

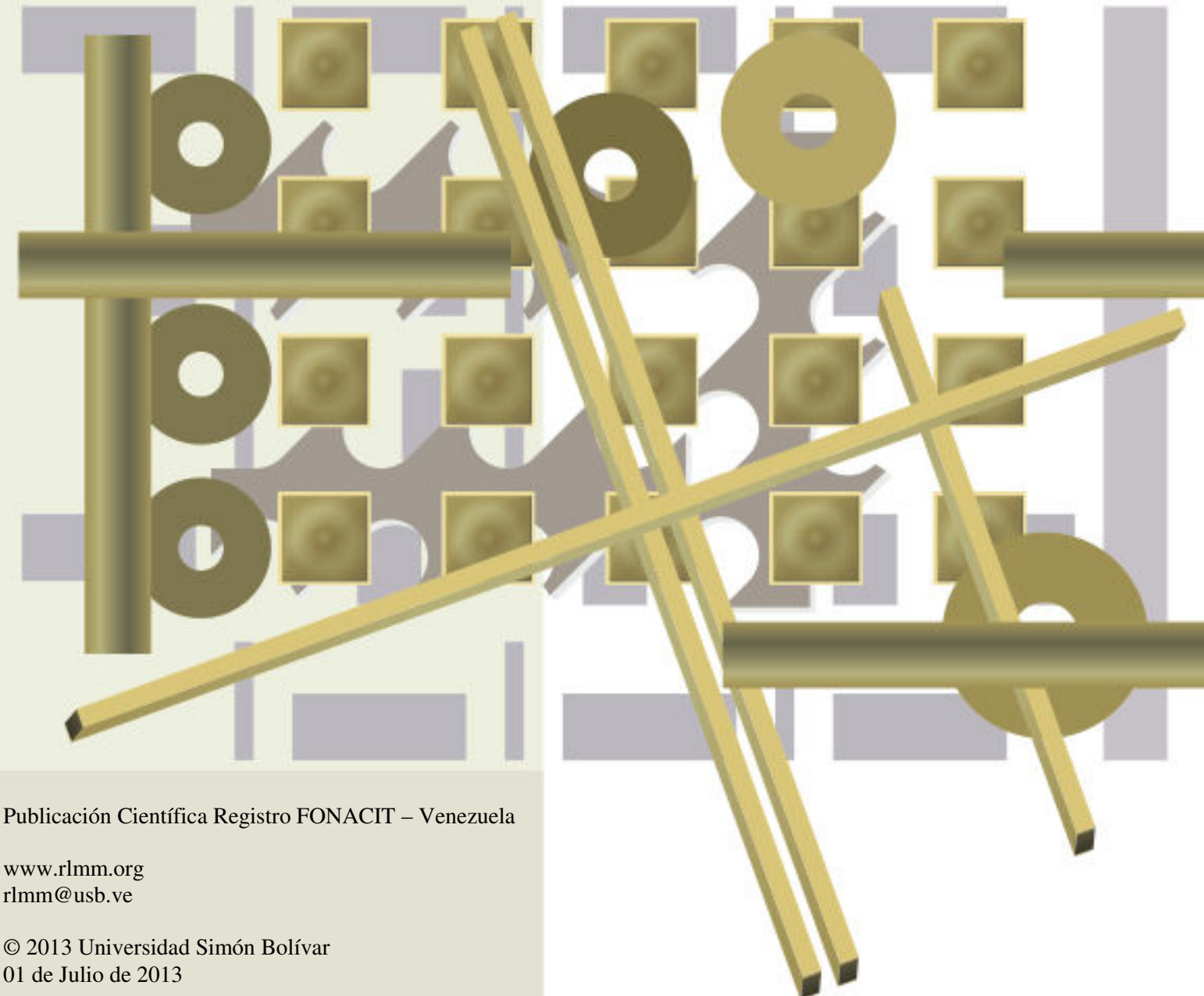


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 34 No. 1 (p. 1-187)



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

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org
rlmm@usb.ve

© 2013 Universidad Simón Bolívar
01 de Julio de 2013

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe | Chief Editor

Dr. Alejandro J. Müller S.
Dpto. de Ciencia de los Materiales
Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Editores de Área | Area Editors

Cerámicas (Ceramics)

Dr. Pablo Botta
Universidad Nacional del Mar del Plata, Argentina.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
Dr. Joan Josep Roa
Université de Poitiers, Poitiers, Francia.

Metales (Metals)

Dr. José Gregorio La Barbera
Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Nuevos Materiales y Procesos (New Materials and Processes)

Dr. Pedro Delvasto
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

Polímeros y Biomateriales (Polymers and Biomaterials)

Dra. María Luisa Arnal
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela
Dr. Sebastián Muñoz-Guerra
Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España
Dr. Arnaldo Lorenzo
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

Metalurgia y Nanomateriales (Metallurgy and Nanomaterials)

Dr. Domingo Antonio Ferrer
Microelectronics Research Center University of Texas, Estados Unidos.

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

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

Consejo Directivo / Directive Council

Presidente: *Dr. Seung-Am Cho*, IVIC
Vice-presidente: *Dr. Julio César Ohep*, UCV
Secretario: *Ing. Carlos E. León-Sucre*, UCV

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Consejo Editorial | Editorial Board

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

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

Quintero, Omar (Venezuela)
Rincón, Jesús M. (España)
Rodríguez R., Juan M. (Perú)
Rojas de G., Blanca (Venezuela)
Sabino, Marcos (Venezuela)
Staia, Mariana H. (Venezuela)
Troconis de Rincón, O. (Venezuela)
Vélez, Mariano (USA)

Patrocinadores | Sponsors

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

Desde el año 2006, los números de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)* es editada y publicada directamente por la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, USB (Caracas, Venezuela), siendo una publicación científica semestral de carácter internacional, registrada y reconocida por el FONDO NACIONAL DE CIENCIA, TECNOLOGÍA E INNOVACIÓN (FONACIT), institución adscrita al MINISTERIO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (MCT) de Venezuela, el cual la clasifica como publicación Tipo A de acuerdo a la Evaluación de Mérito 2007.

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

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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

CONTENIDO: Volumen 34, No. 1 (2014)

CONTENTS: Volume 34 Nr. 1 (2014)

Editorial RLMM

1

ARTÍCULO INVITADO:

CONSOLIDACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS POR GELIFICACIÓN DE POLISACÁRIDOS
(*CONSOLIDATION OF CERAMICS THROUGH POLYSACCHARIDES GELATION*)

María Isabel Nieto Jiménez, Isabel Santacruz Cruz, Rodrigo Moreno Botella (España)

2

ARTÍCULOS REGULARES:

LATTICE PARAMETER VALUES AND PHASE TRANSITIONS FOR THE $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II=Mn, Fe, Co; IV=Si, Ge, Sn)
MAGNETIC SEMICONDUCTOR COMPOUNDS

(*VALORES DE LOS PARAMETROS DE LA RED Y TRANSICIONES DE FASE PARA LOS COMPUESTOS*

SEMICONDUCTORES MAGNETICOS $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II=Mn, Fe, Co; IV=Si, Ge, Sn))

Miguel Quintero, Ekdink Moreno, Silvana Alvarez, Jesús Marquina, Carlos Rincón, Eugenio Quintero, Pedro Grima,
José-Antonio Heano, Mario Alberto Macías (Colombia, Venezuela)

28

COMPARACIÓN DE MODELOS DINÁMICOS DEL COMPORTAMIENTO DE UN MATERIAL ELASTOMÉRICO BAJO
TASAS DE DEFORMACIÓN MEDIAS

(*COMPARISON OF AN ELASTOMERIC MATERIAL BEHAVIOR'S DYNAMIC MODELS UNDER INTERMEDIATE STRAIN
RATES*)

Andrés Felipe Ramírez, Luis Ernesto Muñoz (Colombia)

39

SOFTWARE PARA EL CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE DETERIORO DE LOS HORMIGONES SOMETIDOS A
CARBONATACIÓN

(*SOFTWARE TO CALCULATE THE RATE OF DETERIORATION OF CONCRETE EXPOSED TO CARBONATION*)

Guillermo Roa Rodríguez, Willian Arnulfo Aperador Chaparro, Rosa Vera Aravena (Chile, Colombia)

45

OPTIMIZACIÓN DE SOLDADURA POR FRICCIÓN-AGITACIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA 6261-T5
MEDIANTE APLICACIÓN DE METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

(*OPTIMIZATION OF FRICTION STIR WELDING OF ALUMINUM ALLOY AA 6261-T5 THROUGH APPLICATION OF
RESPONSE SURFACE METHODOLOGY*)

Marisol Gordillo Suarez, Lucas O. Urbano B., Fernando Franco (Colombia)

55

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN CATALIZADORES NiMo/Zn-HIDROXIAPATITAS EN LA
REACCIÓN DE HIDRODESULFURIZACIÓN DE TIOFENO

(*EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON NiMo/Zn-HYDROXYAPATITES CATALYSTS IN THE
HYDRODESULFURATION REACTION OF THIOPHENE*)

Carlos Felipe Linares, Edith Figueredo, Domingo Peraza, Gema González, Freddy Ocanto (Venezuela)

66

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR CO_2 DE NUEVOS ACEROS DE BAJO CROMO
UTILIZADOS EN TUBULARES DE POZO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

(*EVALUATION OF THE CO_2 CORROSION RESISTANCE OF NEW LOW CHROMIUM STEELS USING FOR WELLS TUBING
BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES*)

Mariana Escalante, Nathalie Ochoa, Carlos Sequera, Jaysmlen Jaspe (Venezuela)

76

PRESSURE DEPENDENCE OF RAMAN-ACTIVE MODE FREQUENCIES IN SULVANITE Cu_3NbS_4 TERNARY COMPOUND <i>(DEPENDENCIA CON LA PRESIÓN DE LAS FRECUENCIAS DE LOS MODOS RAMAN ACTIVOS DEL COMPUESTO TERNARIO DE Cu_3NbS_4)</i> Menjamin Alberto Salas Zerpa, Pedro Grima-Gallardo, Chrystian Power, Miguel Quintero, Miguel Humberto Soto Dávila, José Mauro Briceño, Héctor Romero (Venezuela)	86
ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS DE TITÂNIO <i>(STUDY OF THE EFFECT OF THE CURRENT IN THE PROCESS IN THE OBTAINING NANOSTRUCTURED SURFACE OF TITANIUM)</i> Leonardo Marasca Antonini, Jose Fidel Matos Mandujano, Sandra Raquel Kunst, Luciane Tais Führ, Cláudia Trindade Oliveira, Célia de Fraga Malfatti (Brasil)	92
EFFECTO DE LA INSERCIÓN DE CERIO EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTROQUÍMICAS Y ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS MoO_3 <i>(EFFECT OF CERIO INSERTION ON THE STRUCTURAL, ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MoO_3 THIN FILMS)</i> Héctor Mauricio Martínez Camargo, Néstor Jaime Torres Salcedo, Mario Enrique Rodríguez García, Luis Demetrio López Carreño (Colombia, México)	101
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CrN SOBRE SUSTRATOS DE ACERO MEDIANTE EIE <i>(CORROSION BEHAVIOR OF CrN COATED ON STEEL SUBSTRATES BY EIS)</i> Jhon Jairo Olaya Florez, Magda Torres, Hugo del Lujan Ascolani (Argentina, Colombia)	107
INFLUENCIA DE LA DEGRADACIÓN DURANTE EL PROCESADO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS Y DE TRACCIÓN DE COMPUESTOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) <i>(INFLUENCE OF THE DEGRADATION DURING THE PROCESSING ON THERMAL, RHEOLOGICAL AND TENSILE PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES)</i> Héctor Rojas, Carmen Rosales Castillo, Carolina González, Rosestela Perera, Mariselis Trujillo (Venezuela)	118
STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE PB-HEXAFERRITE OBTAINED AS A SINGLE PHASE BY TWO METHODS OF PREPARATION <i>(ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE PB-HEXAFERRITA OBTENIDA EN SU FASE PURA POR DOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN)</i> Azdrubal L. Guerrero, Manuel Mirabal García, Salvador A. Palomares, José R. Martínez Mendoza (México)	136
VARIATION OF MAGNETISM OF $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ DUE TO THE PRESSURE: A DFT STUDY <i>(VARIACION DEL MAGNETISMO EN EL COMPUESTO $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ DEBIDO A LA PRESIÓN: UN ESTUDIO POR DFT)</i> Ricardo E. Báez Cruz, Jhon H. Díaz Forero, Miguel J. Espitia Rico (Colombia)	142
NMR STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF METHYL-N-HEXADECYL ITACONATE WITH STYRENE COPOLYMERS <i>(ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE COPOLÍMEROS DE METIL-N-HEXADECIL ITACONATO CON ESTIRENO)</i> Francisco López-Carrasquero, Sonia Koteich-Khatib, Alí Bahsas, Nahir Dugarte, Elizabeth Rangel-Rangel, Álvaro Fernández (Venezuela)	148
ESTUDIO DE MEZCLAS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) CON POLIPROPILENO Y NANOCOMPUESTOS CON MONTMORILLONITA <i>(STUDY OF BLENDS OF POLY (LACTIC ACID) WITH POLYPROPYLENE AND NANOCOMPOSITES WITH MONTMORILLONITE)</i> Carmen Rosales Castillo, Marcos Sabino, Rosestela Perera, Héctor Rojas, Numalbert Romero (Venezuela)	158

EFFECTO DE LA CALCINACIÓN DE HIDROCALUMITAS COMO SOPORTE DE CATALIZADORES SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO
(*EFFECT OF HYDROCALUMITE CALCINATION AS CATALYST SUPPORT ON THIOPHENE HYDRODESULFURIZATION REACTION*)

Carlos F. Linares, Jessica Delgado, Maria Baamonde, Ruth Álvarez, Freddy Ocanto, M. Carolina Corao, Paulino Betancourt, Joaquin Brito (Venezuela) 172

Instrucciones para Autores 180

Información sobre la Revista 186

EDITORIAL

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM) arriba a su volumen 34, número 1 (primer semestre del año 2014). En este número se publican un artículo invitado y 16 artículos regulares de autores iberoamericanos.

La RLMM en los actuales momentos solo publica en sus números regulares aproximadamente un 50% de los artículos recibidos, ya que el resto son finalmente rechazados luego del riguroso proceso de arbitraje por pares que se emplea. Desde el año 2006 hasta los actuales momentos, el tiempo promedio desde que el artículo es recibido hasta que el editor de campo encargado emite una decisión es de 4,5 meses. El tiempo promedio desde que el artículo es aceptado hasta que aparece publicado como artículo ASAP en nuestra página web es de 25 días.

Aunque la RLMM ha recibido diferentes reconocimientos internacionales, como la indexación en SCOPUS, Catálogo Latindex, ScieLo entre otras bases de datos, la revista no ha logrado su indexación en el ISI Web of Knowledge o Science Citation Index. Para poder lograr esa importante indexación es necesario que los artículos publicados en la RLMM sean citados en la literatura con mayor frecuencia. Por lo tanto, quisiera incentivar a todos los autores pasados, presentes y futuros a que hagan un esfuerzo por citar sus trabajos publicados en la RLMM cuando publiquen trabajos en otras revistas o en la misma RLMM. SCOPUS lleva un record de todas estas citaciones y por los momentos las cifras son bajas. Son particularmente bajas en comparación con el número de artículos que han sido descargados desde nuestra página web. A veces nos eximimos de citar nuestros artículos en la RLMM por que pensamos que quizás no serán leídos por los científicos anglo-parlantes si el artículo está en castellano. Esto realmente no es cierto, si el tema les interesa lo harán traducir y lo leerán y lo citarán.

Los invitamos a consultar la sección de los artículos más visitados de nuestra revista, listados en orden del número de veces que han sido descargados desde nuestra página web:

<http://www.rlmm.org/ojs-files/report-stats.php>

y también la sección de estadísticas de visitas que revela el carácter verdaderamente internacional que ha logrado adquirir la RLMM:

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

La RLMM se complace en anunciar que sigue regularizada la suscripción a la base de datos ScieLo y ya se encuentra indexada en esa base de datos hasta Junio de 2013.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

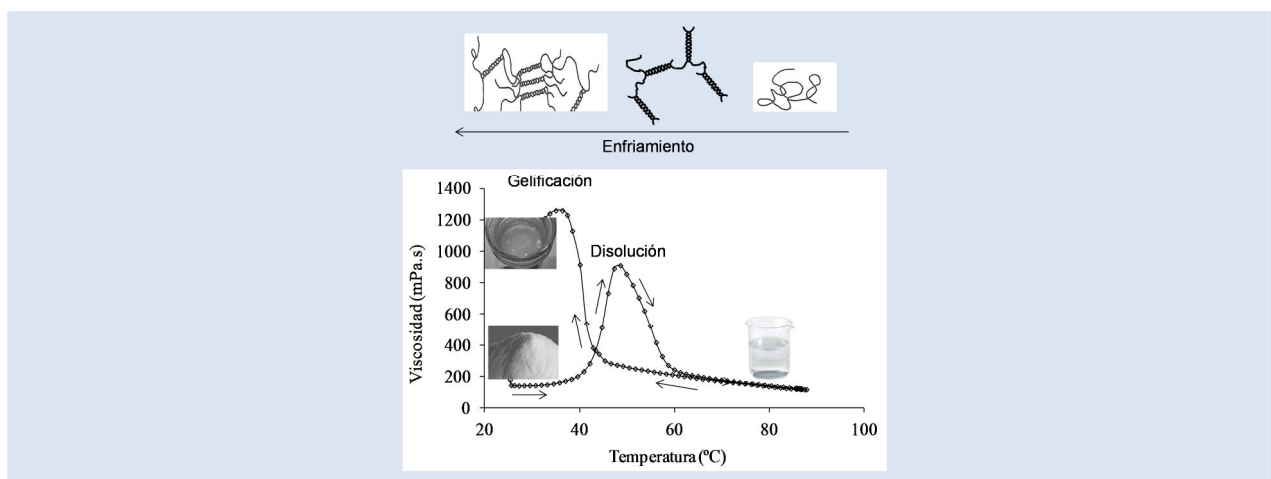
CONSOLIDACIÓN DE MATERIALES CERÁMICOS POR GELIFICACIÓN DE POLISACÁRIDOS

M. Isabel Nieto¹, Isabel Santacruz², Rodrigo Moreno^{1*}

1: Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5, 28049 Madrid, España.

2: Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Málaga, Málaga, España.

*e-mail: rmoreno@icv.csic.es



RESUMEN

El conformado neto de materiales cerámicos es una etapa fundamental del procesamiento, ya que en ella se convierte una masa de polvos en una pieza con la geometría y tamaño deseados. Durante la consolidación de la pieza se pueden introducir muchos defectos, por lo que el control de cada etapa para evitar o reducir la presencia de defectos es esencial. Entre las técnicas de conformado más interesantes para el conformado de piezas complejas destacan los métodos de gelificación de polisacáridos, debido a la relativa sencillez del método, el empleo de agua como medio de dispersión y la baja concentración de aditivos necesaria para obtener la pieza. En este trabajo se revisan las aplicaciones más importantes de los polisacáridos en el conformado de materiales cerámicos por técnicas de gelificación. Se describe la estructura química de los polisacáridos más comunes y los mecanismos de gelificación, tanto para aquellos que gelifican por polimerización química, como ocurre con los alginatos en presencia de iones divalentes, así como aquellos que gelifican por un cambio de temperatura, bien por calentamiento, como las celulosas, o por enfriamiento, como en el caso de agares y carragenatos. También se analiza la influencia de otros polisacáridos, empleados por sus propiedades como espesante, pero que presentan efecto sinérgico con polisacáridos gelificantes, como son las gomas de garrofin o de xantana. Junto a la estructura y los mecanismos básicos de gelificación, se muestran diversos ejemplos de la influencia de los polisacáridos en la reología de suspensiones cerámicas y en su conformado.

Palabras Claves: Cerámicas, Procesamiento, Polisacáridos, Conformado.

CONSOLIDATION OF CERAMICS THROUGH POLYSACCHARIDES GELATION

ABSTRACT

Near-net shaping of ceramics is a key step in ceramic processing, because in this step a mass of powder is transformed into a piece with the desired geometry and size. During consolidation many defects can be introduced in the piece, so that the control of any stage is necessary to reduce or avoid the presence of defects. The gelation of polysaccharides constitutes one the most interesting consolidation mechanisms for shaping of ceramics due to the relative simplicity of the method, the use of water as liquid medium and the low concentration of additives necessary to obtain the bodies. In this work the main applications of polysaccharides in ceramic manufacturing through a gelation mechanism are reviewed. The chemical structure of the most common polysaccharides and their gelation mechanisms are described, including those yielding chemical gelation, as in the case of alginates in the presence of divalent ions, as well as polysaccharides that gel by a temperature change, either on heating as in cellulose derivatives, or on cooling, as in the case of agar derivatives and carrageenans. The influence of other polysaccharides used for their thickening properties but having an important synergy with gelling polysaccharides is also analyzed. In addition to the structure and the basic gelation mechanisms, several examples showing the influence of polysaccharides on the rheology and shaping of ceramic slurries are presented.

Keywords: Ceramics, Processing, Polysaccharides, Shaping.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Procesamiento coloidal de materiales cerámicos

Los materiales cerámicos fueron los primeros materiales sintéticos utilizados por el hombre hace más de 10.000 años. Hasta mediados del siglo XX, los procesos de fabricación cerámica se caracterizaban por un alto grado de empirismo, por lo cual el diseño de productos cerámicos con las propiedades deseadas, y su obtención de manera reproducible, se encontraban bastante limitados. El inicio de la Ciencia Cerámica a mediados del siglo XX, impulsada por la creciente demanda de nuevos materiales, hizo posible la elaboración de materiales cerámicos homogéneos y con propiedades bien definidas, ampliándose enormemente aquéllos con propiedades potenciales que hasta entonces estaban sin explotar.

La fabricación de un producto necesita el establecimiento de una sistemática que permita ejercer un adecuado control de cada una de las etapas del proceso, ya que las propiedades del sistema en cada etapa determinan todas las restantes [1-3].

De esta forma, el término “procesamiento de materiales cerámicos” define el conjunto de operaciones que se realizan para obtener una pieza con la forma y estructura deseadas. La producción de componentes cerámicos está basada mayoritariamente en la tecnología de polvos, debido a que sus altos puntos de fusión o descomposición no permiten su obtención por procesos de fusión o deformación, como ocurre en vidrios y metales. El procesamiento cerámico parte de polvos, naturales o sintéticos, que normalmente necesitan una serie de tratamientos de adecuación para su consolidación.

En el comienzo de los 80 el procesamiento de suspensiones cobró un tremendo auge, ya que el estudio y control de las fuerzas de interacción entre las partículas inmersas en un medio de dispersión permite minimizar el efecto nocivo de los aglomerados. Como consecuencia del avance en el conocimiento básico de la coloidesquímica de suspensiones cerámicas, en los años 90 comenzaron a florecer multitud de nuevos procesos de conformado basados, en su mayoría, en la consolidación directa de suspensiones. Este conjunto de procesos recibe la denominación genérica de “procesamiento coloidal” [4-6].

Los procesos de consolidación de suspensiones descritos en los últimos años son numerosos, por lo que es necesario realizar una clasificación. Sigmund y col. [5] clasifican los métodos de conformado en dos grandes grupos, según se produzca la consolidación en un molde, o sin la presencia de éste. El primer caso incluye los métodos de colado directo, en los que la consolidación se produce por la formación de una red que, o bien está constituida por las partículas que generan un gel físico mediante cambios inducidos en la suspensión, o bien está constituida por los aditivos, formando un gel químico.

En cuanto al segundo caso de la clasificación de Sigmund, la consolidación del material cerámico se realiza sin necesidad de moldes, lo que se conoce en la bibliografía como “solid-free form” (SFF), y consiste en una superposición de capas para formar una pieza tridimensional. Para obtener dichas piezas, se pueden utilizar técnicas basadas en el secado o evaporación del líquido, o técnicas basadas en la formación de geles químicos.

Otra clasificación es la que establece Moreno [7,8], que se basa en el mecanismo por el cual se cambia el límite de fluidez para alcanzar la consolidación, con lo que divide los procesos en:

- 1) Filtración o Colaje en molde permeable
- 2) Deposición/Evaporación
- 3) Coagulación y floculación
- 4) Gelificación química y térmica

Ambas clasificaciones son coincidentes, ya que los procesos de floculación / coagulación coinciden con la formación de geles físicos, y los procesos de gelificación / polimerización implican la formación de geles químicos.

Teniendo en cuenta las clasificaciones descritas previamente, se puede establecer una nueva clasificación más descriptiva de los procesos de conformado de suspensiones en función de los mecanismos de consolidación, la cual se muestra en la Figura 1. Todos los métodos se han agrupado en 3 mecanismos principales de consolidación: (a) filtración/evaporación, (b) coagulación/floculación, y (c) gelificación, el cual puede a su vez dividirse en gelificación química o térmica.

La obtención de materiales con la forma casi final (NNS, del inglés “Near-Net Shaping”), supone una seria reducción o incluso la desaparición de la etapa

de mecanizado, lo que conlleva una importante disminución de los costes de fabricación [9]. La mayoría de estos métodos se basa en la rápida consolidación de un fluido, transformando una suspensión bien dispersa en un cuerpo rígido. Éste es el caso de la coagulación en el proceso de coagulación directa (Direct Coagulation Casting, DCC) [10-13], la gelificación química en el proceso

de “gelcasting” con acrilamidas [14], o la gelificación térmica o química empleando suspensiones con polisacáridos [15,16]. Estas técnicas permiten la producción de materiales cerámicos uniformes con elevada densidad, con la geometría deseada, y con menor número de defectos que los obtenidos mediante prensado.

Conformado coloidal

	Colado directo			Conformado sin moldes	
	Filtración	Floculación/ coagulación	Polimerización/ gelificación	Evaporación	Prototipado
Técnica de Mecanismo de conformado consolidación	Colaje - con presión - con vacío - centrífugo - con microondas	Coagulación directa Gelificación inducida	Gelificación - Química - Térmica (enfriamiento) - Térmica (calentamiento)	Colaje en cinta Aerografía Serigrafía Proyección térmica Centrifugado Inmersión Electroforesis	Estereolitografía Fotopolimerización Robocasting Impresión de tinta Deposición láser Fusión zonal láser
Características	Secado durante la consolidación	Secado tras la consolidación	Secado tras la consolidación	Grietas de secado	Dificultad procesos
	Formas complejas	Alta contracción	Formas complejas	Sustratos y recubrimientos	Tiempos largos
	Diseño de microestructura	Formas complejas Gel físico	Gel químico Eliminación orgánicos	Eliminación orgánicos	Formas complejas Tamaño restringido

Figura 1. Mecanismos de consolidación y técnicas de conformado a partir de suspensiones más frecuentes en tecnología cerámica.

En el presente trabajo, se efectúa una revisión de la aplicación de las propiedades gelificantes de diferentes polisacáridos en la consolidación de materiales cerámicos. Se abordará el estudio a través de una descripción de dichos polisacáridos, sus mecanismos de gelificación (químico y térmico), y su aplicación en el conformado cerámico.

2. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS POLISACÁRIDOS Y SU GELIFICACIÓN

Se puede formar un gel en presencia de un monómero que polimeriza, o mediante la presencia de biopolímeros que evolucionan de un estado sol a un estado de gel por un cambio químico o térmico. Ésta es la base de los procesos de colado con gelificación (gelcasting), cuyo origen data de 1978, año en el que se consolidó una suspensión metálica mediante la polimerización de monómeros [17], si bien fueron Omatete y col. [18-21], quienes desarrollaron este proceso para suspensiones cerámicas en la década de los 90. Pero debido a la

alta toxicidad de los aditivos utilizados, así como a los largos ciclos térmicos necesarios en la eliminación de la materia orgánica (pueden durar incluso días), se ha realizado un gran esfuerzo en el estudio de sistemas inocuos, que utilizan suspensiones en medio acuoso, y aditivos no contaminantes que no necesitan largos ciclos térmicos de eliminación.

Por una parte, se pueden formar estructuras tridimensionales de una manera ecológica a través de la formación de geles químicos utilizando biopolímeros como alginato y quitosan, donde el gel, en el primer caso, se genera en presencia de cationes polivalentes, y en el segundo, en presencia de metales de transición y algunos metales de los grupos III a VII.

Por otra parte, se encuentran los geles termorreversibles que se pueden formar tras cambios de temperatura sin necesidad de catalizadores. En ese caso, un biopolímero (generalmente un polisacárido), una vez que está

disuelto en agua, cambia su estructura desde el estado líquido (sol) a una sustancia sólida (gel) al disminuir la temperatura por debajo de un valor crítico en el que se produce un aumento claro de viscosidad, la cual se denomina “temperatura de gelificación”, T_g [22]. El cambio de la estructura se explica mediante la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas del polisacárido y el agua. Existen dos tipos de gelificantes térmicos: a) los que gelifican al enfriar (agaroides, carragenato, gelatina, gomas), y b) los que gelifican al calentar (metilcelulosas, proteínas, etc). Un caso aparte sería la gelificación del almidón [23,24], (que ha dado origen al proceso de consolidación de almidones, conocido en inglés como “Starch Consolidation”, SC), en el cual, una vez añadido a la suspensión calentada a 50-80°C se provoca el hinchamiento del almidón al absorber el agua del medio; esto permite la formación de piezas porosas con la forma del molde tras su eliminación durante el tratamiento térmico.

Los polisacáridos son hidratos de carbono compuestos por unidades de monosacáridos (monómeros) unidos mediante enlaces glicosídicos. Pueden estar formados por un solo tipo de azúcar o por varios diferentes. Los monómeros (monosacáridos) que se encuentran con mayor frecuencia en los polisacáridos son glucosa, galactosa, manosa e incluso, gulosa. En la Figura 2 y en la Tabla 1 se recogen los monosacáridos que se encuentran en los polisacáridos más importantes. La secuencia de los restos de monómeros puede ser totalmente aperiódica o periódica, donde los períodos contienen uno o varios restos diferentes (celulosa, amilosa), y pueden ser más o menos largos, o estar separados por intervalos no periódicos (alginatos, carragenatos, pectinas).

El tipo de monómeros, su posición y el tipo de enlace determinarán la conformación de la cadena del polisacárido, ya que el impedimento estérico [25] limita el número de conformaciones diferentes que pueden presentar los polisacáridos. Por esta razón, en los polisacáridos con un solo tipo de monómero, se puede predecir la conformación en función de los tipos de enlace que se dan entre ellos, especialmente las conformaciones estirada, helicoidal, plegada, de unión laxa y mixta [26], y esto afectará, en el caso de los gelificantes, a su proceso de gelificación.

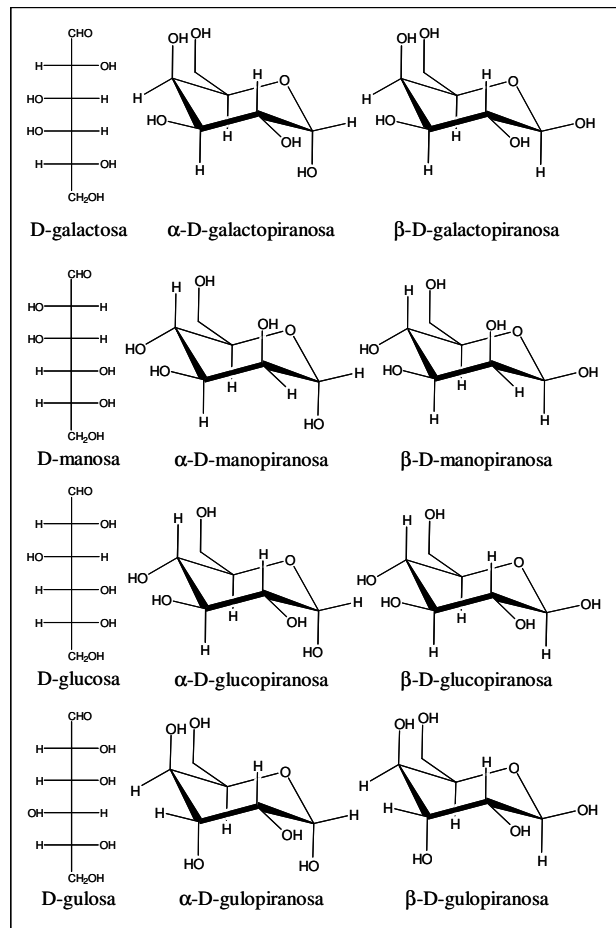


Figura 2. Monosacáridos que se encuentran en los polisacáridos más importantes.

Los polisacáridos no tienen carácter reductor, y se consideran coloides. Las moléculas de los polisacáridos pueden ser lineales perfectas, ramificadas o ramificadas lineales. El grado de ramificación afecta a sus propiedades físicas, como son la solubilidad en agua, viscosidad, y comportamiento de gelificación. Cuando los polisacáridos presentan el mismo peso molecular y concentración, la viscosidad depende del volumen efectivo [25] (volumen de una esfera cuyo diámetro es igual a la longitud máxima de la molécula estirada), con lo que una disolución de molécula lineal, al presentar mayor volumen efectivo, exhibe mayor viscosidad que las disoluciones de moléculas ramificadas. Por otra parte, los polisacáridos ramificados son más solubles que los lineales perfectos, puesto que disminuyen las interacciones intercatenarias, facilitándose así la solvatación y la rehidratación después de desecarlas. Además de los polisacáridos lineales perfectos, y los ramificados,

se encuentran los ramificados lineales, que combinan las propiedades de los anteriores (alta viscosidad debido a la longitud de las cadenas, y

gran solubilidad por presentar muchas ramificaciones cortas).

Tabla 1. Composición de los polisacáridos más estudiados en esta revisión.

MONOSACÁRIDO	UNIDADES ESTRUCTURALES	POLISACÁRIDO	TIPO
Manopiranososa	Ácido β -D-Manurónico	Alginato	Gelificante químico
Gulopiranososa	Ácido α -L-Gulurónico		
Galactopiranososa-Galactopiranososa	(1 $\rightarrow$ 3) β -D-Galactopiranososa-(1 $\rightarrow$ 4)- α -3,6-anhidro-L-galactopiranososa	Agar Agarosa	Gelificante térmico
Galactopiranososa-Galactopiranososa	(1 $\rightarrow$ 3) β -D-Galactopiranososa-4 sulfato-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6-anhidro- α -D-galactopiranososa	κ -Carragenato	Gelificante térmico
Manopiranososa-Galactopiranososa	(1 $\rightarrow$ 4) β -D-Manopiranososa-(1 $\rightarrow$ 6)- α -D-galactopiranososa	Goma de garrofín	No gelifica
Glucopiranososa-(Manopiranososa, Glucopiranososa)	(1 $\rightarrow$ 4) β -D-glucopiranososa-(3 $\rightarrow$ 1)- [β -D-Manopiranososa (1 $\rightarrow$ 4)- β -D-Glucopiranososa (1 $\rightarrow$ 2)- α -D-Manopiranososa]	Goma xantana	No gelifica

Todos los hidrocoloides interactúan con el agua, pudiendo retener el agua a través de enlaces de hidrógeno directos, dependiendo de la temperatura y de la presión. Hasta el momento, no se ha descrito ningún modelo preciso que explique la hidratación de los polisacáridos. En la práctica, los efectos mixtos agua-polisacárido son complejos, y son todavía más complicados en presencia de otras sustancias/compuestos, como las sales.

Los polisacáridos presentan numerosos grupos hidroxilo y en algunos casos presentan, además, grupos carboxilo, acetatos, o éster sulfúrico o fosfórico, o incluso están modificados, lo cual hace que presenten distintas propiedades, como las que se describen a continuación:

(1) Los polisacáridos con grupos carboxilo (alginato, carboximetilcelulosa, etc.) son solubles en medios neutros y alcalinos. Las moléculas se encuentran estiradas por repulsión entre los iones carboxilato y, por la misma razón, no muestran interacciones intermoleculares. La viscosidad de sus disoluciones suele ser elevada, aunque depende del pH y del medio. A $\text{pH} \leq 3$ se produce la formación de un gel o la precipitación por eliminación de la

repulsión electrostática. La formación de geles a pH neutro se consigue mediante la adición de cationes divalentes.

(2) Cuando los polisacáridos presentan grupos ácidos fuertes (éster sulfúrico o fosfórico, como el carragenato, almidón fosfatado, etc.) son solubles y forman disoluciones de alta viscosidad, las cuales son estables también en medio fuertemente ácido.

(3) Los polisacáridos modificados presentan propiedades diferentes a sus predecesores (antes de modificar); asimismo, si se introducen grupos neutros o ácidos en polisacáridos lineales, se aumenta su solubilidad, así como la viscosidad y estabilidad (ejemplo: las propiedades de metil-, etil-, e hidroxipropilcelulosas igualan a las de la goma de garrofín, debido a que los grupos alquilo introducidos favorecen la hidratación). El enlace de polisacáridos a través de grupos hidroximetilo es flexible debido al grado extra de libertad del enlace, siendo más estable la conformación trans.

Las aplicaciones de los polisacáridos dependen de sus múltiples propiedades, como son: su solubilidad, ya que existen polisacáridos totalmente insolubles

(celulosa) y otros que presentan buenas características de solubilidad e imbibición en agua (almidón), la viscosidad respecto a la concentración (algunos polisacáridos presentan baja viscosidad incluso a altas concentraciones, mientras que otros presentan siempre altas viscosidades), su capacidad o no de formar geles (algunos forman geles incluso a bajas concentraciones), y su fuerza de gel, que condiciona la resistencia del producto obtenido. Su principal aplicación es la industria alimentaria, en la que se utilizan para controlar las propiedades de los alimentos, como son la viscosidad (ya que pueden ser espesantes y/o gelificantes), la estabilización de emulsiones, y la conservación de alimentos congelados, aunque también son importantes en otras industrias, como la farmacéutica. Las funciones principales son proporcionar viscosidad y favorecer la gelificación. Según esta última propiedad, se podrían dividir los polisacáridos en dos grandes grupos: gelificantes y no gelificantes. A su vez, los polisacáridos gelificantes, se dividen en gelificantes térmicos y químicos.

- Los térmicos son aquéllos que bajo ciertos cambios de temperatura, una vez disueltos, pasan del estado líquido (sol) al estado sólido (gel). A su vez, se pueden dividir en dos grupos, según gelifiquen al calentar, como los derivados de las celulosas y almidones, o al enfriar, como los derivados del agar-agar (agarosa, agar), carragenato, inulina, etc.
- Gelificantes químicos, en los que la gelificación se produce debido a la presencia de ciertas sustancias que, por atracción electrostática, hace que se unan las cadenas de polisacárido dando lugar a una estructura tridimensional (gel).

Los geles son redes que contienen agua y que presentan comportamiento de sólido, cuyas características de resistencia a la rotura, dependencia con la concentración, y rigidez dependen de la estructura de los hidrocoloides. En general, la formación de un gel consiste en las interacciones entre cadenas. Existen diferentes formas de interacción de las secuencias regulares de las cadenas existentes entre sí (como son la doble hélice y haz de dobles hélices del carragenato, y agaroides), cintas lineales estiradas (como es la denominada “caja de huevos” del alginato), o

incluso otros empaquetamientos como son las cadenas estiradas con forma de cinta que presentan las gomas, o las interacciones entre conformaciones en cinta helicoidales y estiradas resultantes de la mezcla de varios polisacáridos en disolución, (por ejemplo, mezcla de carragenato y goma de garrofin). Las interacciones comentadas se ilustran esquemáticamente en la Figura 3 [25].

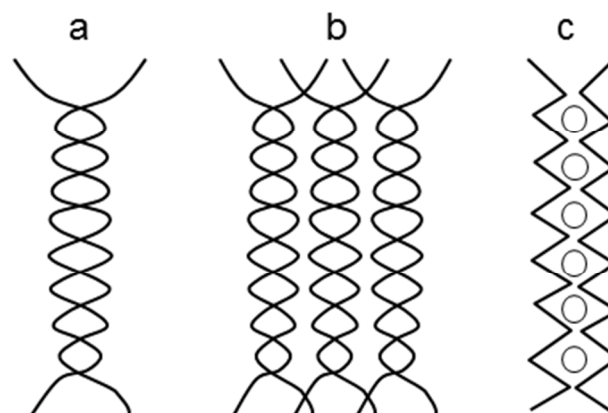


Figura 3. Interacciones intercatenarias entre secuencias de conformación regular: (a) doble hélice, (b) haz de dobles hélices, (c) caja de huevos.

De igual forma, existen otros polisacáridos que no gelifican (como las gomas), por lo que sus aplicaciones principales son como espesantes y estabilizantes. Sin embargo, es bien conocido que la combinación de éstos con otros polisacáridos que sí gelifican, presenta un efecto de sinergia, como es el caso de la goma de garrofin con el agar o con el carragenato, que dan lugar a geles con mayor fuerza de gel y elasticidad.

En la aplicación de dichos polisacáridos en el conformado cerámico es necesario utilizar aquéllos que presenten una alta fuerza de gel incluso a bajas concentraciones, junto a una viscosidad baja, a fin de obtener piezas cerámicas de mayor calidad, y productos de alta pureza. Por esta razón, a continuación se describen los polisacáridos más empleados en el procesamiento cerámico y su mecanismo de gelificación. En la Figura 4 se muestran las estructuras químicas básicas de dichos polisacáridos (gelificantes químicos, gelificantes térmicos y no gelificantes).

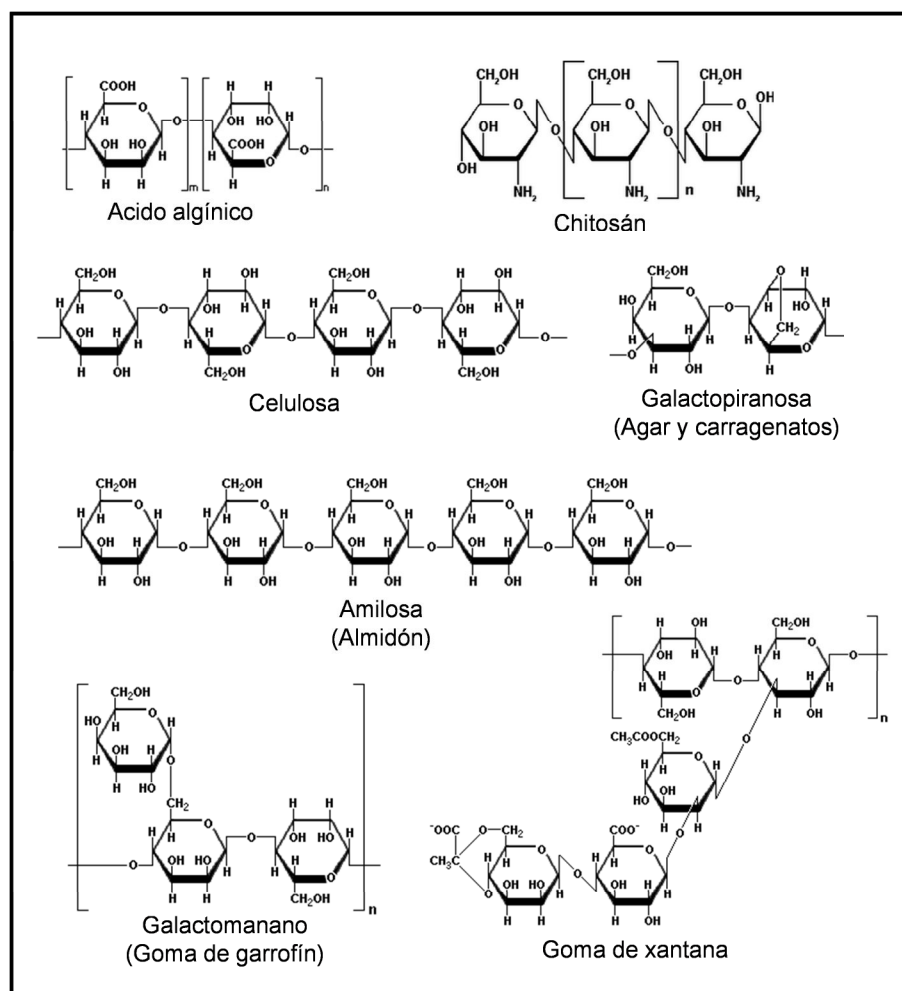


Figura 4. Estructura de los polisacáridos más importantes.

3. GELIFICACIÓN QUÍMICA

Los gelificantes químicos son aquéllos que una vez disueltos forman la estructura de gel al ponerse en contacto con ciertas sustancias que provocan una polimerización química. Los polisacáridos más conocidos por su efectividad como gelificante químico son el alginato y el chitosán (o quitosano), cuyas propiedades se describen a continuación.

3.1 Alginato

Alrededor de las algas surgió una gran industria para la extracción de polisacáridos solubles en agua, siendo las algas “Feofíceas” (algas marrones) las principales plantas de agua salina utilizadas. El algín (sal sódica de ácido algínico), o la algina (que engloba al ácido algínico, sus sales y derivados) proceden de las algas marrones.

El alginato es uno de los hidrocoloides más utilizados en la industria alimentaria, admitido por

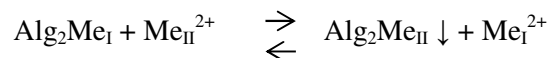
los códigos E-400 y E-404 (según el catión que le acompañe) por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2. Fue descubierto por el químico galés Stanford en 1881, y es bastante abundante en la naturaleza. Presenta un amplio intervalo de polimerización (entre 100 y 3000 monómeros), que da lugar a pesos moleculares entre $20\text{-}60 \cdot 10^4$ Dalton [27-29].

El ácido algínico se forma a partir del ácido β -D-manurónico (M), o de su epímero C-5, el ácido α -L-gulurónico (G), monómeros que se unen para formar largas moléculas lineales con enlaces glicosídicos ($1 \rightarrow 4$) [27,30], formando la estructura secundaria. La secuencia de ambos ácidos es variable, y depende del alga utilizada, de la parte del alga empleada para su fabricación y de la vejez de las algas [31,32]. Las propiedades del alginato vienen dadas por la proporción de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico y su secuencia en la cadena. En

los bloques M-M se produce un enlace ecuatorial/ecuatorial, y en grupos M-G el enlace que se da es ecuatorial/axial, debido a la posición del grupo carboxílico. La consecuencia de esto es un polímero con estructura en zig-zag en las regiones de bloque G, y un polímero de cadena más lineal en las regiones de bloque M, lo que significa que los ángulos de enlace formados en los grupos G sean más favorables para la unión electrostática con cationes polivalentes, y éstos tienen mayor tendencia que los bloques M a formar geles, mientras que las regiones de bloque MG presentan una linealidad intermedia.

Los alginatos de sales polivalentes son insolubles, con la excepción de la sal de magnesio. La adición controlada de cualquier otro catión polivalente lleva a la formación de un gel, según el siguiente

intercambio iónico [33]:



Cuando se añade una sal de catión polivalente a una disolución de alginato sódico, aparece un gel o precipitado de forma inmediata debido a la unión electrostática del catión y los grupos iónicos y polares del alginato, favorecido por su conformación de cadena en zig-zag. En las Figuras 3c y 5 se representa la formación del gel debido a la unión electrostática por la presencia de iones calcio. Cuando el contenido en calcio es pequeño, se produce un gel débil, pero demasiado calcio conduce a un gel heterogéneo o provoca la precipitación de alginato cálcico.

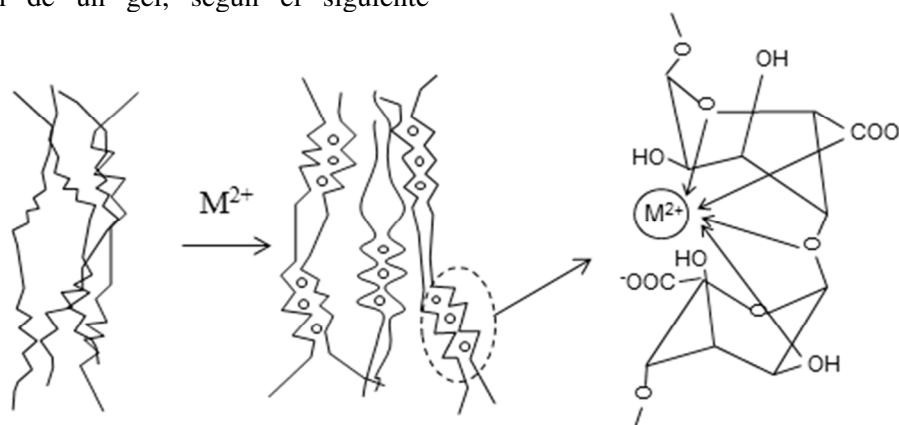


Figura 5. Gelificación del alginato en presencia de cationes divalentes (preferiblemente calcio).

Debido a la rápida, fuerte e irreversible formación de las zonas de unión entre las cadenas de alginato al formarse el gel, si se utiliza una agitación vigorosa, se corre el riesgo de formar geles inhomogéneos, a no ser que se utilicen disoluciones muy diluidas. La gelificación se puede controlar mediante los siguientes métodos [33]:

- 1) La diálisis, controlada por la difusión de los iones Ca^{2+} en el alginato. La velocidad con la que el Ca^{2+} se libera de la sal de calcio es función de la solubilidad y el pH. En la mayoría de los casos el uso de secuestrantes ayuda a controlar mejor la liberación del calcio.
- 2) La difusión de una sal de calcio (fosfato, sulfato, etc) junto a un secuestrante (p. ej. citrato amónico) y el posterior tratamiento que libere los iones de calcio (cambio de

pH, temperatura, etc), conduce a la formación del gel en toda la masa.

- 3) Por último, teniendo en cuenta que el calcio a altas temperaturas no se une a las cadenas de alginato, es posible obtener geles de alginato controlando la temperatura, que no funden cuando ésta aumenta. Estos geles son más estables, no son termorreversibles y son particularmente resistentes a la sinéresis [28].

3.2 Chitosán

El chitosán es un polisacárido compuesto por glucosamina y acetil-glucosamina que se extrae de las conchas de los crustáceos y del exoesqueleto de insectos. Su proporción relativa fija el grado de acetilación, lo que controla propiedades tales como solubilidad o propiedades ácido-base [34]. Los grados de chitosán comerciales más corrientes,

contienen 75-95% de glucosamina y 5-25% de acetil-glucosamina.

Es insoluble en soluciones acuosas neutras o alcalinas, siendo únicamente soluble en soluciones ácidas y sus soluciones presentan una viscosidad elevada. Debido a sus propiedades de cambio iónico, es capaz de formar complejos con la mayoría de los metales de transición, así como los de los Grupos 3-7 de la Tabla Periódica, lo que le hace un buen candidato para su aplicación en catálisis heterogénea [34].

La gelificación se produce por la formación de una red entre las cadenas del quitosán por la acción de un agente formador de red ("cross-linking"). El par de electrones no ligados de los grupos amina primaria hacen que este compuesto sea un potente nucleófilo, que reacciona con la mayoría de los aldehídos para formar iminas, por lo que éstos, como el formaldehído o el glutaraldehído son excelentes formadores de red en la gelificación del quitosán [26]. La gelificación es muy rápida y la velocidad depende de la temperatura, las concentraciones de quitosán y del aldehído correspondiente y del pH de la disolución [35,36].

4. GELIFICANTES TÉRMICOS

4.1 Polisacáridos que gelifican al calentar

4.1.1 Celulosas

La celulosa es el biopolímero más abundante y de uso más extendido; está formado por unidades β -(1,4)-D-glucopiranososa en conformación $4C_1$ con la fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ y un peso molecular promedio entre $50 \cdot 10^3$ y $50 \cdot 10^4$ Dalton [26,37]. Es un material higroscópico, insoluble en agua debido a su alto peso molecular, pero puede hincharse en ese medio, siendo también insoluble en ácidos diluidos así como en la mayoría de los disolventes orgánicos. La celulosa es la base de una serie de derivados solubles en agua y cuyas propiedades dependen del grupo característico. Los más importantes son metilcelulosa y sus derivados, que son los gelificantes térmicos. El grado de sustitución y el tipo de sustituyentes afectan tanto a la temperatura de gelificación como a la resistencia del gel. Existen otro tipo de derivados, como carboximetilcelulosa (CMC), sulfoetilcelulosa e hidroxietilcelulosa, que no tiene propiedades gelificantes.

La gelificación de la metilcelulosa y algunos de sus derivados, como la hidroxipropil-metilcelulosa está

causada, principalmente, por la interacción hidrofóbica entre las moléculas que contienen una sustitución metoxil. Cuando están en disolución a bajas temperaturas, las moléculas están hidratadas y existe una baja interacción polímero-polímero. Cuando se incrementa la temperatura, las moléculas pierden el agua de hidratación y al alcanzar un grado de deshidratación suficiente, comienza una asociación polímero-polímero y el sistema evoluciona hacia una red infinita (gel), que origina un aumento brusco de la viscosidad. Estos geles son totalmente reversibles, si bien se observa un ciclo de histéresis entre la curva de calentamiento y la de enfriamiento [22]. En la Figura 6 se muestra la variación de viscosidad con la temperatura de calentamiento y enfriamiento de una disolución al 2% peso de carboximetilcelulosa, en la que se aprecia el ciclo de histéresis descrito.

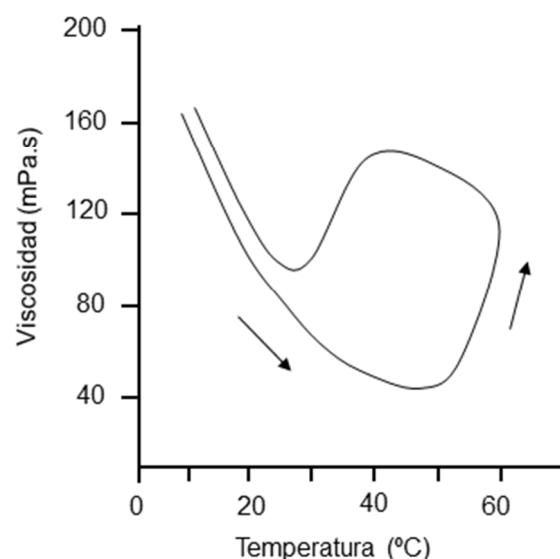


Figura 6. Variación típica de viscosidad con la temperatura de una disolución al 2% de carboximetilcelulosa.

La temperatura de gelificación de la metilcelulosa varía linealmente con la concentración de las disoluciones y puede modificarse por el empleo de aditivos. Así, muchos electrolitos, como el glicerol disminuyen el punto de gel, mientras que el etanol o el propilén glicol provocan la elevación de dicho punto. Hay que destacar que la fuerza de gel fundamentalmente depende del peso molecular y aumenta con el tiempo de tratamiento de la disolución a la temperatura de gelificación.

4.1.2 Almidón

El almidón es la mayor reserva de carbohidratos en tubérculos de plantas y endosperma de semillas, y se encuentra formando gránulos. Existen distintos tipos de almidones que difieren en su morfología granular, peso molecular y composición y consecuentemente, en sus propiedades físico-químicas. Las fuentes de almidón más usuales son el maíz, trigo, patata, tapioca y arroz. Está formado por moléculas de amilosa (20-30%) y amilopectina (70-80%). Ambos son polímeros formados por unidades α -D-glucopiranosas, en conformación $4C_1$, pero el primero es lineal y el segundo es ramificado y no posee una estructura definida. La amilosa es la que confiere al almidón su carácter gelificante. Dado que las moléculas poseen un elevado número de grupos hidroxilo, se origina una gran afinidad por el agua con la formación de puentes de hidrógeno; debido al carácter lineal de la amilosa, las moléculas se alinean y se forman enlaces por puente de hidrógeno entre las cadenas, produciéndose agregados moleculares que tienen agua atrapada, formando un gel. Por el contrario, la amilopectina presenta una estructura muy ramificada que le hace ser una de las mayores moléculas de los polímeros naturales y no gelifica, salvo a temperaturas inferiores a 0°C [29,37].

Puesto que los gránulos de almidón son insolubles en agua a temperaturas inferiores a 50°C , éste puede permanecer en suspensión hasta $50 - 55^\circ\text{C}$ dependiendo del tipo de almidón y del disolvente [33]. A partir de dicha temperatura, los gránulos absorben agua y se hinchan, aumentando en gran proporción su volumen y colapsando con la formación de un cuerpo rígido. El mecanismo transcurre por la hidratación de las regiones amorfas del gránulo, que va progresando y extendiéndose mientras se mantiene la temperatura. También es posible provocar una gelificación a temperatura ambiente mediante la adición de disoluciones alcalinas o algunas sales y se ha comprobado que muchos almidones gelifican más rápidamente a valores altos o bajos de pH [29,38].

4.2 Polisacáridos que gelifican al enfriar

El interés de los agaroides (agar y su derivado más purificado, agarosa) se debe a que sus geles presentan una elevada resistencia de gel a baja concentración. Por ejemplo, los geles de agar y agarosa preparados a partir de disoluciones al 3% peso presentan una resistencia nominal de 1500 y

2500 g/cm^2 , respectivamente. Pero los agaroides presentan un alto coste (especialmente la agarosa). Una alternativa para los agaroides es el carragenato, cuyo gel, en las mismas condiciones, también presenta una elevada fuerza de gel (800 g/cm^2), si se compara con el obtenido para la gelatina (30 g/cm^2).

La viscosidad de la disolución aumenta exponencialmente con la concentración para distintos polisacáridos (agar, agarosa y carragenato) [31], tal y como se recoge en la Figura 7. Cuando las moléculas de las diferentes cadenas se unen entre sí, bloquean el acceso del agua y el polisacárido se hace insoluble. En este caso, se produce una reagrupación cristalina y se observa un proceso de exclusión del agua (sinéresis). Por lo tanto, se forma una red tridimensional con moléculas de agua atrapadas, dando lugar a un gel. La formación del gel es reversible, y sus propiedades de gelificación dependen del tipo de polisacárido, así como de distintos parámetros, como son la concentración, el tipo de alga utilizada, y la época del año de recolección, entre otros.

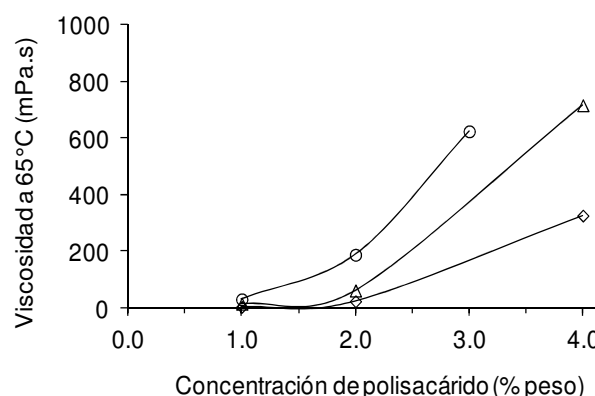


Figura 7. Viscosidad de las disoluciones al 2% de carragenato (o), agar (Δ) y agarosa (◇) medidas a 65°C y velocidad de cizalla de 100 s^{-1} .

La transición sol-gel de estos polisacáridos presenta histéresis, siendo mayor la temperatura de fusión del gel que la de gelificación. La histéresis es más pronunciada para los agares ($40-60^\circ\text{C}$, dependiendo del tipo de alga), teniendo o no grupos cargados, y es menor para el κ -carragenato ($10-27^\circ\text{C}$), y mucho menor para el ι -carragenato ($2-5^\circ\text{C}$), el cual tiene el mayor contenido en éster de sulfato. En la Figura 8 se representa la evolución de la viscosidad de una mezcla de gránulos de agar en agua durante el proceso de disolución que tiene lugar durante el

calentamiento y la gelificación que se produce al pasar por la temperatura de gelificación durante el enfriamiento. En dicha figura se representa también el mecanismo de gelificación con el enfriamiento, observándose que a alta temperatura las cadenas del polisacárido se encuentran dispersas y, al enfriar, las

cadenas se van uniendo entre sí mediante puentes de hidrógeno formando dobles hélices que, a su vez, se van entrelazando al seguir disminuyendo la temperatura dando lugar a una estructura tridimensional [31], en buena correspondencia con las medidas reológicas obtenidas.

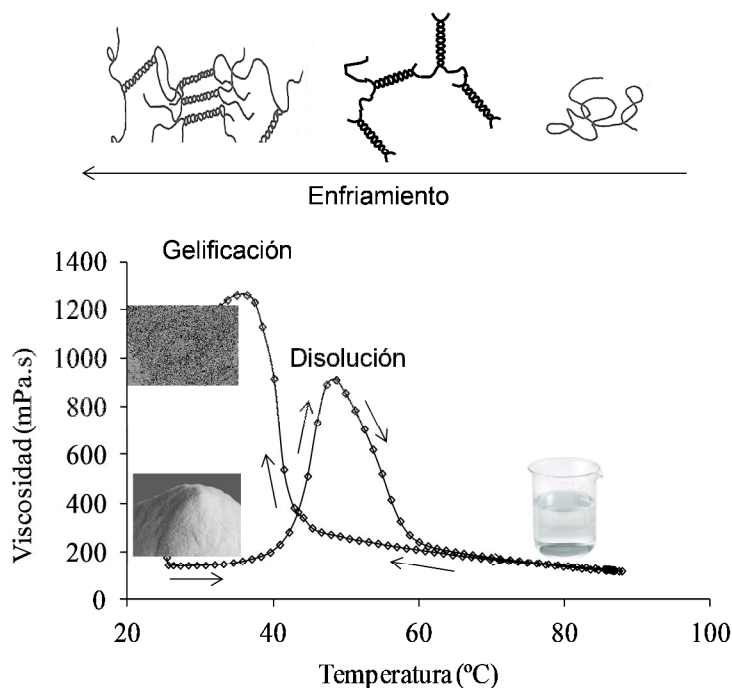


Figura 8. Ciclo de disolución y gelificación de un agaroides y representación esquemática de la formación del gel al enfriar.

La determinación de T_g se puede realizar mediante medidas reológicas, bien a partir de las curvas viscosidad-temperatura, o a partir de medidas de oscilación, en las que la T_g viene definida por el punto de corte de las curvas del módulo de almacenamiento, G' , y del módulo de pérdida, G'' , con la temperatura a frecuencia constante. El valor así calculado está afectado por una cierta indeterminación en la medida de la primera parte de la curva, a $T > T_g$, así como a bajos valores de G' y G'' , por lo que otros autores fijan diferentes criterios para su determinación. Así, Labropoulos y col. [39] calculan la T_g a partir de las curvas reológicas de oscilación con temperatura durante el enfriamiento, y toman el valor de la temperatura para el valor de G' de 100 Pa, y Mullens y col. [40] determinan la T_g a partir del máximo de la primera derivada de la curva de G' con la temperatura. Millán y col. [41] obtuvieron el valor de T_g a través de curvas de viscosidad con temperatura medidas a 100 s^{-1} , y

calcularon su valor como el valor de temperatura a la que la viscosidad aumenta considerablemente durante la gelificación. Como elevados valores de velocidad de cizalla retrasan la formación de gel debido a la rotura de su estructura, Santacruz y col. utilizaron curvas de temperatura-oscilación y tomaron como T_g la temperatura a la que el valor de G' presenta un aumento brusco [42], la cual coincide con los experimentos de Mullens.

4.2.1 Agaroides (agar y agarosa)

El agar es un polisacárido lineal procedente de las algas rojas ("Rodofíceas"), formado por residuos alternados de β -D-galactopiranososa y 3,6-anhidro- α -L-galactopiranososa unidos por enlaces (1 $\rightarrow$ 3) y (1 $\rightarrow$ 4) respectivamente, que contiene menos del 4,5% de grupos sulfato, siendo las unidades repetidas disacáridos [27-29, 33]. En la Figura 4 se expone la estructura del agar, donde en el carbono 4 de la β -D-galactopiranososa se alternan un grupo OH

(un 60% de las veces) y un grupo sulfato (el 40%).

Se pueden separar dos fracciones en el agar: la agarosa, desprovista de grupos sulfato ($< 0,1\%$), y que tiene casi la totalidad del poder gelificante del agar, y la agarpectina, fracción que contiene la mayor parte de los grupos sulfato del agar y que apenas tiene poder gelificante. La agarosa está formada por residuos de D-galactopiranosas conectados a través de 1 y 3 con residuos de 3,6 anhidro-L-galactopiranosas conectados a través de 1 y 4, que se repiten de forma alternativa, con lo que su estructura sería la misma que se ha representado para el agar en la Figura 4. La agarobiosa (el dímero) tiene una estructura parecida, formada por unidades (monómeros) de D-galactopiranosas y 3,6 anhidro-L-galactopiranosas enlazadas por β 1,3 y α 1,4, pero contiene 5-10% de éster sulfato y otros residuos.

En disolución, cuanto mayor sea la concentración y el peso molecular del agar, mayor será la resistencia del gel reversible que se forma al enfriar. Asimismo, la temperatura de gelificación de las disoluciones de agarosa (y por lo tanto de agar) aumenta con el contenido de grupos metoxilo.

4.2.2 Carragenato

El carragenato se obtiene a partir de las algas rojas (Rodofíceas) mediante extracción alcalina. Es un polisacárido lineal sulfatado, en el que se alternan grupos β -D-galactopiranosas y α -D-galactopiranosas [27-29,33]. Su utilización clásica se encuentra en la industria alimentaria y está admitido con el número E-407 por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2.

Existen varias fracciones de carragenato, pero las más importantes desde el punto de vista industrial son las fracciones κ (kappa), ι (iota) y λ (lambda). La cantidad de sulfatos aumenta desde el 24,9% para un κ -carragenato puro (mínimo contenido) a un 52,2% para el λ -carragenato (máximo contenido). Su comportamiento depende del efecto de los distintos cationes que se unen a los grupos sulfato. Las propiedades gelificantes aumentan desde la fracción λ , pasando por la ι , hasta la κ (máximo poder gelificante), mientras que la viscosidad disminuye en ese orden. La mayor eficiencia del gel corresponde al κ -carragenato en presencia de iones K^+ a pH neutro. El peso molecular del carragenato se encuentra comprendido entre $20\text{-}80 \cdot 10^4$ Dalton.

La viscosidad de las disoluciones de carragenato es

mayor que la correspondiente de agar o agarosa, siendo menor su histéresis de gelificación; su temperatura de gelificación depende fuertemente de la concentración del gel de carragenato, a diferencia de lo que ocurre en la agarosa [41].

Las disoluciones de κ -carragenato forman geles reversibles térmicamente en presencia de iones amonio, potasio, rubidio y cesio, mientras que, por el contrario, en presencia de sodio y litio, no los forman. De ahí se deduce que la formación del gel depende, en gran medida, del radio de los iones contrarios hidratados presentes. La construcción del gel reside en la formación parcial de dobles hélices entre diferentes cadenas. De esta forma, la firmeza del gel será mayor cuanto más regular sea la secuencia, pero los grupos sulfato de los monómeros conducen al establecimiento de un codo en la hélice y, por lo tanto, disminuyen la fuerza del gel.

La combinación de su estudio mediante microscopía electrónica y medidas reológicas de viscoelasticidad, ha permitido establecer la evolución de la estructura del carragenato durante el proceso de gelificación, en función de la concentración de iones potasio presentes [43]. Así, se ha descrito un estado transitorio con una estructura “fina” formada por pares de dobles hélices en un intervalo determinado de temperatura y tiempo, durante el proceso de enfriamiento de la disolución. A elevadas concentraciones de K^+ y tras un tratamiento a temperaturas inferiores a T_g , los pares de dobles hélices se agrupan en haces (en paralelo y entrecruzados), dando lugar a superestructuras que llegan a formar las zonas de unión. Si durante el proceso se llega a una estructura mixta entre las superestructuras y la fina, el gel resultante es más fuerte.

4.3 Gomas

Algunos autores describen las “gomas” como moléculas hidrófobas o hidrófilas con alto peso molecular, procedentes de plantas o microorganismos, que en un disolvente apropiado producen disoluciones muy viscosas a bajas concentraciones de polvo, pero no gelifican, por lo que parece más correcto excluirlas del grupo de polisacáridos gelificantes, ya descritos [44]. De todas las gomass (garrofín, xantana, guar, tragacanto, tara, arábica, etc.), las más interesantes en el procesamiento de polvos son las de garrofín y de xantana, debido a la sinergia que presenta la goma

de garrofín con el carragenato, y a su vez con la goma de xantana.

La estructura química de estas gomas se muestra también en la Figura 4.

La sinergia se produce cuando, al mezclar determinadas sustancias, las propiedades de la mezcla son mejores que la unión de las propiedades de las sustancias por separado. Así, gracias a la estructura que presentan las mezclas de carragenato con goma de garrofín, y la goma de garrofín con la de xantana, por citar dos de los ejemplos más conocidos, se generan geles más deformables antes de secarse pero más rígidos tras su secado. A su vez, en ambos casos, los geles de las mezclas presentan una fuerza de gel muy elevada.

4.3.1 Goma de Garrofín

La goma de garrofín es un galactomanano, que procede de la molturación de los granos de la semilla de algarrobo (*Ceratonia Siliqua*). Se utiliza en distintas industrias, como la alimentaria, en donde se emplea como estabilizante y regulador de la viscosidad, admitido con el número E-410 por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2, y en la fabricación de papel. Presenta un peso molecular típico de $30\text{-}35 \cdot 10^4$ Dalton. Es ligeramente soluble en agua fría, por lo que debe calentarse hasta 85°C para disolverse, formando disoluciones pseudoplásticas e insolubles en la mayoría de los líquidos orgánicos. Es un polisacárido no iónico, con lo que no se ve afectado por la fuerza iónica del medio o el pH; sin embargo, se degrada a valores de pH extremos, a alta cizalla, o si se mantiene a altas temperaturas durante un espacio de tiempo prolongado. La presencia de ácido tánico, sales cuaternarias de amonio, acetato y otros electrolitos polivalentes hacen que la goma de garrofín precipite en la disolución acuosa. Para su perfecta conservación, a las disoluciones se les puede añadir algún conservante, siendo el más común el ácido benzoico.

Su estructura es fundamentalmente una cadena de D-manosa, con ramificaciones cada 4 ó 5 grupos manosa de unidades de D-galactosa. Concretamente, consta de un esqueleto dorsal de unidades (1,4) β -D-manopiranosas con ramificaciones de grupos (1,6) α -D-galactopiranosas [27-29,33] y la proporción manosa/galactosa (M/G) oscila entre 1 y 5.

La disolución de goma de garrofín no forma geles por sí sola, pero gelifica al añadirle aditivos tales

como el bórax, que provoca el entrecruzamiento de las cadenas. Asimismo, presenta sinergia con polisacáridos gelificantes, como el agar y el carragenato, a los que proporciona un carácter elástico y mayor fuerza de gel, además de retrasar la gelificación. Williams y col. [45] demostraron que no se detecta gelificación durante el enfriamiento de la goma de garrofín, mientras que la mezcla carragenato/goma de garrofín presenta un brusco incremento de viscosidad a 44°C . Cuando en la mezcla hay exceso de carragenato aparecen dos incrementos, el originado por la gelificación del carragenato, y el debido a la mezcla. Ainsworth y col. [46] observaron que el módulo elástico de una disolución de carragenato al 1% peso es menor que para una disolución con 0,5% peso de carragenato y 0,5% peso de goma de garrofín. La relación carragenato/garrofín que da lugar a un máximo efecto sinérgico (máxima fuerza de gel) depende de diversos factores, tales como del origen del polisacárido, y su concentración pero, fundamentalmente, es función de la concentración de iones K^+ presente, y del valor de la relación M/G de la goma [47-52]. Fernandes y col. [52] compararon mezclas de κ -carragenato con gomas de garrofín obtenidas a partir de diferentes variedades de semillas de algarrobo y gomas comerciales, y observaron que el valor máximo de G' es diferente según esté o no presente el ión K^+ , el origen de la muestra, la relación M/G y la proporción de κ -carragenato/galactomanano (la cual oscila entre 75/25 y 85/15).

De igual forma, Stading y col. [51] encontraron diferentes valores de la relación carragenato/goma de garrofín, con máximos valores de G' en las medidas de oscilación, en función de la concentración de KCl presente en el medio, e incluso la sinergia desaparece cuando la concentración de KCl es elevada: $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Chen y col. [47] observaron que la relación carragenato/garrofín que da lugar a un máximo de tensión de fractura varía con la concentración de KCl empleada.

El mecanismo de gelificación propuesto para estas mezclas sinérgicas acepta la formación de dobles hélices como resultado de la gelificación del carragenato, lo que implica una reducción del número de contactos carragenato-agua. Estas hélices pueden agregarse a sí mismas, o asociarse con las cadenas de la goma de garrofín, siendo preferencial

el segundo caso, debido a que las moléculas de galactomanano no están cargadas. En la Figura 9 se esquematiza la estructura resultante de la sinergia entre carragenato y goma de garrofin. Esto a su vez, conlleva un efecto directo en las propiedades reológicas de la mezcla, como se ilustra en la Figura 10, en la que se muestra la curva de flujo de una disolución al 2% de mezcla sinérgica 1:1 de carragenato y goma garrofin, empleada en el conformado de suspensiones cerámicas [53]. En la figura se observa un aumento de viscosidad en la curva de subida hasta una velocidad de cizalla crítica, en la que se rompe la estructura de las cadenas de polímero y se produce un descenso de viscosidad. Por encima de ese valor crítico la curva de subida (velocidades de cizalla crecientes) coincide con la de bajada (velocidades de cizalla decrecientes) y mantiene un comportamiento fluidificante durante el resto del ciclo de bajada.

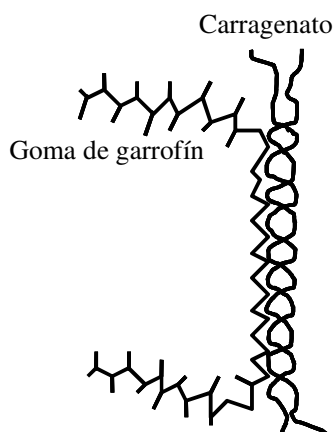


Figura 9. Sinergismo entre carragenato y goma de garrofin.

La goma de garrofin también presenta sinergia con la goma xantana [28], con una considerable retención de la humedad en donde resulta determinante también la relación M/G (manosa/galactosa), como se expondrá en el siguiente apartado.

4.3.2 Goma de Xantana

La goma de xantana es un polímero microbiano preparado comercialmente a partir de las *Xanthomonas Campestris*. Es un polisacárido muy utilizado en la industria alimentaria para controlar la viscosidad, como estabilizante, emulsionante y agente espumante, debido fundamentalmente a la sinergia que presenta con la goma de garrofin. Su

habilidad para retener el agua puede usarse para controlar la sinéresis y en procesos de congelado-descongelado. Está admitido con el número E-415 por la Normativa de la Unión Europea EC/95/2.

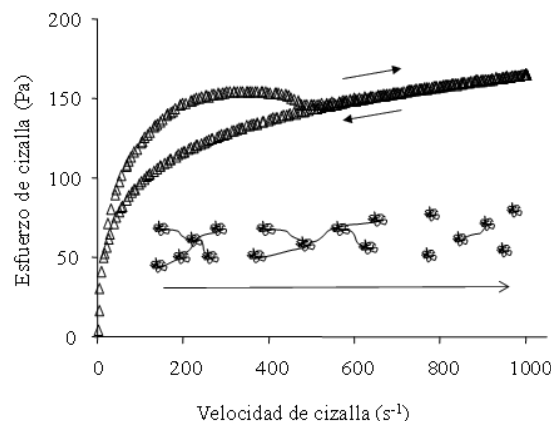


Figura 10. Curva de flujo de una mezcla 1:1 de carragenato y goma de garrofin medida a 60°C, incluyendo una representación esquemática de la evolución de la estructura.

La goma xantana es un polielectrolito aniónico compuesto de una espina dorsal de (1→4) β-D-glucopiranosas. Por cada dos glucopiranosas, en posición 3 existe un trisacárido compuesto por dos manopiranosas y un ácido gulurónico (β-D-Manopiranosas (1→4)-β-D-Glucopiranosas (1→2)-α-D-Manopiranosas como cadena lateral). La manosa unida a la cadena lateral está acetilada en posición 6 y el 50% aproximadamente de los restos de manopiranosas en posición terminal forman un acetal con piruvato [27-29,33], como se puede observar en la Figura 4.

La goma de xantana se encuentra menos polidispersa que la mayoría de los hidrocoloides, con un peso molecular de 15-50·10⁶ Dalton. Se hidrata rápidamente en agua fría sin formar aglomerados, y sus disoluciones presentan un comportamiento pseudoplástico.

Puede formar una conformación intramolecular muy rígida de doble hélice, que es relativamente estable a los ácidos, álcalis y enzimas. La conversión entre la conformación ordenada de doble hélice y la cadena extendida más flexible tiene lugar durante el calentamiento entre 40 y 80°C a tiempos prolongados. De esta manera, Yoshida [54] y col. y Fujiwara y col. [55] observaron que cuando se disuelve goma de xantana a temperatura ambiente, se produce heterogeneidad. Sin embargo, cuando las

disoluciones se calientan a 40°C durante un largo período de tiempo, se favorece la formación de geles rígidos tras el enfriamiento.

La interacción de goma de garrofín y goma xantana conlleva la formación de geles deformables que se transforman en estructuras rígidas al enfriar. Al igual que en el caso anterior, la proporción de gomas que da lugar a un máximo efecto sinérgico es función de su concentración, del origen de los polisacáridos, de la concentración de iones y de la relación M/G de la goma de garrofín. La relación M/G influye considerablemente en la temperatura de gelificación, de tal forma que para las mismas condiciones de mezcla de goma xantana con goma de garrofín, se puede encontrar valores de T_g de 40°C ó de 53°C según M/G (manosa/galactosa) sea 3 ó 5, respectivamente [56,57].

La fuerza de gel de disoluciones mezcla de gomas garrofín/xantana depende de la proporción de ambos y el pH, siendo mayor para una relación de 60/40 y un valor de pH de 6 [28], y el módulo elástico de viscosidad [56] resulta mayor al aumentar la proporción M/G de goma de garrofín.

En la Figura 11 se muestran las curvas de viscosidad obtenidas durante el enfriamiento de disoluciones al 2% en peso de goma de garrofín (LBG), goma xantana (XG) y una mezcla 1:1 de ambas (LBG+XG). Como se puede apreciar, las gomas de forma aislada muestran una variación lineal de viscosidad con el enfriamiento mientras que la mezcla presenta un cambio brusco de la viscosidad que está asociado a la formación de una estructura rígida (gel) que demuestra el efecto sinérgico entre ambas.

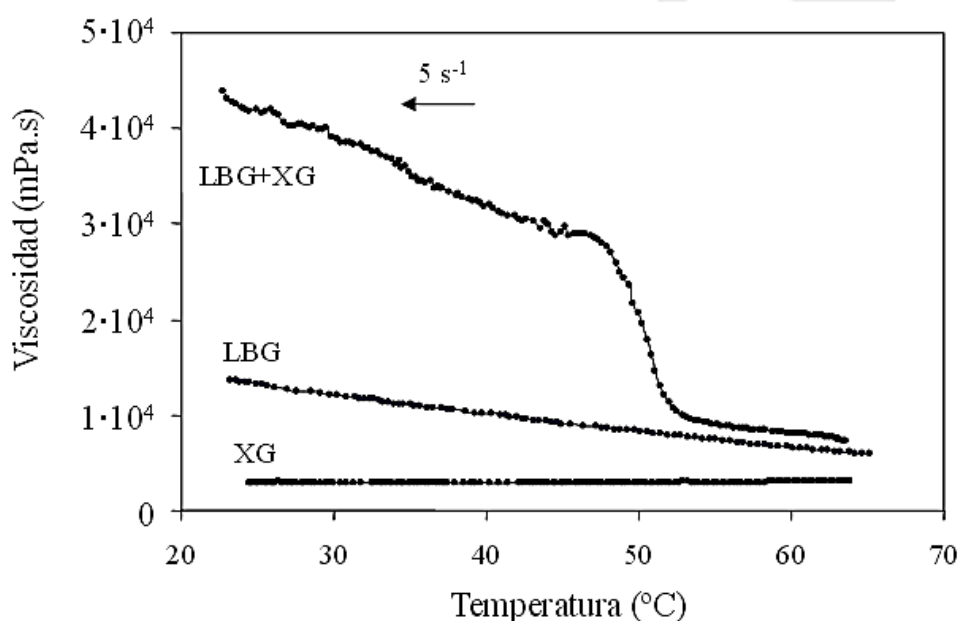


Figura 11. Evolución de la viscosidad durante el enfriamiento de disoluciones al 2% peso de goma garrofín (LBG), goma xantana (XG), y una mezcla de ambas (LBG+XG).

5. APLICACIÓN DE LOS POLISACÁRIDOS GELIFICANTES EN EL CONFORMADO CERÁMICO.

Una vez ha sido descrita la química de estos biopolímeros, se muestra su aplicación como agentes gelificantes en el conformado cerámico, siguiendo el orden del apartado anterior, agrupándolos por el tipo de agente gelificantes utilizado (químico o térmico).

5.1 Geles químicos

5.1.1 Alginato

Aunque el alginato es bien conocido en la industria cerámica por su uso como aglomerante en procesos de conformado convencionales como son la extrusión [58] y el moldeo por inyección, H. Katsuki y col. [59] describieron en 1992 la obtención de piezas cerámicas porosas a partir de una suspensión con alginato amónico. Weber [60] en 1998 estudió la utilización de alginato en la

fabricación de muestras porosas tridimensionales, y en 1995 Carisey y col. [61] orientaron plaquetas de alúmina añadidas a una suspensión acuosa de alúmina con alginato sódico mediante colado en cinta.

En 1996, Baskaran y col. [62] patentaron el empleo del alginato y de mezclas de éste con otros polisacáridos para la obtención de piezas en 3D, mediante la técnica del conformado por capas (SFF, solid freeform). En dichos trabajos, el secuestrante utilizado era citrato amónico, como gelificante se empleaba una disolución de alginato amónico, y la sal promotora de la gelificación era cloruro cálcico.

Plovnick [63] obtuvo en 1999 pequeñas esferas de nitrato de aluminio utilizando alginato sódico, y Studart y col. [64] añadieron también diacetato de hidroxialuminio (HADA) a la suspensión para la obtención de alúmina. En 2001 Millán y col. [65] patentaron el uso de gelificantes (incluido el alginato) en la obtención de piezas tridimensionales cerámicas, metálicas y compuestos metal-cerámica de una manera continua que denominaron gel-extrusión.

Xie y col. obtuvieron piezas cerámicas masivas a partir de una suspensión con alginato de dos formas distintas, utilizando fosfato cálcico y un secuestrante (quelato) o bien, usando yodato cálcico, soluble sólo a altas temperaturas, y calentando dentro del molde [66]. Estos mismos autores estudiaron el efecto de diferentes secuestrantes [67]. Yu y col. [68] prepararon cintas a partir de suspensiones con secuestrante, agente gelificante, formador de gel y

sistema aglomerante, y Wei y col. [69] prepararon cintas de alúmina con plaquetas orientadas.

La preparación de muestras bidimensionales mediante la aplicación de la gelificación de alginato en combinación con la técnica de colado en cinta fue estudiada por Santacruz y col. [70-73]. En este caso, el objetivo fue reducir o suprimir los largos tiempos necesarios para el secado de cintas preparadas en medio acuoso, etapa durante la cual se generan grandes tensiones debidas al secado diferencial producido entre la superficie de la cinta en contacto con el aire y la superficie que reposa sobre el sustrato. La formulación de esta suspensión es compleja, dado que junto con los aditivos necesarios para el colado en cinta (incluyendo defloculantes, aglomerantes y plastificantes) es preciso añadir los propios de la gelificación (es decir, la disolución de alginato formadora del gel, junto con secuestrantes que evitan la gelificación prematura). Una vez colada la cinta, ésta se introduce en un baño de CaCl_2 en donde la presencia de iones Ca^{2+} inducen la gelificación inmediata y, por tanto, permiten separar la cinta del sustrato evitando el secado diferencial. La Figura 12 muestra un esquema del proceso de colado en cinta con gelificación de alginato, en el que se muestra el dispositivo empleado para el colado de la cinta, su paso por la disolución del formador de gel, y una microestructura característica de un material de óxido de aluminio obtenido de esta forma tras su sinterizado a $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

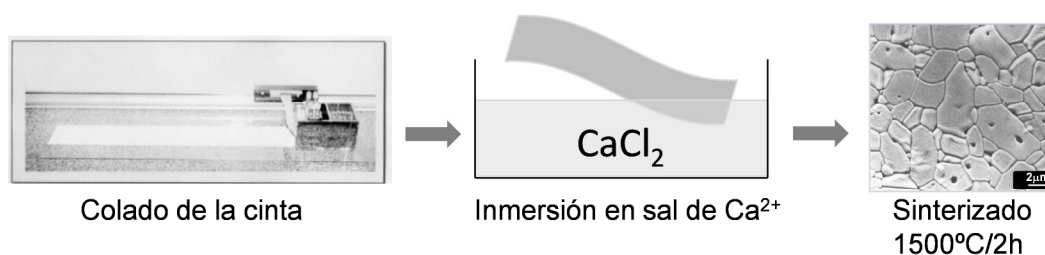


Figura 12. Esquema del proceso de colado en cinta con alginato, con las etapas de colado, inmersión en una disolución de Ca^{2+} y sinterizado tras el secado.

También se han preparado materiales porosos de hidroxiapatito utilizando una suspensión con alginato, CaCl_2 y un agente espumante [74], y se han conformado piezas tridimensionales de alúmina nanométrica, utilizando hexametáfosfato sódico como agente secuestrante de los iones Ca^{2+}

suministrados por el fosfato cálcico [75].

5.1.2 Chitosán

Los trabajos de conformado de materiales cerámicos, en los que se usa chitosán como gelificante son menos numerosos que los relativos a

los otros polisacáridos objeto de esta revisión. Steenkamp y col. [76] describieron la obtención de una película de quitosán porosa sobre una membrana de alúmina, también porosa, para la adsorción y fijación de iones Cu^{2+} , pero el primer trabajo de conformado de materiales cerámicos aparece en 2002, en el que Benjisum y Yilmaz [35] utilizaron quitosán y glutaraldehído para la obtención de piezas de alúmina y de circonita, estudiando los diferentes parámetros de procesamiento implicados y resaltando las ventajas del uso de este biopolímero. Así, se demuestra que además de las ventajas medioambientales asociadas a todos los polisacáridos, el uso de quitosán constituye un método versátil, una vez optimizadas las condiciones y una gelificación a temperatura ambiente.

El estudio del comportamiento reológico de las disoluciones de quitosán y de las suspensiones con este compuesto, ha sido realizado por Franks y col. [36,77], que fijaron los intervalos óptimos de los diferentes parámetros (temperatura, concentración y pH) en el procesado, y propusieron el empleo de 2,5-dimethoxy-2,5-dihydrofuran (DHF) como formador de red.

Como ya se comentó, una de las propiedades del quitosán es su capacidad de formar complejos con muchos metales y, por tanto su aplicación para materiales catalíticos. En este campo, Fajardo y col. [78] y Qin y col [79] describieron la obtención de materiales de alúmina mesoporosos con diferentes metales (Ni para catalizar la conversión de metano en CO_2 , y Au para su aplicación catalítica en la oxidación del CO, respectivamente). También se ha empleado este biopolímero para la obtención de biomateriales de apatita [80] e hidroxiapatita [81].

5.2 Geles térmicos formados por calentamiento

5.2.1 Celulosa

La celulosa presenta un gran número de aplicaciones en la industria, debido a su capacidad como espesante, estabilizante, dispersante, y gelificante. En la industria cerámica es muy utilizado en el prensado en seco, prensado isostático, prensado de pastas plásticas, extrusión [82-87], moldeo por inyección [88,89] y obtención de cintas [90] debido a su alta eficacia como aglomerante y la amplia gama de pesos moleculares promedio disponible. Los derivados de celulosa más utilizados en la industria cerámica [91-93] son hidroxietilcelulosa

(HEC), metilcelulosa (MC), hidroxipropil metilcelulosa (HPMC), carboximetilcelulosa (CMC), que se emplean en procesos de conformado de suspensiones como el colado en molde de escayola y el colado en cinta en medio acuoso.

Sólo en los últimos años, se encuentra algún trabajo en los que se emplea metilcelulosa como gelificante para el conformado de piezas cerámicas. Así, Xu y col. [94], obtuvieron piezas de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ con elevados valores de resistencia a la compresión en verde, si bien no consiguen densificar totalmente. Hareesh y col [95], tras la optimización del contenido de MC, obtienen cuerpos densos de alúmina y relativamente alta resistencia a la compresión de las piezas en verde. En cualquier caso, la viscosidad que proporcionan las disoluciones de metilcelulosa es alta, lo que dificulta su procesado y conformado, y las resistencias de gel obtenidas no son suficientemente altas como las obtenidas con otros polisacáridos, y en especial los que gelifican al enfriar por debajo de su T_g .

5.2.2 Almidón

Debido al mecanismo de gelificación del almidón, que genera gránulos de cierto tamaño, se ha utilizado en el campo cerámico principalmente para la obtención de piezas porosas [96-104] según el proceso de consolidación desarrollado por Lyckfeldt y Ferreira ("Starch Consolidation", SC) [96], aunque se han obtenido materiales densos haciendo uso de técnicas de post-compactación [105] y sinterización con presión como HP o HIP. El procesamiento se lleva a cabo añadiendo el almidón sólido a la suspensión a temperatura ambiente, y una vez colada la suspensión en un molde no permeable, se calienta para provocar el hinchamiento del almidón y la posterior consolidación de la pieza en el interior del mismo. La Figura 13 muestra un esquema del proceso de hinchamiento que tiene lugar durante el calentamiento de la suspensión y la consiguiente consolidación del material.

