz en las condiciones: "no fisurada", "con primeras fisuras", "con estabilización de fisuras" y "en la falla".

iii. La deflexión en el centro de la luz de la viga en cada una de las cuatro condiciones se calcula con la Ecuación 1 definida en la Sección 2.4 y usando los valores de fuerza, módulo de elasticidad e inercia apropiados para cada condición.

La sección de la viga se considera en la condición “no fisurada” cuando el esfuerzo a tensión en la aleta inferior es menor que el 2.5 % de la resistencia a tensión del material de la viga, σ_t , como se muestra en la Figura 9a. Para la condición “no fisurada”, la sección de la viga en el centro de la luz es I y su altura no se reduce. La fuerza de compresión C y la fuerza de tensión T , las dos resultantes de la distribución de esfuerzos a momento sobre la sección de la viga, se localizan en el tercio de la distancia desde el centroide a la fibra extrema de la aleta superior e inferior, Y_t y Y_b , respectivamente, como se muestra en la Figura 9a.

Para la sección en la condición “con primera fisura”, al incrementar la carga externa sobre la viga, la primera fisura ocurre cuando el esfuerzo en la aleta inferior es igual al 2.5 % de la resistencia a tensión del material de la viga, σ_t , como se muestra en la Figura 9b y en la Ecuación 3. A este bajo nivel de esfuerzo de tensión, solo ocurre una pequeña reducción de la altura de la viga como resultado de la baja fisuración. Por tal razón, la ubicación de las fuerzas de compresión y tensión C y T es aproximadamente igual al de la condición “no fisurada”, como se muestra en la Figura 9b. El esfuerzo a tensión en la aleta inferior es igual al esfuerzo producido por el momento externo en el centro de la luz de la viga y definido por la Ecuación 4. Reemplazando en la Ecuación 4, el momento externo en el centro de la luz de la viga definido desde la Figura 6d y por la Ecuación 5, se puede obtener la fuerza que produce la primera fisura en el centro de la luz de la viga (Ecuación 6). La deflexión de la viga para la sección en la condición “con primera fisura” es definida por la Ecuación 7, obtenida a partir de la Ecuación 1.

$$\sigma_{aleta inferior} = 0.025 \times \sigma_t \quad (3)$$

$$\sigma_{aleta inferior} = \frac{M_{primera fisura} \times Y_b}{I_{sf}} \quad (4)$$

$$M_{primera fisura} = \frac{P_{primera fisura} \times L}{6} \quad (5)$$

$$P_{primera fisura} = \frac{6 \times 0.025 \times \sigma_t \times I_{sf}}{L \times Y_b} \quad (6)$$

$$\delta_{primera fisura} = \frac{23 \times P_{primera fisura} \times L^3}{648 \times E_1 \times I_{sf}} \quad (7)$$

Donde, σ_t es la resistencia a tensión del material de la viga, $M_{primera fisura}$ es el momento externo que produce la primera fisura, $P_{primera fisura}$ es la fuerza que produce la primera fisura, I_{sf} es la inercia de la sección de la viga sin fisurar, L es la luz de la viga y Y_b es la distancia desde el centroide de la sección sin fisurar a la fibra extrema de la aleta inferior, como se muestra en la Figura 9b, $\delta_{primera fisura}$ es la deflexión de la viga en el centro de la luz cuando se produce la primera fisura, E_1 es el módulo de elasticidad del material de la viga en la zona 1 y definido en la Sección 3.1.

Para la sección en la condición “con fisuras estabilizadas”, después de la primera fisura, nuevas fisuras aparecen en la aleta inferior y se propagan hasta detenerse o estabilizarse en el alma de la viga, cambiando la sección de la viga de I a T, como se muestra en la Figura 9c. La propagación y estabilización de las nuevas fisuras es debida a las discontinuidades del material y ocurre a una carga externa constante e igual a la carga que produjo la primera fisura. Las fisuras logran llegar hasta una altura en donde el esfuerzo a tensión en el alma de la viga es inferior a la resistencia a tensión del material de la viga σ_t , como se muestra en la Figura 9c. La fuerza de compresión C y la fuerza de tensión T actuantes sobre la sección se reubican en altura. Esto es debido a que la altura total de la sección se redujo de un valor h a un valor Kh denominado altura efectiva de la sección después de la estabilización de fisuras, como se muestra en la Figura 9c. La deflexión de la viga para la sección en la condición “con estabilización de fisuras” es definida por la Ecuación 8, obtenida a partir de la Ecuación 1.

$$\delta_{con fisuras estabilizadas} = \frac{23 \times P_{primera fisura} \times L^3}{648 \times E_1 \times I_f} \quad (8)$$

Donde $\delta_{con fisuras estabilizadas}$ es la deflexión de la viga en el centro de la luz cuando las fisuras se estabilizan, $P_{primera fisura}$ es la fuerza que produce la

primera fisura, L es la luz de la viga, I_f es la inercia de la sección de la viga después de que las fisuras se estabilizan y E_1 es el módulo de elasticidad del material de la viga en la zona 1 y definido en la Sección 3.1.

Para la sección en la condición “en la falla”, después de que las fisuras en la sección se estabilizaron, la fuerza externa sobre la viga se incrementa hasta la fuerza que falla de la viga por esfuerzos debidos a momento. El incremento de fuerza externa desde la estabilización de las fisuras y hasta la falla de la viga, ΔP , es posible mientras los esfuerzos de compresión y tensión sean inferiores a la resistencia a compresión y tensión del material de la viga σ_c y σ_t , respectivamente, como se muestra en la Figura 9d-2. Este incremento ΔP se calculó considerando los esfuerzos de tensión del alma, los esfuerzos de compresión de la aleta superior e ignorando los esfuerzos de compresión en el alma, como lo muestran las Figuras 9d-3 y 9d-4. Esta aproximación es válida debido a que la aleta superior está sometida a esfuerzos de compresión mayores que los de la fracción del área del alma sometida a compresión y el área de la aleta superior es considerablemente mayor que la de la fracción del alma sometida a compresión, como se muestra en la Figura 9d-3 y 9d-4. Como resultado de esta aproximación, la fuerza de compresión C queda ubicada en el centroide de la aleta superior y la fuerza de tensión T en el centroide de la fracción del alma sometida a tensión, como se muestra en la Figura 9d-5.

Para la sección en la condición “en la falla” mostrada en la Figura 9d, las fuerzas de tensión T y compresión C actuantes sobre la sección, pueden calcularse con las Ecuaciones 9 – 10. El momento interno que produce la falla de la viga, $M_{\text{interno en la falla}}$, se calculó en la Ecuación 11 como el producto entre la fuerza de tensión definida por la Ecuación 9 y la distancia entre las fuerzas de tensión y compresión actuantes sobre la sección y mostrada en la Figura 9d-5. Igualando el momento interno que produce la falla de la viga definido por la Ecuación 11 con el momento externo producido por el incremento de fuerza desde la estabilización de las fisuras y hasta la falla de la viga, ΔP , definido por la Ecuación 12 y desde la Figura 6d, se obtiene ΔP definido por la Ecuación 13. La fuerza externa que produce la falla de la viga se obtuvo como la

adición de la fuerza que produjo la primera fisura definida por la Ecuación 6 y el incremento de fuerza ΔP , como se muestra en la Ecuaciones 14-15. La deflexión de la viga producida por el incremento de fuerza ΔP es definida por la Ecuación 16 obtenida a partir de la Ecuación 1. Debe notarse que esta deflexión debe ser calculada con el módulo de elasticidad de la viga en la Zona 2, E_2 . Esto es debido a que el material de la viga en la condición “en la falla”, se encuentra en el campo plástico definido como la Zona 2 en la Sección 3.1. La deflexión total de la viga en la condición “en la falla”, se calcula como la adición de las deflexiones en la condición “primera fisura”, en la condición “con fisuras estabilizadas” y la deflexión producida por el incremento de fuerza ΔP , $\delta_{\Delta P}$, como esta definido por la Ecuación 17.

Donde en las Ecuaciones 9-17 y en la Figura 9d, T es la fuerza a tensión en la sección de la viga, σ_t es la resistencia a tensión del material de la viga, Y_{bu} es la distancia desde el centroide a la fibra extrema en tensión de la sección en la condición “en falla”, t_w es el espesor del alma de la sección de la viga, C es la fuerza a compresión en la sección de la viga, $M_{\text{interno en la falla}}$ es el momento interno que produce la falla de la viga, Kh es la altura efectiva de la sección en la falla, t_t es el espesor de la aleta superior, $M_{\text{externo en la falla}}$ es el momento producido por el incremento de fuerza ΔP , siendo ΔP el incremento en la fuerza externa desde la estabilización de las fisuras y hasta la falla de la viga, L es la luz de la viga, $P_{\text{primera fisura}}$ es la fuerza que produce la primera fisura, I_f es la inercia de la sección de la viga sin fisurar, Y_b es la distancia desde el centroide de la sección sin fisurar a la fibra extrema de la aleta inferior, mostrada en la Figura 9b, $P_{\text{en la falla}}$ es la fuerza externa que produce la falla de la viga, $\delta_{\Delta P}$ es el incremento en la deflexión de la viga en el centro de la luz producido por ΔP , E_2 es el módulo de elasticidad del material de la viga en la Zona 2 y definido en la Sección 3.1, I_f es la inercia de la sección de la viga después de que las fisuras se estabilizan, $\delta_{\text{en la falla}}$ es la deflexión de la viga en el centro de la luz cuando se produce la falla, $\delta_{\text{primera fisura}}$ es la deflexión de la viga en el centro de la luz cuando se produce la primera fisura, $\delta_{\text{estabilización de fisuras}}$ es la deflexión de la viga en el centro de la luz cuando las fisuras se estabilizan.