Desde los años 90 se viene utilizando profusamente para la obtención de cuerpos porosos en las que el control de la porosidad es muy estricto, como membranas para filtración [106-111], espumas [112,113], biomateriales [114-116] o materiales no oxidicos, como el nitrato de silicio [117-119], en los que se estudia tanto la microestructura obtenida, como las propiedades derivadas, con especial interés en las propiedades mecánicas y carburo de silicio [120,121].

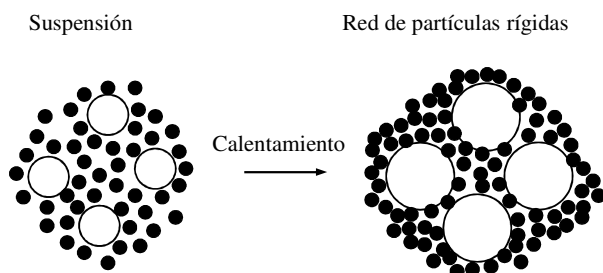


Figura 13. Representación esquemática del proceso de hinchamiento del almidón durante el calentamiento de una suspensión (●) partículas cerámicas, (○) gránulos de almidón.

Asimismo, se han obtenido materiales con aplicaciones funcionales, donde existe una gran influencia de la porosidad en sus propiedades [122], como materiales laminados [103,123], materiales con propiedades eléctricas [111,124], piezoeléctricos [125] o ferroeléctricos [126]; también se ha explorado su aplicación al método de conformado de extrusión [127], habiéndose obtenido fibras de alúmina por este método [128].

Gregorova y Pabst [129-134] han estudiado el procesamiento de materiales cerámicos con almidones, desde la caracterización de diferentes almidones y sus aplicaciones, la reología de las suspensiones [35], el mecanismo de consolidación implicado, y su relación con las propiedades de los materiales compuestos alúmina-circona obtenidos. De igual forma, Camerucci y col. [135-140] estudiaron la reología y el conformado de materiales porosos de mullita y cordierita mediante el uso de distintos almidones, así como las propiedades de los materiales obtenidos. Por último, y debido al largo tiempo necesario para la gelificación, se ha explorado la utilización de almidones modificados, como alternativa para la obtención de dióxido de titanio [141].

5.3 Geles térmicos formados por enfriamiento

El primer trabajo que describió la aplicación de los agaroides en cerámica se publicó en el año 1989. Desde entonces han sido numerosos los estudios que se han realizado al respecto tanto para el procesamiento de polvos cerámicos como metálicos, patentándose en 1988 el procedimiento de gelificación con agar y con la mezcla de agar y carragenato en 1999.

Una de las posibilidades de aplicación es el empleo de suspensiones que contienen agar o carragenato

para el conformado de piezas cerámicas con elevada resistencia en verde (antes de la sinterización). El proceso conlleva la preparación de una suspensión concentrada y estable del polvo cerámico que se calienta por encima de 60°C, y la incorporación del gelificante disuelto en agua. Esta mezcla se vierte o inyecta en un molde no poroso y se somete a un enfriamiento rápido, de forma que consolida instantáneamente la pieza, que puede extraerse del molde y usar este en un nuevo ciclo de conformado. El problema, sin embargo, es que la pieza extraída contiene todo el líquido en la estructura, por lo que debe someterse después a un proceso de secado para eliminar ese agua. El contenido de agua retenida supone una contracción de secado importante (4-10%) previa a la contracción característica de la sinterización, dificultando el control dimensional. Esto se ve aumentado por la necesidad de un proceso de secado de la pieza que contiene el gelificante, que en los minutos posteriores a la consolidación tiene una consistencia de gel y se deforma con gran facilidad, pudiendo deteriorar la geometría y la uniformidad de la pieza.

5.3.1 Agaroides (Agar y Agarosa)

Fanelli y col. utilizaron agar y agarosa para obtener piezas mediante moldeo por inyección a baja presión, LPIM (del inglés “Low Pressure Injection Moulding”) [15,142]. A partir de sus investigaciones, muchos autores han seguido estudiando el efecto de los agaroides en el proceso de LPIM sobre suspensiones de alúmina. Así, Rak y col. [143] comprobaron que la resistencia mecánica de las piezas obtenidas por este proceso aumentaba con el tiempo de molienda, el uso de lubricante y mediante la adición de la agarosa a partir de una disolución del polisacárido (en vez de añadirlo directamente en polvo) para favorecer su disolución. Bravo [144] obtuvo piezas de alúmina mediante LPIM con agarosa añadida en disolución, aunque la disolución del polisacárido no era completa; un año más tarde, Xie y col. [145] obtuvieron una pieza con geometría compleja mediante colado con gelificación de agarosa, añadiéndola directamente (como sólido) en la suspensión. En 1999, otros autores patentaron la aplicación de la mezcla de agar con carragenato en el procesamiento cerámico y metálico [146]. El creciente interés por el agar para el conformado se explica por la elevada resistencia mecánica que proporciona a las muestras cerámicas en verde incluso cuando se añade en bajas concentraciones (<

1% p). En 2001, Millán y col. [147,148] utilizaron diferentes aditivos gelificantes (agar, agarosa y carragenato) en el conformado de piezas de alúmina tanto por LPIM, como por simple colado directo con gelificación, añadiendo tanto el polisacárido sólido en la suspensión como en disolución. También describieron el empleo de gelificantes para el conformado de polvos cerámicos no oxidicos y polvos metálicos. Labropoulos y col. [39] estudiaron los factores que influyen en el comportamiento gelificante del agar en el moldeo por inyección, analizando el efecto de la temperatura de recalentamiento (fusión) del gel, y la influencia de la velocidad de fusión y enfriamiento del gel.

Mullens y col. [149] estudiaron la eficacia del agar evaluando su comportamiento viscoelástico. Santacruz y col. obtuvieron muestras cerámicas con propiedades mejoradas (densidad y resistencia mecánica en verde) mediante el uso de disoluciones concentradas de agar y agarosa [150,151]. Hoy en día esta metodología se utiliza no sólo para la preparación de piezas cerámicas microestructuradas [152,153] con geometría compleja, sino también en el conformado de piezas nanoestructuradas [154]. Estas piezas tridimensionales presentaban una elevada densidad; sin embargo, Santacruz y col. también aplicaron la gelificación de agaroides en el conformado de piezas tridimensionales porosas mediante el método de espumado directo [155-161] con diferentes propiedades y aplicaciones. En los últimos años, se viene aplicando con éxito para la obtención de biomateriales [162-168] y también para la fabricación de ánodos para pilas de combustible sólido [169,170]. Otra aplicación de la consolidación de agaroides está relacionada con la formación de recubrimientos, tanto microestructurados como nanoestructurados. En este caso, se combina la gelificación con las técnicas de conformado de recubrimientos como la inmersión [171].

5.3.2 Carragenato

Teniendo en cuenta las ventajas económicas del uso de carragenato y sus propiedades gelificantes, en la década de los 90 se hizo un esfuerzo en I+D+i para su aplicación en el campo de la cerámica. Diversos autores han mencionado en sus respectivas patentes [62,172] el carragenato como un posible candidato a utilizar para la fabricación de materiales cerámicos y/o metálicos a partir de suspensiones por gelificación, bien para la obtención de piezas

complejas mediante la formación de capas sucesivas (SFF del inglés “Solid Free Form”) o mediante moldeo por inyección. A pesar de la mención del carragenato como posible gelificante, se ha potenciado la utilización de los agaroides (agar y agarosa) por su mayor poder gelificante, o de alginato por su facilidad para formar geles en presencia de cationes divalentes. Sin embargo, los agaroides presentan un elevado coste en el mercado (fundamentalmente la agarosa). Por esta razón, Millán y col. estudiaron y patentaron el uso de carragenatos fundamentalmente en el conformado cerámico (Al_2O_3 , Si_3N_4), pero también en el conformado de polvos metálicos (Ni) y materiales compuestos metal-cerámica [173-176].

La Figura 14 muestra la variación de viscosidad durante el enfriamiento de suspensiones de Al_2O_3 que contienen disolución de agar, agarosa o carragenato con un contenido de materia activa del 0,5% en peso (con respecto al sólido en suspensión), suficiente para provocar el aumento brusco de viscosidad al llegar a la Tg. Cabe destacar que las medidas reológicas se han efectuado a una velocidad de cizalla constante de 100 s^{-1} , por lo que el gel que se va formando se ve sometido a una fuerte cizalla que dificulta la formación de una estructura rígida.

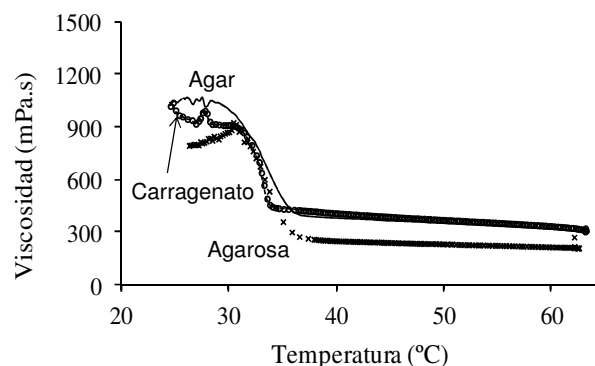


Figura 14. Evolución de la viscosidad durante el enfriamiento de suspensiones de Al_2O_3 con 0,5% peso de agar, agarosa y carragenato. Medidas realizadas a una velocidad de cizalla, 100 s^{-1} .

Gregorova [177] estudió las propiedades reológicas (viscoelasticidad) del mismo carragenato utilizado por Santacruz tanto en disolución como en suspensiones cerámicas de dióxido de circonio (YTZP). En los últimos años, igual que en el caso de los agaroides, aunque con menos frecuencia, se ha empleado carragenato para la obtención de biocerámicas [178] y otros materiales cerámicos,

comparándose sus propiedades con las de los materiales obtenidos por otros métodos con presión [179].

5.3.3 Gomas

Las gomas han sido utilizadas con frecuencia en el conformado cerámico como aglomerantes [180]. Sin embargo, la goma de garrofín debido a la sinergia que presenta con el agar, se puede utilizar en cerámica para la obtención de geles más resistentes. Zhang y col. [181] obtuvieron piezas de alúmina mediante LPIM utilizando agar y goma de garrofín, y observaron que la mezcla de los polisacáridos presentaba mayor fuerza de gel, por lo que las piezas exhibían mayor tensión de fractura. Olhero y col. [182,183] obtuvieron piezas cerámicas tanto de alúmina como de porcelana con alta resistencia mecánica, utilizando dicha sinergia. Santacruz y col. [53] estudiaron la sinergia entre el carragenato y la goma de garrofín, y lo aplicaron en la obtención de piezas de alúmina con propiedades mecánicas mejoradas. Un paso más allá fue la aplicación de la múltiple sinergia (goma de garrofín, goma de xantana y carragenato) en el conformado cerámico [184].

Los resultados de estas investigaciones pueden resumirse abreviadamente mediante el estudio del comportamiento reológico de suspensiones cerámicas concentradas que contienen dichos aditivos. A modo de ejemplo, la Figura 15 muestra la variación de viscosidad durante el enfriamiento de suspensiones de Al_2O_3 preparadas con un contenido en sólidos del 50% en volumen y a la que se ha añadido disoluciones de carragenato (C), mezcla sinérgica de carragenato y goma de garrofín (C+LBG), y mezcla de carragenato con una mezcla sinérgica de gomas de garrofín y xantana (C+LBG+XG). Como se observa, la adición de gomas supone un incremento importante de la viscosidad inicial (a temperatura superior a la T_g donde no hay riesgo de gelificación). Así, en presencia exclusiva de carragenato, la viscosidad es prácticamente constante y solo aumenta al llegar a la T_g , en el caso de la mezcla C+LBG la viscosidad aumenta gradualmente hasta sufrir un aumento brusco a la T_g y en la mezcla C+LBG+XG hay un aumento continuo de viscosidad acompañado del salto brusco debido a la gelificación del carragenato, si bien la viscosidad es mucho más alta en todo el intervalo, haciendo mucho más complicado el procesamiento.

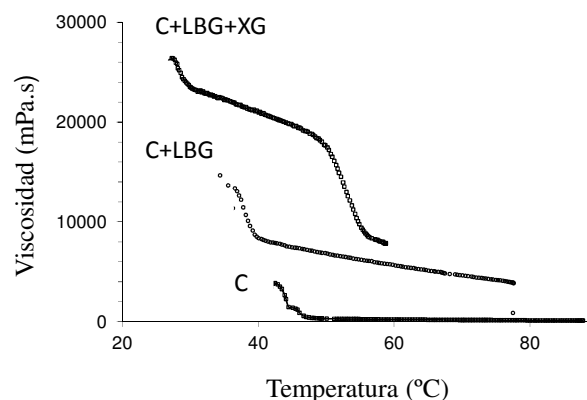


Figura 15. Evolución de la viscosidad durante el enfriamiento de suspensiones de Al_2O_3 con 0,5% peso de carragenato (C) y mezclas sinérgicas de éste con goma de garrofín (LBG, relación 1:1) y con las dos gomas, garrofín y xantana (LBG y XG, relación 1:0,5:0,5). Medidas realizadas a una velocidad de cizalla de 5 s^{-1} .

6. CONSIDERACIONES FINALES

La gelificación de polisacáridos supone una buena alternativa al proceso de polimerización química de monómeros, ya que permite obtener piezas cerámicas con alta resistencia mecánica en verde y elevadas densidades tras el sinterizado haciendo uso de diferentes técnicas de conformado: colado directo en molde no poroso, colado en cinta, moldeo por inyección a baja presión (LPIM), extrusión, etc. La utilización de estos polisacáridos en el conformado cerámico supone importantes ventajas, como son: (a) la utilización de suspensiones acuosas concentradas, (b) el contenido en orgánicos que se requiere es muy reducido ($<1\%$ en peso respecto del polvo cerámico) por lo que no necesita un ciclo específico de eliminación de orgánicos, (c) la consolidación de la pieza se produce de forma inmediata (en cuestión de segundos), (d) el material orgánico que se utiliza son polisacáridos, que no son tóxicos, a diferencia de los monómeros utilizados en el proceso de polimerización original.

7. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el MEC (MAT2012-31090, España). I. Santacruz agradece al MEC la concesión de un contrato Ramón y Cajal, RYC-2008-03523.

8. REFERENCIAS

- [1]. Onoda GY, Hench LL (Eds.), "Ceramic processing before firing" John Wiley & Sons, N.Y., EEUU, 1978.
- [2]. Wang FFY (Ed.), Vol. 9: "Ceramic fabrication processes", Academic Press, N.Y., EEUU, 1978.
- [3]. Reed JS, "Introduction to the principles of ceramic processing", 2ª ed., John Wiley & Sons, N.Y., EEUU, 1995.
- [4]. Lange FF, J. Am. Ceram. Soc. 1989; 72 (1): 3-15.
- [5]. Sigmund WM, Bell NS, and Bergström L, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 (7): 1557-1574.
- [6]. Lewis JA, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 (10): 2341-2359.
- [7]. Moreno R, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 2000; 39 (5): 601-608.
- [8]. Moreno R, Adv. Appl. Ceram 2012; 111 (5-6): 246-253.
- [9]. Wang LA, Aldinger F, Adv. Eng. Mat. 2000; 3 (2): 110-113.
- [10]. Graule TJ, Gauckler LJ, Baader FH, Ind. Ceram. 1996; 16 (1): 31-35.
- [11]. Baader FH, Graule TJ, Gauckler LJ, Ind. Ceram. 1996; 16 (1): 36-40.
- [12]. Szafran M, Jach K, Tomaszewska-Grzeda A, Rokicki G, J. Therm. Anal. Calorimetry, 2003; 74 (2): 639-646.
- [13]. Binner JGP, Santacruz I, Mc.Dermott AM, J. Am. Ceram. Soc. 2006; 89 (3) 863-868.
- [14]. Omatete OO, Janney MA, Nunn SD, J. Eur. Ceram. Soc. 1997; 17 (2-3): 407-413.
- [15]. Fanelli AJ, Silvers RD, Frei WS, Burlew JV, Marsh GB, J. Am. Ceram. Soc. 1989; 72 (10): 1833-1836.
- [16]. Huang Y, Yang J, "Novel colloidal forming of ceramics" Ed. Springer-Verlag N.Y., EEUU, 2011.
- [17]. Rivers RD, "Method of injection molding powder metal parts", Patente U.S. 4 113 480, 1978.
- [18]. Omatete OO, Young AC, Janney MA, Adair JH, Ceram. Transactions 1990; 12: 537-544.
- [19]. Young AC, Omatete OO, Janney MA, Menchhofer PA, J. Am. Ceram. Soc. 1991; 74 (3): 612-618.
- [20]. Omatete OO, Janney MA, Strehlow RA, Am. Ceram. Soc. Bull. 1991; 70 (10): 1641-1649.
- [21]. Janney MA, Omatete OO, "Method for molding ceramic powder using a water-based gelcasting process", Patente U.S. 5 028 361, 1991.
- [22]. Braudo EE, Muratalieva IR, Plashchina IG, Toltooguzov VB, Proc. 7 Int. Seaweed Symp. Ed. K. Nisizawa, Halsted Press, N.Y., EEUU, 1972; 455.
- [23]. Lyckfeldt O, Ferreira JMF, J. Eur. Ceram. Soc. 1998; 18 (2): 131-140.
- [24]. Pabst W, Tynova E, Mikac J, Gregorova E, Havrda J, J. Mater. Sci. Lett. 2002; 21 (14): 1101-1103.
- [25]. Belitz HD, Grosch W, (Eds.), "Carbohidratos" en "Química de los alimentos", 2nd ed., Ed. Acribia S.A., 1997.
- [26]. Stephen AM (Ed.), "Food polysaccharides and their applications", Marcel Dekker, Inc. N.Y., EEUU, 1995.
- [27]. Imeson A (Ed.), "Thickening and gelling agents for food", 2nd ed. Blackie Academic & Professional, London, U.K., 1997.
- [28]. Whistler RL, BeMiller JN (Eds.), "Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives", 3th ed. Academic Press, Inc., California, EEUU, 1993.
- [29]. Cottrell IA, Kovacs P (Eds.), "Hand-book of water-soluble gums and resins", Davidson RL, Ed., McGraw-Hill, N.Y., EEUU, 1980.
- [30]. Atkins EDT, Mackie W, Smolko EE, Nature 1970; 225 (5233): 626-628.
- [31]. Armisen R, "Ficocoloides. Polisacáridos de algas marinas", R. Armisen Arbos, ed., Madrid, España, 2000.
- [32]. Rees DA, Welsh EJ, Angewandte Chem. Int. Ed. Engl. 1977; 16 (4): 214-224.
- [33]. Stephen AM (Ed.), "Food polysaccharides and their applications", Marcel Dekker, Inc. N.Y., EEUU, 1995.
- [34]. Guibal E, Progress Polymer Science 2005; 30 (1): 71-109.
- [35]. Bengisu M, Yilmaz E, Ceram. Int. 2002; 28 (4): 431-438.
- [36]. Johnson SB, Dunstan DE, Franks GV, Colloid Polymer Sci. 2004; 282 (6): 602-612.
- [37]. Branen AL, Davidson PM, Salminen S, "Functions of polysaccharides in foods," en "Food additives", Eds. Marcel Dekker, Inc., N.Y., EEUU, 1989.
- [38]. Soto D, Oliva H, Rev. LatinAm. Metal. Mater. 2012; 32 (2): 154-175.
- [39]. Labropoulos KC, Rangarajan S, Niesz DE, Danforth SC, J. Am. Ceram. Soc. 2001; 84 (6): 1217-1224.
- [40]. Mullens S, Cooymans J, De Wilde A, Beyens F, Uytterhoeven J, Luyten J, "Bio gelcasting of ceramic materials," en: Proceedings Shaping II, J.

- Luyten, J.P. Evaw, eds., VITO, Mol, Bélgica, 2002; 57-62.
- [41]. Millan AJ, Moreno R, Nieto MI, J. Eur. Ceram. Soc. 2002; 22 (13): 2209-2215.
- [42]. Santacruz I, Tesis Doctoral "Conformado de materiales cerámicos por métodos de gelificación a partir de suspensiones acuosas", Universidad Autónoma de Madrid, España, 2004.
- [43]. Hermansson AM, Carbohydrate Polymers 1989; 10 (3): 163-181.
- [44]. Whistler RL, BeMiller JN (Eds.), "Industrial gums. Polysaccharides and their derivatives", Academic Press, Inc., California, EEUU, 1993.
- [45]. Williams PA, Clegg SM, Langdon MJ, Nichinari K, Phillips GO, "Studies on the synergistic interaction of konjac mannan and locust bean gum with kappa carrageenan", en "Gums and stabilizers for the food industry", G.O. Phillips, D.J. Wedlock, Eds., IRL, Oxford, U.K., 1992.
- [46]. Ainsworth PA, Blanschard JMV, J. Texture Studies 1980; 11 (2): 149-162.
- [47]. Chen Y, Liao ML, Boger DV, Dunstan DE, Carbohydrate Polymers 2001; 46 (2): 117-124.
- [48]. Bresolin TMB, Milas M, Rinaudo M, Reicher F, Ganter JLMS, Int. J. Bio. Macromol. 1999; 26 (4): 225-231.
- [49]. Andrade CT, Azero EG, Luciano L, Gonçalves MP, Int. J. Bio. Macromol. 2000; 27 (5): 349-353.
- [50]. Lundin L, Hermansson AM, Carbohydrate Polymers 1995; 28 (2): 91-99.
- [51]. Stading M, Hermansson AM, Carbohydrate Polymers 1993; 22 (1): 49-56.
- [52]. Fernandes PB, Carbohydrate Polymers 1991; 16 (3): 253-274.
- [53]. Santacruz I, Nieto MI, Moreno R, J. Am. Ceram. Soc. 2002; 85 (10): 2432-2436.
- [54]. Yoshida T, Takahashi M, Hatakeyama T, Hatakeyama H, Polym. 1998; 39 (5): 1119-1122.
- [55]. Fujiwara J, Iwanami T, Takahashi M, Tanaka R, Hatakeyama T, Hatakeyama H, Thermochim. Acta 2000; 352-353: 241-246.
- [56]. Lundin L, Hermansson AM, Carbohydrate Polymers 1995; 26 (2): 129-140.
- [57]. Tako M, J. Carbohydrate Chem. 1991; 10 (4): 619.
- [58]. Pincus AG, Onoda GY, Am. Ceram. Soc. Bull. 1969; 48 (8): 817.
- [59]. Katsuki H, Kawahara A, Ichinose H, J. Mater Sci. 1992; 27 (22): 6067-6070.
- [60]. Weber K, Tomandi G, CFI Ceram. Forum Int. 1998; 75 (8): 22-24.
- [61]. Carisey T, Laugierwerth A, Brandon DG, J. Eur. Ceram. Soc. 1995; 15 (1): 1-8.
- [62]. Baskaran S, Graft GL, "Method of freeform fabrication by selective gelation of powder suspensions", Patente U.S. 652 872, 1996.
- [63]. Plovnick RH, Mater. Res. Bull. 1999; 34 (14-15): 2137-41.
- [64]. Studart AR, Pandolfelli VC, Tervoort E, Gauckler LJ, J. Am. Ceram. Soc. 2002; 85 (11): 2711-18.
- [65]. Millán AJ, Santacruz I, Gutiérrez CA, Sánchez-Herencia AJ, Nieto MI, Moreno R, "Fabricación en continuo de artículos cerámicos y/o metálicos por extrusión-gelificación de suspensiones acuosas" Patente 200101097, 2001.
- [66]. Jia Y, Kanno Y, Xie ZP, J. Eur. Ceram. Soc. 2002; 22 (12): 1911-1916.
- [67]. Xie ZP, Wang X, Jia Y, Huang Y, Mater. Lett. 2003; 57 (9-10): 1635-1641.
- [68]. Yu ZY, Huang Y, Wang CA, Ouyang SX, Ceram. Int. 2004; 30 (4): 503-507.
- [69]. Wei M, Zhi D, Bandom DG, Scripta Mater. 2005; 53 (12): 1327-1332.
- [70]. Santacruz I, Gutierrez CA, Nieto MI, Moreno R, Adv. Eng. Mater. 2001; 3 (11) 906-909.
- [71]. Santacruz I, Gutierrez CA, Nieto MI, Moreno R, Mater. Res. Bull. 2002; 37 (4): 671-682.
- [72]. Santacruz I, Gutierrez CA, Nieto MI, Moreno R, Key Eng. Mater. 2002; 206-2: 409-412.
- [73]. Santacruz I, Nieto MI, Moreno R, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 2005; 44 (1): 45-52.
- [74]. Tian JM, Wang XY, Dong LM, Wang C, Xu W, Key Eng. Mater. 2005; 280-283: 1541-1544.
- [75]. Akhondi H, Taheri-Nassaj E, Sarpoolaky H, Ceram. Int. 2009; 35(3):1033-1037.
- [76]. Steenkamp GC, Neomagus HWJP, Krieg HM, Keizer K, Separation & Purification Technology, 2001; 25 (1-3): 407-413.
- [77]. Johnson SB, Dunstan DE, Franks GV, J. Am. Ceram. Soc. 2002; 85 (7): 1699-1705.
- [78]. Fajardo HV, Martins AO, de Almeida RM, de Almeida RM, Noda LK, Probst LFD, Carreno NLV, Valentini, A, Mater. Lett. 2005; 59 (29-30): 3963-3967.
- [79]. Qin LS, Yin DH, Liu JF, Li CY, Chin. J. Catal. 2005; 26 (8): 714-718.
- [80]. Pena J, Izquierdo-Barba I, Martinez A, Vallet-Regí M, Solid State Sci. 2006; 8 (5): 513-519.
- [81]. Pang X, Zhitomirsky I, Mat. Chem. & Phys. 2005; 94 (2-3): 245-251.
- [82]. Chen AY, Cawley JD, J. Am. Ceram. Soc. 1992; 75 (3): 575-579.

- [83]. Takebe H, Yoshida M, Hayashi K, Hayashi K, Morinaga K, J. Ceram. Soc. Japan 1992; 100 (5): 750-754.
- [84]. Chen ZC, Ikeda K, Murakami T, Murakami T, Takeda T, J. Mat. Sci. 2000 ; 35 (10) : 2517-2523.
- [85]. Liu FJ, Chou KS, J. Chin. Inst. Chem. Eng. 2000; 31 (1): 49-56.
- [86]. Chen ZC, Ikeda K, Murakami T, Murakami T, Takeda T, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 (5): 1081-1086.
- [87]. Chen ZC, Takeda T, Kikuchi K, Kikuchi S, Ikeda, K, J. Am. Ceram. Soc. 2004; 87 (6): 983-990.
- [88]. Kumar CS, Balagopal N, Pai BC, Damodaran AD, Warrier KKG, Brit. Ceram. Trans. 1994; 93 (2): 53-56.
- [89]. Huzzard RJ, Blackburn S, J. Eur. Ceram. Soc. 1997; 17 (2-3): 211-216.
- [90]. Feng JH, Ferguson LG, Dogan F, J. Mat. Process. Techn. 2001; 110 (1): 47-52.
- [91]. Schuetz JE, Am. Ceram. Soc. Bull. 1986; 65 (12): 1556-1593.
- [92]. Sarkar N, Greminger GK, Am. Ceram. Soc. Bull. 1983; 62 (11) 1280-1288.
- [93]. Sarkar N, J. Appl. Polymer Sci. 1979; 24 (4): 1073-1087.
- [94]. Xu X, Wen Z, Lin J, Li N, Wu X, Ceram. Int. 2010; 36 (1): 187-191.
- [95]. Hareesh UNS, Anantharaju R, Biswas P, Rajeswari K, Johnson R, J. Am. Ceram. Soc. 2011; 94 (3): 749-753.
- [96]. Lyckfeldt O, Ferreira JMF, J. Eur. Ceram. Soc. 1998; 18 (2): 131-140.
- [97]. Tynova E, Pabst W, Gregorova E, et al., Key Eng. Mat. 2002; 206-2: 1969-1972.
- [98]. Luyten J, Cooymans J, De Wilde A, Thijs I, Key Eng. Mat. 2002; 206-2: 1937-1940.
- [99]. Bhattacharjee S, Besra L, Singh BP, J. Eur. Ceram. Soc. 2007; 27 (1): 47-52.
- [100]. Chen L, Peng X, Huang Y, Li L, Li X, Key Eng. Mater. 2008; 368-372: 697-700.
- [101]. Zhang XB, Liu XQ, Meng GY, Rare Metal Mat. Eng. 2003; 32 (1): 91-94.
- [102]. Barea R, Osendi MI, Miranzo P, Ferreira JMF, J. Am. Ceram. Soc. 2005; 88 (3): 777-779.
- [103]. Chumnanklang RA, Jaroenworakuluck A, Panyathanmaporn T, Supothina S, Surf. Interf. Anal. 2006; 38 (4): 539-543.
- [104]. Kim JG, Ha JG, Lim TW, Park K, Mat. Lett. 2006; 60 (12): 1505-1508.
- [105]. Lindqvist K, Carlstrom E, Key Eng. Mat. 2002; 206-2: 301-304.
- [106]. Singh N, Cheryan M, J. Membrane Sci. 1997; 135 (2): 195-202.
- [107]. Singh N, Cheryan M, Chem. Eng. Communications, 1998; 168: 81-95.
- [108]. Singh N, Cheryan M, J. Food Eng. 1998; 38 (1): 57-67.
- [109]. Hinkova A, Bohacenko I, Bubnik Z, Hrstkova M, Jankovska P, J. Food Eng. 2004; 61 (4): 521-526.
- [110]. Slominska L, Grzeskowiak-Przywecka A, Desalination 2004; 162 (1-3): 255-261.
- [111]. Garcia-Gabaldon A, Perez-Herranz V, Sanchez E, Mestre S, J. Membrane Sci. 2006; 280 (1-2): 536-544.
- [112]. Guy RCE, Evans JRG, Br. Ceram. Trans. 1997; 96 (4): 165-169.
- [113]. Colombo P, Philosophical Trans. Royal Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci. 2006; 364 (1838): 109-124.
- [114]. Kitamura M, Ohtsuki C, Ogata S, Kamitakahara M, Tanihara M, Mater. Trans. 2004; 45 (4): 983-988.
- [115]. Vitale-Brovarone C, Di Nunzio S, Bretcanu O, Verne E, J. Mater. Sci. Mater. Medicine 2004; 15 (3): 209-217.
- [116]. Kitamura M, Ohtsuki C, Ogata S, Kamitakahara M, Tanihara M, Miyazaki T, J. Am. Ceram. Soc. 2005; 88 (4): 822-826.
- [117]. Diaz A, Hampshire S, Key Eng. Mater. 2003; 247: 231-234.
- [118]. Diaz A, Hampshire S, J. Eur. Ceram. Soc. 2004; 24 (2): 413-419.
- [119]. Diaz A, Hampshire S, Silicates Industriels 2004; 69 (7-8): 205-209.
- [120]. Wu QD, Yan YG, Guo BJ, Li MJ, Liu XP, J. Inor. Mater. 2004; 19 (2): 302-306.
- [121]. Marins EM, Lucena EF, Santos FP, Campos E, Zacharias MA, Rodrigues JAJ, Mater. Sci. Forum, 2005; 498-499: 425-429.
- [122]. Pontin MG, Lange FF, J. Am. Ceram. Soc. 2005; 88 (2): 376-382.
- [123]. Davis JB, Kristoffersson A, Carlstrom E, Clegg WJ, J. Am. Ceram. Soc. 2000; 83 (10): 2369-2374.
- [124]. Kim JG, Mater. Sci. Eng. A-Structural Mater. Properties Microstructure & Processing 2003; 347 (1-2): 306-310.
- [125]. Marselli S, Pavia V, Galassi C, Roncari E, Craciun F, Guidarelli G, J. Acoust. Soc. Am. 1999; 106 (2): 733-738.
- [126]. Navarro A, Whatmore RW, Alcock JR, J. Electroceramics 2004; 13 (1-3): 413-415.

- [127]. Russell BD, Lasenby J, Blackburn S, Wilson DI, Powder Technology 2003; 132 (2-3): 233-248.
- [128]. Greenwood R, Kendall K, Bellon O, J. Eur. Ceram. Soc. 2001; 21 (4): 507-513.
- [129]. Tynova E, Pabst W, Mikac J, Macromolecular Symposia 2003; 203: 295-300.
- [130]. Gregorova E, Pabst W, Stetina J, Ceramics-Silikaty 2004; 48 (3): 93-99.
- [131]. Pabst W, Gregorova E, Ticha G, Tynova E, Ceramics-Silikaty 2004; 48 (4): 165-174.
- [132]. Pabst W, Ticha G, Gregorova E, Tynova E, Ceramics-Silikaty 2005; 49 (2): 77-85.
- [133]. Gregorova E, Pabst W, Bohacenko I, J. Eur. Ceram. Soc. 2006; 26 (8): 1301-1309.
- [134]. Zivcova Z, Gregorova E, Pabst W, Starch/Stärke 2010; 62 (1): 3-10.
- [135]. Talou MH, Villar MA, Camerucci MA, Moreno R, J. Eur. Ceram. Soc. 2011; 31 (9): 1563-1571.
- [136]. Talou MH, Villar MA, Camerucci MA, Ceram. Int. 2010; 36 (3): 1017-1026.
- [137]. Talou MH, Camerucci MA, J. Eur. Ceram. Soc. 2010; 30 (14): 2881-2887.
- [138]. Sandoval ML, Talou MH, de Souto PM, Kiminami RHGA, Camerucci MA, Ceram. Int. 2011; 37 (4): 1237-1243.
- [139]. Sandoval ML, Pucheu MA, Talou MH, Martinez AGT, Camerucci MA, J. Eur. Ceram. Soc. 2009; 29 (16): 3307-3317.
- [140]. Talou MH, Tomba Martinez AG, Camerucci MA, Mater. Sci. Eng. A-Structural Materials Properties Microstructure & Processing 2012; 549: 30-37.
- [141]. Mahata S, Nandi MM, Mondal B, Ceram. Int. 2012; 38 (2): 909-918.
- [142]. Fanelli A, Behi M, Ballard C, Burlew JV, "Gel strength enhancing additives for agaroid-based injection molding compositions", Patente, WO 98/33614, 1988.
- [143]. Rak ZS, Van Tilborg PJ (Eds.), "Aqueous injection moulding process", en "Euro-ceramics II, vol. 1: Basis Science and processing of ceramics", Ed. G. Ziegler, H. Hausner, DKG, Berlín, Alemania, 1991.
- [144]. Bravo M, "Optimización del conformado de alúmina mediante moldeo por inyección a baja presión (LPIM) en agua", Proyecto fin de carrera, E.T.S.I.M., Madrid, España, 1998.
- [145]. Xie ZP, Yang JL, Huang D, Chen YL, Huang Y, Br. Ceram. Trans. 1999; 98 (2): 58-61.
- [146]. Toshiharu F, "Binder for metal injection moulding and moulding method using the binder", Patent, JP 11-158505 A, 1999.
- [147]. Millan AJ, Moreno R, Nieto MI, J. Eur. Ceram. Soc. 2000; 20 (14-15): 2527-33.
- [148]. Millan AJ, Moreno R, Nieto MI, Mater. Letters, 2001; 47 (6): 324-328.
- [149]. Mullens S, Coymans J, De Wilde A, Beyens F, Uytterhoeven J, Luyten J, pp. Proc. Shaping 2, J. Luyten, J.P. Evaw, eds. VITO, Mol, Bélgica, 2002: 57-62.
- [150]. Santacruz I, Nieto MI, Moreno R, Ceram. Int. 2005; 31 (3): 439-445.
- [151]. Santacruz I, Baudin C, Nieto MI, Moreno R, Adv. Eng. Mater. 2004; 6 (8): 672-676.
- [152]. Adolfsson E, J. Am. Ceram. Soc., 2006; 89 (6): 1897-1902.
- [153]. Munro CD, Plucknett KP, Int. J. Appl. Ceram. Technol 2011; 8 (3): 597-609.
- [154]. Santacruz I, Nieto MI, Binner J, Moreno R, Ceram. Int., 2009; 35 (1): 321-326.
- [155]. Santacruz I, Nieto MI, Moreno R, Faraldos M, Sastre E, Adv. Eng. Mater. 2005; 7 (9): 858-61.
- [156]. Santacruz I, Rodrigues Neto JB, Moreno R, Int. J. Applied Ceram. Tech. 2008; 5 (1): 74-83.
- [157]. Mouazer R, Thijs I, Mullens S, Luyten J, Adv. Eng. Mater. 2004; 6 (5): 340-343.
- [158]. Natoli A, Cabeza A, De la Torre AG, Aranda MAG, Santacruz I, J. Am. Ceram. Soc. 2012; 95 (2): 502-508.
- [159]. Zhang JY, Ye F, J. Zhejiang University-Science A 2010; 11 (10): 771-775.
- [160]. Cabanas MV, Pena J, Roman J, Vallet-Regi M, J. Biomed. Mater. Res. A 2006; 78A (3): 508-514.
- [161]. Potoczek M, Ceram. Int. 2008; 34 (3): 661-667.
- [162]. Ghomi H, Fathi MH, Edris H, Ceram. Int. 2011; 37 (6): 1819-1824.
- [163]. Ghomi H, Fathi MH, Edris H, J. Sol-Gel Sci. & Techn. 2011; 58 (3): 642-650.
- [164]. Pittman KJ, Robbins CM, Osborn JL, Stubblefield BA, Gilbert ES, J. Microbiol. Methods 2010; 81 (2): 101-107.
- [165]. Pena J, Roman J, Cabanas MV, Vallet-Regi M, Acta Biomater. 2010; 6 (4): 1288-1296.
- [166]. Alcaide M, Serrano MC, Pagani R, Sanchez-Salcedo, S, Vallet-Regi M, Portoles MT, Biomaterials 2009; 30 (1): 45-51.
- [167]. Cabanas MV, Pena J, Roman J, Vallet-Regi M, Eur. J. Pharmac. Sci. 2009; 37 (3-4): 249-256.
- [168]. Roman J, Cabanas MV, Pena J, Doadrio JC, Vallet-Regi M, J. Biomed. Mater. Res. A 2008; 84A (1): 99-107.
- [169]. Morales M, Navarro ME, Capdevila XG, Roa JJ,

- Segarra M, *Ceram. Int.* 2012; 38 (5): 3713-3722.
- [170]. Morales M, Navarro ME, Capdevila XG, Roa JJ, Segarra M, *J. Power Sources*, 2012; 200: 45-52.
- [171]. Santacruz I, Cabeza A, Ibeh P, Losilla ER, De la Torre AG, Aranda MAG, *Ceram. Int.* 2012; 38 (8): 6531-6540.
- [172]. Hiromichi I, Akihiko K, Hirvaki K, Hiroshi N, "Production of porous ceramics", Patente, WO/91308980.1, 1991.
- [173]. Moreno R, Millán AJ, Sánchez-Herencia AJ, Nieto MI, "Procedimiento para el conformado de materiales cerámicos y/o metálicos por gelificación de carragenatos", Patente, 200000561, 2000.
- [174]. Millan AJ, Nieto MI, Moreno R, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002; 22 (3): 297-303.
- [175]. Sanchez-Herencia AJ, Millan AJ, Nieto MI, Moreno R, *Adv. Mater.* 2000; 12 (16): 1192-95.
- [176]. Millan AJ, Nieto MI, Moreno R, *J. Am. Ceram. Soc.* 2001; 84 (1): 62-64.
- [177]. Gregorova E, Pabst W, Stetina J, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006; 26 (7): 1185-1194.
- [178]. Nakata R, Miyazaki T, Morita Y, Ishida E, Iwatsuki R, Ohtsuki C, *J. Ceram. Soc. Japan* 2010; 118 (1378): 487-490.
- [179]. Liu W, Wang YX, Xiong ZX, *Key Eng. Mater.* 2007; 336-338 (1-3): 1031-1034.
- [180]. Sikora M, Garcia VJ, Schilling CH, Tomasik P, Li CP, *Starch-Starke* 2004; 56 (9): 424-431.
- [181]. Zhang T, Blackburn S, Bridgwater, J. *Br. Ceram. Trans.* 1994; 96: 229-233.
- [182]. Olhero SM, Tari G, Coimbra MA, Ferreira JMF, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000; 20 (4): 423-429.
- [183]. Olhero SM, Tari G, Ferreira JMF, *J. Am. Ceram. Soc.* 2001; 84 (4) 719-25.
- [184]. Santacruz I, Baudin C, Nieto MI, Moreno R, *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003; 23 (11): 1785-1793.

Dra. M^a Isabel Nieto

Científico Titular en el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España.

La Dra. M^a Isabel Nieto recibió su doctorado en CC. Químicas en 1984 por Universidad Complutense de Madrid, España bajo la supervisión del Prof. José Luis Oteo. La Dra. Nieto ha supervisado 3 tesis doctorales y varios trabajos de Máster. Es co-autora de 77 publicaciones científicas (50 en revista incluidas en ISI) y más de 90 contribuciones a Congresos Nacionales e Internacionales sobre estructura de vidrios y procesamiento coloidal de cerámicos. Es co-autora de 3 patentes sobre conformado de materiales cerámicos por métodos de gelificación y es profesora en distintos cursos de doctorado y máster. Actualmente es Científico Titular en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España. Su interés científico se centra en el diseño y procesado de materiales cerámicos, tanto densos como con porosidad controlada, a partir de suspensiones utilizando métodos de gelificación y liofilización. Otro tema de su interés es la síntesis de nanopartículas por liofilización y el procesamiento de materiales nanoestructurados.

Dra. Isabel Santacruz

Personal Docente e Investigador (Contrato Ramón y Cajal) de la Universidad de Málaga, España.

Licenciada en Ciencias Químicas por la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), España desde junio de 1999. Desarrolló sus estudios de doctorado en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Madrid, y en febrero 2004 obtuvo el título de Doctora en Ciencias (Químicas) por la UAM. Tras lo cual, realizó una estancia posdoctoral (2004-2006) en la Universidad de Loughborough (Reino Unido). Posteriormente se reincorporó al (ICV-CSIC) con un contrato I3P-Doctor, y desde el año 2009 disfruta de un contrato Ramón y Cajal en la Universidad de Málaga (España).

Es coautora de 63 artículos científicos (47 de los cuales pertenecen a SCI), y ha presentado 46 ponencias (conferencias y pósters) tanto en congresos internacionales (33) como nacionales (13). Presentó su trabajo en el Parlamento Británico (House of Commons) (2006) en una recepción especial del Parlamento para "Top younger scientists" dentro de la National Science Week. Es coautora de 2 patentes sobre conformado de materiales cerámicos por métodos de gelificación y una sobre suspensiones de partículas cerámicas nanométricas. Sus líneas de investigación son: a) Diseño y PROCESADO avanzado de Materiales Cerámicos con diferentes aplicaciones, tanto tradicionales como avanzadas; b) Estudios de hidratación de pastas de eco-cementos; c) Caracterización avanzada de materiales: mecánica, eléctrica, microestructural, y difracción de Rayos X (cuantificación de fases incluyendo amorfo/fases mal cristalizadas mediante ajustes por el método Rietveld y uso de estándares).

Prof. Rodrigo Moreno

Profesor de Investigación en el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid, España.

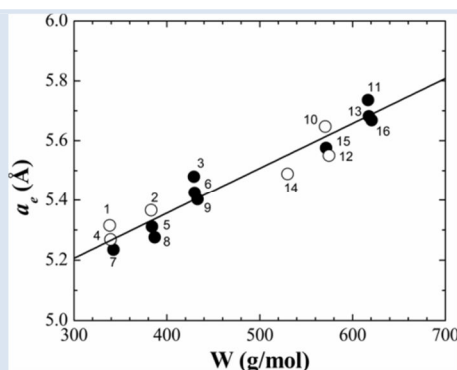
Licenciado en Ciencias Químicas en 1984 por la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), España y doctor por la misma Universidad en 1988. Ha desarrollado toda su actividad en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), Madrid, ocupando las posiciones de Científico Titular (1990), Investigador Científico (1999) y Profesor de Investigación (2004). Es autor de un libro, varios capítulos de libros, más de 300 publicaciones científicas (215 en revista incluidas en ISI), más de 300 comunicaciones a Congresos, 9 patentes, etc. Ha dirigido 12 tesis doctorales, ha dado más de 40 conferencias invitadas y ha impartido cursos en España, Italia, Argentina, Colombia, Brasil, México, etc. Su actividad se ha centrado en el estudio y preparación de suspensiones cerámicas, habiendo incidido en los estudios de estabilidad coloidal y reología, así como en el conformado de piezas por técnicas de colado, gelificación, inyección a baja presión, y de sustratos y recubrimientos por colado en cinta, inmersión, deposición electroforética, etc.

LATTICE PARAMETER VALUES AND PHASE TRANSITIONS FOR THE $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II=Mn, Fe, Co; IV=Si, Ge, Sn) MAGNETIC SEMICONDUCTOR COMPOUNDS

Miguel Quintero^{1*}, Ekdink Moreno¹, Silvana Alvarez^{1,2}, Jesús Marquina², Carlos Rincón², Eugenio Quintero², Pedro Grima², José-Antonio Heano³, Mario Alberto Macías³

1: Centro de Estudios de Semiconductores (CES), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela. 2: Centro de Estudios Avanzados en Óptica (CEAO), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela. 3: Grupo de investigación en Química Estructural (GIQUE), Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Apartado aéreo 678, Bucaramanga, Colombia.

* e-mail: mquinter@ula.ve



ABSTRACT

X-ray powder diffraction measurements, at 300 K, and differential thermal analysis (DTA) were made on sixteen polycrystalline samples of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II: Mn, Fe, Co; IV: Si, Ge, Sn) magnetic semiconductor compounds. The diffraction patterns were analyzed to determine lattice parameter values. The results showed that ten have tetragonal stannite $\bar{1}42m$ structure, one has tetragonal pseudo-cubic $\bar{P}4$ structure, four an orthorhombic wurtz-stannite $\text{Pmn}2_1$ and two an orthorhombic pseudo-cubic $F222$ structure. When the values of the effective parameter $a_e = (V/N)^{1/3}$ are plotted against its molecular weight W , it was found that the tetragonal and orthorhombic materials lie on the same straight line. The peaks on the DTA measurements were used to determine the type of melting as well as the melting temperature. The resulting data together with the Lindemann relation were used to estimate values for the Debye temperature θ_D as well as for the sound velocity in the material v_s .

Keywords: Semiconducting, X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA).

VALORES DE LOS PARAMETROS DE LA RED Y TRANSICIONES DE FASE PARA LOS COMPUESTOS SEMICONDUCTORES MAGNETICOS $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II=Mn, Fe, Co; IV=Si, Ge, Sn)

RESUMEN

Se hicieron medidas de difracción en polvo de rayos X (a 300 K) y análisis térmico diferencial (ATD) sobre dieciséis muestras policristalinas de los compuestos semiconductores magnéticos $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4(\text{Se}_4)$ (II: Mn, Fe, Co; IV: Si, Ge, Sn). Se analizaron los patrones de difracción para determinar los valores de los parámetros de la red. Los resultados muestran que diez de ellas tiene la estructura *estannita* tetragonal $\bar{1}42m$, una tiene la estructura tetragonal seudocúbica $\bar{P}4$, cuatro poseen una estructura wurtzita-estannita $\text{Pmn}2_1$ y dos tienen una estructura seudocúbica $F222$. Cuando los valores del parámetro efectivo $a_e = (V/N)^{1/3}$ se grafican contra su peso molecular W , se encuentra que los materiales tetragonales y ortorrómbicos caen sobre la misma línea recta. Los picos en las medidas de ATD fueron usados para determinar el tipo de fusión, así como, la temperatura de fusión. Los datos resultantes junto con la relación de Lindemann fueron utilizados para estimar los valores de la temperatura de Debye θ_D , así como, los valores de la velocidad del sonido en el material v_s .

Palabras Claves: Semiconductores, difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial (ATD).

1. INTRODUCTION

Quaternary semiconducting compounds of the $I_2-II-IV-VI_4$ type, where $II = Zn, Cd, Hg, Mn, Fe$ or Co , $IV = Si, Ge, Sn$ or Pb and $VI = S, Se$ or Te , are of great interest because of both their applications in the fabrication of low cost solar cells [1] and their large magneto-optical effects which are observed when II are paramagnetic atoms [2, 3]. As reported by several authors [3-5], most of these compounds showed either the tetrahedral tetragonal stannite ($I\bar{4}2m$) structure based on zinc-blende, an orthorhombic superstructure derived from wurtzite (known as wurtz-stannite, $Pmn2_1$) or an orthorhombic face-centered unit cell (space group $F222$) [5]. More recently, it has been found that at room temperature the Cu_2FeSnS_4 compound crystallizes in a tetragonal structure with space group $P4$ [6]. The crystallographic parameter values of the $I_2-Mn-IV-VI_4$, $I_2-Fe-IV-VI_4$ and of the set $Cu_2-II-IV-S_4(Se_4)$ have been reported in [7, 8, and 4], respectively. The magnetic behavior of various $I_2-(Mn,Fe,Co)-IV-VI_4$ have been given in [9,10 and 11]. However, the available information related to differential thermal analysis DTA and phase transition temperatures for these compounds is very scarce. The knowledge of the crystallographic parameters as well as the phase relations of the materials are important to establish their crystal growth conditions. Here, a systematic study on the crystallographic parameters and phase transitions, carried out on $Cu_2-(Mn,Fe,Co)-IV-S_4(Se_4)$ compounds is presented. The obtained crystallographic parameters and melting temperature values together with the Lindemann's relation have been used to estimate values of the Debye temperature as well as the sound velocity in the material.

2. EXPERIMENTAL PART

The samples were produced by the melt and anneal technique. In each case, highly pure components (copper 99.98 %, manganese 99.97 %, iron 99.9 %, cobalt 99.99 %, silicon 99.999%, germanium 99.999%, tin 99.999 %, sulphur 99.997 % and/or selenium 99.9997 %) of 1 g sample were sealed under vacuum ($\approx 10^{-5}$ Torr) in a small quartz ampoule, and then the components were heated up to 200 °C and kept for about 1-2 h, then the temperature was raised to 500 °C using a rate of 40 K/h, and held at this temperature for 14 hour. After,

the samples were heated from 500 °C to 800 °C at a rate of 30 K/h and kept at this temperature for another 14 hours. Then it was raised to 1150 °C at 60 K/h, and the components were melted together at this temperature. The furnace temperature was brought slowly (4 K/h) down to 600 °C, and the samples were annealed at this temperature for 1 month. Then, the samples were slowly cooled to room temperature using a rate of about 2 K/h.

A small amount of each compound was gently ground in an agate mortar and sieved to a grain size of less than 38 μm . Each sample was mounted on a zero-background specimen holder for the respective measurement. X-ray powder diffraction patterns of the samples were recorded using a D8 FOCUS BRUKER Rigaku D/MAX IIIB diffractometer operating in Bragg-Brentano geometry equipped with an X-ray tube (Cu $K\alpha$ radiation: $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV and 40 mA) using a nickel filter and an one-dimensional LynxEye detector. A fixed antiscatter slit of 8 mm, receiving slit of 1 mm, soller slits of 2.5 ° and a detector slit of 3 mm were used. The scan range was from 2 to 70 ° 2θ with a step size of 0.02 ° 2θ and a counting time of 0.4 s/step.

Phase transition temperatures were obtained from differential thermal analysis (DTA) measurements, in the temperature range between 20 °C and 1150 °C, using a Perkin-Elmer DTA-7 with aluminum and gold used as reference materials. The charge was of powdered alloy of approximately 100-mg weight. Both heating and cooling runs were carried out on each sample, the average rates of these runs being approximately 10 K/min. The error in determining these temperatures is of about ± 10 K.

3. RESULTS

3.1 X-Ray

From the X-ray diffraction pattern obtained for each sample, which was indexed with the computer program DICVOL04 [12] using an absolute error of 0.03° (2θ) in the calculations, lattice parameter values were estimated. The space group was established using CHECKCELL program according to the systematic absences, and the unit cell parameters for each compound were refined with the NBS*AIDS83 program [13]. A complete crystal structure refinement was performed for each compound using the fitting program MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [14]. The obtained crystallographic parameter values and

space groups are summarized in table 1.

It is seen from table 1 that, as indicated above, the present materials crystallize in two tetragonal ($I\bar{4}2m$, $P4$) and two orthorhombic ($Pmn2_1$, $F222$) tetrahedral structure types. Out of the 16 slowly cooled samples investigated in this work, ten were found to be tetragonal stannite $I\bar{4}2m$, one was

tetragonal pseudo-cubic $P\bar{4}$, four were orthorhombic wurtz-stannite $Pmn2_1$ and two were orthorhombic pseudo-cubic $F222$. The x-ray diffraction patterns obtained here are similar to those shown in Ref. (15) for stannite $I\bar{4}2m$ and wurtz-stannite $Pmn2_1$, Ref. 6 for tetragonal $P\bar{4}$ and Ref. (5) for orthorhombic $F222$.

Table 1. Resulting lattice parameter, melting point (T_M), Debye temperature (θ_D) and sound velocity (v_s) values for each compound. N is the number of molecules per cell, SG the space group.

N°	Compound	W (g/mol)	N	SG	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	a_c (Å)	D_x (g/cm ³)	T_M (K)	θ_D (K)	$v_s \times 10^5$ (cm/s)
1	Cu ₂ MnSiS ₄	338.38	2	$Pmn2_1$	7.5362	6.4416	6.1866	300.33	5.3152	3.74	1293	312	2.8
2	Cu ₂ MnGeS ₄	382.93	2	$Pmn2_1$	7.6160	6.5130	6.2300	309.03	5.3661	4.12	1272	288	2.6
3	Cu ₂ MnSnS ₄	429.00	2	$I\bar{4}2m$	5.5180	5.5180	10.8070	329.06	5.4796	4.33	1177	257	2.4
4	Cu ₂ FeSiS ₄	339.28	2	$Pmn2_1$	7.4210	6.4170	6.1409	292.43	5.2682	3.85	1275	311	2.7
5	Cu ₂ FeGeS ₄	383.84	2	$I\bar{4}2m$	5.3355	5.3355	10.5250	299.62	5.3111	4.25	1269	289	2.6
6	Cu ₂ FeSnS ₄	429.91	1	$P-4$	5.4329	5.4329	5.4104	159.70	5.4254	4.47	1104	250	2.3
7	Cu ₂ CoSiS ₄	342.37	2	$I\bar{4}2m$	5.2683	5.2683	10.3350	286.85	5.2345	3.96	1258	312	2.7
8	Cu ₂ CoGeS ₄	479.59	2	$I\bar{4}2m$	5.2957	5.2957	10.4740	293.74	5.2761	4.37	1323	299	2.6
9	Cu ₂ CoSnS ₄	433.00	2	$I\bar{4}2m$	5.3992	5.3992	10.8180	315.36	5.4025	4.56	1191	261	2.4
10	Cu ₂ MnGeSe ₄	570.51	2	$Pmn2_1$	7.9958	6.8574	6.5717	360.33	5.6479	5.26	1085	207	2.0
11	Cu ₂ MnSnSe ₄	616.58	2	$I\bar{4}2m$	5.7623	5.7623	11.3682	377.47	5.7361	5.42	967	185	1.8
12	Cu ₂ FeGeSe ₄	571.42	2	$I\bar{4}2m$	5.6008	5.6008	11.0561	346.82	5.5764	5.47	1046	206	1.9
13	Cu ₂ FeSnSe ₄	617.49	2	$I\bar{4}2m$	5.7054	5.7054	11.2710	366.89	5.6820	5.59	1045	194	1.9
14	Cu ₂ CoSiSe ₄	529.95	1	$F222$	5.5680	5.5010	5.3980	165.34	5.4886	5.32	1112	224	2.1
15	Cu ₂ CoGeSe ₄	574.51	1	$F222$	5.5983	5.5548	5.4993	171.01	5.5507	5.58	1054	207	1.9
16	Cu ₂ CoSnSe ₄	620.58	2	$I\bar{4}2m$	5.6728	5.6728	11.3220	364.35	5.6689	5.66	1118	201	1.9
a	Cu ₂ CdGeSe ₄	627.98	2	$I\bar{4}2m$	5.7482	5.7482	11.0533	365.22	5.6734	5.71	1103	198	1.9
b	Cu ₂ CdSnSe ₄	674.05	2	$I\bar{4}2m$	5.8306	5.8306	11.399	387.52	5.7867	5.78	1040	182	1.8
c	Cu ₂ CdGeS ₄	440.40	2	$Pmn2_1$	7.703	6.5549	6.312	318.71	5.4215	4.59	1282	267	2.4
d	Cu ₂ HgSnSe ₄	762.23	2	$I\bar{4}2m$	5.818	5.818	11.48	388.59	5.7919	6.51	981	166	1.6
e	Cu ₂ ZnSnSe ₄	627.03	2	$I\bar{4}2m$	5.681	5.681	11.34	365.98	5.6773	5.69	1063	195	1.9

a: Ref. [17]; b: Ref. [16]; c: Ref. [26]; d: Ref. [25]; e: Ref. [25].

3.2 Differential Thermal Analysis DTA

DTA runs were carried out on each prepared sample as indicated above. The transition temperatures as well as the type of melting were obtained from the peaks on the DTA heating and cooling curves. Each transition temperature was determined from the base intercept of the tangent to the leading edge of the peak in the differential signal. Values of the melting point temperature, denoted as T_M , obtained from the

congruent and/or peritectic peaks on the DTA curves are given in table 1. The DTA results for the investigated samples can be summarized as follow. The DTA curves for the $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ [6], $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ [15], $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ [15], $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ [16] and $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ [16] have been given in earlier works. The resulting transition temperature values, melting type and phase relations have been collected in table 2.

Table 2. Values of transition temperatures obtained from heating T_H and cooling T_C DTA runs.

No	Compound	T_H (°C)	T_C (°C)	Melting Type	Phase relations	Ref.
1	$\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$	1020	1146, 1002, 986	Peritectic	$\delta \rightarrow \beta + \delta \rightarrow \beta \rightarrow L + \beta_1 \rightarrow L$	PW
2	$\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$	999, 1029	986	Undercooling Peritectic	$\delta \rightarrow L + \delta_1 \rightarrow L$	PW
3	$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	904	1004, 903	Peritectic	$\alpha \rightarrow L + \delta_1 \rightarrow L$	PW
4	$\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$	1002, 919	996, 920	Congruent	$\delta \rightarrow \alpha \rightarrow L$	PW
5	$\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$	996, 1024	960	Undercooling Peritectic	$\alpha \rightarrow L + \delta_1 \rightarrow L$	PW
6	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	831	831	Congruent	$\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow L$	[6]
7	$\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$	985, 923	1047, 985, 870	Peritectic	$\alpha \rightarrow \alpha + \delta \rightarrow \delta \rightarrow L + \delta_1 \rightarrow L$	PW
8	$\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$	1050	1014	Undercooling Undetermined	$\alpha \rightarrow L$	PW
9	$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	918	918, 871	Congruent	$\alpha \rightarrow \delta \rightarrow L$	PW
10	$\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$	812, 688	848	Peritectic	$\delta \rightarrow L + \delta_1 \rightarrow L$	[15]
11	$\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$	694, 795, 613	700, 606	Undercooling Peritectic	$\alpha \rightarrow \alpha + \delta \rightarrow L + \delta_1 \rightarrow L$	[16]
12	$\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$	773	734	Undercooling Undetermined	$\alpha \rightarrow L$	[15]
13	$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	772	740	Undercooling Peritectic	$\alpha \rightarrow \alpha + \delta \rightarrow L + \delta_1 \rightarrow L$	[16]
14	$\text{Cu}_2\text{CoSiSe}_4$	839, 908, 711	907, 822	Peritectic	$\delta \rightarrow \delta + \beta \rightarrow \beta \rightarrow L + \beta_1 \rightarrow L$	PW
15	$\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$	781, 866	811, 746	Undercooling Peritectic	$\gamma' \rightarrow L + \beta \rightarrow L$	PW
16	$\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$	845, 895, 675	854, 674	Peritectic	$\alpha \rightarrow \beta \rightarrow L + \beta_1 \rightarrow L$	PW

PW: Present work. α : tetragonal stannite $\bar{142m}$ structure; δ : orthorhombic wurtz-stannite $\text{Pmn}2_1$ structure; δ_1 : high temperature modification HT; γ : tetragonal pseudo-cubic $\bar{P}4_2$; γ' : orthorhombic pseudo-cubic $F222$ structure; β and β_1 -HT: cubic zinc-blende.

3.2.1 $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$.

From the obtained DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$, shown in fig. 1, it is seen that only one transition at about 1020 °C appears in the heating curve, while the cooling run shows three transitions at 1146 and 1002 and 986 °C. The effects observed at 1020 and 1146 °C would correspond to the solid and liquid lines respectively, i.e. to the peritectic decomposition of the $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ (from β to liquid $L + \beta_1$) and to the transition to the liquid L state (from $L + \beta_1$ to L), respectively. Here, β_1 and β must be cubic zinc-blende phases with different compositions since, at low temperatures, the tetragonal stannite α phase ($I\bar{4}2m$) has lower symmetry than the wurtz-stannite δ phase ($Pmn2_1$) observed in the x-ray results given above. In the range between 1020 and 1002 °C the phase is β , below 1002 °C there is a two phase field $\beta + \delta$, and at 986 °C a solid-solid transition from $\beta + \delta$ to δ occurs, where once again δ has the wurtz-stannite structure shown by the present x-ray data. These results are similar to those reported in earlier works for the compounds $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ [15, 17] and $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ [18, 19]. From the DTA results for $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ shown in fig. 2, it can be observed that the respective DTA curves exhibit two effects in both heating and cooling runs. Also, the onset temperature in the heating processes (999 °C) is slightly higher than the one in the cooling run (986 °C). This behavior would indicate that undercooling effects are present. The DTA results show that the $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ melts incongruently and the peritectic decomposition (from δ to $L + \delta_1$) occurs at 999 °C and the liquid transformation (from $L + \delta_1$ to L) takes place at 1029 °C. The DTA thermograms for the $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ are shown in fig. 3, which are similar to the ones in fig. 1. It is seen from this figure that one transition at about 904 °C occurs in the heating curve, while the cooling run shows two transitions at 1004 and 904 °C. The effects observed at around 904 °C in both of these two runs and at 1004 °C in the cooling one would correspond to the peritectic decomposition of the $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (from α to liquid $L + \delta_1$) and to the liquid transformation (from $L + \delta_1$ to L), respectively, where δ_1 being the HT modification suggested in earlier works for similar compounds [15, 17, 18, 19] and α the tetragonal stannite observed in the present x-ray diffractogram, respectively.

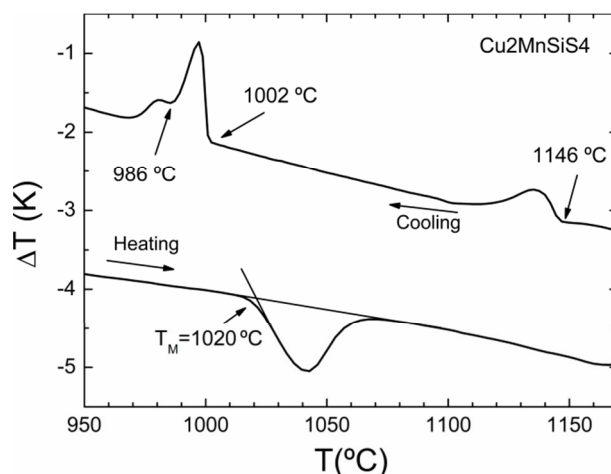


Figure 1. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

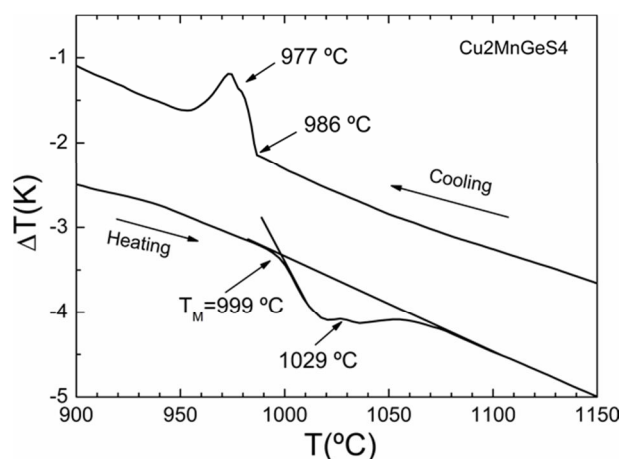


Figure 2. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

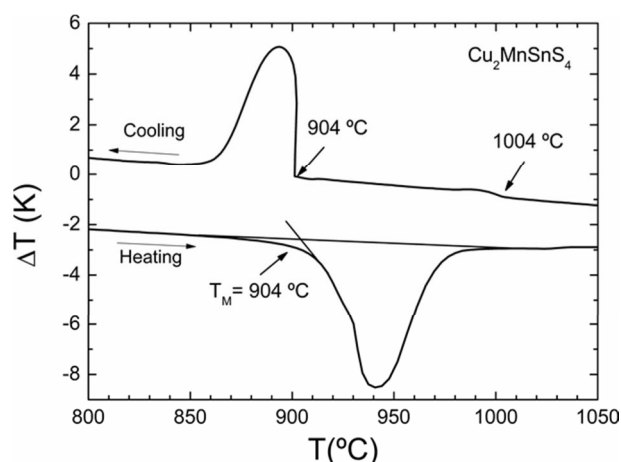


Figure 3. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

3.2.2 $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$.

From the DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ shown in fig. 4, it is seen that the DTA curves exhibit two effects in both heating (at 919 and 1002 °C) and cooling (at 996 and 920 °C) runs. In addition, no effects due to undercooling are observed, and the compound melts congruently at about 1002 °C. The DTA results for $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ (see fig. 5) show that the compound melts incongruently and undercooling behavior is present. Thus, the peritectic decomposition (from α to $\text{L}+\delta_1$) occurs at 996 °C and the liquid (from $\delta_1+\text{L}$ to L) at 1024 °C, where δ_1 is the HT modification suggested in earlier works [15, 17, 18, 19] and α the tetragonal stannite ($\bar{1}42\text{m}$) observed in the present x-ray results.

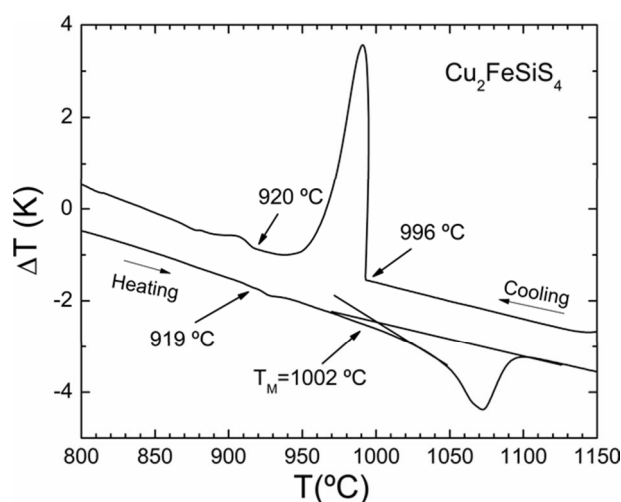


Figure 4. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

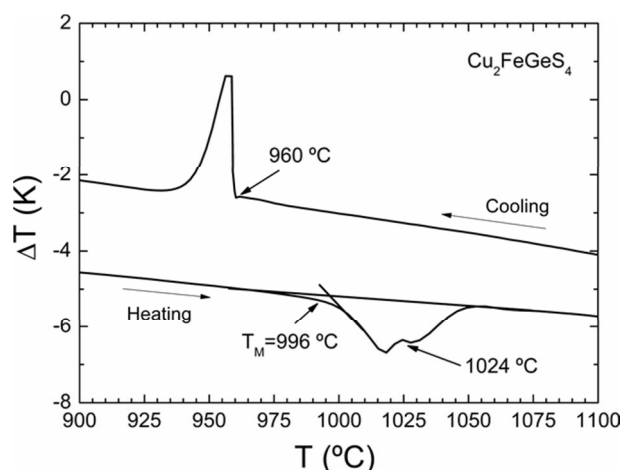


Figure 5. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

3.2.3 $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$.

The resulting DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ are illustrated in fig. 6. It is seen that the DTA curves exhibit two effects in the heating run at 923 and 1041 °C, while the cooling run shows three transitions at 1047, 985 and 870 °C. No effects due to undercooling are observed in this compound. The effects observed at 985 and 1041 °C would correspond to the peritectic decomposition of the $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ (from δ to liquid $\text{L}+\delta_1$) and to the liquid L state (from $\text{L}+\delta_1$ to L), respectively. In the range between 985 and 923 °C, the phase is δ and at 870 °C a transition occurs from $\delta+\alpha$ to the tetragonal stannite α phase ($\bar{1}42\text{m}$), which is the equilibrium structure at 300 K. From the DTA curves for $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ (see fig. 7) it is observed that the onset temperature in the heating process (1050 °C) is slightly higher than the one in the cooling run (1014 °C). This would indicate that undercooling effects are present so that the type of melting is uncertain in this case. The melting point of this compound is estimated to be $T_M \approx 1050$ °C, from the heating process. The obtained DTA results for $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, shown in fig. 8, indicate that the compound melts congruently at 918 °C whereas below 871 °C the phase is the tetragonal stannite α ($\bar{1}42\text{m}$), which is the equilibrium structure at 300 K.

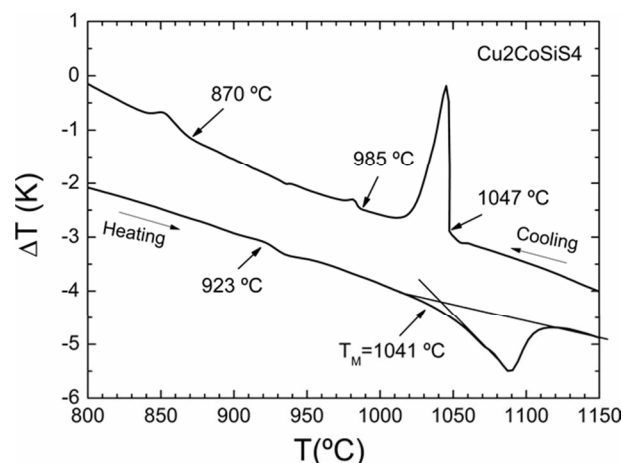


Figure 6. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

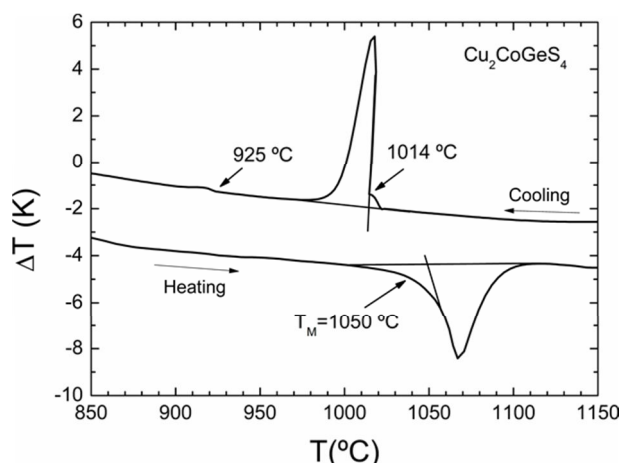


Figure 7. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

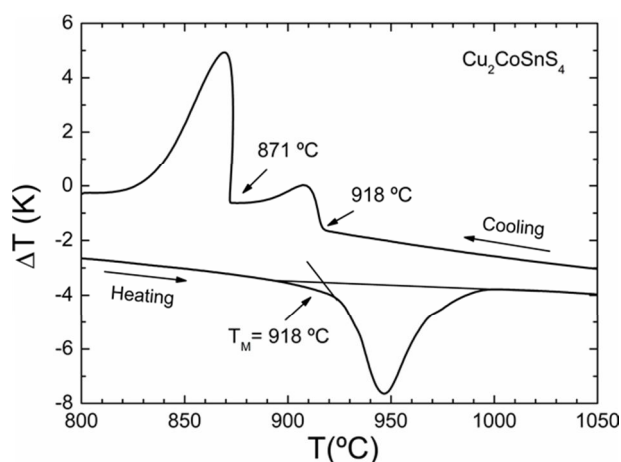


Figure 8. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

3.2.4 $\text{Cu}_2\text{CoSiSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$.

From the DTA curves for $\text{Cu}_2\text{CoSiSe}_4$, shown in fig. 9, three transitions occurring at about 711, 839 and 908 °C and two transformations at 907 and 822 °C can be observed in the heating and cooling runs, respectively. Undercooling effects are not observed in the present case. The peaks at 839 and 908 °C in the heating curve are related to the peritectic decomposition of the compound (from β to $L + \beta_1$) and to the liquid transformation (from $L + \beta_1$ to L), respectively. Once again, β_1 and β are cubic zinc blende phases of different compositions. A two phase field $\beta + \delta$ exits below 822 °C and a transformation from $\beta + \delta$ to the wurtz-stannite δ phase ($\text{Pmn}2_1$) observed in the x-ray data occurs at 711 °C. From the DTA results for the $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$,

fig. 10, it was found that undercooling effects are present. Also, it is seen that this compound melts incongruently at 781 °C and below this temperature the structure is γ orthorhombic pseudocubic ($F222$). The DTA thermograms for the $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ are shown in fig. 11; it can be observed in this figure that it has a peritectic temperature of $T_M \approx 845$ °C ($\beta \rightarrow L + \beta_1$) and the liquid ($L + \beta_1 \rightarrow L$) occurs at 895 °C. Below 675 °C, the phase is the tetragonal stannite α ($I4_2m$), which is the equilibrium structure at room temperature.

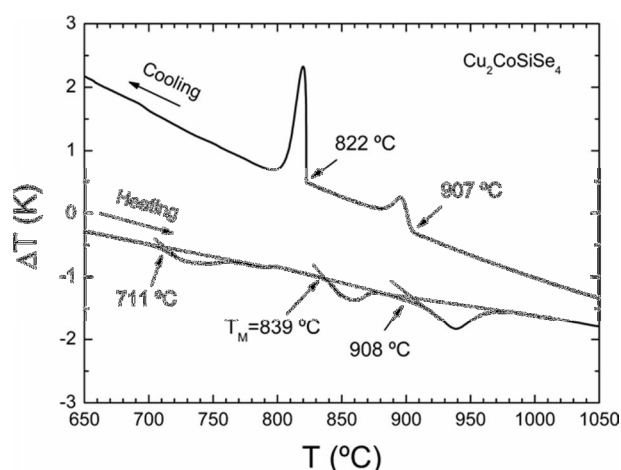


Figure 9. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{CoSiSe}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

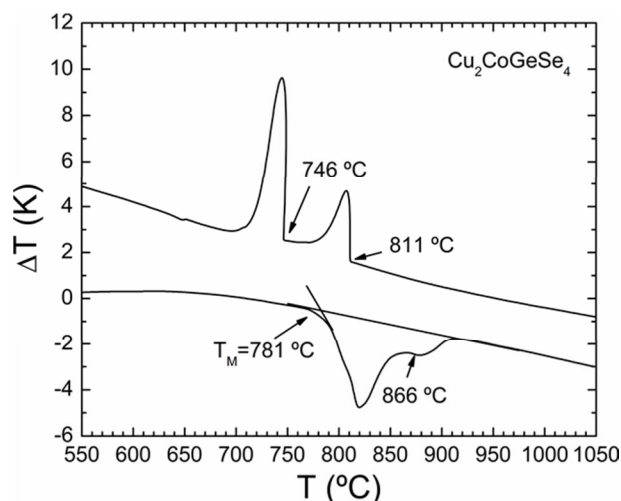


Figure 10. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{CoGeSe}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

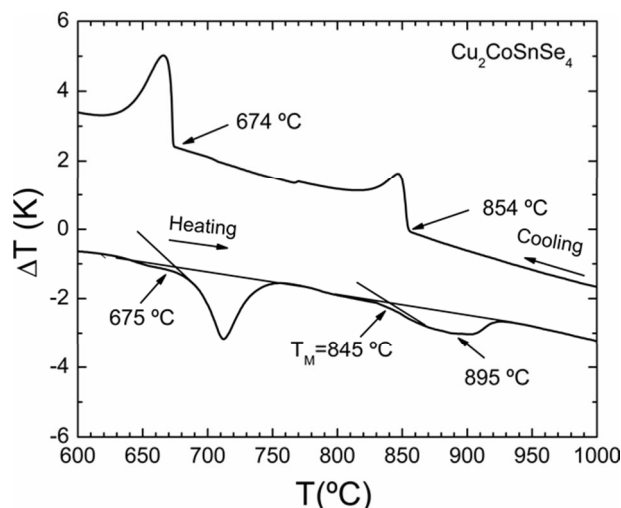


Figure 11. DTA thermograms for $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$. The direction of heating run, or cooling run, is indicated by the corresponding arrow.

4. DISCUSSION

As has been shown previously [9] for these type of compounds, the quantity $a_e = (V/N)^{1/3}$, where V is the volume of the unit cell and N the number of molecules per cell, varied smoothly with the molecular weight W of the compound. For the present materials, N depends upon the corresponding space group, thus $N = 2$ for $\text{I}\bar{4}2\text{m}$ or $\text{Pmn}2_1$ and $N = 1$ for $\text{P}\bar{4}$ or $\text{F}222$. Values of a_e for the compounds investigated here are given in table 1. Figure 12 shows the variation of a_e vs W for the tetragonal and orthorhombic. It is seen from this figure that, within the limits of experimental errors, for the present $\text{Cu}_2(\text{Mn,Fe,Co})\text{-IV-S}_4(\text{Se}_4)$, whether tetragonal or orthorhombic phases, the experimental points of a_e lie on the same straight line. It is to be mentioned that, in a previous work, carried out on material involving Fe atoms [8], all of the compounds with Ag and Te atoms were found to be orthorhombic, and their a_e values lied on a straight line different than the one for the tetragonal compounds. However, in the work made on the $\text{I}_2\text{-Mn-IV-VI}_4$ [7], the results showed that the tetragonal as well as the orthorhombic Cu-compounds lie on the same straight line, while the Ag materials lie on a different one. The present results are in good agreement with the ones obtained for the Cu compounds in Ref. [7].

Another point of interest here is to use the obtained values of a_e and the melting temperature T_M to estimate values for the Debye temperature θ_D with

the Lindemann's expression [20].

$$\theta_D = C \left(\frac{T_{HM}}{\bar{W}} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{a_e} \right) \quad (1)$$

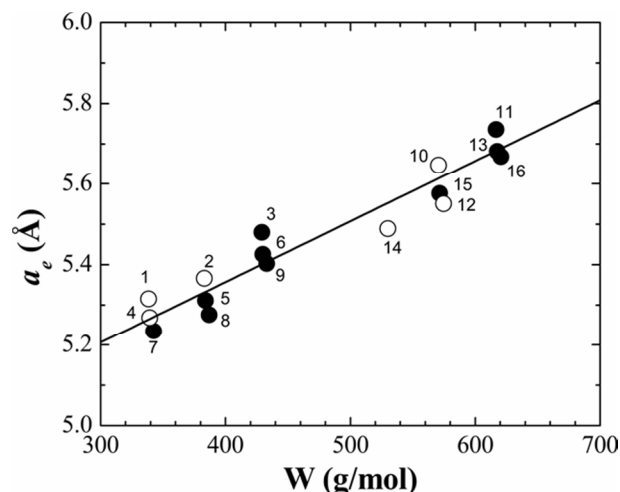


Figure 12. Variation of effective lattice parameter a_e with molecular weight W for $\text{I}_2\text{-Mn,Fe,Co-IV-VI}_4$. Full circles: tetragonal. Open circles: orthorhombic. The solid line is to guide the eyes.

Where $\bar{W} = W/n$, n is the number of atoms per formula ($n = 8$ for the present quaternaries), V is the volume of unit cell (in $\text{\AA}^3$) and C is a constant. The Debye temperature is an important parameter in the understanding of thermal and electrical properties of semiconducting materials. A value of $C = 450$ has been used for NaCl structure type [21] and Garbato et al [22] have used $C = 341$ for the tetrahedral bonded tetragonal chalcopyrite as well as hexagonal wurtzite materials. A value of C is not available for the $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ tetrahedral bonded quaternary compounds as yet. Also, no directly experimental values of θ_D for the present compounds have been given in the literature. Since the ternary chalcopyrite structure of the I-III-VI_2 materials is close to the tetragonal one of most of the present tetrahedral bonded quaternary compounds, available θ_D experimental data for ternary compounds can be used for an estimation of C . Thus, the values of θ_D determined from specific heat experiments for the I-III-VI_2 [23, 24] have been plotted as a function of $W^{-1/2}$ in fig. 13. Using these values together with the T_M [22-24, 27-32] and W values in eq. (1), a value of $C \approx 300$ is obtained from the average of the C values for the I-III-VI_2 compounds. Hence, as first approximation, here the values of a_e and T_M listed respectively in table I have been used in Eq. (1),

with $C \approx 300$, to estimate initial values of θ_D for the present $\text{Cu}_2\text{-(Mn,Fe,Co)-IV-S}_4\text{(Se}_4\text{)}$ compounds. The resulting θ_D values for the I-II-IV-VI₄ quaternaries together with the experimental ones for the I-III-VI₂ are shown in fig. 13. In addition, values θ_D for some nonmagnetic I₂-II-IV-VI₄, for which experimental values of a_c and T_M are available, have also been included in this figure. The estimated values of θ_D for the materials are tabulated in table I. It seen from this fig. 13 that, within the limits of experimental errors, these curves of θ_D vs $W^{-1/2}$ are linear, and the values for the quaternaries are higher than the ones for the ternaries. Since the T_M and W values for ternary and quaternary compounds are very similar, then the separation between both θ_D vs $W^{-1/2}$ is due to that the values of a_c for the quaternaries are greater than the ones for the ternaries.

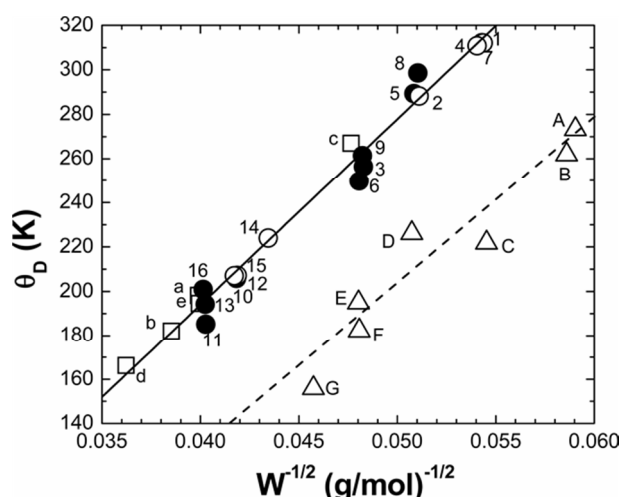


Figure 13. Variation of the Debye temperature θ_D vs $(W)^{-1/2}$. Close circles: tetragonal. Open circles: orthorhombic. The triangles represent the experimental θ_D values from specific heat for the I-III-VI₂ compounds. A. CuInS_2 [24], B. CuInSe_2 [24], C. CuGaSe_2 [24], D. CuInTe_2 [24], E. CuGaTe_2 [24], F. AgInTe_2 [23], G. AgGaTe_2 [23]. The squares represent some non-magnetic I₂-II-IV-VI₄: a. $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ [17], b. $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ [16], c. $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$ [26], d. $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ [25], e. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [25]. The solid line represents the fit to a linear form in $W^{-1/2}$. The dashed line is to guide the eyes.

The sound velocity v_s in a material can be estimated from the value of the Debye temperature θ_D by the well-known relation [33],

$$v_s = \frac{k_B \theta_D}{\hbar} \left(\frac{\bar{V}}{6\pi^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

where k_B is the Boltzmann constant, $\hbar$ is the reduced Planck's constant, $\bar{V}$ ($= V/16$) is the mean volume per atom. The resulting curve of v_s vs $W^{-1/2}$, obtained using the values of V and θ_D from table I with eq. (2), is shown in fig. 14. It is seen from figs. 13 and 14 that, within the limits of the experimental errors, the values of θ_D and v_s vary linearly with $W^{-1/2}$. Hence, as a first approximation, using the molecular weight W of the compound reasonable values of θ_D and/or v_s can be obtained from figs. 13 and 14, respectively, for similar materials. Then for extrapolation purposes, the values of θ_D and v_s as a function of $W^{-1/2}$ were least squared fitted to a linear form and the resulting relations are,

$$\theta_D = -141.8 + 8392.0 W^{-1/2} \quad (\text{K}) \quad (3)$$

$$v_s = -75849.8 + 6.5 \times 10^6 W^{-1/2} \quad (\text{cm/s}) \quad (4)$$

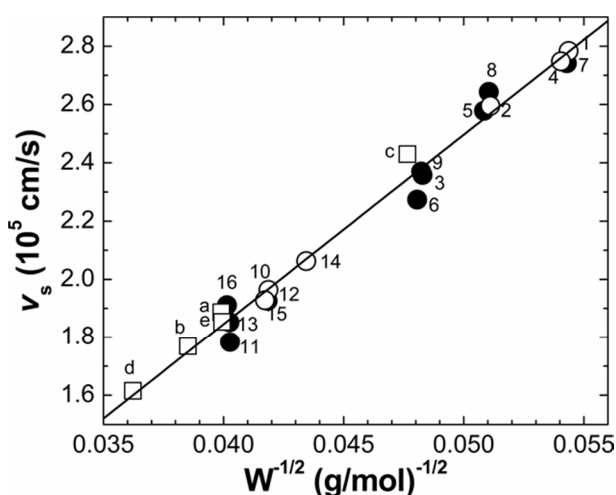


Figure 14. Variation of sound velocity v_s vs $(W)^{-1/2}$. Close circles: tetragonal. Open circles: orthorhombic. The solid line represents the fit to a linear form in $W^{-1/2}$.

5. CONCLUSIONS

The x-ray results show that the present materials crystallize in two tetragonal ($\bar{1}42m$, $P4$) and two orthorhombic ($\text{Pmn}2_1$, $F222$) tetrahedral structure types. When the values of the parameter a_c ($= (V/N)^{1/3}$) are plotted against values of the molecular weight W of the material, it is found that independent of the crystal structure all the

compounds lie on the same straight line in agreement with earlier works made on compounds involving Cu, S and Se but neither Ag, Fe and Te. From the DTA data, it was found that $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ melt congruently, for $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ the melting type could not be determined because undercooling effects are present. The rest of the materials were found to have peritectic melting type. Also, all of the materials were found to have polymorphous transformations. The Lidenmann relation, with $C=300$, was found to be appropriated to estimate reasonable values of the Debye temperature θ_D and/or the sound velocity v_s . These values were found to vary linearly with W of the compound, so that a value of θ_D and/or v_s for a material can be obtained from W .

6. ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by the CDCHT-ULA (Project No. C-1740-11-05-AA). E. Moreno would like to thank the Plan de Desarrollo de Talentos Humanos de Alto Nivel of FONACIT, through contract No. 200601411, Venezuela. M.A. Macías would like to thank COLCIENCIAS (Colombia) for his doctoral fellowship.

7. REFERENCIAS

- [1]. Katagiri H, Jimbo K, Maw WS, Oishi K, Yamazaki M, Araki H, Takeuchi A. *Thin Solid Films* 2009; 517: 2455-2460.
- [2]. Shapira Y, McNiff EJ, Oliveira NF, Honig ED, Dwight K, Wold A. *Phys. Rev. B* 1988; 37: 411-418.
- [3]. McCabe GH, Fries T, Liu MT, Shapira Y, Ram-Mohan LR, Kershaw R, Wold A, Fau C, Averous M, McNiff EJ. *Phys. Rev. B* 1997; 56: 6673-6680.
- [4]. Shafer W, Nitsche R. *Mater. Res. Bull.* 1974; 9: 645-654.
- [5]. Gulay LD, Nazarchuk OP, Oleksyuk ID. *J. Alloy Compd.* 2004; 377: 306-311.
- [6]. Rincón C, Quintero M, Moreno E, Power Ch, Quintero E, Henao JA, Macías MA, Delgado GE, Tovar R, Morocoima M. *Solid State Commun.* 2011; 151: 947-951.
- [7]. Lamarche A-M, Willsher A, Chen L, Lamarche G, Woolley JC. *J. Solid State Chem.* 1991; 94: 313-318.
- [8]. Quintero M, Barreto A, Grima P, Tovar R, Quintero E, Sanchez Porras G, Ruiz J, Woolley JC, Lamarche G and Lamarche A-M. *Mater. Res. Bull.* 1999; 34: 2263-2270.
- [9]. Guen L, Glaunsinger WS. *J. Solid State Chem.* 1980; 35: 10-21.
- [10]. Chen XL, Lamarche A-M, Lamarche G, Woolley JC. *J. Magn. Magn. Mater.* 1993; 118: 119-128.
- [11]. Quintero E, Quintero M, Moreno E, Lara L, Morocoima M, Pineda F, Grima P, Tovar R, Bocaranda P, Henao JA, Macías MA. *J. Phys. Chem. Solids* 2010; 71: 993-998.
- [12]. Boulton A, Louër D. *J. Appl. Cryst.* 1991; 24: 987-993.
- [13]. Laugier J, Bochu B. "Chekcell: Graphical powder indexing cell and space group assignment software" [On-Line], <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>. Miguel AD, Hubberd CR, Stalick JK. "NBS*AIDS80: A FORTRAN program for crystallographic data evaluation", National Bureau of Standards (USA), Tech. Note 1141.
- [14]. Lutterotti L. "Material Analysis using Diffraction-MAUD: Computer code JAVA." Trento: University of Trento. 1997-2009 [On-Line], <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.
- [15]. Quintero E, Tovar R, Quintero M, Delgado GE, Morocoima M, Caldera D, Ruiz J, Mora AE, Briceño M, Fernandez JL. *J. Alloy Compd.* 2007; 432: 142-148.
- [16]. Moreno E, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Tovar R, Bocaranda P, Delgado GE, Contreras JE, Mora AE, Briceño JM, Ávila Godoy R, Fernández JL, Henao JA, Macías MA. *J. Alloy Compd.* 2009; 486: 212-218.
- [17]. Gulay LD, Romanyuk Ya. E, Parasyuk OV. *J. Alloy Compd.* 2002; 347: 193-197.
- [18]. Parasyuk OV, Gulay LD, Romanyuk Ya. E, Piskach LV. *J. Alloy Compd.* 2001; 329: 202-207.
- [19]. Caldera D, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Marchan N, Moreno E, Bocaranda P, Delgado GE, Mora AE. *J. Alloy Compd.* 2008; 457: 221-224.
- [20]. Lindemann F. *Z. Phys.* 1910; 11: 609.
- [21]. Neelakanda Pillai N, Mahadevan CK. *Physica B* 2008; 403: 2168-2172.
- [22]. Garbato L, Ledda F, Manca P, Rucci A, Spiga A, "Phase diagram, growth and properties of quaternary diamond-like alloys in the $\text{CuInSe}_4\text{-CdSe}$ System". Mérida (Venezuela) *Prog. Cryst. Growth. Ch.* 10, 1984 p. 199.
- [23]. Bachmann KJ, Hsu FS, Thiel FA, Kasper HM. *J. Electron. Mater.* 1977; 6: 431-448.
- [24]. Bonnmhammel K, Deus P, Kühn, Möller. *Phys. Status. Solidi (a)* 2002; 71: 505-510.
- [25]. Oleksyuk ID, Gulay LD, Dydechak IV, Pichach

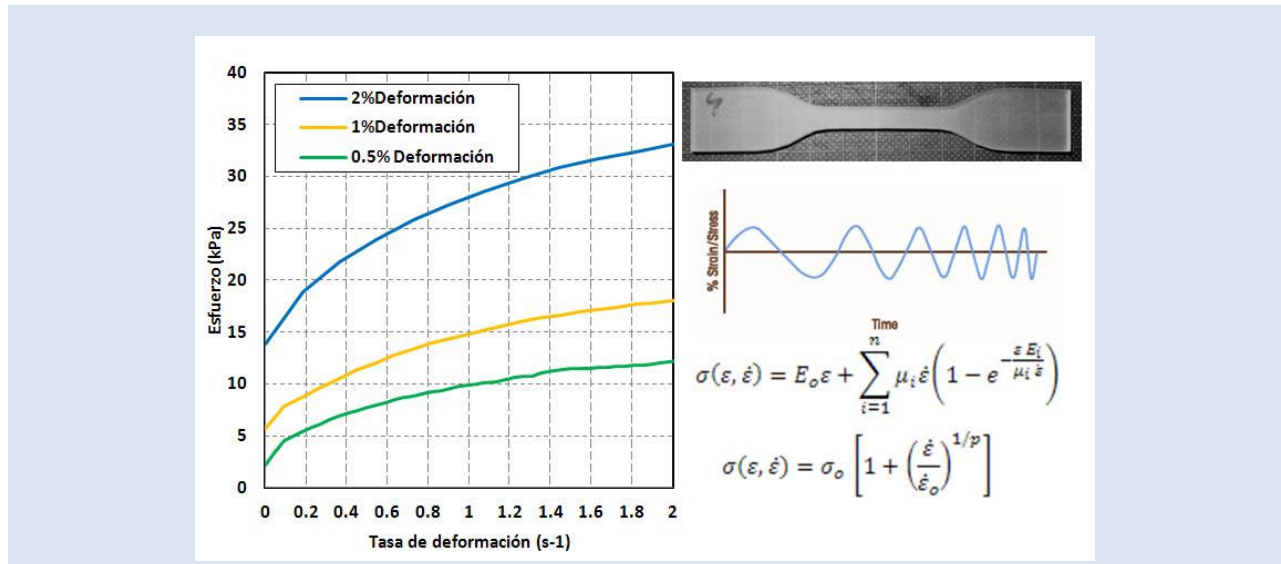
- LV, Parayuk OV, Marchuk OV. J. Alloy Compd. 2002; 340: 141-145.
- [26]. Piskach LV, Parasyuk OV, Romanyuk Ya. E. J. Alloy Compd. 2000; 299: 227-231.
- [27]. Komaki H, Yoshino K, Seto S, Yoneta M, Akaki Y, Ikariy T. J. Cryst. Growth 2002; 236: 253-256.
- [28]. Meriono JM, Di Michiel M, León M. J. Phys. Chem. Solids 2003; 64: 1649-1652.
- [29]. Burger A, Nday JO, Cui Y, Roy U, Morgan S, Chattopadhyay K, Ma X, Faris K, Thibaud S, Miles R, Mateen H, Goldstein JT, Rawn CJ. J. Cryst. Growth 2001; 225: 505-511.
- [30]. Roy UN, Mekonen B, Adetunji OO, Chattopadhyay K, Kochari F, Cui Y, Burger A, Goldstein JT. J. Cryst. Growth 2002; 241: 135-140.
- [31]. Klimova AM, Ananichev VA, Blinov LN. Glass Phys. Chem+ 2006; 32:643.
- [32]. Jagomägi A, Krustok J, Raudoja J, Grossberg M, Danilson M, Yakushev M. Physica B 2003; 337: 369-374.
- [33]. G. Sánchez Porras, M. Quintero and S.M. Wasim. J. Applied Physics 1990, 67 (7), 3382-3386.

COMPARACIÓN DE MODELOS DINÁMICOS DEL COMPORTAMIENTO DE UN MATERIAL ELASTOMÉRICO BAJO TASAS DE DEFORMACIÓN MEDIAS

Andrés Felipe Ramírez, Luis Ernesto Muñoz*

Universidad de los Andes, Cra 1 N° 18A- 12 Bogotá, Colombia.

* e-mail: lui-muno@uniandes.edu.co



RESUMEN

El presente trabajo estudia dos modelos dinámicos del comportamiento de un material elastomérico cuando se somete a tasas de deformación medias. Los modelos a estudiar fueron los modelos constitutivos de *Maxwell* y *Cowper & Symonds*. Se realizó una comparación analítica entre los dos modelos. Se tomaron resultados de pruebas de caracterización dinámica de materiales y se identificaron los parámetros de cada modelo mediante un proceso de identificación multi-variable. Se estudió el nivel de representatividad obtenido en los dos casos, analizando los resultados de la identificación multi-variable.

Palabras Claves: Caracterización dinámica de materiales, tasas de deformación medias.

COMPARISON OF AN ELASTOMERIC MATERIAL BEHAVIOR'S DYNAMIC MODELS UNDER INTERMEDIATE STRAIN RATES

ABSTRACT

This paper studies two dynamic models of an elastomeric material behavior when it is subjected to intermediate strain rates. The studied models were the constitutive *Maxwell* model and the constitutive *Cowper & Symonds* model. An analytical comparison of each model was performed. Test results were taken from a dynamic material's characterization and the parameters of each model were identified through a process of multi-variable identification. The level of representation obtained in both cases was studied, in order to analyze the analytical comparison with the results of the multi-variable identification.

Keywords: Dynamic material's characterization, intermediate strain rates.

1. INTRODUCCIÓN

La funcionalidad de un sistema mecánico está asociada a sus propiedades inerciales, elásticas y disipativas. Las propiedades inerciales de dicho sistema están dadas por los cuerpos rígidos del mismo, mientras que las propiedades elásticas y disipativas lo están por los cuerpos deformables del sistema. Típicamente, los elementos deformables de un sistema son los elementos conectores, de montaje o sujeción. Con el fin de cumplir la función de transmitir o aislar movimiento, se combinan las propiedades de dos materiales diferentes, comúnmente elastómero y metal.

El análisis de sistemas mecánicos que contienen componentes elastoméricos requiere determinar modelos que reflejen el comportamiento de los componentes para obtener predicciones precisas del comportamiento dinámico de dichos sistemas mecánicos [1]. Dichos modelos pueden contener relaciones no lineales entre la fuerza y el desplazamiento, y efectos del material visco-elástico involucrado [2,3], o las relaciones entre la fuerza, desplazamiento y frecuencia de operación [4]. Este trabajo se concentra en comparar dos modelos constitutivos que reflejen el comportamiento dinámico de un material elastomérico previamente caracterizado dinámicamente. Dicha caracterización fue realizada mediante análisis dinámico mecánico, como el realizado por Ramírez y Muñoz [5]. Los modelos estudiados fueron: un modelo semi-físico de visco-elasticidad (modelo generalizado de *Maxwell*) y un modelo matemático no lineal empírico (*Cowper & Symonds*). Se realizó una comparación analítica entre los dos modelos. Se tomaron los resultados de la caracterización mediante DMA del material elastomérico, determinando los parámetros de cada modelo mediante un proceso de identificación multi-variable. Por último se realizó un análisis de sensibilidad de cada modelo considerando los parámetros involucrados en cada caso.

2. RESPUESTA DINÁMICA DE UN MATERIAL ELASTOMÉRICO

La respuesta dinámica de un material elastomérico presenta dos características principales: Endurecimiento por carga dinámica y ablandamiento por temperatura [6]. Una forma de clasificar el efecto de endurecimiento por carga dinámica es mediante la tasa de deformación ($d\epsilon/dt$) a la cual está expuesto el material.

La Tabla 1 muestra una clasificación de fenómenos mecánicos basada en la tasa de deformación. Adicionalmente se ha observado que en fenómenos con $\dot{\epsilon} < 5 \text{ s}^{-1}$ las fuerzas inerciales son despreciables [6].

Tabla 1. Clasificación dinámica de fenómenos mediante la tasa de deformación [6].

Fenómeno	Tasa de deformación (s^{-1})
Relajación de esfuerzos	$<10^{-5}$
Cuasi estático	$10^{-5}-10^{-1}$
Velocidades medias	$10^{-1}-10^3$
Alta dinámica	10^3-10^5
Alta velocidad de impacto	$>10^5$

La respuesta de un material expuesto a cargas dinámicas se puede describir por medio de una ecuación constitutiva que relaciona el esfuerzo mediante una función de la deformación, la tasa de deformación, la temperatura [6], y en algunos casos la historia de deformación del material, como se muestra en la Ecuación 1.

$$\sigma = g(\epsilon, \dot{\epsilon}, T, \text{historia de deformación}) \quad (1)$$

Donde σ es el esfuerzo, ϵ es la deformación, $\dot{\epsilon}$ es la tasa de deformación, y T es la temperatura.

En ciertos casos es posible desacoplar multiplicativamente el efecto de cada variable [7], como se muestra en la Ecuación 2.

$$\sigma = g_1(\epsilon)g_2(\dot{\epsilon})g_3(T)g_4(\text{historia de deformación}) \quad (2)$$

Este proyecto se centra en la comparación de dos modelos que predicen el comportamiento de un material elastomérico frente a la tasa de deformación, g_2 , para diferentes deformaciones fijas, dejando como parámetros constantes la influencia de la temperatura y la historia de deformación del mismo. Para ello, se tomaron caracterizaciones dinámicas mediante DMA.

3. CARACTERIZACIÓN DINÁMICA MEDIANTE DMA

La caracterización dinámica mediante DMA fue realizada para un material elastomérico comercial, *TangoPlus-FullCure©930*, utilizado como material base para piezas de prototipado rápido. Las

propiedades mecánicas de dicho material se presentan en la Tabla 2.

En el trabajo presentado por Ramírez y Muñoz [5], se estudia la respuesta del material elastomérico mencionado, frente a diferentes temperaturas. Donde, para 35°C, la respuesta dinámica del material fue estudiada en un rango de tasas de deformación de 0 s⁻¹ a 2 s⁻¹, para deformaciones constantes de 0.5%, 1% y 2% de deformación (como se muestra en la Figura 1), mediante una máquina Q800 de la TA-Instruments.

La tasa de deformación máxima estudiada fue de 2 s⁻¹, por lo cual el esfuerzo medio calculado desprecia las fuerzas inerciales de la probeta.

Tabla 2. Propiedades mecánicas, TangoPlus-FullCure©930 [8].

Propiedad	Valor
Esfuerzo a ruptura (MPa)	1.5
Módulo de elasticidad al 20% de deformación (MPa)	0.1
Módulo de elasticidad al 30% de deformación (MPa)	0.2
Módulo de elasticidad al 50% de deformación (MPa)	0.3
Elongación a ruptura (%)	218
Dureza (Shore A)	27

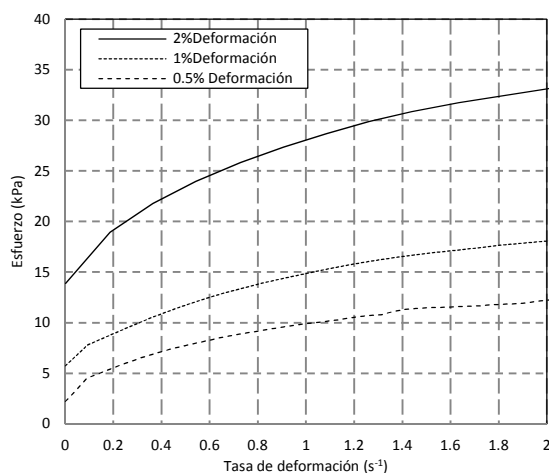


Figura 1. Caracterización dinámica de un elastómero a partir de DMA (Ramírez y Muñoz [5]).

4. COMPARACIÓN ANALÍTICA DE LOS MODELOS UTILIZADOS

El primer modelo es el modelo visco-elástico generalizado de *Maxwell* o modelo de *Wiechert*, el

cual combina paralelamente un grupo de resortes y amortiguadores en serie, que a su vez están en paralelo a un resorte, descrito por la Ecuación 3. Dicho modelo es un modelo semi-físico utilizado para caracterizar materiales visco-elásticos [9].

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = E_o \varepsilon + \sum_{i=1}^n \mu_i \dot{\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon E_i}{\mu_i \dot{\varepsilon}}} \right) \quad (3)$$

Donde E_o es el módulo de elasticidad del material elástico, E_i es el módulo de elasticidad del i -ésimo componente viscoelástico, μ_i es la viscosidad del i -ésimo componente viscoelástico, ε es la deformación, $\dot{\varepsilon}$ es la tasa de deformación y σ es el esfuerzo.

El segundo modelo utilizado es el modelo matemático empírico de *Cowper & Symonds*, representado en la Ecuación 4. Este modelo fue originalmente previsto como una ley de *Creep* para describir la respuesta visco-elástica de un material [7], pero después se ha observado que se puede utilizar para analizar fenómenos que ocurren a mayores tasas de deformación.

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = \sigma_o \left[1 + \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_o} \right)^{1/p} \right] \quad (4)$$

Donde σ_o es el esfuerzo inicial, $\dot{\varepsilon}_o$ es la tasa de deformación de referencia, y p el coeficiente de deformación del material. Debido a que las deformaciones estudiadas son de 0.5%, 1% y 2%, se puede tomar $\sigma_o = E_o \cdot \varepsilon$, donde E_o es el módulo de elasticidad. De esta forma se obtiene la expresión mostrada en la Ecuación 5.

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = E_o \varepsilon + E_o \varepsilon \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_o} \right)^{1/p} \quad (5)$$

Comparando la Ecuación 3 con la Ecuación 5 se puede ver cómo los dos modelos presentan una componente netamente elástica del esfuerzo ($E\varepsilon = \sigma_e$). Al reemplazar dicha componente en la Ecuación 3 y en la Ecuación 5, se obtienen las Ecuaciones 6 y 7 respectivamente.

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = \sigma_e + \sum_{i=1}^n \mu_i \dot{\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon E_i}{\mu_i \dot{\varepsilon}}} \right) \quad (6)$$

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}) = \sigma_e + \sigma_e \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_o} \right)^{1/p} \quad (7)$$

Donde σ_e es el esfuerzo netamente elástico descrito por $E\varepsilon$.

σ_e no depende de la tasa de deformación, por lo que es un esfuerzo puramente estático.

En el modelo generalizado de *Maxwell*, la componente dinámica del esfuerzo está descrita por la respuesta de los resortes y los amortiguadores en serie, dicho esfuerzo es independiente al esfuerzo estático, como se puede observar en la Ecuación 6. En cambio, para el modelo de *Cowper & Symonds*, el esfuerzo dinámico está dado por una corrección dinámica del esfuerzo estático, como se puede observar en la Ecuación 7.

5. IDENTIFICACIÓN MULTIVARIABLE

Para cada modelo se realizó una identificación multi-variable de los parámetros involucrados. La metodología utilizada tiene como finalidad minimizar el error absoluto de la función g_2 frente a los datos experimentales, y de esta forma encontrar los parámetros de cada modelo. La función de error planteada está descrita en la Ecuación 8.

$$E(p) = \sum_{i=1}^N (y_i - f(p, x_i))^2 \quad (8)$$

Donde y_i es el valor i -ésimo del esfuerzo experimental, x_i es el valor i -ésimo de la tasa de deformación experimental, f es una función constitutiva descrita por los parámetros tentativos p .

Se tomaron como referencia para la identificación multi-variable los valores obtenidos para 0.5% y 2% de deformación, y se tomaron los valores obtenidos para 1% de deformación como referencia para la medición del error.

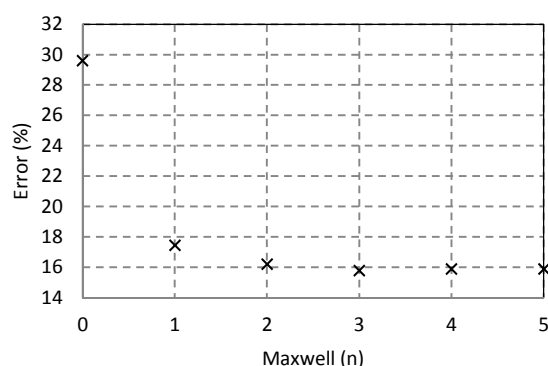


Figura 2. Error promedio del modelo generalizado de *Maxwell* para diferentes combinaciones de resortes y amortiguadores.

Tomando el modelo generalizado de *Maxwell*, se realizaron las identificaciones de los parámetros para diferentes números de combinaciones de

resortes y amortiguadores, desde $N=0$ hasta $N=5$. La Figura 2 presenta los resultados del error promedio calculado del modelo, donde se puede ver cómo el error promedio del modelo converge rápidamente al valor de 16%.

La Figura 3 presenta los resultados obtenidos tras la identificación de parámetros basada en los datos experimentales. Se muestran los resultados tanto para el modelo generalizado de *Maxwell* con $N=5$, como para el modelo de *Cowper & Symonds*.

El error presentado al usar el modelo generalizado de *Maxwell* es considerablemente alto debido a que el modelo no se ajusta bien a los datos experimentales de 1% de deformación. Por el contrario, la Figura 3b muestra cómo el modelo de *Cowper & Symonds* presenta un mejor ajuste a los datos de 1% de deformación, por lo cual el error promedio de dicho modelo es de 5.61%.

Este resultado no indica que el modelo de *Cowper & Symonds* es más preciso que el modelo generalizado de *Maxwell*, ya que al comparar los resultados obtenidos en la Figura 3, se puede observar cómo el modelo generalizado de *Maxwell* se ajusta mejor a los datos de 0.5% deformación y de 2% de deformación que el modelo de *Cowper & Symonds*; es decir que el modelo de *Cowper & Symonds* se ajusta mejor únicamente a los datos experimentales de 1% de deformación con respecto del modelo generalizado de *Maxwell*.

Las Tablas 3 y 4 presentan los parámetros obtenidos mediante la identificación multi-variable para el modelo generalizado de *Maxwell* y el modelo de *Cowper & Symonds* respectivamente.

El valor del módulo de elasticidad estático encontrado para el modelo generalizado de *Maxwell* es de 684.5 kPa, y para el modelo de *Cowper & Symonds* es de 659.8kPa. La diferencia entre los dos valores es de 24.7kPa. Este resultado coincide con lo visto en la comparación analítica de los dos modelos, debido a que los dos modelos presentan una componente estática similar. Este valor de módulo de elasticidad no es exactamente el mismo debido a que el la componente dinámica del modelo de *Cowper & Symonds* es dependiente de la componente estática, en cambio la componente dinámica del modelo generalizado de *Maxwell* es independiente de la componente estática.

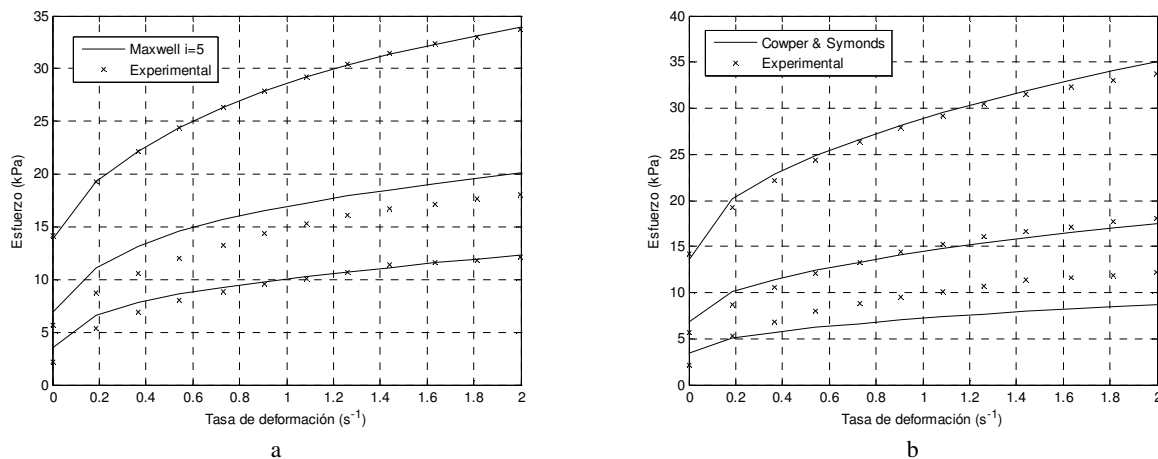


Figura 3. Comparación de los modelos frente a los datos experimentales: a) Modelo generalizado de *Maxwell*, b) modelo de *Cowper & Symonds*

Tabla 3. Parámetros encontrados para el modelo generalizado de *Maxwell* con $i=5$.

E_0 (kPa)	E_1 (kPa)	μ_1 (kPa.s)	E_2 (kPa)	μ_2 (kPa.s)	E_3 (kPa)	μ_3 (kPa.s)	E_4 (kPa)	μ_4 (kPa.s)	E_5 (kPa)	μ_5 (kPa.s)
684.5	0.9	1158.9	8.9	697.4	184.2	32.7	851.9	12.1	2738.8	2.1

Tabla 4. Parámetros encontrados para el modelo de *Cowper & Symonds*.

E_0 (kPa)	p	$\dot{\epsilon}_0$ (s ⁻¹)
659.8	2.087	0.698

6. ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD

Por último, se realizó un análisis de sensibilidad con el fin de analizar cómo los parámetros identificados para cada modelo alteran la precisión de cada modelo frente a los datos experimentales.

Para la familia de modelos generalizados de *Maxwell* se tomó el modelo más sencillo que involucra un único término dinámico (un resorte en paralelo con un resorte y un amortiguador en serie, $i=1$), con el fin de simplificar el análisis. Se tomaron los tres parámetros involucrados (E_0, E_1, μ_1) variando cada uno dentro del intervalo comprendido entre $\pm 10\%$ respecto a su valor nominal, y se observó la variación del error absoluto del modelo frente al cambio de dichos parámetros, como se muestra en la Figura 5a. Los valores nominales de los parámetros encontrados mediante la identificación multi-variable fueron: $E_0 = 745.6$ kPa, $E_1 = 1409.7$ kPa, $\mu_1 = 15.7$ kPa.s.

Para el modelo de *Cowper & Symonds* se tomaron

los valores nominales encontrados mediante la identificación multi-variable de los tres parámetros involucrados ($E_0, p, \dot{\epsilon}_0$), variando cada uno dentro del intervalo comprendido entre $\pm 10\%$ respecto a su valor nominal. Los valores nominales encontrados mediante la identificación multi-variable se muestran en la Tabla 4.

La Figura 5a muestra cómo la variación del módulo elástico estático es la variación que afecta en mayor medida la precisión del modelo de *Maxwell*. La respuesta del modelo es menos sensible a la variación de sus parámetros dinámicos. La Figura 5b muestra cómo al igual que en el modelo generalizado de *Maxwell*, la respuesta del modelo de *Cowper & Symonds* es más sensible a la variación del valor del módulo de elasticidad estático. Cuantitativamente, al comparar las Figuras 5a y 5b, se puede ver cómo el modelo generalizado de *Maxwell* presenta una menor sensibilidad a la variación del módulo elástico que la presentada en el modelo de *Cowper & Symonds*.

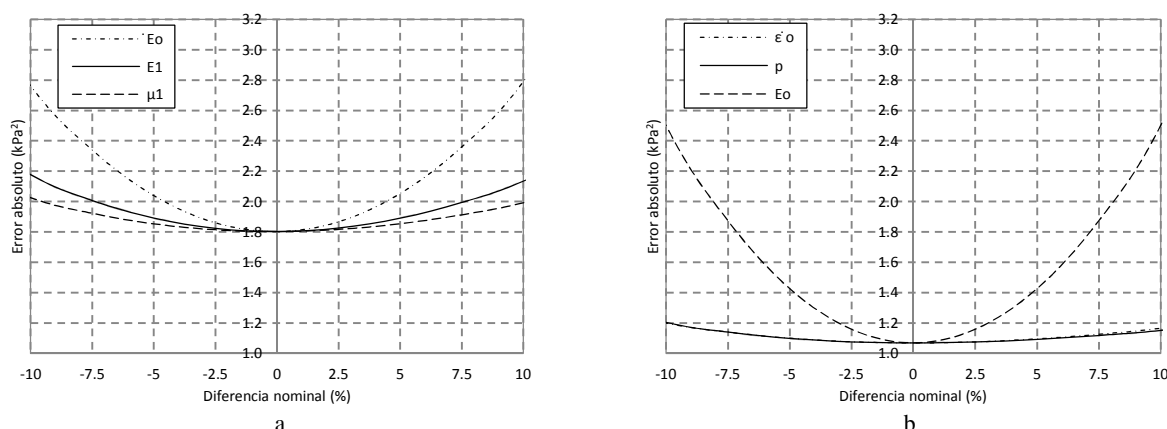


Figura 5. Comportamiento de la precisión del modelo frente a la variación de sus parámetros, a) Modelo generalizado de Maxwell, b) Modelo de Cowper & Symonds.

7. CONCLUSIONES

Se comparó la respuesta obtenida a partir del uso del modelo generalizado de Maxwell con la respuesta obtenida a partir del uso del Cowper & Symonds, cuyos parámetros se identificaron a partir de resultados experimentales. Se analizó la estructura de cada modelo, aislando la componente del esfuerzo estático de la parte dinámica. Al realizar la identificación multi-variable de cada uno se observaron las diferentes características de cada modelo frente a los resultados experimentales. El criterio de comparación de los modelos estudiados fue la confrontación de su respuesta frente a los datos experimentales a 1% de deformación de la caracterización dinámica, para dichos valores el modelo de Cowper & Symonds presentó un error promedio menor (5.6%) que el modelo generalizado de Maxwell (15.8%).

Los resultados del análisis de sensibilidad muestran que el modelo más sensible es el de Cowper & Symonds. Este modelo presentó una mayor sensibilidad a la variación de las propiedades estáticas (E_0) que a la de las dinámicas, donde al variar un 10% el módulo de elasticidad, el error absoluto aumenta alrededor de 1.3 kPa^2 frente al valor nominal, mientras que al variar los parámetros dinámicos un 10%, el error absoluto aumenta menos de 0.1 kPa^2 . Por otro lado el modelo generalizado de Maxwell, al igual que el modelo de Cowper & Symonds, es más sensible a la variación de las propiedades estáticas (E_0) que a la de las dinámicas, donde al variar 10% el módulo de elasticidad estático, el error absoluto aumenta casi 1 kPa^2 frente al valor nominal, mientras que al variar los

parámetros dinámicos 10%, el error absoluto aumenta alrededor de 0.8 kPa^2 frente al valor nominal.

8. REFERENCIAS

- [1]. Wineman, A et Al. A nonlinear viscoelastic model for one dimensional response of elastomeric bushings. International Journal of Mechanical Sciences, 40(12). 1998.
- [2]. Lee, S. B. & Wineman, A. A model for non-linear viscoelastic coupled mode response of an elastomeric bushing. International Journal of NonLinear Mechanics, 35, 2000.
- [3]. Bruni, S. & Collina, A. A. Modelling the viscoelastic behaviour of elastomeric components: an application to the simulation of train-track interaction. Vehicle System Dynamics, 34, 283-301, 2000.
- [4]. Ledesma, R et Al. A nonlinear viscoelastic bushing element in multibody dynamics. Computational Mechanics, 17, 287-296, 1996.
- [5]. Ramírez, A, Muñoz, L. Dynamic Characterization of an Elastomeric Component under Intermediate Strain Rates. SAE Technical Paper, 2012-01-0518, 2012, doi:10.4271/2012-01-0518.
- [6]. Meyers, M. Dynamic behavior of materials, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [7]. Gobbi, M, Matinu, G, Muñoz, L, Pandolfi, A. Numerical-experimental analysis of metal bars undergoing intermediate strain rate impacts, Comput Mech, 2008.
- [8]. Objet. Materials Data Sheets Tangoplus-FullCure®930, 2009.
- [9]. Brinson, H. Polymer engineering science and viscoelasticity: an introduction, Springer, New York, 2008.

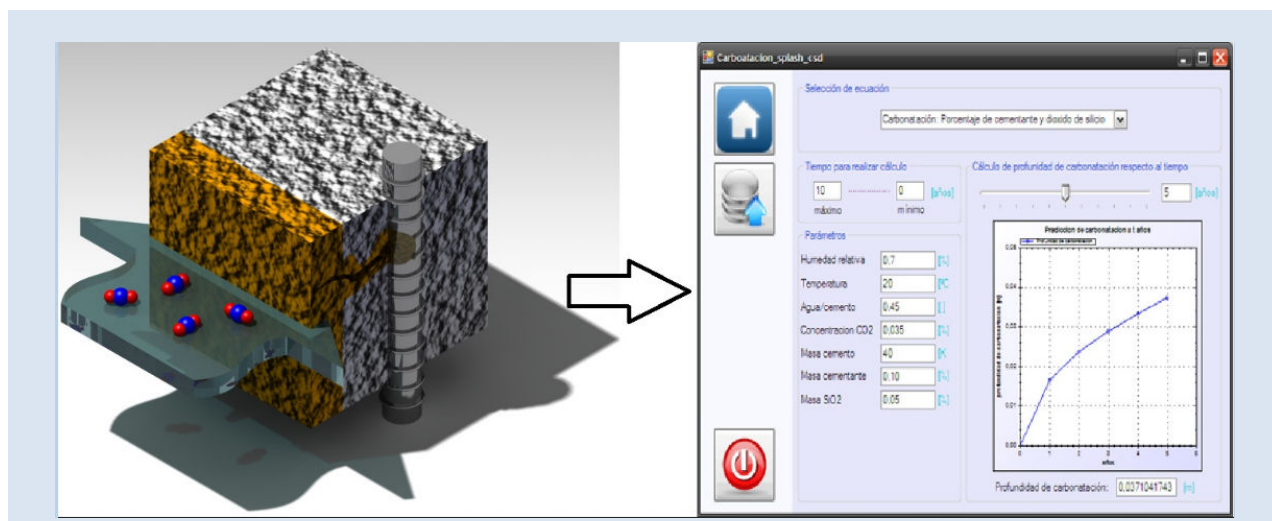
SOFTWARE PARA EL CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE DETERIORO DE LOS HORMIGONES SOMETIDOS A CARBONATACIÓN

G. Roa-Rodriguez^{1*}, W. Aperador^{1**}, Rosa Vera^{2***}

1: Facultad de Ingeniería. Universidad Militar Nueva Granada, Carrera 11 No. 101-80, Fax: +57(1) 6343200, Bogotá, Colombia.

2: Laboratorio de Corrosión, Instituto de Química. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.

e-mail: *g.ing.materiales@gmail.com, **guillermoroa.rrg@gmail.com, ***rvera@ucv.cl



RESUMEN

El objetivo de este trabajo es presentar el desarrollo del software que permite el cálculo de la profundidad de carbonatación de los hormigones obtenidos mediante cementantes tales como Portland, escorias activadas alcalinamente (100%), y las mezclas obtenidas a partir de la adición de materiales puzolánicos como el humo de sílice, el metacaolín, cenizas volantes, entre otros. El software hace el cálculo de la profundidad de carbonatación por medio de dos ecuaciones. La primera ecuación utiliza el modelo matemático general de todos los procesos físico-químicos que intervienen en la carbonatación del hormigón y la segunda ecuación utiliza la cantidad de cementante y la reacción puzolánica de los materiales cementicios.

Palabras Claves: Profundidad de carbonatación, cementantes, reacción puzolánica, ecuación de Papadakis, concreto portland, concentración de dióxido de carbono.

SOFTWARE TO CALCULATE THE RATE OF DETERIORATION OF CONCRETE EXPOSED TO CARBONATION

ABSTRACT

The aim of this paper is to bring forward a software development which allows the calculation of the carbonation depth of concrete obtained by cementing such as Portland, alkali activated slag (100%) and the mixtures obtained from the addition of pozzolanic materials such as silica fume, metakaolin, fly ash, etc. The calculation of the carbonation depth of concrete is made by the software using two different equations. The first equation uses general mathematical model of all physical and chemical processes that involved in concrete carbonation and the second equation uses the amount of cementitious and pozzolanic reaction of cementitious materials.

Keywords: Carbonation depth, cementitious materials, pozzolanic reaction, Papadakis equation, Portland concrete, carbon dioxide concentration.

1. INTRODUCCIÓN

Las barras de acero al interior de las estructuras de hormigón están protegidas de la corrosión gracias a una delgada capa de óxido que se forma en la superficie debido al alto nivel de alcalinidad, con valores de pH por encima de 12.5. El nivel de alcalinidad es proporcionado por el hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$) que se produce durante la reacción entre el agua y los constituyentes del cemento. El dióxido de carbono (CO_2) en el ambiente penetra el hormigón reduciendo el pH a valores menores a 11, constituyendo una de las causas de corrosión de los refuerzos alojados en su interior, la cual con el tiempo puede llegar a generar fracturas en la estructura. Este proceso se denomina carbonatación, principalmente un fenómeno de difusión [1].

La carbonatación se puede producir de forma espontánea, por acción del dióxido de carbono atmosférico, o artificialmente bajo los efectos del dióxido de carbono a presión. La carbonatación del hormigón no está siempre ligada al tipo de cemento. La penetración de la carbonatación en los cementos con escorias, e incluso en los cementos Portland, es función de la permeabilidad del hormigón. La carbonatación del hormigón depende de una serie de factores, internos y externos, entre los que pueden destacarse la humedad relativa, la temperatura y presión atmosférica, la permeabilidad y porosidad del hormigón, las condiciones de hidratación, la edad, el contenido de agua del hormigón e incluso de su resistencia mecánica [2].

La carbonatación es una de las causas más importantes del deterioro de estructuras de hormigón reforzado en lugares con altos niveles de CO_2 como centros urbanos y parqueaderos de edificios. Dado el grado de contaminación del aire en ciudades capitales y sus altos contenidos de CO_2 cabe esperar que muchas estructuras de hormigón presenten grados avanzados de carbonatación. En estudios de patología de edificios y puentes en ciudades capitales se ha encontrado que algunos elementos presentan deterioro por corrosión del acero de refuerzo atribuible a carbonatación y que esta ha avanzado en algunos elementos más de lo esperado [3,4].

Debido a la mayor porosidad de pastas de cemento con alta relación agua-cemento, la carbonatación crece al aumentar la relación agua-cemento.

También, se ha encontrado que la carbonatación se amplifica al disminuir la cantidad de cemento [5,6], por la consecuente disminución de la reserva alcalina. Igualmente se ha encontrado que la tasa de carbonatación depende del tipo de cemento. Los cementos adicionados con materiales puzolánicos, como son la mayoría de los cementos en el mundo, producen pastas con menor cantidad de hidróxido de calcio y por lo tanto con menor reserva alcalina.

Los materiales puzolánicos como la ceniza volante, el humo de sílice, el metacaolín y la escoria, reaccionan con el hidróxido de calcio, CH, produciendo silicato de calcio hidratado, (S-C-H). El S-C-H tiene mayor resistencia mecánica y química que el CH y es menos poroso. Como resultado de la reacción puzolánica el hormigón tiene mayor resistencia mecánica y menor permeabilidad, pero menor cantidad de hidróxido de calcio. Aunque la cantidad remanente de hidróxido de calcio es suficiente para mantener las condiciones de alta alcalinidad dentro del hormigón y el pH se mantiene prácticamente igual, se reduce la reserva de alcalinidad.

Dada la importancia que han adquirido los efectos de la carbonatación, el presente artículo expone en términos generales, el desarrollo del software de cálculo de profundidad de carbonatación en diferentes mezclas de hormigón, el cual mediante el ingreso de parámetros característicos de la composición del hormigón (composición en porcentaje de hidróxido de calcio, concentración de silicato dicálcico y silicato tricálcico, concentración de gel de silicato de calcio, concentración de cementantes, temperatura ambiente, relaciones agua cemento, concentración de CO_2 en el ambiente) permite estimar el grado de deterioro.

2. MODELAMIENTO MATEMÁTICO DE LA PROFUNDIDAD DE CARBONATACIÓN EN CONCRETO

Tutti [7], desarrolló un modelo de corrosión para predecir la vida de servicio de los refuerzos de acero. En su modelo, Tutti considera el efecto combinado de la carbonatación y de los iones de cloruro; el esquema propuesto divide el modelo en dos periodos: un periodo de iniciación que finaliza con el inicio de la corrosión, seguido por un periodo de propagación de corrosión activa (figura 1) [8].

La difusión del dióxido de carbono en el concreto es

un proceso en estado estable, en donde la profundidad de carbonatación x puede ser descrita mediante la ecuación 1 [1].

$$x = A\sqrt{t} \quad (1)$$

Donde t representa el tiempo medido en años, y A , el coeficiente de carbonatación.

Para el desarrollo del software de carbonatación se tomaron dos modelos matemáticos para la estimación del coeficiente de carbonatación y con este poder estimar la profundidad de carbonatación en un tiempo dado.

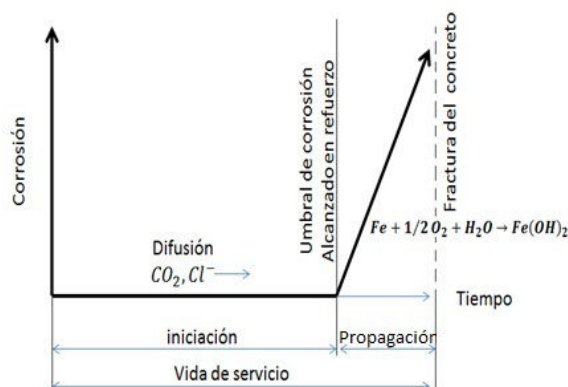


Figura 1. Esquema del modelo conceptual de corrosión del refuerzo de acero en concreto

2.1 Modelo matemático según concentraciones de cementantes (puzolanas) y condiciones ambientales

La tasa de carbonatación depende en forma importante de la humedad relativa del concreto, siendo máxima para humedades relativas entre 50% y 75%. Para humedades relativas muy bajas, no hay agua suficiente en los poros para que se disuelvan cantidades significativas de CO_2 [9]. Para humedades relativas muy altas disminuye la velocidad de difusión del CO_2 . La velocidad de carbonatación depende también de la concentración de CO_2 , esta puede variar entre 0.03% en zonas rurales y 0.3% en zonas urbanas, aunque pueden haber concentraciones mayores en algunos sitios como parqueaderos mal ventilados y túneles. En ensayos acelerados se ha encontrado que concentraciones de CO_2 de 4% producen en una semana la misma cantidad de carbonatación que concentraciones normales (0.03%) en un año [10].

Debido a la mayor porosidad de pastas de cemento con alta la relación agua-cemento, la carbonatación crece al aumentar la relación agua-cemento.

También, se ha encontrado que la carbonatación se amplifica al disminuir la cantidad de cemento [5, 11], por la consecuente disminución de la reserva alcalina. Igualmente se ha encontrado que la tasa de carbonatación depende del tipo de cemento. Los cementos adicionados con materiales puzolánicos, como son la mayoría de los cementos colombianos, producen pastas con menor cantidad de hidróxido de calcio y por lo tanto con menor reserva alcalina.

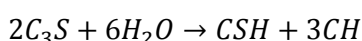
Los materiales puzolánicos (tabla 1) son materiales síliceos o síliceos-aluminosos, los cuales pueden o no tener propiedades cementantes por sí mismos, los que finalmente molidos y en presencia de humedad, reaccionan químicamente con los hidróxidos de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos que poseen propiedades cementantes [12]. Entre las propiedades que se le pueden atribuir a los cementos con adiciones, se encuentra la referente a su carácter puzolánico, que consiste en una serie de reacciones ocurridas durante la etapa de fraguado y endurecimiento [13]. Como resultado de la reacción puzolánica el concreto tiene mayor resistencia mecánica y menor permeabilidad, pero menor cantidad de hidróxido de calcio. Aunque la cantidad remanente de hidróxido de calcio es suficiente para mantener las condiciones de alta alcalinidad dentro del concreto y el pH se mantiene prácticamente igual, se reduce la reserva de alcalinidad.

La disminución de permeabilidad podría dificultar el ingreso de CO_2 al interior del concreto, la disminución de la cantidad de CH disponible para reaccionar con el CO_2 podría contrarrestar el efecto anterior resultando finalmente en aumentos de la tasa de carbonatación. Investigaciones muestran que efectivamente para altos contenidos de ceniza volante hay aumentos significativos de la profundidad de carbonatación y también muestran que esta depende del tipo de ceniza volante (mayor para ceniza volante con bajo contenido de calcio) [14].

Durante la fabricación del concreto, se debe hidratar silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, abreviado como C_3S) y silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, abreviado como C_2S) con el fin de producir gel de silicato de calcio ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, abreviado como CSH), producto que proporciona las características cohesivas a la pasta de cemento (ecuación 2). La reacción también produce hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), abreviado como CH).

Tabla 1. Materiales puzolánicos más usados y su composición química (porcentaje masa en masa) (Restrepo, 2006)

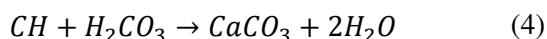
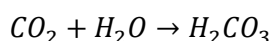
MATERIAL	INTERVALO $SiO_2\%$	INTERVALO $Al_2O_3\%$	INTERVALO $Fe_2O_3\%$	INTERVALO $CaO\%$
Metakaolín	49,55 – 73,53	23,11 – 45,29	0,57 – 4,32	0,00 – 2,71
Humo de Sílice	96,00	0,30	0,20	0,03
Polvo de perlita	76,89	10,51	2,48	0,12
Escorias de alto horno	32,71	15,75	1,38	42,11
Cenizas volantes	49,80 – 53,36	26,40 – 26,99	4,94 – 9,30	0,00 – 1,40
Cemento blanco	15,60 – 22,9	4,14 – 4,89	0,21 – 0,29	67,40 – 74,10
Cemento Gris	19,50 - 28	1,52 – 9,47	1,75 – 4,11	51,20 – 65,6



Al adicionar material puzolánico a la mezcla, el dióxido de sílice del material reacciona con el hidróxido de calcio produciendo nuevos geles CSH (ecuación 3).



Aparte de producir más geles de CSH, la adición de materiales puzolánicos, como se citó previamente, reduce la alcalinidad del concreto. Luego el CO_2 reacciona con el agua del concreto produciendo ácido carbónico (H_2CO_3), el cual luego reacciona con el CH presente generando carbonato cálcico ($CaCO_3$), ocasionando de esta manera el efecto de carbonatación (ecuación 4).



A partir de las anteriores reacciones y de los compuestos que intervienen en el proceso de fabricación del concreto, mencionados anteriormente, Ruixia y Huijian [15] propusieron una aproximación para el cálculo del coeficiente de carbonatación A , de acuerdo a la concentración de ceniza volante como material puzolánico (ecuación 5).

$$A = \sqrt{\frac{81.78 \cdot RH^{-0.386} \cdot T^{0.435} \cdot \left(\frac{w}{b} - 0.309\right) \cdot V_{CO_2}}{0.31 \cdot W_{Ce} \cdot (1 - 4.48 \cdot FA_{\%} \cdot SiO_{2\%})}} \quad (5)$$

Donde RH es la humedad relativa, T es la temperatura ambiente, $\frac{w}{b}$ es la relación cemento-agregado, V_{CO_2} es la concentración de CO_2 , W_{Ce} es

la masa de cemento por unidad de volumen de concreto, $FA_{\%}$ es la concentración de ceniza volante (material puzolánico), y $SiO_{2\%}$ es el porcentaje de dióxido de sílice. El compuesto reactivo de la mayoría de los materiales puzolánicos es el dióxido de sílice, así que para el presente estudio se tomó el factor $FA_{\%}$ como la concentración de material puzolánico en la mezcla. Así mismo, el factor $\frac{w}{b}$ se consideró como la relación agua-agregado.

2.2 Modelo matemático según los procesos físico-químicos en la carbonatación del concreto

Papadakis *et al* [16] matemáticamente presentó y modeló los procesos en la carbonatación del concreto. Estos procesos incluyen la difusión de CO_2 en su fase gaseosa en los poros del concreto. El modelo matemático lleva a un complejo sistema no lineal de ecuaciones diferenciales en espacio y tiempo, y debe ser resuelto numéricamente para las concentraciones desconocidas de los materiales involucrados. Para el rango usual de parámetros, ciertas simplificaciones y asunciones son hechas, las cuales permiten obtener la estimación de la profundidad de carbonatación. La evolución de la ubicación del frente de carbonatación a un tiempo dado se da por una simple expresión analítica en términos de la difusión efectiva del CO_2 en el concreto carbonatado y de la concentración molar total de carbonato de calcio en la forma de materiales carbonatables [16].

El estudio muestra concordancia en la dependencia de la profundidad de carbonatación con el tiempo, con la relación agua-cemento, con la concentración atmosférica de CO_2 , temperatura ambiente, y humedad relativa [1].

Este modelo matemático estima el coeficiente de carbonatación A , según la ecuación 6.

$$A = \sqrt{\frac{2 \cdot D_{e,CO_2}^c [CO_2]^0}{[Ca(OH)_2]^0 + 3 \cdot [CSH]^0 + 3 \cdot [C_3S]^0 + 2 \cdot [C_2S]^0}} \quad (6)$$

Donde $2 \cdot D_{e,CO_2}^c [CO_2]^0$ hace referencia a la constante de difusividad efectiva de CO_2 , $[CO_2]^0$ representa la concentración de CO_2 en la superficie $x = 0$, $[Ca(OH)_2]^0$, $[CSH]^0$, $[C_3S]^0$ y $[C_2S]^0$ representan la concentración de hidróxidos de calcio, geles de silicato de calcio, trisilicatos de calcio y disilicatos de calcio respectivamente [1].

3. RESULTADOS

Con los modelos matemáticos para la estimación del coeficiente de carbonatación, descritos en los apartes anteriores, se realizó la programación de la ecuación 1, con el fin de estimar la profundidad del frente de carbonatación en una estructura de concreto.

El software fue programado bajo la plataforma de desarrollo libre Sharp Develop, el cual es un entorno de desarrollo integrado libre de C#. Usa el complemento libre para generación de gráficas ZedGraph.dll en 2D.

El aplicativo cuenta con 3 pantallas:

- Pantalla de carga de programa (ver figura 2).
- Pantalla de inicio (ver figura 3).
- Pantalla de desarrollo (ver figura 4).

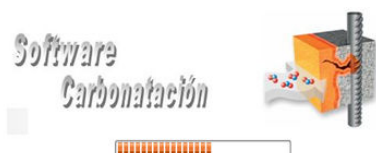


Figura 2. Pantalla de presentación



Figura 3. Pantalla de inicio

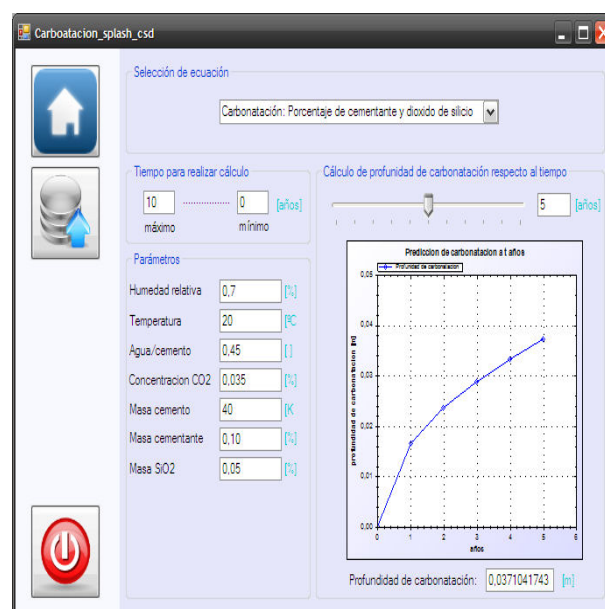


Figura 4. Pantalla de desarrollo

Dentro de la pantalla de desarrollo se aloja el aplicativo, esta pantalla está compuesta por 4 zonas (ver figura 5):

1. **Zona de selección de ecuación:** El usuario selecciona de un menú desplegable la ecuación con la cual realizar el cálculo de profundidad de carbonatación (cálculo de coeficiente de carbonatación basado en el modelo planteado por Papadakis [16],

- cálculo coeficiente de carbonatación según concentración de cementantes).
2. **Zona de cálculo y graficación:** En esta zona se encuentra el trackbar de tiempo, que al moverse arroja el resultado del cálculo de profundidad de carbonatación y gráfica su tendencia.
3. **Zona de parámetros:** En esta zona el usuario ingresa los parámetros que requiere cada ecuación con los cuales realizar el cálculo.
4. **Zona de configuración:** Configuración del tiempo máximo y mínimo de cálculo.

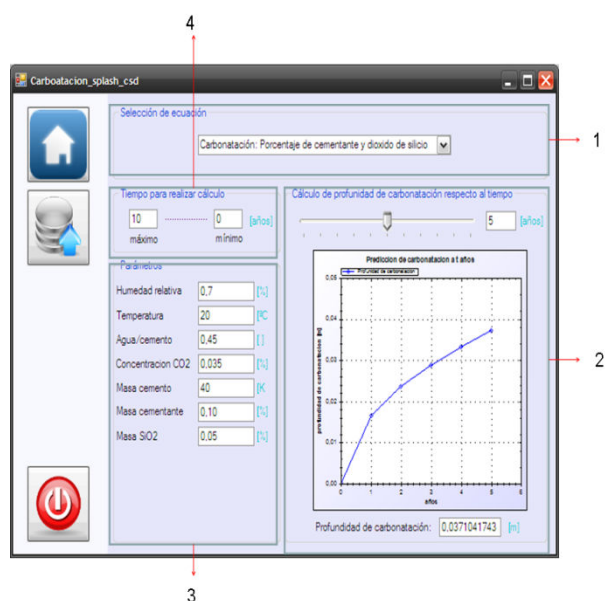


Figura 5. Zonas de la pantalla de desarrollo

El software de carbonatación requiere que el usuario seleccione la ecuación con la cual realizar el cálculo, luego debe configurar el tiempo máximo para realizar el cálculo, como siguiente paso ingresar los parámetros requeridos por cada ecuación y por

ultimo realizar el cálculo (figura 6).

3.1 Ambiente Controlado de CO₂ (cámara climática de CO₂). Contraste con predicciones hechas mediante el software.

Se fabricaron y se sometieron especímenes cilíndricos de concreto Portland 100%, concretos Portland adicionados con el 10% y 20% de ceniza volante (ver tabla 2), los cuales fueron expuestos bajo un ambiente con una alta concentración de CO₂ en el interior de la cámara climática (4%), humedad relativa del 65% y una temperatura de 25 °C, en donde el ingreso por difusión del CO₂ se llevó a cabo en las caras expuestas al gas. Este proceso ocurrió a través de los poros.

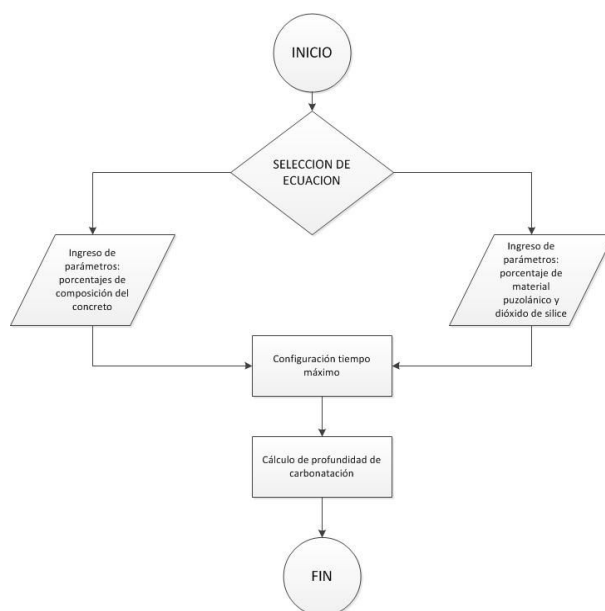


Figura 6. Diagrama de flujo de programación

Tabla 2. Características físicas y químicas de los concretos con adiciones puzolánicas usados en los ensayos

Mezcla % de ceniza Volante (CV)	Cemento y adición (kg/m ³)	Relación agua- cemento (A/C)	Composición química % (SiO ₂)	Temperatura (°C)	Humedad relativa %
10%CV	C: 312,6 CV: 34,7	0,5	56,86	20	65
20%CV	C: 277,9 CV: 69,5	0,5	56,86	20	65

Para la determinación de la profundidad de carbonatación de los concretos Portland adicionados con el 10% y 20% de ceniza volante, se cortaron en seco y se rociaron con una solución alcohólica de fenolftaleína al 1% en la superficie cortada. Cuando las muestras presentan una elevada alcalinidad se observa una coloración purpura y en condiciones de baja alcalinidad la muestra no presenta coloración al ser expuesta al revelador (en rango de pH entre 8.2 y 10 se da cambio de coloración). El valor de carbonatación (X_c) que se reporta corresponde al promedio de 20 mediciones de la región incolora rociada con fenolftaleína, de las dos caras del concreto. Estas mediciones fueron realizadas inmediatamente después de rociar las muestras con el indicador. La figura 7, ilustra el comportamiento que presentaron los materiales frente al ensayo acelerado, donde la disminución del pH por efecto del ingreso del CO_2 fue mayor para los concretos adicionados con ceniza volante.

Se realizó el contraste de las mediciones realizadas con la información arrojada por el software; para los concretos adicionados con 10% y 20% (% de masa en masa) de ceniza volante, se usó la opción de la

ecuación de la concentración de cementantes (ver tablas 3 y 4).

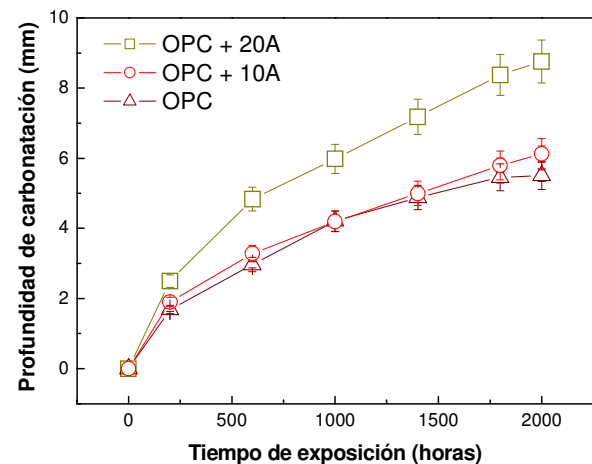


Figura 7. Profundidad de carbonatación en núcleos de prueba

Tabla 3. Contraste de mediciones cemento Portland (20%CV)

PORTLAND 20%CV			
Tiempo exposición [horas]	Profundidad de carbonatación [mm] (Software)	Profundidad de carbonatación [mm] (Experimental)	Error (%)
0	0	0	0
200	2,381084533	2,5	4,994172418
400	3,36736204	3,7818	12,30749635
600	4,124159389	4,83207	17,16496731
800	4,762169067	5,5	15,49358964
1000	5,324266877	5,98119	12,33828315
1200	5,832442141	6,55574	12,40128649
1400	6,299757526	7,17972	13,96819592
1600	6,73472408	7,85004	16,56067727
1800	7,1432536	8,37518	16,36100
2000	7,529650427	8,75821	16,31629

Tabla 4. Contraste de mediciones cemento Portland (10%CV)

PORTLAND 10%CV			
Tiempo exposición [horas]	Profundidad de carbonatación [mm] (Software)	Profundidad de carbonatación [mm] (Experimental)	Error (%)
0	0	0	0
200	1,821391	1,902	4,425683447
400	2,575836713	2,643	2,607435733
600	3,154742804	3,284	4,097234041
800	3,642783214	3,719	2,092267955
1000	4,072755447	4,195	3,001519598
1200	4,461480059	4,689	5,099651637
1400	4,818949232	4,999	3,736307625
1600	5,151673426	5,378	4,393263218
1800	5,464174821	5,795	6,054439867
2000	5,759745989	6,128	6,393580745

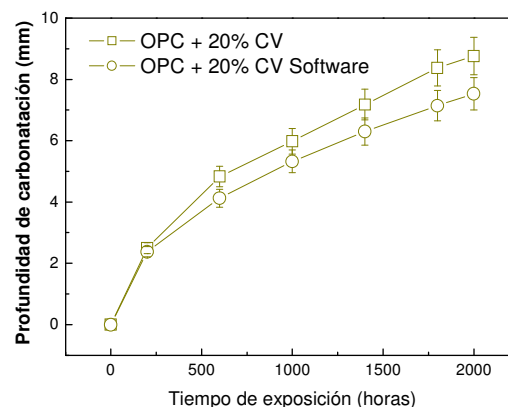
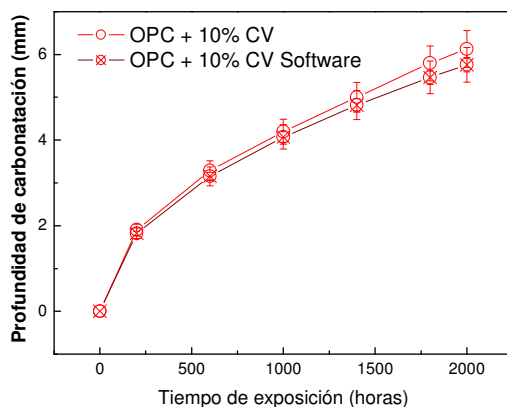


Figura 8. Profundidad de carbonatación estimada por software y profundidad obtenida mediante medidas experimentales para Portland CV10% (Izquierda) y Portland CV20% (Derecha).

Tabla 5. Características cemento Portland (100%)

Mezcla	C3S (%)	C2S (%)	CH (%)	CSH (%)	Coficiente diffusion (m ² /s)
Portland 100%	50	25	10	15	0,4

Dentro de las medidas se evidencia un error máximo del 16,56% para el concreto portland con adición del 20% de ceniza volante y del 6,39% para el concreto portland con 10% de ceniza volante, el cual es aceptable para el reducido número de muestras

tomadas (20 muestras) y por los notorios picos altos y bajos sobre las medidas experimentales (figura 8). Se realizó también la comparación de las mediciones realizadas con la información arrojada por el software (figura 9); para el concreto 100%

Portland se usó la opción de la ecuación de Papadakis [16], en donde se ingresaron los porcentajes de silicatos que contenía el núcleo de prueba. Las características del concreto se encuentran en la tabla 5.

Al realizar la comparación de las medidas experimentales con las medidas estimadas mediante el software, se obtuvo un error máximo del 9%, este valor se debe al reducido número de muestras experimentales (tabla 6).

Tabla 6. Contraste de mediciones cemento Portland (100%)

Portland 100%			
Tiempo de exposición [horas]	Profundidad de carbonatación [mm] (Software)	Profundidad de carbonatación [mm] (Experimental)	Error (%)
0	0	0	2,415584945
200	1,72671015	1,685	0,031405932
400	2,441936913	2,44117	0,817511088
600	2,990749711	2,9663	5,304876996
800	3,453420301	3,63662	9,068505135
1000	3,861041274	4,21118	2,924919679
1200	4,229558802	4,35327	6,852316521
1400	4,568445644	4,88149	8,742981271
1600	4,883873826	5,31087	5,326498073
1800	5,180130451	5,45605	0,770155142
2000	5,460336934	5,50239	2,415584945

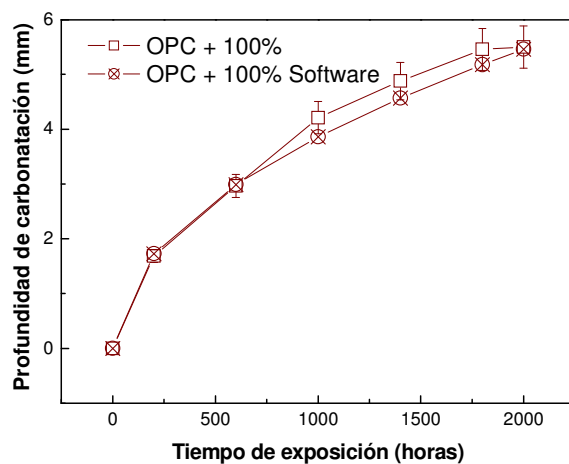


Figura 9. Profundidad de carbonatación estimada por software y profundidad obtenida mediante medidas experimentales. Portland 100%

Tomando en cuenta todas las comparaciones, estas muestran que efectivamente el ingreso de CO_2 es más alto para los concretos que fueron adicionados con 10% y 20% de ceniza volante (figura 10).

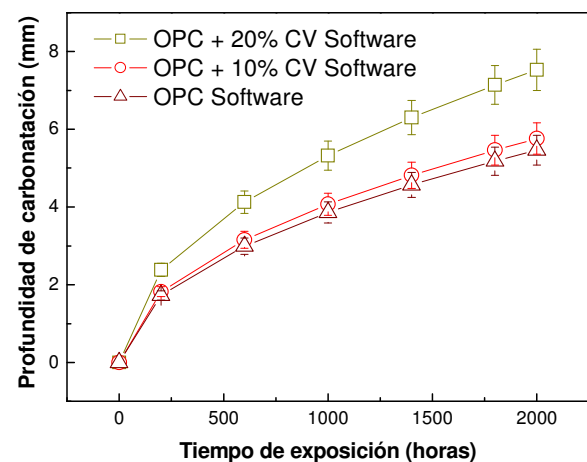


Figura 10. Profundidad de carbonatación estimada por software

4. CONCLUSIONES

Mediante el presente estudio, se corroboró la susceptibilidad que presenta el frente de carbonatación de acuerdo a la cantidad de dióxido de sílice presente en el concreto, el cual es producto del uso de puzolanas en la etapa de fabricación.

Mediante el uso del aplicativo desarrollado en el estudio, se realizaron estimaciones de profundidades de carbonatación ingresando en el cálculo diferentes parámetros característicos de diferentes materiales puzolánicos, en donde se verificó la agresividad que otorga el uso de ceniza volante a la capacidad con que penetra el CO_2 en la mezcla (tiempo vs profundidad de carbonatación). Así mismo, se evidenció la importancia que tienen la relación agua/cemento, cementante/agregado en el concreto, y la humedad relativa del ambiente en el que está expuesto, como factores que influyen en la capacidad de penetración del CO_2 en la estructura.

El software de carbonatación, permite mediante el ingreso de parámetros característicos de la composición del concreto, estimar la profundidad de carbonatación. El gran provecho que se obtiene al realizar las estimaciones mediante el software, es que no es necesario realizar una prueba de laboratorio sobre los núcleos extraídos del sitio de estudio para determinar las composiciones exactas, sino que simplemente mediante una aproximación a estos valores y realizando variaciones sobre ellos, se puede realizar una determinación del comportamiento de la carbonatación al interior de la estructura, evitando hasta cierto punto la intervención sobre el sitio de estudio.

5. REFERENCIAS

- [1]. Ming T. L., Wenjun Q., and Chih-Hsin L. (2002). "Mathematical modeling and prediction method of concrete carbonation and its applications". *Journal of Marine Science and Technology*, Vol. 10, No. 2, pp. 128-135.
- [2]. Minrrago M. F. *Degradación y Conservación Del Patrimonio Arquitectónico*. Editorial Complutense, Madrid. 1996. 504 p.
- [3]. Aperador, W., Delgado, A., Vera, E. (2011) "Monitoreo mediante EIS del acero embebido en un concreto de escoria activada alcalinamente expuesto a carbonatación". *Rev. ing. constr.* 2011, vol.26, No.1, pp. 81-94.
- [4]. Aperador W., Mejía de Gutiérrez R., Bastidas D.M., (2009). "Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete", *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 9, pp. 2027-2033
- [5]. Balayssac J.P., Détriché Ch.H., Grandet J. (1995). "Effects of curing upon carbonation of concrete". *Construction and Building Materials*, Vol. 9, No 2, pp. 91-95.
- [6]. Aperador W. Vera E. Mejía de Gutierrez R. (2012). "Corrosion behavior of steel bar embedded in alkali-activated slag concrete subjected to carbonation and chloride attack". *Dyna rev.fac.nac.minas* [online]. Vol.79, No 171, pp. 80-87.
- [7]. Tuutti K (1982). "Corrosion of steel in concrete". Cement and Concrete Research Institute. No 4, pp. 468.
- [8]. Basheer P.A.M., Chidiact S.E., Long A.E. (1996). "Predictive models for deterioration of concrete structures". *Construction and Building Materials*. Vol. 10, No. I, pp. 27-37.
- [9]. Montani R. (2000). "La carbonatación, enemigo olvidado del concreto". *Construcción Tecnología*. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C.
- [10]. Moreno M., Morris W., Alvarez M.G., Duffó G.S. (2004). "Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions: Effect of carbonation and chloride content". *Corrosion Science*. Vol. 46, No 11, pp. 2681-2699.
- [11]. López-Arce P., Gómez-Villalba L.S., Martínez-Ramírez S., Álvarez de Buergo M., Fort R. (2011). "Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs". *Powder Technology*. Vol. 205, No 1-3, pp. 263-269.
- [12]. Mohan M. V. (1996). "12 – High-Volume Fly Ash and Slag Concrete". *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)*. pp. 800-838.
- [13]. Restrepo G. Restrepo Baena O.; Tubón J. (2006). "Efectos de la adición de metacaolín en el cemento pórtland". *DYNA*, Vol 73, No 150.
- [14]. Khunthongkeaw, J.; Tangtermsirikul, S. & Leelawat, T. (2006), "A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete *Construction and Building Materials*". *Construction and Building Materials*, Vol. 20, No 9, pp. 744-753.
- [15]. Ruixia H.E, Huijian J.I.A. (2011). "Carbonation depth prediction of concrete made with fly ash". *Electronic journal of geotechnical engineering*, Vol. 16, Bund. F.
- [16]. Papadakis, V.G., Vayenas, C.G., and Fardis, M.N. (1991a), "Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete," *ACI Materials Journal*, Vol. 88, No. 2, pp. 186-196.

OPTIMIZACIÓN DE SOLDADURA POR FRICCIÓN-AGITACIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO AA 6261-T5 MEDIANTE APLICACIÓN DE METODOLOGÍA DE SUPERFICIE DE RESPUESTA

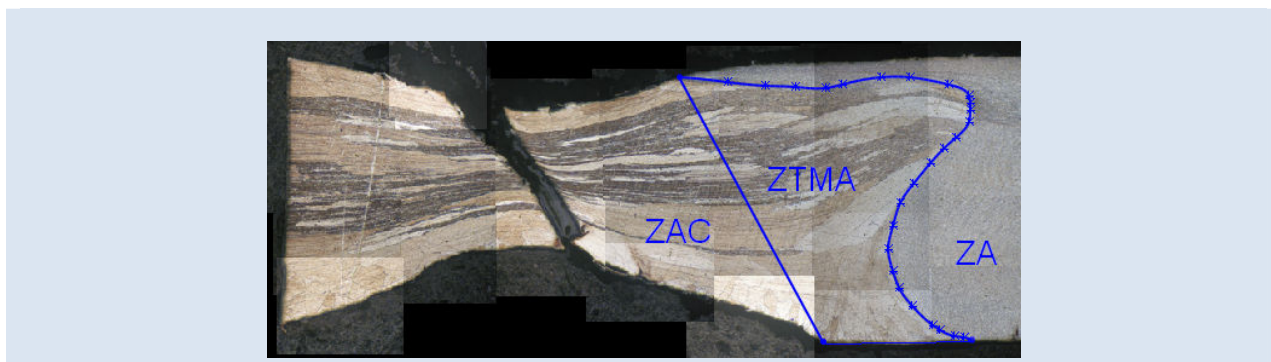
Lucas O. Urbano¹, Marisol Gordillo^{2,3,*}, Fernando Franco^{1,2}

1: Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

2: Grupo de Materiales Compuestos, Universidad del Valle. Cali, Colombia

3. Grupo de Modelación y Simulación. Universidad Autónoma de Occidente. Cali, Colombia.

*e-mail: mgordillo@uao.edu.co



RESUMEN

En este artículo se reportan los resultados de la aplicación de la metodología de superficie de respuestas para evaluar la resistencia a la tensión en juntas obtenidas por el proceso de soldadura por fricción-agitación (SFA), en función de la velocidad de rotación de la herramienta y la velocidad de soldadura. Las uniones fueron soldadas con una máquina fresadora convencional DECKEL FP4M con capacidad de 3 HP y un pin cilíndrico roscado. Las uniones soldadas se realizaron variando la velocidad de rotación y la velocidad soldadura de la herramienta con el fin de analizar el efecto de estos parámetros sobre la microestructura y la resistencia a tensión de las juntas. En las imágenes microscópicas se aprecia claramente el efecto de la recrystalización dinámica en la Zona Agitada (ZA). Los perfiles de microdureza presentan la típica forma de W y revelan junto con la metalografía realizada a las muestras ensayadas a tensión que la Zona Afectado por el Calor (ZAC) es la más débil de las zonas microestructurales de la junta. La mayor resistencia a la tensión de las juntas soldadas de la aleación de aluminio AA 6261-T5 por SFA fue obtenida utilizando el pin cilíndrico roscado, (191,63 MPa) a una velocidad de soldadura 315 mm/min y una velocidad de rotación de 1600 rpm.

Palabras Claves: Aluminio 6261-T5, SFA, Microestructura de la junta, Velocidad de rotación, velocidad de soldadura.

OPTIMIZATION OF FRICTION STIR WELDING OF ALUMINUM ALLOY AA 6261-T5 THROUGH APPLICATION OF RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

ABSTRACT

This article reports the results of applying the response surface methodology to evaluate the tensile strength in joints obtained by the process of friction-stir welding (SFA), depending on the speed of rotation of the tool and welding speed. The joints were welded with a conventional milling machine capable DECKEL FP4M 3 HP and a threaded cylindrical pin. In the microscopic images clearly shows the effect of the dynamic recrystallization in the stirred zone (ZA). Microhardness profiles show the typical shape of W and with metallography performed on samples tested at tension that Heat Affected Zone (HAZ) is the weakest microstructural areas of the join. The greater tensile strength of the welded joints of the aluminum alloy AA 6261-T5 by SFA (191.63 MPa) was obtained using the threaded cylindrical pin, a welding speed 315 mm / min and a rotation speed of 1600 rpm.

Keywords: 6261-T5 aluminum, SFA, rotational speed, welding speed.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la amplia variedad de aplicaciones estructurales que han alcanzado las aleaciones de aluminio y las dificultades que se presentan al unir las diferentes piezas mediante los procesos convencionales de soldadura por arco eléctrico, la industria moderna se ve abocada a buscar nuevas alternativas para realizar las uniones de las diferentes partes que conforman una estructura dada. Las aleaciones de Al-Mg-Si son tratables térmicamente o envejecibles y poseen buena soldabilidad en comparación con otras aleaciones [1]. Por eso son ampliamente usadas en el campo estructural, en la fabricación de tanques de almacenamiento y aplicaciones aeronáuticas. No obstante sufren de ablandamiento severo en la Zona Afectada por el Calor (ZAC), debido al fenómeno propio de los procesos a elevadas temperaturas de disolución de precipitados durante el ciclo térmico, Mg_2Si específicamente para el caso de las aleaciones Al-Mg-Si [2].

La Soldadura por Fricción-Agitación (SFA) es un novedoso proceso de estado sólido que supera los procesos convencionales de soldadura por arco eléctrico debido a que permite obtener soldaduras sanas sin producir la fusión del material base, a temperaturas mucho menores que las producidas en los procesos convencionales. Se espera que las propiedades mecánicas de la junta mejoren con respecto a los procesos convencionales, ya que al soportar un ciclo térmico menos severo se reduce el deterioro de las propiedades mecánicas en la zona afectada por el calor de dichas aleaciones.

En varias aleaciones de aluminio se han logrado juntas libres de defectos con buenas propiedades mecánicas, incluso en aquellas consideradas de baja soldabilidad [3]. Cuando se realizan juntas por SFA, las transformaciones de fase se producen durante el ciclo de enfriamiento y debido a la ausencia de metal fundido se puede observar que el proceso SFA ofrece varias ventajas frente a los procesos convencionales de arco eléctrico [4].

El paso de la herramienta rotando y avanzando a través del material de la junta produce varias zonas microestructurales, el Metal Base (MB) que no sufre cambios, la Zona Afectada por el Calor (ZAC) donde la microestructura cambia únicamente debido al ciclo térmico ocurrido en el proceso, la Zona Termomecánicamente Afectada (ZTMA) donde la

microestructura del material cambia debido al ciclo térmico y la deformación plástica provocada por la herramienta y la Zona Agitada (ZA) donde el material sufre deformaciones plásticas severas a elevadas temperaturas que promueven la recrystalización dinámica en esta zona debido a la acción del pin.

El objetivo del presente estudio es determinar la relación entre las transformaciones de fases ocurridas durante el proceso SFA en la microestructura con las propiedades mecánicas de las juntas soldadas de la aleación de aluminio AA 6261-T5, por medio de la aplicación de técnicas estadísticas tales como la metodología de superficie de respuesta (M.S.R). Esta metodología estadística permita hacer predicciones en el área de experimental definida por los factores de estudio. En este caso hacer predicciones en función de parámetros como la velocidad de soldadura, velocidad de rotación, en la búsqueda de optimizar la resistencia a la tensión a través de la identificación de las regiones que conducen a un valor mínimo ó máximo de resistencia a la tensión.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y Equipos

Se utilizaron placas de la aleación de Al AA-6261-T5 cortadas de perfiles extruidos con dimensiones de 90 x 147 mm macizos y espesor de 3 mm, soldadas a tope por fricción agitación en dirección perpendicular a la dirección de extrusión de las placas. Se realizaron 9 placas para determinar los resultados de resistencia a la tensión para todos los tratamientos de SFA, mientras que para el metal base se utilizaron 3 placas. En la Tabla 1, se presenta la composición química de la aleación de Al AA-6261-T5, obtenida del fabricante.

Se utilizó una máquina fresadora convencional marca DECKEL FP4M de 3 HP, para tres niveles de las variables velocidad de rotación (V_r) y la velocidad de soldadura (V_s), se conservaron constantes parámetros como la inclinación de la herramienta al $1,5^\circ$ con respecto al eje vertical, la rotación en el sentido dextrógiro y la profundidad del pin a 2,8 mm de la superficie, obteniéndose diámetros promedios de 7,9, 7,9 y 9,4 para las muestras con V_r / V_s de 8, 10 y 12,8 respectivamente; y diámetros pequeños para el resto (Tabla 2). Para realizar las juntas se utilizó una herramienta cilíndrica de rosca ordinaria, con

dimensiones 2,9, 4 y 12 mm para la altura de pin, diámetro de pin y diámetro del hombro respectivamente.

Tabla 1. Composición química del material base.

Componente	Composición
Al	97,70%
Si	0,69%
Cu	0,27%
Mg	0,83%
Fe	0,17%
Mn	0,25%
Cr	0,02%
Zn	0,00%
Ti	0,02%
Otros	0,05%

Tabla 2. Medición de tamaño de grano para las condiciones experimentales.

$w(rpm): V_r$	$n(mm/min): V_s$	V_r/V_s	Diámetro promedio de grano
1000	125	8	7,9
1250	125	10	7,9
1600	125	12,8	9,4
1000	250	4	2,8
1250	250	5	3,3
1600	250	6,4	3,3
1000	315	3,2	2,8
1250	315	3,9	2,8
1600	315	5,1	2,8

El análisis macro y microestructural se realizó sobre la sección transversal de la unión soldada a las que se les realizó una preparación metalografica de pulido mecánico hasta la lija de grano 1200 y alúmina de 1 μm de diámetro promedio de grano en los paños metalograficos, el pulido final de las muestras se realizó utilizando abrasivo de pasta de diamante de 1 μm de diámetro promedio de grano para evitar relieves en la superficie de la muestra. La medición de tamaño de grano se realizó bajo la norma ASTM E112-96 usando el método de intercepción para todos los casos.

El perfil de microdurezas sobre la línea media de la misma sección transversal se realizó en un durómetro Wilson 401 MVD, usando una carga de 200 gf con tiempo de aplicación de 10 segundos, con indentaciones separadas entre sí 1 mm.

Durante el ensayo de tensión es necesario concentrar los esfuerzos generados por la maquina en la zona del cordón de soldadura para conocer la resistencia a tracción de esta zona. En consecuencia se fabricaron muestras tipo hueso. Una vez obtenido el modelo en la herramienta CAD, figura 1(a), se generaron los planos y la trayectoria de la herramienta, figuras 1(b y c) respectivamente, para maquinarse las preformas y obtener las piezas definitivas, figuras 1(e y f) respectivamente. La prueba a la tensión fue realizada en una máquina Instron 3368, con una tasa de deformación constante de 0,02 s⁻¹ y una celda de carga de 50kN sobre muestras normalizadas por la ASTM E8.

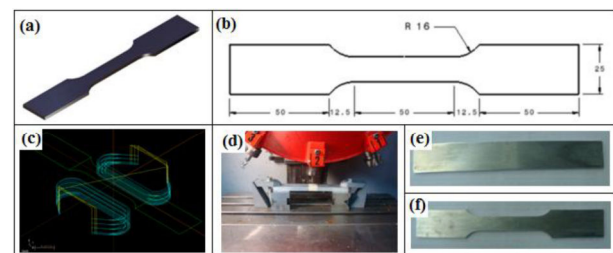


Figura 1. Fabricación de las muestras de tensión. (a) Modelo de la muestra desarrollado en CATIA; (b) Dimensiones de la muestra; (c) Ruta de la herramienta desarrollado en masterCAM; (d) Sujeción de las preformas en la maquina CNC; (e) Preforma; (f) Muestra terminada.

2.2 Diseño experimental para ajustar superficies de respuesta.

Para el análisis de los resultados cuantitativos se plantea la metodología de superficie de respuesta (MSR), debido a que este es un método estadístico práctico y útil, con el cual es posible a través de modelos matemáticos predecir propiedades importantes, en este caso la resistencia a la tensión.

El ajuste y análisis de superficies de respuesta se facilitan en gran medida con la elección apropiada de un diseño experimental, con el cual se pueda identificar las características de interés, por lo tanto la superficie de respuesta es la metodología indicada, puesto que aquí, se pretende identificar el comportamiento óptimo de la resistencia a la tensión, y lo más apropiado es utilizar el diseño de experimentos como medio para realizar las

observaciones bajo condiciones dadas, que permitan conocer su comportamiento.

El enfoque general comienza con diseños de tratamientos factoriales de 2^f para identificar factores que influyan en el proceso, experimentos subsecuentes usan las combinaciones de tratamientos para localizar un área en el espacio del factor que tenga oportunidad de producir respuestas optimas, y por lo tanto en esta región se añade un arreglo factorial de 2^f con combinaciones de tratamientos para determinar la superficie de respuesta con polinomios cuadráticos. La superficie de respuesta tiene algunas características deseables tales como proporcionar una distribución razonable de puntos de datos en todas las regiones de interés, permite investigar la idoneidad del modelo, incluyendo la falta de ajuste, proporciona la estimación del error de error interno y no requiere un número grande de corridas [5]. Esta metodología ha sido utilizada para predecir en diversas aplicaciones en ingeniería [6, 7].

En la tabla 3, se presentan los factores, niveles tratados bajo un diseño factorial 2×2 , estos se designan como (-) nivel bajo y (+) nivel alto, más puntos centrados.

Tabla 3. Factores y niveles

Factores	niveles	Puntos centrados
X1:Velocidad de rotación (RPM)	(-)1000	1250
	(+) 1600	
X2:Velocidad de soldadura(mm/min)	(-)125	250
	(+) 315	

2.3 Metodología para el análisis de la metodología de superficie de respuesta

Se planteara un diseño central compuesto para predecir la resistencia a la tensión (Y), en función de la velocidad de rotación de la herramienta (X_1) y la velocidad de soldadura (X_2), con el fin de maximizar la resistencia a la tensión.

La optimización de la resistencia a la tensión, fue planeada en un experimento único bajo la MSR. La idoneidad de este modelo fue demostrado por medio de pruebas de hipótesis, tales como la falta de ajuste, linealidad y de efectos cuadráticos. La

ecuación de predicción (1), inicialmente es analizada por medio de una tabla de análisis de varianza (ANOVA), donde se analizan las hipótesis asociadas al análisis MRS.

$$\hat{y} = \hat{b}_0 + \hat{b}_1 x_1 + \hat{b}_2 x_2 + \hat{b}_{11} x_1^2 + \hat{b}_{22} x_2^2 + \hat{b}_{12} x_1 x_2 \quad (1)$$

Las hipótesis asociadas al modelo de regresión ajustado son.

- H_0 : La falta de ajuste no es significativa (modelo adecuado). H_a : La falta de ajuste es significativa (modelo no adecuado)
- Hipótesis de no linealidad. $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ $H_a: \beta_i \neq 0 \forall i = 1, 2, \dots, k$
- Hipótesis de efectos cuadráticos. $H_0: \beta_{11} = \beta_{22} = \dots = \beta_{kk} = 0$ $H_a: \beta_{ii} \neq 0 \forall i = 1, 2, \dots, k$

Los resultados se obtuvieron utilizando el paquete estadístico Minitab 14, tanto para el ajuste del modelo como la optimización, específicamente por el proceso DOE – *Superficie de respuesta*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cordón de soldadura

En general el aspecto del cordón de soldadura para las condiciones dadas es homogéneo con marcas de soldadura parejas y niveles de rebaba poco profundos en las condiciones Vs-Vr: 125-1600; 250-1250 y 315-1520, en el lado de avance, Figura 2. Estos niveles de rebaba poco profundos se atribuyen generalmente a una menor área de contacto entre el hombro de la herramienta y el material de la junta, además de relaciones no adecuadas entre la velocidad de rotación y la velocidad de avance de la herramienta, de tal manera que el material de la junta no logra ser confinado eficientemente bajo el hombro [8]. Por otro lado este defecto puede ser controlado a través de la carga axial o profundidad del pin en el material de la junta, aumentando así el área de contacto para mejorar la eficiencia de confinamiento del material de la junta bajo la herramienta, pero se corre el riesgo de socavar el cordón de soldadura y/o chocar el pin de la herramienta con la placa de soporte.

3.2 Microestructura

El resultado de la influencia de la herramienta sobre el material base de las juntas producidas por el proceso SFA se caracterizan por presentar diferentes

zonas microestructurales según como se muestra en la figura 3, esta es la macroestructura obtenida de micrografías realizadas a la muestra metalográfica tomada de la condición Vs-Vr: 125-1000, donde se pueden apreciar claramente la ZAC, la ZTMA-LR (lado de retorno) y la ZTMA-LA (lado de avance), la zona agitada (ZA) y aunque no se aprecie en la imagen el metal base sin afectar se muestra generalmente como otra zona microestructural de este tipo de juntas.

v (mm/min) ω (rpm)	125	250	315
1000			
1250			
1600			

Figura 2. Condiciones y Apariencia del cordón de soldadura.



Figura 3. Zonas microestructurales, condición Vs-Vr: 125, 1000

Uno de los grandes beneficios obtenidos por el uso de la SFA es la recrystalización completa y la microestructura de grano fino y equiaxial generada en la ZA debido a la intensa deformación plástica a elevadas temperaturas, figura 4. La ZA también se caracteriza por presentar anillos semejantes a las ondas producidas en el agua cuando se le arroja una piedra. Para el análisis de este resultado se utilizó un modelo cinético de flujo de metal basado en el proceso de fricción-agitación [9]. En este modelo un campo impuesto por la rotación del pin es modificado por la superposición de los anillos del vórtice que circulan alrededor del pin. Estos flujos limitados por una zona cerrada son trasladados uniformemente bajo la longitud del pin. El metal que no entra en los anillos del vórtice simplemente

pasa alrededor del pin en una corriente directa, pero cuando el material entra en los anillos del vórtice sufre un alto grado de procesamiento termomecánico ya que puede pasar alrededor del pin de la herramienta.

En la ZTMA la herramienta deforma plásticamente el material y el calor propio del proceso ejerce alguna influencia sobre el material. En el caso del aluminio es posible obtener deformación plástica significativa con recrystalización y existe generalmente un borde que distingue entre la ZA y la ZTMA, figura 5.



Figura 4. Microestructura de la zona agitada, condición Vs-Vr: 125-1000 a 200X.



Figura 5. Transición entre la ZA y ZTMA en el lado de avance, condición Vs-Vr: 125-1250.

La microestructura resultante de pequeños granos equiaxiales rodeando a otros granos un poco más grandes característica de la recrystalización dinámica ocurrida en la ZA se observa en la figura 4. Esta zona exhibe un proceso complejo de evolución microestructural. En la región del pin el material sufre deformaciones plásticas severas a elevadas temperaturas, que favorecen la recrystalización dinámica continua en la ZA. Aunque es difícil

describir cuantitativamente la deformación, la velocidad de deformación y el descenso gradual de la temperatura durante el ciclo térmico subsecuente.

El tamaño de grano conserva una relación directa con el aporte de calor por unidad de longitud, siendo que entre mayor sea el aporte de calor se proporcionara más energía a los granos para favorecer su crecimiento. Padmanaban, Balatsubramanian y Sarin [10] utilizaron la ecuación 2 para calcular el aporte de calor por unidad de longitud, siendo que la velocidad de avance V_s está dada en mm/s, la velocidad de rotación V_r está dada en rev/min, μ es el coeficiente de fricción, P es la fuerza axial aplicada a la soldadura y η es una constante dada como 0,97. Para efecto de los cálculos los valores de μ y P serán 0,12 y 3 kN respectivamente como lo han hecho otros investigadores [11, 12]. Los resultados de aplicar esta ecuación a las condiciones experimentales dadas en este experimento se resumen en la figura 6, esto se correlaciona muy bien con las mediciones de los tamaños de grano presentadas en la tabla 2, siendo que cuando mayor fue el ingreso de calor más grande fue el tamaño de grano alcanzado en la ZA.

$$Q = \frac{2\pi}{3V_s} \mu x P x V_r x \eta \quad (2)$$

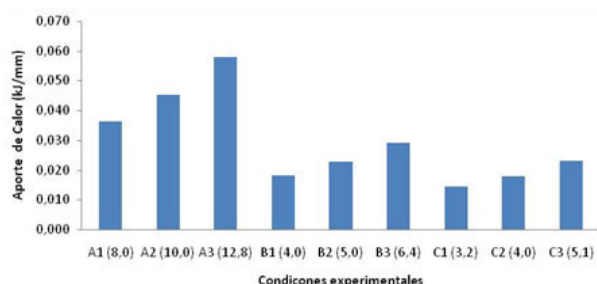


Figura 6. Aporte de calor por unidad de longitud para las condiciones experimentales. Notación: A1 (V_s - V_r : 125-1000), A2 (V_s - V_r : 125-1250), A3 (V_s - V_r : 125-1600), B1 (V_s - V_r : 250-1000), B2 (V_s - V_r : 2505-1250), B3 (V_s - V_r : 250-1600), C1 (V_s - V_r : 315-1000), C2 (V_s - V_r : 315-1250), C3 (V_s - V_r : 315-1600). Entre paréntesis V_r/V_s .

3.3 Microdureza

Las figuras 7 y 8 muestran la relación del perfil de microdurezas con la velocidad de soldadura y la velocidad de rotación respectivamente, estas presentan los típicos perfiles en W de las juntas unidas por SFA sobre aleaciones endurecibles por precipitación o envejecibles [13]. Cuando se

comparan los resultados obtenidos a diferentes velocidades de rotación, figura 8, se observa que no hay gran variación en los perfiles de dureza, sin embargo el perfil obtenido para la condición B1 (V_s - V_r : 250-1000) es un poco mayor que el de las condiciones B2 (V_s - V_r : 250-1250) y B3 (V_s - V_r : 250-1600), este resultado se puede relacionar con los resultados de aporte de calor, siendo que la condición B1 (V_s - V_r : 250-1000) presenta la menor relación V_r/V_s lo que indica una menor cantidad de aporte de calor por el proceso, esto genera una menor pérdida de propiedades mecánicas con respecto al metal base (20% menos) debido a la presencia de precipitados endurecedores.