$$T = \frac{\sigma_t \times Y_{bu} \times t_w}{2} \quad (9)$$

$$C = T \quad (10)$$

$$M_{\text{interno en la falla}} = T \times \left[Kh - \frac{Y_{bu}}{3} - \frac{t_t}{2} \right] \quad (11)$$

$$M_{\text{externo en la falla}} = \frac{\Delta P \times L}{6} \quad (12)$$

$$\Delta P = \left[\frac{6}{L} \right] \times \left[\frac{\sigma_t \times Y_{bu} \times t_w}{2} \right] \times \left[Kh - \frac{Y_{bu}}{3} - \frac{t_t}{2} \right] \quad (13)$$

$$P_{\text{en la falla}} = P_{\text{primera fisura}} + \Delta P \quad (14)$$

$$P_{\text{en la falla}} = \left[\frac{6 \times \sigma_t}{L} \right] \times \left[\left[\frac{I_{sf}}{Y_b} \right] + \left[\left[\frac{Y_{bu} \times t_w}{2} \right] \times \left[Kh - \frac{Y_{bu}}{3} - \frac{t_t}{2} \right] \right] \right] \quad (15)$$

$$\delta_{\Delta P} = \frac{23 \times \Delta P \times L^3}{648 \times E_2 \times I_f} \quad (16)$$

$$\delta_{\text{en la falla}} = \delta_{\text{primera fisura}} + \delta_{\text{con estabilización de fisuras}} + \delta_{\Delta P} \quad (17)$$

3.5 Comparación entre modelo propuesto y resultados experimentales

El modelo Fuerza – Deflexión de las vigas I, propuesto y definido en las Secciones 4.2 - 4.3 y a través de las Ecuaciones 2 – 17, fue comparado con las curvas fuerza – deflexiones experimentales presentadas en la Figura 5a y correspondientes a las 13 vigas I ensayadas. La Tabla 2 resume la fuerza y la deflexión calculadas con el modelo propuesto y para una viga con las dimensiones promedio de la sección I de las 13 vigas listadas en la Tabla 1. Estos valores de fuerza y deflexión se presentan para la sección de la viga I en el centro de la luz y para las condiciones: “no fisurada”, “con primeras fisuras”, “con estabilización de fisuras” y “en la falla”. Los valores reportados en la Tabla 2 fueron calculados para una resistencia a tensión del

material de la viga $\sigma_t = 65$ MPa y considerando coeficiente de sección $K = 0.60, 0.65$ y 0.70 . El valor de σ_t fue definido como el promedio del rango 40 - 90 MPa, definido por [26] para la resina poliéster sin refuerzo. Los valores de K fueron obtenidos usando metodología prueba - error, de tal manera que los valores mínimo y máximo involucran la mayoría de las curvas experimentales fuerza – deflexión de las 13 vigas I. En la Figura 10 se comparan las 3 curvas fuerza – deflexión calculadas con el modelo propuesto con las curvas fuerza – deflexión experimentales obtenidas de las 13 vigas I ensayadas y presentadas en la Figura 5a. Las 3 curvas fuerza - deflexión calculadas con el modelo corresponden a los coeficientes de sección K de 0.60, 0.65 y 0.70, y las parejas ordenadas fuerza, deflexión se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Predicción de la deflexión de la viga I en el centro de la luz usando el modelo propuesto.

Condición viga	Altura viga	Coefficiente sección	Sección tipo	Inercia	Distancia desde el centroide a la fibra extrema de la aleta inferior	Espesor alma	Espesor aleta superior	Módulo elasticidad	Fuerza total en los tercios de la luz de la viga	Deflexión en el centro de la luz de la viga
	h	K		I_{sf} o I_f	Y_b o Y_{bu}	t_w	t_t	E_1 o E_2	F	δ
	mm	---	---	mm ⁴	mm	mm	mm	MPa	kN	mm
“No fisurada”	87.80	1.00	I	2,213,961	44.70	9.0	9.7	7,250	1.07	0.22
“Con primeras fisuras”	87.80	1.00	I	2,213,961	44.70	9.0	9.7	7,250	1.07	0.22
“Con estabilización de fisuras”	56.97	0.65	T	315,903	70.99	9.0	9.7	7,250	1.07	1.73
	61.47	0.70	T	393,851	69.38	9.0	9.7	7,250	1.07	1.44
	65.97	0.75	T	482,824	67.69	9.0	9.7	7,250	1.07	1.21
“En la falla”	56.97	0.65	T	315,903	70.99	9.0	9.7	18,205	7.74	5.70
	61.47	0.70	T	393,851	69.38	9.0	9.7	18,205	8.88	5.20
	65.97	0.75	T	482,824	67.69	9.0	9.7	18,205	10.09	4.74

La Figura 10 muestra que el modelo propuesto captura la tendencia de las curvas experimentales. La Figura 10 también muestra que mientras para valores de $K = 0.65$ el modelo refleja la tendencia promedio de las curvas experimentales, para valores de $K = 0.60$ y $K = 0.70$ el modelo envuelve el 70 % de las curvas experimentales. Estos resultados indican que el modelo propuesto predice la curva Fuerza – Deflexión de las vigas de manera satisfactoria. Discrepancias entre el modelo propuesto y las curvas experimentales son debidas a las siguientes consideraciones en el modelo:

i. La resistencia a tensión de la resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz fue asumida igual al valor de la resistencia a tensión de la resina poliéster sin refuerzo. Esto es debido a que, a la fecha no existe información experimental disponible de la resistencia a tensión de la de la resina poliéster reforzada con cascarilla de arroz.

ii. La distribución de esfuerzos a momento sobre la sección I se consideró lineal en la condición “en la falla” de la viga. Esta suposición es aproximada debido a que la distribución de esfuerzos es no lineal para esfuerzos compresivos altos, como se muestra en la Zona 2 de las Figuras 4b, 4d y 4f. Aunque la distribución de esfuerzos compresivos mostrados en las Figura 4b, 4d y 4f es axial, se espera que esta distribución sea similar a la de las compresiones producidas por los esfuerzos de momento.

El método propuesto es de fácil adopción y podría expandirse a la obtención de la capacidad de vigas sometidas a carga distribuida uniforme. Debe tenerse en cuenta que los factores experimentales aquí propuestos requieren verificación para otros casos de carga.

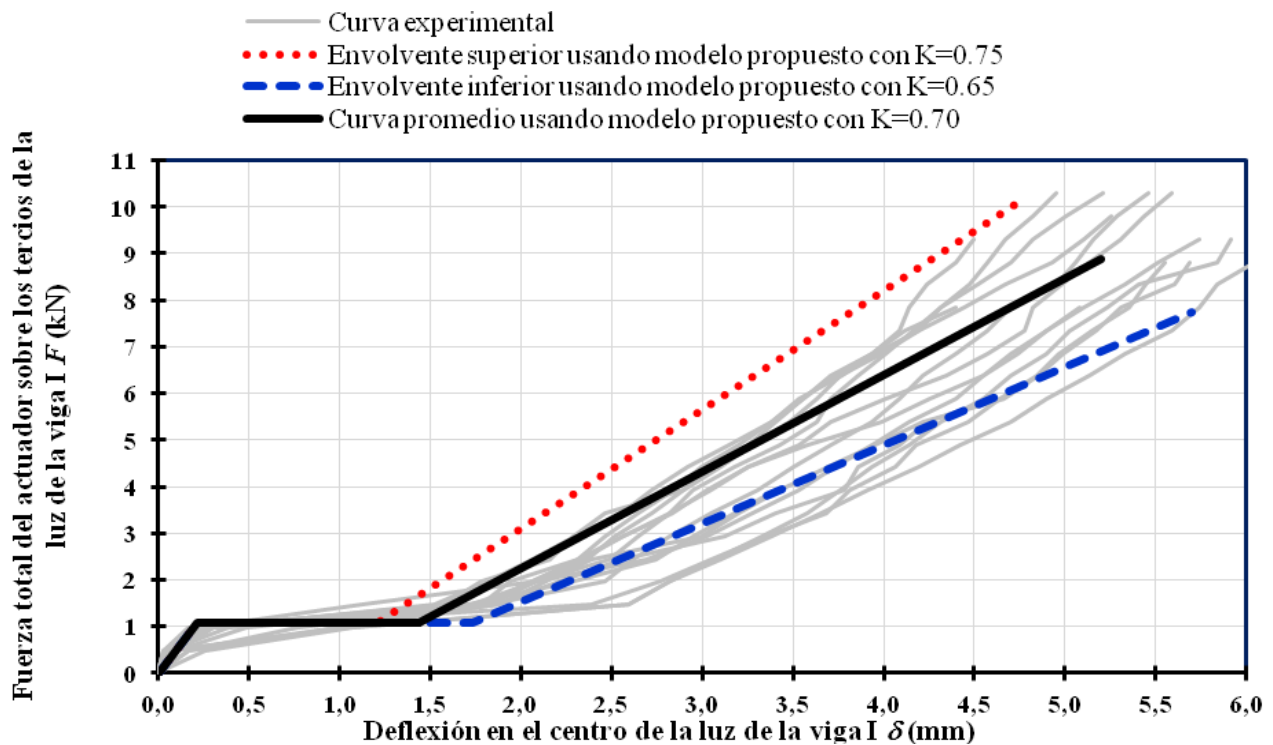


Figura 10. Comparación de curvas experimentales fuerza-deflexión de vigas I contra modelo propuesto.

4. CONCLUSIONES

Este artículo describe el comportamiento experimental y propone un modelo de la curva fuerza-deflexión de vigas I hechas a base de resina poliéster y cascarilla de arroz sometidas a carga vertical puntual. Se demostró que:

- i. El módulo de elasticidad de un material fabricado a base de resina poliéster y cascarilla de arroz depende del nivel del esfuerzo axial compresivo. Para esfuerzos axiales compresivos inferiores a 200 MPa, el módulo de elasticidad promedio es de 7.250 MPa y para esfuerzos axiales compresivos entre 200 MPa y 1.000 MPa, el módulo de elasticidad promedio es de 18.205 MPa. Valores inferiores fueron reportados en trabajos investigativos que obtuvieron el modulo de elasticidad a partir de ensayos de tensión con dosificaciones de resina poliéster y cascarilla de arroz similares a la aquí propuesta, indicando que el modulo de elasticidad es sensible a la dosificación y al tipo de esfuerzo

(tensivo o compresivo). Por tal razón, los valores de módulo de elasticidad aquí reportados solo aplican a la dosificación propuesta en esta investigación y para esfuerzos compresivos.

- ii. El comportamiento fuerza – deflexión de vigas I sometidas a carga vertical puntual y fabricadas a base de resina poliéster y cascarilla de arroz, se puede describir a través de 3 etapas cuasi-lineales. En la primera etapa, la fuerza vertical y la deflexión se incrementan hasta que aparece las primeras fisuras en la aleta a tensión de la viga. En la segunda etapa, la fuerza se mantiene constante, la deflexión se incrementa, y las fisuras se propagan hasta estabilizarse en el alma de la viga. En la tercera etapa, la fuerza vertical y la deflexión se incrementan nuevamente hasta que las fisuras se propagan súbitamente hasta producir la falla de la viga.
- iii. Dos mecanismos de falla de vigas I sometidas a carga vertical puntual y fabricadas a base de resina poliéster y cascarilla de arroz fueron

observados. Estos mecanismos correspondieron a falla a momento flector y falla por la combinación de momento flector y cortante. Ambos mecanismos de falla se caracterizaron por la aparición de fisuras en la aleta inferior a tensión y que se propagaron verticalmente en el alma de la viga, hasta inclinarse en la fracción de alma y aleta en compresión de la viga. Estos mecanismos de falla se consideran semi-dúctiles debido a que la viga I exhibe deflexiones observables a simple vista antes de la falla total. La semi-ductilidad de los mecanismos de falla fue atribuida a la adición de la cascarilla de arroz a la resina poliéster, la cual disminuye la fragilidad de la resina poliéster.

- iv. Un modelo que representa el comportamiento fuerza-deflexión de vigas I sometidas a carga puntual y fabricadas a base de resina poliéster y cascarilla de arroz fue propuesto. El modelo propuesto se basa en considerar una distribución lineal de esfuerzos debida a momento sobre la sección de la viga I y en considerar que la altura de la sección de la viga I disminuye como resultado de la propagación de las fisuras inducida por el incremento de los esfuerzos a momento. La disminución de altura con el incremento del esfuerzo a momento se consideró con un factor no dimensional denominado coeficiente de sección, el cual varía entre 0.6 y 1.0. El factor es igual a la unidad cuando la viga I no presenta fisuras y menor que la unidad cuando en la viga I se estabilizan las fisuras o la sección alcanza su máxima resistencia. El método propuesto es de fácil adopción y podría expandirse a la obtención de la capacidad de vigas sometidas a carga distribuida uniforme.
- v. El modelo propuesto fuerza - deflexión para vigas I sometidas a carga vertical puntual y fabricadas a base de resina poliéster y cascarilla de arroz, predice con buena aproximación la tendencia de las curvas experimentales. El ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales se logró usando un rango de coeficiente de sección de 0.6 - 0.7. Usando los valores extremos de este rango de coeficiente de sección, el modelo propuesto envolvió el 70%

de las curvas experimentales. Discrepancias entre el modelo propuesto y los resultados experimentales se atribuyen a la ausencia de datos experimentales de la resistencia a tensión de la resina poliéster con cascarilla de arroz y a la suposición de una distribución de esfuerzos lineal debida a momento sobre la sección I de la viga.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos son expresados a los Ingenieros Civiles egresados de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales: Alejandra Salazar, Angélica Jaramillo, Mario Alberto Villada Ríos, Jorge Hernán Correa, María Elisa Bedoya Vélez y Gilson Quintero, quienes contribuyeron en el desarrollo experimental de este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1]. Lara LA. I+D. 2010; 10 (1): 64-70.
- [2]. Aperador W, Delgado A, Bautista Ruiz JH. Respuestas. 2010; 15 (2).
- [3]. Jaramillo Zapata LY, Patiño Arcila ID. Rev. Tecno Lógicas. 2012; 28: 109-127.
- [4]. Rodríguez NJ, Rojas B, Atuesta Sicacha JA, Rivera Moreno AP. Tecnología y Productividad. 2017; 3 (3): 79-90.
- [5]. Olivares Santiago M, Galán Marín C, Roa Fernández J. Informes de la Construcción (Revistas CSIC). 2003; 54 (484): 45-62.
- [6]. López Arraiza A, Valencia FR, Castillo Lopez G, Bermúdez A, Montoya C, Ramón JL. Revista de la Asociación Española de Materiales Compuestos. 2017; 3 (2): 1-4.
- [7]. Miravete A, Mieres JM, Calvo I, Comino P, Chiminelli A, Cuartero J, Tolosana N. Materiales de Construcción (CSIC). 2005; 55 (280): 63-69
- [8]. Gómez JS. Diseño de un material compuesto con fibra natural para sustituir la utilización de la fibra de vidrio, Tesis no publicada. Medellín (Colombia): Universidad Eafit, 2009.

- [9]. Trejos Taborda JD. Propiedades mecánicas de una matriz de poliéster reforzada con fibra de coco comparadas con la misma matriz reforzada con fibra de vidrio, Tesis no publicada. Pereira (Colombia): Universidad Tecnológica de Pereira, 2014.
- [10]. Taborda-Ríos JA, Cañas-Mendoza LA, Trisancho-Reyes JL. *DYNA*. 2017; 84 (202): 35-41.
- [11]. García Diez S. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2011; 12 (5): 268-282.
- [12]. Parra Páez DA, Sánchez Zarate MA. Desarrollo material polimérico reforzado con fibras naturales, Tesis no publicada. Bogotá (Colombia): Universidad EAN, 2012.
- [13]. Alvarado Castiblanco AM. Obtención y caracterización mecánica de material compuesto resina poliéster - fibra de piña, Tesis no publicada. Bogotá (Colombia): Universidad Libre, 2017.
- [14]. Lalaleo EF. Caracterización Mecánica del Material Compuesto de Matriz Poliéster Reforzada con Cascarilla de Arroz para Determinar las Propiedades Mecánicas en Aplicaciones Industriales, Tesis no publicada. Ambato (Ecuador): Universidad Técnica de Ambato, 2016.
- [15]. Viswanath SB, Sathees S, Sudarsan D, Muthalagu R. *Mechanical. Materials Today: Proceedings*. Science Direct. 2021; 46: 874-877
- [16]. Ahire MK, Sonawane DD, Phase SS. *Journal on Material Science*. 2018; 5(4): 36-39.
- [17]. Ismail M, Rejab MRM, Siregar JP, Mohamad Z, Quanjin M. *Materials Today: Proceedings*. Science Direct. 2020; 27: 2749-1755.
- [18]. Chanchí Golondrino JC, Salazar A, Jaramillo A, Villada M, Correa J, Bedoya M, Quintero G, "Caracterización Comportamental de Vigas I Hechas de un Material Constituido por una Matriz Polimérica de Resina Poliéster y un Llenante de Cascarilla de Arroz". 12th International Conference on Project Engineering. Zaragoza (España). 2007.
- [19]. Chanchí Golondrino JC, Duque JL. *Ingeniería civil*. 2015; 1(180): 77-84
- [20]. Chanchí Golondrino JC, Gómez J. *Revista de plásticos modernos*. 2017; 115 (733).
- [21]. Salamanca SJ, Nieves N. Desarrollo de un Material a Base de Cascarilla de Arroz y Resina Poliéster para Sustituir Estibas de Madera. *Revista caribeña de ciencias sociales*. 2018; 9: 1-17
- [22]. Madu OG, Nwankwojike BN, Ani OI. *American Journal of Engineering Research (AJER)*. 2018; 7(6): 11-16.
- [23]. Norma ASTM D695-15, Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics, Vol. 08.01, Philadelphia - USA: American Society for Testing and Materials, 2015.
- [24]. Norma ASTM D790-03, Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Philadelphia - USA: American Society for Testing and Materials, 2003.
- [25]. Young WC, Budynas RG. *Roark's Formulas for Stress and Strain*, 7th Ed. United States of America: McGraw-Hill book, 2002.
- [26]. Mohanty A, Misra M, Drzal L, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. New York (United States of America): Taylor & Francis Group, 2005, p. 275 y 297.

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES



JOSE CHRISTIAN CHANCHI GOLONDRINO

Ingeniero Civil egresado de la Universidad del Cauca – Colombia, con Maestría en Estructuras de la Universidad de los Andes – Colombia y con Doctorado en Estructuras de University of Canterbury – New Zealand. Se desempeña como Profesor Asociado al Departamento de Ingeniería Civil de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales. Su interés investigativo y publicaciones se orientan a áreas como nuevos materiales, nuevos sistemas estructurales, puentes, estructuras de concreto, estructuras metálicas, disipación sísmica y rehabilitación sísmica.

(ORCID: 0000-0003-2706-3856)



CRISTHIAN FERNANDO GONZÁLEZ LOZANO

Ingeniero Civil egresado de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales. En la actualidad se desempeña como ingeniero contratista del sector público y privado colombiano. Se vinculó al área investigativa aproximadamente 5 años, en los cuales ha realizado investigaciones y publicaciones relacionadas con nuevos materiales y sistemas constructivos.