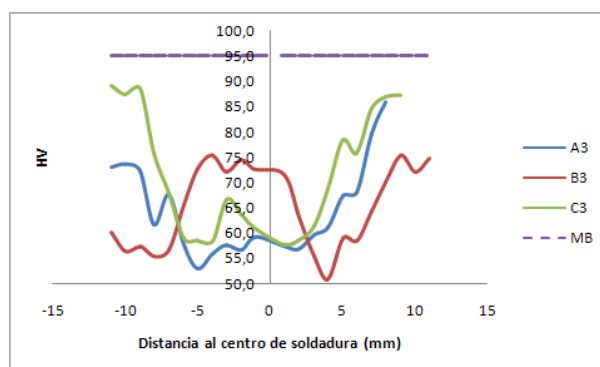


Figura 7. Relación del perfil de microdurezas de la junta con la velocidad de soldadura.

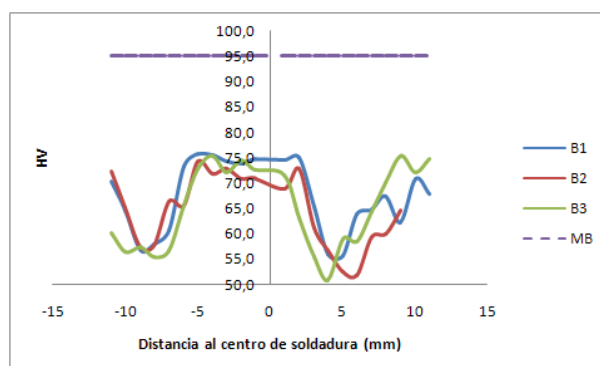


Figura 8. Relación del perfil de microdurezas de la junta con la velocidad de rotación.

De la misma manera cuando se comparan las curvas con respecto a la velocidad de soldadura, figura 7, la menor dureza en la ZA se obtuvo para la condición A3 (V_s - V_r : 125-1600), siendo esta la que recibió los más altos aportes de calor (mayor V_r/V_s), en general el aumento en la velocidad de soldadura tiene un efecto positivo sobre las propiedades de la junta ya

que esto disminuye la cantidad de calor por unidad de longitud que ingresa a la junta. Por otro lado las menores durezas se presentaron en la ZTMA del lado de avance, este es un resultado de la presencia de precipitados no coherentes que empobrecen las propiedades mecánicas de esta zona.

3.4 Resistencia a la tensión

En la figura 9, se presentan las distintas condiciones, y se puede apreciar que estas están por debajo del material base, la mejor de las condiciones planteadas es la velocidad de rotación de la herramienta (1600 rpm) y la velocidad de soldadura (315 mm/min) con una resistencia a la tensión de 191,63 MPa.

Por otro lado, es apreciable un aumento de la resistencia promedio a la tensión en cada una de las condiciones, es decir que dentro de cada una de ellas, la resistencia a la tensión tiende a incrementarse, esto sugiere que hay un efecto distintivo de la velocidad de la herramienta dentro de cada velocidad de la soldadura, este resultado coincide con varias investigaciones en las cuales han hallado que a mayores velocidades de rotación es mayor la cantidad de calor localizado alrededor de la herramienta facilitando el flujo del material plástico [11,14, 15, 16, 17, 18], además el aumento en la velocidad de soldadura reduce el ingreso de calor por unidad de longitud, afectando en menor medida el material alrededor de la junta. Esta condición se traduce en mejores propiedades mecánicas de la junta debido a una mejor mezcla o agitación del material bajo el hombro de la herramienta y una reducción del tamaño de la ZAC.

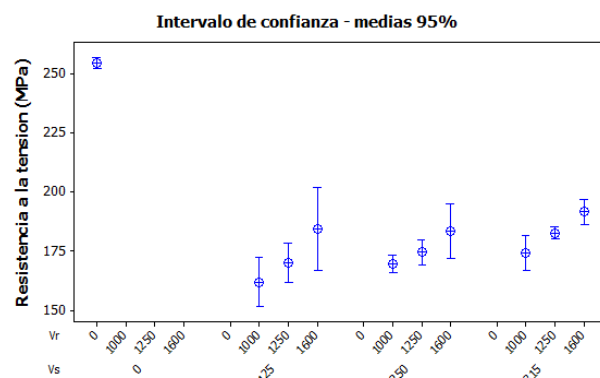


Figura 9. Resistencia a la tensión de cada combinación de velocidad de la soldadura y de rotación.

Las eficiencias mecánicas en general estuvieron

entre 62,73 % y 75,6 % (figura 10). Dado los resultados de la resistencia a la tensión, sus eficiencias la conservan siendo la condición de velocidad de rotación de la herramienta (1600 rpm) y la velocidad de soldadura (315 mm/min) la más eficiente con un 75,32%, y V_r/V_s de 5,1, esta condición igualmente presentó la elongación máxima 7,58 %, sin que hubiese mucha diferencia entre las elongaciones.

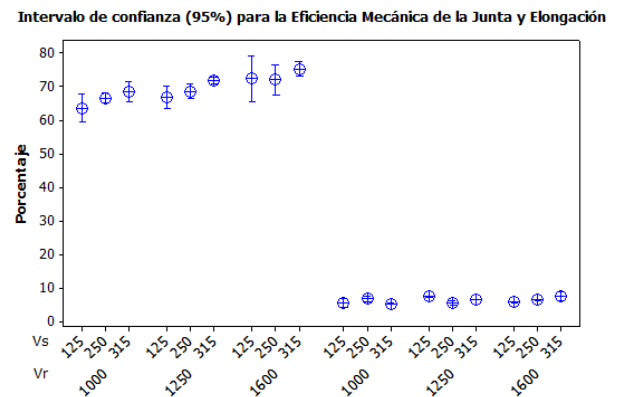


Figura 10. Eficiencia mecánica de la junta y elongación de las muestras a tensión.

La falla característica de las juntas realizadas es la que se muestre en la figura 11, ocurrida en la ZAC de la junta, algunas en el lado de avance y otras en el lado de retorno sin presentarse alguna tendencia como se puede apreciar en la figura 12. Esta falla presenta un comportamiento dúctil iniciada en el plano de máximo esfuerzo cortante a 45° de la superficie de la raíz de la junta como puede apreciarse en las figuras 11.

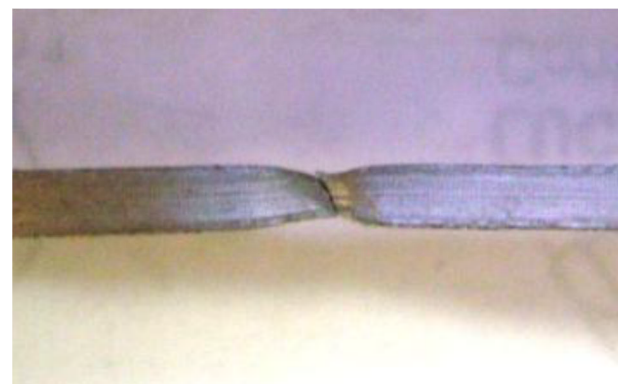


Figura 11. Falla característica de las uniones soldadas con el pin cilíndrico roscado.

Esta zona de falla se relaciona directamente con los

perfiles de microdureza presentados en las figuras 7 y 8 donde se aprecia que la zona más débil es la ZAC debido al ciclo térmico que esta sufre y la subsecuente generación de precipitados no coherentes. La figura 13 muestra la superficie de fractura de típica de una falla dúctil con múltiples dimples asociados a los bordes de grano.

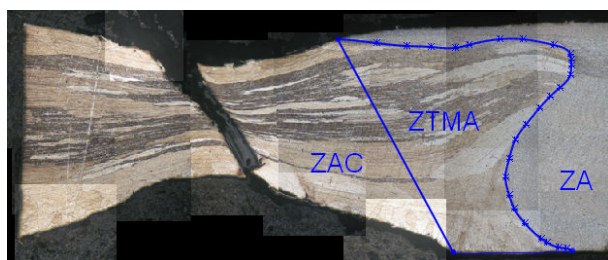


Figura 12. Micrografía de falla.

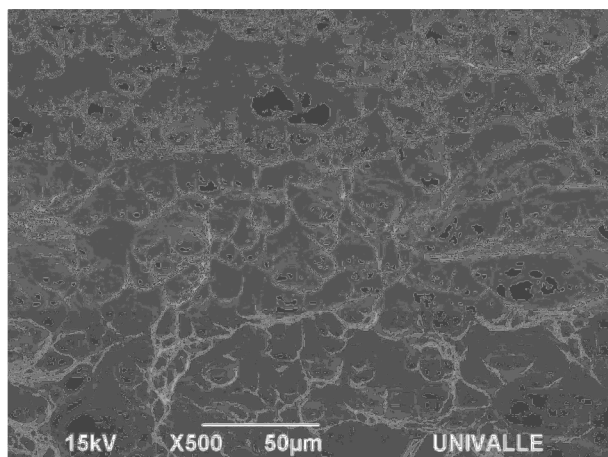


Figura 13. Imagen SEM de la superficie de fractura.

3.5 Análisis de la información por medio de Metodología de Superficie de Respuesta

Inicialmente se prueba la validez estadística del modelo, verificando los supuestos sobre el error del modelo los cuales se cumplieron a satisfacción, es decir $\varepsilon \sim N(0, \sigma^2)$, con varianza constante e independientes.

Planteado un modelo cuadrático para la resistencia la tensión de los efectos que se consideraron lineales y cuadráticos e interacción (ecuación 3). Con este modelo se obtuvieron las estimaciones de los parámetros por medio del método de mínimos cuadrados, en el cual fueron significativos los efectos lineales y cuadráticos de la velocidad de soldadura a un nivel de significancia de 0.004.

$$\hat{y} = 149.78 + 0.02x_1 - 0.113x_2 + 0.000453x_2^2 + \varepsilon \quad (3)$$

La bondad del ajuste del modelo obtenido fue de 92% (r^2), el cual fue el mejor obtenido, para la resistencia a la tensión (Y) relacionado con las variables velocidad de rotación (x_1) y velocidad de soldadura (x_2).

En la tabla 4, se presenta el análisis de la varianza (ANOVA) para verificar la idoneidad del modelo, en esta se observa claramente que el efecto de las variables velocidad de rotación y velocidad de avance tiene un efecto mayor (1876,28) que el efecto de los errores (162,89). Con respecto a las hipótesis que se evalúan para cada una de las variables donde se halló que: La hipótesis nula, para la prueba falta de ajuste no es significativa (una aproximación adecuada) indica que no hay suficiente evidencia para rechazar esta hipótesis (p-valor 81,7%), igualmente se obtuvo que el efecto cuadrático es significativo a un nivel de significancia de 0,004 como también los efectos lineales a un nivel de significancia de 0,000.

Tabla 4. Análisis de varianza para el modelo lineal.

Fuente	g.l	Suma de cuadrados	F	P-valor
Regresión	3	1876,28	84,47	0,000
Lineal	2	1800,28	44,86	0,000
Cuadrado	1	76,00	10,26	0,004
Error residual	22	162,89		
Falta de ajuste	5	18,52	0,44	0,817
Error puro	17	144,37		
Total	25	2039,17		

Una vez se obtuvo que el modelo cuadrático es adecuado, este es utilizado para realizar la optimización (máximo) de la resistencia a la tensión a partir de las variables Velocidad de rotación y Velocidad de soldadura.

Las condiciones bajo las cuales se realizó la optimización para el caso entre más grande mejor de la resistencia a la tensión son: Un mínimo de 170 MPa, y un valor objetivo de 180 MPa.

Los resultados obtenidos son:

Velocidad de rotación: $X_1 = 1600$ RPM

Velocidad de soldadura: $X_2 = 315$ mm/min

Bajo estos valores de X_1 y X_2 se predice la resistencia a la tensión de 191,405 MPa, con una predicibilidad de 1. (Figura 14.)

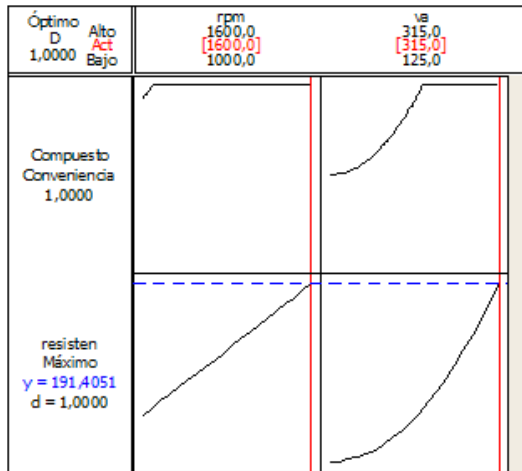
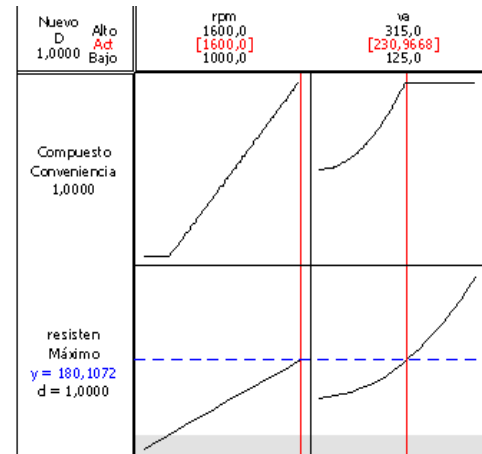


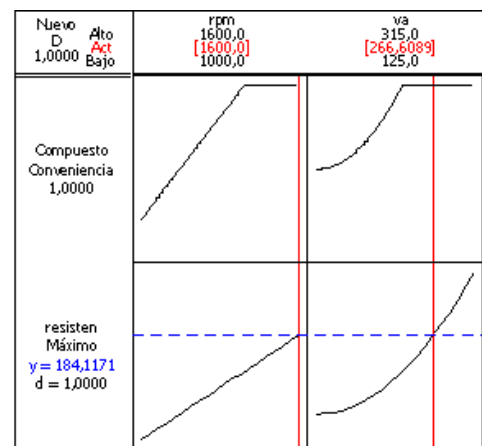
Figura 14. Optimización de la resistencia a la tensión.

Otros valores conseguidos mediante la optimización de la resistencia a la tensión, ya que es evidente que los valores máximos se logran con la misma predicibilidad para varias condiciones de velocidad de rotación y velocidad de avance, se ilustran en las figuras 15 a, b, c, en las cuales se producen resistencias a la tensión de aproximadamente 180 MPa. Así mismo se observa que con los valores máximos de velocidad de rotación (1600 RPM) y velocidad de soldadura (315 mm/min), se produce una resistencia a la tensión de aproximadamente 191 MPa, este valor es muy cercano a los valores obtenidos experimentalmente. Los valores obtenidos son:

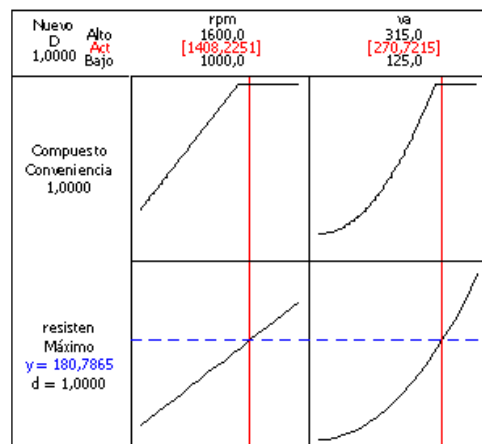
- Para $X_1 = 1600$ y $X_2 = 230,96$ se predice una Resistencia a la tensión de 180,11 MPa.
- Para $X_1 = 1600$ y $X_2 = 266,60$ se predice una Resistencia a la tensión de 184,12 MPa.
- Para $X_1 = 1408,22$ y $X_2 = 270,72$ se predice una Resistencia a la tensión de 180,78 MPa.



(a)



(b)



(c)

Figura 15. Otras optimizaciones de la resistencia a la tensión.

4. CONCLUSIONES

Las transformaciones microestructurales ocurridos durante la SFA y las propiedades mecánicas resultantes en las juntas soldadas de la aleación de aluminio AA 6261-T5, dependen esencialmente del aporte de calor sobre la junta y de la excesiva deformación plástica a altas velocidades que promueve la recrystalización dinámica sobre la ZA de la junta.

El aumento de la velocidad de rotación, que genera una mejor capacidad de flujo plástico por efecto de la rotación del pin, y el aumento de la velocidad de soldadura, que produce un menor aporte de calor por unidad de longitud tienen una relación directamente proporcional con la resistencia mecánica de la junta, para el rango de las condiciones estudiadas.

El análisis estadístico de la metodología de superficie de respuesta para los resultados de tensión determinó que la resistencia a la tensión está relacionada con la velocidad de soldadura que con la velocidad de rotación, (R^2 : 92%).

La mayor resistencia a la tensión de las juntas soldadas de la aleación de aluminio AA 6261-T5 por SFA (191,63 MPa) fue obtenida utilizando el pin cilíndrico roscado, una velocidad de soldadura 315 mm/min y una velocidad de rotación de 1600 rpm.

Los resultados de este estudio indican que las características de las juntas soldadas de la aleación de aluminio AA 6261-T5 por SFA, son una buena alternativa para realizar uniones en aplicaciones estructurales debido a que durante el proceso se genera un menor aporte de calor que en los procesos convencionales de soldadura por arco eléctrico, disminuyendo en gran medida el ancho de la ZAC.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Valle (Colombia), al Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA), al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) por el soporte para el desarrollo de este estudio.

6. REFERENCIAS

[1]. Thomas WM. Friction stir welding. International Patent Application No. PCT/GB92/02203 and GB

Patent Application No. 9125978.8.U.S. Patent No. 5,460, 317; 1991.

- [2]. Dawes CJ. An introduction to friction stir welding and its development. *Weld Met Fabrication* 1995; 12–6.
- [3]. Zeng WM, Wu HL, Zhang J. Effect of tool wear on microstructure, mechanical properties and acoustic emission of friction stir welded 6061 Al alloys. *Acta Metall Sinica* 2006; 19(1):9–19.
- [4]. Olga Valerio Flores. Micro structural issues in a friction stir welded aluminium alloy. *Scripts Mater* 1998; 38(5):703–8.
- [5]. Montgomery, D.C. Design and Analysis of Experiments. John Wiley and Sons, 5th edition: 427-466; 2001.
- [6]. Eguia V. M., E.J. Martínez-Conesa, Segura F., M.C. Manjabacas y E. Abellán. Optimización del proceso de soldadura GMAW de uniones a tope de la aleación AA 6063-T5 basada en la metodología de superficie de respuesta y en la geometría del cordón de soldadura. *Revista de metalurgia*, 2012; 48 (5) 333-350, 2012.Issn: 0034-8570
- [7]. Martínez-Conesa E.J.; Segura F. Quiles; Eguia V. M.; Valcuende Paya M. Optimización de la Zona Afectada Térmicamente con la Aplicación de la Metodología De Superficie De Respuesta. XVI congreso de ingeniería de proyectos. 2012 .Valencia – España. CSIC - Revista de Metalurgia, 48-5 (2012): 333-350.
- [8]. Velandia, J. A; Determinación del Efecto de la Fuerza Axial en la Resistencia Mecánica de Soldaduras por Fricción Agitación (SFA); Tesis de Grado; Universidad del Valle; 2009.
- [9]. J.A. Schneider; A.C. Nunes, Jr. Characterization of Plastic Flow and Resulting Microtextures in a Friction Stir Weld, *Metall. Mater. Trans. B*, Vol 35, 2004, p 777–783.
- [10]. Padmanaban, G.; Balasubramanian, V. y Sarin J.K. Influences of welding processes on microstructure, hardness and tensile properties of AZ31B magnesium alloy. *J Mater Eng Perform.* 2009, Vol 19, 2, p. 155-165.
- [11]. Elangovan K., Balasubramanian V; Influences of tool pin profile and welding speed on the formation of friction stir processing zone in AA2219 aluminum alloy. *Journal of materials processing technology* 2008; 163–175.
- [12]. Balasubramanian V. Relationship between base metal properties and friction stir welding process parameters. *Materials Science and Engineering A* 2008; 480 397–403.
- [13]. Cabibbo M., McQueen H.J., Evangelista E., Spigarelli S, Di Paola M., Falchero A.

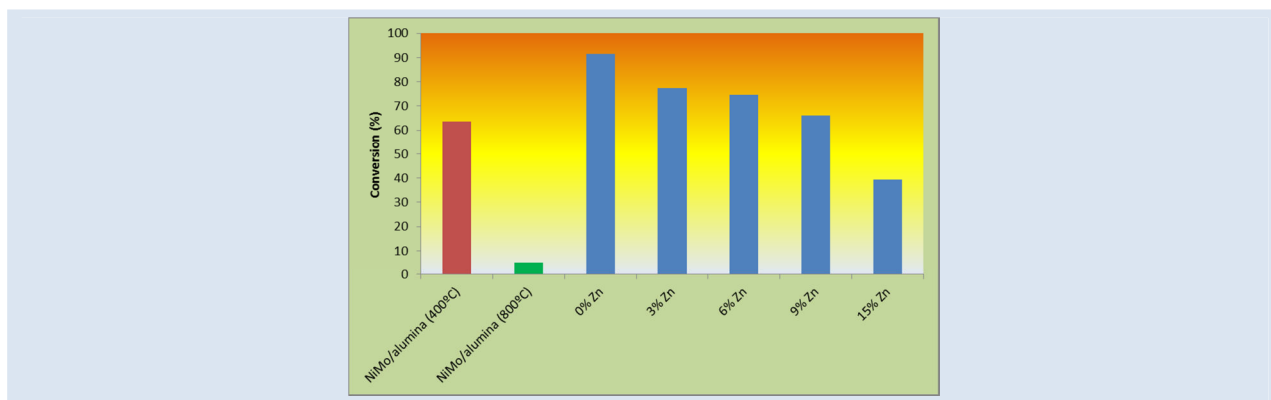
- Microstructure and mechanical property studies of AA6056 friction stir welded plate. *Materials Science and Engineering A*. 2007; 460–461 86–94.
- [14]. S.R. Ren, Z.Y. Ma, L.Q. Chen. Effect of welding parameters on tensile properties and fracture behavior of friction stir welded Al–Mg–Si alloy. *Scripta Materialia* 56 (2007) 69–72.
- [15]. Liu HJ, Fuji H, Maeda M, Nogi K. Mechanical properties of friction stir welded joints of 1050-H 24 aluminium alloy. *Sci Technol Weld Join* 2003; 8:450–4.
- [16]. Elangovan, K. Balasubramanian V. Influences of tool pin profile and tool shoulder diameter on the formation of friction stir processing zone in AA6061 aluminium alloy. *Materials and Design* 29 2008; 362–373.
- [17]. Arenas F. F., Sánchez H, Betancourt D, Murillo O; Soldadura por Friccion-Agitacion de Aleaciones Ligeras – una Alternativa a Nuestro Alcance; *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*; 2009.
- [18]. Elangovan K.; Balasubramanian V, Babu S; Predicting tensile strength of friction stir welded AA6061 aluminium alloy joints by a mathematical model; *Materials and Design*; 2009.

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN CATALIZADORES NiMo/Zn-HIDROXIAPATITAS EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURIZACIÓN DE TIOFENO

Carlos F. Linares^{1,*}, Edith Figueredo^{1,2}, Domingo Peraza^{1,2}, Gema González³ y Freddy Ocanto¹

1: Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Universidad de Carabobo, Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela. 2: Laboratorio de Química General, Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Edo. Carabobo, Venezuela. 3: Laboratorio de Ciencias e Ingeniería de Materiales, Departamento de Ingeniería, IVIC, Altos de Pipe, Km 11, Carretera Panamericana, Edo. Miranda, Apartado postal 21827, Caracas 1020, Venezuela.

*e-mail: clinares@uc.edu.ve



RESUMEN

Se sintetizaron soportes de Zn-hidroxiapatitas con contenido variable de Zn (0-15% mol en Zn). Después de secadas a 80° por 24 h, las muestras fueron impregnadas con una sal de Mo (15% como MoO₃) y una sal de Ni (en relación atómica 3 átomos de Mo: átomo de Ni). Después de impregnación, los sólidos se dividieron en dos porciones: una parte fue calcinada a 400 y la otra porción a 800°C respectivamente por 4 h. Todas estas muestras fueron caracterizadas mediante diversas técnicas fisicoquímicas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR), microscopía electrónica de transmisión (MET), reducción a temperatura programada (TPR) y medidas de área superficial (BET). Los resultados mostraron que la temperatura de calcinación, y el contenido de cinc en la estructura de la hidroxiapatita, juegan un rol importante en las propiedades texturales de estos potenciales catalizadores para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Palabras Claves: Hidroxiapatita, temperatura de calcinación, propiedades texturales, tiofeno, hidrotratamiento.

EFFECT OF CALCINATION TEMPERATURE ON NiMo/Zn-HYDROXYAPATITES CATALYSTS IN THE HYDRODESULFURATION REACTION OF THIOPHENE

ABSTRACT

Zn-hydroxyapatites supports were synthesized with a variable Zn content (0-15% mol Zn). Samples were dried at 80°C for 24 h before being impregnated with a Mo salt (as 15% MoO₃) and a Ni salt (3 Mo: Ni atomic ratio). After impregnation, solids were divided in two portions: one portion was calcined at 400°C and, the other one at 800 °C respectively for 4 h. These samples were characterized by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), FT-IR spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), temperature programmed reduction (TPR) and BET surface area measurements. Results showed that calcination temperature, and the Zn content into the hydroxyapatite structure, play an important role on textural properties of these potential catalysts for hydrodesulfurization reaction of thiophene.

Keywords: Hydroxyapatites, calcination temperature, textural properties, hydrotreating, thiophene, hydrotreating.

1. INTRODUCCIÓN

Muchos esfuerzos se han hecho para reducir el contenido de contaminantes gaseosos atmosféricos provenientes de proceso de combustión, tales como: CO₂, SO_x, NO_x, aromáticos y otros compuestos tóxicos [1].

En ese sentido, algunas leyes internacionales, como las promulgadas por el Acta del Aire Limpio de California (CAA) y la Comunidad Europea, señalan que algunos elementos contenidos en los cuerpos gaseosos tales como: S, N, metales y otros, presentes en la gasolina y otros cortes de crudo de petróleo deben ser drásticamente reducidos en corto tiempo[1]. De esta manera, el hidrotratamiento (HDT) es un paso clave para alcanzar la meta. Este proceso se usa frecuentemente para remover heteroátomos de un corte del petróleo en presencia de un catalizador y altas presiones de hidrógeno y temperaturas.

Los catalizadores usualmente utilizados en las reacciones de HDT son óxidos metálicos tales como: Mo ó W promovidos con un segundo óxido metálico tal como: Ni ó Co, dispersos ambos, en un soporte adecuado como γ -alúmina, carbón, hidrotalcita, SiO₂ y otros[2]. En tal sentido, las hidroxiapatitas podrían ser usadas como soporte ya que cumplen con algunas exigencias deseadas como: baja toxicidad, apreciable área superficial y capacidad de intercambio catiónico y aniónico. Las hidroxiapatitas señalan una composición M₁₀(PO₄)₆(OH)₂, donde M es un catión divalente generalmente calcio [3]. La sustitución del Ca en la estructura de la hidroxiapatita por otros cationes, tales como: Mg, Sr, Ba, Mn, Pb ó Zn podían afectar los parámetros de red ya sea por el tamaño ó cantidad del catión en la estructura [4]. La incorporación del cinc puede ser interesante ya que se ha visto un efecto positivo del mismo en los catalizadores de hidrotratamiento soportados en alúmina [5, 6].

A pesar de sus propiedades, las hidroxiapatitas han sido poco estudiadas como soportes para ser utilizadas en reacciones de hidrotratamiento. Elazarifi *et al.* [7] sintetizaron catalizadores NiMo/Al-hidroxiapatitas. Estos precursores catalíticos fueron probados en diversas reacciones de HDT mostrando ser más activas que los catalizadores NiMo/ γ -alúmina. Este incremento en la actividad catalítica fue adjudicada a la presencia

de vacancias de oxígeno superficial y especies de HPO₄²⁻ las cuales facilitan la dispersión de los óxidos de Ni y Mo. Por otra parte, las propiedades textuales de las hidroxiapatitas dependen de la temperatura de calcinación [8, 9] y por lo tanto, estas propiedades influyen en el desarrollo catalítico de estos sólidos. Tal punto ha sido observado en otros diferentes soportes calcinados a diferentes temperaturas, tal como: TiO₂-Al₂O₃ [10] mostrando una alta influencia en el desarrollo de catalizadores de HDT.

La finalidad de este trabajo fue sintetizar hidroxiapatitas con contenido variable de Zn y determinar el efecto de la temperatura de calcinación: 400 u 800°C en las propiedades textuales de estos materiales, así como también evaluar el efecto del contenido de cinc en la estructura de la hidroxiapatita, para determinar su efecto en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las Zn-hidroxiapatitas fueron sintetizadas por el método de coprecipitación previamente reportado por Miyaji *et al.*[4] En consecuencia, una solución acuosa (solución A) fue preparada disolviendo (NH₄)₂HPO₄ en agua destilada con una concentración en [P] = 0,06 mol. L⁻¹. Una solución B fue también preparada mezclando Ca(CH₃COO)₂H₂O y Zn(CH₃COO)₂H₂O en agua destilada con una concentración [Zn+Ca] = 0,1 mol.L⁻¹. La fracción para cada composición (de 0 a 15 mol%) fue representada como [Zn]/[Zn+Ca]x100 (mol%). Luego, la solución B fue añadida lentamente sobre la solución A bajo agitación vigorosa a 90 °C por 5h. El pH fue ajustado a 8 usando una solución diluida de hidróxido de amonio. Después, la suspensión formada fue filtrada y lavada con abundante agua destilada hasta pH= 7. El producto, un polvo blanquecino, fue secado a 80 °C por 24h. El sólido seco fue impregnado por el método de humedad incipiente con Mo (heptamolibdato de amonio) como fase activa, y Ni como promotor (nitrato de níquel). El Mo fue impregnado con una composición nominal de 15% como MoO₃. Luego, el sólido fue secado a 80°C por 24h y co-impregnado con Ni en proporción atómica 3Mo:Ni. Los sólidos fueron secados a temperatura ambiente y divididos en dos porciones: una porción fue calcinada a 400 y la otra porción a 800°C por 4h.

Los catalizadores fueron etiquetados como NiMo/Hap (n%Zn), donde Hap es la fase hidroxiapatita y n es el porcentaje molar de Zn entre 0 y 15%.

Las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas se caracterizaron mediante técnicas fisicoquímicas tales como: difracción en polvo de rayos X (DRX), medidas de área superficial BET y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Por su parte, los precursores catalíticos, NiMo/Zn-hidroxiapatitas, fueron caracterizados por FT-IR, difracción de rayos X en polvo, medidas de área superficial BET, microscopia electrónica de transmisión (MET) y reducción a temperatura programada (TPR).

Los estudios de DRX fueron hechos en un difractómetro Siemens (D500S) con radiación $\text{CuK}\alpha$ (1,54060 Å) para la detección de la fase cristalina entre 5 y 80° (2 θ). La presencia de los grupos funcionales de los sólidos fue evaluada por FT-IR; los espectros fueron grabados en un espectrómetro Shimadzu 480 en el intervalo de 2000-500 cm^{-1} . Las muestras fueron preparadas mezclando los sólidos con KBr para formar una pastilla fina. Las medidas de área superficial (BET) fueron llevadas a cabo en un Beckman Coulter SA Plus instrument usando N_2 como adsorbato. Los análisis TPR se realizaron en un Chemisorb Analyzer 2900 de Micromeritics. Las muestras fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 950 °C bajo un flujo H_2/Ar (10/90 v/v). También, los sólidos fueron analizados por MET en un microscopio Philips CM12 operando a 80 KeV.

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno se efectuó en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica. Todos los catalizadores fueron previamente sulfurados con una solución de CS_2 (10 v/v %, 10 mL.h^{-1})/heptano bajo una corriente de H_2 (100 mL.min^{-1}). La temperatura se incrementó hasta 400 °C, a una velocidad de 0,0833 °C. s^{-1} , manteniendo estas condiciones por 2 h. Luego, la reacción tomó lugar usando 200 mg de catalizador usando una alimentación líquida (2,7 10^{-4} mL.s^{-1}) compuesta por 10 p/p % de tiofeno en heptano y una corriente de H_2 (0,25 mL.s^{-1}) a 280 °C. El sistema se cubrió con una manta de calentamiento (150 °C) con el fin de evitar la condensación de los productos de reacción. Los productos de reacción se inyectaron en forma gaseosa en un cromatógrafo de gases Varian 3800 (AutoSystem XL) equipado con detector FID usando una columna capilar (5%

bifenilo y 95% de dimetilsilano) de 30 m de longitud y un diámetro interno de 0,250 mm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura. 1 señala los difractogramas de DRX de las muestras de las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas (0-15% Zn mol).

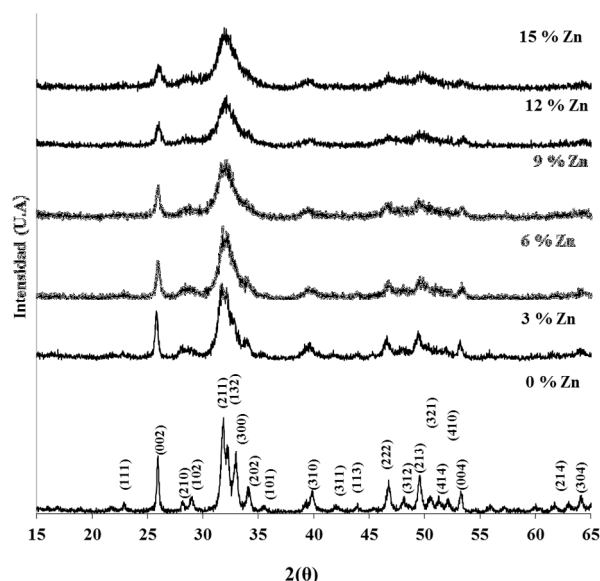


Figura 1. Patrón de DRX de las muestras sintetizadas usando diferentes composiciones molares de Zn.

Estos difractogramas muestran picos intensos correspondiente a los planos (211), (002), (132), (300), (222) y (213) los cuales son representativos de las estructuras hidroxiapatitas (JCDPS 09-0432) [4]. No se identificaron otras fases adicionales.

Adicionalmente, a medida que el contenido de Zn aumenta, la intensidad de los picos disminuye y comienza a hacerse más anchos. Esto podría estar asociado al tamaño granométrico de los cristallitos los cuales son más pequeños a medida que el contenido de Zn incrementa [4] (Tabla 1, Figura 6). Los valores del tamaño de los cristales fueron determinado usando la ecuación de Scherrer usando la reflexión del plano (310) (2theta=39,96, PDF-84-1998, beta corregido con nitrato de plomo estándar).

Por otro lado, la Fig. 2 muestra los difractogramas de los patrones de XRD correspondiente a las muestras NiMo/Hap(0%Zn), NiMo/Hap(9%Zn) y NiMo/Hap(15%Zn) calcinadas a 400 °C. Para la muestra NiMo/Hap (0%Zn), se identificaron dos fases: hidroxiapatita y scheelita (CaMoO_4 , tetragonal) (JPCDS 77-2239). La scheelita se forma por la

reacción a alta temperatura entre el Ca, que migra fuera de la estructura de la hidroxiapatita, y el heptamolibdato de amonio impregnado. Esta fase fue encontrada en todos los sólidos calcinados a 400 y 800°C. Por su parte Elazarifi *et al.* [7], no determinaron la fase scheelita en los catalizadores NiMo/Al-hidroxiapatita, quizás el Al estructural de la hidroxiapatita no permitió la formación de esta fase.

Tabla 1. Tamaño de los cristales de las muestras sintetizadas Zn-hidroxiapatitas calcinada a 400 usando la ecuación de Scherrer.

Sólidos	Tamaño de los cristales (nm)
Hap 0 % Zn	19,4
Hap 6 % Zn	9,15
Hap 9 % Zn	9,01
Hap 12 % Zn	8,40
Hap 15 % Zn	10,2

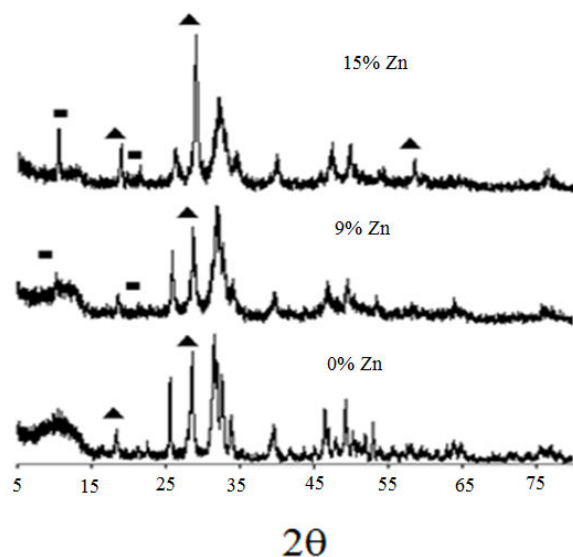


Figura 2. Difractogramas de las muestras NiMo/Hap (0 % Zn), NiMo/Hap (9 % Zn) y NiMo/Hap (15 % Zn) calcinadas a 400 °C: (■) Fase scheelita CaMoO_4 , (▲) Fase parascholzita $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Otros picos corresponden a la fase hidroxiapatita.

Para las muestras NiMo/Hap (15% Zn) y NiMo/Hap (9% Zn) se identificaron algunas fases como: hidroxiapatita, scheelita y parascholzita

ortorrómbica ($\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (JPCDS: 35-0495). La última fase se formó durante la calcinación de la Zn-hidroxiapatitas.

De igual manera, la muestra NiMo/Hap (0% Zn) calcinada a 800°C muestra tres fases: scheelita, fosfato de calcio $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ (JCPDS: 43-0224) e hidroxiapatita. (Fig.3). Es conocido que las hidroxiapatitas son deshidroxiladas a fosfato de calcio a 800 °C [4, 11].

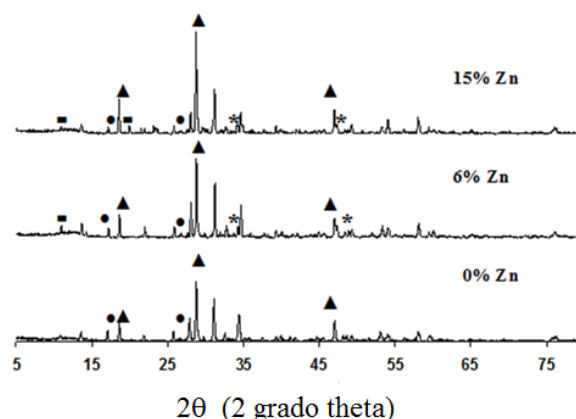


Figura 3. Difractogramas de las muestras NiMo/Hap (0 % Zn), NiMo/Hap (6 % Zn) y NiMo/Hap (15 % Zn) calcinadas a 800 °C: (■) fase scheelita CaMoO_4 , (●) fase fosfato de calcio $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$, (▲) fase parascholzita. Otros picos corresponden a la fase de hidroxiapatita.

Asimismo, las muestras NiMo/Hap (15% Zn) y NiMo/Hap (6% Zn) calcinadas a 800°C muestran las siguientes fases: hidroxiapatita, scheelita, fosfato de calcio ($\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (JCPDS: 09-0169) y $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (JPCDS 48-1196)). La presencia de calcio y fosfato de cinc se produce por la deshidroxilación de la Zn-hidroxiapatita. De acuerdo a Saih *et al.* [12] durante el proceso de calcinación, los HPO_4^{2-} aniones son deshidroxilados para producir aniones fosfato. Algunos autores han señalado que la calcinación de la hidroxiapatita a altas temperaturas genera especies de fosfato pero siempre se observan algunos residuos de hidroxiapatitas [9].

Por otra parte, otras posibles especies como Ni_xO_y ó Mo_xO_y no fueron observadas por esta técnica en las muestras calcinadas a 400 u 800°C. Los cristales de estas especies pudiesen ser muy pequeños ó tener un carácter amorfo que no les permite difractar.

Estos sólidos también fueron caracterizados por FT-IR. En la Fig. 4 (a), se muestran los espectros de FT-IR de las Zn-hidroxiapatitas sintetizadas. Spadavecchia y González [8] asignaron cuatro modos de vibración normal denominados: μ_1 , μ_2 , μ_3 y μ_4 correspondientes a los aniones PO_4^{3-} de la estructura tipo hidroxiapatita. Así, las bandas pertenecientes a los modos vibracionales: μ_1 y μ_2 ubicadas entre 470 y 420 cm^{-1} no aparecen en los espectros de FT-IR porque éstos fueron grabados hasta 500 cm^{-1} . Otras bandas intensas 1091 y 1032 cm^{-1} fueron adjudicadas al modo de vibración μ_3 . El modo vibracional μ_4 se hizo presente entre 660 y 520 cm^{-1} . Para todas las muestras sintetizadas sin Zn, fue posible identificar todas las bandas de fosfato (μ_3 y μ_4) [4].

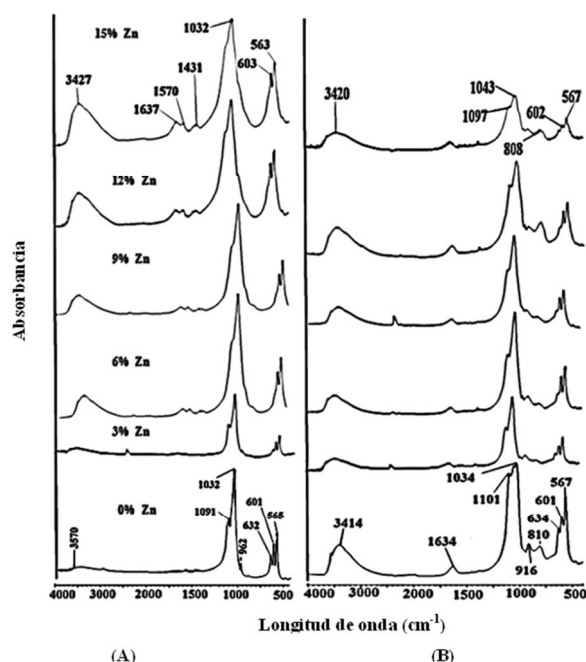


Figura 4. (a) Espectros de FT-IR de las muestras sintetizadas y (b) Espectro FT-IR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C .

Por otra parte, a medida que la fracción de Zn fue incrementada en la estructura de la hidroxiapatita, las bandas de fosfato se hicieron más anchas. Estos resultados pudiesen estar asociados al tamaño de grano nanométrico de los cristallitos tal como lo demuestran las micrografías TEM (Figura 6).

De manera similar, una banda ancha entre 3300 - 3600 cm^{-1} y otra banda más estrecha a 1637 cm^{-1}

corresponden a moléculas de agua adsorbida sobre la superficie de la hidroxiapatita. La banda específica a 3570 cm^{-1} se corresponden con los grupos OH de la estructura de la hidroxiapatita [4, 10].

La Fig 4(b) muestra el espectro FT-IR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C . Se observaron las bandas de PO_4^{3-} alrededor de 1101 , 1034 , 601 y 567 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a los modos de vibración μ_3 [12]. Si se compara el espectro FT-IR de las muestras calcinadas con Ni y Mo, con las muestras sin calcinar, una nueva banda a 808 - 810 cm^{-1} es observada. Esta banda se encuentra asociada a la fase scheelita CaMoO_4 [12]. Esta fase fue también determinada mediante DRX. La intensidad de esta banda se incrementa a medida que incrementa el contenido de Zn. Esta fase de CaMoO_4 pudiese disminuir el contenido de especies de Mo octaédrico útiles para la reacción de HDS debido a su difícil reducción.

También se observan las bandas alrededor de 3420 y 1600 cm^{-1} para todas las muestras sintetizadas y calcinadas a 400 °C , las cuales se corresponden con las moléculas de agua adsorbidas o los grupos OH de la hidroxiapatita.

Una banda a 1097 cm^{-1} puede ser adjudicada a los aniones HPO_4^{2-} . Generalmente los aniones HPO_4^{2-} pueden generar a una banda menos intensa a 875 cm^{-1} la cual puede estar solapada con la banda a 916 cm^{-1} adjudicada a los aniones fosfatos [13].

Los espectros de FT-IR correspondientes a los precursores catalíticos calcinados a 800 °C fueron muy similares a los espectros de FT-IR de los precursores catalíticos calcinados a 400 °C (Fig. 5). Las bandas de fosfatos, de las muestras calcinadas a 800 °C fueron ligeramente desplazadas en comparación con las muestras calcinadas a 400 °C producto de la transformación de la hidroxiapatita a especies de fosfato [4]. Durante la calcinación a 800 °C , fueron observadas por XRD, especies de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ó $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$.

La banda a 815 cm^{-1} correspondiente a la fase scheelita aparece mucho más intensa a medida que la temperatura de calcinación se incrementa. Las bandas a 634 , 1634 y 3414 cm^{-1} observadas en las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C , y adjudicadas a las vibraciones OH no se encontraron en los espectros de FT-IR de las

muestras calcinadas a 800°C producto de la deshidratación de las muestras. Las bandas a 1101, 1034, 634 y 567 cm^{-1} corresponden a las bandas de fosfatos de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ó $\text{Ca}_{19}\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_{14}$ ya antes mencionadas[12].

Las muestras también fueron analizadas texturalmente usando las técnicas de medidas de área superficial BET. La Tabla 2 muestra los resultados de algunas muestras seleccionadas de Zn-hidroxiapatitas sintetizadas y calcinadas a 400 y 800°C.

Los resultados señalan, para las muestras sintetizadas con diferentes contenidos de cinc, un incremento del área superficial BET a medida que la fracción de Zn se incrementa en la estructura de la hidroxiapatita. Estos resultados indican que el tamaño de los cristales se hace más pequeño a medida que se incrementa el contenido de Zn, tal como se confirmó por DRX y FT-IR. En las muestras impregnadas con Ni y Mo calcinadas a 400°C, el área BET disminuyó en comparación con las muestras sintetizadas. Esto puede estar relacionado con el bloqueo de los poros de la estructura durante la impregnación [7].

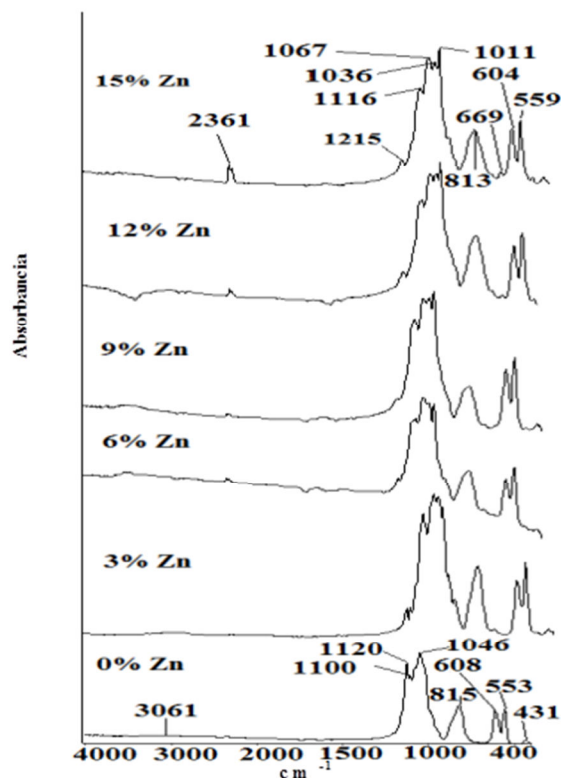


Figura 5. Espectro FT-IR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 800 °C.

Tabla 2. Área superficial BET obtenida para las muestras sintetizadas Zn-hidroxiapatitas y calcinada a 400 y 800°C.

Sólidos	Área superficial BET (m^2/g)		
	Hidroxiapatitas (Hap) sintetizadas	NiMo/HaP calcinadas a 400 °C	NiMo/HaP calcinadas a 800 °C
Hap 0 % Zn	58	58	8
Hap 3 % Zn	-	-	8
Hap 6 % Zn	-	-	4
Hap 9 % Zn	81	81	3
Hap 12 % Zn	-	137	6
Hap 15 % Zn	138	138	6

Asimismo, el área superficial BET de las muestras calcinadas a 800°C fue mucho más baja que aquellas reportadas a una temperatura de calcinación de 400°C. Los cristales de gran tamaño de fases condensadas (como fosfato de calcio), determinados por TEM, pudiesen ser los responsables de estas bajas áreas superficiales. Teniendo en cuenta las pocas diferencias encontradas en las medidas de área BET entre las muestras calcinadas a 800°C, se concluye que los fosfatos formados son bastante densos independiente de que el catión de compensación sea cinc o calcio.

Las micrografías TEM de dos hidroxiapatitas calcinadas a 400 y 800 °C son mostradas en la Fig 6. La hidroxiapatita (0%Zn) calcinada a 400 °C (Fig. A) señala la presencia de fases bien diferenciadas con morfología tipo aguja característica de la hidroxiapatita, de 100 nm de longitud y 20 nm de ancho. Después de la calcinación a 800 °C (Fig. B), el tamaño de los cristales aumenta alcanzando un tamaño de grano de unos 500 nm. Estos cristales corresponden a fosfato de calcio $\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{17}$ e hidroxiapatita remanente, según estudios previos determinados por DRX y FT-IR. Los cristales de hidroxiapatita coalescen formando cristales mucho más grandes cuando se incrementara la temperatura.

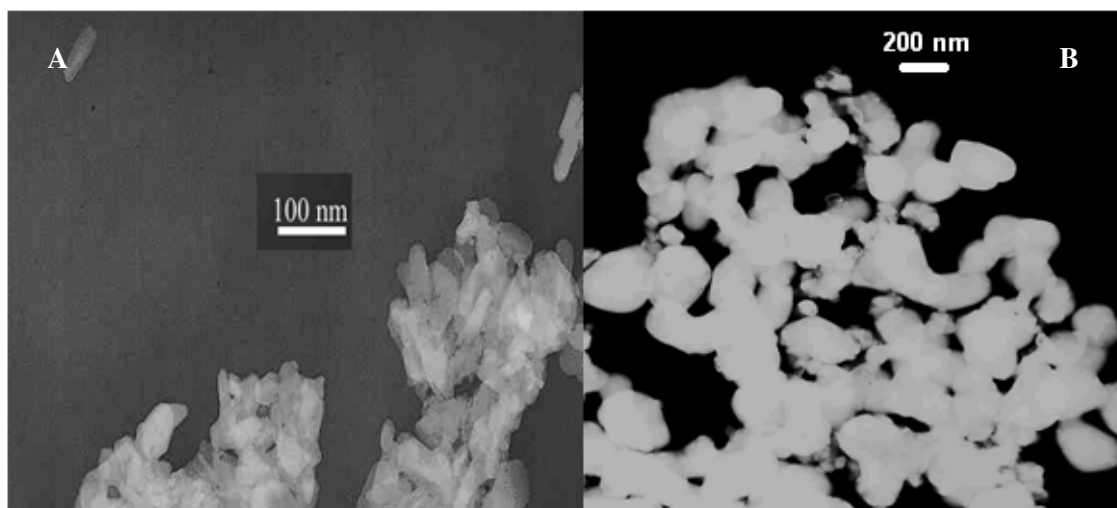


Figura 6. Micrografía TEM (a) Zn-hidroxiapatita (0% Zn) calcinada a 400 °C (b). Zn-hidroxiapatita (0% Zn) calcinada a 800 °C.

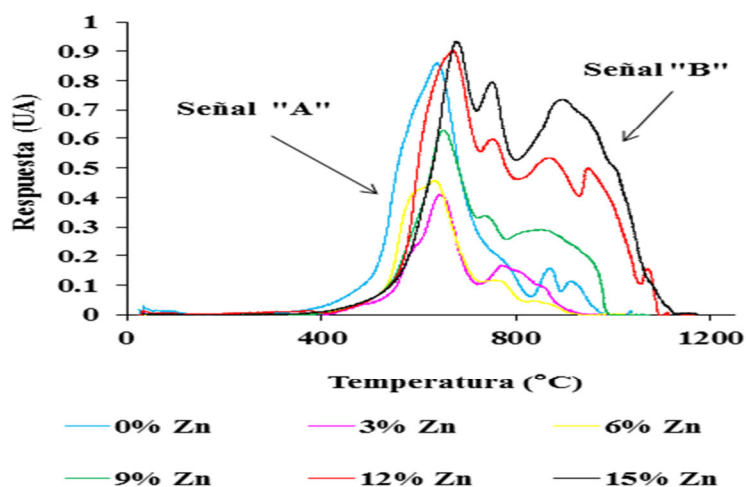


Figura 7. Perfil de TPR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinadas a 400 °C.

La Fig. 7 muestra los resultados de TPR para los precursores catalíticos calcinados a 400 °C (NiMo/Zn-hidroxiapatitas). En todos los termoreductogramas fue posible observar dos señales perfectamente distinguibles: una señal “A” entre 500-700 °C, y otra señal “B” 800-1100 °C.

Medema *et al.* [14], encontraron dos posibles señales reducibles para las especies de Mo. El primer pico (650 °C) fue asignado a especies reducibles de Mo octaédrico polimérico responsable de la actividad catalítica en los catalizadores de HDS, y el último pico a 880 °C correspondiente a especies de Ni y Mo tetraédrico (incluyendo molibdato de calcio) mucho más difíciles de reducir. También es posible que existan especies de

fosfato, tales como fosfato de calcio o fosfato de calcio y cinc, que se reduzcan a altas temperaturas [15, 16].

Para las muestras entre un 0-6 % Zn, el pico correspondiente a especies de Mo octaédrico muestra un mayor consumo de H₂ que las especies de Mo tetraédrica. Luego, y a medida que el contenido de Zn incrementa, la señal b comienza a ser más ancha y a cobrar más altura generando otros picos adicionales (muestras 9-15 % Zn).

Este sistema es complejo y puede ser debido a la combinación de diferentes especies difíciles de reducir tales como: Mo tetraédrico, óxidos de Ni, óxidos de cinc y aniones fosfato. También, se

observa que las señales de Mo octaédricas son desplazadas a mayores temperaturas. La presencia de cinc contenido dentro de la estructura conlleva a la formación de sales de fosfato doble de calcio y cinc; estas sales se incrementan a medida que aumenta el contenido de cinc, razón por la cual, la señal B se incrementa. Este aumento en esta sal doble de fosfato, pudiese recubrir, en parte, a los óxidos de molibdeno octaédrico, surtiendo el efecto

“core-shell” [17]. Esta coraza pudiese aumentar la temperatura de reducción del Mo octaédrico afectando la conversión del tiofeno.

La Tabla 3, muestra un resumen del consumo de hidrógeno y la temperatura de reducción para los máximos correspondiente a la señal “A” y “B”.

Tabla 3. Consumo de hidrógeno y temperatura de reducción de los picos relacionados con la señal “A” y “B”.

Muestras	Señal A		Señal B		Relación Señal A/B
	Consumo de H ₂ u.a	Temperatura °C	Consumo de H ₂ u.a	Temperatura °C	
Hap 0 % Zn	0,86	639	0,16	871	5,38
Hap 3 % Zn	0,41	649	0,08	864	5,12
Hap 9 % Zn	0,62	651	0,28	871	2,21
Hap 12 % Zn	0,89	667	0,52	871	1,71
Hap 15 % Zn	0,93	677	0,73	896	1,27

Tal como observa en la Tabla 3, a medida que aumenta el contenido de cinc, la temperatura de reducción de la señal “A” correspondiente al molibdeno octaédrico, responsable de la actividad catalítica, es desplazada a temperaturas mayores haciéndolo más difícil de reducir. Asimismo, la relación de la señales A/B disminuye a medida que aumenta el contenido de cinc, lo que implica que la señal correspondiente a molibdeno tetraédrico, el cual es más difícil de reducir, se va incrementando.

En la Figura. 8 muestra los perfiles de TPR para las muestras calcinadas a 800 °C.

Para el catalizador NiMo/alúmina se observaron tres señales a 525, 600 y 822 °C. La primera señal es asignada a especies de Mo octaédrico polimérico las cuales son fácilmente reducibles. La última señal a 822 °C corresponde a especies de Mo tetraédrico mucho más difíciles de reducir [14, 16]. La señal a 600°C podría ser asignada a especies de óxidos Ni

reducibles. Para los catalizadores con 0-15% Zn, se observa una gran y amplia señal entre 600-1000 °C. Esta señal fue más intensa a medida que el contenido de Zn se incrementa en la estructura de la hidroxiapatita. Esta señal, es una combinación de muchas especies reducibles tales como Mo octaédrico y tetraédrico, fosfato de calcio, óxidos de níquel, especies de Zn y la scheelita. La calcinación del soporte a 800°C, en todo caso, afectó notablemente la reducción de las especies activas de Mo haciéndola más difíciles de reducir; y así, la mayoría del Mo octaédrico reducible paso a especies de Mo poco reducibles como la scheelita u otras especies de Mo tetraédrico. Esto pudiese estar relacionado con las bajísimas áreas superficiales que pudiesen sinterizar las especies de óxidos metálicos soportadas en la estructura de la hidroxiapatita calcinada.

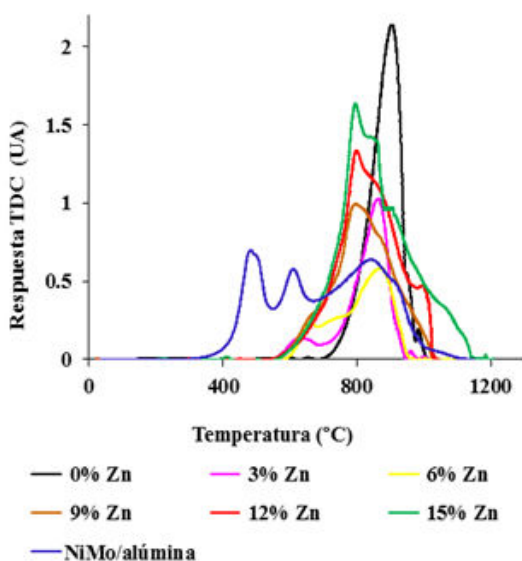


Figura 8. Perfil de TPR de las muestras NiMo/Zn-hidroxiapatita calcinadas a 800 °C.

En la Figura 9 se muestra la conversión catalítica del tiofeno empleando los catalizadores calcinados a 400 °C. En el caso de los catalizadores calcinados a 800 °C, éstos no mostraron actividad alguna. Estos resultados están relacionados con las bajísimas áreas superficiales mostradas por los catalizadores calcinados a 800 °C (Tabla 2). También, los catalizadores calcinados a 800 °C mostraron, de acuerdo a los análisis de TPR, que las especies de Mo octaédrico, responsables de la actividad catalítica, se encuentran en baja proporción. La mayoría de las especies de Mo reducibles se encontraron después de los 700°C, las cuales pertenecen al Mo tetraédrico. Estas especies de Mo tetraédrico, son poco activas en la reacciones de hidrotratamiento.

De acuerdo a los análisis de TPR (Figura, 7, tabla 2), las muestras calcinadas a 400 °C muestran un incremento en la actividad catalítica a medida que aumenta la cantidad de especies de Mo octaédrico (menor contenido de cinc). Las especies de Mo octaédrico son mucho más fáciles de reducir haciéndolas más activas. Resultados similares han sido obtenidos por Gu *et al* [10] en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno usando catalizadores Au-Pd soportados en mezcla de óxidos de Ti y Al. Ellos encontraron que cuando los catalizadores son calcinados a 500°C fueron más activos que cuando eran calcinados a temperatura superiores, alegando que las propiedades texturales del soporte, así como

la fase activa, eran óptimas a bajas temperatura.

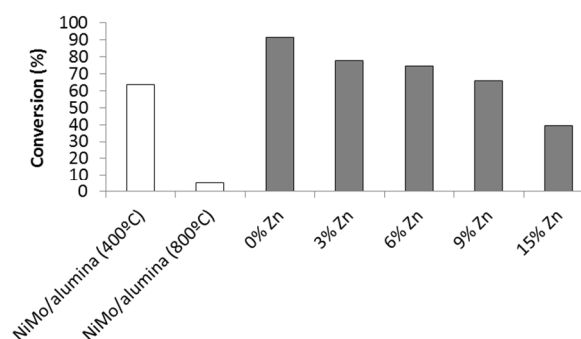


Figura 9. Reacción catalítica de la reacción de HDS de tiofeno usando NiMo/Zn-hidroxiapatitas calcinada a 400°C.

En los resultados obtenidos, el catalizador con 0% Zn mostró la mayor actividad catalítica de esta serie. Los catalizadores con un contenido de cinc entre 3 y 6% resultaron más activos que el catalizador comercial. De acuerdo a Elazarifi *et al.* [7], la fase hidroxiapatita pudiese dispersar la fase activa (especies de Mo) lo cual pudiese mejorar la reacción catalítica.

Luego, y a medida que se incrementó el contenido de Zn la actividad catalítica disminuyó. Este comportamiento podría estar relacionado con una mayor proporción de la fase scheelita la cual implica una baja concentración de la fase activa (especies de Mo octaédrico) en conjunto con el efecto de “core-shell” que pudiese estar ejerciendo el fosfato de calcio y cinc, afectando la reducción del Mo octaédrico, y por ende la conversión de tiofeno.

4. CONCLUSIONES

El Zn puede ser incorporado en la estructura de la hidroxiapatita por el método de co-precipitación. Usando este método, no se detectan otras fases adicionales. La impregnación de Zn-hidroxiapatitas con Mo o Ni en conjunto con la temperatura de calcinación 400 ó 800 °C, genera diferentes fases. Más aún, las propiedades texturales y químicas fueron muy diferentes a las determinadas en las hidroxiapatitas sintetizadas.

La incorporación de Zn en la hidroxiapatita afectó la actividad catalítica de estos sólidos. Éstos fueron más activos que la alúmina comercial hasta un porcentaje en cinc del 6%. También, la actividad catalítica de la reacción de HDS de tiofeno fue

afectada por la temperatura de calcinación. Los catalizadores más activos fueron aquellos calcinados a 400 °C que aquellos calcinados a 800°C, donde las bajas áreas superficiales disminuyeron las propiedades de reducción de la fase activa, y por ende fueron menos activos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al Fonacit (PAE-FONACIT N° 2011000797) por la ayuda económica para llevar a cabo este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1]. Marcilly C. Stud. Surf. Sci. Catal. 2001; 135: 37-60.
- [2]. Chianelli R R, Berhault G, Raybaud P, Kasztelan S, Hafner J, Toulhoat H. Appl. Catal. A. 2002; 227: 83-96
- [3]. Priya K, Buvaneswari G. Mater. Res. Bull. 2009; 44: 1209-1213.
- [4]. Miyaji F, Kono Y, Suyama Y. Mater. Res. Bull. 2005; 40: 209-220
- [5]. Linares C. F, López J, Scaffidi A, Scott C. Appl. Catal A: General. 2005; 292: 113-117
- [6]. Fierro JL, López-Agudo A, Grange P, Delmon B. En: Proceedings of 8th international congress on catalysis, 1984. Berlin (Alemania), 1984, p. 363.
- [7]. Elazarifi N, Aït Chaoui M, El Ouassouli A, Ezzamarty A, Travert A, Leglise J, Ménorval L-Ch, Moreau, C. Catal Today. 2004; 98: 161-170..
- [8]. Spadavecchia U, González G. Rev. Fac. Ing. UCV. 2007; 22: 37-44.
- [9]. Kamitakahara M, Takahashi A, Tanihara M, Kawachi G, Ohtsuki C. J. Ceram. Soc Japan. 2007; 115: 425-428
- [10]. Gu Z, Luo L, Chen S. Indian J. Chem. Technol. 2009; 16: 175-180.
- [11]. Zhao R, Yin C, Zhao H, Liu C. Fuel Process Technol. 2003; 81: 201-209.
- [12]. LeGeros R, Taheri M, Quirolgico G, LeGeros JP. In: Proceedings of the 2nd International Congress on Phosphorus Compounds 1980. Boston, (EEUU)1980,p. 89.
- [13]. Saih Y, Ait Chaoui, M, Ezzamarty A, Lakhdar M. Catal Commun. 2001; 2 81-87.
- [14]. Cacciotti I, Bianco A, Lombardi M, Montanaro L. J. Eur. Ceram. Soc. 2009; 29: 2969-2978.
- [15]. Medema J, Van Stam C, de Beer V H J, Konings A J A, Koningsberger D. C. J. Catal. 1978; 53: 386-400.
- [16]. Guerra J, Brito J, González G, Villalba R, Pagano

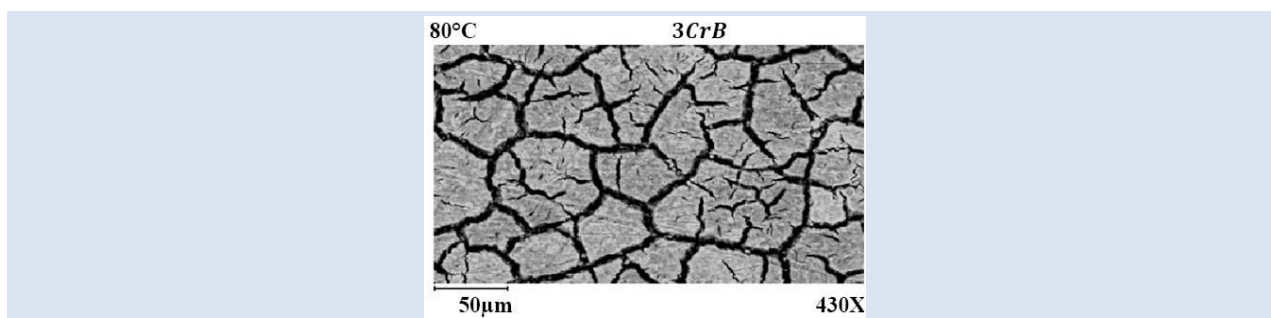
M, Sánchez J. In: XXI Simposium Iberoamericano de Catálisis, 2008.Málaga (España); 2008: 1164-1170.

- [17]. Lee J J, Kim H. Moon S.H. Appl Catal B-Environ. 2003; 41: 171-180.

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR CO₂ DE NUEVOS ACEROS DE BAJO CROMO UTILIZADOS EN TUBULARES DE POZO MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICASMariana Escalante¹, Nathalie Ochoa^{1*}, Carlos Sequera^{2*}, Jaysmlen Jaspe²

1: Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela. 2: Petróleos de Venezuela PDVSA-Intevep, Gerencia General de Soporte Tecnológico, Gerencia Departamental de Materiales y Confiabilidad Operacional, Apartado 76343, Caracas 1070-A, Venezuela.

*e-mail: nochoa@usb.ve, sequerac@pdvsa.com



RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión por CO₂ de tres aceros utilizados en la fabricación de tubulares de producción de crudo y gas: dos aceros con 3% Cr y variaciones en los contenidos de elementos como Mn, V y Cu (designados como 3CrA y 3CrB) y un acero al carbono convencional correspondiente a un tubular grado N80 (designado como N80). El estudio se abordó utilizando técnicas electroquímicas (Cronopotenciometría, Voltamperometría, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Resistencia a la Polarización Lineal) controlando la hidrodinámica del sistema empleando un electrodo de disco rotatorio. Los experimentos se realizaron en una solución salina 3,5 % de NaCl previamente desaireada y saturada con CO₂ a una temperatura de 80 °C durante 72 h de inmersión. Los ensayos electroquímicos se realizaron a presión atmosférica y a una velocidad de rotación constante e igual a 1000 rpm. Se encontró que la resistencia a la corrosión de los aceros aleados con cromo es superior a la del acero al carbono convencional y disminuye en el siguiente orden 3CrB > 3CrA > N80. Este resultado se atribuyó a las diferencias existentes en la metalurgia de estos tres aceros: composición química y microestructura. Adicionalmente, las mediciones electroquímicas revelaron que, independientemente del material, la resistencia a la corrosión de estos aceros aumenta con el tiempo de inmersión. La formación de una película de productos de corrosión, que bloquea parcialmente la superficie metálica, permite explicar la reducción de la cinética de disolución del metal puesta en evidencia mediante técnicas electroquímicas.

Palabras Claves: Corrosión por CO₂, Aceros 3% Cr, Mediciones Electroquímicas, Tubulares de Producción.

EVALUATION OF THE CO₂ CORROSION RESISTANCE OF NEW LOW CHROMIUM STEELS USING FOR WELLS TUBING BY ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES

ABSTRACT

The present work was carried out to evaluate the CO₂ corrosion resistance of carbon steels used for tubing in oil and gas industries. Two low alloy steels containing 3% Cr, identified as 3CrA and 3CrB, were studied by electrochemical techniques (Chronopotentiometry, Voltamperometry, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Linear Polarisation Resistance) coupled with a rotating disk electrode in order to control the hydrodynamic conditions of the system. Results obtained for 3% Cr steels were compared with those obtained for the conventional carbon steel, obtained from a N80 grade pipe, to evaluate the advantages of these new materials in terms of their CO₂ corrosion resistance. Electrochemical tests were performed in a 3.5% NaCl solution previously deaerated and saturated with CO₂ at 80 °C up to 72 h of immersion at 1000 rpm. Electrochemical measurements revealed that the corrosion resistance of low Cr steels is higher than that obtained for the carbon steel and decrease in the following order: 3CrB > 3CrA > N80. It is thought that these results might be explained by the differences found in the metallurgical characteristics of the steels (chemical composition and microstructure). In addition, it was found that the CO₂ corrosion resistances of the steels increase with the immersion time, regardless of their chemical composition. This behavior was attributed to the formation of a corrosion product layer on the metal surface when the immersion time increases, mainly blocking the metal dissolution reaction.

Keywords: CO₂ Corrosion, Low Alloy Steels, Electrochemical Measurements, Production Tubing.

1. INTRODUCCIÓN

Las fallas por corrosión en la industria petrolera pueden ocurrir en cualquiera de las etapas claves del proceso (producción, transporte, mejoramiento y refinación), impactando de manera importante los costos operativos de la empresa y la calidad del medio ambiente. Autores señalan que gran parte de las fallas que ocurren en las operaciones de producción de crudo, se relaciona con problemas de corrosión asociados a la presencia de dióxido de carbono en el yacimiento [1-5]. En efecto, es conocido que este gas reacciona con el agua presente en los fluidos de producción generando ácido carbónico (H_2CO_3) el cual ataca los aceros utilizados para la fabricación de tubulares [1-6]. Así, preservar la integridad del pozo durante su vida productiva implica necesariamente controlar los niveles de degradación (química y mecánica) de las sartas productoras, que en su mayoría son de aceros al carbono convencionales. Cuando el medio de servicio es muy agresivo para estos materiales, los problemas de corrosión son reducidos utilizando formulaciones inhibitoras o reemplazando el uso de aceros convencionales por materiales más resistentes a la corrosión, como los aceros inoxidables con contenidos de cromo entre 10 y 30% en peso [2,5,7- 8]; no obstante, estas aleaciones tienen un costo 3 a 10 veces superior al de los aceros al carbono [2]. En este sentido, los fabricantes de tubulares han venido desarrollando nuevos materiales a fin de mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros utilizados para la producción de hidrocarburos a un menor costo.

Desde hace 10 años, aproximadamente, se vienen evaluando una nueva generación de aceros de baja aleación con contenidos de cromo que no exceden el 5% en peso [9-18]. El desempeño de estos materiales se ha estudiado principalmente mediante ensayos de pérdida de peso y técnicas electroquímicas. Dichas investigaciones revelan que la adición en pequeñas proporciones de este elemento aleante mejora notablemente la resistencia a la corrosión de los aceros en ambientes saturados con CO_2 , sin comprometer las propiedades mecánicas de los mismos. De esta nueva generación de materiales, el acero con contenidos de 3% en cromo, ha sido destacado como la alternativa más prometedora que permitiría reducir la brecha existente entre los aceros al carbono y los aceros inoxidables. El buen desempeño de estos materiales

ha sido principalmente atribuido a la incorporación del cromo a la película de productos de corrosión limitando la difusión de especies a través de ella [9-18]. Algunos autores reportan un aumento en la estabilidad química de las películas de carbonato en soluciones de pH igual ó inferior a 5 [10,14]; no obstante, estudios recientes revelan que la microestructura del acero juega un rol fundamental sobre las propiedades protectoras de esta película [14,16,18].

En el presente trabajo de investigación se evalúa la resistencia a la corrosión de aceros 3% cromo de composiciones químicas y microestructuras ligeramente diferentes. El comportamiento de estos aceros se contrasta con el de un acero al carbono convencional con el objeto de contribuir con los criterios de selección de materiales en función de las características de algunos pozos venezolanos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se utilizaron como electrodos de trabajo (ET) discos de 1 cm^2 de área transversal y de, aproximadamente, 5 mm de espesor, los cuales fueron extraídos directamente de los tubulares usados para el estudio. Se evaluaron: dos aceros de baja aleación con 3% de Cr, denominados 3CrA y 3CrB, los cuales presentan variaciones entre sí en cuanto a los porcentajes de ciertos elementos aleantes; asimismo, se evaluó un acero al carbono convencional correspondiente a un tubular grado N80 (tipo Q). La composición química de los aceros determinada mediante Espectrometría Óptica de Chispa se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los aceros en estudio (porcentaje en peso).

Acero	C	Mn	Cr	Cu	V	Mo
N80	0,19	1,40	0,55	0,20	0,03	0,14
3CrA	0,10	0,38	3,73	0,21	0,42	0,25
3CrB	0,11	1,21	3,30	0,03	0,03	0,21

Las concentraciones residuales de fósforo y azufre en % en peso no se reportan en dicha tabla; sin embargo, se encuentran en los rangos P: (0,009-0,015%) y S: (0,006-0,010%), para los tres aceros. La microestructura de cada uno de los aceros evaluados se muestra en la Figura 1.

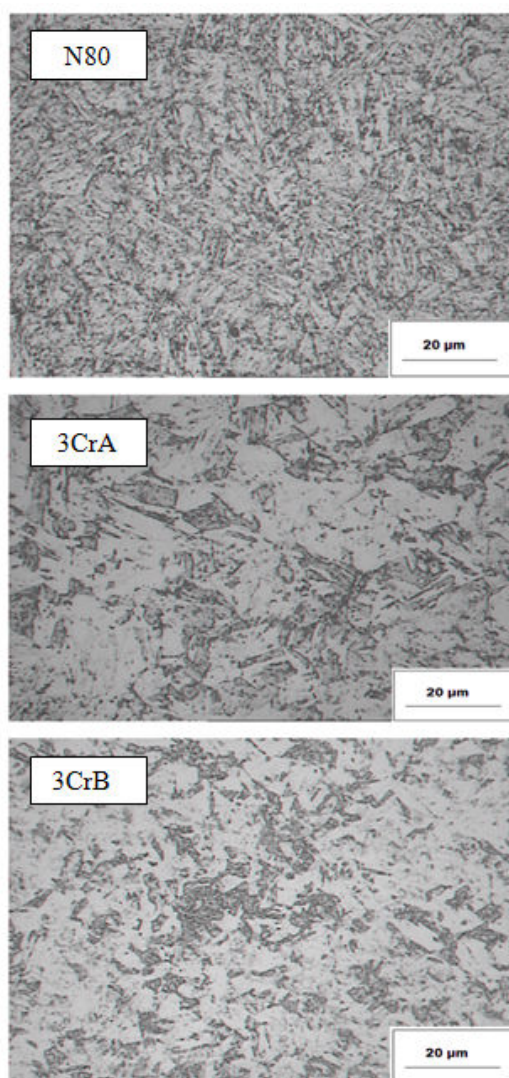


Figura 1. Microestructura de los aceros en estudio.

Para la realización de los ensayos electroquímicos, los discos metálicos se acoplaron a una extensión de acero inoxidable que cumple la función de porta electrodo (Figura 2). Este último tiene mecanizada una rosca interna que permite acoplar el conjunto a un electrodo de disco rotatorio (EDR), a fin de controlar las condiciones hidrodinámicas del sistema. La unión del disco (A) y el porta-electrodo (B) se realizó con una solución adhesiva de grafito, la cual proporciona adherencia y conductividad entre las superficies de contacto. El conjunto disco/porta-electrodo (C) fue recubierto con un polímero termo-encogible (D) a fin de exponer exclusivamente la sección transversal del ET al medio corrosivo. Previamente a la realización de los ensayos electroquímicos, la superficie del ET fue

desbastada empleando papeles de SiC de diferentes granulometrías hasta llegar a 600 grit. Posteriormente, la superficie se limpió con agua destilada, se desengrasó con acetona y se secó con aire caliente a propulsión.

2.2 Medio corrosivo

El medio corrosivo para los ensayos consistió de una solución de cloruro de sodio 3,5% m/v, desaireada con nitrógeno de ultra alta pureza durante media hora y posteriormente saturada con CO₂. El flujo de este último gas se mantuvo constante durante la realización de los ensayos electroquímicos. El pH de la solución de cloruro de sodio se mantuvo alrededor de 4 - 4,5.

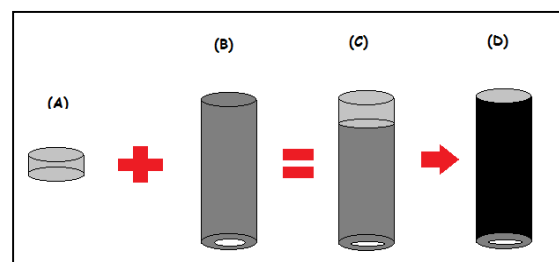


Figura 2. Montaje utilizado para el electrodo de trabajo (EDT) : (A) disco metálico (B) porta-electrodo, (C) unión disco/porta-electrodo y (D) unión disco/porta-electrodo recubierta con polímero termoencogible.

2.3 Experimentos electroquímicos

La resistencia a la corrosión de los materiales anteriormente mencionados se evaluó mediante técnicas electroquímicas: Medición de Potencial a Circuito Abierto, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), Voltamperometría (V) y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR). Las mediciones se realizaron con la ayuda de un Potenciostato/Galvanostato marca Gamry modelo DHC1. Los ensayos de corrosión se realizaron en una celda de vidrio de boro silicato de doble camisa, de aproximadamente 600 ml de capacidad y 7 orificios para accesorios, uno en la parte central y 6 en los lados adyacentes. En el orificio central se introdujo el ET acoplado con el EDR junto con un tapón de teflón. En los orificios adyacentes se introdujeron un termómetro, un condensador, dos contra-electrodos de grafito, un electrodo de referencia de calomelano saturado (ECS) y un burbujeador. Todos los ensayos se realizaron a presión atmosférica y una temperatura de 80 °C, fijando la velocidad de rotación del ET en 1000 rpm.

Los espectros de impedancia electroquímica se obtuvieron al potencial de corrosión (E_{CORR}), utilizando una amplitud de perturbación de 10 mV, un rango de frecuencias comprendidas entre 100 kHz - 8 mHz, tomando 8 puntos por década. Los espectros de impedancia fueron reportados en coordenadas de Nyquist. Las curvas de polarización se realizaron bajo control potenciodinámico a una velocidad de barrido de 10 mV/min en un rango de ± 300 mV alrededor de E_{CORR} . Las mediciones de LPR se realizaron polarizando el electrodo de trabajo ± 10 mV alrededor del potencial de circuito abierto a una velocidad de 0,125 mV/s. Todas las mediciones se realizaron por triplicado con el objeto de verificar la reproducibilidad de los resultados.

Los cálculos de velocidad de corrosión se hicieron utilizando los parámetros electroquímicos obtenidos de cada técnica (R_T , R_p , i_{CORR}) empleando el procedimiento descrito en la Norma ASTM G102-89 (R 2010) [19].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Medición de potencial de circuito abierto

La Figura 3 muestra la evolución del potencial de corrosión de los aceros N80, 3CrA y 3CrB, inmersos en una solución de NaCl al 3,5% m/v durante 72 horas. Independientemente del acero en estudio, el potencial de corrosión aumenta con el tiempo de inmersión. Luego de 72 horas, este valor es prácticamente el mismo para los tres materiales si se toma en cuenta el tamaño de las barras de error; en efecto, variaciones de potencial inferiores a 50 mV no son suficientemente significativas como para establecer diferencias en el comportamiento electroquímico de estos materiales. Estudios previos [16,20-22] revelan que el ennoblecimiento del potencial de corrosión se relaciona con la precipitación de productos de corrosión sobre la superficie de estos aceros, a medida que aumenta el tiempo de inmersión.

3.2 Impedancia Electroquímica

En la Figura 4 se muestran los diagramas de impedancia electroquímica obtenidos a E_{CORR} para los aceros N80, 3CrA y 3CrB, durante 72 horas de ensayo. Los valores promedio de las resistencias de transferencia de carga (R_T) y de polarización (R_p) se presentan en la Tabla 2. Estos parámetros se determinaron de manera gráfica tomando el punto de corte de los bucles capacitivos con el eje de las

abscisas para determinar R_T y extrapolando el bucle inductivo sobre el eje de la impedancia real para estimar los valores de R_p .

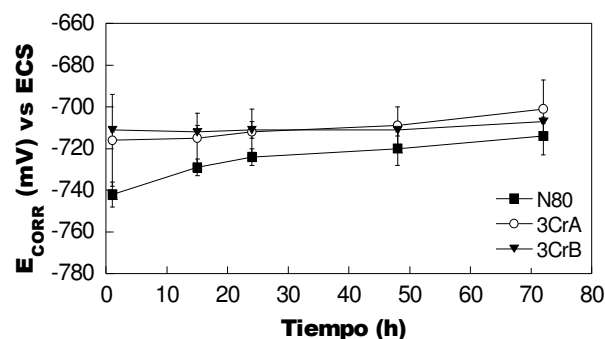


Figura 3. Evolución del E_{CORR} de los aceros N80, 3CrA y 3CrB luego de 72 horas de inmersión, $T = 80^\circ\text{C}$ y 1000 rpm.

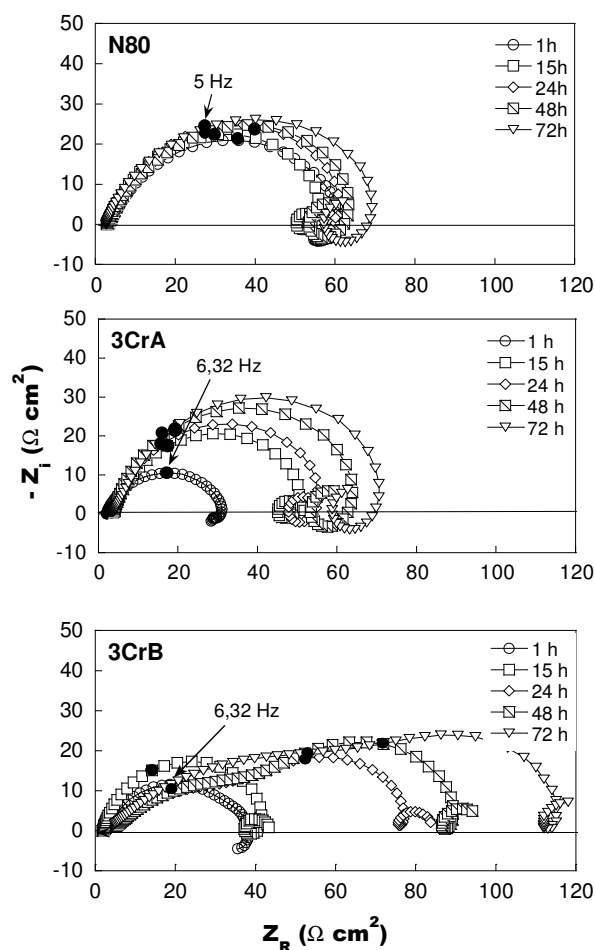


Figura 4. Diagramas de impedancia, reportados en coordenadas de Nyquist, obtenidos a E_{CORR} para los aceros N80, 3CrA y 3CrB, luego de 1, 15, 24, 48 y 72 horas de inmersión. $T = 80^\circ\text{C}$ y 1000 rpm.

Se evidencia que los diagramas de impedancia presentan formas y tamaños diferentes en función del tipo de acero ensayado. Para el caso del acero N80 y del 3CrA, los diagramas son parecidos en cuanto a su forma: ellos están constituidos por un bucle capacitivo a altas y medianas frecuencias y un bucle inductivo a bajas frecuencias. Un comportamiento similar en los bucles capacitivos es observado para el acero 3CrB hasta 15 horas de inmersión; sin embargo, luego de 24 horas, una tercera constante de tiempo se define en el dominio de alta frecuencia. Así, luego de 48 h, los diagramas de impedancia obtenidos para el acero 3CrB están constituidos por dos bucles capacitivos, uno a alta y otro a mediana frecuencia, y un bucle inductivo de bajas frecuencias. Este tipo de diagramas ha sido previamente observado por otros autores estudiando la resistencia a la corrosión de aceros en medios saturados con CO_2 mediante EIS [17, 23-26]. En el caso de los aceros N80 y 3CrA, la extrapolación del bucle capacitivo de alta y mediana frecuencia permite obtener valores de resistencia que en este caso se atribuyen a la resistencia al paso de corriente a través del electrolito en los poros de una película de productos de corrosión que se forma sobre la superficie metálica. Este resultado, en concordancia con las investigaciones de Farel y col. [23], sugiere que el sistema electroquímico se encuentra controlado por activación. En contraste, el desdoblamiento del bucle de alta y mediana frecuencia para dar origen a dos bucles capacitivos bien definidos para el acero 3CrB, sugiere que luego de 24 horas de inmersión, la cinética electroquímica se encuentra bajo control mixto [17, 26]. La aparición de una constante de tiempo adicional en el dominio de las medianas frecuencia indica que hay un proceso difusivo paralelo a la transferencia de carga [17, 26].

Los bucles inductivos observados en el dominio de baja frecuencia son comunes a los tres aceros y son característicos de la disolución de estos materiales en soluciones saturadas con CO_2 [15, 23, 24]. La presencia de bucles inductivos está relacionada con los procesos de adsorción y desorción de especies oxidantes sobre la superficie del metal, tales como el ión hidronio H^+ , el ión bicarbonato HCO_3^- o el ácido carbónico H_2CO_3 [15, 23, 24]. Cabe destacar que para el N80 y el 3CrA, los bucles inductivos aumentaron de tamaño con el tiempo de inmersión tendiendo a permanecer abiertos. Contrariamente, para el acero 3CrB, los bucles inductivos tendieron a cerrarse sobre si mismos definiendo el inicio de otro bucle capacitivo. Este comportamiento es característico de la transición activo/pasiva del metal [27-29], lo que indica que la película de productos de corrosión que se forma sobre el acero 3CrB es más continua y protectora, lo cual está en concordancia con los valores R_T y R_p reportados en la Tabla 2.

Independientemente de la composición química de los aceros evaluados, el tamaño de los bucles capacitivos aumenta con el tiempo de inmersión. Este resultado se relaciona con la formación progresiva de una película de productos de corrosión, cuyas propiedades protectoras dependen de las características metalúrgicas de cada acero: composición química y/o microestructura. La morfología y la composición química de los productos de corrosión depositados sobre estos aceros ha sido previamente estudiada en el laboratorio mediante técnicas de análisis de superficies: Microscopía Electrónica de Barrido (MEB/EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) [20, 21, 30].

Tabla 2. Parámetros característicos R_T , R_p obtenidos a partir de los diagramas de impedancia electroquímica

Acero	1h		24h		72h	
	R_T ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_T ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_T ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
N80	48 ± 9	39 ± 8	50 ± 8	47 ± 11	69 ± 5	64 ± 7
3CrA	32 ± 4	28 ± 6	47 ± 9	52 ± 10	63 ± 7	70 ± 7
3CrB	36 ± 2	33 ± 7	86 ± 16	135 ± 12	118 ± 15	150 ± 14

En el caso del acero al carbono (N80), se encontró que la película de productos de corrosión está

constituida de una mezcla de cementita (Fe_3C) y carbonato de hierro (FeCO_3); lo que coincide con

reportado en la literatura consultada [23, 26, 31- 35]. Por su parte, la caracterización de la película de productos de corrosión formada sobre los aceros 3% Cr reveló que la misma presenta una morfología del tipo “grietas en el fango” (*mud crack*) conformada por una capa interna rica en cromo y una externa rica en FeCO_3 [20,30]. Otros investigadores [9,12,18] señalan la presencia de una película de productos de corrosión constituida por una mezcla compleja de siderita más oxi-hidróxidos de cromo ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) FeCO_3 , además de la presencia de carburos de hierro y cromo tales como $(\text{FeCrV})_3\text{C}$, $(\text{FeCrV})_7\text{C}$ y $(\text{FeCr})_3\text{C}$.

Nótese que luego de 1 hora de inmersión, el bucle capacitivo del acero correspondiente al grado N80 es de mayor tamaño que aquel obtenido para los aceros 3CrA y 3CrB. Este resultado constituye una diferencia en el comportamiento electroquímico de estos materiales para tiempos cortos de inmersión. El mismo pudiera estar relacionado con las características microestructurales de cada acero y por consiguiente con las propiedades protectoras de cada una de las películas de productos de corrosión. En efecto, la microestructura de los aceros 3CrA y 3CrB son similares entre ellas pero diferentes a la del acero correspondiente al grado N80.

Luego de 72 horas de inmersión, el tamaño de los diagramas de impedancia para el acero 3CrB es superior a los obtenidos para los aceros 3CrA y N80. Este resultado sugiere que la película de productos de corrosión que se deposita sobre el acero 3CrB es más continua, adherente y protectora que aquellas formadas sobre los otros dos aceros. Por otra parte, si se compara el tamaño de los espectros de impedancia para los aceros N80 y 3CrA, se observa que tienen tamaños parecidos lo que pudiera indicar que la resistencia a la corrosión de estos materiales es similar; sin embargo, la aparición de un pequeñísimo bucle que se aprecia en el dominio de alta frecuencia del espectro de impedancia obtenido para el acero 3CrA (Figura 5), indica que la resistencia a la corrosión de este acero es superior a la del acero convencional. La aparición de esta constante de tiempo luego de 15 horas de inmersión pudiera estar relacionada con el enriquecimiento en cromo de la película interna de productos de corrosión que se forma sobre la superficie del 3CrA [20, 30].

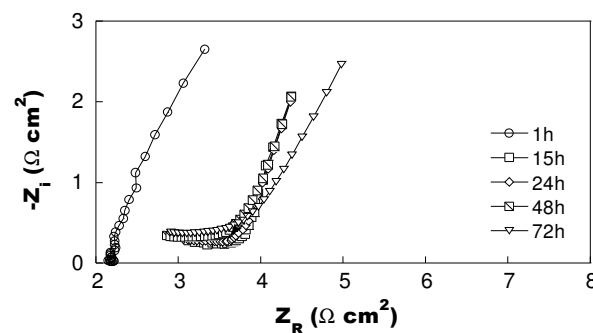


Figura 5. Detalle de la región de alta frecuencia de los diagramas de impedancia obtenidos para el acero 3CrA para diferentes tiempos de inmersión.

La Figura 6 muestra la variación de los valores de capacitancia efectiva (C_{ef}) reportados para los diferentes aceros en función del tiempo de inmersión en la solución salina saturada con CO_2 . Este parámetro se calculó utilizando las ecuaciones reportadas en la referencia [36] a partir de los valores de Q y α obtenidos mediante el método grafico propuesto por Orazem et al [37]. Este método es particularmente útil para extraer parámetros de los diagramas de impedancia cuando los valores de alfa asociados al CPE (Constant Phase Element) son inferiores a la unidad ($\alpha < 1$).

Se observa que la capacitancia calculada para el acero N80 es superior a la de los aceros 3%Cr, independientemente del tiempo de inmersión. Este resultado pudiera explicarse por la incorporación de este elemento aleante a la película de productos de corrosión. Luego de 72 horas, la capacitancia efectiva aumenta ligeramente para el acero N80, mientras que tiende a disminuir alcanzando inclusive valores del orden de una capacitancia de doble capa ($50 \mu\text{F}$) para los aceros 3% Cr [27,36,38]. La disminución de la capacitancia con el tiempo de inmersión ha sido asociada con una densificación de la película de productos de corrosión en los poros y/o defectos que progresivamente bloquea los sitios activos de la superficie metálica [23]. Este resultado sugiere que la película de productos de corrosión que se forma sobre estos aceros es más protectora que aquella formada sobre el acero al carbono convencional (N80) y que estas propiedades mejoran con el tiempo de inmersión. La caracterización mediante técnicas de análisis de superficie permitiría correlacionar la variación de los valores de capacitancia con las propiedades de la película de

productos de corrosión.

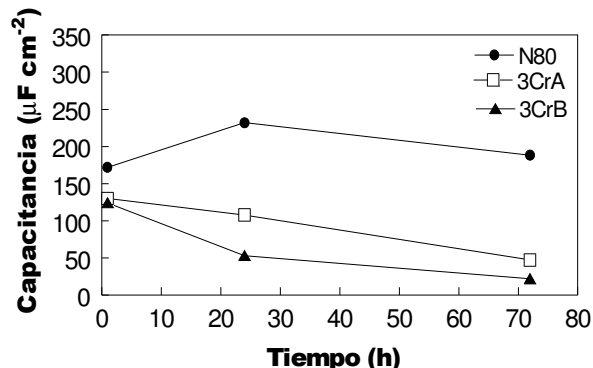


Figura 6. Dependencia de la capacitancia efectiva (C_{ef}) con el tiempo de inmersión para los aceros N80, 3CrA y 3CrB.

En cuanto a los valores de alfa, estos permanecen constantes e iguales a 0,7 para el acero N80 mientras que para los aceros aleados con cromo, disminuyen con el tiempo de inmersión y se encuentran entre 0,8-0,4. La disminución de los valores de alfa traduce una dispersión de las constantes de tiempo a lo largo de la superficie del electrodo como consecuencia de la formación de una película de productos de corrosión. Cuando esto ocurre, la superficie no es uniformemente activa y la dispersión observada es frecuentemente atribuida a heterogeneidades en la reactividad del metal o a un efecto geométrico que impide tener una distribución uniforme de corriente y/o potencial sobre la superficie del electrodo [27, 38].

3.3 Voltamperometría

En la Figura 7 se muestran las curvas de polarización obtenidas para los aceros N80, 3CrA, y 3CrB luego de 24 y 72 horas de inmersión. Independientemente de la composición química del acero, el potencial de corrosión aumenta con el tiempo de inmersión, acorde con lo obtenido a partir de las curvas cronopotenciométricas. Se aprecia que la cinética anódica se encuentra bajo control mixto en acuerdo con trabajo previos [20] y con lo reportado en la literatura [14]. Nótese que la densidad de corriente correspondiente a la disolución del metal disminuye con el tiempo de exposición y que la disminución de la densidad de corriente anódica es mayor para el acero 3CrB (Figura 8), lo que es cónsono con los resultados obtenidos a partir de los diagramas de impedancia.

Por su parte, la rama catódica revela que la cinética

de reducción del protón H^+ , se encuentra controlada por activación, tal y como se ha reportado con antelación en estudios previos [20, 21] y en algunos trabajos reportados en la literatura consultada [14]. Además, se observa que la cinética catódica permanece relativamente constante en el tiempo de inmersión. Este resultado pudiera estar relacionado con la formación de una película de productos de corrosión con características semiconductoras [12]. Al comparar las curvas de polarización obtenidas para los tres materiales luego de 72 h de inmersión (Figura 8), se observa que las densidades de corriente anódica varían significativamente frente a las catódicas; este resultado sugiere que los diagramas impedancia obtenidos a E_{CORR} (Figura 4) reflejan principalmente la cinética de disolución del metal, en acuerdo con la disminución de los valores de capacitancia.

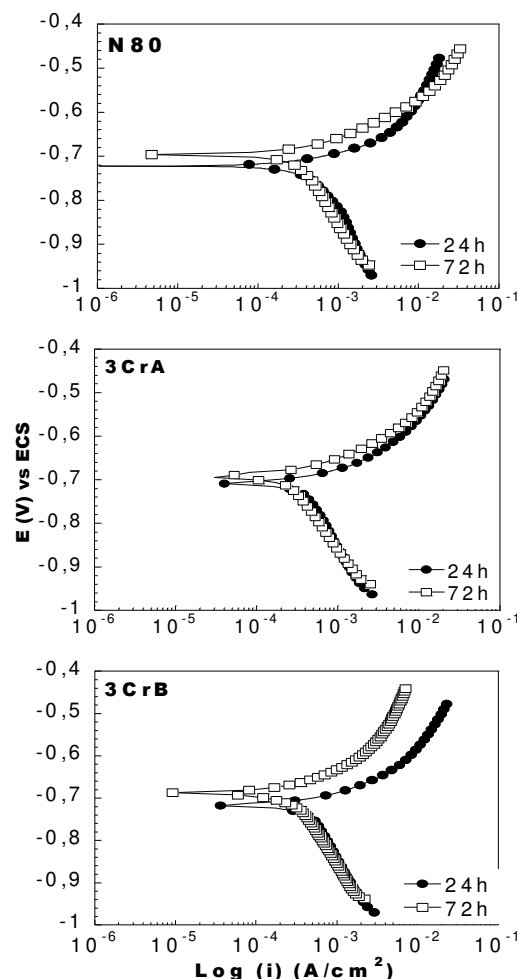


Figura 7. Curvas potenciodinámicas correspondientes a los aceros N80, 3CrA y 3CrB para tiempos de inmersión de 24 y 72 h, 80 °C y 1000 rpm.

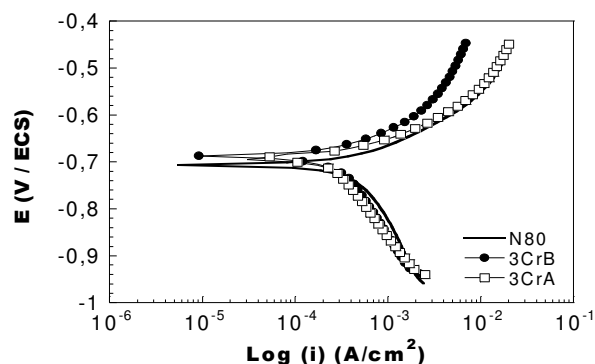


Figura 8. Curvas potenciodinámicas correspondientes a los aceros N80, 3CrA y 3CrB luego de 72 h de inmersión.

3.4 Cálculo de velocidades de corrosión

En la Tabla 3 se reportan los valores promedio de las velocidades de corrosión (V_{CORR}) calculadas para los tres aceros en estudio, luego de permanecer 72 horas en inmersión a 80 °C en la solución de NaCl saturada con CO_2 . Estas se determinaron de diferentes maneras: a partir de los valores de R_T obtenidos de los espectros de EIS, extrapolando las pendientes de Tafel al E_{CORR} de las curvas de polarización y de la determinación de R_p mediante LPR siguiendo lo estipulado en la norma ASTM G102-89 [19].

Tabla 3. Velocidades de corrosión de los aceros N80, 3CrA y 3CrB luego de 72 horas de inmersión a 1000 rpm y $T = 80$ °C, obtenidas a partir de diferentes técnicas electroquímicas.

Técnica	V_{CORR} (mm/año)		
	N80	3CrA	3CrB
EIS	$5,7 \pm 1$	$4,2 \pm 1,4$	$2,8 \pm 0,8$
V	$4,65 \pm 0,01$	$2,90 \pm 0,01$	$3,25 \pm 0,01$
LPR	$6,1 \pm 1,4$	$3,9 \pm 0,9$	$3,1 \pm 0,8$

Se observa que los valores de V_{CORR} muestran la misma tendencia independientemente de la técnica electroquímica utilizada: la V_{CORR} disminuye en el siguiente orden $N80 > 3CrA > 3CrB$. Nótese que la V_{CORR} calculada para el acero N80 es al menos dos veces mayor a la calculada para los aceros 3% Cr. Estos resultados están en concordancia con los reportados en la bibliografía consultada y con aquellos obtenidos previamente en nuestro laboratorio donde se determinaron las velocidades

de corrosión de estos materiales mediante ensayos de pérdida de peso en autoclave [30]. La mayor resistencia a la corrosión de los aceros 3% Cr se atribuye a la presencia de este elemento de aleación, el cual, en bajas concentraciones, se incorpora a la película de productos de corrosión mejorando considerablemente en el tiempo el desempeño del material en ambientes saturados con CO_2 . Es importante señalar que la velocidad de corrosión del acero 3CrA es mayor que aquella obtenida para el 3CrB. Este resultado pudiera explicarse por las características metalúrgicas particulares de estos materiales. En efecto, como se muestra en la Tabla 1, los aceros 3CrA y 3CrB presentan diferencias en cuanto al porcentaje de los elementos aleantes: manganeso, cobre y vanadio, los cuales tienen influencia sobre la resistencia a la corrosión de la aleación [1, 3, 39].

Adicionalmente, como se mencionó en la sección 2.1, la microestructura de los aceros 3% Cr es del tipo martensita revenida; sin embargo, las fotomicrografías presentadas en la Figura 1 revelan leves diferencias entre estos en cuanto a la distribución de zonas claras y oscuras correspondientes a la fase martensítica y a los carburos de hierro (Fe_3C), respectivamente. En este sentido, Takabe y col. [11], evaluando aceros de baja aleación con 3% Cr y microestructura martensítica-revenida mediante LPR y Pérdida de Peso, encontraron que variaciones de 100 °C en la temperatura de revenido (por ejemplo de 500 a 600 °C) generan un aumento en la velocidad de corrosión de estos aceros de 0,093 a 0,120 g/m²h, lo que atribuyeron a la modificación en el tamaño y distribución de los carburos en la matriz. Este resultado está acorde con los obtenidos en diversos estudios [14, 22, 39, 40], en los que se demuestra que la microestructura tiene un efecto directo sobre la morfología de los productos de corrosión y su adherencia al sustrato metálico. En el caso de este estudio, pareciera que la morfología de la microestructura del acero 3CrB favorece la formación de la película protectora para las condiciones de ensayo utilizadas.

A pesar de que todos los resultados presentados en la Tabla 3 demuestran que los aceros 3% cromo presentan una menor velocidad de corrosión, en ella se detallan sutiles diferencias en cuanto a los órdenes de magnitud de las velocidades de corrosión cuando éstas son calculadas con las diferentes técnicas.

Estas diferencias son mucho más marcadas para el acero al carbono debido a las pendientes de Tafel β_a y β_c (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización.

Acero	72h		
	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)
N80	100 $\pm$ 2	340 $\pm$ 2	490 $\pm$ 106
3CrA	65 $\pm$ 2	265 $\pm$ 2	359 $\pm$ 120
3CrB	85 $\pm$ 2	300 $\pm$ 2	243 $\pm$ 73

La determinación de velocidades de corrosión a partir de los resultados de voltamperometría se realiza de manera indirecta y depende parcialmente de la interpretación del experimentador al extrapolar las pendientes de Tafel al potencial de corrosión. En la práctica, los valores de V_{CORR} son frecuentemente subestimados cuando se utiliza esta técnica. Por su parte, la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y la resistencia a la polarización lineal (LPR), son técnicas más sensibles a los cambios del sistema electroquímico ya que las mediciones se realizan directamente al potencial de corrosión. La ventaja de determinar la velocidad de corrosión a partir de mediciones de impedancia electroquímica es que su uso permite separar las diferentes componentes resistivas del sistema, entre ellas, la resistencia a la transferencia de carga. El uso de este parámetro para calcular la V_{CORR} permite revelar sutiles diferencias en cuanto a las características metalúrgicas de los materiales en estudio ya que la corrosión del material tiene lugar justamente cuando ocurre la transferencia electrónica entre el metal que se oxida y la especie que se reduce. Por su parte, R_p es un parámetro global que considera todas las contribuciones resistivas del sistema: la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia al transporte de masa [27, 38].

Finalmente, de esta investigación se deriva que es necesario evaluar el efecto de la microestructura sobre la formación de las películas de productos de corrosión manteniendo constante la composición química del material. Esto permitirá diferenciar cuál de estos dos parámetros tiene mayor influencia sobre la resistencia a la corrosión de los aceros utilizados en la fabricación de tubulares de pozo.

4. CONCLUSIONES

Los ensayos electroquímicos revelan que la resistencia a la corrosión de los aceros aleados 3% Cr en medios saturados con CO_2 , es superior a la de aceros al carbono como el usado para un tubular grado N80. En efecto, la resistencia a la corrosión por CO_2 de estos aceros 3% Cr es al menos dos veces mayor que la obtenida para el acero al carbono convencional. De los aceros aleados con cromo, el 3CrB fue el que presentó un mejor desempeño frente a la corrosión a las condiciones evaluadas. Esto podría estar asociado a leves diferencias composicionales y/o morfológicas de los constituyentes de la microestructura de este acero. Independientemente de la composición química del acero, la resistencia a la corrosión de los materiales evaluados aumenta con el tiempo de inmersión. Sin embargo, se encontró que esta tendencia es más marcada para el acero de 3CrB. Los aceros 3% Cr se presentan como una alternativa técnica y económica que permitiría extender la vida útil de las sartas de producción y prolongar los períodos de intervención de pozos venezolanos.

5. REFERENCIAS

- [1]. Kermani MB, Morshed A, Corrosion 2003; 59 (8): 659-683.
- [2]. Jaspe J, Sequera C, PDVSA-Intevep, 2006 (Informe interno).
- [3]. Nesic S, Postlethwaite J, Olsen S, Corrosion 1996; 52 (4), 280-294.
- [4]. Linter BR, Burstein GT., Corros. Sci. 1999; 41: 117 – 139.
- [5]. Cayard MS, Kane RD, "Serviceability of 13Cr tubulars in oil and gas production environments" En: Corrosion 1998, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (1998) paper 112.
- [6]. Remita E, Tribollet B, Sutter E, Vivier V, Ropital F, Kittel J, Corros. Sci. 2008; 50: 1433-1440.
- [7]. Sakamoto S, Kaneda H, Maruyama K, "Corrosion property of API and modified 13Cr steels in oil and gas field environment" En: Corrosion 1996, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (1996) paper 7.
- [8]. Nose K, Asahi H, Nice P, Martin J, "Corrosion properties of 3%Cr steels in oil and gas environments" En: Corrosion 2001, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2001) paper 01082.
- [9]. Pigliacampo L, Gonzales JC, Turconi GL, Perez

- T, Morales C, Kermani MB, "Window of application an operational track record of low carbon 3Cr steel tubular" En: Corrosion 2006, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2006) paper 06133.
- [10]. Kermani MB, Gonzalez JC, Turconi GL, Dicken H, Scoppio L, Edmonds D, "Development of superior corrosion resistance 3%Cr steels for downhole applications" En: Corrosion 2003, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2003) paper 03116.
- [11]. Takabe H, Ueda M, "Corrosion resistance of low Cr bearing steel in sweet and sour environments" En: Corrosion 2002, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2002) paper 02041.
- [12]. Kermani MB, Gonzales JC, Turconi GL, Perez T, Morales "In-field corrosion performance of 3%Cr steels in sweet and sour downhole production and water injection" En: Corrosion 2004, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2004) paper 04111.
- [13]. Muraki T, Nose K, Asahi H, "Development of 3% chromium linepipe steel" En: Corrosion 2003, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (2003) paper 03117.
- [14]. Xu LN, Guo SQ, Gao CL., Chang W., Chen TH, Lu MX, Materials and Corrosion 2012; 9999 (63): 1-7 DOI: 10.1002/maco.201106389.
- [15]. Carvalho DS, Joia CJB, Mattos OR, Corros. Sci. 2005; 47: 2974-2986.
- [16]. Paolinelli LD, Perez T, Simison SN, Mater. Chem. Phys. 2011; 126: 938-947.
- [17]. Bai Z, Chen C, Lu M, LI J, Appl. Surf. Sci. 2006; 252 (20): 7578-7584.
- [18]. Ueda M, Ikeda A, "Effect of microstructure and Cr content in steel on CO₂ corrosion" En: Corrosion 1996, Proceedings del Annual NACE International Conference, Houston TX, USA, (1996) paper 13.
- [19]. Norma ASTM G102-89 "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements" American Society for testing materials, 2010.
- [20]. Salazar B, Estudio de la Resistencia a la Corrosión por CO₂ de aceros para tuberías de producción de crudo 3% Cr, Trabajo de grado, Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2008.
- [21]. Pereira JC, Estudio de la resistencia a la corrosión por CO₂ de los aceros al carbono API-N80, usados en tubulares de pozos petroleros, Informe de pasantía Caracas, (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2010.
- [22]. Vega C, Influencia de la microestructura de un acero API 5L-X42 sobre su resistencia a la corrosión por CO₂" Tesis Msc. Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2009.
- [23]. Farelas F, Galicia M, Brown B, Nesic S, Castañeda H, Corros. Sci. 2010; 52: 509-517.
- [24]. Zhang GA, Cheng YF, Corros. Sci. 2009; (51): 1589-1595.
- [25]. Wu SL, Cui ZD, Zhao GX, Yan M.L, Zhu SL. Yang X. Appl. Surf. Sci. 2004; 228: 17-25.
- [26]. Lopez DA, Simison SN, Sanchez SR, Electrochim. Acta 2003; 48: 845-854.
- [27]. Gabrielli C, "Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis". Technical Report Number 004/83, Olostron Electronic Group Ltd., U.K1984.
- [28]. Keddam M, Mattos OR, Takenouti H, J. Electrochem. Soc. 1981; 128: 257.
- [29]. Keddam M, Mattos OR., Takenouti H, J. Electrochem. Soc. 1981; (128): 266.
- [30]. Jaspe U, Estudio de la Resistencia a la corrosión por CO₂ de aceros para tuberías 3%Cr para pozos petroleros, Trabajo de grado, Caracas (Venezuela): Universidad Simón Bolívar, 2006.
- [31]. Crolet JL, Thevenot N, Nesic S, Corros. Sci. 1998; 58 (3): 194-201.
- [32]. Al Hassan S, Mishra B, Olson DL, Salama MM, Corrosion 1998; 56 (8): 480-490.
- [33]. Gao M, Pang X, Gao K, Corros. Sci. 2011; 53: 557-568.
- [34]. Mora-Mendoza JL, Turgoose S, Corros. Sci. 2008; 44: 1123-1246.
- [35]. Lopez DA, Schreiner WH, Sanchez SR, Simison SN, Appl. Surf. Sci. 2003; 207: 69-85.
- [36]. Hirschorn B, Orazem M, Tribollet B, Vivier V, Frateur I, Musiani M, Electrochim. Acta 2010; 55: 6218-6227.
- [37]. Orazem ME, Pébère N, Tribollet B, J. Electrochem. Soc. 2006; 153 (4): B129-B136.
- [38]. Orazem ME, Tribollet B, "Electrochemical Impedance Spectroscopy" The Electrochemical Society Series, John Wiley and Sons, USA Capítulo 5, 2008. ISBN 978-0-470-04140-6.
- [39]. Lopez DA, Perez T, Simison SN, Materials and Desing 2003; 24: 561-575.
- [40]. Dugstad A, Hemmer H, Seiersten M, Corrosion 2000; 57 (4): 369-378.

PRESSURE DEPENDENCE OF RAMAN-ACTIVE MODE FREQUENCIES IN SULVANITE Cu_3NbS_4 TERNARY COMPOUND

Menjamin Salas^{1,4}, Pedro Grima-Gallardo¹, Chrystian Power¹, Miguel Quintero¹, Miguel Soto¹,
José M. Briceño², Hector Romero³

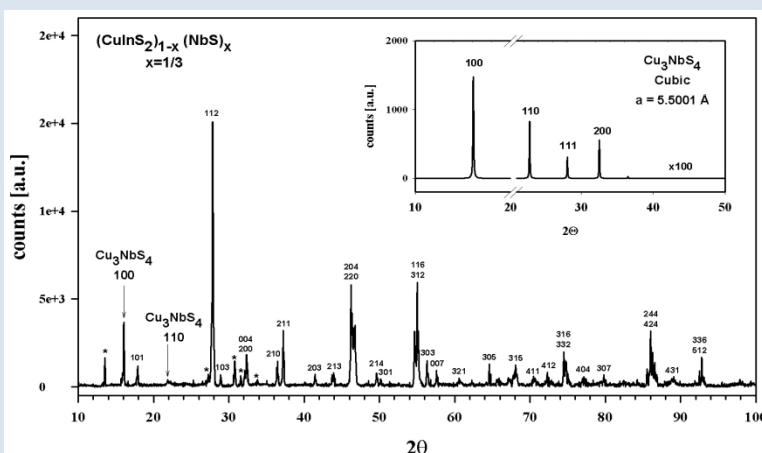
1: Centro de Estudios en Semiconductores (C.E.S.). Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101-Venezuela.

2: Laboratorio de Análisis Químico y Estructural (LAQUEM), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101-Venezuela.

3: Laboratorio de Magnetismo, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (ULA), Mérida 5101, Venezuela.

4: Programa Ciencias de la Educación, Vicerrectorado de Producción Agrícola (VPA), Universidad Nacional Experimental de Los Llanos Occidentales “Ezequiel Zamora” (UNELLEZ), vía Biscucuy, Mesa de Cavacas, Guanare, Estado Portuguesa, Venezuela.

* e-mail: albertm@ula.ve



ABSTRACT

Pressure dependence of Raman-active mode frequencies and linewidths in Cu_3NbS_4 ternary compound has been investigated up to 30 Kb (at room temperature) using focalized micro-Raman technique in a diamond anvil high pressure cell. Seven Raman-active modes frequencies were clearly observed in the pressure range studied and the variation of their respective Raman shift frequency as a function of pressure were given. A structural phase transition at 25 ± 5 Kb previously reported in literature was confirmed.

Keywords: Cu_3NbS_4 , alloys, x-ray diffraction, scanning electron microscopy, raman scattering.

DEPENDENCIA CON LA PRESIÓN DE LAS FRECUENCIAS DE LOS MODOS RAMAN ACTIVOS DEL COMPUESTO TERNARIO DE Cu_3NbS_4 .

RESUMEN

Se investigó la dependencia con la presión (hasta 30 Kb y a temperatura ambiente) de las frecuencias y los anchos de línea de los modos Raman activos del compuesto ternario Cu_3NbS_4 usando una celda de presión de diamante y la técnica de micro-Raman focalizado. Se observaron claramente siete modos de frecuencia Raman-activos en el rango de presión estudiado y se reportan sus variaciones en función. Se confirmó una transición de fase estructural a 25 ± 5 Kb anteriormente reportada en literatura.

Palabras Claves: Cu_3NbS_4 , aleaciones, difracción de rayos x, microscopio electrónica de barrido, dispersión raman.

1. INTRODUCTION

Ternary compounds belonging to the family Cu_3MSe_4 ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) are interesting materials due principally to their potential applications as electronic devices, especially as light modulators [1–6]. Several authors have reported the preparation of this type of materials [1, 7–9] and have associated their structures with that of the mineral sulvanite (Cu_3VS_4), which crystallizes in the cubic symmetry, space group $P\bar{4}3m$ ($N^\circ 215$) [10] with one molecule unit (eight atoms) per unit cell. In Table I we summarize the known structural parameters and the bandgap energies of sulvanita-type compounds at ambient conditions.

Table I. Lattice parameters and optical energy gaps of Cu-M-VI₄ compounds (M: S, Se, Te and VI: S, Se, Te) reported in literature.

Compound	a [Å]	E_g [eV]
Cu_3VS_4	5.3912 [11]	1.3 [12]
Cu_3VSe_4	5.5636 [13]	---
Cu_3VTe_4	---	---
Cu_3NbS_4	5.5001 [14]	---
Cu_3NbSe_4	5.638 [15]	---
Cu_3NbTe_4	5.9217 [23]	---
Cu_3TaS_4	5.5185 [16]	2.70 [17]
Cu_3TaSe_4	5.6625 [16]	2.35 [17]
	5.6600 [9]	
Cu_3TaTe_4	5.9283 [16]	---
	5.930 [18]	

The mechanical representation with eight atoms per cell decomposes as $\Gamma_{\text{mec}} = A_1 \otimes E \otimes 2F_1 \otimes 5F_2$ where the A_1 and E modes are only Raman active, four F_2 modes are both Raman and infrared active, and the acoustic F_2 modes and the two F_1 mode are inactive. The lattice vibrations of Cu_3NbS_4 under high pressure have been investigated by Petritis *et al* [19] but they observed a very weak Raman signal and a high level of the background noise that prohibits the detection of any reliable peak for the weakest modes as a function of pressure. However, a phase transition at about 25 Kb was reported characterized by a rapid decrease of the Raman activity. They also reports no remarkable changes of the FWHM within the experimental accuracy and the observation of a satellite peak with an A symmetry not predicted by the group-theoretical analysis. In this work, using

micro-Raman technique the seven Raman-active modes were clearly observed and followed as a function of the applied pressure until the transition at around 25 Kb. The FWHM of the A_1 structure and their satellite A_1' were also obtained as a function of pressure.

2. EXPERIMENTAL PART

The Cu_3NbS_4 phase was obtained as a secondary phase embedded in a CuInS_2 matrix, when the alloy $(\text{CuInS}_2)_{1-x}(\text{NbS})_x$ with $x=1/3$ was prepared by the usual melt and anneal technique. The product was characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Experimental details of these techniques can be found elsewhere [20]. Raman spectra were recorded in the back-scattering geometry using a micro-Raman, triple grating system (DILOR XY800) equipped with a cryogenic CCD detector. The spectral resolution of the system was about 1 cm^{-1} . For excitation, the 514.5 nm line of an argon laser was focused on the sample by means of a 100X objective, while the laser power was kept below 2 mW, in order to avoid laser-heating effects on the probed material and the concomitant softening of the observed Raman peaks. For pressure-dependent measurements a gasketed diamond anvil high pressure cell was used. A small sample is introduced in a hole of about 80 μm height and 200 μm in diameter opened in the gasket. Some small rubies crystals were also introduced as a pressure gauge together with a drop of 4:1 methanol-ethanol mixture as pressure transmitting medium. The phonon frequencies were obtained by fitting Lorentzian functions to the experimental peaks.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 X-Ray Diffraction (XRD)

The XRD pattern of the alloy $(\text{CuInS}_2)_{1-x}(\text{NbS})_x$ ($x=1/3$) is displayed in Figure 1. In this pattern, the characteristic peaks of the CuInS_2 chalcopyrite structure are dominant together with the stronger peak of the Cu_3NbS_4 corresponding to the hkl-100 Miller indices at $2\theta=16.102$. In the insert, the calculated diffraction pattern of Cu_3NbS_4 using conventional software is also showed (after the break the intensity is $\times 100$). Some other unidentified peaks in the diffraction pattern are labeled with asterisks.

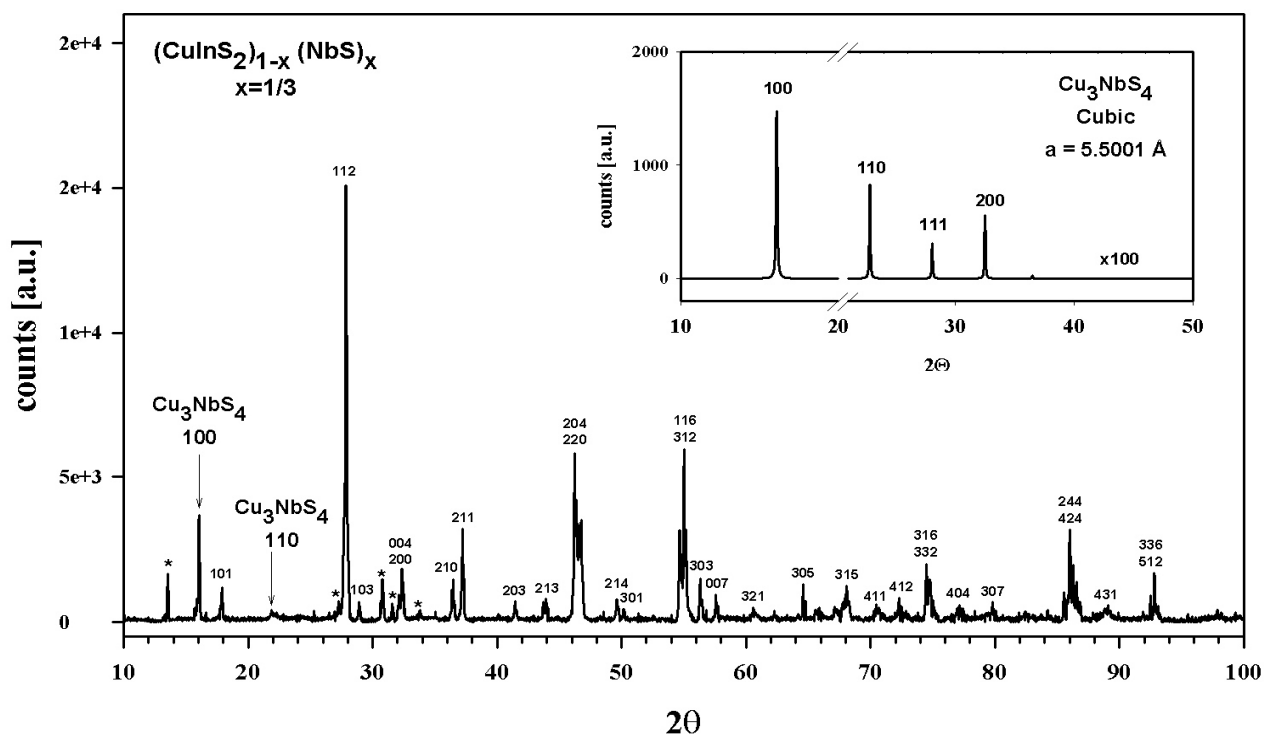


Figure 1. Experimental XRD diffraction pattern of the alloy $(\text{CuInS}_2)_{1-x}(\text{NbS})_x$ ($x=1/3$). Except when they are expressly indicated, the Miller indices correspond to the CuInS_2 phase. Some not identified peaks are labeled with asterisks. In the insert, the calculated diffraction pattern for Cu_3NbS_4 with $a=5.5001 \text{ \AA}$ (for $2\theta > 20^\circ$ the intensity is multiplied by 100).

Table II. Stoichiometric analysis obtained by Scanning Electron Microscopy (SEM) technique

Element	Experimental atomic concentration (%) phase I	Experimental atomic concentration (%) phase II	Nominal atomic concentration (%) CuInS_2	Nominal atomic concentration (%) Cu_3NbS_4
S	50±5	53±5	50	50
Cu	25±3	34±3	25	37.5
Nb	---	13±2	---	12.5
In	25±3	---	25	---

3.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The stoichiometric analysis obtained using Scanning Electron Microscopy (SEM) technique, of each phase observed, is given in Table II. The phase I is CuInS_2 whereas phase II is Cu_3NbS_4 .

3.3 Raman Scattering

Raman scattering were obtained as a function of pressure in steps of approximately 1-2 Kb from ambient to 31Kb. No relevant changes in the structures were observed up to 24 Kb. In figure 2 the measured Raman shift frequencies at 1.25 Kb and in Figure 3 at 21.2, 24.2 and 30.0 Kb are shown. Seven

structures can clearly be seen and followed until the phase transition and their respective variation with pressure is given in Figure 4. In Table III, the values obtained by Petritis *et al* are compared with those obtained in this work.

Although the alloy $(\text{CuInS}_2)_{1-x}(\text{NbS})_x$ ($x=1/3$) is not single phase, the micro-Raman technique together with the diamond anvil cell permitted to focus the laser beam in a few microns inside the cell on the desired phase, as it can be seen in figure 2, where only the structures corresponding to Cu_3NbS_4 are clearly observed. The results are in complete agreement with those obtained previously [19] for the modes A_1 , A_1' and E only that we have obtained

a best precision in $d\omega/dp$ values and, in addition, the $d\omega/dp$ values for the modes F_2^a , F_2^b , F_2^c and F_2^d are obtained for first time in our knowledge. The phase transition at 25 ± 5 Kb previously reported in literature was confirmed. This transition is

characterized by a drastic reduction of the Raman signal and observation of two structures at 391.6 and 176.4 cm^{-1} , no one of them belonging to CuInS_2 which A_1 structure has been observed at 290 cm^{-1} at ambient conditions [21].

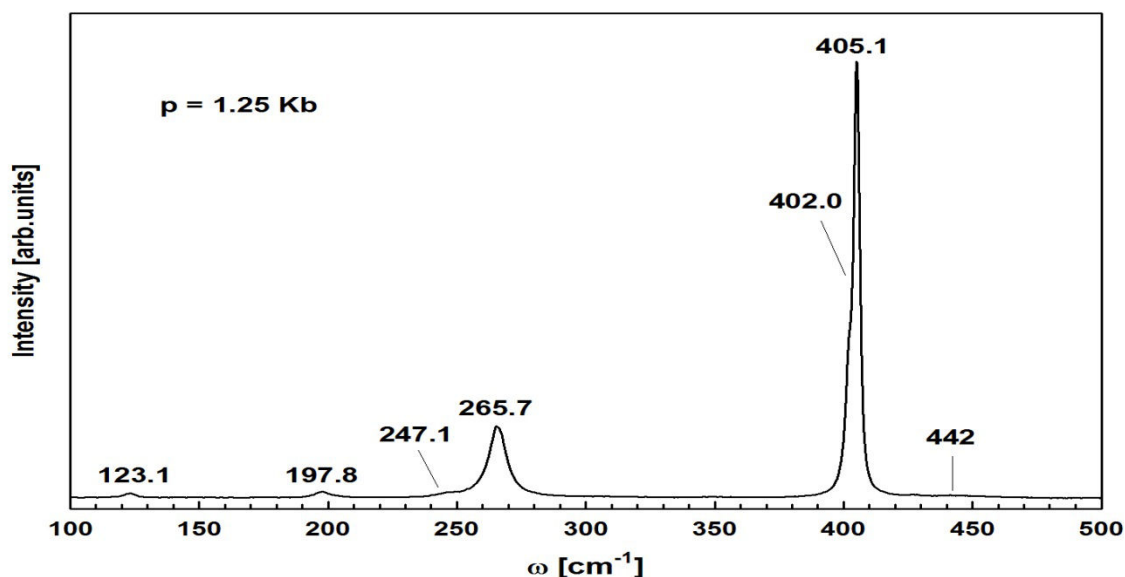


Figure 2. Raman scattering of the Cu_3NbS_4 phase at 1.25 Kb. Values of the Raman shift frequencies and assignment modes are labeled on the top of each structure.

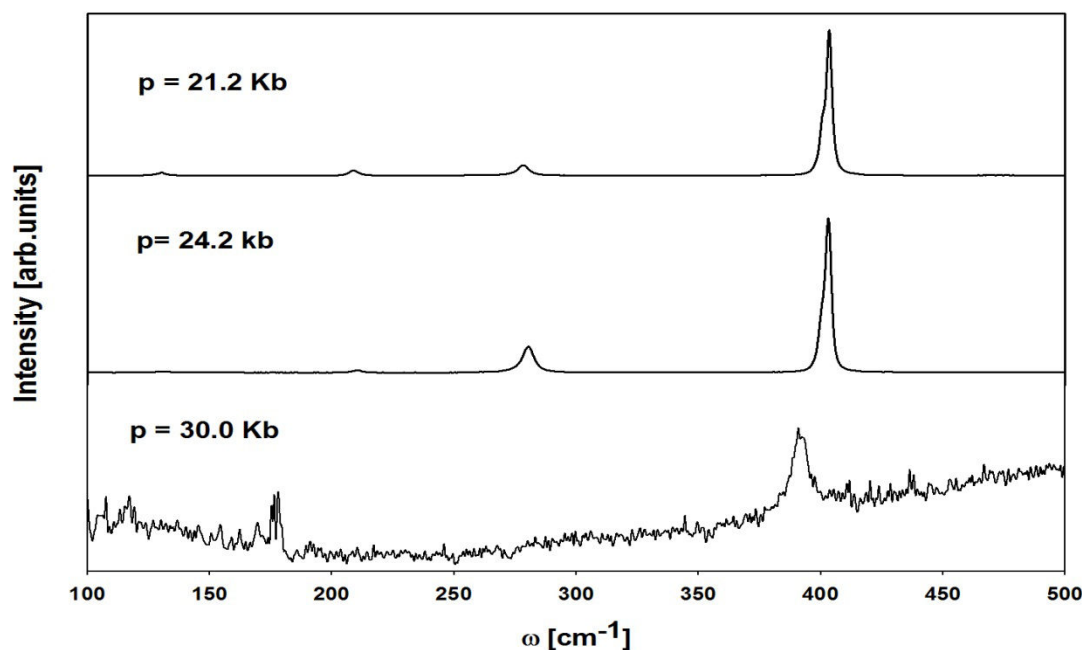


Figure 3. Raman scattering of the Cu_3NbS_4 phase at 21.2, 24.2 and 30.0 Kb.

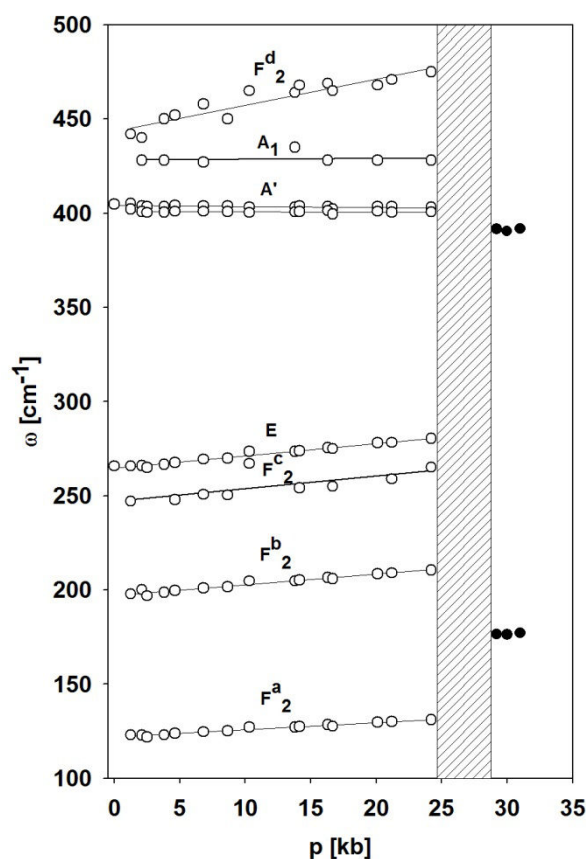


Figure 4. Variation of the Raman shift frequencies with applied pressure, from ambient to 35 Kb. Empty circles before phase transition and full circles after phase transition. The shaded area represents the region where a transition phase occurs.

An interesting feature of these compounds (Cu_3NbS_4

and Cu_3TaS_4) is the presence of a satellite labeled A_1' which remains an open question up to now. Petritis *et al* discussed in detail the origin of this structure [19]: a) a double-phonon structure; b) a Jahn-Teller effect; c) a symmetry-lowering effect; d) an isotope effect; and e) an inversion of a small number of copper and niobium (or tantalum) atoms; no one of them gives a plausible explanation. In order to contribute at the discussion of this point, we have initiated a systematic study of the Raman shift spectra of others $\text{Cu}_3\text{-M-VI}_3$ compounds (M: V, Nb, Ta; VI: S, Se, Te) and observed in preliminary results that this satellite is also observed in Cu_3NbSe_4 [22]. This observation, that must be corroborated in the experiments on others compounds of this family, suggests that the presence of the satellite A_1' is inherent to the “eigenmotion” of the anion (S, Se or Te) in the sulvanite structure more than to an specific compound. In Figure 5 the FWHM of the A_1 and A_1' structures are given as a function of pressure in the range from ambient to 24 Kb (in the edge of the phase transition). It can be clearly observed that the dependence of both structures with pressure is nearly the same, with a broad maximum at around 8 Kb, which confirms the twin-character of these two structures. A first sight analysis induces to justify this parabolic variation of the FWHM with pressure as a pre-transitional behavior: an initial disordering of the sulvanite phase followed by a reordering towards the new structure. Nevertheless, more experiments are in course in order to obtain a systematic analysis on these interesting compounds.

Table III. Frequency (cm^{-1}), assignment of vibrational modes and their dependence with pressure for the ternary compound Cu_3NbS_4 .

Mode	Petritis et al [19] Infrared-reflectivity $P=0$		Petritis et al [19] Raman scattering as a function of pressure $\omega = \omega_0 + cP$	This work Raman Scattering as a function of pressure $\omega = \omega_0 + cP$	
	ω_0	ω_0	c	ω_0	c (=d ω /dP)
A_1	404	403.7	$(0 \pm 3) \times 10^{-2}$	405.1	-0.05
A_1'	---	400.5	$(2 \pm 1) \times 10^{-2}$	402.0	-0.02
E	265.2	265.6	0.6	265.7	0.65
F_2^a	122.1	---	---	123.1	0.38
F_2^b	196.4	---	---	197.8	0.56
F_2^c	245.5	---	---	247.1	0.66
F_2^d	440.0	---	---	442	1.39

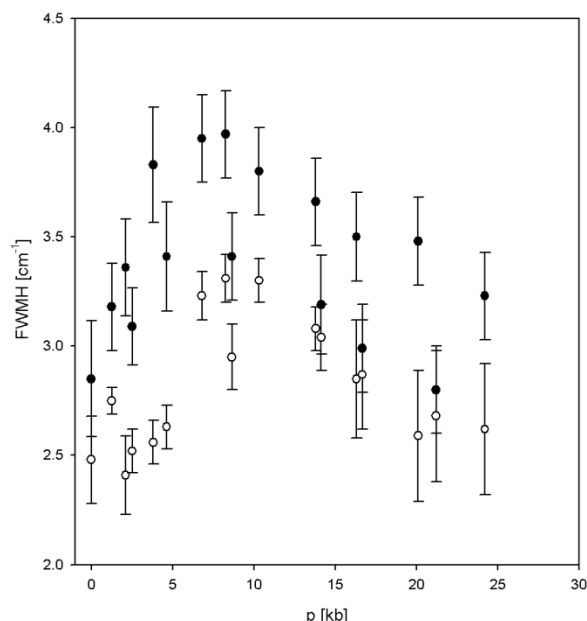


Figure 5. Variation of the FWHM of the A_1 (full circles) and A_1' (empty circles) structures with the applied pressure.

4. CONCLUSIONS

This paper is an experimental complement of [19] for the lattice vibrations of Cu_3NbS_4 . All the optical active modes have been followed as a function of pressure until the phase transition at around 25 Kb and values of $d\omega/dp$ were obtained with a better accuracy. The dependence with pressure of the FWHM of the A_1 and A_1' structures are given.

5. REFERENCES

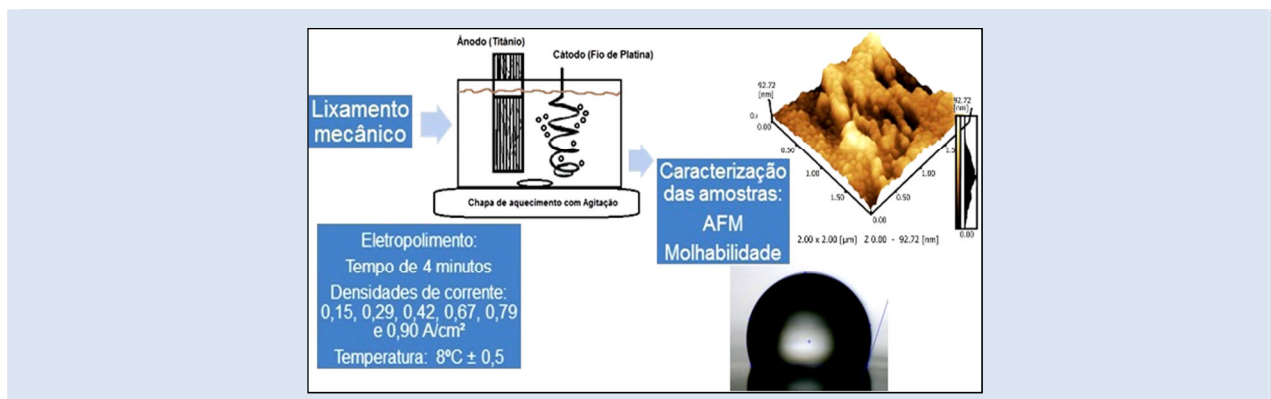
- [1]. R. Nitsche, P. Wild, J. Appl. Phys. **38**, 5413 (1967).
- [2]. F. Zwick, H. Berger, M. Grioni, G. Margaritondo, L. Forro, J. La Veigne, D.B. Tanner, M. Onellion, Phys. Rev. **B59**, 7762, (1999).
- [3]. N. Shannon, R. Joynt, Solid State Commun. **115**, 411 (2000).
- [4]. M.L. Doublet, S. Remy, F. Lemoigno, J. Chem. Phys. **113**, 5879 (2000).
- [5]. S. Debus, B. Harbrecht, J. Alloys Compd. **338**, 253 (2002).
- [6]. Y. Aiura, H. Bando, R. Kitagawa, S. Maruyama, Y. Nishihara, K. Horiba, M. Oshima, O. Shiino, M. Nakatake, Phys. Rev. **B68**, 073408, (2003).
- [7]. A.E. Van Arkel, C. Crevecoeur, J. Less, Common Metals **5**, 177 (1963).
- [8]. E. Riedel, K. Ereku, S. Yüksel, Anorg. Allg. Chem. **465**, 131 (1980).
- [9]. G.E. Delgado, A.J. Mora, S. Durán, M. Muñoz and P. Grima-Gallardo, J. Alloys and Compounds **439**, 346–349 (2007).
- [10]. L. Pauling, R. Hultgren, Z. Kristallogr. **84**, 204 (1932).
- [11]. F.J. Trojer. The American Mineralogist, **51**, 890 (1966).
- [12]. D.M. Schleich and M. Rosso. Solid State Ionics, **5**, 383 (1981).
- [13]. K.O. Klepp and D. Gurtner. Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures, **215**, 4 (2000).
- [14]. M. Kars, A. Rebbah and H. Rebbah. Acta Cryst. **E61**, i180-i181, (2005).
- [15]. Y.J. Lu and J.A. Ibers. J. Solid State Chem., **107**, 58 (1993).
- [16]. K. Zitter and J. Schmand. Mat. Res. Bull. **19**, 801 (1984).
- [17]. P.F. Newhouse, P.A. Hersch, A. Zakutayev, A. Richard, H.A.S. Platt, D.A. Keszler, J. Tate, Thin Solid Films **517**, 2473–2476 (2009).
- [18]. J. Li, H.Y. Guo, D.M. Proserpio and A. Sironi, J. Solid State Chemistry, **117**, 247 (1995).
- [19]. D. Petritis, G. Martínez, C. Levy-Clement and O. Gorochov, Phys. Rev. **B23**, 6773 (1981).
- [20]. P. Grima-Gallardo, M. Muñoz-Pinto, S. Durán-Piña, G.E. Delgado, M. Quintero, J.M. Briceño and J. Ruiz, Phys. Stat. Sol. (a) **204**, 1093 (2007).
- [21]. S-H. Wei and R. Scheer, Phys. Rev. **B71**, 054303 (2005).
- [22]. P. Grima-Gallardo, Ch. Power, M. Salas, M. Quintero, J.M. Briceño and H. Romero, to be published.
- [23]. G.E. Delgado, A.J. Mora, P. Grima-Gallardo, S. Durán, M. Muñoz, M. Quintero, Chalcogenide Letters **6**, 335 (2009).

ESTUDO DO EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE NO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES NANOESTRUTURADAS DE TITÂNIO

Leonardo M. Antonini, José F. Matos, Sandra R. Kunst, Luciane T. Fuhr, Alana R. Schmidt W.,
Célia F. Malfatti*

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escuela de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Av. Bento Gonçalves 9500, Sector 4, Prédio 75, Porto Alegre – Brasil

* e-mail: celia.malfatti@ufrgs.br



RESUMO

O emprego do titânio e outras ligas como implantes e próteses têm tido grande repercussão clínica nos últimos anos. No entanto, apesar do êxito clínico, esses biomateriais têm apresentado problemas devido a falhas que podem ocorrer pelo desgaste, fratura ou por reações alérgicas ocasionadas pela presença de íons metálicos dissolvidos ou partículas sólidas desprendidas do implante por fenômeno mecânico. Há inúmeros relatos na literatura demonstrando que a rugosidade da superfície de implantes de titânio afeta a taxa de osseointegração e fixação biomecânica. Nesse contexto, o presente trabalho tem por objetivo estudar o efeito da densidade de corrente no processo de tratamento eletroquímico do Ti visando à obtenção de superfícies nanoestruturadas. Para isso as amostras de Ti foram lixadas mecanicamente e submetidas um processo de tratamento eletroquímico em solução ácida. Nessa etapa do estudo variou-se a densidade de corrente, mantendo fixos os demais parâmetros. Após o processo de tratamento eletroquímico as amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica, perfilometria e ensaios de molhabilidade. Resultados preliminares mostraram que é possível controlar a morfologia de superfícies nanoestruturadas a partir do controle da densidade de corrente.

Keywords: Titânio, Tratamento Eletroquímico, Biomateriais, Superfícies Nanoestruturadas.

STUDY OF THE EFFECT OF THE CURRENT IN THE PROCESS IN THE OBTAINING NANOSTRUCTURED SURFACE OF TITANIUM

ABSTRACT

Titanium and its alloys have been widely used in implants and prostheses. However, the clinical success of these biomaterials can be compromised due to failures that can occur by loss of cohesion of tissue, fracture or allergic reactions caused by the presence of dissolved metallic ions or detached solid particles by mechanical factors. Some results presented in the literature have shown that the surface roughness of the titanium implants affects the osseointegration rate and biomechanical fixation. The present work aims to study the current density effect on the electrochemical treatment of Ti to obtain nanostructured surfaces. The samples were mechanically sanded and electrochemical treatment was performed in acid solution. After the electrochemical treatment the samples were characterized by atomic force microscopy, profilometry and wettability tests. Preliminary results showed that it is possible to control the morphology of nanostructured surfaces by electrochemical treatment parameters control.

Palabras Claves: Titanium, Electrochemical Treatment, Biomaterials, Nanostructured Surfaces.

1. INTRODUÇÃO

Titânio e suas ligas estão sendo bastante empregados como dispositivos para implantes dentários, ortopédicos e cardiovasculares, devido as suas propriedades de baixo módulo de elasticidade, resistência à corrosão e excelente biocompatibilidade [1,2]. Implantes de titânio possuem elevada citocompatibilidade in vitro e in vivo com o osso, porém os mesmos não formam ligação química sendo somente incorporados no contato ósseo [2,3]. Um estudo envolvendo tratamento termo-químico sobre titânio indicou a formação de titanato como óxido predominante na superfície, com espessura de $7,9 \pm 0,1$ nm; esse óxido favoreceu a atividade biológica do implante, a partir do aumento do crescimento celular observado [2].

Estudos encontrados na literatura demonstram a relação entre a rugosidade da superfície, taxa de osseointegração e fixação biomecânica [4]. A rugosidade pode ser dividida em três níveis: macro (faixa de milímetros a dezenas de micron e relacionada à geometria do implante); micro (entre um e dez micron); e nano [4].

O perfil nanométrico desempenha um papel importante na adsorção de proteínas, adesão de células osteoblásticas e na taxa de osseointegração [4]. Entretanto, o perfil nanométrico é de difícil reprodução por tratamentos químicos, além de ser desconhecido o perfil que irá favorecer a adesão das células osteoblásticas [4]. Devido as suas propriedades e biocompatibilidade, o titânio é um material ideal para ter sua superfície tratada de modo a melhorar a topografia do implante [5].

Estudos de características superficiais morfológicas com liga Ti_6Al_4V têm mostrado que em densidades de correntes mais baixas, as superfícies nanoestruturadas se apresentaram mais regulares; enquanto que em densidade de correntes mais elevadas o diâmetro médio das nanoestruturas diminuiu, apresentando nanoestruturas mais profundas [6]. Assim esse trabalho busca verificar a influência da densidade de corrente no processo de eletropolimento de titânio, visando à obtenção de superfícies nanoestruturadas.

Um estudo envolvendo mudanças na estrutura e na composição química da superfície depois de vários tempos de exposição de solução ácida frente ao meio biológico mostrou que o óxido TiO_2 formado

sobre uma superfície de Ti-cp aumentou a adesão de células osteoblásticas [7]. Normalmente esse óxido é denso e de poucos nanômetros, se desenvolve facilmente sobre a superfície de titânio quando este é exposto a soluções aquosas ou ao ar. Esse óxido tem uma estrutura relativamente estável e de baixa atividade química, promovendo dessa forma uma proteção contra a corrosão [8]. O aumento da densidade de corrente também foi observado no eletropolimento com eletrólito etanol: H_2SO_4 1M e etanol: H_2SO_4 3M, esse aumento da densidade de corrente ocasionou a formação de um filme sobre a superfície do titânio, implicando na redução da dissolução anódica do metal [8].

Na anodização do titânio, ocorre a adsorção dos ânions da solução sobre a camada de óxido em formação, influenciada por parâmetros operacionais como temperatura, densidade de corrente e velocidade de agitação do eletrólito; a camada de óxido formada é normalmente porosa e está firmemente aderida ao substrato, o que beneficia a resposta biológica do implante [9,10].

Estudos apresentados na literatura já mencionavam a texturização da superfície de titânio marcada pela formação de óxido de titânio e relatavam a dependência da morfologia da superfície em função do eletrólito e dos parâmetros operacionais empregados no processo de eletropolimento [11,12]. Além da morfologia, a composição química da superfície exerce influencia sobre a molhabilidade da superfície, dessa forma a presença de óxidos pode ter contribuído para o aumento do valor do ângulo de contato [13]. Antonini, L. M. [14] identificou por difração de raios-x sobre amostras de titânio eletropolidas a presença de diversos óxidos de titânio, com predominância ao TiO_2 , conforme também já mostrado por outros autores [15,16], que identificaram a presença de TiO_2 anatásio, rutilo e bruquita e [17-22] como TiO_2 rutilo e anatásio.

As propriedades dos filmes de óxido que são encontrados em superfícies de titânio para implante possuem grande importância e sucesso na etapa de osseointegração. Um estudo que investigou as propriedades da superfície de óxidos anódicos formados sobre titânio comercial através de método galvanostático em ácido acético, mostrou uma espessura do óxido na faixa de 200 – 1000 nm; sendo a estrutura cristalina como amorfo, anatásio e uma mistura de anatásio com rutilo, conforme análise por difração de Raios-X e Espectroscopia

Raman. A composição do óxido foi TiO_2 conforme análise por XPS. Estes resultados foram necessários para elucidar a influência das propriedades do óxido sobre a reação biológica [23].

Em um estudo de anodização sobre titânio a partir de ácido acético, potenciais foram aplicados respectivamente 100V, 200V, 280V e 380V e obtiveram-se as espessuras de óxidos 203 ± 53 nm, 608 ± 127 nm, 805 ± 112 nm e 998 ± 200 nm. Nesse mesmo estudo a rugosidade média aumentou com o aumento do potencial anódico aplicado; porém a rugosidade diminuiu a partir de 380 V. Mudanças que ocorrem na rugosidade da superfície irão alterar a porosidade do filme anódico [23]. Análise por DRX mostrou que quando o potencial aplicado 100V, 200V obtiveram TiO_2 anatásio ou TiO_2 Rutilo, em 280 V encontraram-se picos característicos de TiO_2 anatásio enquanto que em 380 V apareceu uma mistura de fase de TiO_2 anatásio e rutilo; para este último potencial análise por espectroscopia Raman identificou uma mistura de TiO_2 anatásio e rutilo. Acima do potencial de 380 V, verificou-se que com o aumento do potencial, aumentou a quantidade de TiO_2 rutilo na fase principal anatásio [23].

O ambiente para crescimento do óxido depende fortemente do eletrólito usado, dos parâmetros aplicados para o processo anódico, a densidade de corrente aplicada, a concentração do eletrólito, temperatura do eletrólito, velocidade de agitação e

razão área do cátodo/ânodo [24]. As características superficiais de filmes anódicos estão diretamente relacionadas com o aumento da espessura do óxido. Estudos tem mostrado que a morfologia da superfície, composição química, estrutura cristalina e resistência a corrosão interferem sobre as propriedades dos filmes de óxidos anódicos [25].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Titânio foi usado como substrato (peças com 0,78 cm^2 de área exposta). Para preparar a superfície, as amostras foram polidas mecanicamente com lixas carbeto de silício na grana 240, 320, 400 e 600 e depois disso, elas foram para o tratamento eletroquímico.

No tratamento eletroquímico, utilizou-se um fornecimento de energia da fonte (MPC-303DI, Minipa). A solução de tratamento eletroquímico era constituída por ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e glicerina. Fios de platina foram usados como cátodo, e as amostras foram utilizadas como ânodo. Sendo que a relação de área cátodo/ânodo foi de aproximadamente 1,6:1.

Os valores de densidade de corrente utilizados para o processo de tratamento eletroquímico estão descritos na tabela 1. Além disso, foi utilizado o tempo de tratamento eletroquímico de 4 minutos e a temperatura do eletrólito foi controlada em $8^\circ\text{C} \pm 0,5$.

Tabela 1. Descrição das amostras.

Amostra	Ti15	Ti29	Ti42	Ti54	Ti67	Ti79	Ti90
Densidade de corrente (A/cm^2)	0,15	0,30	0,40	0,55	0,70	0,80	0,90

Após o tratamento eletroquímico, as amostras foram lavadas com água deionizada e álcool antes da secagem com ar frio. A morfologia das amostras tratadas eletroquimicamente foi obtida por microscopia de força atômica. Além disso, a molhabilidade das amostras foi determinada pelo método de ângulo de contato. A microscopia de força atômica é uma ferramenta importante para investigação de nanoestruturas. Esta análise foi utilizada para observar a morfologia e a rugosidade da superfície das amostras.

No presente trabalho, foi utilizado um microscópio SHIMADZU SPM - 9500J3 para analisar as amostras. A partir da análise, a rugosidade da

superfície foi determinada pela medição de: R_a (rugosidade média da superfície), R_z (rugosidade média absoluta de pontos superiores e inferiores) e R_{ms} (média da raiz quadrada da rugosidade média). A partir dessas imagens 2D obtidas por AFM (Microscopia de Força Atômica), as médias dos diâmetros das nanoestruturas foram determinadas utilizando o software para o tratamento de imagem.

O teste de molhabilidade foi realizado pelo método de gota sésil de um aparelho desenvolvido pelo Laboratório de Corrosão – LAPEC (UFRGS). Com este equipamento, foi possível determinar o ângulo de contato entre uma gota de água e do substrato analisado. A superfície pode ser considerada com o

comportamento hidrofóbico, quando o ângulo medido é superior a 90° . Para valores do ângulo inferior a 90° , a superfície pode ser considerada hidrofílica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Morfologia

Conforme já mostrado por outros autores, a

texturização da superfície do titânio está marcada pela formação de óxido e relataram a dependência da morfologia da superfície em relação ao eletrólito e aos parâmetros operacionais empregados no processo de eletropolimento [11,12].

A partir da figura 1 e da figura 2 é possível observar a morfologia superficial das amostras a partir das análises por AFM.

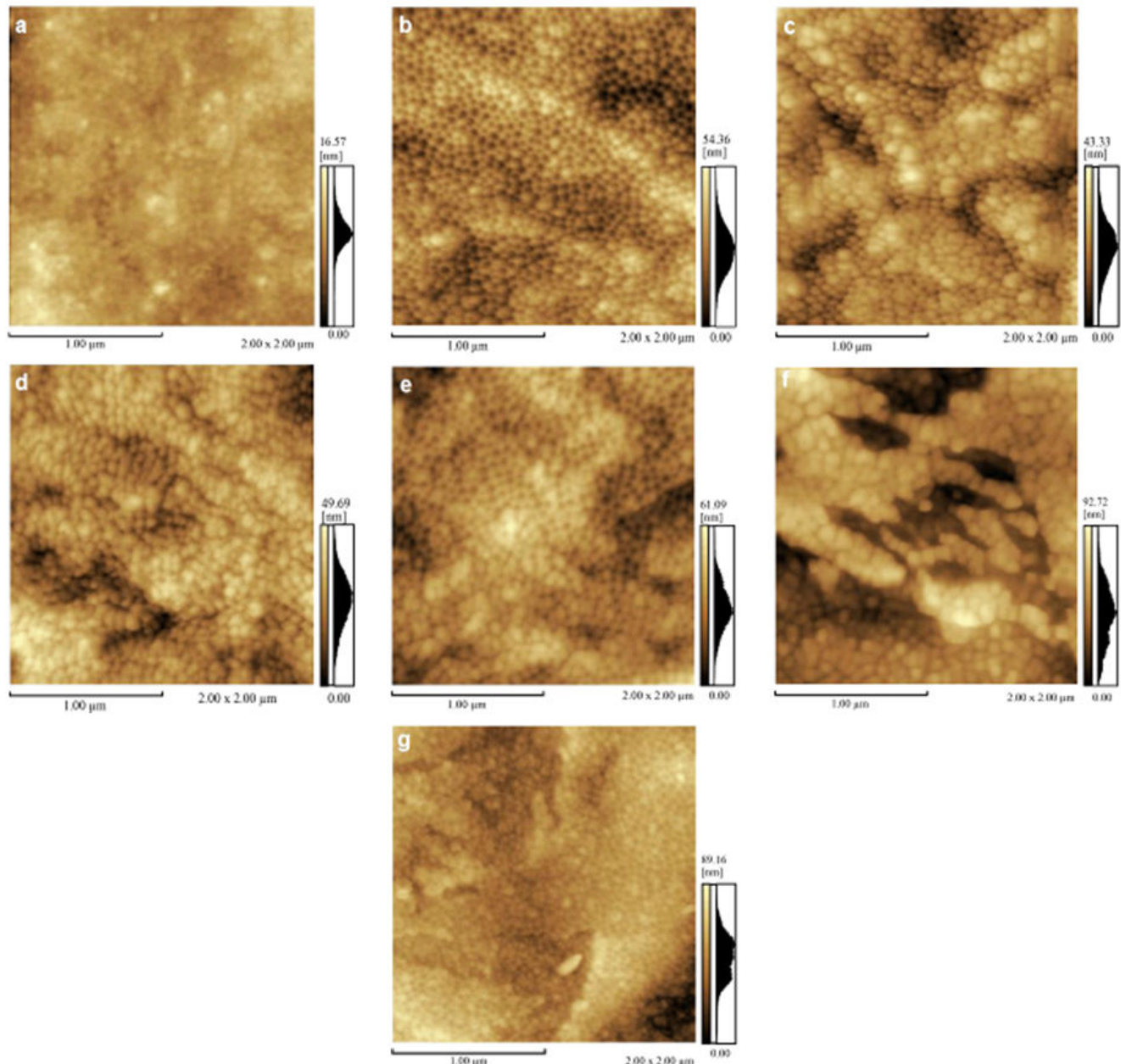


Figura 1. Imagens de AFM: variação da densidade de corrente na temperatura de $8^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ e tempo de 4 minutos (a) Ti15 (b) Ti29 (c) Ti42 (d) Ti54 (e) Ti67 (f) Ti79 (g) Ti90.

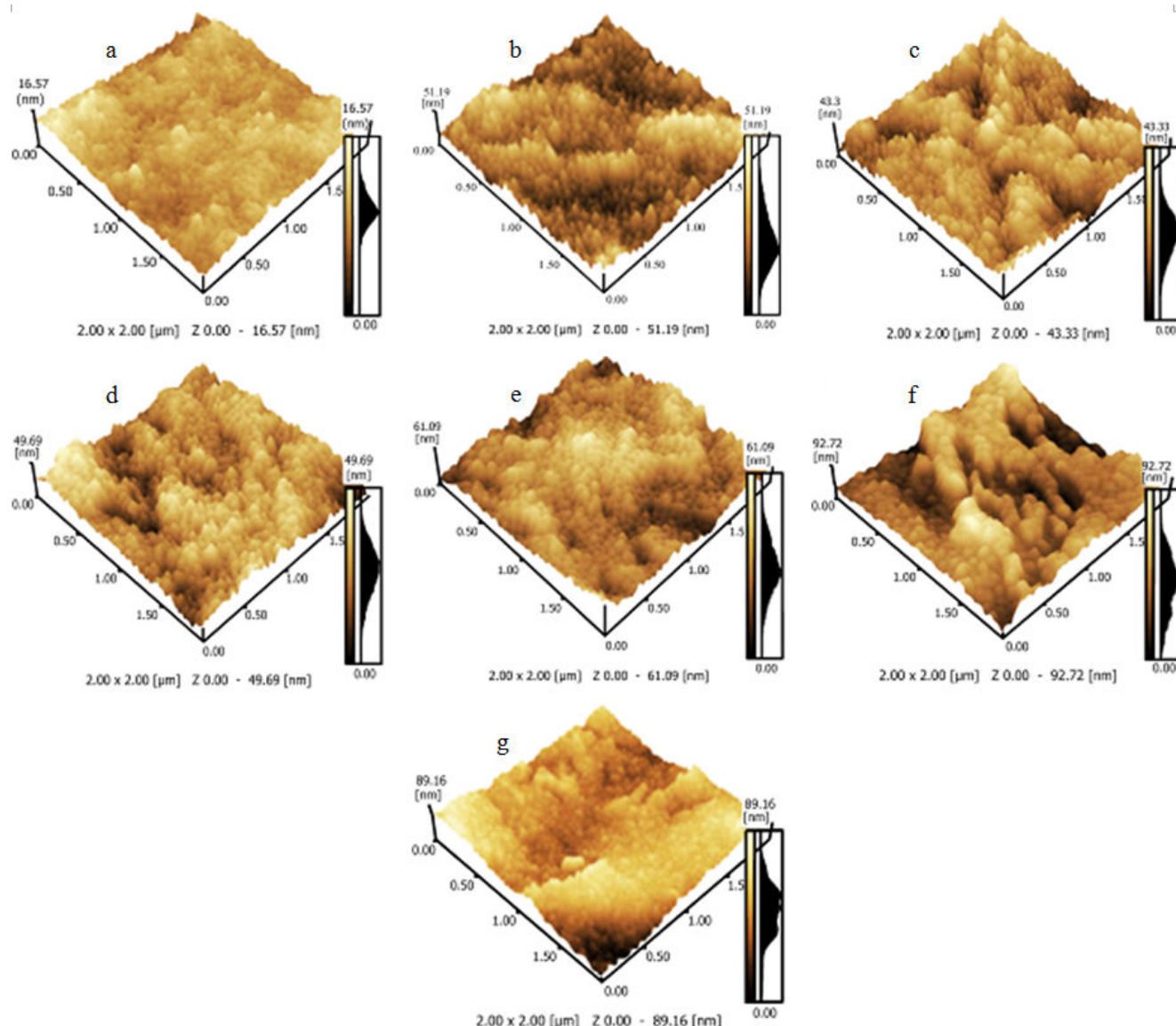


Figura 2. Imagens tridimensionais de AFM: variação da densidade de corrente na temperatura de $8^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e tempo de 4 minutos (a) Ti15 (b) Ti29 (c) Ti42 (d) Ti54 (e) Ti67 (f) Ti79 (g) Ti90.

A partir das análises por AFM foi possível determinar a rugosidade das amostras obtidas (tabela 2), bem como, determinar o diâmetro da nanoestrutura obtida (tabela 3).

É possível observar a tendência do aumento da rugosidade com o aumento da densidade de corrente (figura 3). Para valores de densidade de corrente entre 0,30 e 0,80 A/cm², é possível observar uma tendência à estabilização da rugosidade (Ra), enquanto que a partir de 0,80 A/cm² observa-se a diminuição da rugosidade. É preciso considerar que durante o processo de eletropolimento a remoção de material da superfície da amostra

compete com a formação de óxido sobre essa superfície. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que o aumento da densidade de corrente acima de 0,80 A/cm² tende a favorecer a formação de óxido sobre a superfície, reduzindo dessa forma a rugosidade, comparativamente aos valores de densidade de correntes menores que 0,80 A/cm². Conforme mostrado já por outros autores [14] a formação de óxidos em superfícies de titânio eletropoladas mostra a presença de diversos óxidos por meio da análise de DRX, com predominância ao TiO₂. Demais autores [15,16] identificaram esse óxido como TiO₂ anatásio, rutilo e bruquita;

enquanto que outros autores relataram que esse óxido era TiO_2 rutilo e anatásio [17-22] tanto por DRX como por Espectroscopia Raman.

É possível observar para densidade de corrente na ordem de $0,80 \text{ A/cm}^2$ a formação de placas sobre a superfície da Figura 1f e 2f, evidenciando o

crescimento de um filme. Um estudo onde encontraram mudanças na estrutura e composição química da superfície frente à exposição de solução ácida identificou a presença de TiO_2 como óxido sobre a superfície de titânio [7].

Tabela 2. Medida de rugosidade media, obtidas por AFM.

Amostra	Ti15	Ti29	Ti42	Ti54	Ti67	Ti79	Ti90
R_a (nm)	$1,9 \pm 1,1$	$6,1 \pm 0,1$	$5,4 \pm 0,9$	$5,4 \pm 1,1$	$7,2 \pm 0,4$	$10,9 \pm 3,5$	$8,6 \pm 2,6$
R_z (nm)	$11,2 \pm 4,4$	$25,6 \pm 1,6$	$21,5 \pm 0,6$	$23,1 \pm 1,7$	$31,1 \pm 2,5$	$41,6 \pm 6,3$	$36,0 \pm 9,1$
R_{ms} (nm)	$2,5 \pm 1,3$	$7,6 \pm 0,2$	$6,7 \pm 1,1$	$6,8 \pm 1,1$	$8,9 \pm 0,4$	$13,8 \pm 4,1$	$10,6 \pm 3,2$

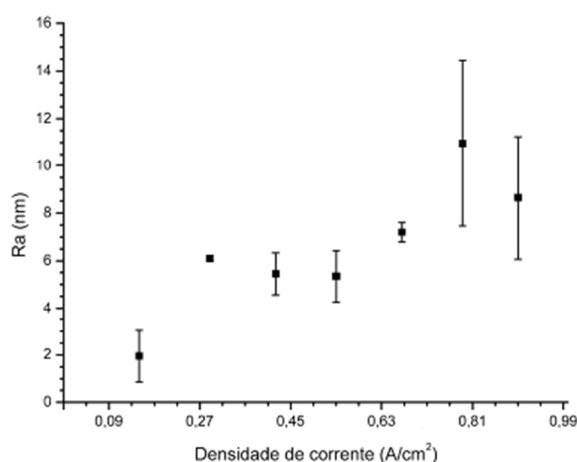


Figura 3. Variação do R_a com a densidade de corrente.

A partir da figura 4 é possível observar a tendência do aumento no diâmetro das nanoestruturas com o aumento da densidade de corrente. No entanto para valores de densidade de corrente superiores a $0,80 \text{ A/cm}^2$, é possível observar a diminuição desse diâmetro, favorecendo a formação de óxido sobre a superfície em relação à dissolução do metal promovendo dessa forma a diminuição do diâmetro da nanoestrutura obtida.

Alguns autores indicam que esse óxido tem espessura em torno de $7,9 \pm 0,1 \text{ nm}$ [2], enquanto que outros autores apresentam através de um processo potencioestático a formação de um óxido sobre titânio com espessura na faixa de $200 - 1000 \text{ nm}$ [23].

Comparando os diâmetros obtidos com os valores de rugosidade, podem ser notadas certas semelhanças no seu comportamento. Em geral os valores de rugosidade foram maiores com o aumento do diâmetro médio das nanoestruturas, podendo ser

notado também um aumento da densidade de corrente para essa relação, isso pode estar diretamente relacionado com a capacidade de dissolução do material a partir do processo de tratamento eletroquímico. Outros autores [8] mostraram que o aumento da densidade de corrente foi observado no tratamento eletroquímico com etanol: H_2SO_4 1M e etanol: H_2SO_4 3M, sendo que esse aumento ocasionou a formação de um filme sobre a superfície de titânio, na forma de um óxido denso e de pouco nanômetros.

Segundo outros autores [23] em que realizaram um tratamento eletroquímico por meio de potencial anódico aplicado, a rugosidade média aumentou com o aumento do potencial, enquanto que acima de 380 V essa rugosidade diminui.

Analisando-se as imagens obtidas, observa-se para a amostra Ti15 (Figura 1a e Figura 2a), a formação de nanoestruturas mais definidas. A rugosidade obtida é mínima, tendo-se uma amostra quase plana. As maiores irregularidades são decorrentes provavelmente da etapa de lixamento mecânico.

Para valores densidade de corrente de $0,30 \text{ A/cm}^2$ (amostra Ti29), foram obtidas nanoestruturas de pequeno e constante diâmetro (Figura 1b), sendo que a profundidade de cada uma delas é bem diferente das demais (Figura 2b). Apesar disso, pode-se notar uma pequena aglomeração de picos e vales, com predomínio de vales no total, indicando o favorecimento da dissolução da superfície metálica durante o processo de tratamento eletroquímico.

Para valores de densidade de corrente de $0,40 \text{ A/cm}^2$, houve perda de regularidade na superfície, havendo uma clara distinção nos diâmetros das nanoestruturas encontradas em regiões de picos e de

vales. Nas regiões de picos, elas se apresentaram maiores e menos definidas, o que pode ter sido gerado por um ganho de material nas regiões menos

profundas. Nas regiões de vales, as nanoestruturas se apresentaram menores e mais bem definidas.

Tabela 3. Diâmetro médio das nanoestruturas.

Amostra	Ti15	Ti29	Ti42	Ti54	Ti67	Ti79	Ti90
Diâmetro médio das nanoestruturas (nm)	Indefinida	$38,0 \pm 7$	$38,8 \pm 5$	$34,4 \pm 7$	$39,2 \pm 6$	$51,4 \pm 12$	$25,5 \pm 5$

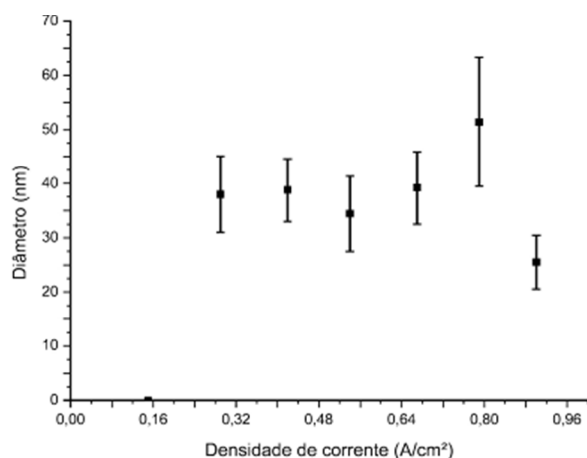


Figura 4. Relação entre diâmetro médio das nanoestruturas e densidade de corrente aplicada.

É possível observar que as nanoestruturas são bem definidas para as densidades de corrente 0,29 A/cm², 0,42 A/cm², 0,54 A/cm², 0,67 A/cm² e 0,79 A/cm², o que indica que para valores de densidade de corrente muito baixos 0,15 A/cm², a dissolução da superfície metálica de titânio é muito lenta, enquanto valores de densidade de corrente muito elevados favorecem, possivelmente a formação de óxidos. Alguns autores [9,10] através de processos eletroquímicos salientam a influência de parâmetros operacionais temperatura, densidade de corrente e velocidade de

agitação do eletrólito na formação de uma camada de óxido porosa e firmemente aderida ao substrato.

3.2 Molhabilidade (Ângulo de contato)

Na tabela 4 estão apresentados os dados de ângulos de contato, onde podemos verificar uma tendência de diminuição do ângulo de contato, ou seja, aumento da hidrofobicidade, com o aumento da densidade de corrente. Nas densidades de corrente 0,42 A/cm², 0,54 e 0,67 A/cm² é possível observar a estabilização nos valores de ângulo de contato; essa estabilização está possivelmente associada à semelhança entre as morfologias nanométricas apresentadas por AFM (conforme figura 2c, 2d e 2e) e aos valores de rugosidade que se mostraram próximos. No entanto, o aumento da hidrofobicidade para 0,90 A/cm² comparativamente a 0,80 A/cm² pode estar relacionado não somente com a rugosidade superficial, mas também com a natureza da superfície, que nesse caso pode estar coberta por uma camada de óxido. Conforme apresentado por alguns autores, a morfologia e a composição química da superfície exercem influência sobre a molhabilidade da superfície, sendo que a presença de óxido pode ter contribuído para o aumento no valor do ângulo de contato [13].

Tabela 4. Ângulo de contato médio e desvio padrão obtidos

Amostra	Ti15	Ti29	Ti42	Ti54	Ti67	Ti79	Ti90
Ângulo de contato	$76,9^\circ \pm 3$	$78,6^\circ \pm 1$	$66,1^\circ \pm 2$	$66,7^\circ \pm 2$	$67,0^\circ \pm 3$	$53,1^\circ \pm 3$	$59,7^\circ \pm 2$

4. CONCLUSIONS

A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que o aumento da densidade de corrente, tende a promover o aumento da rugosidade nanométrica da superfície.

As nanoestruturas apresentaram-se mais bem definidas para valores de densidades de corrente entre 0,30 A/cm² até 0,70 A/cm², conforme pode ser visto pelas análises de AFM 2D e 3D. Valores de densidade de corrente muito baixos (0,15 A/cm²) fazem com que o processo de dissolução da

superfície metálica de titânio seja muito lenta, enquanto que valores de densidade de corrente muito altos favorecem possivelmente a formação de óxidos.

Foi verificada a tendência de diminuição do ângulo de contato com o aumento da densidade de corrente, porém para densidades de correntes intermediárias houve uma aproximação entre os valores de molhabilidade. Em todos os ensaios, a amostra com tratamento eletroquímico de densidade de corrente 0,90 A/cm² apresentou um comportamento diferenciado das demais, indicando possivelmente o favorecimento do crescimento de óxido em detrimento à dissolução da superfície metálica, para esse valor de densidade de corrente.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da CAPES, entidade do Governo Brasileiro voltada para a formação de recursos humanos. Os autores agradecem também o apoio financeiro do CNPq e da FAPERGS e ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LAPEC) da UFRGS pelas análises de ângulo de contato.

6. REFERÊNCIAS

- [1]. Nishiguchi, S.; Nakamura, T.; Kobayashi, M.; Kim, H. M.; Miyaji, F.; Kokubo, T. The effect of heat treatment on bone-bonding ability of alkali-treated titanium. *Biomaterials*, v 20, p 491-500, 1999.
- [2]. Isaac, J.; Galtayries, A.; Kizuki, T.; Kokubo, T.; Berdal, A.; Sautier, J. M. Bioengineered titanium surfaces affect the gene-expression and phenotypic response of osteoprogenitor cells derived from mouse calvarial bones. *European Cells and Materials*, v 20, p 178-196, 2010.
- [3]. Klokkevold, P. R.; Nishimura, R. D.; Adachi, M.; Caputo, A. Osseointegration enhanced by chemical etching of the titanium surface. A torque removal study in the rabbits. *Clin. Oral Implants Res.*, v 8, p 442-447, 1997.
- [4]. Le Guéhennec, L.; Soueidan, A.; Layrolle, P.; Amouriq, Y. Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. *Dental Materials*, v 23, p 844-854, 2007.
- [5]. Klein, M. O.; Bijelic, A.; Toyoshima, T.; Götz, H.; Koppenfels, R. L.; Al-Nawas, B.; Duschner, H. Long-term response of osteogenic cells on micron and submicron-scale-structure hydrophilic titanium surfaces: sequence of cell proliferation and cell differentiation. *Clinical Oral Implants Research*, v 21, p 642-649, 2010.
- [6]. Krischer, C. A.; Pigatto, C.; Antonini, L. M.; Manhabosco, T. M.; Malfatti, C. F.; Muller, I. L. Influência dos parâmetros operacionais de eletropolimento na obtenção de superfícies nanoestruturadas sobre a liga Ti6Al4V. In: 66º CONGRESSO BRASILEIRO DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO, 2011, São Paulo: ABM – Associação Brasileira de Metalurgia, 2011. p. 10.
- [7]. Lamolle, S. F.; Monjo, M.; Lyngstadaas, S. P.; Ellingsen, J. E.; Haugen, H. J. The effect of hydrofluoric acid titanium surface on nanosctrutural and chemical changes and the growth of MC3T3-E1 cells. *Biomaterials*, n. 5, v. 30, pp. 736-742, 2009.
- [8]. Huang, C. A.; Hsu, F.; Yu, C. H. Electropolishing behaviour of pure titanium in sulphuric acid-ethanol electrolytes with an addition of water. *Corrosion Science*, n. 2, v. 53, pp. 589-596, 2011.
- [9]. Puippe, J. C. Surface treatments of titanium implants. *European Cells and Materials*, v. 5, n. 1, pp. 32-33, 2003.
- [10]. Velten, D.; Biehl, V.; Aubertin, F.; Valeske, B.; Possart, W.; Breme, J. Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by termal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 59, n. 1, pp. 18-28, 2002.
- [11]. Santos, A. R. Efeito da oxidação anódica de titânio comercialmente puro revestido ou não com fibronectina na interface osteoblastos humanos-superfície de titânio. (Tese de Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
- [12]. Rosales-Leal, J. I.; Rodríguez-Valverde, M. A.; Mazzaglia, G.; Ramón-Torregrosa, P. J.; Díaz-Rodríguez, L.; García-Martínez, O.; Vallecillo-Capilla, M.; Ruiz, C.; Cabrerizo-Vílchez, M. A. Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 365, n. 1-3, pp. 222-229, 2010.
- [13]. Ponsonnet, L.; Reybier, K.; Jaffrezic, N.; Comte, V.; Lagneau, C.; Lissac, M.; Martelet, C. Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. *Materials Science and Engineering C*, n. 4, v. 23, pp. 551-560, 2003.
- [14]. Antonini, L. M. Superfícies nanoestruturadas de titânio e tratamento superficial com filmes Diamond Like Carbon (DLC). (Dissertação de

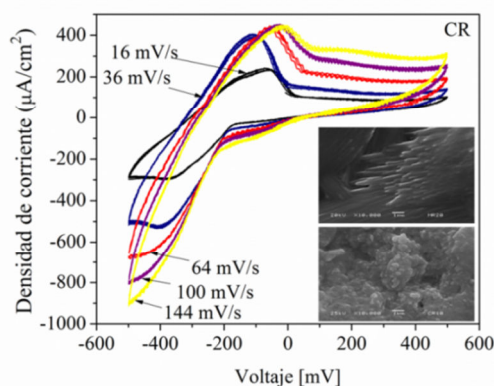
- Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [15]. Alves, V. A.; Silva, L. A.; Boodts, J. F. C. Análise por difração de raios-X de filmes de óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. Química Nova, v. 23, n. 5, 2000.
- [16]. Rodella, C. B. Preparação e Caracterização de Catalisadores de V₂O₅ Suportados em TiO₂. (Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2001.
- [17]. Vojtech, D.; Joska, L.; Leitner, J. Influence of a controlled oxidation at moderate temperatures on the surface chemistry of nitinol wire. Applied Surface Science, v. 254, pp. 5664-5669, 2008.
- [18]. Vojtech, D.; Novák, P.; Novák, M.; Joska, L.; Fabián, T.; Maixner, J.; Machovic, V. Cyclic and isothermal oxidations of nitinol wire at moderate temperatures. Intermetallics, n. 6, v. 16, pp. 424-431, 2008.
- [19]. Vojtech, D.; Voderova, M.; Fojt, J.; Joska, L.; Novák, P. Surface treatment of NiTi shape memory alloy and its influence on corrosion behaviour. Surface & Coatings Technology, v. 204, pp. 3895-3901, 2010.
- [20]. Dhage, S. R.; Vandana, D. C.; Samuel, V.; Ravi, V. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ at 100°C. Materials Letters, n. 58, v. 17, pp. 2310-2313, 2004.
- [21]. Firstov, G. S.; Vitchev, R. G.; Kumar, H.; Blanpain, B.; Van Humbeeck, J. Surface oxidation of NiTi shape memory alloy. Biomaterials, v. 23, n. 24, pp. 4863-4871, 2002.
- [22]. Vojtech, D.; Voderová, M.; Fojt, J.; Novák, P.; Kubásek, T. Surface structure and corrosion resistance of short-time heat-treated NiTi shape memory alloy. Applied Surface Science, n. 5, v. 257, pp. 1573-1582, 2010.
- [23]. Taeng Sul, T.; Johansson, B. C.; Petronis, S.; Krozer, A.; Jeong, Y.; Wennerberg, A.; Albrektsson, T. Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, Crystal structure and chemical composition. Biomaterials, v. 23, pp. 491-501, 2002.
- [24]. Sul, Y. T.; Johansson, C. B.; Jeong, Y.; Albrektsson, T. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. Medical Engineering and Physics, n. 5, v. 23, pp. 329-346, 2001.
- [25]. Lausmaa, J. Surface oxides on titanium: preparation, characterization and biomaterial applications. PhD Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 1991.

EFECTO DE LA INSERCIÓN DE CERIO EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, ELECTROQUÍMICAS Y ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS MoO_3 Héctor M. Martínez^{1*}, Jaime Torres¹, Luis D. López-Carreño¹, Mario E. Rodríguez-García²

1: Departamento de Física: Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas GMAT, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

2: Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Queretaro, Qro., México.

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



RESUMEN

Se crecieron películas delgadas de MoO_3 dopadas con Cerio empleando la técnica de atomización pirolítica utilizando una solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M. El dopado se realizó adicionando $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1M, en una relación de 2% en volumen. Los espectros de rayos X y de electrones Auger muestran la incorporación de Ce en la película de MoO_3 . Los espectros de difracción de rayos X indican que la inserción del Cerio destruye la estructura α - MoO_3 observada en las películas sin dopar. Las propiedades electroquímicas se estudiaron con la técnica de voltametría cíclica entre -400 y 400 mV a velocidades de barrido desde 16 hasta 144 mV/s. Se estableció que el coeficiente de difusión varía desde $1.06 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, para la película sin dopar, hasta $3.49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ para la película dopada. Las medidas de transmitancia óptica en el rango 290-2500 nm mostraron que la transmisión de la luz de la película dopada con Cerio es superior en un 10% con respecto a la película sin dopar.

Palabras Claves: MoO_3 , Voltametría Cíclica, nanoestructuras.

EFFECT OF CERIO INSERTION ON THE STRUCTURAL, ELECTROCHEMICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF MoO_3 THIN FILMS

ABSTRACT

Cerium-doped MoO_3 thin films were grown through spray pyrolysis using $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M solution. The doping was performed by adding 0.1M $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, in a ratio of 2% by volume. X-ray and Auger electron spectra show of Ce incorporation in MoO_3 thin film. X-ray diffraction showed that Cerium insertion destroys the α - MoO_3 structure observed in undoped films. The electrochemical properties were studied using the cyclic voltammetry technique with -400 to 400 mV and scanning speeds from 16 to 144 mV/s. It was established that the diffusion coefficient varies from $1.06 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ for the undoped film to $3.49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ for doped film. This suggests that the doped film favors ion exchange processes. The optical transmittance in the range of 290-2500 nm showed that the light transmission of the film doped with Cerium is higher by 10% compared to the undoped film.

Keywords: MoO_3 , Cyclic Voltammetry, nanostructured.