(ORCID: 0000-0002-5101-7870)

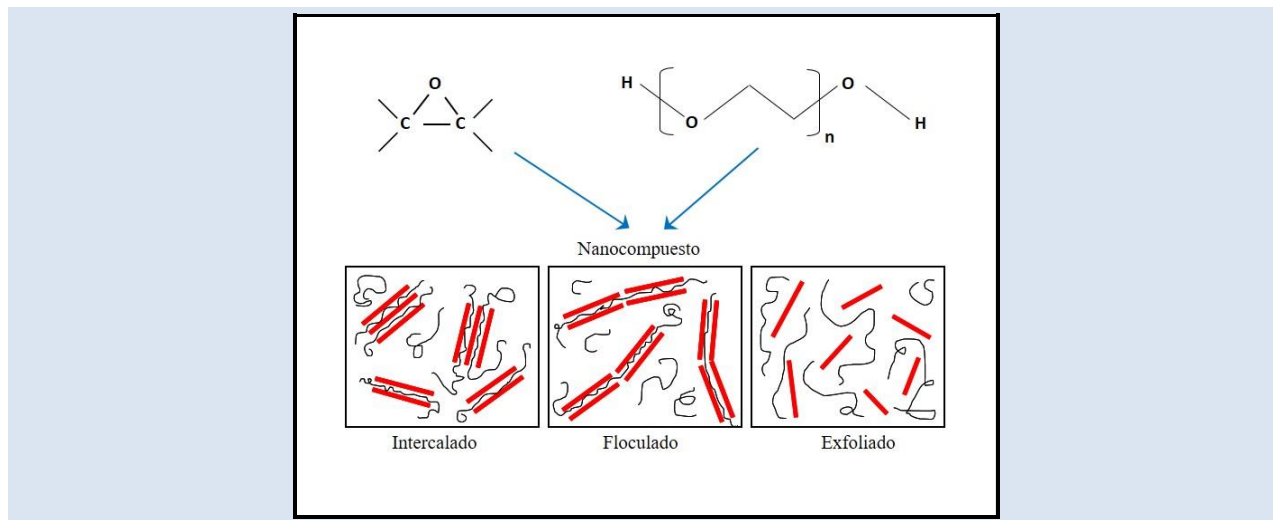
PROPIEDADES POR TRACCIÓN Y DEGRADACIÓN TÉRMICA DE NANOCOMPUESTOS EPOXI PREPARADOS POR POLIMERIZACIÓN EN MASA

Fabio Augusto Mesa Rueda^{1,2*}, Alexander Luna Cortes¹, Alneira Cuellar Burgos^{1,2**}

1: Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, km. 7 vía al Aeropuerto La Nubia, Manizales (Caldas), Colombia.

2: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Universidad Nacional de Colombia, km. 7 vía al Aeropuerto La Nubia, Manizales (Caldas), Colombia.

*e-mail: famesar@unal.edu.co ** e-mail: acuellarb@unal.edu.co



RESUMEN

Se determinaron las propiedades mecánicas de tracción y térmicas de degradación de nanocompuestos con cantidades de arcilla natural y modificadas orgánicamente entre 1 y 3 % p/p. Se encontró que los valores del módulo de Young eran independientes de la cantidad de arcilla. Pero la dispersión de la arcilla inorgánica Cloisite®Na+ otorgó mejoras en las propiedades de tracción hasta 50 % en esfuerzo y fuerza máxima respecto al polímero base. La incorporación de poliétilenglicol otorgó plasticidad y redujo la dureza al polímero termofijo. A través del análisis termogravimétrico (TGA) se determinó que las arcillas reducen levemente la estabilidad del polímero convencional. La difracción de rayos X (XRD) fue usada como técnica de análisis en nanocompuestos preparados por polimerización en masa con poliétilenglicol (PEG). Los nanocompuestos, las arcillas puras y la reacción de entrecruzamiento del polímero convencional fueron caracterizadas por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Palabras Claves: Nanocompuestos, surfactante, exfoliación, resina epóxica.

TENSILE AND THERMAL DEGRADATION PROPERTIES OF EPOXY NANOCOMPOSITES PREPARED BY BULK POLIMERIZATION

ABSTRACT

The tensile and thermal degradation properties of the nanocomposites were determined with quantities of pristine and organically modified clays between 1 and 3 % w/w. It was found that the values of the Young's modulus is independent of the amount of clay. The dispersion of the inorganic clay Cloisite®Na⁺ improved the tensile properties up to 50 % in tensile strength and maximum strength compared to neat polymer. The incorporation of polyethylene glycol gave plasticity and reduced the hardness of the thermosetting polymer. It was determined by thermogravimetric analysis (TGA) that the clays reduce the stability of the neat polymer. The X-ray diffraction (XRD) was used as analytical techniques in prepared nanocomposites by bulk polymerization with polyethylene glycol (PEG). The nanocomposites, the clays and the neat thermosetting polymer cross-linking reaction were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

Keywords: *Nanocomposites, surfactant, exfoliation, epoxy resin.*

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se han realizado numerosas investigaciones en el desarrollo de nanocompuestos reforzando una matriz polimérica por medio de la dispersión de partículas o empleando modificantes con el objetivo de mejorar el desempeño, sus propiedades mecánicas y térmicas.

Las montmorillonitas (MMT) son arcillas inorgánicas pertenecientes al grupo de los filosilicatos con organización TOT (capas tetraédricas-octaédricas-tetraédricas), las cuales intercalan átomos de silicio con hidróxido de magnesio o hidróxido de aluminio. El espesor promedio de estas capas es de 1 nm y el ancho puede variar de 30 nm hasta diferentes micrones [1]. Estas nanocargas son atractivas en investigación y en la industria porque mejoran las propiedades mecánicas y térmicas en materiales termofijos, aumentando el módulo, el esfuerzo de falla, la deformación, resistencia a la degradación térmica y propiedades de barrera [1,2].

Las arcillas más usadas son denominadas órgano-arcillas, complejos catiónicos en los que los cationes metálicos superficiales de las arcillas naturales se intercambian con un surfactante catiónico orgánico [3]. La capa del surfactante es organofílica permitiendo que las arcillas inorgánicas se dispersen en polímeros orgánicos [4].

Las investigaciones recientes reconocen tres tipos principales de estructuras morfológicas compuestas cuando se dispersan capas de silicato en una matriz epóxica: 1) microcompuestos 2) nanocompuestos intercalados y 3) nanocompuestos exfoliados. Estos tipos de morfologías influyen en las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos.

En la literatura se han reportado tres métodos de dispersión para producir estructuras intercaladas y exfoliadas en compuestos tipo arcilla/polímero, por ejemplo, la intercalación en fusión [5-9], usando disolventes orgánicos polares [10-12] y la polimerización en masa [13-18]. Este último método ofrece ventajas como: 1) la síntesis de los nanocompuestos en pocas etapas; 2) evitar la remoción de un solvente; 3) mejorar la afinidad de la matriz polimérica y la arcilla y 4) mayor dispersión de la arcilla.

La MMT se caracteriza por tener elevada área y reactividad superficial, aumentando la interacción

con el polímero y puede resultar en la formación de fases separadas en alguna de las morfologías mencionadas anteriormente. Una adecuada dispersión de la MMT, inclusive a bajas cargas, mejora las propiedades térmicas y mecánicas en comparación a la matriz polimérica [19].

Estudios previos muestran que este tipo de arcillas en los sistemas epoxi aumentan la resistencia a la tracción y el módulo de flexión. Dependiendo del tipo de resina epóxica y agente de entrecruzamiento; composiciones no superiores al 3 % de MMT muestran un aumento de la resistencia a la tracción y flexión que puede superar el 10 % con respecto a la matriz polimérica sin modificante. Sin embargo, estos sistemas muestran una leve disminución en la resistencia al impacto Izod y en la deformación del material. Además, en general, la nanocarga mejora la estabilidad térmica del polímero [20].

La difracción de rayos X (XRD) es ampliamente utilizada para caracterizar los nanocompuestos arcilla/polímero porque permite determinar el espaciado basal de las arcillas en los nanocompuestos sintetizados. Sin embargo, esta técnica ofrece información de un punto específico aleatorio del material y no siempre es concluyente y es conveniente acompañar el análisis empleando microscopía electrónica para confirmar la morfología del nanocompuesto.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y el análisis termogravimétrico (TGA) son técnicas ampliamente utilizadas para la caracterización estructural y estabilidad térmica del sistema reactivo, matriz polimérica, modificantes orgánicos e inorgánicos. De manera que en este trabajo se presenta el análisis, mediante estas técnicas, de nanocompuestos epoxi preparados por polimerización en masa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Sistema reactivo y modificantes

Para la formulación de la matriz epóxica se usó una resina líquida tipo diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) de la compañía *Olin Epoxy*TM, referencia DER®331 y suministrada por la empresa *Colquímicos* (Bogotá, Colombia). La Tabla 1 y la Figura 1 muestran algunas propiedades y la estructura química de la resina respectivamente.

Tabla 1. Propiedades del oligómero epóxico.

Propiedad	Valor
Viscosidad a 25 °C	11,000 - 14,000 (mPa·s)
Peso equivalente epoxi	182-192 (g/eq)
Densidad a 25 °C	1.16 (g/cm ³)

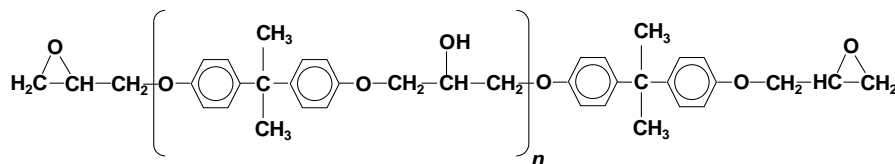


Figura 1. Estructura química del oligómero epóxico.

Como agente de entrecruzamiento se usó la diamina aromática 4,4 metilen-bis (3 cloro-2,6 dietil anilina) (Punto de fusión 92 °C, Peso molecular: 380 (g/mol) de nombre comercial Lonzacure® MCDEA de la compañía *Lonza Group* (Allendale NJ, Estados Unidos). En la Figura 2 se ilustra su estructura química.

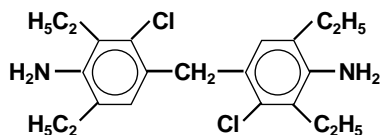


Figura 2. Estructura de la diamina MCDEA.