1. INTRODUCCIÓN

Las principales aplicaciones del trióxido de Molibdeno en película delgada están relacionadas con: baterías recargables, catálisis heterogénea, sensores de gas y su utilización en dispositivos electrocrómicos [1], esto hace que el material sea de gran interés tecnológico. Sin embargo, las propiedades de las películas dependen drásticamente del método de preparación y los parámetros de depósito. El conocimiento de cómo se forma la microestructura y la manera en que se modifica la superficie en función de las condiciones del proceso depósito es esencial en las posibles aplicaciones. El crecimiento de películas delgadas de este material se puede llevar a cabo utilizando diferentes técnicas tales como: sol-gel, anodización catódica, evaporación asistida con láser, atomización pirolítica [2-5]. Una de las aplicaciones más relevantes está relacionada con las propiedades electrocrómicas, propiedades que a su vez dependen esencialmente del coeficiente de difusión eléctrico. Las investigaciones en este aspecto están encaminadas a incrementar el coeficiente de difusión de las películas de MoO_3 . Mahajan et al., [5] estudiaron el efecto de la concentración de la solución precursora sobre las propiedades electroquímicas en películas depositadas por atomización pirolítica. Los autores reportan que las películas poseen una buena estabilidad, reversibilidad y un coeficiente de difusión del orden de $1,66 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. El mismo grupo [7] investigó el efecto del dopado de las películas con Nb a diferentes concentraciones, encontrando incrementos tanto en el coeficiente de difusión eléctrico como en la capacidad de carga, una mejora de la reversibilidad y de la estabilidad electroquímica. Por otra parte Dhanasankar et al., [8] investigaron el efecto del dopado con Cerio a diferentes concentraciones en películas obtenidas por la técnica de sol-gel a temperatura de sustrato de 250°C . Se reportó que estructuralmente, las películas se vuelven amorfas con el dopado; electroquímicamente, las películas dopadas con un 10% de Cerio presentaron un coeficiente de difusión eléctrica de hasta $2,21 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Adicionalmente, este tipo de investigaciones están orientadas a estudiar la respuesta electrocrómica al aplicar sobre la película una diferencia de potencial eléctrico; a incrementar la velocidad de respuesta ante el estímulo eléctrico y a extender el rango de potencial

aplicado. Estas características están estrechamente relacionadas con el incremento en el coeficiente de difusión eléctrica. En este trabajo se depositaron películas de MoO_3 por el método de atomización pirolítica y se evaluó el efecto de la inserción de Cerio sobre la estructura, morfología y coeficiente de difusión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas fueron depositadas por el método de atomización pirolítica sobre sustratos de vidrio, a partir de soluciones de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M y cloruro de Cerio heptahidratado $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M, mezcladas en volumen de 98 y 2 ml respectivamente. La solución es asperjada usando una corriente de aire a una presión de $4,9 \times 10^4 \text{ Pa}$. La separación entre la boquilla y el sustrato es de 30 cm, los sustratos son colocados en la parte inferior del reactor, mientras que la boquilla en la parte superior se desplaza horizontalmente. Durante el crecimiento de la película el sustrato se mantuvo a una temperatura de $200^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ y en cada depósito se utilizó un volumen de solución de 10 ml y una tasa de depósito de 0.67 ml/min con un tiempo de 7 minutos [6].

Las películas se caracterizaron estructuralmente usando un difractómetro X'Pert PRO PANalytical con geometría Bragg-Brentano y utilizando la línea K_α del Cobre con longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. La identificación de las fases obtenidas para las películas se realizó por comparación con las cartas cristalográficas de la base de datos del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS), Inorganic Crystal Structure Data (ICSD).

La composición química elemental de la superficie de las películas se determinó mediante espectroscopía de electrones Auger. Los espectros Auger se midieron en un equipo Omicron-Nanotechnology el cual está equipado con una fuente coaxial de electrones y un analizador cilíndrico de energía (CMA-100). El diámetro del haz de electrones sobre la muestra fue en todo caso menor a $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ y la resolución en energía del CMA es inferior a 0.5%. Los espectros Auger se obtuvieron haciendo incidir sobre la muestra un haz de electrones de 3 keV de energía y una corriente medida en la muestra menor a $0.1 \text{ }\mu\text{A}$, lo que minimiza el efecto del haz sobre la película. Por la disposición geométrica de los componentes, el haz

de electrones incide normalmente a la superficie. La remoción de átomos de impurezas y contaminantes de la superficie se logró mediante ciclos de calentamiento a 200°C y bombardeo con iones de Ar a 5 keV de energía cinética, 30 μ A de corriente en la muestra, durante 20 minutos.

La morfología de las muestras fue determinada usando un microscopio electrónico JEOL 5600LV con 20kV de voltaje de aceleración y magnificación entre 5,000X y 20,000X. Las imágenes se obtuvieron a partir de los electrones secundarios. Los procesos electroquímicos de intercalación y desintercalación de electrones y H^+ iones se llevaron a cabo a través de una solución electrolítica 0,5M de H_2SO_4 y las medidas fueron realizadas con un equipo Gamry-3000 bajo las condiciones experimentales reportadas por Mahajan et al. [5,7]. Los espectros de transmitancia se midieron usando un espectrómetro UV-VIS Varian modelo Carry-5000 en el rango de 290 a 2500nm en longitud de onda.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de Rayos X.

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de las películas sin dopar y las dopadas con Ce. El patrón de difracción (espectro MR) muestra que las películas de MoO_3 sin dopar presentan una estructura policristalina donde de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS 00-05-0508, predomina la fase α - MoO_3 . En la parte superior de la figura 1 (espectro CR) se muestra el patrón de difracción de la película obtenida con el Cerio incluido. Utilizando el programa POWD-12++ de *X'Pert High Score Plus Software*, se determinó de manera semi-cuantitativa el porcentaje de cada fase presente la película [4]. Con base en las cartas cristalográficas JCPDS 00-05-0508 y JCPDS 01-074-1145 correspondientes al compuestos α - MoO_3 y Ce_2O_3 respectivamente, se identificó que la película dopada con Cerio consta en un 94% de MoO_3 y el restante 6% del óxido de Cerio Ce_2O_3 . Esto permite evidenciar los cambios que se presentan en la estructura cristalina de la película debido a la presencia del Cerio.

De acuerdo con las cartas cristalográficas mencionadas, la celda unidad de la fase ortorrómbica α - MoO_3 tiene dimensiones de $a = 13,855$ Å, $b = 3,963$ Å y $c = 3,696$ Å y la fase α - Ce_2O_3

con parámetros de red $a = 3,880$ Å, $b = 3,880$ Å y $c = 6,06$ Å. Los valores de estos parámetros de red en las dos celdas unidad sugieren que se puede presentar un acoplamiento entre las dos fases permitiendo crear estructuras más desordenadas que las obtenidas con el solo MoO_3 , estructuras que pueden favorecer procesos de intercalación iónica.

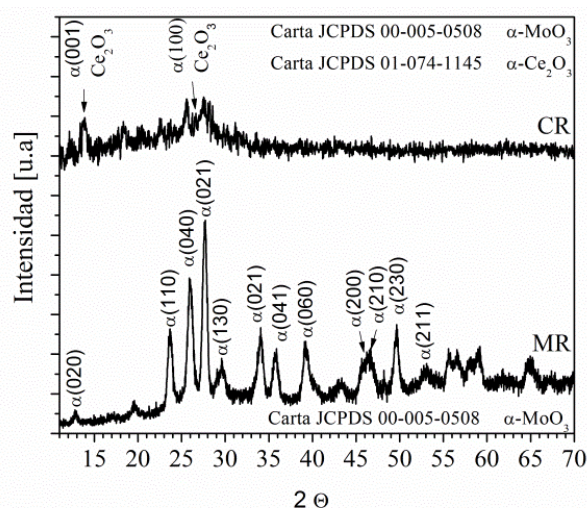


Figura 1. Patrón de difracción de las películas sin dopar (MR) y las películas dopadas (CR).

3.2 Espectroscopia de electrones Auger.

La figura 2 muestra un espectro Auger, en el rango de energía 40-700 eV, de las películas dopadas con Ce. En esta figura se observan tres regiones separadas por las líneas punteadas en la cuales el espectro se normalizó al mismo factor para facilitar su interpretación. El cálculo de la energía de los picos Auger se realizó de la siguiente manera: La transición KLM de un átomo de número atómico Z origina un electrón Auger con una energía dada por:

$$E(Z)_{KLM} \approx E(Z)_K - E(Z)_L - E(Z)_M \quad (1)$$

Usando esta ecuación y por comparación con los espectros Auger standard, los picos Auger localizados en ~ 70 eV, 655 eV y 675 eV pueden ser asociados a las transiciones Auger $N_5O_3O_3$, $M_4N_{4,5}N_{4,5}$ y $M_5N_{4,5}N_{4,5}$ del Cerio; el de ~515 eV a la transición KLL del oxígeno, mientras que los picos localizados alrededor de los 200 eV corresponden a las transiciones Auger $M_{4,5}N_1V$, $M_{4,5}N_{2,3}V$ y $M_{4,5}VV$ del Molibdeno. Este resultado confirma, sin duda, la presencia de átomos de Ce en la superficie de las películas de MoO_3 .

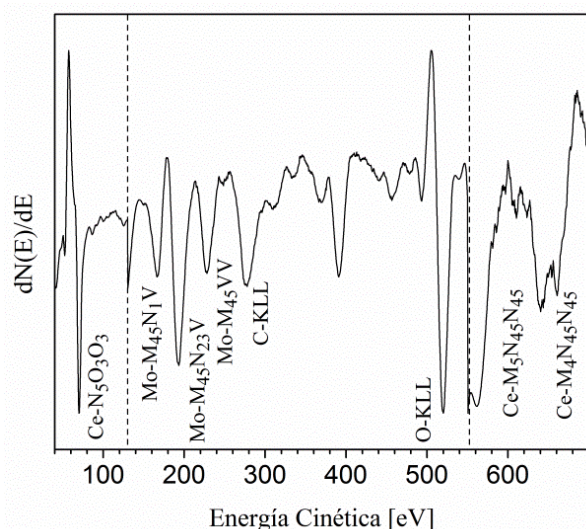


Figura 2. Espectro de electrones Auger de las películas de MoO_3 con inserción de Cerio.

3.3 Microscopía electrónica de barrido.

En la figura 3 se puede observar los cambios en la estructura morfológica superficial de las películas de MoO_3 debido a la inserción de Ce. Las imágenes *a)* y *b)* corresponden a la película sin dopar. En estas imágenes se identifica claramente estructuras en forma de columnas orientadas, mostrando el crecimiento ordenado en sectores de la película. En las imágenes *c)* y *d)*, que corresponden a la película luego de la inserción de Ce, se puede observar que la estructura morfológica cambia significativamente mostrando una estructura tipo esponja.

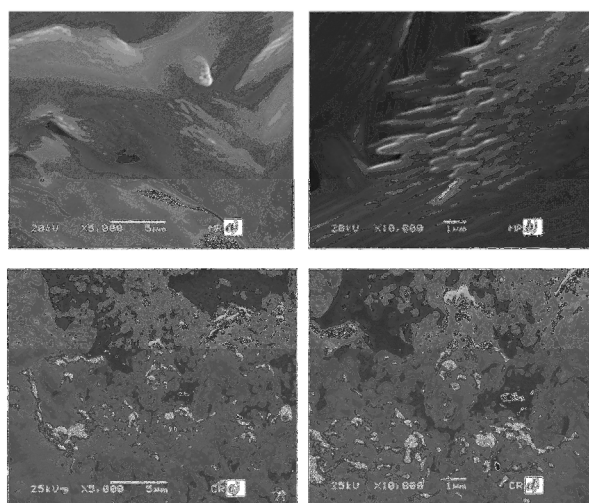


Figura 3. Micrografías X5000 y X10000 de las películas sin dopado *a)* y *b)*, películas dopadas *c)* y *d)*.

3.4 Voltagramas Cíclicos

La figura 4 muestra los ciclovoltaqramas realizados en las películas sin dopado (curvas MR) y la figura 5 con dopado (curvas CR). El barrido fue realizado entre -400 y 400mV a diversas velocidades de escaneo. De la comparación de estas curvas se identifica un cambio marcado en el máximo de la curva, indicativo de un mayor grado de intercambio iónico en las películas que fueron dopadas. La figura 6 muestra los valores de los picos de la corriente catódica y anódica en función de la raíz cuadrada de las frecuencias de barrido, relación es de tipo lineal revelando que este proceso cíclico está regido por difusión.

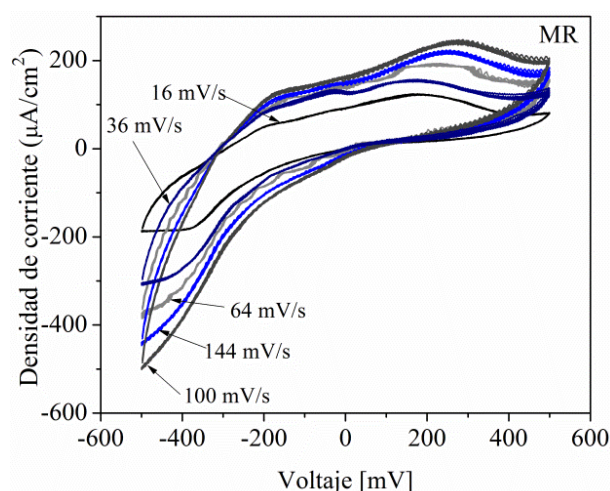


Figura 4. Ciclovoltaqramas de la película $\alpha\text{-MoO}_3$ a diferentes velocidades de escaneo.

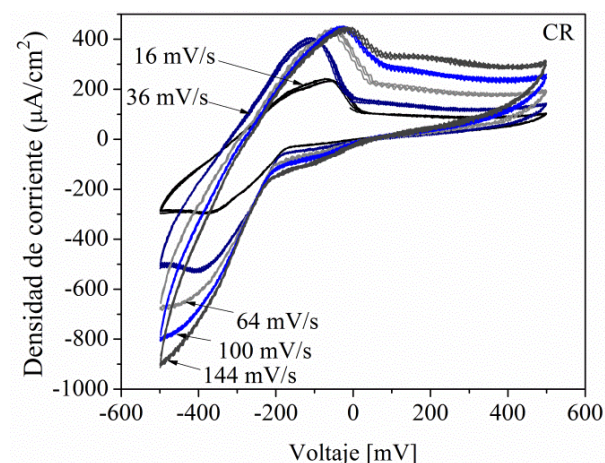


Figura 5. Ciclovoltaqramas de la película MoO_3 dopada con Cerio a diferentes velocidades de escaneo.

Mediante la ecuación de Randles-Sevcik se calculó el coeficiente de difusión D .

$$i_p = 2.72 \times 10^5 \times n^{2/3} \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2} \quad (2)$$

Donde n es el número de electrones que participan en el intercambio iónico (en este caso, $n=1$), C_0 la concentración del electrolito, v la velocidad de escaneo, mientras que i_p corresponde al pico de corriente anódico/catódico.

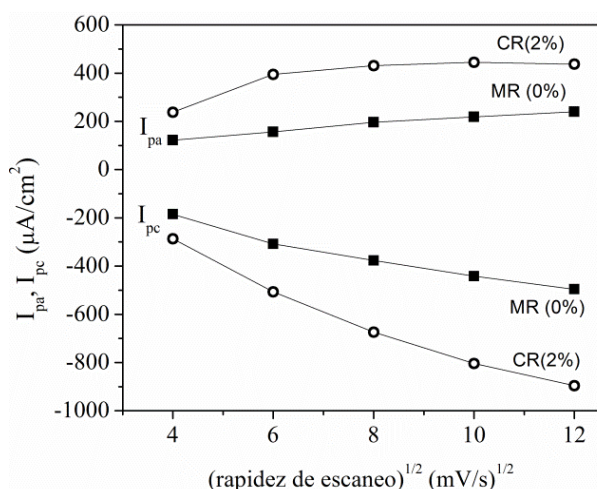


Figura 6. Picos anódicos y catódicos de las películas de α -MoO₃ y de MoO₃ con 2% de Cerio.

Majahan et al. [5] reportan coeficientes de difusión desde $1,38 \times 10^{-10}$ hasta $1,66 \times 10^{-10}$ cm²/s en películas obtenidas por atomización pirolítica a diferentes concentraciones. Dhasnaskar et al. [9] en películas obtenidas por sol-gel y sometidas a tratamientos térmicos obtienen coeficientes de difusión desde $1,88 \times 10^{-11}$ hasta $9,6 \times 10^{-11}$ cm²/s. En la tabla 1 se presentan los valores del coeficiente de difusión obtenidos por diversos autores. En particular para películas obtenidas por sol-gel y dopadas con Cerio al 10%, Dhanaskar et al. [8] han reportado que a una velocidad de 100mV/s se obtiene un coeficiente de difusión anódico de $22,7 \times 10^{-10}$ cm²/s. La figura 6 muestra los picos de corriente anódico y catódico como una función del cuadrado de la velocidad de barrido. Esta relación es de tipo lineal lo cual indica que el proceso cíclico está controlado por la difusión de electrones y de iones. Adicionalmente, se calculó el coeficiente de difusión para las películas sin dopado y las dopadas, obteniendo valores de $1,06 \times 10^{-10}$ y $3,49 \times 10^{-10}$ cm²/s respectivamente.

Tabla 1. Valores del coeficiente de difusión obtenidos por diversos autores.

Autor	D (cm ² /s) $\times 10^{-10}$	D (cm ² /s) $\times 10^{-10}$	D (cm ² /s) $\times 10^{-10}$
	dopado 0%	dopado 10%	dopado 2%
Mahajan et al. [5]	1,66		
Patilet al.[10]	4,7		
Dhanaskar et al. [9]	1,399	22,17	
Nuestros	1,06		3,49

3.5 Propiedades ópticas.

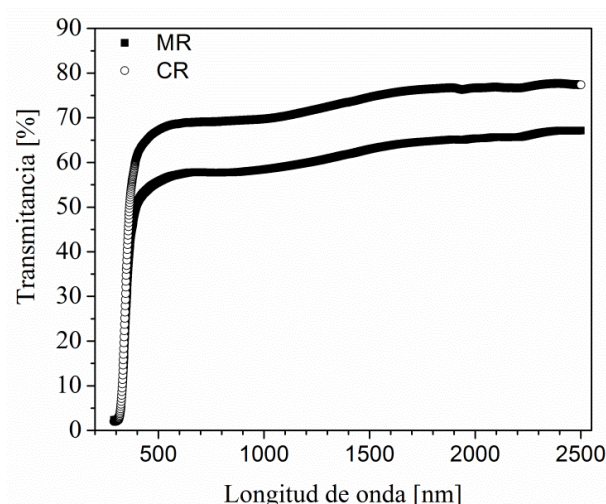


Figura 7. Transmitancia de las películas α -MoO₃ (curva MR) y MoO₃ con Ce (curva CR).

En la figura 7 se muestran las curvas de transmitancia espectral de las películas. Estos espectros fueron simulados teóricamente para obtener los valores de las propiedades ópticas de la película, en la simulación se ajusta la curva teórica a la experimental con una diferencia menor a 1%. El modelo utilizado [11], supone la transmisión de luz en una película delgada de índice de refracción complejo, depositada sobre un sustrato semi-infinito, de índice de refracción 1,52 y coeficiente de absorción cero, transparente, en el rango espectral estudiado. El gap óptico del material se determinó utilizando la relación:

$$(ah\nu) = A_n(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Donde E_g es la brecha de energía prohibida y $h\nu$ la energía del fotón incidente. Se ha establecido que para este tipo de películas obtenidas a temperaturas de sustrato entre 200°C y 400°C el gap óptico está

en el rango comprendido entre 3.3 y 3.6 eV [12]. Las curvas obtenidas muestran un aumento del 10% en la transmitancia en las películas que contienen Cerio, con respecto a las que no están dopadas. Este aumento podría estar asociado con el cambio en la estructura y morfología de las películas con Cerio.

4. CONCLUSIONES

Las películas preparadas por la técnica de atomización pirolítica y dopadas con Ce presentan cambios marcados en la estructura morfológica, cristalina y en el comportamiento electroquímico. El coeficiente de difusión para las películas se incrementó desde $1,06 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ en las películas sin dopaje, hasta $3,49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ de las películas con Cerio, este aumento atribuyó al cambio en la estructura que favorece los procesos de intercalación iónica. De otra parte, el aumento en la transmitancia de las películas dopadas con Ce junto con la obtención de un mayor coeficiente de difusión, muestran que la inserción de Ce usando la técnica de atomización pirolítica puede ser utilizada para el mejoramiento de la eficiencia en dispositivos electrocrómicos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia-Sede Bogotá, al Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Querétaro.

6. REFERENCIAS

- [1]. Granqvist CG, Avendaño E, Azens A. Thin Solid Films 2003; 442: 201-211.
- [2]. Hsu CS, Chan CC, Huang HT, Peng CH, . Hsu WC. Thin Solid Films 2008; 516:4839-4844.
- [3]. Ferreira FF, Souza Cruz TG, Fantini MCA, Tabacniks MH, de Castro SC, Morais J, de Siervo A, Landers R, Gorenstein A. Solid State Ionics 2000; (136-137): 357-363.
- [4]. Pardo P, Torres J. Thin Solid Films 2012; 520:1709-1717.
- [5]. Mahajan SS, Mujawar SH, Shinde PS, Inamdar AI, Patil PS. Int. J. ElectrochemSci 2008; 3:953-960.
- [6]. Martínez HM, Torres J, Rodríguez-García ME, López-Carreño LD. Physica B 2012; 407: 3199-3212
- [7]. Mahajan SS, Mujawar SH, Shinde PS, Inamdar AI, Patil PS. Applied Surface Science 2008; 254: 5895-5898.
- [8]. Dhanasankar M, Purushothaman KK, Muralidharan G. Materials Research Bulletin. 2010; 45; 1969-1972.
- [9]. Dhanasankar M, Purushothaman KK, Muralidharan G. Applied Surface science 2011; 257: 2074-2079.
- [10]. P.S. Patil, R.K. Kavar, S.B. Sadale, A.I. Inamdar, S.S. Mahajana, Sol. Energy Mater.Sol. Cells 2006; 90 1629-1639.
- [11]. Cardenas R, Torres J, Alfonso JE. Thin Solid Films 2005; 478:146-151.
- [12]. Martínez HM, Torres J, López-Carreño LD, Rodríguez-García ME. J. Supercond. Nov. Magn. [on line] DOI 10.1007/s10948-012-1692-0.

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CrN SOBRE SUSTRATOS DE ACERO MEDIANTE EIE

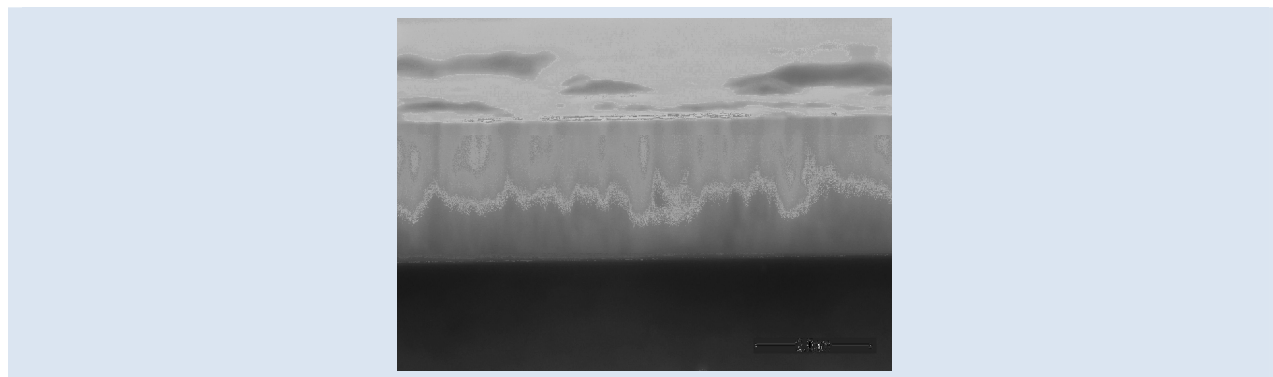
Magda Torres¹, Hugo Ascolani², Jairo Olaya³

1: Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes, Bogotá, D.C.

2: Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. Bustillo 9,500, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

3: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, D.C.

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



RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento frente a la corrosión de recubrimientos de CrN, obtenidos por pulverización catódica con magnetron desbalanceado (PCMD) sobre sustratos metálicos AISI 304 y ASTM A36, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en electrolito de NaCl al 3% en peso. Con el objetivo de determinar los mecanismos de falla se ha correlacionado la resistencia a la polarización (R_p), con la morfología y la composición química de los recubrimientos producidos. Para ello, la microestructura de los recubrimientos se ha caracterizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), las fases cristalinas con difracción de rayos X (DRX) y la composición química, antes y después de ser expuestos al medio corrosivo, con espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (EFRX) y de electrones Auger (EEA). En general, la resistencia a la corrosión del recubrimiento de CrN es totalmente dependiente del sustrato sobre el cual se encuentra, obteniendo la mejor resistencia a la corrosión el recubrimiento depositado sobre acero inoxidable, lo cual se corroboró con el aumento de la resistencia a la polarización con el tiempo de ensayo. Estos detalles son discutidos en esta investigación.

Palabras Claves: EIE, CrN, corrosión, pulverización catódica, EFRX, EEA.

CORROSION BEHAVIOR OF CrN COATED ON STEEL SUBSTRATES BY EIS

ABSTRACT

We have studied the corrosion behavior of CrN coatings, obtained by unbalanced magnetron sputtering (UBM) on substrates of AISI 304 and ASTM A36, using the electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS) in electrolyte of NaCl 3% wt. In order to determine the mechanisms of protection and failure of these systems, we correlated the polarization resistance (R_p) in time function, with the morphology and chemical composition. To do this, we characterized the microstructure of the coatings by scanning electron microscopy (SEM), the crystalline phases with X-ray diffraction (XRD) and chemical composition, before and after exposure to a corrosive environment, by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electrons (AES). In general, the corrosion resistance of CrN coatings is totally influenced by the substrate. The best corrosion resistance was achieved in the film deposited on stainless steel, than was observed with the increased in the polarization resistance. These details are discussed in this research.

Keywords: EIS, corrosion, sputtering, XPS, AES.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los recubrimientos protectores, son muy comunes los recubrimientos obtenidos por vía electrolítica como el cromo duro (a partir de cromo hexavalente) y el zinc, ya que tienen la viabilidad de la producción en masa y por sus relativos bajos costos. Sin embargo, generan desperdicios sólidos, líquidos y gaseosos dañinos para el medio ambiente y la salud humana [1,2], razones por las que los estudios en este campo se han centrado en procesos de obtención más inocuos. Debido a esto, en los últimos años se han desarrollado recubrimientos cerámicos como una buena opción de protección frente a la corrosión. El CrN es un recubrimiento que ha venido reemplazando en muchas aplicaciones al TiN debido a que sus propiedades mecánicas son muy similares, y tiene la ventaja de que las tasas de depósito para el CrN son mayores que la del TiN [1,2]. Ahora bien, se han identificado varias fases al aumentar el contenido de nitrógeno con diferentes métodos de deposición [2-3]: Cr, solución sólida Cr-N, Cr₂N (hcp) y CrN_x (fcc). El CrN_x tiene una estructura con bajos esfuerzos residuales, lo cual permite el depósito con espesores mucho más gruesos que otros recubrimientos duros. Por otro lado, el CrN posee una buena resistencia a la oxidación y su alta estabilidad en ambientes a altas temperaturas, lo hacen apropiado para aplicaciones en moldes, herramientas de corte y componentes de soporte.

Los bajos esfuerzos residuales internos permiten hacer películas de CrN con espesores mayores que 10 µm sin problemas de adherencia. Este efecto es especialmente importante en los recubrimientos depositados con procesos Deposición Física en Fase de Vapor, PVD, cuyo espesor está normalmente limitado a 6 µm en componentes sometidos a desgaste [3]. Esto es de gran importancia, ya que el recubrimiento de CrN proveería un mayor volumen de material para ser sometido a desgaste y corrosión. Es posible depositar estos recubrimientos por una gran variedad de técnicas PVD. Ahora bien, el CrN al ser un nitruro de metal de transición es inerte al ataque químico por lo que tiene potencial noble y más positivo que los aceros. Sin embargo, los recubrimientos PVD contienen grietas, *pinholes* y poros que permiten al medio corrosivo penetrar y llegar al sustrato degradando el sistema recubrimiento/sustrato. Uno de los avances más importantes es la introducción del sistema de

pulverización catódica con magnetron desbalanceado (PCMD), con el cual se han logrado avances importantes para producir estructuras más densas y equiaxiales en películas metálicas. Este sistema se fundamenta en el incremento del campo magnético en los magnetos externos del magnetron, de esta forma algunas de sus líneas magnéticas se dirigirían hacia el sustrato y un cierto número de electrones seguirían las líneas de campo magnético en dirección al sustrato. Estos electrones a su vez, arrastrarían iones del blanco hacia el sustrato por la atracción coulombiana, logrando así una mayor densidad de corriente iónica sobre el sustrato. Este mayor bombardeo iónico ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad y la posibilidad de obtención sin generar desechos [3-5].

Por otro lado, para determinar el desempeño en los recubrimientos cerámicos, como el CrN, en diferentes medios corrosivos se utilizan técnicas electroquímicas como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y el análisis se realiza mediante circuitos eléctricos equivalentes (CE), debido a que los recubrimientos interfieren en el intercambio de electrones y de masa con su entorno. Sin embargo, estos resultados deben ser complementados con otro tipo de caracterización. Por ejemplo, se debe tener conocimiento sobre las características del recubrimiento tales como microestructura, estructura interna, estequiometría y morfología superficial. Además, es importante conocer el tipo de sustrato, sus propiedades y características. Para cumplir con este objetivo, se recurre a técnicas de caracterización superficial, las cuales se presentan como un complemento muy útil en el desarrollo del estudio. Dentro de estas técnicas se cuenta con difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (EFRX) y de electrones Auger (EEA). Así, el estudio se completa y se puede comparar el desempeño de los sistemas dependiendo de su naturaleza química, morfológica y microestructural con los tipos de corrosión en el recubrimiento.

Este trabajo de investigación se centra, precisamente, en el estudio comparativo de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de CrN producidos con el sistema de magnetron desbalanceado sobre dos sustratos diferentes

mediante la combinación de las técnicas de caracterización mencionadas. De esta forma, se pretende recomendar una metodología que pueda identificar las principales diferencias falla cuando son sometidos a ensayos de corrosión en laboratorio y relacionarlas con las propiedades inherentes de cada sistema.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Producción de recubrimientos

Los recubrimientos de CrN fueron depositados simultáneamente sobre los aceros AISI 304

(CrN/304), ASTM A36 (CrN/A36) y silicio (100). Los recubrimientos sobre los sustratos de acero se usaron para realizar los ensayos de corrosión y el recubrimiento sobre silicio se obtuvo para la caracterización de la sección transversal mediante microscopía electrónica de barrido. En la Tabla 1 se muestra la composición química de los aceros utilizados como sustratos. Pevio al depósito, los sustratos de acero fueron pulidos hasta obtener un acabado de brillo espejo, posteriormente fueron limpiados con ultrasonido en baños de acetona e isopropanol sucesivamente durante 1 minuto cada uno.

Tabla 1. Composición química en % en peso de los aceros utilizados como sustratos.

<i>Sustrato</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>
AISI 304	0,08	1,18	-	-	9,5	18,57	0,14	1,18	Bal
ASTM A36	0,260	1,3	0,04	0,5	-	-	-	0,4	Bal

Los recubrimientos de CrN fueron producidos con el sistema con magnetron desbalanceado. Dichos recubrimientos se obtuvieron utilizando un blanco de Cr (99,9%) de 10 cm de diámetro. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 5×10^{-1} Pa, con el sustrato a temperatura ambiente, se aplicó una corriente de descarga de 400 mA y una potencia de descarga de ~160 W. Se utilizó un flujo de Ar de 9 sccm y de nitrógeno de 3 sccm. Todos los recubrimientos se depositaron con una distancia blanco – sustrato de 5 cm. Además, se depositó una película de Cr de aproximadamente 25 nm entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia, dicha intercapa se obtuvo con una potencia de ~160 W y durante un tiempo de 10 s. El tiempo de depósito de CrN fue de 37 minutos, tiempo durante el cual se obtiene un espesor aproximado de 1,7 μm , medido con un perfilometro DEKTAK 150 con resolución de 10 nm. Para ello, se utilizó un marcador tipo industrial con el cual se hizo una raya en el sustrato antes del depósito. Posteriormente se limpió la raya con acetona y se midió el espesor.

2.2 Pruebas electroquímicas

Para evaluar la resistencia a la corrosión se realizaron ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE). Para ello, se utilizaron las recomendaciones de la norma ASTM G5 y se

empleó un contraelectrodo de grafito de alta pureza y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) usando un potencióstato-galvanostato marca GAMRY *Instruments referente* 600. El área de exposición de la muestra fue de 0,8 cm^2 . Los ensayos se hicieron a temperatura ambiente en electrolito de NaCl al 3% en peso en presencia de oxígeno en la solución y se manejó un rango de frecuencias entre 10 mHz y 0,1 MHz, midiendo 10 puntos por década, para diferentes tiempos de inmersión: 1, 24, 48, 72 y 168 horas. El análisis de los resultados de todas las pruebas electroquímicas se hicieron utilizando el programa Gamry Echem Analyst versión 5.3.

2.3 Caracterización superficial

Los recubrimientos fueron estudiados estructuralmente mediante DRX en un equipo X-pertProPanalytical en los modos de haz rasante y Bragg-Brentano con la línea monocromática $K\alpha$ del cobre (1,540998 Å) trabajando a 45 kV y 40 mA. La morfología de los productos de corrosión y la morfología superficial de los recubrimientos se observó a través de MEB, con un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y a un voltaje de 30kV.

Los espectros de EFRX se obtuvieron usando un sistema comercial VG ESCA/SAM a una presión del orden de 10^{-9} mbar, con un ánodo doble Al/Mg, utilizando la radiación de la línea $K\alpha$ del Al ($h\nu=$

1486 eV). La fuente fue operada con una corriente de emisión de 15 mA y 12 kV y las energías de enlace fueron referenciadas con respecto a la línea del Cu 2p_{3/2} (932,4 eV). Para hacer el tratamiento de los espectros, primero se verificó la ausencia de efectos de carga sobre ellos, para esto, se tomó como referencia la energía de ligadura del C 1s, en 284,6 eV.

Los espectros Auger se obtuvieron usando el mismo sistema comercial VG ESCA/SAM a una presión del orden de 10⁻⁹ mbar. La energía del haz de electrones incidente fue de 3 keV.

Para obtener los perfiles de profundidad en función del tiempo de sputtering, se bombardearon las superficies con iones de Ar acelerados con una energía de 3 keV. La presión alcanzada dentro de la cámara durante el bombardeo fue del orden de 10⁻⁶ mbar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización superficial

El patrón de difracción del recubrimiento de CrN sobre acero AISI 304, Figura 1, se caracteriza por la presencia de los planos de la estructura cúbica centrada en las caras con orientaciones preferenciales (111) y (200) ubicados en 37,23° y 43,45° coincidiendo con las cartas PC-PDF 11-65 [6] y con los resultados reportados por Olaya *et al.* [3,4], Barshilia *et al.* [7] e Inoue *et al.* [8].

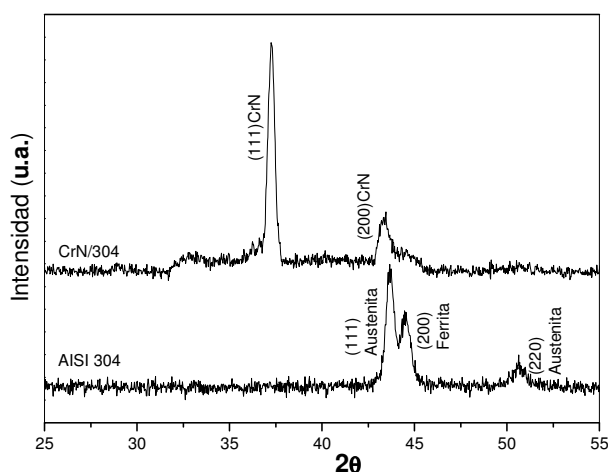


Figura 1. Patrón de DRX de películas de CrN/304, como referencia se presenta el patrón de difracción del sustrato AISI 304.

Por otra parte, en la Figura 2 se puede observar la microestructura transversal de dichos recubrimientos obtenida mediante MEB, que corresponde a una película densa de granos columnares, homogénea y compacta. Esta microestructura se asemeja muy bien a la zona T del modelo de crecimiento descrito por Movcham, Demchysim y Thornton [9]. Esta estructura es producida por un proceso de nucleación continuo de grano y de difusión superficial, generando granos pequeños y como se encuentra a una temperatura relativamente baja de proceso, la frontera entre los granos se mantiene inmóvil. Cuando la capa es continua, la movilidad de los átomos adsorbidos está afectada por la orientación de los granos, presentando una energía más baja que las otras zonas de la superficie. Por lo tanto, se incorporan más átomos y se continúa con el crecimiento del cristal en forma de columna a medida que aumenta el espesor.

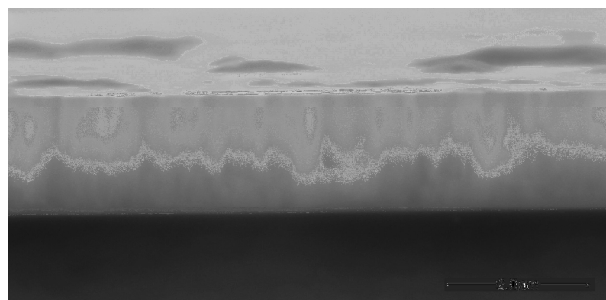


Figura 2. Fotomicrografía con MEB de la sección transversal de una película de nitruro de cromo crecida sobre silicio.

En la Figura 3 se muestra la fotomicrografía superficial de dichos recubrimientos. Se puede apreciar la formación de películas densas, suave, con pocos defectos debido al pulido espejo que se realizó previo a la deposición sobre los sustratos, así como lo manifiestan algunos autores [3-5,7] en sus trabajos. Esto posiblemente se le puede atribuir a que los recubrimientos producidos por PCMD son obtenidos con una mayor movilidad de los átomos superficiales y en una atmósfera de vacío que disminuye las impurezas en los depósitos [9].

3.2 Pruebas electroquímicas

En la Figura 4 se muestran los espectros de Bode de los recubrimientos de CrN sobre los dos sustratos utilizados. Para los recubrimientos sobre acero inoxidable se observa en la Figura 4 (a) el aumento

progresivo de la impedancia a bajas frecuencias (10^2 Hz) con el tiempo de inmersión, lo cual, representa un aumento de la resistencia a la polarización (R_p) del sistema y puede ser debido a la pasivación del acero inoxidable por la reacción de la superficie del sustrato con el electrolito que se ha difundido a través de los defectos del recubrimiento [10]. De igual forma, en la Figura 4 (b) se observan dos constantes de tiempo: una constante de tiempo a bajas frecuencias y otra a altas. La primera representa el proceso electroquímico del acero en la interfase recubrimiento-sustrato a través de defectos propios del recubrimiento, mientras que la segunda representa el carácter dieléctrico del recubrimiento [10].

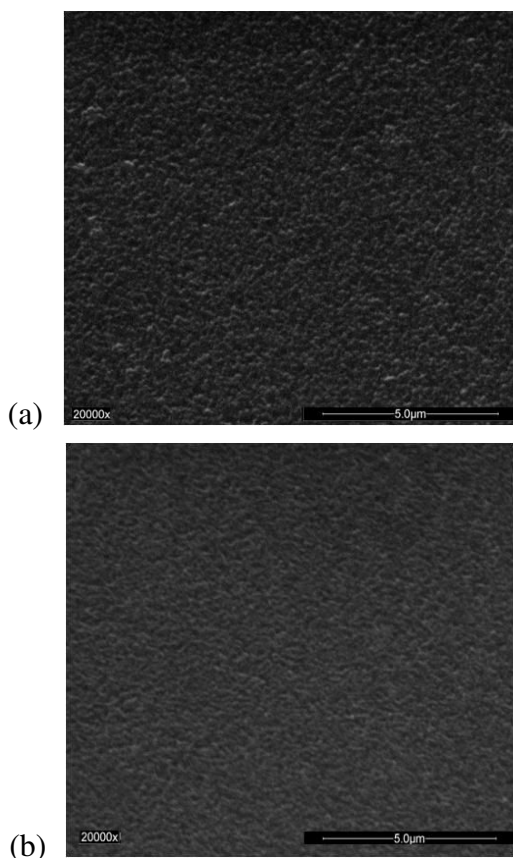


Figura 3. Fotomicrografía con MEB superficial de monocapas de CrN sobre (a) ASTM A36, (b) AISI 304.

La variación en las intensidades de los picos de dichas constantes de tiempo, sugiere que las propiedades de los recubrimientos de CrN son afectadas por el tiempo de exposición. En el sistema CrN/304 posiblemente hay una variación en la capacitancia en el sistema recubrimiento/sustrato debido, probablemente, a la pasivación del acero

inoxidable en las regiones de los defectos del recubrimiento que forma una capa de óxido en su superficie, que aumenta la resistencia a la corrosión del sistema. Asimismo, se pueden observar ligeros corrimientos de las constantes de tiempo. En el caso de la interfase recubrimiento – metal, se observa dicho corrimiento hacia frecuencias más bajas al igual que en el caso del recubrimiento, este comportamiento posiblemente está relacionado al aumento de las características capacitivas y dieléctricas tanto del recubrimiento como del sustrato debido a su pasivación [4,10]. Con respecto al comportamiento del acero en contacto con la solución corrosiva, se puede notar que durante la primera hora de inmersión muestra mayores valores de impedancia a bajas frecuencias que durante los siguientes siete días, lo cual es normal teniendo en cuenta la composición del acero estructural y su baja resistencia a la corrosión. Asimismo, aunque en la Figura 4 (d) se observan las dos constantes de tiempo para la primera hora de inmersión, es notorio que en adelante la segunda constante de tiempo no presenta mayores cambios, ni en su intensidad, ni en su valor de frecuencia.

Se utilizaron un par de elementos de CPE_1 y R_{po} en paralelo que reemplazan las propiedades dieléctricas del recubrimiento. El otro par de CPE_2 y R_{ct} en paralelo fue adaptado para describir el proceso de transferencia de carga en la interfase recubrimiento-sustrato debido a la presencia de microporos en el recubrimiento. R_{po} en el circuito es la resistencia al flujo de corriente a través de los poros, mientras que R_{sol} representa la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga. Ahora bien, el empleo de elementos de fase constante (CPE) en estas superficies puede representar condensadores no ideales que permiten que el circuito equivalente se aproxime más a lo que se obtiene en los experimentos electroquímicos, es decir, permite la interpretación de los procesos de transferencia de carga y de difusión de masa en el recubrimiento [10]. La impedancia de un CPE puede ser expresada por [10]:

$$Z = Y_0^{-1}(j\omega)^{-\alpha} \quad (1)$$

Donde Y_0 es equivalente a la capacitancia de un capacitor ideal y α es una constante empírica que físicamente puede indicar lo siguiente:

para $\alpha = 1$, el CPE se comportará como un capacitor

ideal; para $\alpha = 0$, el CPE se comparará como una resistencia; para $\alpha = 0.5$, el CPE es una impedancia

de Warburg; para $\alpha = -1$, el CPE es un inductor.

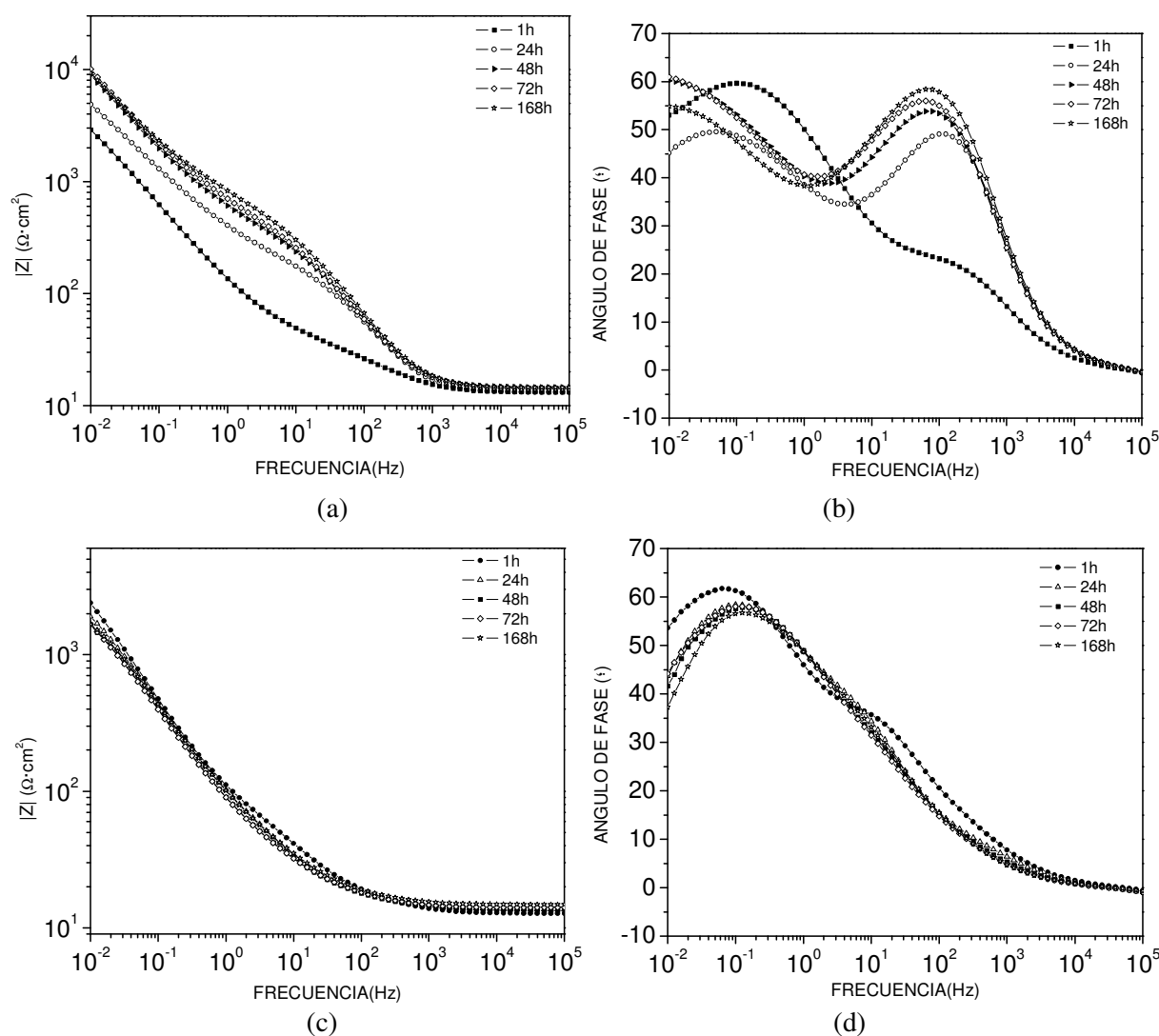


Figura 4. Diagramas de Bode de CrN/304 (a,b) y de CrN/A36 (c,d). (a) y (c) Diagramas de impedancia. (b) y (d) Diagramas de ángulo de fase.

Dichas observaciones pueden ser corroboradas mediante el modelamiento del correspondiente CE de la Figura 5. El primero ($\text{CPE}_1\text{R}_{\text{po}}$) representa las propiedades de un recubrimiento que protege al metal, en donde el resistor es interpretado como la resistencia del recubrimiento a la penetración de electrolito a través de defectos permeables, tales como poros, áreas dañadas o defectos del mismo [10]; y el elemento de fase constante es el comportamiento dieléctrico del recubrimiento en medio del electrolito y el sustrato [10]. En tanto que el segundo circuito ($\text{CPE}_2\text{R}_{\text{ct}}$) simula los procesos

electroquímicos en la interfase recubrimiento/metal a través de los defectos mencionados.

En la Tabla 2 se muestran los valores de los parámetros del CE para CrN/304. Allí se puede observar la coherencia de estos con los análisis cualitativos descritos antes, por ejemplo se puede apreciar que los valores de R_{po} y R_{ct} aumentan con el tiempo del ensayo que puede ser explicado por la formación de la capa pasiva en el acero inoxidable.

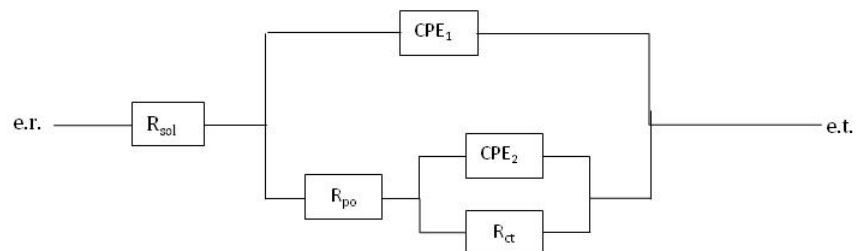
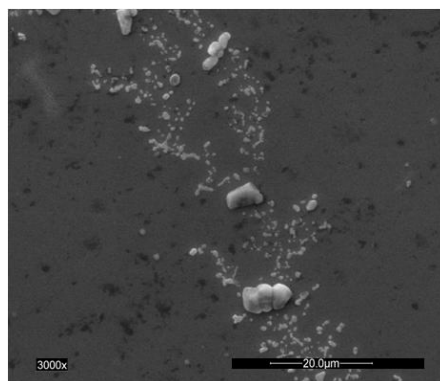


Figura 5. Circuito eléctrico equivalente para recubrimientos CrN.

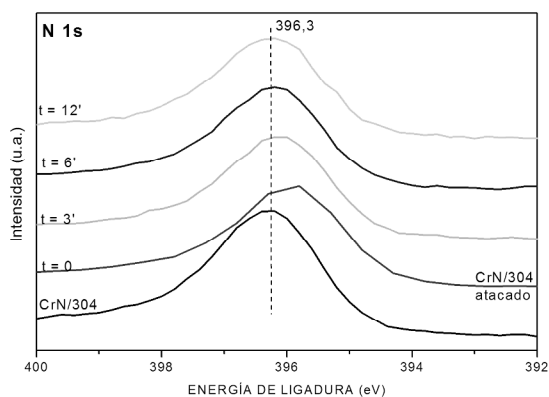
Tabla 2. Parámetros de la simulación de EIE para el sistema CrN/304.

TIEMPO (h)	R_{po} ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_{sol} ($\Omega\text{-cm}^2$)	CPE_1 (S/cm^2)	α_1	CPE_2 (S/cm^2)	α_2
1	38,2	1,29E+04	13,0745	5,39E-04	0,70	1,71E-03	0,73
24	190,4	2,63E+04	13,0034	8,87E-05	0,83	1,01E-03	0,62
48	406,0	1,32E+09	14,2595	1,00E-04	0,81	6,60E-04	0,66
72	540,5	6,09E+10	13,9672	1,04E-04	0,81	5,87E-04	0,67
168	599,10	9,49E+10	14,21	7,89E-05	0,83	5,89E-04	0,62

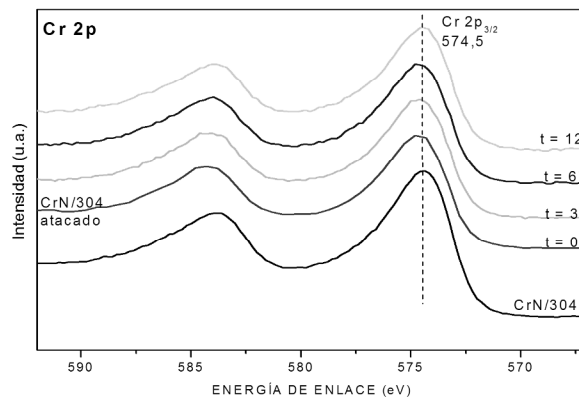
Los datos son normalizados por el área aparente superficial.



(a)



(b)



(c)

Figura 6. (a) Fotomicrografía por MEB y Espectros EFRX de alta resolución de (b) N 1s y (c) Cr $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ de la superficie del sistema CrN/304.

En la Figura 6a se presenta la fotomicrografía por MEB del recubrimiento de CrN depositado sobre AISI 304 después del ensayo de corrosión. Se observa que no hay una degradación apreciable en el recubrimiento y el depósito de cristales blancos posiblemente de NaCl procedentes de la solución corrosiva. Además, en los espectros de perfiles de concentración EFRX la Figura 6 (b) y (c) se observa que las energías de ligadura del N 1s (396,2 eV) [11,12] y del Cr 2p (574,5 eV) [11,12] se mantuvieron en sus posiciones originales tanto en la superficie como en la subsuperficie del recubrimiento. De esto se puede pensar que aun cuando el electrolito haya alcanzado la superficie del sustrato, la pasivación del acero no ha permitido la formación de productos de corrosión que migren hacia la superficie del recubrimiento.

En la Tabla 3 se encuentran los valores de la simulación de los espectros de EIE para el sistema CrN/A36. Se puede observar la disminución progresiva de la resistencia al poro del sistema con

el tiempo de inmersión y están de acuerdo con el comportamiento de la resistencia de transferencia de carga, el cual tiene los mayores valores en las etapas iniciales de inmersión y posteriormente disminuye hasta 7 días. Con el aumento del tiempo de inmersión se incrementa el área de los poros de manera que hay mayor difusión de la solución corrosiva hacia el acero que produce la corrosión localizada [4,10].

En este sistema también se observó que el valor del potencial de corrosión (E_{corr}) varió desde -450 mV a 631 mV con el aumento del tiempo de ensayo, es decir, las películas se hacen más negativas con el aumento del tiempo de ensayo y se aproximan al E_{corr} del acero (-610 mV medido a una hora de inmersión), lo cual indica que el sistema es menos noble, debido posiblemente a un aumento en los tamaños de los poros de los recubrimientos lo cual indica que con el tiempo de ensayo el recubrimiento es cada vez más vulnerable a los procesos corrosivos.

Tabla 3. Parámetros de la simulación de EIE para el sistema CrN/A36.

TIEMPO (h)	R_{po} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	R_{sol} ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_1 (S/cm^2)	α_1	CPE_2 (S/cm^2)	α_2
1	156,9	1,62E+04	12,71	1,84E-03	0,64	1,16E-03	0,90
24	98,23	5,82E+03	13,86	2,10E-03	0,67	1,01E-03	0,81
48	61,89	4,14E+03	13,64	2,08E-03	0,68	1,37E-03	0,79
72	55,28	4,59E+03	14,13	2,04E-03	0,68	1,46E-03	0,77
168	90,2	3,43E+03	14,84	1,97E-03	0,68	1,17E-03	0,79

Los datos son normalizados por el área aparente superficial

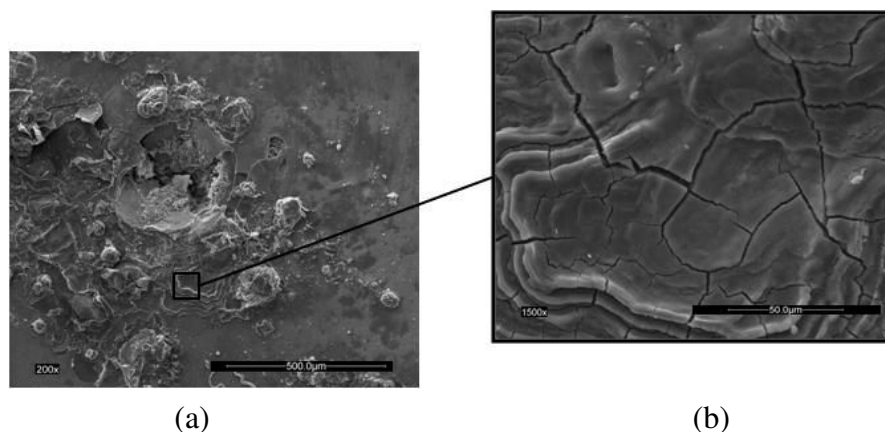


Figura 7. Fotomicrografía por MEB de la superficie del recubrimiento de CrN/A36 luego de siete días de inmersión en electrolito de NaCl al 3% (a) Aumento 200x (b) Aumento 1500x de la zona de agrietamiento cercana a la falla corrosiva.

Las fotomicrografías por MEB del sistema CrN/A36 sometido al ensayo de la Figura 7 muestran cómo dicho recubrimiento se agrieta alrededor de los puntos visiblemente más afectados, debido, seguramente, a la migración de los productos de corrosión hacia el exterior del recubrimiento, posiblemente causando la delaminación del mismo. La microestructura columnar del recubrimiento genera defectos, como micro o nano porosidades que se convierten en canales para que la solución corrosiva se transporte desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato. Por otro lado, es conocido que los propios límites de grano generan corrosión localizada debido a que son químicamente más activos, es decir, los límites de grano son más reactivos que el grano. Además este fenómeno es favorecido por la formación de un par galvánico en la interfase recubrimiento-sustrato, el cual es entendido como el contacto de dos materiales con potencial de corrosión diferente, en este caso, el

recubrimiento y el sustrato [10].

Al realizar un perfil de concentración sobre zonas alrededor de una zona de delaminación mediante EEA (ver Figura 8 (a)), se notan zonas donde el recubrimiento no presenta variación, y otras donde no hay presencia del recubrimiento y sólo se encuentra Fe y O. En la Figura 8 (b) se muestra el espectro EFRX donde se corrobora la presencia de Fe_2O_3 en la superficie, éste tiene la energía de ligadura del Fe $2p_{3/2}$ en 710,6 eV [13,14], sin embargo, después de 2,5 horas de bombardeo con Ar, también se encuentran otros productos de corrosión como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, localizado en 709,5 eV y Fe metálico en 706,8 eV [13,14]. Las observaciones de EEA y EFRX presentadas coinciden con el modelo propuesto por Galvele [15], según el cual los productos de corrosión surgen desde el fondo de la picadura corrosiva, que para este caso es la interfase sustrato – recubrimiento.

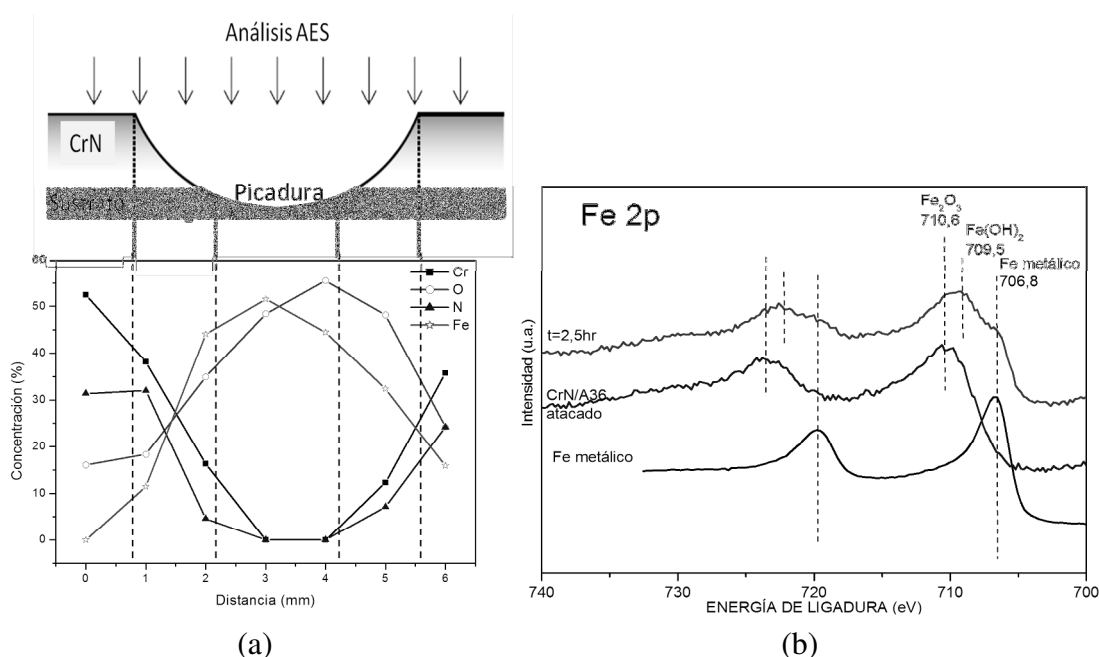


Figura 8. (a) Perfil EEA de concentración sobre puntos específicos alrededor de una picadura y (b) Espectro EFRX de alta resolución. Evolución de los estados químicos del Fe $2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$ sobre la superficie del sistema de CrN/A36 (Esquema adaptado de [16]).

Por último, en la Figura 9 se muestra el comportamiento de R_p en función del tiempo para ambos sistemas en estudio. Allí se observa que mientras el sistema CrN/A36 muestra una tendencia a valores más bajos, el CrN/304 debido a la pasivación del sustrato mejora sus propiedades

protectoras en el tiempo. El comportamiento de R_p en el sistema CrN/A36 puede indicar que el área del sustrato expuesta a la solución corrosiva incrementa con el tiempo de ensayo debido al aumento gradual del tamaño de los poros, es decir, con el mayor tiempo de ensayo se produce una degradación

significativa del recubrimiento mediante la difusión del electrolito a través de los defectos de la película. Esto produce una corrosión galvánica y posteriormente la delaminación de los recubrimientos que tienen baja adherencia.

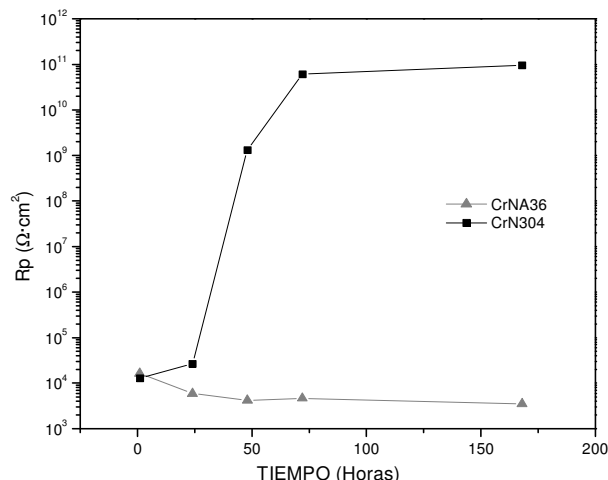


Figura 9. Compartamiento de R_p en el tiempo de inmersión para los sistemas en estudio ($R_p = R_{sol} + R_{ct} + R_{po}$).

4. CONCLUSIONES

El comportamiento frente a corrosión del recubrimiento de CrN depende de su concentración de defectos y del sustrato sobre el cual se encuentra depositado. Los recubrimientos producidos en esta investigación fueron depositados con temperaturas normalizadas bajas, lo que permite algún grado de porosidad inherente y defectos entre granos. Estos defectos se convierten en canales para que la solución corrosiva se pueda transportar a la superficie del sustrato. Este proceso de corrosión genera degradación en la interfase película-sustrato y la delaminación del recubrimiento.

Se logró buena protección a la corrosión en el sistema CrN/304, lo cual fue corroborado por un aumento de la impedancia a bajas frecuencias con el tiempo de ensayo de corrosión y con las mediciones de análisis químico en donde no se observó presencia de hierro en la superficie del recubrimiento. Esto posiblemente se le puede atribuir a la formación de la capa pasiva estable (óxido de cromo) en la superficie del acero.

El sistema CrN/A36 presentó menor resistencia a la corrosión, que se caracterizó por la producción de productos de corrosión en la superficie del recubrimiento, los cuales fueron corroborados por la

presencia de óxidos de hierro en la superficie del recubrimiento. Se debe tener en cuenta que el recubrimiento y el sustrato metálico están en contacto generando una diferencia de potencial que puede generar un par galvánico. La combinación de estos mecanismos favorece la degradación del sustrato, pérdida de adherencia y delaminación del recubrimiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte económico de DIB-UNAL a través del proyecto QUIPU 202010011654.

6. REFERENCIAS

- [1]. E. Commission, "Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics," 2006, p. 582.
- [2]. G. Saravanan and S. Mohan, "Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques," *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 197-202, 2009.
- [3]. J. J. Olaya, S. E. Rodil, S. Muhl, and L. Huerta, "Influence of the energy parameter on the microstructure of chromium nitride coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 5743-5750, 2006.
- [4]. J. J. Olaya, S. E. Rodil, S. Muhl, and E. Sánchez, "Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 474, pp. 119-126, 2005.
- [5]. J. Lin, J. J. Moore, W. D. Sproul, B. Mishra, Z. Wu, and J. Wang, "The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, vol. In Press, Corrected Proof, in press.
- [6]. JCPDS, "PC-PDF," 1987-1995.
- [7]. H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, and K. S. Rajam, "A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, pp. 2193-2201, 2006.
- [8]. S. Inoue, F. Okada, and K. Koterazawa, "CrN films deposited by rf reactive sputtering using a plasma emission monitoring control," *Vacuum* 66, vol. 66, pp. 227-231, 2002.
- [9]. J.M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos Preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid (España), 2003.

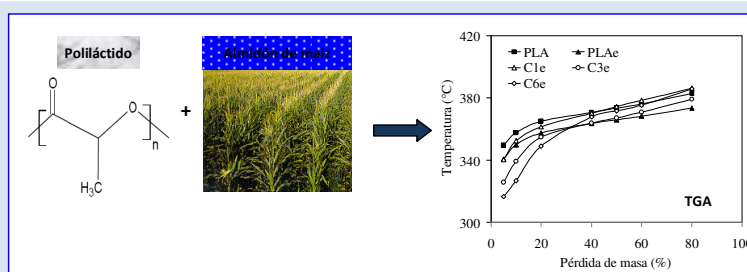
- [10]. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling," *Corrosion Science*, vol. 45, pp. 1243-1256, 2003.
- [11]. I. Bertóti, "Characterization of nitride coatings by XPS," *Surface and Coatings Technology*, vol. 151-152, pp. 194-203, 2002.
- [12]. C. Emerya, A. R. Chourasiaa, and P. Yasharb, "A study of CrN thin films by X-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 104 (1999) 91-97*, vol. 104, pp. 91-97, 1999.
- [13]. P. Keller and H.-H. Strehblow, "XPS investigations of electrochemically formed passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H₂SO₄," *Corrosion Science*, vol. 46, pp. 1939-1952, 2004.
- [14]. J. F. Moulder, Stickle, W., Sobol P., Bomben, K., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota, USA, 1992.
- [15]. J. R. Galvele, "Tafel's law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility," *Corrosion Science*, vol. 47, pp. 3053-3067, 2005.
- [16]. J. E. Castle, "Auger Electron Spectroscopy," in *Analytical Methods in Corrosion science and engineering*, P. Marcus and F. Mansfeld, Eds. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2006, p. 56.

INFLUENCIA DE LA DEGRADACIÓN DURANTE EL PROCESADO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS, TÉRMICAS Y DE TRACCIÓN DE COMPUESTOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)

Héctor Rojas^{2*}, Carmen Rosales^{1*}, Carolina González³, Rosestela Perera¹, Mariselis Trujillo¹

1: Grupo de Polímeros II. Dpto. de Mecánica, 2: Laboratorio de Procesos y Manufacturas (E). 3: Coordinación de Materiales. Universidad Simón Bolívar. Apartado 89000. Caracas, Venezuela.

*e-mail: crosales@usb.ve, hrojas@usb.ve



RESUMEN

Se prepararon compuestos de poli (ácido láctico) con almidón de maíz en una extrusora doble tornillo. Se estudió la influencia de incorporar diferentes proporciones de carga en las propiedades y para ello se emplearon las técnicas de viscosimetría en solución, reometría dinámica en flujo oscilatorio, análisis termo-gravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de barrido. También se determinaron las propiedades de tracción. Se estableció que la cinética de degradación termo-oxidativa del PLA y de las correspondientes fases de PLA en los compuestos con almidón de maíz bajo condiciones isotérmicas en el reómetro dinámico es por escisión de cadenas al azar. También se encontró que la degradación térmica e hidrolítica durante el procesamiento de la fase PLA en los compuestos se ajustó al modelo que considera el efecto catalítico de los grupos de ácidos carboxílicos terminales en esta fase. Además, se utilizaron varios modelos para predecir las relaciones de viscosidad a frecuencia y temperatura constantes, relaciones de esfuerzos y elongaciones a la ruptura para estos compuestos y el mejor ajuste con los valores experimentales se obtiene con los modelos de Maron-Pierce y de Thomas, Nicolais y Narkis y Nielsen, respectivamente. Los resultados mostraron que los compuestos con almidón de maíz poseen una mayor susceptibilidad a la degradación termo-mecánica e hidrolítica en el procesamiento que el PLA solamente inyectado, debido a la mayor adsorción de humedad del almidón en la alimentación a la extrusora. Esta mayor degradación durante el procesamiento le confiere a estos materiales similares valores de esfuerzos y módulos de elasticidad que aquellos del PLA inyectado debido a la cristalinidad inducida por la mayor movilidad molecular. Sin embargo, la viscosidad y módulo de almacenamiento a bajas frecuencias, elongación a la ruptura y estabilidad tanto a la degradación térmica en atmósfera inerte (TGA) como termo-oxidativa en el reómetro bajo condiciones isotérmicas son menores.

Palabras Claves: Compuestos de poli (ácido láctico), almidón de maíz, degradación termo-oxidativa.

INFLUENCE OF THE DEGRADATION DURING THE PROCESSING ON THERMAL, RHEOLOGICAL AND TENSILE PROPERTIES OF POLY(LACTIC ACID) COMPOSITES

ABSTRACT

Poly (lactic acid) (PLA) composites with corn starch were prepared in a corotating twin-screw extruder. The influence of incorporating different proportions of filler was studied in terms of intrinsic viscosities, oscillatory shear flow, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy and tensile properties. Results showed that the kinetics of the thermo-oxidative reaction of the PLA and also of the PLA phase in the composites with corn starch under isothermal conditions in the dynamic rheometer was mainly a random chain splitting process. The thermal and hydrolytic degradation of the PLA phase in the composites with corn starch during their processing were fitted in an autocatalyzed carboxylic group degradation model. Also, several models were employed to predict the viscosity ratio at constant frequency and temperature, the tensile strength and elongation at break ratios and it was found that the experimental values in the composites lie close to those of the Maron-Pierce and Thomas, Nicolais and Narkis, and Nielsen models, respectively. Additionally, results showed that the composites of PLA with corn starch have higher susceptibility to thermal and hydrolytic degradation during its processing than the PLA processed only by injection molding due to higher water absorption of the corn starch while in the extruder feeding. However, the enhanced degradation of composites with corn starch increased the crystallinity degree due to a higher molecular mobility which produced similar tensile strength and modulus values to those of injection-molded PLA. Nonetheless, the complex viscosity and storage modulus at low frequencies, the elongation at break and thermal and stability both in inert atmosphere (TGA) and in air (in the rheometer) under isothermal conditions are lower.

Keywords: Poly (lactic acid) composites, corn starch, thermal-oxidative degradation.

1. INTRODUCCIÓN

El poli (ácido láctico) (PLA) es un biopolímero con buenas propiedades mecánicas y térmicas y con una excelente biocompatibilidad. Por consiguiente, es un plástico de futuro prometedor en aplicaciones médicas y en empaques. El PLA es un polímero que proviene de materias primas agrícolas renovables, entre ellas el maíz, polimerizado por la apertura del anillo del láctido [1, 2].

Una de las desventajas del procesado del PLA en estado fundido es su tendencia a sufrir degradación hidrolítica, termo-mecánica y termo-oxidativa, a consecuencia de humedad, altas temperaturas, oxígeno y tiempos de exposición durante el procesado (tiempo de residencia en la extrusora). Este fenómeno es en general atribuido a la hidrólisis por trazas de agua, la depolimerización tipo cremallera, oxidación (escisiones de cadena al azar), transesterificación a monómeros y a oligómeros de éster, lo que resulta en monómeros y oligómeros del láctido de bajo peso molecular [3-7]. Además, la formación de oligómeros de poli (ácido láctico) como consecuencia de reacciones de escisión de cadenas aumenta la concentración de grupos terminales de ácidos carboxílicos en el medio de degradación y estos últimos, a su vez, catalizan la degradación hidrolítica del PLA [6].

En referencia al almidón de maíz, éste es un polvo poroso que por su carácter hidrofílico absorbe mucha humedad. Los principales cultivos empleados para la obtención del almidón son el de arroz, maíz y papas. Este material es completamente biodegradable en una gran variedad de ambientes. Los componentes macromoleculares mayoritarios del almidón son la amilosa y la amilopectina, y contiene un solo tipo de hidrato de carbono que es la glucosa. La amilosa es esencialmente una molécula lineal ligeramente ramificada, cristalina, soluble en agua caliente, que generalmente posee un peso molecular entre 10^5 y 10^6 g/mol. Este polímero lineal constituye alrededor del 20% en peso de los gránulos, y el resto del peso es de la amilopectina, que es una molécula grande y altamente ramificada, insoluble en agua hirviendo, cuyo peso molecular se encuentra entre 10^6 y 10^8 g/mol. La molécula de almidón tiene dos grupos funcionales importantes, el grupo hidroxilo (-OH) que es susceptible a reacciones de sustitución y el enlace COC que es susceptible al rompimiento de cadenas. Además, las cadenas de almidón se asocian mediante puentes de hidrógeno,

formando una hélice doble, que se destruye por calentamiento con agua [8]. Puede ser empleado como carga de relleno para los materiales poliméricos, o puede ser transformado en almidón termoplástico, el cual puede ser procesado solo o en combinación con algunos polímeros sintéticos [8, 9].

La degradación térmica del PLA durante el procesado ha sido estudiada por Taubner y Shishoo [3], Liu et al. [4] y Signore et al. [5]. Sin embargo, en la mayoría de las investigaciones realizadas en compuestos de poli(ácido láctico) con almidón de maíz no se estudia el efecto de la degradación de la fase PLA durante el procesado y su influencia en los resultados obtenidos en posteriores evaluaciones reológicas, termo-gravimétricas o mecánicas [1, 2, 8-9]. En tal sentido, en el presente trabajo se prepararon compuestos de PLA con almidón de maíz y se estudió la influencia de la degradación de la fase de PLA durante el procesado mediante viscosimetría capilar en solución, reometría dinámica. También se determinaron las propiedades térmicas, termo-gravimétricas (TGA) y de tracción de los compuestos preparados. Además, se desarrollaron dos modelos de degradación con los datos obtenidos de reometría dinámica en función del tiempo a temperatura y frecuencias constantes. El primero corresponde a la cinética de degradación termo-oxidativa en el reómetro dinámico a temperatura y frecuencias constantes y en el segundo modelo se considera el efecto catalítico de los grupos de ácidos carboxílicos terminales en la fase PLA de los compuestos en la degradación durante el procesado por extrusión e inyección para dilucidar el efecto del contenido de almidón de maíz y las diferentes temperaturas utilizadas en su preparación. Así mismo, se utilizaron diferentes modelos de predicción tanto de las propiedades reológicas como de tracción de polímeros compuestos para inferir la influencia del contenido de almidón de maíz en estas propiedades.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En el presente proyecto se utilizó como fase mayoritaria de los diferentes compuestos un poli (ácido láctico) comercial 2002D suministrado por Natureworks con un contenido de 4,2 % mol de enantiómero D [10] y un peso molecular promedio en peso de 2×10^5 g/mol [5]. En la Tabla 1 se

presentan otras características de interés del PLA [11]. Como carga se utilizó un almidón de maíz comercial (grado alimenticio) suministrado por Alfonso Rivas con una relación de amilose/amilopectina de 27:73.

Tabla 1. Características del PLA 2002D.

Característica y/o propiedad	Valor
Índice de fluidez (dg/min.)	7
Densidad (g/cm ³)	1,24
Claridad	Transparente
Propiedades de tracción	
Resistencia a la tracción (MPa)	53
Módulo de Young's (GPa)	3,5
Porcentaje de elongación (%)	6,0

2.2 Preparación de los compuestos

Debido a la baja estabilidad térmica del PLA se determinó el máximo caudal a utilizar en la preparación de los compuestos y el tiempo de residencia promedio en la extrusora a una temperatura de fundido promedio de 200°C en la boquilla y una velocidad de giro de los tornillos de 100 rpm. El tiempo de residencia promedio del PLA a dos caudales de extrusión se encontró de manera visual utilizando un concentrado de pigmento amarillo. Se registraron los tiempos de mayor intensidad de color (tiempo de residencia promedio) y de cero color a la salida (tiempo de mayor residencia del pigmento).

Los compuestos de PLA se elaboraron en una extrusora doble tornillo corrotante marca Berstorff/ECS 25 a una temperatura de boquilla promedio de 200°C, una velocidad de giro de 100 rpm y un caudal másico de 53 g/min. La carga se añadió en el segundo puerto de la extrusora en la zona de transporte del material. Aun cuando los materiales se secaron antes del proceso de extrusión, hay que puntualizar que la tolva de alimentación de la extrusora se encuentra cerrada durante el proceso, pero el segundo puerto de alimentación está abierto a la atmósfera. Por esta razón, la absorción de humedad de la fase PLA en los compuestos es imposible de suprimir en todos los materiales estudiados. Los tipos de compuestos elaborados y su nomenclatura se reportan en la Tabla 2.

Tabla 2. Cantidad de carga y condiciones de extrusión (Textr) y temperatura en la boquilla de la inyectora.

Material	Carga (ppc)	Textr (°C)	Presión en la boquilla (psi)	Tiny (°C)
PLA	-	-	-	-
PLAe	-	200	1260	-
PLAi	-	-	-	200
PLApa	-	200	1260	230
PLApb	-	200	1260	200
C1pa	6	203	1170	230
C2pb	12	199	1330	200
C3pb	17	201	1300	200
C4pc	22	202	1270	210
C5pd	27	205	1290	230
C6e	32	203	1270	-

Es de hacer notar que todos los materiales se secaron en un horno de vacío antes de su preparación y caracterización; el almidón de maíz a una temperatura de 80°C por 4 horas, el PLA y los respectivos compuestos a 50°C por 24 horas. Las temperaturas en la boquilla de la extrusora (Textr) y las presiones en la boquilla obtenidas se muestran en la Tabla 2. Las probetas de los compuestos de PLA se elaboraron por inyección en una inyectora HXL65 – W5 de Haixiong Machinery a las temperaturas de boquilla en la inyectora (Tiny) también mostradas en la Tabla 2. También se elaboraron probetas por inyección a dos temperaturas (condiciones a y b) del PLA extrudido (PLApa y PLApb) y del PLA inyectado (PLAi). Se empleó un molde Halterio, tipo I, según la norma ASTM D 638. Es de hacer notar que el compuesto con 32 ppc de almidón de maíz (C6) no se logró inyectar por presentar problemas en la entrada del molde de inyección (hubo obstrucción en las entradas a las cavidades).

2.3 Viscosidad intrínseca de los materiales y reometría dinámica

Se determinó la viscosidad intrínseca de la fase PLA de los compuestos extrudidos con 6 y 12 ppc de almidón de maíz (C1e y C2e), del PLA solamente extrudido (PLAe) y del PLA sin procesar (PLA), empleando la técnica de viscosimetría capilar en solución. Es de hacer notar que el almidón de maíz se eliminó de los compuestos mediante un filtrado previo y secado de las respectivas soluciones en

cloroformo. Luego, se preparó una solución en cloroformo al 1 % de la fase PLA de cada material a ensayar. Con cada solución se prepararon cuatro soluciones de concentraciones: 0,2; 0,4; 0,6 y 0,8 p/v %. En el ensayo se empleó un viscosímetro de tipo Ubbelohde marca Schott Gerate Typ 50101/0 y se evaluaron un total de tres muestras por material. Se determinó la viscosidad intrínseca de la fase PLA de cada material y el respectivo peso molecular viscosimétrico (Mv) a partir de la ecuación de Mark-Houwink [1, 2]:

$$[\eta] = K Mv^{\alpha} \quad (1)$$

Donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca en mL/g y Mv es el peso molecular viscosimétrico. Para el PLA/cloroformo se utilizaron las siguientes constantes: $K = 0,0131$ mL/g y $\alpha = 0,777$ a 25°C [12].

Debido a la degradación termo-oxidativa e hidrolítica del PLA durante el procesado, las viscosidades y módulos de almacenamiento de este material y de los compuestos en fundido se determinaron en un reómetro dinámico marca Advanced Rheometer AR2000, en geometría de placas paralelas, en función del tiempo y de la frecuencia de oscilación a 200°C. Se tomaron muestras de las probetas inyectadas para realizar este ensayo. Se realizó un barrido de tiempo por un periodo de 10 minutos, a una temperatura de 200°C, con una deformación constante de 15 % y diferentes frecuencias de oscilación (5 y 10 rad/s).

2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) se procedió a tomar micrografías en la zona de fractura de probetas previamente ensayadas en tracción para cada compuesto elaborado con almidón de maíz. A cada probeta se le realizó una toma en el centro de la probeta y en la zona más cercana al bebedero de la máquina de inyección. La microscopía electrónica de barrido a nivel de la superficie de las probetas se realizó en un microscopio de barrido marca JEOL, modelo JSM-6390 a los compuestos con almidón de maíz.

2.5 Análisis termo-gravimétrico (TGA) y flujo de calor

Para seguir la degradación térmica y el flujo de calor generado en función de la temperatura de las

mezclas obtenidas, se hizo un análisis termogravimétrico del PLA sin procesar, del PLA extrudido (PLAe) y de los compuestos de PLA extrudidos (C1e, C3e y C6e). Se usó un barrido de temperatura desde 50°C hasta 900°C en nitrógeno (N_2) a 10°C/minuto. Se utilizó un analizador térmico marca Perkin Elmer modelo STA600 de forma tal de registrar la pérdida en peso de cada material y los cambios de entalpía en función de la temperatura.

2.6 Densidad y determinación de las propiedades de tracción

Para determinar la densidad de los compuestos de PLA con almidón de maíz se tomó una muestra de cada uno y con la ayuda de una balanza analítica se determinó el peso en aire de la muestra y del sujetador. Posteriormente, se tomó un envase al cual se le añadió una cantidad fija de agua destilada, de manera tal que cuando la muestra fuese sumergida con ayuda de un sujetador, ésta quedara introducida en el agua sin tocar el fondo del envase, y por último se procedió a registrar los pesos de cada una de las muestras en agua. También se realizaron pruebas de tracción uniaxial al PLA inyectado (PLAi), al PLApa y a los diferentes compuestos extrudidos e inyectados, empleando una máquina de ensayos universales marca Lloyd Instruments, modelo EZ20. Se evaluaron un total de cinco muestras por material con una velocidad de mordazas de 5 mm/min. a 25°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio de la degradación termo-oxidativa en el reómetro dinámico

La degradación térmica de los materiales poliméricos es usualmente estudiada por análisis termo-gravimétrico (TGA) registrando la pérdida de masa debido a la degradación y formación de productos volátiles como una función de la temperatura. Sin embargo, cuando se realizan dichos análisis no se aprecian pérdidas de masa a las temperaturas empleadas durante el procesamiento del PLA, lo cual es de esperarse debido a que dicho ensayo se realiza bajo condiciones de atmósfera inerte, lo cual limita las reacciones de descomposición del tipo oxidativa. Las altas temperaturas de los ensayos en el equipo de reometría dinámica se obtienen por suministro de aire, por lo que el oxígeno está siempre presente. A fin de verificar realmente el efecto que tiene la

temperatura y la presencia de oxígeno en las evaluaciones reológicas del PLA y sus compuestos se estudió la degradación termo-oxidativa en un reómetro dinámico a temperatura y frecuencias constantes, tomándose registro del módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y la viscosidad dinámica (η') en función del tiempo a 200°C para las frecuencias de oscilación de 1, 5 y 10 rad/s.

En la Figura 1 se muestra la variación de la viscosidad dinámica (η') con el tiempo de ensayo (t) a 200°C y a una frecuencia de 10 rad/s para el PLA inyectado (PLAi), el PLA procesado con la condición a (PLA_a) y los diferentes compuestos con almidón de maíz. En esta figura se observa una disminución de la viscosidad con el tiempo de ensayo, lo cual es un reflejo de la progresiva degradación termo-oxidativa que está experimentando el material durante el ensayo, producto de la reducción del peso molecular. Resultados similares han sido obtenidos en otros trabajos de degradación del PLA [3, 13-15]. En general, las propiedades reológicas de los homopolímeros lineales dependen de su peso molecular. A mayor peso molecular promedio en peso, mayor viscosidad newtoniana, módulo de almacenamiento (G') y pseudo plasticidad. Además, se obtiene una relación potencial en la curva de módulo de almacenamiento en función del módulo de pérdidas (curvas Cole-Cole), la cual es independiente de la temperatura y del peso molecular promedio en peso para homopolímeros monodispersos [13].

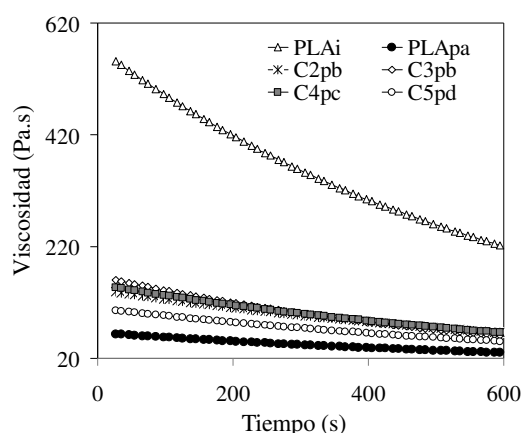


Figura 1. Viscosidad dinámica en función del tiempo para el PLAi, el PLA_a y los compuestos con almidón de maíz (C2pb, C3pb, C4pc y C5pd) a 200°C.

La influencia del tiempo de degradación termo-oxidativa del PLA inyectado (PLAi), del PLA procesado bajo dos condiciones (PLA_a y PLA_b) y de la fase PLA en los compuestos con almidón de maíz se estudió en mayor detalle utilizando la expresión de variación del peso molecular en función del tiempo en un proceso de degradación por reacciones de escisión de cadenas al azar. Esta relación reportada por Liu et al. [4], y Zhou [6] es la siguiente:

$$M(0)/M(t) - 1 = M_0 V_{TO} t / W \quad (2)$$

Donde $M(t)$ es el peso molecular a un tiempo t , M_0 es el peso molecular original del material (antes del ensayo en el reómetro), V_{TO} es la velocidad aparente de la reacción termo-oxidativa y W es el peso molecular de la unidad repetitiva del polímero. A partir de esta ecuación y de las relaciones que se presentan a continuación se desarrolló un modelo de degradación termo-oxidativa para el PLA y la fase PLA en los compuestos con almidón de maíz en el reómetro dinámico. La relación entre la viscosidad newtoniana (η_0) y el peso molecular promedio en peso (M_w) para homopolímeros lineales está dada por [1, 2, 13]:

$$\eta_0 = A M_w^b \quad (3)$$

Donde A y b son constantes en condiciones isotérmicas, el valor de “ b ” determinado para el PLA es de 3,38 [2]. Adicionalmente, se determinó una expresión entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) a partir de los datos reportados por Signore et al. [5] para el PLA 2002D degradado en un mezclador interno. Al combinar las ecuaciones 2 y 3 y la expresión entre M_w y M_n se tiene para la viscosidad dinámica ($\eta'(t)$) a un tiempo t y la viscosidad a un tiempo cero ($\eta'(0)$) la siguiente ecuación:

$$(\eta'(t))^{-1/d} = (\eta'(0))^{-1/d} + M_0 V_{TO} (\eta'(0))^{-1/d} t / W \quad (4)$$

Al combinar las ecuaciones 2 y 3, y la expresión reportada por Signore et al. [5] entre M_w y M_n resulta un valor de “ d ” de 2,6. En la Figura 2 se presenta el término de la izquierda de la ecuación 4 ($(\eta'(t))^{-1/d}$) en función del tiempo para el PLA

extrudido a 200°C (PLAe), extruido e inyectado a 230°C (PLA_{pa}), así como para el PLA solamente inyectado a 200°C (PLA_i) y para los compuestos con almidón de maíz extrudidos e inyectados (C2pb, C3pb, C4pc y C5pd) a una frecuencia de 10 rad/s. A todas las frecuencias se encontró una relación lineal entre el término de la izquierda de la ecuación 4 ($(\eta'(t))^{-1/d}$) y el tiempo, con coeficientes de correlación superiores a 0,98. Estos resultados indican que la cinética de degradación termo-oxidativa del PLA y de las correspondientes fases de PLA en los compuestos con almidón de maíz es por escisión de cadenas al azar durante el ensayo en el reómetro. Además, no se ha superado la primera etapa en esta cinética de degradación ya que no hay una variación brusca de la pendiente antes de 600 segundos.

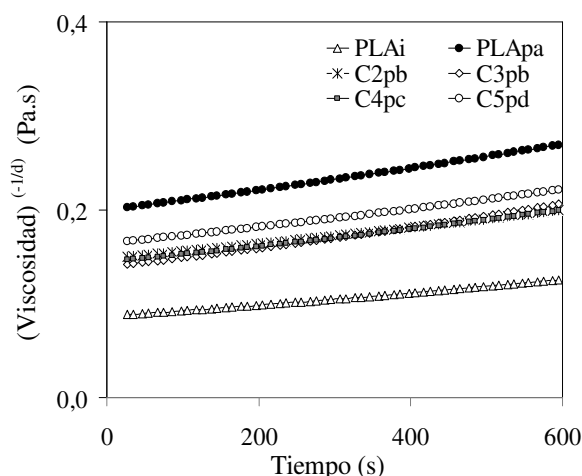


Figura 2. (Viscosidad dinámica) $(-1/d)$ en función del tiempo para el PLA_i, el PLA_{pa} y los compuestos con almidón de maíz a 200°C.