La matriz termofija epoxi/amina (EA) se mezcló con un modificador termoplástico de polietilenglicol (PEG), referencia PEG-10000 de la casa *Merck* (Bogotá, Colombia). En la Tabla 2 y Figura 3 se presentan algunas propiedades y estructura molecular respectivamente.

Tabla 2. Propiedades del PEG-10000.

Propiedad	Valor
Peso molecular	9000 (g/mol)
Punto de fusión	63 °C (DSC)
Punto de degradación	338 °C (TGA)

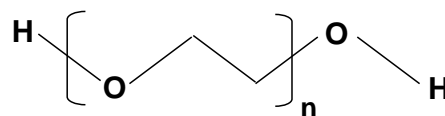


Figura 3. Estructura del PEG-10000.

Se usaron arcillas tipo montmorillonita (MMT) natural de referencia Cloisite®Na⁺ y dos arcillas tipo MMT con modificador orgánico (Cloisite®10A, Cloisite®93A) que fueron suministradas por *Southern Clay Products, Inc* (Gonzales TX, Estados Unidos). En la Tabla 3 y Figura 4 se muestran algunas características y estructura química del modificador orgánico respectivamente de las arcillas comerciales, donde HT se refiere a una cadena hidrogenada de carbonos: 65 % C₁₈; 30 % C₁₆, 5 % C₁₄ [21, 26].

Tabla 3. Características de las arcillas tipo MMT.

Nombre comercial	Modificador	Concentración modificador
Cloisite®Na ⁺	Ninguno	-
Cloisite®10A	amonio cuaternario	125 meq/100g
Cloisite®93A	amonio terciario	95 meq/100g

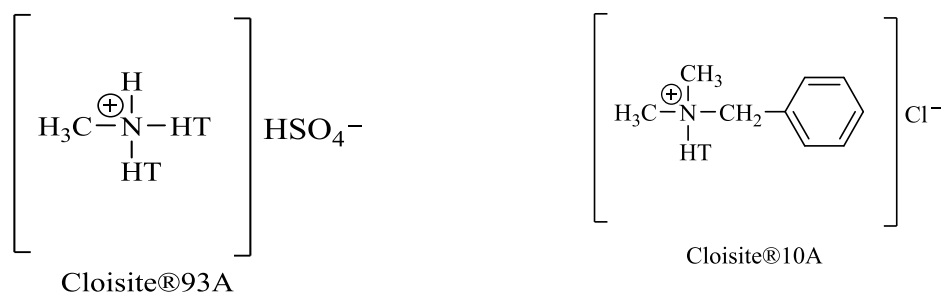


Figura 4. Estructuras de los surfactantes orgánicos en las arcillas modificadas (HT se refiere a una cadena hidrogenada de carbonos: 65 % C₁₈; 30 % C₁₆, 5 % C₁₄).

2.2 Preparación de los nanocompuestos

Los nanocompuestos EA/MMT se prepararon a través de la técnica de polimerización en masa. Las arcillas se secaron por 24 h. a 80 °C antes de ser mezcladas. El oligómero epóxico (DGEBA) y las arcillas MMT fueron dispersadas en concentraciones de 1, 2 y 3 % p/p empleando agitación mecánica por 2 h. La mezcla se entrecruzó con el agente de curado MCDEA en un horno de convección forzada a 170 °C por 3 h. [24]. Por otra parte, el modificante termoplástico se mezcló previamente con el DGEBA para la preparación de los nanocompuestos EA/MMT/PEG y posteriormente se adicionaron las arcillas. Luego, las probetas son sometidas a un proceso de poscurado a 250 °C durante 1 h para completar su conversión máxima y optimizar sus propiedades. Las condiciones de entrecruzamiento con el PEG son similares a las descritas anteriormente para los sistemas EA/MMT.

2.3 Métodos de análisis y caracterización

Las arcillas y los nanocompuestos se caracterizaron a través de XRD empleando un equipo Rigaku Miniflex II a una velocidad de escaneo de 2 °/min, ángulo de paso de 0.02° (2θ) en el intervalo 2° a 70° (2θ), con radiación CuKα (λ=1.54 Å), monocromada (Cu/30 KV/15 mA).

Los espectros FTIR de arcillas y los nanocompuestos fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker Alpha Platinum empleando un sistema de reflexión atenuada (ATR) para analizar las muestras sólidas, resolución de 1 cm⁻¹ y un promedio de 100 escaneos en el intervalo de los 4000 - 500 cm⁻¹.

Las condiciones de degradación se obtuvieron por TGA en un equipo Q-50 de TA Instruments, empleando muestras de ±10 mg, rampas de

calentamiento de 10 °C/min de 25 °C a 900 °C de acuerdo a la norma ASTM E-1131 y atmosfera de nitrógeno con flujo de 60 ml/min.

Los ensayos mecánicos de tracción se realizaron en una maquina universal Shimadzu AGX-50kN empleando probetas tipo IV reportadas en la norma ASTM D-638, velocidad de tracción de 10 mm/min, cinco probetas por lote y condiciones de temperatura y humedad ambiente.

Para las imágenes de morfología se empleó un microscopio electrónico de barrido en ambiente (ESEM), marca FEI – Philips XL30TMP, con un voltaje de aceleración de 15 KV y una presión de vapor de agua de 1.2 torr. Las muestras de cada sistema se dispusieron con un capilar de fusión en cantidades de ±2 mg en tapas de DSC y fueron entrecruzadas a las mismas condiciones para la preparación de los nanocompuestos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectro FTIR de las arcillas MMT y verificación del entrecruzamiento en el sistema EA

En la Figura 5 se observan los espectros FTIR de las arcillas MMT, donde las nanocargas con modificante orgánico Cloisite®93A y Cloisite®10A mostraron, como era de esperarse, bandas diferentes con respecto a la arcilla inorgánica Cloisite®Na⁺. Además, se puede observar una banda a 3628 cm⁻¹ atribuida a tensión del enlace O-H presente en el silicato y agua, a 1638 cm⁻¹ relacionada a flexión del enlace O-H, a 1040 cm⁻¹ debida a la tensión de los enlaces Si-O-Si presentes en el silicato y una banda a 917 cm⁻¹ (Al-OH-Al) proveniente de deformación de aluminatos [22, 26].

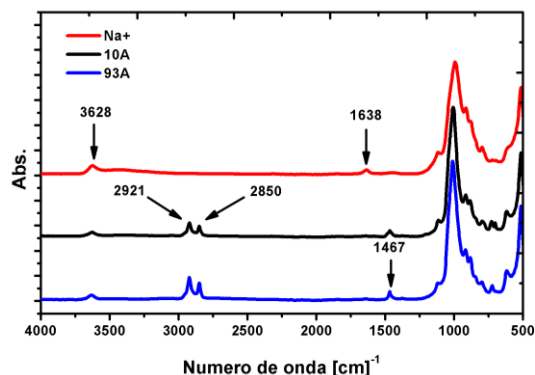


Figura 5. Espectros FTIR de las arcillas MMT.

Sin embargo, se encontraron bandas que estaban presentes en todos los espectros de las arcillas modificadas orgánicamente y que no están presentes en la arcilla Cloisite®Na⁺; estas bandas fueron localizadas a 2921, 2850 y 1467 cm⁻¹ atribuidas a vibraciones del enlace C-H del grupo metileno (tensión asimétrica, tensión simétrica y flexión, respectivamente) presentes en la estructura del surfactante orgánico, corroborando la no existencia de tal especie en la arcilla inorgánica.

La Figura 6 muestra el cambio en el comportamiento de los picos representativos de la diamina MCDEA, el oligómero DGEBA y el polímero termofijo (EA) luego de 3 h. Los picos característicos para el seguimiento de las reacciones de entrecruzamiento fueron en la diamina con la desaparición de los enlaces N-H simétricos y asimétricos a 3450-3350 cm⁻¹.

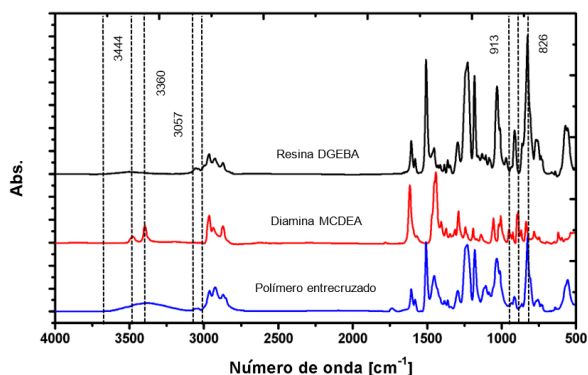


Figura 6. Espectros FTIR, para ilustrar las reacciones de entrecruzamiento, de la diamina MCDEA, el oligómero DGEBA y el polímero termofijo (EA) luego de 3 h.

En el DGEBA se tomó la tensión C-O y C-O-C a 913 y 826 cm⁻¹ respectivamente, la banda característica del grupo oxirano a 913 cm⁻¹ que desaparece en el polímero entrecruzado y la formación de la banda del grupo hidroxilo secundario a 3360 cm⁻¹ debido a la apertura del anillo epoxi [23, 25].

Además, se observaron modos vibracionales del grupo N-H y una banda ancha del grupo hidroxilo en el espectro del polímero entrecruzando, lo que podría indicar reactividad residual del agente de entrecruzamiento y la formación de puentes de hidrogeno entre los oxígenos y los hidrógenos formados por la apertura de los anillos epoxi respectivamente.

3.2 XRD de los nanocompuestos y morfología por ESEM

En las Figuras 7, 8 y 9 se presentan los espectros XRD de las tres arcillas MMT (10A, 93A y Na⁺) y su dispersión en el sistema EA de 1 a 3 % p/p, y en la Tabla 4 se muestra el espaciamiento basal de las nanocargas en función del tipo de modificante orgánico.

En los nanocompuestos, empleando las arcillas Cloisite®10A y Cloisite®93A, no fue posible detectar espaciamiento basal debido a la desaparición del pico característico de la arcilla, esto podría indicar la expansión de las nanocargas por exfoliación en la matriz termofija.