Con los valores de la pendiente y los puntos de corte de estas relaciones lineales (ecuación 4) se determinaron los valores de las velocidades promedio de reacción termo-oxidativa (V_{TO}), y de la viscosidad a tiempo cero ($\eta'(0)$) calculados para el PLA_i, el PLA procesado bajo dos condiciones (PLA_{pa} y PLA_{pb}) y los compuestos con almidón de maíz a 200°C y a tres frecuencias (1, 5 y 10 rad/s). Liu et al. [4] y Zhou [6] reportaron la cinética de degradación termo-oxidativa del PDLA sometido a altas temperaturas en un horno ventilado. Estos autores hallaron dos etapas en esta cinética de degradación con la presencia de aire. En una primera etapa son los grupos carboxílicos terminales presentes en los oligómeros del PLA los que dominan el proceso de degradación termo-oxidativa.

En la segunda etapa, el oxígeno es un catalizador de la reacción de escisión de cadenas al azar.

3.2 Degradación durante el procesado por extrusión e inyección

3.2.1 Degradación durante el procesado por extrusión

En el presente trabajo, el procesamiento del PLA estuvo sujeto a la adsorción de humedad en la tolva de alimentación y a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del PLA empleado (60°C), lo cual, en combinación al tiempo de residencia promedio en la extrusora y el efecto de cizallamiento impuesto durante el procesado, hicieron posible la degradación termo-oxidativa, mecánica e hidrolítica del polímero y una abrupta disminución de su peso molecular viscosimétrico. La degradación durante la extrusión del PLA y de la fase PLA correspondiente a cada uno de los compuestos extrudidos se determinó mediante la técnica de viscosimetría capilar en solución. El peso molecular viscosimétrico (M_v) se calculó a partir de la ecuación de Mark-Houwink [1, 2, 12]. En la Tabla 3 se reportan los valores de los pesos moleculares viscosimétricos para el PLA extrudido (PLA_e) en función del tiempo de residencia promedio en la extrusora para dos caudales máxicos y para el PLA sin procesar. Es común que algunos polímeros sufran una degradación durante su procesado, principalmente en estado fundido, como consecuencia de una serie de acciones combinadas que incluyen factores tales como: tiempo de residencia en la extrusora, cantidad de humedad presente en el material y/o absorbida en la tolva, temperaturas empleadas en el procesado y la acción de corte en el material fundido. Estos factores se vuelven particularmente significativos cuando se trata del PLA [3-7].

Tabla 3. Tiempo de residencia promedio (t_p) y de mayor residencia (t_m), viscosidad intrínseca ($[\eta]$) y peso molecular viscosimétrico (M_v) del PLA y del PLA extrudido.

Material (caudal, g/min)	t_p (min.)	t_m (min.)	$[\eta]$ (mL/g)	$M_v \times 10^{-4}$ (g/mol)
PLA	-	-	101 ± 8	$11,2 \pm 0,7$
PLA _e (42)	2,05	2,7	65 ± 4	$6,3 \pm 0,2$
PLA _e (53)	1,95	2,2	59 ± 4	$5,6 \pm 0,2$

El procesamiento por extrusión es no-isotérmico y existe un aumento de la temperatura del material en las diferentes zonas del tornillo debido a los procesos de transporte y plastificación hasta alcanzar la temperatura en la boquilla de la extrusora que se muestra en la Tabla 2 (200°C para el PLA extrudido). De acuerdo a los resultados reportados en la Tabla 3, el procesar al PLA por extrusión genera una reducción de la viscosidad intrínseca del PLA de 42 % y del peso molecular viscosimétrico de 50 %. Por otra parte, los caudales empleados en la extrusora de 42 y 53g/min no tienen influencia apreciable en el tiempo de residencia promedio ni en la viscosidad intrínseca del PLA extrudido, aunque no se descarta que para mayores tiempos de residencia en el equipo se obtenga una mayor degradación térmica del PLA. De igual forma, Pillin et al. [7] reportaron una sensibilidad muy alta del PLA a la degradación durante su procesamiento en el fundido, ya que su estabilidad térmica depende en gran medida de las trazas de monómero residual, agua, oligómeros y compuestos organo-metálicos usados en las reacciones de polimerización, siendo todos los anteriores responsables de la reducción de la longitud de las cadenas poliméricas, bajo reacciones de hidrólisis o alcoholisis. Resultados similares han sido obtenidos en otras investigaciones [3-6]. En la Tabla 4 se presentan los pesos moleculares viscosimétricos de la fase PLA en los compuestos extrudidos con almidón de maíz (C1e y C2e).

Tabla 4. Densidad (ρ), viscosidad intrínseca ($[\eta]$) y peso molecular viscosimétrico (Mv).

Material	$\rho \pm 0,004$ (g/cm ³)	$[\eta]$ (mL/g)	$Mv \times 10^{-4}$ (g/mol)
PLA	1,241	101 $\pm$ 8	11,2 $\pm$ 0,7
PLA _e	1,241	59 $\pm$ 4	5,6 $\pm$ 0,2
C1e	1,246	49 $\pm$ 3	4,4 $\pm$ 0,1
C2e	1,246	48 $\pm$ 3	4,3 $\pm$ 0,1

En la Tabla 4 se puede apreciar que las diferencias en las condiciones de procesamiento relacionadas con el contenido de almidón de los compuestos extruidos C1e y C2e, no generan cambios notables en los valores del peso molecular viscosimétrico; sin embargo, si hay una reducción adicional del mismo al compararlo con el PLA extrudido (PLA_e), dada la naturaleza hidrofílica del almidón (mayor capacidad

de adsorción de agua) con respecto al PLA sin procesar, registrándose una reducción de la viscosidad intrínseca de la fase PLA en los compuestos con almidón de maíz de alrededor de 51 %.

3.2.2 Degradación durante el procesado por extrusión e inyección

En la Tabla 5 se reportan los valores de viscosidad a tiempo cero (sin influencia de la degradación durante el ensayo de reometría) y la velocidad promedio de degradación termo-oxidativa en el reómetro dinámico obtenidos de los puntos de corte y las pendientes del modelo de degradación termo-oxidativo (ecuación 4). También se determinó el módulo de almacenamiento de estos materiales a tiempo cero y 200°C para cada frecuencia mediante la siguiente expresión [13]:

$$G'(0) = B (G''(0))^f \quad (5)$$

Donde $G'(0)$ y $G''(0)$ son el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas a tiempo cero y a 200°C, respectivamente, B y f son constantes para cada material que se calcularon de los datos experimentales. Los valores de los módulos elásticos a tiempo cero y a una frecuencia de oscilación de 10 rad/s también se muestran en la Tabla 5. Estos valores de viscosidad y módulo elástico a tiempo cero indican la influencia de la degradación del PLA y de la fase PLA en los compuestos durante el respectivo procesado (extrusión e inyección). A mayor degradación durante el procesado de estos materiales menor será el peso molecular y por ende menores los parámetros reológicos (viscosidad compleja y módulo de almacenamiento a tiempo cero). El PLA procesado bajo la condición “a” (PLA_{pa}) presenta menores valores de viscosidad a tiempo cero que el PLA solamente inyectado (PLA_i) y que el PLA procesado bajo la condición “b” (PLA_{pb}) debido a la mayor degradación térmica e hidrolítica que se produce a mayor temperatura durante los procesos de extrusión e inyección del material. Es de hacer notar que tanto el PLA como los compuestos de PLA han sido sometidos a procesos previos de degradación térmica, mecánica e hidrolítica durante su procesado (extrusión) que aumentan la proporción de grupos carboxílicos en el PLA procesado y en las respectivas fases de PLA en los compuestos y por ende presentan la mayor

velocidad de degradación termo-oxidativa en el reómetro a temperatura constante con respecto al PLAi. No obstante, no se obtiene una variación apreciable de esta velocidad con el aumento del contenido de almidón. Los módulos de almacenamiento a tiempo cero para los compuestos de PLA con 6 y 27 ppc de almidón de maíz (C1pa y C5pd) y para el PLA extrudido e inyectado no se reportan debido a los bajos valores obtenidos que se encuentran dentro del rango de error experimental del ensayo. Es de hacer notar que los parámetros reportados en la Tabla 5 prácticamente no varían para las frecuencias utilizadas.

Tabla 5. Viscosidad (η' (0)) y módulo de almacenamiento (G' (0)) a tiempo cero, 200°C y 10 rad/s de frecuencia, y velocidad promedio de degradación en el reómetro (V_{TO}).

Material	$\eta' (0)$ (Pa.s)	$G' (0)$ (Pa.s)	$V_{TO} \times 10^4$ (h ⁻¹)
PLAi	576 ± 31	892	26 ± 2
PLApa	66 ± 4	-	58 ± 4
PLApb	106 ± 7	-	47 ± 3
C1pa	72 ± 5	-	56 ± 4
C2pb	144 ± 12	78	55 ± 3
C3pb	168 ± 14	99	54 ± 4
C4pc	153 ± 13	92	56 ± 2
C5pd	110 ± 9	-	62 ± 4

Por otra parte, la incorporación de cargas convencionales (almidón, talco, carbonato de calcio, aserrín de madera) a un polímero termoplástico afecta sus propiedades reológicas. Estas propiedades dependen del tipo de carga, de su cantidad y de las interacciones existentes entre la carga y el polímero. A mayor cantidad de carga debería obtenerse mayor viscosidad, pseudoplasticidad y módulo elástico [13]. Sin embargo, los valores obtenidos de viscosidad y módulo elástico a tiempo cero se encuentran afectados por la influencia del almidón de maíz en la degradación de la fase PLA durante el procesado y el aumento de las propiedades reológicas con el contenido de carga (Tabla 5). El objetivo de la reología dinámica fue determinar el comportamiento en fundido a 200°C de estos materiales y a tres frecuencias de oscilación. Tanto los compuestos con almidón de maíz como el PLA procesado bajo las dos condiciones (PLApa y

PLApb) presentaron un comportamiento prácticamente newtoniano en el rango de frecuencias evaluado y esta viscosidad a tiempo cero es la presentada en la Tabla 5. Las viscosidades newtonianas del PLAi y del PLA procesado bajo las dos condiciones son una función de sus pesos moleculares promedios en peso y en consecuencia, una mayor degradación por escisiones de cadena en el PLA procesado disminuye esta viscosidad dinámica (menor peso molecular). El compuesto extrudido e inyectado C3pb muestra una menor viscosidad que el PLA inyectado (PLAi) debido a una mayor degradación térmica, mecánica, oxidativa e hidrolítica de la fase PLA en el compuesto durante el proceso de extrusión y su posterior inyección.

Tanto el PLA procesado bajo la condición “a” (PLApa) como los compuestos de PLA con 6 y 27 ppc de almidón de maíz (C1pa y C5pd) fueron inyectados a una mayor temperatura que los otros materiales (ver Tabla 2), lo que aumenta su degradación durante el procesado y como consecuencia menores pesos moleculares de la fase PLA, viscosidad compleja y módulo de almacenamiento. El compuesto con 27 ppc de almidón de maíz (C5pd) presenta mayores valores de viscosidad y módulo elástico que el compuesto C1pa con 6 ppc. Lo mismo sucede con los compuestos C2pb y C3pb con 12 y 17 ppc de almidón de maíz, respectivamente y preparados a igual temperatura de inyección.

En la Figura 3 se presenta la variación del módulo de almacenamiento (G') con el módulo de pérdidas (G'') a tiempo cero y a 200°C para el PLAi y los compuestos con almidón de maíz (C2pb, C3pb y C4pc). La curva obtenida para el compuesto C1pa es muy similar a la de los otros compuestos. Para este tipo de curvas se encontró una relación potencial con coeficientes de correlación (R^2) superiores a 0,99. Las curvas de módulo de almacenamiento en función del módulo de pérdidas para el PLAi y los compuestos con almidón de maíz reflejan la influencia del contenido de carga y de la degradación durante el procesado tanto en el módulo viscoso (G'') como en el del módulo elástico (G'). Se debería tener una mayor rigidez y viscosidad (mayores G' y η') al aumentar el contenido de almidón de maíz; sin embargo, los resultados parecieran estar solapados por las consecuencias de la degradación experimentada por los compuestos durante el ensayo y/o durante el procesamiento,

experimentando un menor módulo elástico y viscosidad al disminuir el peso molecular por escisiones de cadena [13].

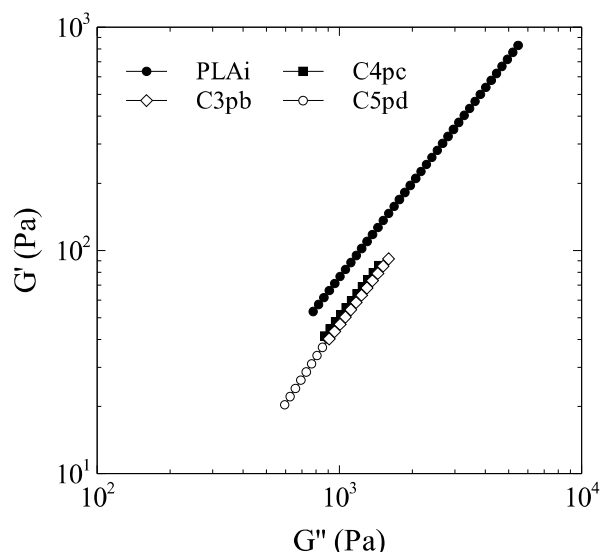


Figura 3. Módulo de almacenamiento en función del módulo de pérdidas para el PLAi, y los compuestos de PLA (C3pb, y C4pc) a 200°C.

Para estudiar en mayor detalle el proceso de degradación térmica, termo-oxidativa, mecánica e hidrolítica de la fase PLA de los compuestos con almidón de maíz durante el procesado se utilizó la expresión que considera el efecto catalítico de los grupos de ácidos carboxílicos terminales en la fase PLA de los compuestos [6] y se desarrolló un segundo modelo de degradación con esta expresión y las relaciones entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número reportada por Signore et al. [5] y entre la viscosidad newtoniana y el peso molecular promedio en peso [2, 13]. La variación del peso molecular con el tiempo es la siguiente:

$$\ln(M(t)/M(0)) = -V_{TH}t \quad (6)$$

Donde $M(t)$ y $M(0)$ son los pesos moleculares del PLA antes y después de ser procesado y V_{TH} es la velocidad de degradación térmica e hidrolítica del PLA durante el procesado. Al combinar estas ecuaciones se tiene la siguiente relación:

$$\ln[(\eta'(t))^{-1/d}/(\eta'(PLA))^{-1/d}] = V_{TH}t \quad (7)$$

Donde $(\eta'(t))$ es la viscosidad del material después del respectivo procesado ($(\eta'(0))$) obtenida del

reómetro) y $(\eta'(PLA))$ es la viscosidad del PLA sin procesar a 200°C. A partir del tiempo promedio de residencia en la extrusora, del tiempo de inyección y de los valores de viscosidad newtoniana determinados para el PLAi y para los PLA procesados bajo las dos condiciones (PLAa y PLApb), (Tabla 5) se determinaron las velocidades aparentes de degradación térmica e hidrolítica de la fase PLA de los compuestos durante el procesado: extrusión, e inyección a 200, 210 y 230°C. Estos valores se presentan en la Tabla 6. Además, se calcularon las viscosidades del PLA sin procesar (η_m) a las mismas condiciones de procesamiento que los compuestos. También se reportan en esta tabla las relaciones entre la viscosidad de los compuestos y las viscosidades de las respectivas matrices (RV1). En esta tabla se observa un aumento de la velocidad aparente de degradación térmica e hidrolítica cuando se utilizó una mayor temperatura en la preparación de las probetas por inyección.

Tabla 6. Condición del proceso del PLA, viscosidad del PLA (η_m), Relación de viscosidades (RV1) y velocidad de degradación durante el procesado (V_{TH}).

Parámetro Condición (T, °C)	η_m (Pa.s)	RV1	V_{TH} (h ⁻¹)
PLA sin procesar (PLA)	958	-	-
Inyectado a 200 (PLAi)	617	-	20
Extruido a 200 (PLAe)	165	-	20
Inyectado a 210	549	-	26
Inyectado a 230	387	-	42
Extruido a 200 e inyectado a 230 (PLAa)	66	-	-
Extruido a 200 e inyectado a 200 (PLApb)	106	-	20
Extruido a 203 e inyectado a 230 (C1pa)	72	1,09	-
Extruido a 199 e inyectado a 200 (C2pb)	106	1,36	20
Extruido a 201 e inyectado a 200 (C3pb)	105	1,60	-
Extruido a 202 e inyectado a 210 (C4pc)	85	1,82	-
Extruido a 205 e inyectado a 230 (C5pd)	52	2,03	-

3.2.3 Modelos para predecir las viscosidades de compuestos de polímeros en función del contenido de carga

La viscosidad en polímeros con cargas puede determinarse en función de su contenido utilizando los modelos de Mooney, de Maron-Pierce y de Thomas [10, 16-18]. Estos modelos son utilizados en suspensiones no-newtonianas y las ecuaciones son las siguientes:

Relación de Mooney:

$$\ln((\eta'_c(t, T)/\eta'_m(0, T)) = (K\phi)/(1 - \phi/\phi_m) \quad (8)$$

Relación de Maron-Pierce:

$$(\eta'_c(t, T)/\eta'_m(0, T)) = (1 - \phi/M)^{-2} \quad (9)$$

Relación de Thomas:

$$(\eta'_c(t, T)/\eta'_m(0, T)) = 1 + 2,5\phi + 10,05\phi^2 + \text{Nexp}(G\phi) \quad (10)$$

Donde: ϕ es la fracción en volumen del almidón de maíz, η'_c y η'_m son las viscosidades dinámicas de los compuestos y de la matriz (PLA) a una temperatura (T), respectivamente, y ϕ_m es la fracción en volumen de máximo empaquetamiento de la carga para la relación de Mooney. En este modelo se supuso una distribución homogénea de una carga esférica. El parámetro de ajuste M en la ecuación de Maron-Pierce está relacionado con la fracción en volumen de máximo empaquetamiento de la carga. La fracción en volumen de los compuestos con almidón de maíz se determinó de la siguiente ecuación:

$$\phi = (m_a \rho_a)/(m_a \rho_a + m_m \rho_m) \quad (11)$$

Donde m_a y m_m son las masas de almidón de maíz y PLA, y ρ_a y ρ_m son las densidades del almidón de maíz y del PLA, respectivamente. Como densidad del almidón de maíz se utilizó la reportada por Ke y Sun [19] de 1,14 g/cm³ y para el PLA fue de 1,24 g/cm³ (ver Tabla 4). Como es imposible determinar la cantidad efectiva de almidón de maíz en los respectivos compuestos a partir de ensayos de termogravimetría (TGA) y/o de calcinación, debido a la descomposición de los componentes orgánicos del almidón de maíz con la temperatura, se supuso una pérdida constante de carga de 15 %. Las constantes de las ecuaciones de Mooney, de Maron-

Pierce y de Thomas fueron determinadas para compuestos de poli (hidróxido de éter éster) con almidón de maíz (sin influencia de degradación hidrolítica) por Zhou et al. [18]. Estas constantes son: 0,607; 0,61; 2,5; 0,0104; y 16 para M, ϕ_m , Ke, N y G, respectivamente.

En la Figura 4 se muestra la relación entre las viscosidades del compuesto y la viscosidad de la matriz al utilizar las ecuaciones de Mooney, de Maron-Pierce y de Thomas en función de la fracción en volumen del almidón de maíz. Como viscosidades de la matriz (η_m) en el modelo de degradación se utilizaron las determinadas con el modelo que considera el efecto catalítico de los grupos de ácidos carboxílicos terminales en la fase PLA de los compuestos y reportadas en la Tabla 6. En esta figura se observa un buen ajuste entre las relaciones teóricas de Maron-Pierce y de Thomas y las calculadas con el segundo modelo de degradación.

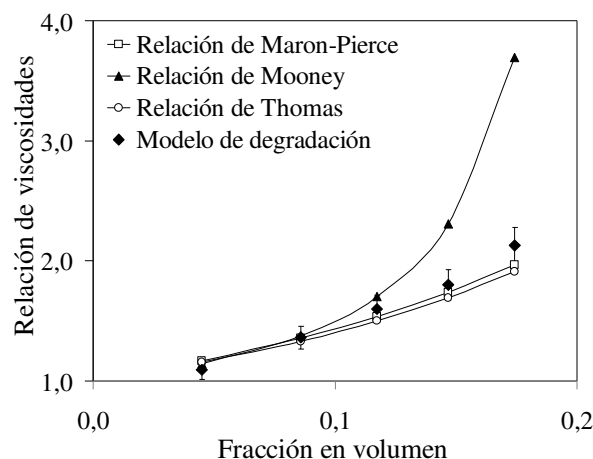


Figura 4. Relaciones entre las viscosidades de los compuestos con almidón de maíz y las viscosidades de las respectivas matrices (RV1) a 200°C.

Estos modelos empíricos han sido usados en diversos sistemas con y sin interacciones entre la carga y el polímero y para cargas de diferentes formas y tamaño [10, 16]. Wang et al. [17] encontraron un buen acople entre las relaciones de viscosidades compuesto-matriz del modelo de Maron-Pierce modificado con los valores experimentales en nanocompuestos de poliamida con montmorillonita. Así mismo, Zhou et al. [18] encontraron un mejor ajuste entre las relaciones de viscosidades de sus compuestos con almidón de

maíz y las determinadas por el modelo de Thomas. En la mayoría de los sistemas, el modelo de Mooney no se ajusta a las relaciones experimentales para altos contenidos de carga [16-18] como se observa en la Figura 4.

3.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizaron ensayos de microscopía electrónica de barrido (MEB) con el objetivo de determinar la

dispersión del almidón de maíz en los compuestos de PLA. En la Figura 5 se presentan las micrografías obtenidas de los compuestos con almidón de maíz C2pb (12 ppc), C3pb (17 ppc), C4pc (22 ppc) y C5pd (27 ppc), las cuales fueron tomadas en el centro de una probeta después de un ensayo de tracción y en la zona del bebedero (éstas no se muestran) por ser muy similares a las anteriores.

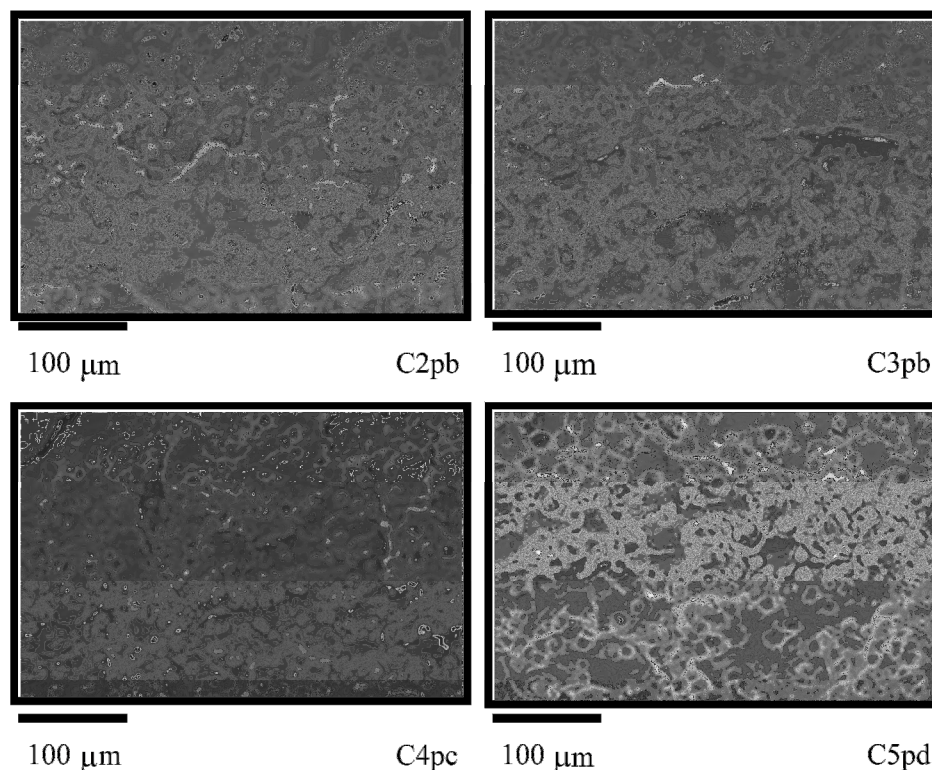


Figura 5. Micrografías para los compuestos de PLA con almidón de maíz

En estas micrografías se dificultó la apreciación de las partículas de almidón en el compuesto C1pa (6 ppc); sin embargo, para los otros compuestos, al poseer un mayor contenido de almidón se pueden observar los granos con mayor claridad. En los diferentes compuestos se aprecia que el almidón se encuentra disperso en forma de esferas, óvalos o poliedral a lo largo de la matriz de PLA y que las partículas no poseen el mismo tamaño. También se observa que algunos gránulos de almidón fueron expulsados de la matriz durante el proceso de fractura de la probeta (huecos), como consecuencia de la pobre interacción interfacial entre la matriz del PLA y el almidón de maíz, debido probablemente a las diferencias en la polaridad de estos materiales.

En general se tiene una buena distribución del almidón de maíz en la fase PLA. Resultados similares han sido obtenidos en otras investigaciones [19, 20]. El tamaño promedio de los granos de almidón está alrededor de los 7 micrones para todos los compuestos con una fracción baja de partículas (4 %) entre 11 y 17 µm. También se determinó una baja proporción (4 %) de gránulos con tamaños de 1-3 µm. Un resultado similar fue obtenido por Orozco et al. [20] en sus compuestos de PLA con almidón de maíz. Por otra parte, Liu et al. [21] en sus compuesto con almidón de yuca tratados con agentes compatibilizantes encontraron una mejor adhesión entre la carga y el polímero con la ausencia de huecos en las micrografías.

3.4 Análisis termo-gravimétrico (TGA) y flujo de calor

En la Figura 6 se muestran las pérdidas en masa en función de las temperaturas de descomposición para el PLA, el PLA extrudido (PLAe) y de los compuestos extrudidos con 6, 17 y 32 ppc de almidón de maíz (C1e, C3e y C6e). De igual manera en la Tabla 7 se reportan las temperaturas de inicio al 5 % de pérdida de masa (T_i), las temperaturas de máxima descomposición para el almidón de maíz ($T_{máx_1}$) y para la fase PLA ($T_{máx_2}$) en los compuestos. Además, se presenta el contenido de cenizas a 690°C, que representa la cantidad de material que no se descompone en el ensayo. La pérdida de masa del PLA sin procesar está asociada al contenido de grupos de ácidos carboxílicos terminales en el material [1-2]. En la Figura 6 se hace evidente una mayor susceptibilidad a la degradación del PLA extrudido, lo cual es de esperarse por tener mayor proporción de grupos carboxílicos terminales debido a procesos previos de degradación térmica, mecánica e hidrolítica durante su procesado (extrusión) como se dijo en un apartado anterior.

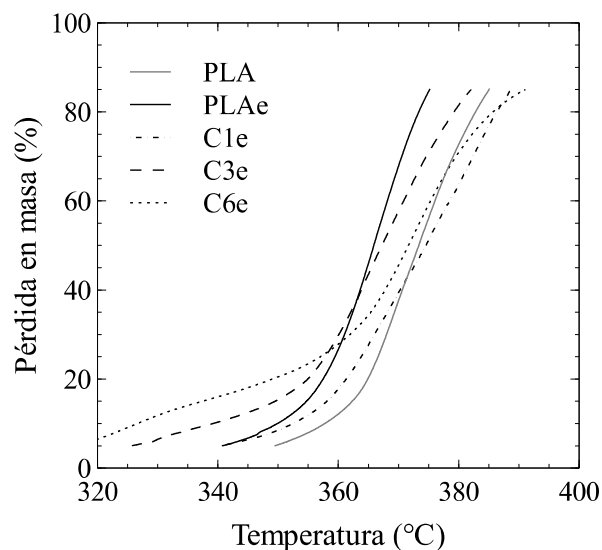


Figura 6. Pérdida de masa en función de la temperatura de descomposición para el PLA sin procesar, el PLA extrudido (PLAe) y los compuestos de PLA extrudidos.

Por otra parte, se ha reportado que los procesos degradativos en atmósfera inerte tanto para el PLA como para el almidón de maíz ocurren en una etapa [1-2, 22-24]. Para el almidón de maíz, hay una pérdida de agua que finaliza alrededor de los 100°C

y la máxima temperatura de descomposición representa la descomposición de los anillos de glucosa y se encuentra alrededor de 320°C [22-24]. No obstante, en los compuestos de PLA con almidón de maíz esta degradación ocurre en dos etapas y se obtiene una menor estabilidad térmica que la del PLA sin procesar, como se muestra en la Figura 6 y en la Tabla 7.

Tabla 7. Temperaturas de inicio (T_i) y máximas temperaturas ($T_{máx_1}$ y $T_{máx_2}$), y contenido de cenizas a 690°C.

Material	T_i (°C)	$T_{máx_1}$ (°C)	$T_{máx_2}$ (°C)	Contenido de cenizas (%)
PLA	349,5	-	376,5	< 0,05
PLAe	340,7	-	348,5	< 0,05
C1e (6 ppc)	340,5	320	379,5	0,4
C3e (17 ppc)	325,7	322	373,6	0,8
C6e (32 ppc)	316,5	326	374,9	0,8
Almidón*	-	323	-	15

*Reportado por Ohkita y Lee, y Liu et al. [22, 23]

La temperatura de inicio de la descomposición y las temperaturas al 10 y 20 % de degradación se desplazan hacia menores valores con el aumento del contenido de almidón. De igual manera, a la temperatura de descomposición máxima del PLA sin procesar de 376,5 °C, se obtienen porcentajes de pérdida en masa de 53,2; 72,5 y 61,0 para los compuestos C1e, C3e y C6e, respectivamente. Estos resultados pueden ser atribuidos a los grupos hidroxilos presentes en el almidón de maíz que promueven la degradación térmica en la fase PLA de los compuestos y/o la mayor proporción de grupos de ácidos carboxílicos terminales en la fase PLA de los compuestos. Resultados similares han sido encontrados en otras investigaciones [20, 22, 25]. Además, para porcentajes de pérdida mayores al 40 %, las temperaturas de descomposición son mayores que las del PLA extrudido (PLAe).

En el equipo de termo-gravimetría también se registró el flujo de calor generado en función de la temperatura y por ende los cambios de entalpía. El grado de cristalinidad que puede alcanzar el PLA viene determinado por su peso molecular y el contenido de impurezas del enantiómero D-láctico. Proporciones de tan sólo un 4 % mol del enantiómero D reduce la velocidad de cristalización y en las condiciones usuales de procesamiento, el

material es prácticamente amorfo [26]. En la Figura 7 se muestra el flujo de calor en función de la temperatura para el PLA sin procesar (PLA), el PLA extrudido (PLAe) y los compuestos procesados por extrusión a 200°C (C1e, C3e y C6e). En el ensayo de TGA en atmósfera inerte no se encontró una pérdida de masa apreciable en un rango de temperaturas de 85-200°C, por lo que el cambio en entalpía representa la cristalinidad inducida por la mayor movilidad molecular de las cadenas de la fase PLA en el calentamiento. Es de hacer notar que no se borró la historia térmica de los materiales.

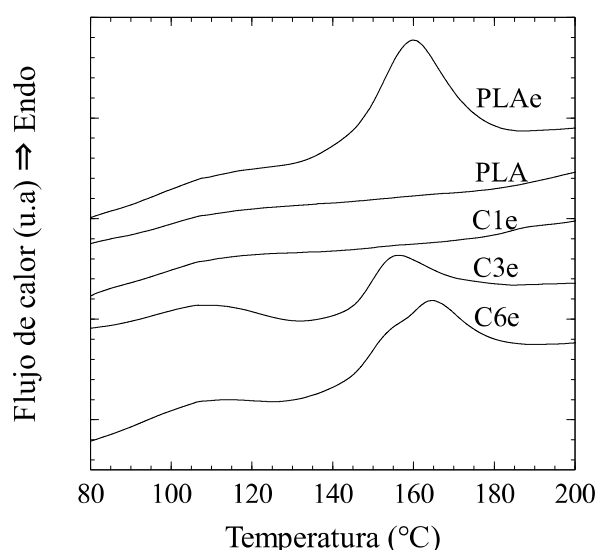


Figura 7. Flujo de calor en función de la temperatura para el PLA sin procesar, el PLA extrudido (PLAe) y los compuestos de PLA extrudidos.

En la Figura 7 se observan dos endotermas para el PLA extrudido (PLAe) y para los compuestos extrudidos (C3e y C6e) en la curva de flujo de calor en función de la temperatura. El rango de temperaturas de la primera endoterma está comprendido entre 87 y 135°C para el PLAe y los compuestos C3e y C6e. En el PLA sin procesar (PLA) y el compuesto C1 sólo se observa una pequeña endoterma localizada entre 87 y 175°C. Para el PLA cristalino se ha reportado la presencia de dos endotermas en el proceso de fusión. La endoterma a mayor temperatura se atribuye a la fusión de los cristales α del PLA y la segunda endoterma a cristales probablemente de menor perfección [27]. Así mismo, la mayor cristalinidad observada en el PLA extrudido y en los compuestos C3e y C6e en un rango de temperaturas de 131-

195°C con respecto al PLA sin procesar se puede atribuir a la mayor movilidad molecular de las cadenas debido a la degradación del PLA y/o la fase PLA durante el procesado por extrusión como se reportó en un apartado anterior. Resultados similares han sido obtenidos en otras investigaciones [28, 29] En la Tabla 8 se reportan el rango de temperaturas de la primera endoterma (RT1), la temperatura máxima de fusión de la segunda endoterma ($T_{máx_2}$) y la relación entre el cambio de entalpía del material con respecto a la obtenida para el PLA extrudido (RCT). Esta última relación que se puede asociar al cambio de cristalinidad del material con respecto a la cristalinidad del PLA extrudido se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$RCT = (\Delta H_{MT}/w_{PLA})/\Delta H_{PLAe} \quad (12)$$

Donde: ΔH_{MT} es el cambio en entalpía total (suma de ambas endotermas) para el material, ΔH_{PLAe} es el cambio en entalpía total para el PLA extrudido y w_{PLA} es la fracción en peso de la fase PLA en el material (se considero un 15 % de pérdidas de almidón de maíz en los compuestos). Para el PLA sin procesar (PLA) se observó una muy baja cristalinidad posiblemente debido al bajo contenido de enantiómero D en este material. Sólo se encontró cristalinidad inducida para el PLA extrudido (PLAe) y los compuestos con mayor proporción de almidón de maíz (C3e y C6e).

Tabla 8. Rango de temperaturas en región 1 (RT1), temperatura máxima de fusión ($T_{máx_2}$) y RCT.

Material	RT1 (°C)	$T_{máx_2}$ (°C)	RCT
PLA	87-175	-	0,23
PLAe	87-135	159,7	1,00
C1e (6 ppc)	87-175	-	0,25
C3e (17 ppc)	87-135	155,7	0,63
C6e (32 ppc)	87-130	164,7	0,97

3.5 Propiedades de tracción

3.5.1 Propiedades de tracción experimentales

Los compuestos de PLA se sometieron a ensayos de tracción uniaxial con la finalidad de evaluar sus propiedades de tracción y determinar el efecto que se tiene al añadir almidón de maíz en diferentes proporciones. En principio, el PLA utilizado es un polímero que presentó fractura frágil. En la Tabla 9

se reportan los valores de esfuerzo a la ruptura (σ_r), deformación a la ruptura (ϵ_r) y módulo elástico (E) para el PLA inyectado (PLAi), el PLA extrudido e inyectado bajo la condición (PLApa) y cada uno de los compuestos. Tanto el PLAi como el PLA procesado tienen similares valores de esfuerzo a la ruptura y módulo elástico, sólo hay una ligera disminución de la elongación a la ruptura en el PLA procesado bajo la condición “a” (PLApa), aunque el peso molecular del PLA procesado debe ser menor que el del PLA solamente inyectado (PLAi), por sus diferencias en viscosidades (ver Tabla 5), como se reportó con anterioridad. Taubner y Shishoo [3] encontraron menores valores de esfuerzo a la ruptura y elongación a la ruptura para materiales con menor peso molecular atribuidos al hecho de que longitudes muy cortas de cadena, representan también un decrecimiento en el número de cadenas necesarias para mantener intacta la estructura molecular del polímero.

Tabla 9. Esfuerzo (σ_r) y elongación a la ruptura (ϵ_r), y módulo elástico (E).

Material	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
PLAi	58 ± 3	4,9 ± 0,2	1688 ± 16
PLApa	55 ± 3	3,6 ± 0,2	1697 ± 28
C1pa	49 ± 3	3,3 ± 0,3	1560 ± 64
C2pb	54 ± 3	3,6 ± 0,3	1586 ± 54
C3pb	51 ± 3	3,4 ± 0,3	1642 ± 63
C4pc	52 ± 2	2,9 ± 0,3	1718 ± 51
C5pd	56 ± 4	3,4 ± 0,3	1670 ± 61

Sin embargo, también se ha encontrado que la disminución del peso molecular de un PLA amorfo induce una cristalización del material (por un aumento en la movilidad molecular) que aumentaría el módulo de elasticidad y el esfuerzo a la ruptura del PLA procesado (PLApa). [29]. Ambos efectos contribuirían a la poca variación obtenida en el módulo elástico y esfuerzo a la ruptura del PLA procesado con respecto al PLA inyectado. Nuñez et al. [14-15], al utilizar el mismo PLA que se utilizó en este trabajo, encontraron resultados similares. En la Figura 7 y en la Tabla 8 se observa la cristalinidad inducida para el PLA extrudido (PLAe) y los compuestos extrudidos C3e y C6e que no se registra para el PLA sin procesar y el compuesto

C1pa.

La incorporación de cargas rígidas, esféricas y no reforzantes a un polímero afecta sus propiedades de tracción. Cuando no existen interacciones entre este tipo de carga y el polímero se obtiene una reducción del esfuerzo a la ruptura y de la elongación a la ruptura y un aumento en el módulo elástico a medida que aumenta el contenido de carga [10, 16-18, 30-31]. A su vez, el porcentaje de cristalinidad de la fase PLA aumenta tanto el módulo elástico como el esfuerzo hasta la ruptura. Ke y Sun [19] determinaron poca variación en la cristalinidad de sus compuestos con almidón de maíz hasta un porcentaje de carga de 20 %. Para porcentajes mayores encontraron una disminución. En los compuestos con almidón de maíz C2pb, C3pb, C4pc y C5pd se aprecia que no hay variaciones apreciables en las propiedades de tracción con respecto al PLA extrudido e inyectado, si se toman en cuenta las respectivas desviaciones. Estos compuestos exhiben propiedades de tracción similares debido a la combinación de los siguientes factores: contenido de carga, degradación de la fase PLA durante el procesado (extrusión e inyección) y cristalización inducida por la mayor movilidad de las cadenas. Sólo se observa que el compuesto C1 (6 ppc de almidón de maíz) presenta el menor rango de valores. Debido posiblemente a la alta temperatura de inyección empleada en la elaboración de las probetas de los compuestos C1pa y C5pd, éstos presentaron mayor degradación durante su procesado (ver Tabla 5). Sin embargo, los valores del esfuerzo a la ruptura y de la elongación a la ruptura de los compuestos C2pb (12 ppc), C3pb (17 ppc), C4pc (22 ppc) y C5pd (27 ppc) son similares a los del PLA extrudido e inyectado bajo la condición “a” (PLApa). En general, una disminución en el peso molecular de las cadenas afecta en forma negativa tanto el módulo elástico como la resistencia a la tracción de los polímeros compuestos en ausencia de interacciones entre las fases. Sin embargo las escisiones de cadenas generadas durante el procesamiento por extrusión aumentan la movilidad molecular e inducen una cristalización durante el calentamiento en el proceso de inyección. Por lo anterior ambos efectos se solapan y no se aprecian desmejoras significativas en las propiedades de tracción al aumentar el contenido de almidón.

Liu et al. [23] encontraron que los compuestos de

PLA con almidón de yuca con agentes de acoplamiento en diferentes proporciones, exhibieron una menor resistencia a la tracción y elongación a la ruptura en comparación al PLA sin almidón a una velocidad de mordazas de 10 mm/min. Los valores de las propiedades de tracción a 5 mm/min de velocidad de mordazas de los compuestos de PLA con almidón de maíz obtenidos por Ke y Sun [19] son menores a los obtenidos en el presente trabajo y disminuyen al aumentar la cantidad de carga. Hu et al. [32] también determinaron una reducción en el esfuerzo a la ruptura de sus compuestos de PLA con almidón de maíz funcionalizados con anhídrido maleico cuando los compararon con el valor obtenido para el PLA sin procesar. Así mismo, Zhang et al. [33] también determinaron las propiedades de tracción de PLA con fibras naturales (fibra de coco, de madera y de bambú) tratadas con agentes de acoplamiento. Estos investigadores encuentran un aumento en el módulo elástico y en el esfuerzo hasta la ruptura hasta 2 % de carga, luego hay una disminución con el contenido de la misma. Sin embargo, los valores en estas propiedades son menores a los obtenidos en el presente trabajo, excepto los valores de elongación a la ruptura que son mayores. Yu et al. [34] también obtienen un aumento del esfuerzo a la ruptura y en el módulo en sus compuestos de PLA con talco tratado con agente de acoplamiento con valores muy similares a los determinados en este trabajo.

3.5.2 Modelos para predecir las propiedades de tracción en compuestos de polímeros en función del contenido de almidón

Para determinar la posible influencia de cristalización inducida se utilizó el modelo desarrollado por Nicolais y Narkis [35] para compuestos de polímeros con cargas esféricas.

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1,21 \phi^{2/3}) \quad (13)$$

Donde ϕ es la fracción en volumen del almidón de maíz, y σ_c y σ_m son los esfuerzos a la ruptura de los compuestos y de la matriz (PLA), respectivamente. En este modelo se supone una distribución homogénea de la carga esférica y ausencia de interacciones entre la carga y la matriz. La reducción del esfuerzo a la ruptura del compuesto al aumentar el contenido de carga se debe a la reducción del área transversal efectiva de la fase continua debido a la presencia de partículas

esféricas de carga. En la Figura 8 se presenta la relación de los esfuerzos a la ruptura de los compuestos y el esfuerzo a la ruptura de la matriz en función de la fracción en volumen para los compuestos con almidón de maíz y las relaciones teóricas obtenidas del modelo de Nicolais y Narkis [35]. Es de hacer notar que se utilizó el esfuerzo a la ruptura del PLA inyectado (PLAi) como esfuerzo a la ruptura de la matriz.

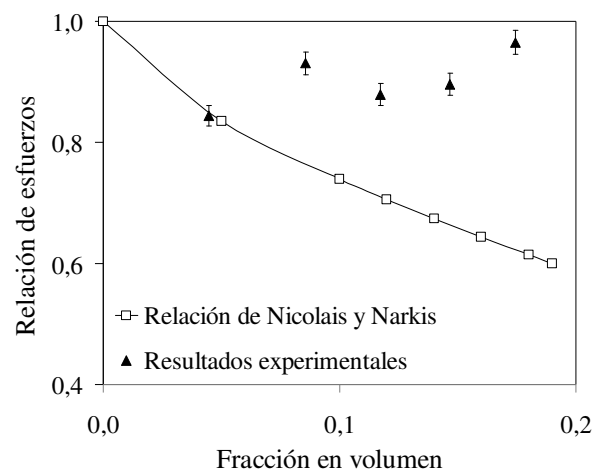


Figura 8. Relación entre el esfuerzo a la ruptura de los compuestos con almidón de maíz y el esfuerzo a la ruptura del PLA inyectado experimental, y de un modelo teórico.

En primer lugar no se encontró una relación lineal entre las relaciones de los esfuerzos experimentales y la fracción en volumen, debido probablemente a las diferencias en la degradación en el procesado de los compuestos. Además, los valores experimentales obtenidos en estas relaciones para los compuestos C2pb, C3pb, C4pc y C5pd son mayores que los determinados a partir del modelo de Nicolais y Narkis [35]. Estos resultados pueden ser atribuidos a una cristalización inducida debido a la mayor movilidad molecular, como se dijo con anterioridad (degradación de la fase PLA). De manera similar se utilizó la relación obtenida por Nielsen [36, 37] para la elongación a la ruptura de los compuestos de PLA con almidón de maíz:

$$\epsilon_c = \epsilon_m (1 - \phi^{1/3}) \quad (14)$$

Donde ϵ_c y ϵ_m son las elongaciones a la ruptura de los compuestos y de la matriz (PLA inyectado), respectivamente. En la Figura 9 se presenta la

relación de elongación a la ruptura entre el compuesto y la matriz en función de la fracción en volumen para los compuestos con almidón de maíz y aquellas obtenidas de la ecuación de Nielsen [36, 37]. Resultados similares fueron obtenidos por Kovács y colaboradores [38].

Adicionalmente, una baja gelatinización del almidón de maíz debido a la cantidad de agua absorbida por éste en el segundo puerto de alimentación de la extrusora, las altas temperaturas utilizadas en la preparación de los compuestos y los esfuerzos de corte generados en el proceso de extrusión no pueden descartarse. Pocas cantidades de almidón de maíz fundido, gelatinizado y fragmentado podrían existir en los compuestos de PLA. Esta fragmentación y degradación de la amilopectina del almidón generaría grupos hidroxilo que podrían formar puentes de hidrógeno con los grupos carbonilos del PLA [23]. La temperatura de fusión del almidón de maíz está alrededor de los 72°C y disminuye a medida que el contenido de humedad aumenta [39]. Además, condiciones apropiadas de extrusión (humedad, temperatura y velocidad de giro de los tornillos) aumentan la fusión, fragmentación y degradación de los gránulos de almidón aumentando las interacciones entre el PLA y la carga [33]. Así mismo, como se explicó en la sección de microscopía electrónica de barrido no se tiene la suficiente interacción para obtener una morfología sin la presencia de huecos. Sin embargo, se tiene una baja fracción (4 %) de tamaños de granos de alrededor de 1-3 μm y una buena dispersión del almidón de maíz en todos los compuestos elaborados (ver Figura 5).

Por otra parte, hay una reducción de costos de materiales al incorporar almidón de maíz. También el almidón de maíz le confiere a los compuestos de PLA buena procesabilidad pero menor estabilidad térmica. En otras investigaciones se determinó que la presencia de almidón de maíz, por su carácter hidrofílico, facilita la degradación del PLA, especialmente en medios líquidos [21, 23, 40], por lo que la biodegradabilidad en compostaje de estos materiales debería ser estudiada. En este trabajo se han obtenido compuestos de PLA con almidón de maíz con buena procesabilidad y similares propiedades de tracción que el PLA procesado. Los resultados encontrados dependen de la degradación termo-mecánica e hidrolítica de la fase PLA durante la preparación de estos compuestos.

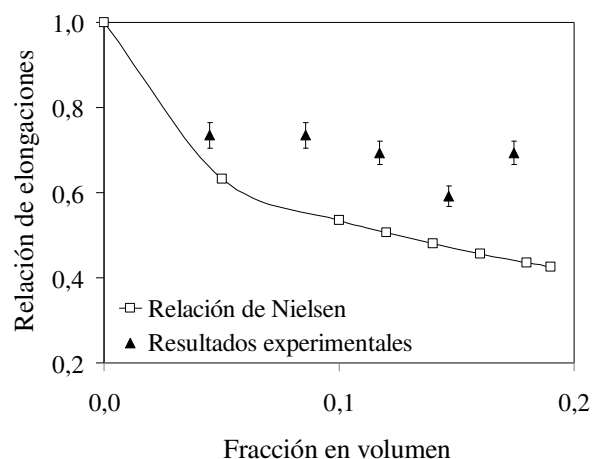


Figura 9. Relación entre la elongación a la ruptura de los compuestos con almidón de maíz y la del PLA inyectado, experimental y de un modelo teórico.

4. CONCLUSIONES

Se estableció que la cinética de degradación termo-oxidativa del PLA y de las correspondientes fases de PLA en los compuestos con almidón de maíz bajo condiciones isotérmicas en el reómetro dinámico es por escisión de cadenas al azar. A partir de este modelo se obtuvo un aumento en la velocidad de degradación termo-oxidativa en la fase PLA de los compuestos con almidón de maíz con respecto al PLA solamente inyectado. También se encontró que la degradación térmica e hidrolítica durante el procesado por extrusión e inyección de la fase PLA en los compuestos con almidón de maíz se ajustó al modelo que considera el efecto catalítico de los grupos de ácidos carboxílicos terminales en esta fase. Además, se utilizaron varios modelos para predecir las relaciones de viscosidad a frecuencia y temperatura constantes, relaciones de esfuerzos y elongaciones a la ruptura para los compuestos con almidón de maíz y el mejor ajuste con los valores experimentales se obtienen con los modelos de Maron-Pierce y de Thomas, Nicolais y Narkis, y Nielsen, respectivamente.

Adicionalmente, los compuestos con almidón de maíz poseen una mayor susceptibilidad a la degradación termo-mecánica e hidrolítica en el procesado que el PLA solamente inyectado, debido a la mayor adsorción de humedad del almidón en la alimentación a la extrusora. Esta mayor degradación le confiere a este material similares valores de esfuerzos a la ruptura y módulos de elasticidad que

aquellos del PLA inyectado debido a la cristalinidad inducida durante el calentamiento por la mayor movilidad molecular de las cadenas. Sin embargo, la viscosidad y módulo de almacenamiento a bajas frecuencias, elongación a la ruptura y estabilidad tanto a la degradación térmica en atmósfera inerte como termo-oxidativa en el reómetro bajo condiciones isotérmicas son menores. Además, la estabilidad térmica en atmósfera inerte disminuye con el contenido de almidón para pérdidas de peso menores que 40 %. En el presente trabajo quedo en evidencia la importancia de considerar la degradación durante el procesado y su influencia en las propiedades termo-gravimétricas, reológicas y de tracción de sistemas compuestos de PLA.

5. AGRADECIMIENTOS

Los Autores desean agradecer al Decanato de Investigación y Desarrollo, Grupo de Polímeros II (G-014) y a los Laboratorios "E" y "B" de la Universidad Simón Bolívar. También agradecen al Dr. Alejandro Müller de la Universidad Simón Bolívar por los ensayos de TGA y al Dr. José María Pastor de la Universidad de Valladolid por el suministro del poli (ácido láctico).

6. REFERENCIAS

- [1]. Garlotta DJ. Polym. Environmental. 2001; 9 (2): 63-84.
- [2]. Lim LT, Auras R, Rubino M. Prog. Polym. Sci. 2008; 833: 820-852.
- [3]. Taubner V, Shishoo RJ. J. Appl. Polym. Sci. 2001; 79: 2128-2135.
- [4]. Liu X, Zou Y, Li W, Cao G, Chen W. Polym. Degrad. Stab. 2005; 91: 3259-3265.
- [5]. Signori F, Coltelli MB, Bronco S. Polym. Degrad. Stab. 2009; 94: 74-82.
- [6]. Zhou G. Degradation of Polylactic Acid in the Presence of Microsize and Nanosize Fillers, Ph. D. Thesis. New Jersey (EE.UU.): New Jersey's Science & Technology University, 2008.
- [7]. Pillin I, Montrelay N, Bourmaud A, Grohens Y. Polym. Degrad. Stab. 2008; 93: 321-328.
- [8]. Kumar P, Sandeep KP, Alavi S, Truong VD. J. Food Sci. 2011; 76 (1): E2-E14.
- [9]. Parker R, Ring SG. "The Physical Chemistry of Starch". En: Dumitriu S. (ed), Polysaccharides, Structural Diversity and Functional Versatility. New York (EE.UU.): Marcel Dekker Inc. 2005, p. 591-604.
- [10]. Denault J, Ton-That MT, Bloch J. "Poly(lactic-acid) Nanocomposites: Fabrication, Microstructure and Performance". En: Lo J, Nishino T, Hoa SV, Hamada H, Nakai A, Poon C. (eds.), Design, Manufacturing and Applications of Composites. Toronto (Canada). DEStech Publications. 2006, p. 11-19.
- [11]. Hoja técnica de Natureworks consultada en la página web: www.natureworksllc.com. Consultada el día: 15 de Febrero de 2011.
- [12]. Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J. "Polylactic Acid Technology". En: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. (eds.), Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton (EE.UU.) CRC Press Inc., 2005, p. 527-578.
- [13]. Han DC. Rheology and Processing of Polymeric Materials Volume 1 Polymer Rheology. Oxford (United Kingdom): Oxford University Press, 2007, p. 203-246 y 547-622.
- [14]. Nuñez K, Rosales C, Perera R, Villarreal N, Pastor JM. Polym. Bulletin. 2011; 67: 1991-2016.
- [15]. Nuñez K, Rosales C, Perera R, Villarreal N, Pastor JM. Polym. Eng. Sci. 2012; 52: 988-1004.
- [16]. Xhantos M. "The Physical and Chemical Nature of Plastics Additives" Manas-Zloczower I, and Tadmor Z. (eds), New York (EE.UU.): Hanser Publishers, 1994, p. 471-492.
- [17]. Wang T, Wang B, Liao S, Clifford M. J. Appl. Polym. Sci. 2012; 125: 27-33.
- [18]. Zhou G, Willett JL, Carriere CJ. Polym. Eng. Sci. 2001; 41 (8), 1365-1372.
- [19]. Ke T, Sun X. Cereal Chem. 2000; 77 (6): 761-768.
- [20]. Orozco VH, Brostow W, Chonkaew W, López BL. Macromol. Symp. 2009; 277: 69-80.
- [21]. Liu X, Zhao N, Yang K, Wang Y, Zheng LS, Zhang Z. Iranian Polymer Journal. 2008; 17: 947-952.
- [22]. Ohkita T, Lee SH. J. Appl. Polym. Sci. 2006; 100: 3009-3017.
- [23]. Liu H, Xie F, Yu L., Chen L, Li L. Prog. Polym. Sci. 2009; 34: 1348-1368.
- [24]. Liu X, Yu L, Liu H, Chen L, Li L. Cereal Chemistry J. 2009; 86 (4): 383-385.
- [25]. Othman N, Azahari NA, Ismail H. Malaysian Polymer J. 2011; 6 (6): 147-154.
- [26]. Auras R, Harte B, Selke S. Macrom. Bioscience. 2004; 4 (9): 5515-5521.
- [27]. Chow, WS, Leu, YY, Mohd Ishak, ZA, Zainal A. J. Composite Materials. 2012; published at doi:10.1177/0021998312469891.
- [28]. Jang WY, Shin BY, Lee TJ, Narayan R. J. Ind. Eng. Chem., 2007; 13 (3): 457-464.

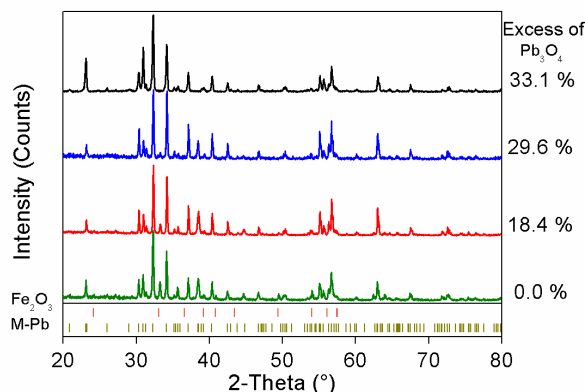
- [29]. Fukushima K, Tabuani D, Camino G. *Mat. Sci. Eng.* 2009, 29:1433-1442
- [30]. De Armitt C., Hancock M. Filled Thermoplastics. In: *Particulate-Filled Polymer Composites*. Rothon R. N. (ed), Rapra Technology Limited. United Kingdom (2003) 371-376.
- [31]. Albano C, Perera R. "Composites of Polyolefins and Some Polyolefin/Polyamide Blends as Matrices and Calcium Carbonate, Wood Flour, Sisal Fiber, Hydroxyapatite, and Montmorillonite as Fillers". Nwabunma D and Kyu T. (eds.), New Jersey (EE.UU.): John Wiley & Sons, Inc., 2008, p. 87-128.
- [32]. Hu S, Gao HL, Zhang J. "Study on the Properties of Poly (Lactic Acid)/Grafted Starch Composites" *Advanced Materials Research Vol. 345*. In. *Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*. Zhong J. L. (ed.) 2011, p. 70-74. Armitt C, Hancock M. Filled Thermoplastics. En: *Particulate-Filled Polymer Composites*. Rothon R. N. (ed), (
- [33]. Zhang Q, Shi L, Nie J, Wang H, Yang D. J. *Appl. Polym. Sci.* 2012; 125: E526–E533.
- [34]. Yu F, Liu T, Zhao X, Yu X, Lu A, Wang J. J. *Appl. Polym. Sci.* 2012; 125: E99-109.
- [35]. Nicolais L, Narkis M. *Polym. Eng. Sci.* 1971; 11: 194-199.
- [36]. Nielsen LE. *J. Appl. Polym. Sci.* 1966; 10: 97-103.
- [37]. Nielsen, LE. *J. Comp. Mater.* 1967; 1: 100-119.
- [38]. Kovács JG, Tábi T. *Polym. Eng. Sci.* 2011; 51: 843-850.
- [39]. Li D, Ma Y. *African Journal of Biotechnology*. 2011; 10(17): 3430-3435.
- [40]. Ke TI, Sun S. J. *Appl. Polym Sci.* 2001; 81: 3069-3082.

STUDY OF THE MAGNETIC PROPERTIES OF THE PB-HEXAFERRITE OBTAINED AS A SINGLE PHASE BY TWO METHODS OF PREPARATION

A.L. Guerrero-Serrano^{1*}, M. Mirabal-García¹, S.A. Palomares-Sánchez², J.R. Martínez-Mendoza²

1: Instituto de Física, 2: Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí, S.L.P., México. CP. 78000.

* e-mail: azdrubal@fciencias.uaslp.edu.mx



ABSTRACT

Pure lead hexaferrite ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) was obtained using two different methods of preparation, the solid state reaction and the chemical coprecipitation. It was found that the lead hexaferrite prepared by the solid state method is obtained without secondary phases by adding 33.09 % of lead oxide as an excess and sintering at 950 °C during one hour, also the pure lead hexaferrite prepared by the coprecipitation method is obtained at 700 °C without lead losses. We studied the structural and magnetic properties of both samples, a remarkable increase was found in the coercivity field of the sample prepared by coprecipitation as well as a reduction of the magnetic saturation, compared with the sample prepared by the solid state reaction. This behavior is attributed to the morphologic characteristics and the microstructure that is obtained in an inherently way to the preparation method.

Keywords: Magnetic Ceramics; X-Rays; Rietveld refinement; Chemical coprecipitation; Solid-state reaction.

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE PB-HEXAFERRITA OBTENIDA EN SU FASE PURA POR DOS MÉTODOS DE PREPARACIÓN

RESUMEN

La hexaferrita de plomo ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) ha sido obtenida de forma pura utilizando dos métodos de preparación diferentes, el método de reacción en estado sólido y el método de coprecipitación química. Se encontró que la hexaferrita de plomo preparada por el método de reacción en estado sólido se obtiene al añadir 33.09 % en exceso de óxido de plomo, sinterizando a 950 °C durante una hora. Por otro lado, la hexaferrita preparada por coprecipitación química se obtiene de forma pura a partir de 700 °C, sin añadir exceso alguno de plomo. Se estudiaron las propiedades magnéticas y estructurales de ambas muestras. Se encontró un marcado incremento en el campo coercitivo de la muestra preparada por coprecipitación así como una disminución en la magnetización de saturación comparada con la obtenida por el método de reacción en estado sólido. Este comportamiento se atribuye a las características morfológicas y micro-estructurales inherentes a cada método de preparación.

Palabras Claves: Cerámicas magnéticas; Rayos X; Refinamiento Rietveld; Coprecipitación química; Reacción en estado sólido.

1. INTRODUCTION

Hexagonal ferrites with general formula $MFe_{12}O_{19}$ ($M = La, Ba, Sr, Pb$), are hard ferrites with ferrimagnetic order used as permanent magnets [1]. They have technological interest because possess magnetic properties, strong magneto-crystalline anisotropy, high chemical stability [1-2], besides its low cost of fabrication. The specific interest on the lead hexaferrite lies on the low temperature at which the magnetic phase is formed [3], compared with the barium [4] or the strontium hexaferrite [5], both formed at temperatures above 1250 °C, or the lanthanum hexaferrite formed at 1360 °C [6].

The success in obtaining the pure lead hexaferrite prepared by the ceramic method lies in determining the amount of lead that is lost during the heat treatment; this loss of lead was determined using the Rietveld method to make a quantitative analysis of phases. Although the lead hexaferrite has been obtained before [7-10], in most of the reports, the hematite is also present due the loss of lead [11]; in these cases, the properties and the interpretation corresponds to a mixture of interacting phases and not to the pure lead hexaferrite. Traditionally, empirical or approximated methods were used to compensate these loss of lead [12, 13], or complicated methods are used to obtain the phase by adding lead in an empirical fashion [3, 14].

In this work, we report the optimal conditions at which the pure lead hexaferrite is obtained using two different methods of preparation: the solid state reaction method and the chemical coprecipitation method; also the magnetic and structural behavior of the lead hexaferrite was analyzed when prepared by these methods.

2. EXPERIMENTAL PART

In order to determine the optimal conditions to obtain pure lead hexaferrite we prepared it using the solid state reaction method and the chemical coprecipitation method. The ceramic method involves the solid-state reaction of oxides or carbonates powders at high sintering temperature. By other way, the coprecipitation method consists of the simultaneous precipitation of iron and lead hydroxides by a NaOH solution and sintering the powders at lower temperatures. In both cases, the conditions of crystallizing were investigated varying the sintering temperature and time. The conditions reported here, result the best conditions to obtain the

pure lead hexaferrite using the solid state reaction and the chemical coprecipitation methods.

2.1 Ceramic method

The solid state reaction method was used via three basic steps: powder milling, green body forming and sample sintering. The precursors of the lead hexaferrite were hematite, $\alpha-Fe_2O_3$, and lead oxide, Pb_3O_4 . The solid-state reaction is described by $2Pb_3O_4 + 36Fe_2O_3 \rightarrow 6PbFe_{12}O_{19} + O_2$. The powders were mixed with ethanol and subjected to ball-milling for 2 hours at 90 rpm; thereafter, the powders were heat-treated in air at 950 °C during 120 minutes. The result of the quantitative analysis of phases made by the Rietveld analysis showed that 14.60 %, in weight, corresponds to hematite secondary phase and the rest is lead hexaferrite. A calculated lead oxide excess was added to the powders to react with the remaining hematite. The powders were newly mixed and sintered at 950 °C during two hours, a new analysis of phases was made and the results showed a decrease of the remaining hematite, staying in 8.9 % wt. Again, it was calculated the lead oxide that react with the remaining hematite and it was added as an excess, then powders were sintered at 950°C. The above procedure was repeated twice and finally the pure lead hexaferrite was obtained by adding 33.09 % wt. of lead oxide. Considering the previous result, it was prepared a sample of pure lead hexaferrite in one step by adding 33.09 % in excess of lead oxide and sintered at 950 °C during two hours, this sample was tagged as PBM1.

2.2 Chemical coprecipitation method

The chemical coprecipitation method is based on the simultaneous precipitation of particles (iron and lead hydroxides) that serve as chemical precursors of the lead hexaferrite. $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and $Pb(NO_3)_2$ both were mixed in stoichiometric ratio and dissolved in deionized water. The admixture was slowly dropped in a NaOH solution with pH = 12.0 and it was continuously agitated maintaining the temperature at 60 °C. The resulting precipitated powders were washed and filtered with deionized water until pH = 7.0 was obtained. Finally the powders were heat-treated in air at 700 °C during 60 min, this sample was tagged as PBM2.

2.3 Characterization

The structural characterization of both samples was

made by means of X-ray diffraction at room temperature with a GBC Enhanced Mini-Materials Analyzer, Cu ($K\alpha$) radiation in the Bragg–Brentano geometry. The Rietveld method, incorporated in the MAUD program, was used to refine the crystal structure and for quantitative phase analysis [15]. The magnetic characterization was made by the obtainment of their hysteresis loops at room temperature with a LDJ Electronics VSM9600 vibrating sample magnetometer with a maximum applied field of 12 KOe. The morphologic characteristics of the samples were studied using a Jeol 1200 electron microscope working at 120 kV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the X-ray diffractograms of the a) PBM1; b) PBM2 samples and indicating the diffraction angles in 2-Theta of the hematite (Fe_2O_3) and of the lead hexaferrite (M-Pb) phases. In both cases it is possible to see that hematite is not present in these samples, only the M-type hexaferrite. This indicates that lead hexaferrite was obtained as single phase through these two methods of preparation under the conditions described above for each one. Figure 2 shows a thermogravimetric analysis of the powders prepared by coprecipitation, here is indicated that the Pb-hexaferrite phase crystallizes around of 700 °C, without loss of lead. This result is in agreement with the X-rays analysis. The structural characterization was obtained through the refinement of the crystal parameters by the Rietveld method. The results of the refinement of the structure of the analyzed samples are present in Table 1.

From the results of the crystal structure refinement we can see a variation in the density of the samples that is related with a change of the parameters a , and c of the unit cell. The cell parameters tend to be smaller and consequently, the density is bigger in the sample prepared via the solid state reaction method. This behavior is only attributed to the different sintering temperatures used. In PBM1 sample the sintering temperature was 950 °C, in contrast with the PBM2 sample, (700°C) which has not been reported before. The samples prepared by the coprecipitation technique did not present loss of lead due the temperature used to sintering the powder is lower than the temperature at which the lead evaporates (~900 °C) [16]. Another remarkable result is the diminishing in the crystallite size of the PBM2 sample prepared by the coprecipitation

method, in this case the obtained crystallite size is only of 53 nm compared with the crystallite size obtained in the PBM1 sample with size of 161 nm. The reduction in the crystallite size is attributed to the small size of the precipitated particles that is possible to obtain by coprecipitation, also the reduced sintering temperature prevents the growth of crystallites [17].

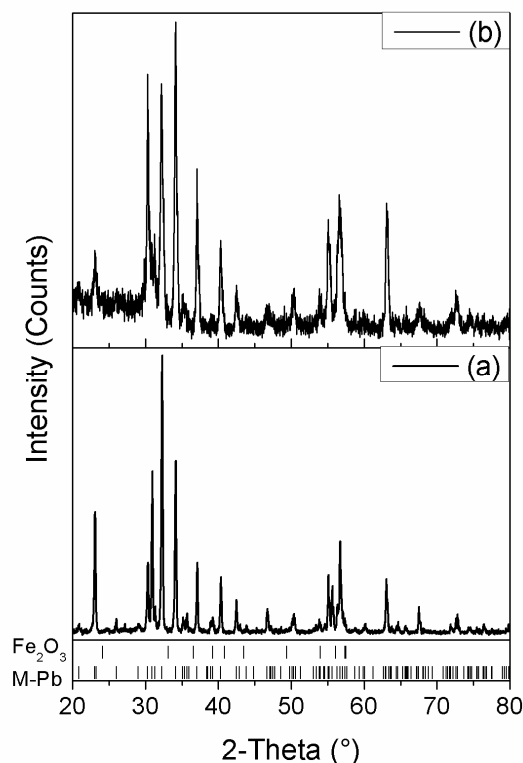


Figure 1. X-ray diffractogram of the sample prepared by a) the ceramic method (PBM1) and b) the coprecipitation method (PBM2).

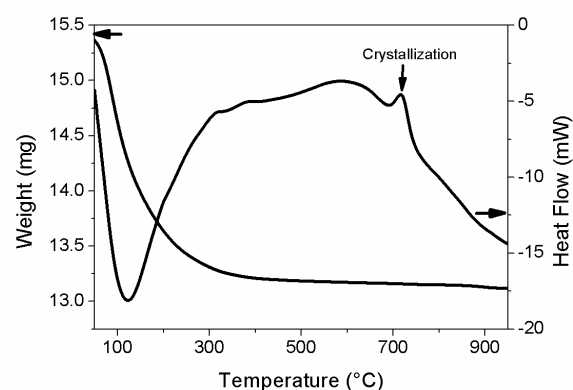


Figure 2. TGA-DTA analysis of the precursor powder of the lead hexaferrite prepared by coprecipitation.

Table 1. Rietveld refinement results of the samples PBM1 and PBM2.

Sample	Sintering temperature (°C)	Cell parameter (Å)	Crystallite size (nm)	Density (g/cm ³)
PBM1	950	a = 5.8939 (2) c = 23.1290 (5)	161 (1)	5.77
PBM2	700	a = 5.8955 (4) c = 23.2299 (9)	53 (1)	5.61

The magnetic characterization was made with vibrating sample magnetometry (VSM). It were obtained the hysteresis loops of both PBM1 and PBM2 samples by applying a maximum magnetic field of 12 KOe, in order to saturate the samples; the parameters analyzed through this method were the magnetic saturation (σ_s), the magnetic remanence (σ_r), and the coercivity field (H_c), additionally, from the initial curve of magnetization we obtain the initial susceptibility (χ_{in}). The behavior of the initial curve of the hysteresis loop gives information about the presence of structural defects or disorder that plays a dominant role in the magnetizations process. The initial susceptibility χ_{in} is described by the equation (1).

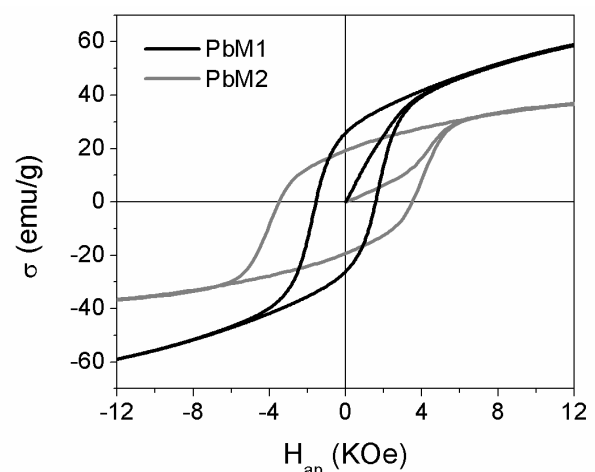
$$\chi_{in} = H_{app}/M \quad (1)$$

where H_{app} is the applied magnetic field and M is the magnetization. The initial susceptibility is obtained in the linear region at low values of applied field.

The hysteresis loops of the PBM1 and PBM2 samples are shown in Figure 3. The PBM1 sample has higher value of remanence and saturation, however, the PBM2 sample has higher value of the coercive field. In Table 2 the results of the magnetic characterization of both samples are indicated. The magnetic saturation is determined using the law of approximation to the saturation [18], as consequence of the high magnetocrystalline anisotropy of powders randomly oriented. Thus, the crystallites oriented perpendicularly to the magnetic field reaches the saturation at a very high magnetic field.

Table 2. Results of the magnetic characterization.

Sample	σ_s (emu/g)	σ_r (emu/g)	H_c (KOe)	χ_{in}
PBM1	72.0	39.0	1.7	0.0129
PBM2	38.3	20.0	3.5	0.0031


Figure 3. Hysteresis loops of the PBM1 and PBM2 samples.

Differences in the magnetic behavior observed from the hysteresis loops of the PBM1 and PBM2 samples are attributed to the interparticle interaction and to the way in which this interactions take place, in most of the cases is very complicated and related to the form, size and distribution of the particles which in turn depend on the way of the hexaferrite is prepared.

The initial susceptibility of the PBM2 sample indicates that the magnetization reversal is mainly controlled by the pinning of the wall motion produced by structural defects which act as anchoring centers, when the applied field increases above a critical (H_p), the defects which oppose to the wall motion are exceeded and the initial curve reaches the saturation in an easy way. For the PBM2 sample the H_p is about 4.0 KOe. In contrast, in the PBM1 sample the pinning are negligible and the reversal magnetization is controlled mainly by nucleation of inverse domains. Then for the same

compound we can see two different behaviors in reversal magnetization, these behavior and the differences in magnetic properties can be explained in terms of the microstructure acquired from the use of each method of preparation.

The differences in the magnetic parameters can be explained in terms of the microstructural characteristics of the samples. The morphology and grain size were studied using scanning electronic microscopy (SEM). For the PBM1 sample, it was found that the morphology of the particles was hexagonal platelets with an average particle size of 2.0 μm , see Figure 4A. In the case of the PBM2 sample, the particles are shown as agglomerates of small wires which tend to form big particles by effect of the diffusion of the atoms with the increase of the sintering temperature. In Figure 4B the micrograph of the PBM2 sample is presented.

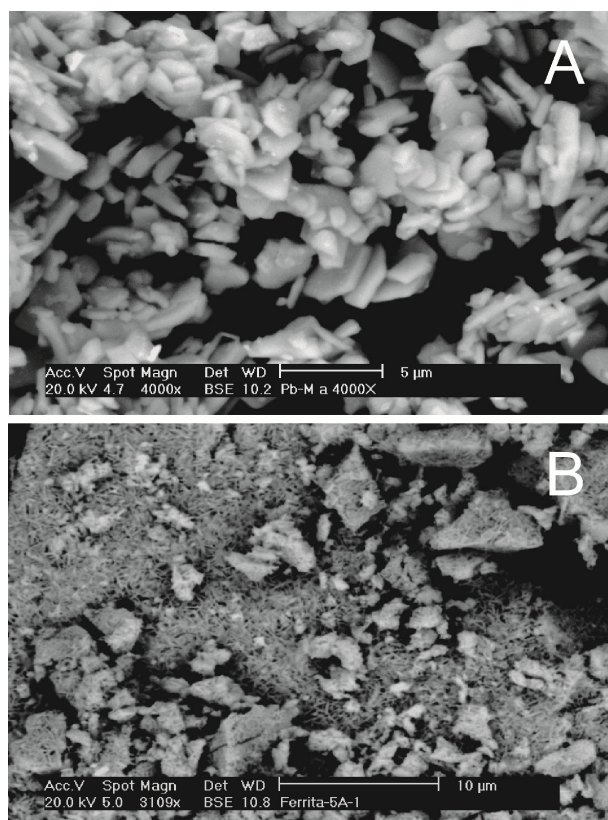


Figure 4. SEM micrographs of the PBM1 sample (A) and the PBM2 sample (B).

The lower magnetization of the PBM2 sample is attributed to the porosity of the agglomerates; in this case the demagnetizing field produced in the pores

could be large, then the magnetization of the system tend to diminish. Some investigations are carried out to understand the effect of the pores in different magnetic systems [19, 20]; is well known that small grain sizes are related with high values of coercivity [20, 21]. Then, the small grain sizes of the particles obtained in the PBM2 generated an increase in the coercivity field, and when the particles size increases the coercivity decreased, as in the PBM1 sample.

4. CONCLUSIONS

The lead hexaferrite was successful obtained without secondary phases using two methods of preparation: the solid state reaction method and the chemical coprecipitation method. For the obtainment of the hexaferrite using the ceramic method, it was developed a successfully simple technique which allows to obtain the pure phase in one single step, consisting of adding an excess of 33.09 % of lead oxide to the stoichiometric formula and by sintering at 950 $^{\circ}\text{C}$ during one hour. In the case of the lead hexaferrite obtained at 700 $^{\circ}\text{C}$ by coprecipitation, the high porosity reduces its magnetization, and the small size of particles helps to reach the high value of coercive field. The differences observed in the morphology and grain size act directly on the magnetic properties of the hexaferrite through the variation of the coercivity field, the magnetic saturation and the magnetic susceptibility as function of the microstructure.

The reversal magnetization of the lead hexaferrite also depends on the method of preparation, due to introduction of pinning centers that hinder the magnetization process, increasing the coercivity field. Typically, lead hexaferrite has low coercivity as showing the results obtained from the sample prepared by the solid state reaction method.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank CONACYT (México) for support given to carry out this work. Thanks are also due to Gerardo-López (IF-UASLP) and A. de la Cruz-Mendoza (FC-UASLP) for the technical support.

6. REFERENCES

- [1]. Kojima H. Ferromagnetic Materials, vol. 3 E.P. Wolfarth, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [2]. Valenzuela R. Magnetic Ceramics, B. Dunn, J. W. Goodby, A. R. West, New York, 1994.

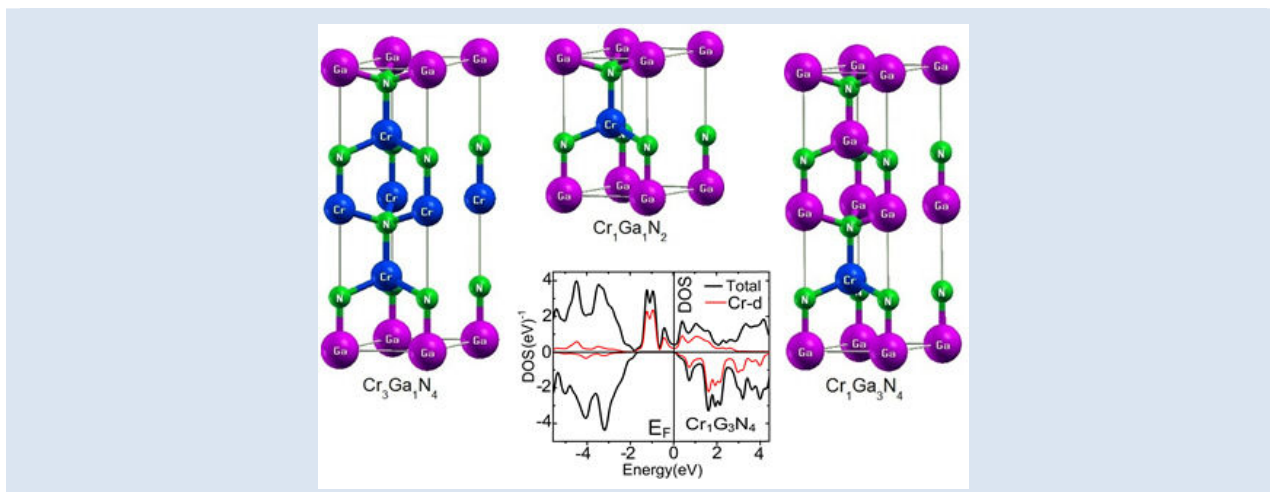
- [3]. Palomares-Sánchez SA, Díaz-Castañón S, Ponce-Castañeda S, Mirabal-García M, Leccabue F, Watts BE, Mater. Lett. 2005, 59: 591.
- [4]. Benito G, Morales MP, Requena J, Raposo V, Vázquez M, Moya JS, J. Magn. Magn. Mater. 2001, 234: 65.
- [5]. Quanyuan F, IEEE Trans. Magn. 2006, 42: 1940.
- [6]. Küpferling M, Corral-Flores M, Grössinger R, Matutes Aquino J, J. Magn. Magn. Mater. 2005, 290–291: 1255.
- [7]. Haq A, Anis-ur-Rehman M, Physica B, 2012, 407: 822.
- [8]. Doh J, Je JH, Cho TS, J. Electroceram. 2006, 17: 365.
- [9]. Hussain S, Abbas Shah N, Maqsood A, Ali A, Naeem M, Ahmad Adil Syed W, J. Supercond. Nov. Magn. 2011, 24: 1245.
- [10]. Hussain S, Maqsood A, J. Alloys and Compd, 2008, 466: 293.
- [11]. Martirosyan KS, Martirosyan NS, Chalykh AE, Inorg. Mater. 2003, 39: 866.
- [12]. Carp O, Barjega R, Segal E, Brezeanu M, Thermochim. Acta. 1998, 318: 57.
- [13]. Huiqing F, Hyoun-Ee K, J. Appl. Phys. 2002, 91: 317.
- [14]. Tan GL, Wang M, J. Electroceram. 2011, 26: 170.
- [15]. Díaz-Castañón S, Faloh-Gandarilla JC, Leccabue F, Albanese G, J. Magn. Magn. Mater. 2004, 272–276: 2221.
- [16]. Ferrari M, Lutterotti L, J. Appl. Phys. 1994, 76: 7246.
- [17]. Gharagozlou M, Chemistry Central Journal, 2011, 5: 19.
- [18]. Cullity DB, Graham CD, Introduction to the Magnetic Materials, Ed. Addison Wesley, New Jersey, 2009.
- [19]. Encinas-Oropesa A, Demand M, Piraux L, Huynen I, Ebels U, Phys. Rev. B, 2001, 63: 104415.
- [20]. Litsardakis G, Manolakis I, Efthimiadis KG, J. Magn. Magn. Mater. 2007, 310: e884.
- [21]. Litsardakis G, Manolakis I, Serletis C, Efthimiadis KG, J. Apply. Phys. 2008, 103: 07E501.

VARIATION OF MAGNETISM OF $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ DUE TO THE PRESSURE: A DFT STUDYRicardo E. Báez Cruz¹, Jhon H. Díaz F², Miguel J. Espitia R^{2*}

1: Department of Physics, National Pedagogical University, Bogotá, Colombia

2: GEFEM Group, Distrital University Francisco José de Caldas, Bogotá Colombia.

* e-mail: mespitiar@udistrital.edu.co



ABSTRACT

We report a first-principles study of the pressure dependence of electronic and the magnetic properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds ($x = 0,25, 0,50$ and $0,75$) in wurtzite-derived structures. We use the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) within of the density functional theory framework. We found that, the lattice constant vary linearly with Ga-concentration. The magnetic moment changes for a critical pressure. At $x = 0,75$, a rather abrupt onset of the magnetic moment from 0 to $2,2 \mu_B$ at $P_{cr} = 22,65$ GPa is observed. For $x = 0,25$ and $0,50$ Ga concentrations, the magnetic moment increases gradually when the pressure decreases toward the equilibrium value. We study the transition pressure dependence to a ferromagnetic phase near the onset of magnetic moment for each $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds. The calculation of the density of states with Ga concentration is carried out considering two spin polarizations. The results reveal that for $x = 0,75$ the compound behaves as a conductor for the spin-up polarization and that the density of states for spin-down polarization is zero at the Fermi level. At this concentration the compound presents a half metallic behavior; therefore this material could be potentially useful as spin injector. At high pressures $P > P_{cr}$ the compounds exhibit a metallic behavior.

Keywords: FP-LAPW, Magnetic semiconductors, Pressure dependence.

VARIACION DEL MAGNETISMO EN EL COMPUESTO $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ DEBIDO A LA PRESIÓN: UN ESTUDIO POR DFT

RESUMEN

Reportamos un estudio de primeros principios para estudiar los efectos de la presión sobre las propiedades electrónicas y magnéticas del compuesto $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ ($0,25, 0,50$ y $0,75$) en la estructura wurtzita. Usamos el método Ondas Plana Aumentadas y Linealizadas Potencial Completo (FP-LAPW) en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad DFT. Hallamos que la constante de red del compuesto aumenta linealmente con la concentración de Ga. El momento magnético cambia para una presión crítica. Para $x = 0,75$, un cambio bastante abrupto comienza en el momento magnético de 0 a $2,2 \mu_B$ a la presión $P_{cr} = 22,650$ GPa. Para las concentraciones de Ga $x = 0,25$ y $0,50$ el momento magnético aumenta gradualmente cuando la presión disminuye hacia su valor de equilibrio. Estudiamos la dependencia con la presión de transición hacia la fase ferromagnética cerca del inicio del momento magnético para cada compuesto $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$. Calculamos la densidad de estados con la concentración de Ga considerando las dos contribuciones de polarización de espín. Los resultados revelan que a $x = 0,75$ el compuesto se hace conductor para la polarización de espín arriba y que la densidad de estados de espín abajo es cero en el nivel de Fermi. A esta concentración en el compuesto presenta un comportamiento half-metallic, por consiguiente este material podría ser potencialmente usado como inyector de espín. A presiones $P > P_{cr}$ el compuesto exhibe un comportamiento metálico.

Palabras Claves: FP-LAPW, Semiconductores magnéticos, dependencia con la presión.

1. INTRODUCTION

At present, various high performance devices fabricated from III-nitride have generated great interest. Amongst the III semiconductor, Gallium nitride (GaN), whose more stable phase is hexagonal (wurtzite) [1]. Due to its wide direct band gap, gallium nitride is a promising candidate in semiconductor technology and has a broad range of potential applications for optoelectronic and high power electronic devices. Intensive activities over the recent years have made of the short wave length blue, violet light emitting diodes (LEDs) a commercial reality [2]. Due to its high chemical stability and high thermal conductivity, is also suitable for the applications in the harsh environments, such as, in high-temperature/high-power electronic devices [3, 4], as metal-semiconductor field effect transistors (MESFETs), high electron mobility transistors (HEMTs) and heterojunction bipolar transistors (HBTs) [5, 6]. Large piezoelectric constants of GaN point out possible applications of GaN-based materials in piezoelectric sensors [1]. Additionally, theoretically [7, 8] and experimentally [9], high Curie temperatures and room-temperature ferromagnetism have been found in GaN-doped with transition-metal (MT) elements, which in principle opens the door for potentials use of this room-temperature ferromagnetic material for spintronic devices [7 - 10].

The magnetic properties of transitions metal (MT) in GaN regained prominence due to potential application for Dilute Magnetic Semiconductors (DMS) [11, 12]. In particular, the 3d-MT elements can be expected that substitute Ga-atoms during crystal growth. The knowledge of their associated deep defects is very important to development a new kind of devices such as: electro-optic switches, ultra sensitive magnetic field sensors and quantum-mechanism-based logic for high speed computation [13].

In this paper, we investigate mixed $C_{1-x}Ga_xN$ compounds. As will be shown, the dilution of CrN with Ga expands the lattice constant according to Vegard's law as expected. Also Ga incorporation produce the arise of magnetic moment formation. This makes these materials potentially useful as spin injector. In order to model the compounds, simple ordered model structures ($Cr_3Ga_1N_4$, $Cr_1Ga_1N_2$, $Cr_1Ga_3N_4$) based on supercells of the wurtzite

structure were investigated.

2. COMPUTATIONAL METHOD

The electronic structure calculations were performed employing the full-potential linearized augmented plane wave method (FPLAPW) as implemented in the WIEN2k package, which includes the LAPW[14], within of the spin density functional theory (DFT) framework [15, 16]. The exchange and correlations electronic energy. were calculated with Generalized Gradient Approximation (GGA) of Perdew et al. [17]. Separation energy between the valence and core states of $-8,0$ Ry, and the angular momenta up to $l_{max} = 10$, were used. The wave functions in the interstitial region were expanded in plane waves with a cutoff of $K_{max} = 8,0/RMT$ (where RMT is the smallest muffin-tin sphere radii inside the cell). For $Ga_xCr_{1-x}N$ compounds muffin-tin radii of 1,90, 1,80 and 1,60 bohr for Ga, Cr and N atoms were selected respectively. In calculation of the electronic structure, a 144 k-points mesh were used in Brillouin irreducible zone generated according to the Monkhorst Pack scheme [18]. The iteration for self-consistence was continued until the convergence criterium of 1×10^{-4} Ry was reached.

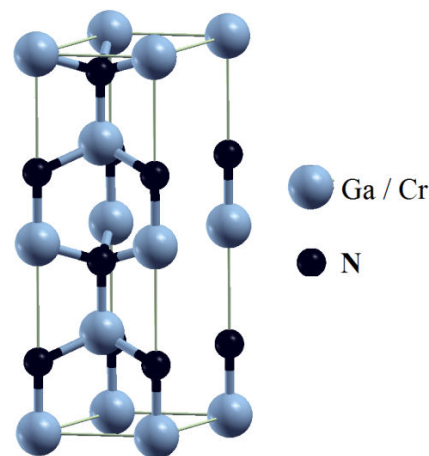


Figure 1. Unit cell used in our calculation for $Cr_{1-x}Ga_xN$ compounds in wurtzite-like structure.

The $C_{1-x}Ga_xN$ compounds were modeled for $x = 0,25$, $0,50$ and $0,75$ compositions according to special quasirandom structures approach [19] and the disorder aspects were ignored. For $Cr_1Ga_1N_2$ ($x = 0,50$) an hexagonal unit cell with alternating [0001] layers of CrN and GaN in conventional wurtzite structure was employed. For $Cr_3Ga_1N_4$ ($x = 0,25$) and $Cr_1Ga_3N_4$ ($x = 0,75$) an hexagonal unit cell consisting of two wurtzite unit cells piled in the

c direction were used [20]. There are eight planes with one Ga (or Cr) or one N atom in a 1×1 configuration, as shown in Figure 1. In this structure, a Cr atom replaces to a Ga atom in the unit cell. This atomic substitution (Cr-Ga) has been experimentally observed by S. E. Park et al. [21] for Cr doped GaN has been successfully grown in the form of bulk single crystals in wurtzite phase using a sodium flux growth method [21] and also used metal organic chemical vapor deposition technique (MOCVD); additionally, Haider et al [22] grown Cr doped GaN by molecular beam epitaxy (MBE) on sapphire (0001) substrate. This has allowed to get, room temperature ferromagnetism of Cr-doped GaN single crystals has stirred further interest in the DMS systems [21].

The lattice parameters and cohesion energy were found by the fitting the total energy versus volume to the Murnaghan's state equation [23].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The cohesion energy per unit cell as function of lattice constant for $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds are shown in Figure 2. As we showing figure, the minimum for each curve shifts to the right as it increases the concentration of Ga in the $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compound.

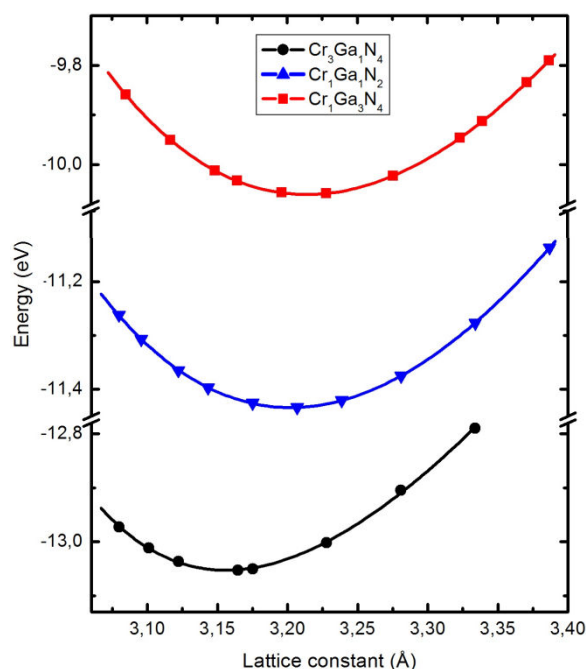


Figure 2. Cohesion energy as a function of the lattice constant for $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compound, the line is a Murnaghan equation of state fit.