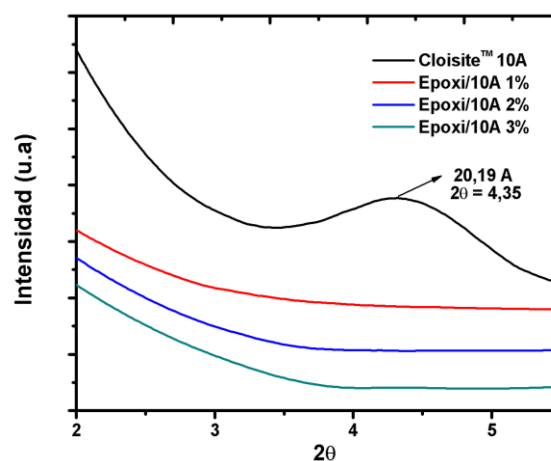


Figura 7. Espectros XRD de la arcilla Cloisite®10A y su dispersión en la matriz EA.

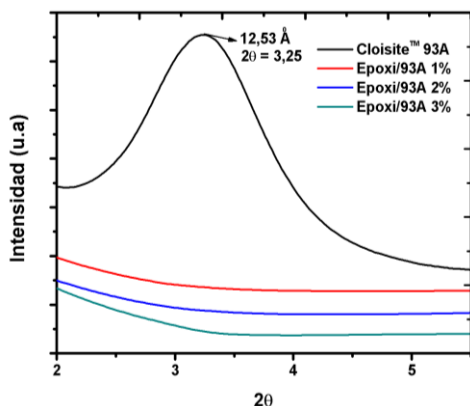


Figura 8. Espectros XRD de la arcilla Cloisite®93A y su dispersión en la matriz EA.

La Figura 9 muestra los resultados de XRD para los nanocompuestos con la arcilla inorgánica Cloisite®Na⁺ y se observó que para el sistema con 2 % se presentó un aumento en un rango de la intensidad en un ángulo 2θ = 4 a 9, lo que podría indicar intercalación de las nanocargas o probablemente la formación de un microcompuesto en la matriz epóxica; mientras que los sistemas con 1 y 3 % p/p no variaron.

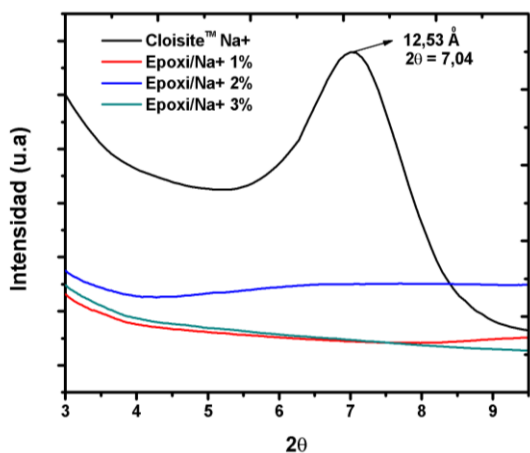


Figura 9. Espectros XRD de la arcilla Cloisite®Na⁺ y su dispersión en la matriz EA.

Tabla 4. Espaciado basal de las arcillas MMT.

Arcilla	Espaciado basal
Cloisite®Na ⁺	12,52 Å
Cloisite®93A	27,32 Å
Cloisite®10A	20,19 Å

En la Figura 10 se muestran los espectros XRD para el PEG y los nanocompuestos EA/MMT/PEG con 3% de arcilla y 10 % p/p de PEG. En el PEG se observan picos característicos de cristalinidad d(001) y d(002) a 4,87 Å y 3,93 Å respectivamente. La región comprendida entre 2θ = 4 a 10 se localiza la región amorfa. Relacionando las áreas de la región cristalina y la región amorfa se obtuvo un porcentaje de cristalinidad de 86 %.

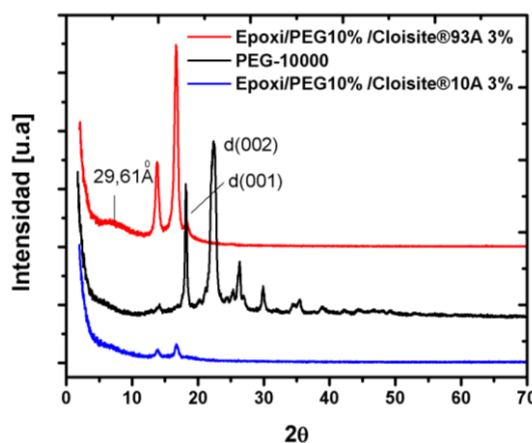
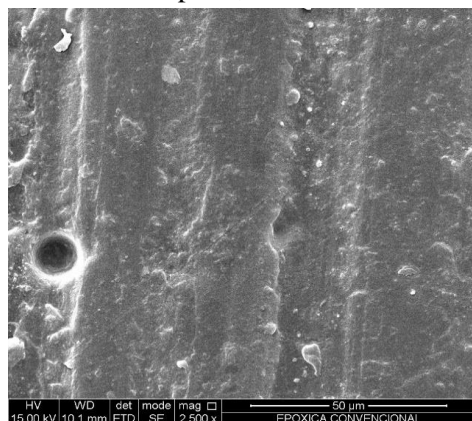


Figura 10. Espectros XRD de los nanocompuestos EA/3%MMT/10%PEG.

El nanocompuesto EA/PEG/MMT con 10 % p/p de modificante termoplástico y 3 % p/p de arcilla Cloisite®93A presentó una aparente cristalización del poliéter, esto debido a la presencia de los picos pronunciados d(001) y d(002) desplazados con respecto al PEG de 6,42 y 5,27 Å. Observaciones similares se presentaron en el nanocompuesto con la arcilla Cloisite®10A y en 29,61 Å se evidenció un pico que probablemente corresponde a la arcilla parcialmente intercalada. Además, se observan dos picos apenas visibles en 6,42 y 5,27 Å, lo que podría indicar la cristalización del poliéter, aunque en menor cantidad, con respecto al sistema con la arcilla Cloisite®93A. En general, el sistema con cristalización más elevada del PEG presentó menor dispersión de la arcilla en la matriz EA y esto podría indicar que el modificante termoplásticos tuvo mayor afinidad con la arcilla al aumentar la interacción por puentes de hidrogeno con el modificante orgánico de la nanocarga.

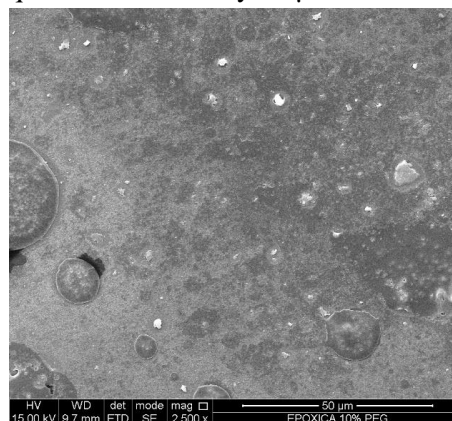
La Figura 11 muestra los resultados por microscopia electrónica de barrido (ESEM) de la matriz epóxica y la mezcla con PEG. En el material termofijo, los

resultados indican poca rugosidad, sin fracturas y con la presencia de pequeños poros, probablemente por incorporación de aire al momento de realizar el entrecruzamiento. Por otra parte, con la evolución



(a)

termodinámica del entrecruzamiento, el modificante termoplástico se separa de la matriz con la formación de núcleos en su morfología con tamaños que oscilan entre 5 y 35 μm .

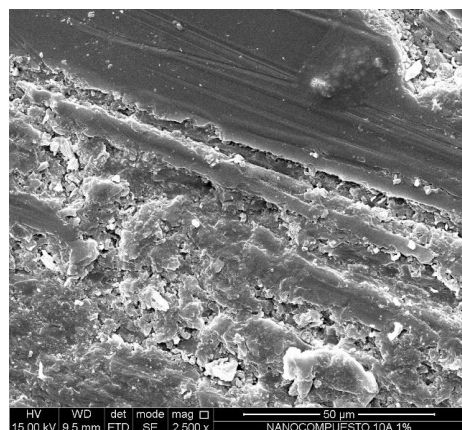


(b)

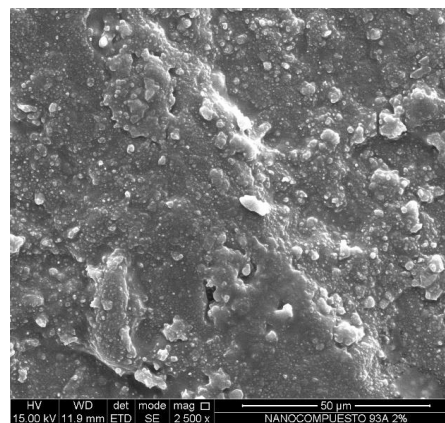
Figura 11. Imagen SEM de (a) EA y (b) EA/10%PEG.

La Figura 12 muestra una imagen del sistema termofijo con MMT y los dos modificantes orgánicos. Debido a la resolución del ESEM no es posible distinguir con claridad la separación de la arcilla formando aglomerados de arcilla sin exfoliar

o la formación de núcleos del termoplástico. Considerando los resultados de XRD, es probable que las dos arcillas con modificante orgánico están exfoliadas en matriz polimérica.



(a)



(b)

Figura 12. Imagen SEM de los nanocompuestos: (a) Cloisite®10A y (b) Cloisite®93A.

3.3 Propiedades mecánicas de tracción de los nanocompuestos

La Tabla 5 muestra los resultados y desviación estándar de los ensayos mecánicos de tracción del material entrecruzado, polímero termofijo con

modificante termoplástico y nanocompuestos. Se pudo evidenciar mejor desempeño de las formulaciones considerando la adición del PEG y la MMT, comparado con el sistema EA. Para cada lote se ensayaron cinco probetas.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de tracción de los nanocompuestos.

Sistema	τ^c (MPa)	γ (GPa)	F (N)	ε (%)
EA	41,8 (2,94) ^d	8,6 (0,035)	902,3 (35,23)	4,7 (0,14)
EA/PEG ^a	72,7 (3,25)	4,5 (0,048)	1015,6 (43,89)	16,1 (0,21)
EA/MMT1 ^b 1%	68,4 (2,27)	8,4 (0,112)	1231,5 (45,57)	8,1 (0,23)
EA/MMT1 2%	54,6 (1,86)	7,7 (0,130)	982,9 (51,23)	9,5 (0,20)
EA/MMT1 3%	65,8 (2,58)	8,3 (0,064)	1185,3 (48,54)	7,8 (0,23)
EA/MMT2 ^b 1%	43,7 (1,64)	7,8 (0,071)	787,8 (38,74)	5,5 (0,21)
EA/MMT2 2%	42,7 (0,97)	7,8 (0,062)	769,6 (33,27)	5,4 (0,08)
EA/MMT2 3%	44,0 (2,45)	7,0 (0,079)	793,4 (43,12)	6,2 (0,39)
EA/MMT3 ^b 1%	54,0 (2,14)	7,4 (0,123)	972,9 (39,80)	7,2 (0,34)
EA/MMT3 2%	50,1 (3,01)	6,9 (0,087)	901,6 (44,74)	7,2 (0,23)
EA/MMT3 3%	55,5 (1,87)	6,7 (0,103)	1000,6 (51,23)	8,2 (0,25)
EA/PEG/MMT2	42,5 (3,05)	5,9 (0,145)	765,0 (47,87)	7,1 (0,28)
EA/PEG/MMT3	48,6 (2,67)	6,6 (0,098)	875,5 (39,62)	7,3 (0,32)

a: PEG al 10% p/p; b: MMT1, Cloisite®Na+; MMT2, Cloisite®93A; MMT3, Cloisite®10A
 c: τ , esfuerzo máximo; γ , módulo de Young; F, fuerza máxima; ε , deformación máxima
 d: desviación estándar (entre paréntesis)

En la Figura 13 se muestra una comparación del esfuerzo máximo en la matriz EA, con las MMT, el PEG y se obtuvo que los modificantes mejoraron el esfuerzo entre un 20 y 30 %. La arcilla Cloisite®Na+ otorgó las mejores propiedades de tracción y esto podría indicar que el tamaño del oligómero y la diamina son lo suficientemente pequeños para ingresar a la galería interlamilar de la nanocarga y lograr la exfoliación de la MMT en la matriz EA. En el caso de las arcillas con modificación orgánica, las propiedades como el esfuerzo y la fuerza máxima mejoran, pero en menor grado, con respecto a la Cloisite®Na+. Esto podría indicar que el surfactante de las arcillas actúa en cierta medida como barrera para la incorporación de los agentes reactivos en la galería interlamilar. En el caso de la arcilla Cloisite®93A, estas propiedades mecánicas no superaron el 5 % con respecto a la matriz EA, esto podría relacionarse a un impedimento en la dispersión por fuerzas intermoleculares de tipo Van Der Walls. Por otra parte, la modificación con el PEG en los nanocompuestos mejoró las propiedades de tracción en aquellos sistemas con menor grado de cristalización del termoplástico, lo que podría indicar que la fragilidad del nanocompuesto aumenta con la organización molecular cristalina del termoplástico.

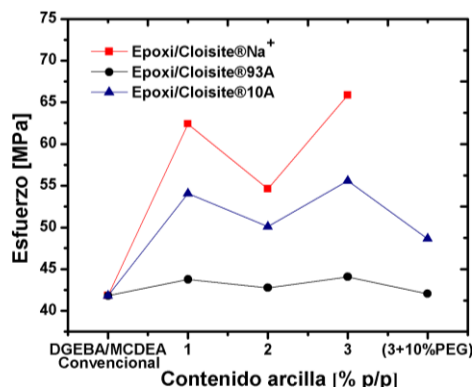


Figura 13. Esfuerzo de los nanocompuestos EA/MMT/PEG y EA/MMT (las desviaciones estándares se pueden apreciar en la Tabla 5).

En la Figura 14 se presenta el comportamiento del módulo de Young con respecto a la cantidad de arcilla incorporada. Es claro que la disminución del módulo, relacionado a la dureza, está directamente asociado a la cantidad incorporada de arcilla, incluso si se compara con el modulo del sistema al incorporar el modificante PEG y las arcillas reduce la ductilidad del material.

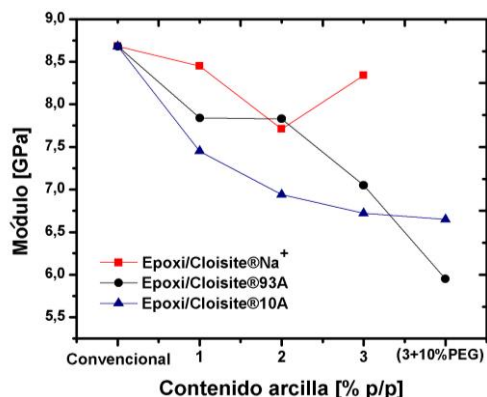


Figura 14. Módulo de Young de los nanocompuestos EA/MMT/PEG y EA/MMT (las desviaciones estándares se pueden apreciar en la Tabla 5).

En la Figura 15 se presenta la curva esfuerzo vs. deformación obtenida para los sistemas EA y EA/PEG, en donde se puede apreciar que el modificante termoplástico le otorgó al material mayor deformación y esfuerzo antes de la falla, y el comportamiento de la curva podría indicar mayor plasticidad. Por otra parte, se pudo apreciar que el módulo disminuyó cerca de un 50 % por la adición de PEG, mientras que la deformación aumentó del 4,73 % al 16,13 % para el sistema EA y EA/PEG respectivamente.

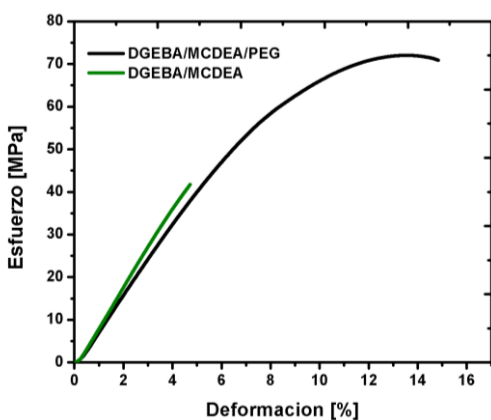


Figura 15. Curva esfuerzo vs deformación para el sistema EA: DGEBA/MCDEA y DGEBA/MCDEA/PEG (las desviaciones estándares se pueden apreciar en la Tabla 5).

3.4 Propiedades térmicas de degradación de los nanocompuestos

En la Tabla 6 y Figura 16 se presentan los resultados obtenidos en los análisis por termogravimetría para diferentes sistemas empleando Cloisite93®A y Cloisite®10A. Los termogramas de descomposición para las muestras entrecruzadas indican cambios

similares hasta 350 °C con baja pérdida de masa y por encima de los 375 °C empiezan las condiciones de degradación. Por otra parte, la máxima pérdida de masa se mantuvo en un intervalo entre los 402 y 412 °C, lo que podría indicar que las nanocargas no afectan significativamente la velocidad de degradación.

Tabla 6. Propiedades térmicas de los nanocompuestos con Cloisite®93A y Cloisite®10A.

Sistema	$T_{d5\%}$ (°C) ^c	T_P (°C) ^d	Cenizas (%) ^e
EA	380,0	408,0	10,3
EA/MM1 1%	375,9	410,6	10,1
EA/MM1 2%	363,3	406,9	11,2
EA/MM1 3%	367,3	406,3	11,2
EA/PEG ^b /MM1 3%	362,2	412,3	10,6
EA/PEG ^b /MM2 3%	368,0	412,3	11,6

- a: MM1, Cloisite®93A; MM2, Cloisite®10A
- b: PEG: polietilenglicol al 10% p/p
- c: $T_{d5\%}$: temperatura al 5 % de pérdida de masa;
- d: T_P : temperatura a tasa máxima de pérdida de peso.
- e: porcentaje de masa residual a 750°C

En el caso de los sistemas con la arcilla Cloisite®93A, con 1 % p/p mostró mejor estabilidad térmica respecto a los sistemas con 2 y 3 % p/p, y 5 °C por debajo de la matriz EA. Los materiales con el modificante PEG mostraron una pérdida de estabilidad entre 12 °C y 18 °C, lo que podría indicar que el termoplástico reduce la densidad de entrecruzamiento al actuar como un diluyente del sistema.

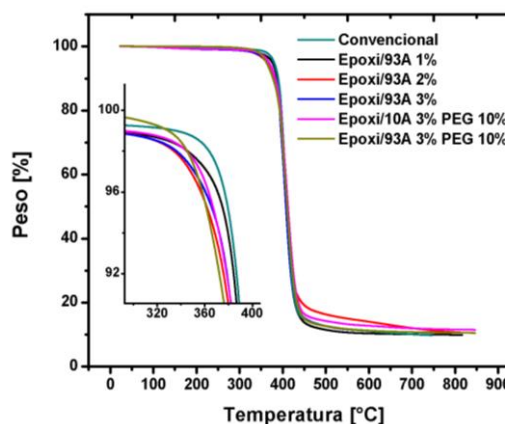


Figura 16. Termogramas TGA de los nanocompuestos EA/MMT/PEG y EA/MMT.

4. CONCLUSIONES

Por medio de FTIR se pudo hacer el seguimiento de la reacción de entrecruzamiento por medio de un análisis de la dinámica en los picos característicos de las aminas en los enlaces simétricos entre 3450 y 3350 cm^{-1} , en la dinámica de los enlaces C-O y C-O-C a 913 y 826 cm^{-1} respectivamente y en la banda característica del grupo epoxi a 913 cm^{-1} . Por otra parte, debido al ataque nucleofílico de las aminas primarias o secundarias sobre los terminales epoxi se forman grupos hidroxilo que tienen una banda característica en 3360 cm^{-1} y podrían servir para el seguimiento de la reacción de curado.

Para los sistemas estudiados se encontró que la cantidad de arcilla no afecta significativamente el módulo de Young del nanocompuesto. Pero se pudo evidenciar un aumento en la rigidez con respecto a la matriz polimérica, lo que podría indicar que el oligómero y el agente de entrecruzamiento ingresan a la galería interlaminar de la nanocarga facilitando la exfoliación de la MMT y mejorando la cohesión entre la nanocarga y la matriz EA. Por otra parte, el modificante termoplástico disminuye la rigidez del material por efecto del grado de cristalización en el nanocompuesto, pero le podría otorgar al material mayor deformación y esfuerzo máximo antes de su falla comparado al termofijo sin modificante.

La dispersión de la arcilla inorgánica Cloisite®Na⁺ mejora las propiedades de tracción con respecto a la matriz EA, sin embargo, las arcillas con modificación orgánica también los hicieron, pero en menor medida, lo que podría indicar que el surfactante de las nanocargas Cloisite®93A y Cloisite®10A disminuyen la interacción entre el material termofijo y la arcilla.

Los ensayos de XRD indican que no hay presencia de picos característicos de cristalinidad cuando se emplean las arcillas con modificante orgánico, lo que podría indicar que en los nanocompuestos la arcilla presentó exfoliación, probablemente por la afinidad del tensoactivo con el material polimérico y en las micrografías no se evidencia claramente la presencia de microcompuestos. Por otra parte, el XRD de los nanocompuestos con la arcilla sin modificante muestran que probablemente la exfoliación se dio por la posibilidad de acceso al espaciado interlaminar, más que por la afinidad con la matriz polimérica. Además, la restricción en la movilidad debido la evolución del entrecruzamiento y el efecto diluyente del

modificante termoplástico es un factor que posiblemente afecta la distribución de la arcilla en el material.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Laboratorio de Física del Plasma, Laboratorio de Materiales Nanoestructurados y Dirección de Investigaciones (DIMA) de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

6. REFERENCIAS

- [1]. Sinha R, Okamoto M. Prog. Polym. Sci. 2003; 28 (11): 1539-1641.
- [2]. Manias E, Touny A, Wu L, Strawhecker K, Lu B, Chung T. Chem. Mater. 2001; 13(10): 3516-3523.
- [3]. Cervantes J, Cauich J, Vázquez H, Garfias L, Paul D. Thermochim. Acta. 2007; 457 (1-2): 92-102.
- [4]. Hanley H, Muzny C, Ho D, Glinka C, Manias E. Int. J. Thermophys. 2001; 22 (5): 1435-1448.
- [5]. Wang S, Hu Y, Zhongkai Q, Wang Z, Chen Z, Fan W. Mater. Lett. 2003; 57 (18): 2675-2678.
- [6]. Bhiwankar N, Weiss R. Polymer. 2006; 47 (19): 6684-6691.
- [7]. Liang Z, Yin J. J. Appl. Polym. Sci. 2003; 90 (7): 857-1863.
- [8]. Erceg M, Jozić D, Banovac I, Perinović S, Bernstorff S. Thermochim. Acta. 2014; 579: 86-92.
- [9]. Nassar N, Utracki L, Kamal M. Int. Polym. Process. 2005; 20 (4): 423-431.
- [10]. Tomić M, Dunjić B, Nikolić M. Appl Clay Sci. 2018; 154 (2018): 52-63.
- [11]. Wiyantoko B, Lail J, Kurniawati P, Purbaningtias T. AIP Conf. Proc. 2017; 1823 (1): 0200761-0200769.
- [12]. Ahmad M, Gharayebi Y, Salit M, Hussein M, Shameli K. Int. J. Mol. Sci. 2011; 12 (9): 6040-6050.
- [13]. Zapata P, Quijada R, Retuer J, Moncada E. J. Chil. Chem. Soc. 2008; 5 (1): 1369-1371.
- [14]. Xu Q, Wang C, Wang B, Chen Y, Wang H. RSC Advances. 2017; 7 (53): 33477-33485.

- [15]. Kherroub D, Belbachir M, Lamouri S, Bouhadjar L, Chikh K. *Orient. J. Chem.* 2013; 29 (4): 1429-1436.
- [16]. Huang P, Ye L. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 2016; 29 (1): 58-73.
- [17]. Asensio M, Herrero M, Núñez K, Pastor J, Merino J. *Rev. Asoc. Española de Mat. Comp.* 2017; 2 (1): 135-140.
- [18]. Park C, Ounaies Z. *Chem. Phys. Lett.* 2002; 364 (3-4): 4-6.
- [19]. Mustapha R, Razak A, Abdul R, Nidayah S. *Material Today: Proceedings.* 2018; 5: 21964-21972.
- [20]. Fakhreddini S, Torabi M, Taheri F. *J. Mater. Res. Technol.* 2021; 15: 5375-5395.
- [21]. Edwards G, Halley P, Kerven G, Martin D. *Thermochim. Acta.* 2005; 429 (1): 13-18.
- [22]. Bora M, Ganguli J, Dutta D. *Thermochim. Acta.* 2000; 346 (1-2): 169-175.
- [23]. Dhanapal D, Srinivasan A, Ramalingam N. *Silicon.* 2018; 10 (2): 537-546.
- [24]. Mesa F, Cuellar A, Perilla J, Vargas C. *Ingeniare. Rev. Chil. Ing.* 2013; 21(3): 414-423.
- [25]. Cuellar A, Mesa F, Valencia C. *Ingeniare. Rev. Chil. Ing.* 2022; 30(1): 82-93.
- [26]. Cuellar A, Mesa F, Perilla J, Vargas C. *Dyna.* 2010; 77(164):39-44

7. MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES

FABIO MESA es Ph.D. en Ingeniería – Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia). M.Sc. en Ingeniería – Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia). Ingeniero Químico (Universidad Nacional de Colombia). Actualmente, es Profesor Asociado del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia (Manizales - Colombia). Integrante del grupo de investigación en Polímeros y Materiales Compuestos. Su investigación se enfoca en poliuretanos, mezclas de polímeros y materiales termofijos. (ORCID: 0009-0007-0910-5131).

ALEXANDER LUNA recibió el título de M.Sc. en Ingeniería - Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia) en 2020 bajo la dirección de los doctores Cuellar y Mesa. Especialista en Ingeniería Ambiental – Área Sanitaria (Universidad Nacional de Colombia). Ingeniero Químico (Universidad Nacional de Colombia). Actualmente, es profesor del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad ECCI (Bogotá - Colombia). Su investigación se enfoca polímeros, procesos industriales y tratamiento de aguas. (ORCID: 0009-0008-4291-0893).

ALNEIRA CUELLAR es Ph.D. en Ingeniería – Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia). M.Sc. en Ingeniería – Ingeniería Química (Universidad Nacional de Colombia). Ingeniera Química (Universidad Nacional de Colombia). Actualmente, es Profesora Asociada del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia (Manizales - Colombia). Líder del grupo de investigación en Polímeros y Materiales Compuestos. Coordinadora del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (Universidad Nacional de Colombia sede Manizales). Su investigación está dirigida hacia la obtención poliuretanos, poliuretanos-urea, mezclas de polímeros, materiales termofijos y recuperación de materias primas con enfoque de economía circular. (ORCID: 0009-0002-9173-4466).

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 PayPal. 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.

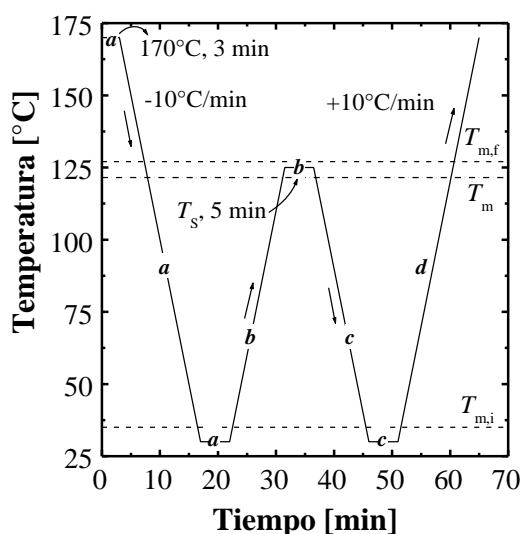


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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 pts.

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 apellido según los casos siguientes:

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

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

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

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

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

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

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

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

MINIBIOGRAFÍA DE AUTORES (Foto opcional según decidan los autores)

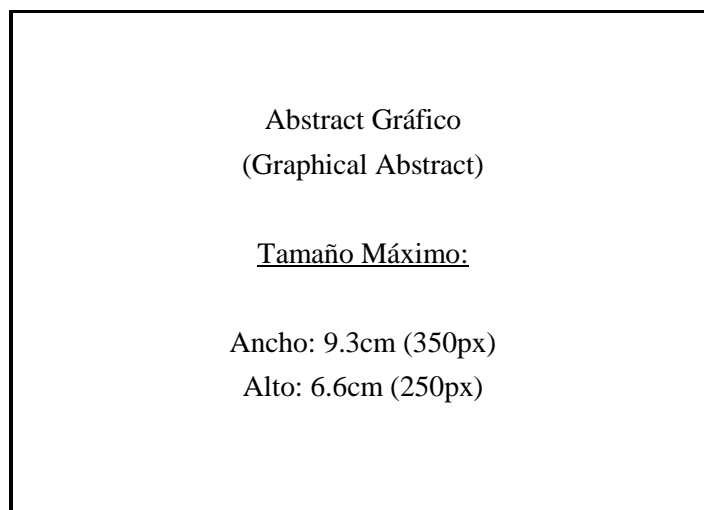
Ejemplo:



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 descargada de la página web de la revista.

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

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

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

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

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

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (Latin American 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.