From minimum point energy of Figure 2, the equilibrium lattice constant (square points) and the energy (circular points) per unit cell as a function of Ga concentration are presented in Figure 3. The increase of lattice constant with Ga concentration is due to that Ga-atom is bigger than Cr-atom. We found a linear dependence according to Vegard's law. Note that the energy also has a linear tendency with the Ga concentration as has been observed in other ternary nitrides [20, 24].

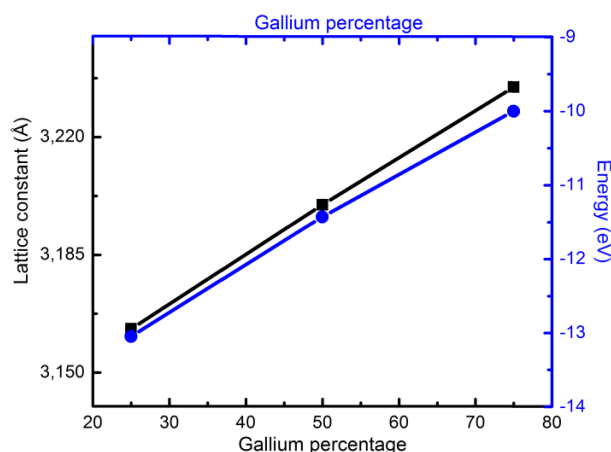


Figure 3. Equilibrium lattice constant and cohesion energy as function of Ga concentration in $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$.

Magnetic moment for $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds are shown in Figure 4. As we shown in this figure, for $\text{Ga}_3\text{Cr}_1\text{N}_4$ (square points) there is a rather abrupt onset of the magnetic moment from 0 to $2.2 \mu_B$ at ~ 22.65 GPa ($3.11 \text{ \AA}$). The $\text{Cr}_1\text{Ga}_1\text{N}_2$ and $\text{Cr}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$ compounds presented the same magnetic moment transition but with a slowly pressure dependence. From this figure, we observe the tendency towards magnetism increases as we further decrease the pressure. A similar behavior has been reported by González et al. $\text{Ga}_x\text{V}_{1-x}\text{N}$ compounds in wurtzita structures [25].

We found that in the studied cases, $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ has a nonzero magnetic moment at the zero pressure. Comparing the total energy of the ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) configurations for $x = 0.25$ and 0.50 compounds at the equilibrium volume, the FM is found to be lower in energy and is the predicted to be preferred state. Such as has been found experimentally R. K. Singh et al [26] and Sang Eon Park [27] for diluted concentrations of Cr atoms in the GaN semiconductor.

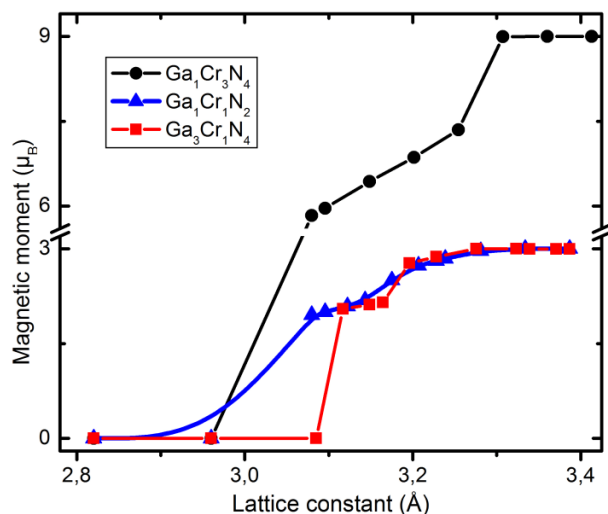


Figure 4. Magnetic moment as a function of the lattice constant for $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$. The line is guide to the eye.

In Table 1 we show a summary of the structural and magnetic results for $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds. We give the equilibrium lattice constant (a_0), critical pressure at which the magnetic moment appears (P_{cr}), saturation value of the magnetic moment per unit cell (μ) and the spin polarization P_F at the equilibrium lattice constant defined by:

$$P_F = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (1)$$

With $N_S(E_F)$ being the DOS of spin S ($= \uparrow$ or $\downarrow$) for the Fermi energy E_F .

In Table 1, we note that the calculated magnetic moment for each configuration ($3 \mu_B/\text{Cr-atom}$) is due to the Cr^{3+} electronic configuration, because a Cr-atom provides two net electrons to the $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compound [28] and the Cr atoms couple ferromagnetically when doped into GaN whether the host is a cluster or a crystal [10].

Table 1. Structural and magnetic properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds.

Compound	a_0 (Å)	P_{cr} (GPa)	μ (μ_B)	P_F (%)
$\text{Cr}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$	3,235	22,65	3,0	100
$\text{Cr}_1\text{Ga}_1\text{N}_2$	3,200	24,55	3,0	78,8
$\text{Cr}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$	3,160	26,60	9,0	31,8

We study the pressure dependence on the electronic

density of states (DOS) for the spin-up and spin-down polarization in $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds. In Figure 5, we show the partial (PDOS) of d states of chromium calculated per atom, and the total DOS estimated per unit cell of the $\text{Cr}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$ compound at the equilibrium lattice constant ($P = 0$).

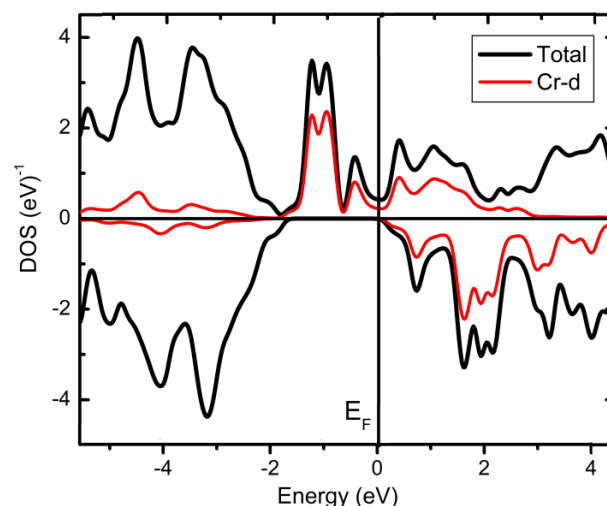


Figure 5. Partial DOS of d-states of Chromium calculated per atom and total DOS estimated per unit cell of the $\text{Cr}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$ compound at equilibrium pressure $P = 0$.

Near the Fermi level, the dispersion in the chromium impurity bands show that there is considerable interaction between neighboring Cr atoms in the unit cell. This compound behaves as conductor for spin-up polarization and as semiconductor for spin-down polarization. We found 100% spin polarization at the Fermi level which indicates that $\text{Cr}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$ compound presents a half metallic behavior at $P = 0$. The figure 6 shows the density of states calculated at the high pressure $P = 32$ GPa over to the transition pressure $P > P_{cr}$. The Fermi level passes through the impurity and conduction bands in both spin polarization. The compound exhibits a metallic behavior. We can observe that the spin polarization splitting is dependent on the pressure and may be manipulated experimentally. Similar results we found for the other concentrations $\text{Cr}_1\text{Ga}_1\text{N}_2$ and $\text{Cr}_3\text{Ga}_1\text{N}_4$. On the basis of our present study, we believe that $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds may be candidates for being ferromagnetic or half-metallic materials in semiconductor-based spintronic applications.

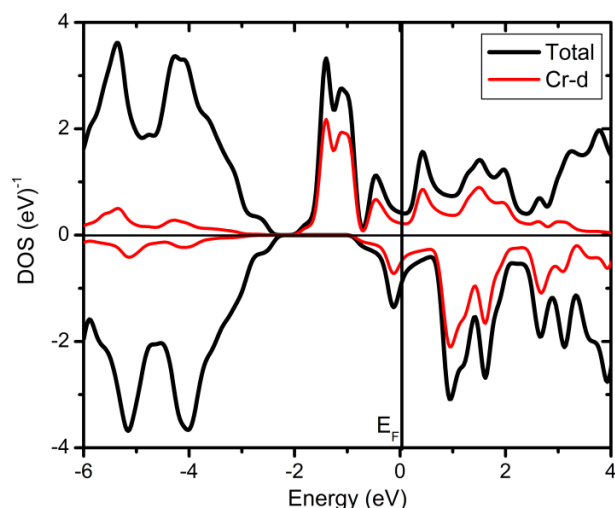


Figure 6. Partial DOS of d-states of Chromium calculated per atom and total DOS estimated per unit cell of the $\text{Cr}_1\text{Ga}_3\text{N}_4$ compound at over the transition pressure $P > P_{\text{cr}}$ ($P = 32$ GPa). Energy is relative to Fermi energy.

4. CONCLUSIONS

An *ab-initio* study of pressure effects on the electronic and magnetic properties of $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds ($x = 0,25, 0,50$ and $0,75$) in wurtzite derived structures were presented. We used the full-potential linearized augmented plane wave LAPW within of the spin density functional theory framework. The lattice constant is found to vary linearly with Ga-concentration. The magnetic moment changes for a critical pressure. At $x = 0,75$, a rather abrupt onset of the magnetic moment from to $2,2 \mu_B$ at $\sim 22,65$ GPa, is observed. For $x = 0,25$ and $0,50$ Ga concentrations the magnetic moment increased gradually when pressure is decreased toward the equilibrium volume. Also, we study the pressure dependence of transition to a ferromagnetic phase near the onset of magnetic moment for each $\text{Cr}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ compounds. Calculation of the density of states with Ga concentration was carried out considering two spin polarizations. Results reveal that when $x = 0,75$ the compound behaves as conductor for spin-up polarization and as semiconductor for spin-down polarization is zero at the Fermi level. At this concentration compound has a possible half metallic behavior; therefore this material could be potentially useful as spin injector. At high pressures $P > P_{\text{cr}}$ the compounds exhibit a metallic behavior.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the *Research Center of the University District CUID* for their financial support.

6. REFERENCIAS

- [1]. O. Arbouche, B. Belgoumène, B. Soudini, M. Driz. *Computational Materials Science*. 2009; 47: 432–438.
- [2]. S. Nakamura. *Solid State Communications*. 1997; 102 (2): 237-243
- [3]. S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, S.-i. Nagahama. *Applied Physics Letters*. 1995; 67: 1868.
- [4]. H. Bar-Ilan, S. Zamir, O. Katz, B. Meyler, J. Salzman. *Materials Science and Engineering A*. 2001; 302: 14-17
- [5]. R. J. Trew, M. W. Shin, V. Gatto. *Solid State Electronics*. 1997; 41 (10): 1561- 1567.
- [6]. S. J. Pearton, F. Ren, A.P. Zhang, K. P. Lee. *Materials Science and Engineering R: Reports*. 2000; 30 (3–6): 55-212
- [7]. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science*. 2000; 287 (5455): 1019-1022
- [8]. X. M. Cai, A. B. Djuricic, M. H. Xie, H. Liu, X. X. Zhang, J. J. Zhu, H. Yang. *Materials Science and Engineering B*. 2005; 117 (3): 292-295
- [9]. Joongoo Kang, K. J. Chang. *Physica B*. 2006; 376–377: 635–638.
- [10]. Yanlu Li, WeiliuFan, Honggang Sun, Xiufeng Cheng PanLi, Xian Zhao, Minhua Jiang. *Journal of Solid State Chemistry*. 2010; 183 (11): 2662–2668.
- [11]. K. Sato, P. H. Dederics, H. Katayama Yoshida. *Europhysics Letters*. 2003; 61 (3): 403-408.
- [12]. S. J. Pearton, Y. D. Park, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, J. Kim, F. Ren, J. M. Zavada, R. G. Wilson. *Thin Solid Films*. 2004; 447 (447): 493-501.
- [13]. M. Souissi, A. Bchetnia, B. El Jani. *Journal of Crystal Growth*. 2005; 277 (4): 57-63.
- [14]. Schwarz Karlheins. *Journal of Solid State Chemistry*. 2003, 176: 319-328
- [15]. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka. *Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [16]. P. Hohenberg, W. Kohn. *Physical Review*. 1964; 136 (3B): 864-871.
- [17]. W. Kohn, L. J. Sham. *Physical Review*. 1965; 140

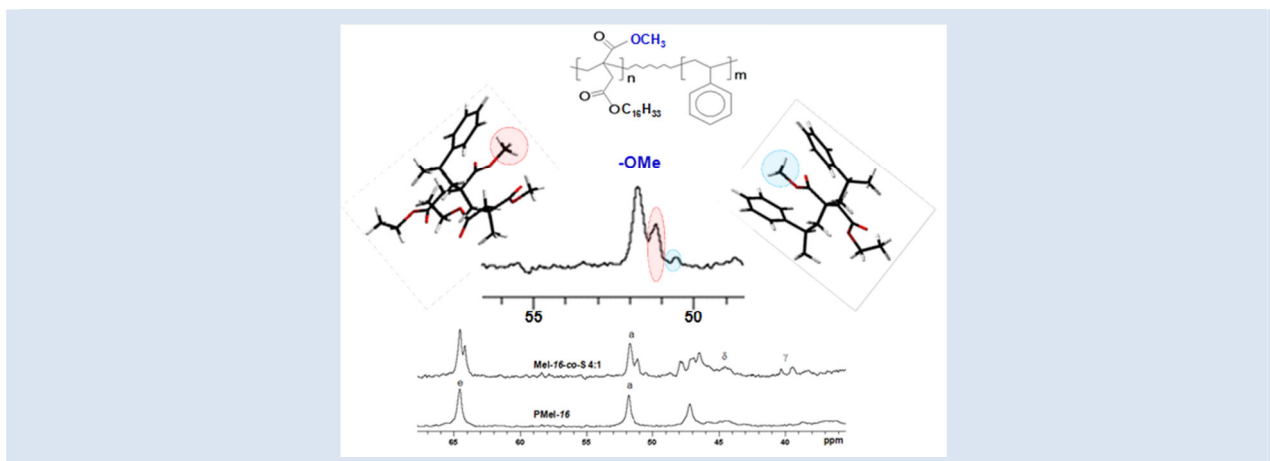
- (4A): 1133-1140.
- [18]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Physical Review Letters. 1996; 77 (18): 3865-3868.
 - [19]. H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Physical Review. 1976; 13 (12): 5188-5192.
 - [20]. M. G. Moreno-Armenta, L. Mancera, N. Takeuchi. Physica Status Solidi (b). 2003; 238 (1): 127-135.
 - [21]. S. E. Park, H. J. Lee, Y. C. Cho, S.-Y. Jeong, C. R. Cho and S. Cho. Appl. Phys. Lett. 2002; 80: 4187-4191.
 - [22]. Muhammad B. Haider, Rong Yang, Hamad Al-Britthen, Costel Constantin, Arthur R. Smith, Gabriel Caruntu, Charles J. O'Connor. Material Research Society Symposium. Proc. Vol. 892, 2006 Materials Research Society
 - [23]. F. D. Murnaghan. Proceedings of the National Academy Science. 1944; 30: 244-250.
 - [24]. P. William Lopez, M.G. Jairo Arbey Rodriguez, Moreno-Armenta. Physica B: Condensed matter. 2007; 398 (2): 385-388.
 - [25]. Rafael González Hernández, William López Pérez, F. Fajardo, Jairo Arbey Rodríguez M. Materials Science and Engineering B. 2009 163: 190–193
 - [26]. R. K. Singh, Stephen Y. Wu, H. X. Liu, Lin Gu, David J. Smith, and N. Newman. Appl. Phys. Lett. 2005; 86 (1): 012504(1) 012504(3).
 - [27]. Sang Eon Park, Hyeon-Jun Lee, Yong Chan Cho, Se-Young. Applied Physics Letters. 2002; 80 (22): 4187-4189.
 - [28]. H. X. Liu, Stephen Y. Wu, R.K. Singh, Lin Gu, David J. Smith, N.R. Dilley, L. Montes, M.B. Simmonds, N. Newman. Appl. Phys. Lett. 2004; 85 (18): 4076-4078.

NMR STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF METHYL-*N*-HEXADECYL ITACONATE WITH STYRENE COPOLYMERS

Francisco López-Carrasquero^{1*}, Sonia Koteich-Khatib², Alí Bahsas², Nahir Dugarte¹, Elizabeth Rangel-Rangel¹ and Álvaro Fernández³

1: Grupo de Polímeros ULA; 2: Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear; 3: Grupo de Procesos Dinámicos en Química, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. 5101, Mérida, Venezuela.

* e-mail: flopezc@ula.ve



ABSTRACT

A series of copolymers of styrene with methyl-*n*-hexadecylitaconates using different compositions in the feed have been prepared in bulk via radical at 60°C with AIBN as initiator. In most of the cases the copolymers were obtained in good yields and the increase of one of the monomers in the feed mixture raises its amount in the copolymer and in some cases the copolymer composition is close to the feed ratio. The copolymers molecular structure was characterized by FTIR and a detailed study of NMR spectroscopy which included ¹H, ¹³C and bidimensional experiments. The NMR studies indicate that the copolymers have a mainly random distribution of the monomeric units and the chemical shifts of the signals, especially the OCH₃ and OCH₂ are strongly influenced by the neighbor environment. ¹³C NMR chemical shifts were also analyzed by simulation studies using ab initio Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) calculations; we observed a good correlation between the experimental and calculated values.

Keywords: Alkyl itaconates, Styrene, Copolymers, NMR, Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) method.

ESTUDIO DE LA MICROESTRUCTURA DE COPOLÍMEROS DE METIL-*N*-HEXADECIL ITACONATO CON ESTIRENO

RESUMEN

En este trabajo se preparó una serie de copolímeros de estireno con metil *n*-hexadecilitaconato con diferentes composiciones. Las polimerizaciones se llevaron a cabo por vía radical, en masa a 60°C y AIBN como iniciador. En la mayoría de los casos los copolímeros se obtuvieron con buenos rendimientos y el incremento de cualquiera de los monómeros en la relación de alimentación incrementa su contenido en el copolímero, observándose en algunos casos que la composición del copolímero es bastante próxima a la relación usada en la alimentación. La estructura molecular de los copolímeros fue caracterizada mediante FTIR y un detallado estudio de RMN que incluyó ¹H, ¹³C y experimentos bidimensionales. Los estudios de RMN indicaron que los copolímeros son básicamente al azar y que los desplazamientos químicos de muchas señales, y de modo particular las de los OCH₃ y OCH₂ correspondientes a las unidades de itaconato, están fuertemente influenciados por el entorno vecino. Los desplazamientos químicos de RMN-¹³C fueron analizados mediante estudios de simulación, donde se empleó el método GIAO (por sus siglas en inglés Gauge-Independent Atomic Orbital), observándose una buena correlación entre los valores experimentales y los calculados.

Palabras Claves: Itaconatos de *n*-alquilo, Estireno, Copolímeros, RMN, método GIAO.

1. INTRODUCTION

The early works of Cowie related to the synthesis and the study of polyitaconates at the beginning of the 70's [1-4] inspired many researchers to investigate in this area and the interest for the study of these polymers have been continued until today. Most of the interest of these researches has been oriented to the study of their solid state and dissolution properties [4-11], as well as their thermal degradation [12-17]. The copolymerization of itaconates with vinyl monomers has also been studied [18-26].

The microstructure of polyitaconates has been studied by NMR spectroscopy and probably the first study on the tacticity of polyitaconates was performed by Horta, *et al*, in 1987 [27]. In this paper it was established that the carbonyl groups are sensitive to the stereochemistry when are evaluated by ^{13}C -NMR. Subsequent studies confirmed these results [8, 28], as well as $-\text{CH}_2\text{-COO}$ protons are sensitive to the stereochemistry in ^1H NMR [9]. Solid state ^{13}C CP/MAS NMR has been used to study the crystallization of *n*-alkyl side chain in comb-like poly(*n*-alkyl-itaconate)s [8, 9]. Composition and structure of some copolymers of *n*-alkylitaconate and styrene have been studied by ^{13}C NMR [26, 29].

On the other hand, theoretical calculation of the chemical shielding tensors (CST) parameters by using *ab initio* techniques has become a powerful tool in the investigation of molecular structure. The ability to accurately evaluate and correlate the magnitude of the CST with variations in bond angles or the nearest-neighbor interactions has seen a number of recent applications in the investigation of molecular structure [30]. The gauge- independent atomic orbital (GIAO) method [31-33] at the Density Functional Theory (DFT) level is among the most popular and versatile methods available in the determination of the chemical shifts [34-39].

In this work we report the copolymerization and a detailed study of the microstructure by NMR of a series of random copolymers of methyl-*n*-hexadecyl itaconate (MeI-16) with styrene with various compositions. The ^{13}C NMR chemical shielding tensors for the methoxy group of the itaconate unit in this series of copolymers has been also analyzed using *ab initio* GIAO calculations and the results compared with the experimental ones.

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Materials

Styrene (Aldrich) was dried over CaH_2 and distilled under reduced pressure.

Itaconic acid (Aldrich 99.9 + %), 1-hexadecanol (Aldrich 99%) and other chemicals (analytical grade or better) were used without further purification.

2.2 Monomer synthesis

Mono-*n*-hexadecyl itaconate (MI-16) was synthesized by esterification of itaconic acid with the hexadecanol using acetyl chloride as catalyst [9]. Methyl-*n*-hexadecyl itaconate (MeI-16) was synthesized by methylation of the mono-*n*-hexadecyl itaconate (MI-16) with diazomethane following methods previously reported [6, 8-9].

2.3 Copolymerization

Copolymerization of MeI-16 with styrene was carried out in bulk at 60°C under nitrogen atmosphere using AIBN (1% molar) during 48 hours. The molar ratio itaconate/styrene in the feed was varied as 1:0; 4:1; 2:1; 1:1; 1:2 and 0:1. The obtained copolymers were purified by dissolution in chloroform and precipitation with methanol. The purification process was repeated several times. In some cases it was necessary to boil the copolymers with methanol to eliminate traces of unreacted itaconate. Yields were determined gravimetrically based on the weight of the starting monomers.

2.4 Characterization

Infrared spectra were recorded on a Perkin-Elmer 2000 instrument from KBr discs samples or films prepared by casting.

NMR spectra were obtained with a Bruker Avance DRX 400 spectrometer at room temperature from samples dissolved in benzene- d_6 .

2.5 Theoretical method

As a first approach to modeling the polymer structure, in this work we used a minimalist model, in which the general structure is represented by trimeric forms of itaconate (I) and styrene (S) combination units. The trimeric units were formed as follow:

III, IIS, and SIS

To determine the chemical shifts values, an accurate determination of the molecular geometry is

necessary, that is why, the structures of all compounds, polymer fragments and tetramethylsilane (TMS), were optimized by using the hybrid density functional B3LYP method [9] and the 6-311G++(d,p) basis set. As well known, the chemical shift value is correlated with by the isotropic chemical shielding value (σ_{iso}), defined as [30]:

$$\sigma_{\text{iso}} = 1/3(\sigma_{\text{xx}} + \sigma_{\text{yy}} + \sigma_{\text{zz}}) \quad (\text{Eq. 1})$$

where the σ_{ii} are the shielding tensor at the principal coordinates axes of the molecular system.

The calculated ^{13}C NMR chemical shifts values and the energy minimized structures for all structures were calculated using the GAUSSIAN 98 software

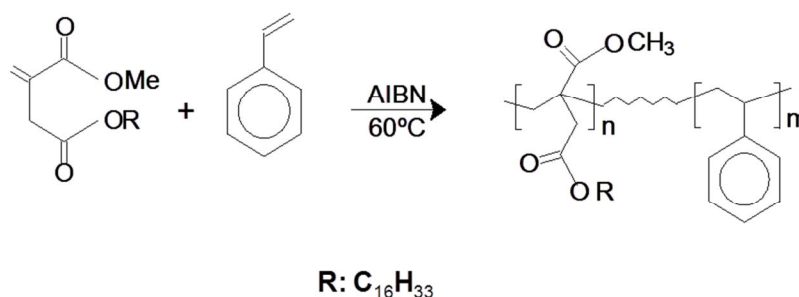
[40]. The ^{13}C chemical shifts were calculated with GIAO method at the DFT level of theory were employed, in which the B3LYP functional and the 6-311G++(d,p) basis set were used.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Synthesis and characterization of the copolymer series

In this work, the copolymerization between MeI-16 and styrene was carried out using the reaction conditions described above.

The reaction is represented in Scheme 1 and the results are shown in Table 1.



Scheme 1. Copolymerization reactions between methyl-*n*-hexadecyl itaconate and styrene.

Table 1. Results of the copolymerization of MeI-16 with styrene^(a).

MeI-16:S ^(b) (mol:mol)	MeI-16:S ^(c) (mol:mol)	Yield ^(d) (%)	$M_w \cdot 10^{-5}$ ^(e) (Da)	M_w/M_n ^(e)	T_d ^(f) (°C)
1:0	-	42.4	0.70	3.68	371
4:1	2.6:1	55.3	0.29	2.15	401
2:1	1.3:1	47.3	0.64	3.05	387
1:1	1:1.2	47.1	0.80	3.21	380
1:2	1:1.6	56.3	0.79	3.93	387
0:1	-	92.4	1.59	2.17	436

^(a) In bulk at 60°C during 48 hours under nitrogen atmosphere using AIBN (1% mol/mol). ^(b) Feed composition. ^(c) Copolymer composition measured by ^1H NMR. ^(d) Determined from total monomer amount. ^(e) From GPC masured in THF at 40°C. ^(f) Decomposition temperature corresponding to the maximum of the DTGA curve.

As it is shown, all the copolymers were obtained with yields in the order of 50% and in most cases the weight-average molecular weight (M_w) near 70,000 Da. The increase of one of the monomers in the feed mixture raises its amount in the copolymer

and in some cases the copolymer composition is close to the feed ratio. The Thermal stability of the copolymers, as recently reported by us, is intermediate between both homopolymers [41].

In Figure 1 are shown all the FTIR spectra of the

series of MeI-16-co-S together with those of poly(methyl-*n*-hexadecyl itaconate) (PMel-16) and polystyrene (PS). The spectra of all copolymers

were similar and exhibit the characteristic bands of both moieties and the only difference is due to the intensity of the bands.

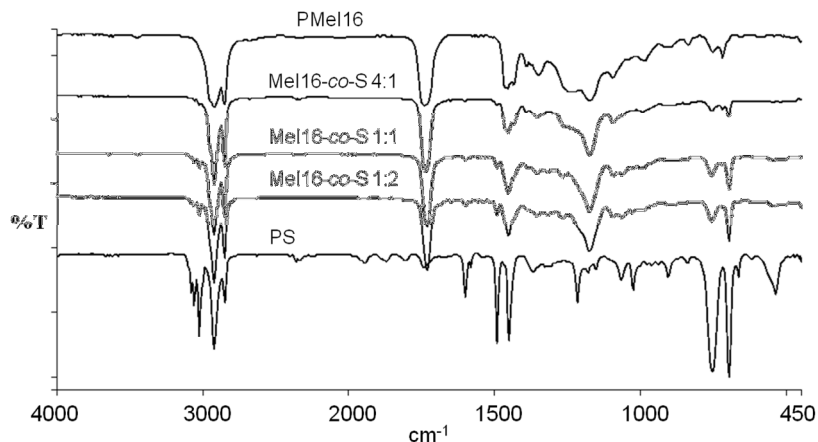


Figure 1. FTIR spectra of the series of MeI-16-co-S copolymers and of both homopolymers.

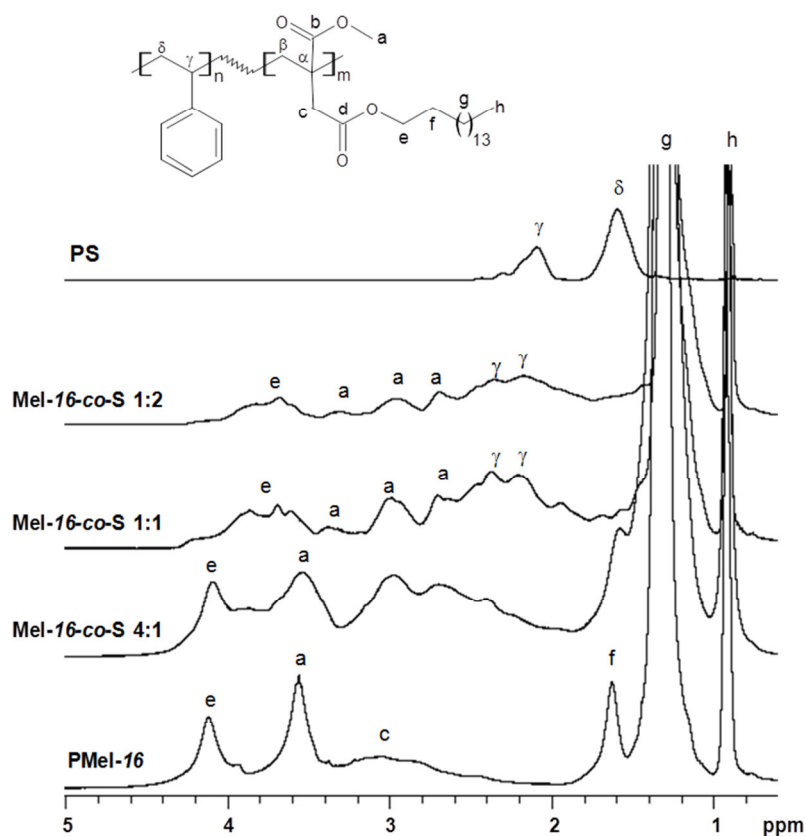


Figure 2. Expanded ^1H NMR spectra in the zone of 0 to 5 ppm for the PMel-16-co-S copolymer series carried out in benzene- d_6 at 25°C.

There it can be seen qualitatively that the most important bands of the styrene moiety, 3100-3000 cm^{-1} (stretching $=\text{C}-\text{H}$ of the aromatic ring), 1602 cm^{-1} (symmetric ring stretch), 1500 cm^{-1} (ring stretch), 1450 cm^{-1} ("sideways" ring stretch) 760 cm^{-1} (out-of-plane ring $\text{C}-\text{H}$ bending) and 700 cm^{-1} (out-of-plane ring bending), increase their intensities in comparison with those of the itaconate, as the amount of itaconate diminishes in the copolymers composition.

As in FTIR spectra, the intensity of the signals in the ^1H NMR spectra (Figure 2) changes following the composition. All the copolymers compositions are

reported in Table 1 and were determined by ^1H NMR in the same way as we described in a previous paper [41].

With the aim of investigating the structure and the distribution of the monomers in the main chain of the copolymers, a detailed NMR study was performed with the whole series. In Figures 2 and 3 the ^1H and ^{13}C NMR spectra of all the copolymers synthesized in this work with the corresponding peak assignments and compared with poly(methyl-*n*-hexadecyl itaconate) (PMel-16) and polystyrene (PS) are shown.

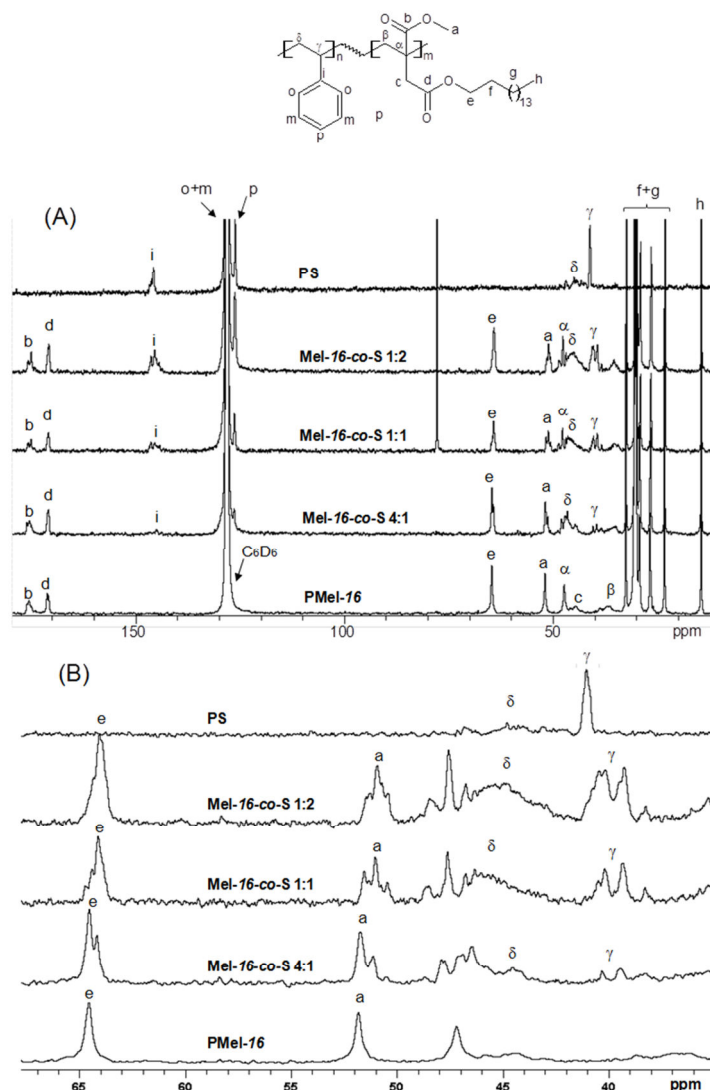


Figure 3. (A) ^{13}C NMR spectra with the corresponding peak assignments for the PMel-16-co-S copolymer series carried out in benzene- d_6 at 25°C. (B) Expanded ^{13}C NMR spectra of the PMel-16-co-S copolymer series on the zone of 35 to 70 ppm.

There it can be appreciated that the signals of OCH_3 (a) and OCH_2 (e), are not only shifted to high field in comparison with the corresponding signal of the homopolymer, but also are highly split and broadened. This split rises with the increase of the styrene proportion in the copolymer. In the case of the OCH_3 (a) at least three types of protons at 3.32, 2.96 and 2.71 ppm can be observed, whereas for the OCH_2 (e) the signal experiments a broadening between 4.25 and 3.5 ppm. The corresponding signals in the ^{13}C NMR spectra (51.9 ppm for OCH_3 (a) and 64.5 for OCH_2 (e)) show a similar behavior as may be appreciated in Figure 3 (Figure 3B shows the expanded zone between 35 and 65 ppm for a better view). For example, in the case of the OCH_3 (a) the singlet that appears at 52 ppm in the homopolymer splits at least in three signals at 51.7, 51.0 and 50.5 ppm as will be explained later. This fact not only indicates that the copolymerization was successfully carried out, but also suggests that the

units of styrene and itaconate are randomly distributed in the copolymer chain as we have reported recently [29].

The assignment of both, proton and carbon signals, were done by the HMQC bidimensional spectra. Figure 4 shows the HMQC spectra of the MeI-16-co-S 1:2 copolymer with the corresponding cross-peak of the signals. There is a clear interaction between the 2.71 and 2.96 ppm signals in the ^1H NMR with those that appears centered at 51 ppm in the ^{13}C NMR assigned to the OCH_3 carbon. It is noticeable that the interaction between the signals of the OCH_3 (a) at about 3.55 ppm in the ^1H NMR and 51.9 ppm in the ^{13}C NMR in the homopolymer is not observed in the copolymers. Finally the broad signal that appears between 3.5 and 4.0 ppm shows a very strong interaction with the signal at 64.5 ppm in the ^{13}C NMR confirming that the former corresponds to the OCH_2 (e).

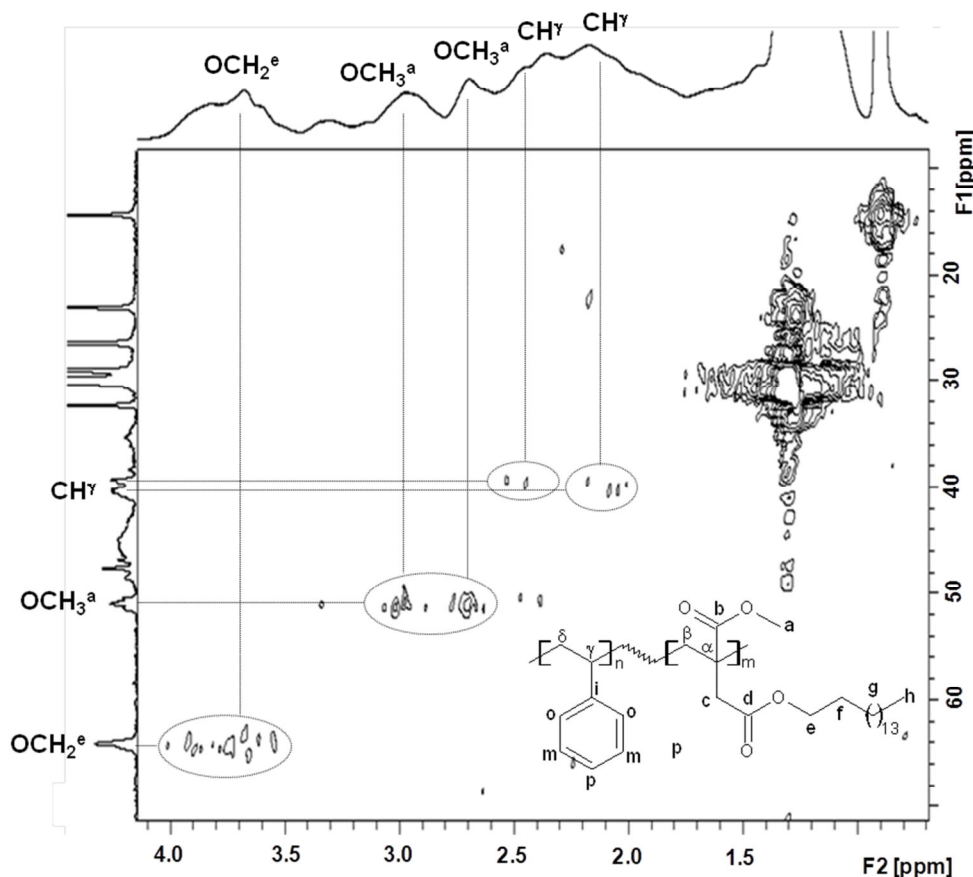


Figure 4. HMQC spectrum of the MeI-16-co-S 4:1 copolymer carried out in benzene at 25°C.

If a simple model of a triad is used to explain the microstructure, the signals in the homopolymer would correspond to a sequence of itaconate-itaconate-itaconate (III). When a small amount of styrene is incorporated in the polymer, two new signals of less intensity at 51.0 and 64.0 ppm appear in the ^{13}C NMR together with the formers (Figure 3 b). Both signals may be considered as corresponding to an itaconate-itaconate-styrene (IIS) sequence. For the OCH_3 , another very weak peak at 50.5 ppm, attributed to a SIS sequence is also observed. With the increase of the styrene content in the copolymer these new signals raise in relation to the original ones. The splitting and the broadening of these signals are due to a change of the chemical environment produced when an itaconate unit is adjacent to a styrene one; the shift to higher field is probably due to the itaconate's OCH_3 or OCH_2 groups are located inside the protection cone of the aromatic ring of the styrene unit as may be observed in Figure 5. The structures shown in Figure 5 were generated by theoretical calculations of chemical shielding with ab initio methods and will be discussed later. For example, for the methoxy group, the signal that appears at 51.0 ppm is due to the itaconate unit which is located in the center of a IIS where the OCH_3 group is oriented toward the aromatic ring, as shown in Figure 5 A; whereas the signal at 50.5 ppm is due to a situation where the OCH_3 group of the itaconate in a SIS triad is adjacent to two aromatic rings as may be seen in Figure 5B. The signal centered at 64.0 ppm becomes broader with the increase of the styrene content in the copolymer, probably for the same reasons, the OCH_2 group of the itaconate is oriented towards the phenyl ring in the IIS and SIS triads.

To corroborate these facts, we carried out some theoretical calculations of chemical shielding with ab initio methods employing optimized conformations obtained by using the hybrid density functional B3LYP method and the 6-311G++ (d,p) basis set. As we mentioned above, from these calculations two energy minimized structures shown in Figure 5 were generated. The first one corresponding to the IIS situation in which an itaconate unit is between a styrene and other itaconate unit (Figure 5A). The second is due to a SIS situation where an itaconate unit is between two styrene units (Figure 5B). For both situations is clear that the methoxy group of the itaconate unit is located inside the protection cone of the aromatic

ring of the neighbor styrene unit as suggested by NMR experiments.

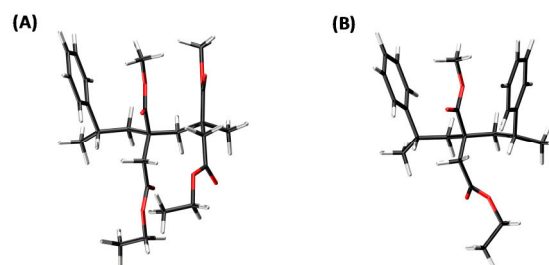


Figure 5. Simulated structures of two different conformations adopted by the MeI-16-co-S showing the relative orientations of OCH_3 respect to the aromatic ring. (A) OCH_3 next to an aromatic ring in a sequence IIS. (B) OCH_3 between two aromatic rings in a sequence SIS.

The calculated ^{13}C NMR chemical shifts for the methoxy groups of the above structures are given in Table 2. In order to compare the predicted values with experimental results, we subtract the calculated σ_{iso} values from that of the TMS molecule modeled.

As may be seen in Table 2, the calculated chemical shift values for the methoxy group agree adequately with those obtained experimentally, corroborating the presence of IIS and SIS sequences in the copolymer chain. It can be inferred that these results are also applicable to those observed chemical shift of the OCH_2 group.

Table 2. Isotropic chemical shielding values for the methoxy group in ^{13}C NMR compared with experimental data.

Structure	Calculated ^{13}C NMR shift (in ppm) ^(a)	Observed ^{13}C NMR shift (in ppm) ^(b)
S-I-S	50.8	50.5
I-I-S	51.6 ^(c)	51.0
I-I-S	52.4 ^(d)	-
I-I-I	52.9	51.9 ^(e)

^(a) Calculated with GIAO method at the DFT level of theory, in which the B3LYP functional and the 6-311G++(d,p) basis set were used. ^(b) Carried out in benzene- d_6 at 25°C. ^(c) Shift of the methoxy group of the Itaconate at the middle. ^(d) Shift of the methoxy of the Itaconate of the extreme. ^(e) Chemical shift measured for the homopolymer 51.9 ppm.

The shift of both signals to higher field occurs as mentioned when the methoxy or methyleneoxy groups are on the same side of the ring and the group remains in the protection cone of the ring. There is clear that the effect on the OCH_3 is greater than on the OCH_2 because the former is closer to the benzene ring.

The additional signals located between the described ones would correspond to intermediate situations, but it is necessary to conduct more conformational studies on molecular stability to corroborate this fact.

The styrene ring also influences the second methylene of the itaconate side chain (f in Figure 2) shifting this signal in the ^1H NMR to higher field, overlapping it over interior protons (g). This situation was observed in the COSY spectrum (not shown here).

The itaconate units also have an effect over the styrene signals in ^{13}C and ^1H NMR. The methyne carbon of the styrene unit (γ) also undergoes splitting in two main signals centered at 40.3 y 39.3 ppm in the ^{13}C NMR as may be observed in Figure 3. When the copolymer has a high styrene content (MeI-16-co-S 1:2), the signal centered in 40.3 ppm is broad, slightly split in two peaks at 40.5 and 40.2

ppm and is more intense than that located at 39.3 ppm. The splitting of the low field signal is possible due to the presence of the sequences SSS and SSI, while that appearing at 39.3 ppm is probably caused by the ISI triad. When the itaconate content increases, the signal at 40.5 ppm decreases in relation to the others and is not even present for MeI-16-co-S 4:1 copolymer. This fact allows to assign this peak to the SSS sequence and the relative increase of the signal at 39.3 ppm confirms that it is due to the ISI sequence.

The CH proton (γ) is also shifted to low field and split in at least two broad signals at 2.2 and 2.4 ppm in the ^1H NMR spectra. In the HMQC spectra (Figure 4) the correlation of the signals undoubtedly confirm that the low field signal corresponds to the ISI sequence, whereas the other must correspond to the SSI and SSS sequences. These signals overlap the broad $\text{CH}_2\text{-COO}$ (c) signal.

The presence of styrene units also affects the multiplicity and intensity of carbonyl signals (b) and (d), this effect being more prominent in the former one due to its proximity to the aromatic ring as may be seen in the expanded ^{13}C NMR spectrum in the zone between 170 and 177 ppm shown in Figure 6.

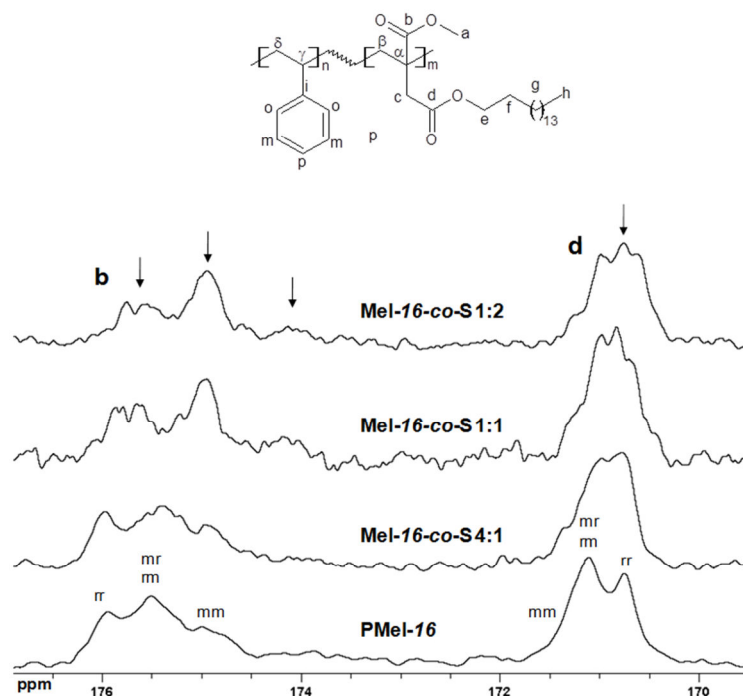


Figure 6. Expanded ^{13}C NMR spectra of the PMeI-16-co-S copolymer series from 170 to 177 ppm. The new peaks in the copolymers are indicated with arrows (see text).

For the copolymers with high content of styrene, the signal of the vinyl carbonyl (b) shows significant changes. The peak corresponding to the syndiotactic triad that appears at 176 ppm, suffers a slight shift to higher field accompanied with splitting, likewise the heterotactic and syndiotactic signals also shifted at 175 and 174 ppm respectively. The interaction at three bonds between the MeO protons that appears at 2.7 and 3.0 ppm with the signal at 175 ppm and the one at 3.3 ppm with the carbon signal at 176 ppm are observed in the HMBC spectrum, confirming that these shifts are due to the presence of IIS and SIS sequences in the copolymer. This is consistent with the appearance of a peak at 170.5 ppm carbonyl ester (d).

From these results, it is clear that the chemical shift is not only influenced by the stereochemistry but also by the composition, it is important to remember that the carbonyl signals, in the homopolymer, are very sensitive to stereochemistry factors in ^{13}C -NMR. Finally, the random distribution of the constitutional units in the copolymers is also confirmed by all these results.

4. CONCLUSIONS

The results obtained here allow us to conclude that the poly (methyl-*n*-hexadecyl itaconate-*co*-styrene) copolymers obtained are mainly random. The chemical shifts of the main groups present in both units of the copolymer are strongly influenced not only by the composition and electronic factors of the surrounding but also by the stereochemistry. The experimental chemical shifts of the methoxy groups in ^{13}C NMR were in a very good agreement with those calculated by theoretical model which allow to suggest that structures optimized by the theoretical method are present in the polymeric structure.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico de la Universidad de Los Andes, Mérida (Venezuela) (CDCHT-ULA) through the grants C-1517-08-A and C-1746-11-08-B. The authors also thank MSc. Carlos Torres, of the Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes (Mérida, Venezuela) for his help with some IR experiments.

6. REFERENCIAS

- [1]. Cowie JMG, McEwen IJ, Veličković J. Polymer 1975; 16(12): 869-872.
- [2]. Cowie JMG, Henshall SAE, McEwen IJ, Veličković J. Polymer 1977; 18(6): 612-616.
- [3]. Cowie JMG, Haq Z. Eur. Polym. J. 1977; 13(10): 745-750.
- [4]. Cowie JMG, Haq Z. Brit. Polym. J. 1977; 9: 241-245.
- [5]. Veličković J, Filipovic J. Makromol. Chem. 1984; 185: 569-578.
- [6]. León A, López M, Gargallo L, Radić D, Horta A. J. Macromol. Sci. Phys. 1990; B29(4): 351-358.
- [7]. Gargallo L, Opazo A, Leiva A, Radić D, Polymer 1998; 39(10): 2069-2072.
- [8]. Carrillo M, Martínez De Ilarduya A, Arnal ML, Torres C, López-Carrasquero F. Polym. Bull. 2002; 48(1): 59-66.
- [9]. López-Carrasquero F, Martínez de Ilarduya A, Cárdenas M, Carrillo M, Arnal ML, Laredo E, Torres C, Méndez B, Müller AJ. Polymer 2003; 44(17): 4969-4979.
- [10]. Arrighi V, Mc Ewen J, Holmes PF. Macromolecules 2004; 37(16): 6210-6218.
- [11]. Genix A-C, Lauprêtre F. Macromolecules 2005; 38(7): 2786-2794.
- [12]. Velada JL, Cesteros C, Madoz A, Katime I. Macromol. Chem., Phys. 1995; 196: 3171-3185.
- [13]. Velada JL, Hernáez E, Cesteros LC, Katime I. Polym. Degrad. Stabil. 1996; 52: 273-282.
- [14]. Katsikas L, Paunović I, Popović IG. Thermal Analysis 1997; 49: 87-94.
- [15]. Boskovic G, Katsikas L, Veličković J, Popović IG. Polymer 2000; 41(15): 5769-5775.
- [16]. Popović IG, Katsikas L, Veličković J Polym. Degrad. Stabil. 2005; 89(1): 153-164.
- [17]. Popović IG, Katsikas L, Veličković J (2005) Polym Degrad Stabil 89(1): 165-174.
- [18]. Madruga EL, Fernández-García M. Polymer 1994; 35(20): 4437-4442.
- [19]. Madruga EL, Fernández-García M. Eur. Polym. J. 1995; 31(11): 1103-1107.
- [20]. Fernández-García M, Madruga EL, Cuervo-Rodríguez R. Polymer 1996; 37(2): 263-268.
- [21]. Fernández-García M., Madruga EL. Polymer 1997; 38(6): 1367-1371.
- [22]. Fernández-García M, De la Fuente JL, Madruga EL. Polym. Eng. Sci. 2001; 41(9): 1616-1625.
- [23]. Nakamura H, Seno M, Tanaka H, Sato T. Makromol. Chem. 1993; 194(6): 1773-1783.

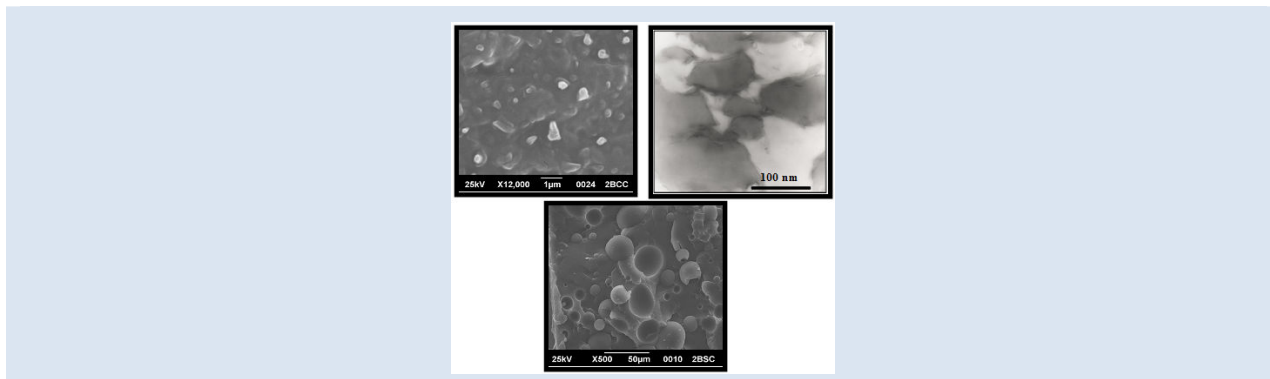
- [24]. Otsu T, Watanabe H. Eur. Polym. J. 1993; 29(2-3): 167-174.
- [25]. Opazo A, Gargallo L, Radić D. Polym. Bull. 1996; 36(4): 511-516.
- [26]. Cárdenas MC, Rangel Rangel E, Torres C, López-Carrasquero F. Rev. Iberoam. Polí. 2008; 9: 222-227.
- [27]. Horta A, Hernández-Fuentes I, Gargallo L, Radić D. Macromol. Chem. Rapid. Commun. 1987; 8: 523-528.
- [28]. Hirano T, Tateiwa S, Seno M, Sato T. J. Polym. Sci., Part A.: Polym. Chem. 2000; 38(13): 2489-2491.
- [29]. Rangel-Rangel E, Torres C, Rincón L, Koteich-Khatib S, López-Carrasquero F. LatinAm. Metal Mat. 2012; 32(1): 79-88.
- [30]. Cheeseman JR, Trucks GW, Keith TA, and Frisch MJ. J. Chem. Phys. 1996; 104: 5497-509.
- [31]. Wolinski K, Hilton JF, and Pulay P. J. Am. Chem. Soc. 1990; 112: 8251-8260.
- [32]. Ditchfield R. Mol. Phys. 1974; 27: 789-807.
- [33]. Ditchfield R. J Chem. Phys. 1976; 65(): 3123-3134.
- [34]. Krishnamurty S, Heine T, Goursot A. J. Phys. Chem. B. 2003; 107(24): 5728-5732.
- [35]. Zhou P, Li G, Shao Z, Pan X, Yu T. J. Phys., Chem. B. 2001; 105(50): 12469-12476.
- [36]. Consentino U, Villa A, Pitea D, Moro G, Barone V, Maiocchi A. J. Am. Chem. Soc. 2002; 124(17): 4901-4909.
- [37]. Dong S, Ida R, Wa G A. J. Phys., Chem. A. 2000; 104(47): 11194-11202.
- [38]. Malkin VG, Malkina OL, Steinebrunner G, Huber H. Chem. Eur. J. 1996; 2(4): 452-457.
- [39]. Mennucci B, Martínez J M, Tomasi J. J. Phys., Chem. A. 2001, 105(30): 7287-7296.
- [40]. Frisch MJ., Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA Jr, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Salvador P, Dannenberg JJ, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Baboul AG, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin R.L, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill PMW, Johnson B, Chen W, Wong MW, Andres JL, Gonzalez C, Head-Gordon M, Replogle ES, Pople JA, Gaussian 98 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998).
- [41]. López-Carrasquero F, Rangel-Rangel E, Cárdenas M, Torres C, Dugarte N, Laredo E. Polym. Bull. 2013; 70(1): 131-146.

ESTUDIO DE MEZCLAS DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO) CON POLIPROPILENO Y NANOCOMPUESTOS CON MONTMORILLONITA

Carmen Rosales^{1*}, Marcos Sabino², Rosestela Perera¹, Héctor Rojas³ y Numalbert Romero⁴

1: Dpto. de Mecánica, 2: Dpto. de Química, Grupo B⁵IDA, 3: Laboratorio de Materiales y Manufactura “E” y 4: Coordinación de Ingeniería de Materiales. Universidad Simón Bolívar. Valle de Sartenejas, Caracas, Venezuela.

* e-mail: crosales@usb.ve



RESUMEN

La presente investigación se centró en el estudio de la influencia de la degradación durante el procesado en la morfología y en las propiedades de tracción de mezclas de poli (ácido láctico), montmorillonita y dos tipos de poliolefinas como fases dispersas. Como compatibilizantes de ambas fases se emplearon dos polímeros funcionalizados con anhídrido maleico. Las mezclas se prepararon en un mezclador interno a 200°C y se caracterizaron mediante viscosimetría capilar en solución y espectroscopía infrarroja (FTIR) de la fase PLA, y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. El procesamiento del PLA en fundido produjo la degradación termo-mecánica y oxidativa del polímero y una abrupta disminución de su peso molecular. Los altos valores en los tamaños de partícula de la fase dispersa y las bajas propiedades de tracción de las mezclas sin montmorillonita fueron atribuidos a esta degradación de la fase PLA durante el procesado. La variación del peso molecular viscosimétrico de las mezclas sin la carga es función del tipo de fase dispersa y de la eficiencia como emulsificante del agente compatibilizante utilizado. La presencia de la montmorillonita aumentó ligeramente el valor del módulo de Young's de las mezclas, a diferencia de las demás propiedades de tracción. Asimismo la presencia de montmorillonita indujo una reducción del tamaño de partícula de la fase dispersa.

Palabras Claves: mezclas de poli(ácido láctico), polipropileno, nanocompuestos de poli(ácido láctico), montmorillonita, agente compatibilizante.

STUDY OF BLENDS OF POLY (LACTIC ACID) WITH POLYPROPYLENE AND NANOCOMPOSITES WITH MONTMORILLONITE

ABSTRACT

In the present work, the influence of degradation during the processing in the tensile properties of blends of poly (lactic acid), montmorillonite and two types of polyolefins as dispersed phases was studied. Polymers grafted with maleic anhydride were employed as the compatibilizing agents. The nanocomposites and their blends were prepared in an internal mixer at 200°C and characterized using solution viscometry of the PLA phase, infrared spectroscopy (FTIR) and transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM). The melt processing of the PLA produced its thermo-mechanical degradation and a steep decrease in its molecular weight. The large size of the dispersed phases in the PLA and the poor tensile properties of the blends without clay were attributed to the thermal degradation of the PLA matrix during their processing. Changes in the molecular weight of the PLA in blends without montmorillonite depend on the type of disperse phase and on the efficiency as emulsifier of the compatibilizing agent employed. The presence of montmorillonite slightly increased the Young's modulus values of the blends. Smaller particle sizes of the dispersed phase were found in blends with the clay; however, optimal tensile properties were not found.

Keywords: poly(lactic acid) blends, polypropylene, poly(lactic acid) nanocomposites, montmorillonite, compatibilizer agent.

1. INTRODUCCIÓN

El mezclado de polímeros permite obtener materiales con buenas propiedades físicas y procesabilidad con un amplio rango de aplicaciones en la industria [1]. Sin embargo, la obtención de propiedades óptimas sólo es posible con una adecuada adhesión entre la matriz polimérica y las diversas fases poliméricas de una mezcla [1, 2]. En las mezclas de poliolefinas y polímeros polares, el anhídrido maleico (AM) ha sido el monómero más empleado en el proceso de funcionalización de poliolefinas y compatibilización para mejorar la adhesión entre las fases [3].

Por otra parte, los nanocompuestos de matrices poliméricas con arcillas han sido desarrollados para mejorar las propiedades mecánicas, así como también las propiedades térmicas y de permeación a los gases, entre otras. Estas mejoras son muy superiores a las que se obtienen a través del mezclado con refuerzos convencionales. La mejorada resistencia mecánica de estos nanocompuestos es consecuencia de que al menos una de las dimensiones de las partículas se encuentra en el rango de los nanómetros, y al ser dispersadas uniformemente, originan una gran área superficial que permite un nivel de refuerzo elevado. Generalmente se requiere un bajo contenido de carga (menor que 5 %), si se compara con los compuestos poliméricos convencionales (10 al 30%). Las mejoras en las propiedades de mezclas cargadas con nanopartículas dependerán de la relación de aspecto de la carga, de su grado de dispersión y la adhesión en la interfase matriz-carga [4-8]. Siendo la montmorillonita (MMT) una de las arcillas más utilizadas para este fin.

Los poliésteres alifáticos y en particular el poli (ácido láctico), son materiales biodegradables, con buenas propiedades mecánicas y con una excelente biocompatibilidad [9]. Sin embargo, los mayores inconvenientes para una utilización más amplia de los polímeros biodegradables vienen dados por su alto costo, que no es competitivo con el costo de las poliolefinas, y su degradación durante el procesamiento. La utilización de mezclas de polímeros biodegradables con poliolefinas podría contribuir de manera positiva en la mejora de los polímeros biodegradables con el fin de extender la aplicación de los mismos y lograr una progresiva sustitución de las poliolefinas (PEs y PP). En las mezclas se podría modificar el proceso de

degradación natural del polímero biodegradable a fin de obtener una velocidad de degradación acorde con la aplicación deseada, o bien la fase dispersa actuaría como un relleno y disminuiría el coste del material sin afectar en gran medida sus propiedades mecánicas ni su degradación (en compostaje). Por otra parte, la degradación térmica del PLA ha sido ampliamente estudiada por termogravimetría TGA [9, 10]. También estudios de la degradación durante el procesamiento han sido realizados [11-15]. Sin embargo, en la mayor parte de las investigaciones en mezclas de poli (ácido láctico) con poliolefinas y/o nanocompuestos de PLA con arcilla no se estudia el efecto de la degradación durante el procesamiento de la fase PLA y su posterior influencia en morfología y en las propiedades de tracción de estos materiales [4-8, 16-20].

En este sentido, la presente investigación se centró en el estudio de la influencia de la degradación durante el procesamiento de mezclas de poli (ácido láctico), montmorillonita comercial (Cloisite 30B) y dos tipos de polipropileno como fases dispersas y su influencia en las propiedades de tracción. Con el objetivo de optimizar las propiedades mecánicas del poli (ácido láctico) se prepararon nanocompuestos con montmorillonita y mezclas con polipropilenos. Como agente compatibilizante de ambas fases se emplearon polímeros funcionalizados con anhídrido maleico; y su grado de funcionalización se evaluó mediante espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR). La influencia de la degradación durante el procesamiento de la fase PLA en las mezclas se estudió mediante viscosimetría capilar en solución. En general para caracterizar estos nanocompuestos y sus mezclas se usó espectroscopía infrarroja (FTIR), y microscopía electrónica de transmisión y de barrido (MET y MEB).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales.

Se utilizó como fase continua de las diferentes mezclas un poli (ácido láctico) 2002D proveniente de Natureworks. Así mismo se utilizaron dos (2) tipos de polipropileno como fases dispersas: un homopolímero (PP1) y un copolímero de etileno-propileno (EP) suministrados por Propilven. Como agentes compatibilizantes se usaron dos polímeros funcionalizados con anhídrido maléico: un terpolímero comercial estireno/etileno-

butileno/estireno funcionalizado (SEBSf) suministrado por Kraton C. A.; y un polipropileno grado extrusión con un bajo valor de índice de flujo y alta viscosidad (PP2) de Propilven C. A., el cual fue funcionalizado en nuestro laboratorio (PP2f) con anhídrido maleico (AM). Como iniciador para las reacciones de funcionalización del PP2 se empleó el peróxido de dicumilo (PDC). Se utilizó montmorillonita (OMMt) comercial (Cloisite-30B) de Southern Clay como nanocarga. En la Tabla 1 se resumen las características más relevantes de los polímeros empleados.

Tabla 1. Características de los polímeros empleados.

Polímero	Nombre comercial	MFI (dg/min.)	Tm (°C)
PLA	PLA2002D	7	145
PP1	PPJ700	11	162
EP	PPJ643	8	-
PP2	PPJ300	1,4	162
SEBSf	Kraton FG-1901	3,2	-

2.2 Funcionalización de ambas poliolefinas y preparación de las mezclas

Tanto las mezclas como la funcionalización del PP2 se realizaron en un mezclador interno (Haake 300) a 200 y 180°C, respectivamente. En la funcionalización se emplearon 4 ppc de AM y 0,5 ppc de PDC. Luego de la funcionalización, el PP2f se solubilizó en o-dicloro-benceno a 120°C, considerando su carácter olefínico, se lavó muy bien con maléico y 0,5 ppc con acetona y se realizaron películas finas para su posterior caracterización por FTIR. Para la preparación de las mezclas, se realizó una mezcla física de las fases dispersas con el respectivo agente compatibilizante. Luego en el mezclador, primero se plastificó el PLA a 200°C por 90 segundos a 60 rpm y luego se incorporaron la fase dispersa en conjunto con el agente compatibilizante (compatib) y se inició el mezclado a 80 rpm por 2,5 minutos adicionales. Por otra parte, en las formulaciones con carga se incorporó de manera simultánea el PLA y la nanocarga (montmorillonita) y se mezcló por 90 seg. a 60 rpm. En la Tabla 2 se muestran los componentes de las

mezclas. La nomenclatura empleada es la siguiente: los subíndices A y B significan el tipo de agente compatibilizante empleado, siendo A: SEBSf y B: PP2f, y (PLA^m) se refiere al PLA con montmorillonita.

Tabla 2. Tipos de mezclas y compuestos.

Mezcla o compuesto	Poliolefina (19,5 %)	Compatib (5 %)	Arcilla (5 %)
(PLA ^m)	-	-	si
PLA/PP1 _A	PP1	SEBSf	no
(PLA ^m)/PP _A	PP1	SEBSf	si
PLA/PP1 _B	PP1	PP2f	no
(PLA ^m)/PP1 _B	PP1	PP2f	si
PLA/EP _A	EP	SEBSf	no
(PLA ^m)/EP _A	EP	SEBSf	si
PLA/EP _B	EP	PP2f	no
(PLA ^m)/EP _B	EP	PP2f	si

Una vez realizado el proceso de mezclado de las distintas formulaciones, se procedió a moldear láminas por compresión desde el fundido mediante el uso de una prensa hidráulica Carver Laboratory Press a una temperatura de 200°C y una presión variable; se moldearon seis láminas por formulación. Tanto el PLA como las mezclas se sometieron a un secado previo en un horno de vacío durante 24 horas a 55°C. La montmorillonita fue secada por 4 horas a 80°C.

2.3 Espectroscopía FTIR y reometrías capilar y dinámica.

Los espectros IR en un rango de 4000-500 cm⁻¹ del PP funcionalizado y de las mezclas se realizaron en un espectrómetro FTIR (Nicolet Magna 750) a una resolución de 4 cm⁻¹. Previamente, el PP2f se lavó con orto-diclorobenceno a alta temperatura (80°C) para eliminar tanto el anhídrido maléico como el iniciador que no reaccionaron en el proceso de funcionalización. Para determinar el grado de funcionalización del PP2f se analizaron películas moldeadas por compresión usando la curva de calibración reportada por Nachtigall et al. [22]. Se seleccionaron las bandas de absorbancia características del grupos carbonilo del AM (1.900-

1.700 cm^{-1}) y la banda de absorción en el número de onda de $\sim 1.160\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración del grupo metilo del polipropileno [21-22]. Además, para analizar por FTIR la fase PLA de cada muestra, ésta se separó por dilución usando cloroformo (CHCl_3), se filtró al vacío y luego se obtuvieron las películas muy finas por evaporación de solvente.

Las curvas de fluidez de los componentes de las mezclas se realizaron a una temperatura de 200°C en un reómetro capilar marca GÖTTFERT Reograph 2000 y un capilar de relación L/D = 30/1 y diámetro de 1 mm. Para determinar la influencia de las reacciones de funcionalización en la reometría dinámica de los polímeros funcionalizados se determinó tanto la viscosidad compleja como el módulo de almacenamiento a 200°C y 10 rad/s de frecuencia en un reómetro dinámico marca Haake RS-600. Debido al proceso de degradación termooxidativa del PLA la viscosidad de este material también se determinó a 200°C en el reómetro dinámico en función del tiempo y a 10 rad/s de frecuencia de oscilación.

2.4 Determinación de la viscosidad intrínseca

Se determinó la viscosidad intrínseca ($[\eta]$) del PLA, del PLA procesado y de la fase PLA de cada una de las mezclas empleando la técnica de viscosimetría capilar en solución usando cloroformo como solvente. Se usó un viscosímetro Ubbelohde Schott-Gerate (número I, Type 501 10 / I, K=0,009835 y de diámetro de capilar de 0,63 mm) y se prepararon soluciones diluidas a 0,25; 0,5; 0,75 y 1 % p/v. Se determinó a temperatura ambiente el peso molecular viscosimétrico (M_v) del PLA, del PLA procesado (PLAp) y de la fase PLA en las mezclas sin carga a partir de la ecuación de Mark-Houwink [9-10, 21]; considerando $k = 1,31 \times 10^{-2}\text{ mL/g}$ y $\alpha = 0,759$ [23].

$$[\eta] = k M_v^\alpha \quad (1)$$

2.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB, y propiedades de tracción

La microscopía electrónica de barrido (MEB) a nivel de la superficie de fractura criogénica de las mezclas se realizó en un microscopio de barrido marca JEOL, modelo JSM-6390 previo recubrimiento con oro. Para el caso de las muestras degradadas, se observó sólo la superficie de cada lámina sometida a degradación en compostaje por 23 semanas bajo condiciones aeróbicas. La

microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizó en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-1220. Todas las muestras fueron cortadas en finas capas (de espesor no mayor a 2000Å), con la ayuda de un Ultramicrotomo modelo Leica Ultracut UCT. Se realizaron pruebas de tracción uniaxial a cada una de las mezclas, empleando una máquina de ensayos universales marca Lloyd Instruments de AMETEK, modelo EZ20. Se evaluaron un total de 5 muestras por mezcla a 25°C y una velocidad de mordazas de 5 mm/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Funcionalización

Los grados de funcionalización de las poliolefinas funcionalizadas con AM en fundido no son elevados debido a las reacciones secundarias que compiten con la reacción de funcionalización, además se obtiene una modificación en las propiedades reológicas de estos materiales, con una elevada disminución de la viscosidad para el PP y el SEBS. Resultados similares han sido obtenidos en otras investigaciones [22, 24-26]. El PP2 que fue funcionalizado en nuestro laboratorio con AM, fue seleccionado por su menor índice de flujo y alta viscosidad (ver Tabla 1 y Figura 1). Para determinar su grado de funcionalización (GF) se consideró la relación de áreas de la banda del grupo carbonilo (1.785 cm^{-1}) y la banda característica del grupo metilo del PP2, alrededor de 1.160 cm^{-1} ($A_{1.785\text{cm}^{-1}}/A_{1.160\text{cm}^{-1}}$). En la Tabla 3 se reportan los grados de funcionalización, la viscosidad compleja (η^*), la relación de viscosidades (viscosidad del material funcionalizado entre la viscosidad del polímero puro, (RV1) y el módulo de almacenamiento (G') a una frecuencia de oscilación de 10 rad/s, 200°C .

El SEBSf comercial tiene los valores más altos en grado de funcionalización, viscosidad y módulo de almacenamiento. A mayor proporción de agente funcionalizante y/o iniciador se obtienen mayores grados de funcionalización debido a la mayor cantidad de radicales generados en estas reacciones. La disminución observada en η^* , G' y un $RV1 < 1$, se pueden atribuir a que en el medio de reacción entrarían en competencia dos tipos de reacciones: la funcionalización como la reacción principal y la degradación por escisiones de cadena en el PP y en el SEBS como reacciones secundarias [24-26]. Las

reacciones de escisiones de cadena y la gran reducción en viscosidad en el PP funcionalizado se producen en mayor proporción por la presencia de carbonos terciarios en este material. Por lo anterior fue que se seleccionó para funcionalizar un polipropileno grado extrusión de mayor viscosidad (PP2) que los empleados como fases dispersas (PP1 y EP) (ver Figura 1).

Tabla 3. Grado de funcionalización (GF), viscosidad compleja (η^*), módulo de almacenamiento (G'), y relación de viscosidades (RV1) a 200°C y 10 rad/s.

Material/ Propiedad	PP2	PP2f	SEBS	SEBSf
GF (% en peso)	-	1,01 $\pm$ 0,02	-	1,6*
η^* (Pa.s)	2.915	420	6.147	4.615
G' (Pa)	10.120	1.040	40.133	22.926
RV1	-	0,14	-	0,75

*Reportado por los suplidores

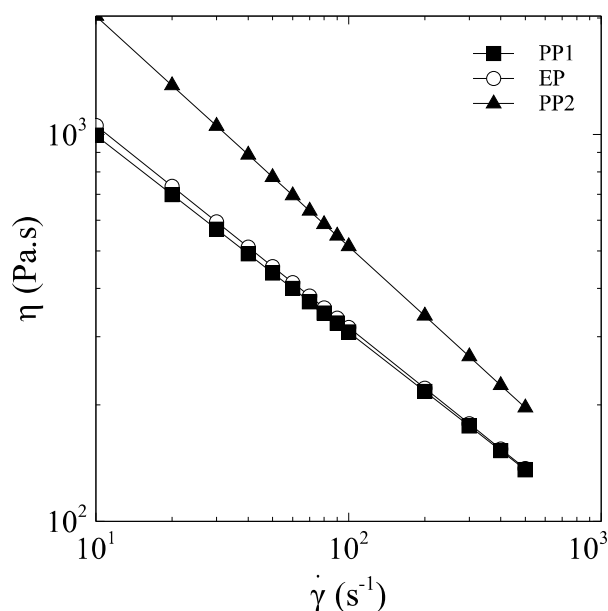


Figura 1. Viscosidad a 200°C en función de la velocidad de deformación de los PPs y del copolímero EP.

3.2 Reometrías capilar y dinámica

Para obtener un adecuado tamaño de partícula de la fase dispersa en mezclas reactivas, hay que tener en

cuenta las propiedades reológicas de los componentes de las mezclas, así como las condiciones de procesamiento de las mismas, Hu [3]. Debido a lo anterior se determinaron las curvas de fluidez de los componentes de las mezclas en un reómetro capilar a 200°C. Las curvas de viscosidad en función de la velocidad de deformación se presentan en la Figura 1 para los tres polipropilenos utilizados (PP1, EP y PP2). Estos materiales muestran un comportamiento pseudoplástico en corte. Como se observa en dicha figura los polipropilenos empleados como fases dispersas (PP1 y EP) presentan un comportamiento similar en sus curvas de fluidez a altas velocidades de corte. Estos se seleccionaron para eliminar el efecto de la viscosidad de la fase dispersa en los tamaños de partícula de las mezclas elaboradas.

Con el fin de obtener bajos valores en los tamaños de partícula de la fase dispersa en mezclas inmiscibles de polímeros se deben emplear componentes (fase continua y fase dispersa) con similares viscosidades a la temperatura y a la velocidad de deformación en el mezclado [1-3]. Adicionalmente, debido al proceso de degradación termo-mecánica del PLA, la viscosidad de este material se determinó en un reómetro dinámico a 200°C y 10 rad/s de frecuencia de oscilación en función del tiempo y se encontró la viscosidad a tiempo cero ($\eta_{PLA}(0)$), para eliminar el efecto de la degradación durante el ensayo en el reómetro, resultando un valor de 1.119 Pa.s.

3.3 Degradación durante el procesamiento y espectroscopía infrarroja (FTIR)

Las viscosidades intrínsecas ($[\eta]$) del PLA sin procesar, del PLA procesado (PLAp) y de la fase PLA correspondiente a cada una de las mezclas después de procesadas se determinaron por viscosimetría capilar en solución y éstos valores se presentan en la Tabla 4, a partir de la viscosidad intrínseca se determinaron los valores de sus pesos moleculares viscosimétricos (M_v). También se reporta la variación de M_v con respecto al PLA sin procesar (ΔM_v).

Adicionalmente, mediante la técnica de espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) se caracterizaron cualitativamente, el poli (ácido láctico) (PLA), el PLA procesado (PLAp) y la fase PLA de las diferentes mezclas con el propósito de distinguir y analizar tanto la

composición química característica del PLA como de la fase PLA en cada una de las mezclas. Tras haber observado detenidamente cada uno de los espectros, se pudo apreciar que en todos ellos aparecieron las bandas de absorción asociadas a la vibración de los grupos funcionales que conforman la molécula del PLA. El análisis se fundamentó básicamente en los cambios más significativos observados, que corresponden a variaciones alrededor de la banda del grupo carbonilo. En la Tabla 5 se reportan los picos de absorción para el PLA sin procesar (PLA) [9,10]. En las Figura 2 y 3 se presentan los espectros FTIR del PLA (PLA), de las mezclas sin carga y de aquellas con carga, respectivamente en un rango de número de onda desde 1.800 hasta 1.700 cm^{-1} . Tras haber observado detenidamente cada uno de los espectros, se pudo apreciar que en todos ellos aparecieron las bandas de absorción asociadas a la vibración de los grupos funcionales que conforman la molécula del PLA. Además los picos a 869 y 755 cm^{-1} son característicos de las fases amorfas y cristalinas del PLA, respectivamente.

Tabla 4. Viscosidad intrínseca de la fase PLA ($[\eta]$), peso molecular (M_v) y su variación (ΔM_v)

Material	$[\eta]$ (mL/g)	$M_v \times 10^{-3}$ (g/mol)	ΔM_v (%)
PLAp	58 ± 9	63	67
(PLA ^m)	40 ± 3	39	79
PLA/PP1 _A	44 ± 4	44	77
(PLA ^m)/PP1 _A	40 ± 4	39	79
PLA/PP1 _B	53 ± 7	57	70
(PLA ^m)/PP1 _B	45 ± 6	45	76
PLA/EP _A	58 ± 8	63	67
(PLA ^m)/EP _A	42 ± 4	41	78
PLA/EP _B	68 ± 8	79	58
(PLA ^m)/EP _B	47 ± 4	48	75

3.3.1 Poli(ácido láctico) y su nanocompuesto (PLA^m)

El procesamiento del PLA recibido en forma de gránulos con un peso molecular viscosimétrico de $1,90 \times 10^5$ g/mol estuvo sujeto a una temperatura de

200°C, lo cual en combinación al tiempo de residencia en la cámara del mezclador (5 minutos) y el efecto de cizallamiento impuesto por éste, hicieron posible la degradación termo-mecánica del polímero y una abrupta disminución de su peso molecular viscosimétrico (M_v), como se hace evidente en la Tabla 4. Signore et al. [13], al utilizar el mismo PLA (2002D), encontraron una reducción del peso molecular promedio en número durante el procesamiento a 200°C de 41 %. También, Nuñez et al. [27] encontraron una disminución en 50 % de la viscosidad newtoniana de éste PLA procesado por extrusión a 210°C con respecto al PLA sin procesar.

Tabla 5. Grupos asociados a cada banda de absorción en el espectro IR del PLA*.

Número de onda (cm^{-1})	Descripción	Asignación
~3571	Estiramiento	-OH (libre)
~2995, ~2944	Estiramientos	~CH ₃
~2881	Estiramiento	~CH
~1755	Estiramiento	~C=O
~1450	Flexión simétrica (δ_s)	~CH ₂
~1380 y ~1350	Flexión y agitación	-OH
~1303	Estiramiento (débil)	-C-O
~1268	Flexión grupo carbonilo	~C=O
~1214	Estiramiento	~C-O
~1130	Estiramiento asimétrico	-C-O-C
~1090	Estiramiento simétrico	-C-O-C
~1047	Flexión	-OH
~926, ~868	Estiramientos	-C-C-

*Garlotta y Lim et al. [9, 10]

En otros trabajos [11-15] se ha reportado una sensibilidad muy alta del PLA a la degradación durante su procesamiento, ya que su estabilidad térmica depende en gran medida de factores como: la temperatura, de los esfuerzos de corte, de las trazas de monómero residual, presencia de humedad, y compuestos organometálicos usados en las reacciones de polimerización, siendo todos los anteriores responsables de la reducción de la longitud de las cadenas poliméricas, bajo reacciones termo-mecánicas y de hidrólisis y/o alcoholisis. Adicionalmente, la degradación térmica del PLA puede seguir tres vías principales, fundamentados básicamente en un mecanismo vía radicales libres en

presencia de oxígeno: (i) eliminación de grupos sustituyentes, (ii) escisión al azar y (iii) depolimerización [12, 14-15] (como se mostrara más adelante en la Figura 3). Tanto Liu et al. [12] como Signori et al. [13] no encontraron diferencias apreciables en las señales FTIR del PLA sin procesar con respecto al PLA procesado debido a que la cinética de degradación en un horno ventilado y en un mezclador interno es de escisiones de cadena al azar con reducción de los grupos carbonilos terminales del PLA procesado en una primera etapa.

Con respecto al nanocompuesto de PLA (PLA^m) es pertinente comparar los pesos moleculares viscosimétricos del PLA procesado (PLAp) y de la fase PLA en el (PLA^m), ya que muestran distintos valores, a pesar de que ambos fueron procesados bajo similares condiciones. La diferencia, y en específico, la mayor disminución del peso molecular viscosimétrico de la fase PLA en el nanocompuesto de PLA se puede atribuir a la presencia de la nanocarga en el sistema. A pesar de su tamaño (nano) y cantidad (5 ppc), la montmorillonita posee partículas inorgánicas, que dada su naturaleza hidrofílica y cantidad de iones metálicos, conduce al aumento de los esfuerzos de corte y la resultante ruptura de las cadenas de la fase PLA en este compuesto. Además de la mayor absorción de humedad (a pesar de que las muestras fueron secadas largo tiempo y al vacío). En la arcilla montmorillonita hay presencia de cationes (Na⁺, Ca²⁺, etc.), los cuales están en los espacios o “galerías” entre las capas de silicato, y éstos incrementan el carácter hidrofílico de la arcilla y por lo tanto de la interfase. Este carácter hidrofílico es el que permite que el agua pudiese solvatar a la arcilla, internándose en las “galerías” inter-laminares.

La existencia de interacciones entre los grupos diol presentes en el agente compatibilizante y el grupo éster en el PLA [4-5, 7-8, 28-30] conducen a un gran aumento de la viscosidad a bajas velocidades de deformación, es así como para el caso de PLA y la fase dispersa podrían limitar el completo filtrado de la matriz de PLA en el nanocompuesto y/o en las mezclas (mayor retención en el filtro del PLA acoplado a la montmorillonita modificada y/o a la fase dispersa). Sin embargo, los coeficientes de correlación obtenidos en la determinación de las viscosidades intrínsecas son elevados (mayores que 0,98). Además, los pesos moleculares

viscosimétricos de la fase PLA han sido obtenidos en otras investigaciones en nanocompuestos de PLA a partir de la técnica de viscosidad intrínseca en solución [5, 14].

3.3.2 Mezclas sin carga

En la Tabla 4 se encuentran variaciones apreciables entre los valores del peso molecular viscosimétrico (M_v) de la fase PLA en las respectivas mezclas sin carga con respecto al PLA sin procesar (ΔM_v). Entre los factores que pueden afectar la degradación de la fase PLA en el proceso de mezclado se encuentran: el tipo de fase dispersa y la eficiencia del agente compatibilizante empleado cuya función emulsificante es rodear la fase continua (PLA) [1-3]. Adicionalmente, los copolímeros de etileno-propileno (EP) son materiales con una mayor estabilidad térmica durante el procesamiento a altas temperaturas que los homopolímeros de PP (PP1) debido a los carbonos terciarios presentes en mayor proporción en los homopolímeros de PP [25-26]. Estos últimos auspician las reacciones de degradación por escisiones de cadena y generan radicales libres en el proceso que podrían aumentar la degradación termo-mecánica de la fase PLA en las mezclas sin carga. Los menores valores en los pesos moleculares viscosimétricos de la fase PLA y las mayores variaciones se encontraron para las mezclas sin carga con el homopolímero de PP (PLA/PP1_A y PLA/PP1_B). En cuanto a la influencia del agente compatibilizante en la degradación de las mezclas, es muy complicado establecer comparaciones ya que el ambiente químico y la eficiencia de los compatibilizantes como agentes emulsificantes son muy diferentes. Sin embargo, la mayor eficiencia del agente compatibilizante como emulsificante (rodear la fase PLA) actuaría como una protección a la degradación de la fase PLA durante el procesamiento. Se esperaría una menor degradación de la fase PLA en la mezcla PLA/EP_B debido a que la reacción de compatibilización establecida hace que la fase olefinica (térmicamente más estable) pueda servir como protector a la fase poliéster [18]. Como se explicará en otras secciones, la mezcla con menores tamaños de partícula de fase dispersa y mayor esfuerzo a la ruptura es la mezcla PLA/EP_B, que a su vez es la que posee la menor degradación de la matriz durante su procesamiento (menor variación del peso molecular viscosimétrico de la fase PLA con respecto al PLA sin procesar).

En la Figura 2 se presentan los espectros FTIR del PLA (PLA) y de las mezclas sin carga en un rango de número de onda desde 1.800 hasta 1.700 cm^{-1} . En líneas generales, las vibraciones de estiramiento correspondientes al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) presentan una banda de fuerte absorción en la región de 1.870-1.540 cm^{-1} . En ésta se observan los cambios en el máximo de la banda característica de los grupos carbonilos alrededor de 1.760 cm^{-1} característico de la funcionalidad éster del PLA, y se aprecian ciertas variaciones en forma y desplazamiento de esta banda en las mezclas preparadas.

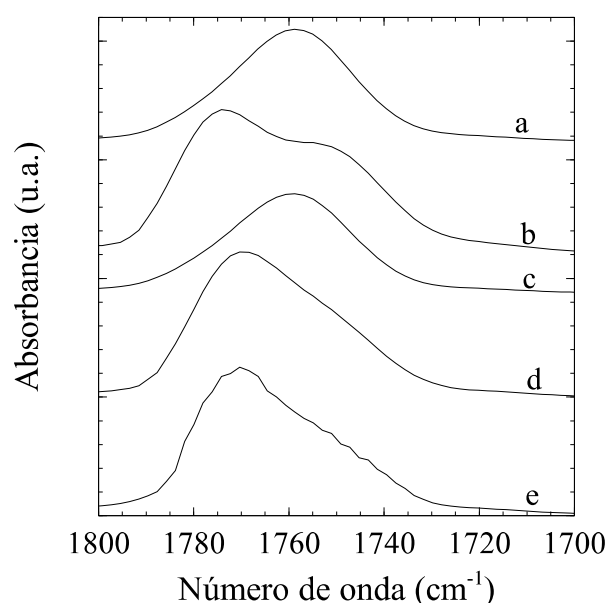


Figura 2. FTIR para el PLA procesado y de la fase PLA para las mezclas sin carga: (a) PLAp, (b) PLA/PP1_A, (c) PLA/PP1_B, (d) PLA/EP_A y (e) PLA/EP_B.

En la fase PLA de las mezclas sin carga y en el PLA procesado (como es de esperarse) se ven bandas de carbonilos, siendo la señal más ancha para las mezclas PLA/PP1_A y PLA/EP_A con un desdoblamiento para la mezcla PLA/PP1_A (curva b); este desdoblamiento y ensanchamiento se puede atribuir al cambio en el ambiente químico vibracional alrededor del carbonilo del PLA, generándose así mayor concentración de grupos carbonilos asociados a ácidos carboxílicos y otras modificaciones químicas que pudo sufrir el enlace éster original del PLA cuyos cambios se aprecian claramente en el diagrama del mecanismo termo-oxidativo propuesto en la Figura 3.

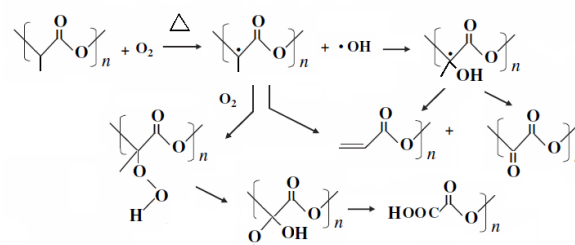


Figura 3. Esquema del posible mecanismo de degradación termo-oxidativa que induce el procesamiento en el poliéster.

Adicionalmente, se observó que la vibración de los grupos asociados a los números de onda ubicados entre 1.500-1.000 cm^{-1} (y que no se muestran aquí por razones de espacio) es similar a la observada en el PLA y en las mezclas sin carga. Todas las mezclas tienen mayor vibración simétrica que asimétrica en los grupos $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (según lo visto en el doblete de ~ 1.130 y ~ 1.090 cm^{-1}). Esto probablemente es consecuencia de la cierta polaridad que puede generar la presencia de restos del agente compatibilizante, además de la formación de grupos funcionales donde está presente el oxígeno, como muestra el diagrama de la Figura 3, lo cual facilita o limita la vibración de ciertos grupos que podrían asociarse a la cadena molecular simple del PLA.

3.3.3 Mezclas con carga

En las mezclas con arcilla se encontró un peso molecular viscosimétrico similar al obtenido en el nanocompuesto de PLA y no se encontraron variaciones apreciables de los pesos moleculares de la fase PLA dentro del error experimental de los ensayos independientemente del tipo de fase dispersa y/o agente compatibilizante empleado. En la Figura 4 se presentan los espectros FTIR de la fase del PLA procesado (PLAp) y en las mezclas que contenían montmorillonita modificada (λ desde 1.800-1.700 cm^{-1}). En esta figura se observan similarmente un ensanchamiento y desplazamiento de su máximo hacia longitudes de onda mayores. Estos cambios se podrían atribuir al hecho conocido que la frecuencia de vibración es inversamente proporcional a la energía de vibración. Siendo así, si el número de onda aumenta ligeramente, es debido a que al ocurrir los procesos de despolimerización (como consecuencia del procesamiento), esto conlleva a la generación de estructuras de menor peso molecular, y por ende a una mayor

concentración de grupos terminales de cadena. Estos grupos funcionales terminales de cadena (fundamentalmente grupos ácidos carboxílicos) modifican el ambiente químico vibracional alrededor del carbonilo y disminuyen su energía vibracional.

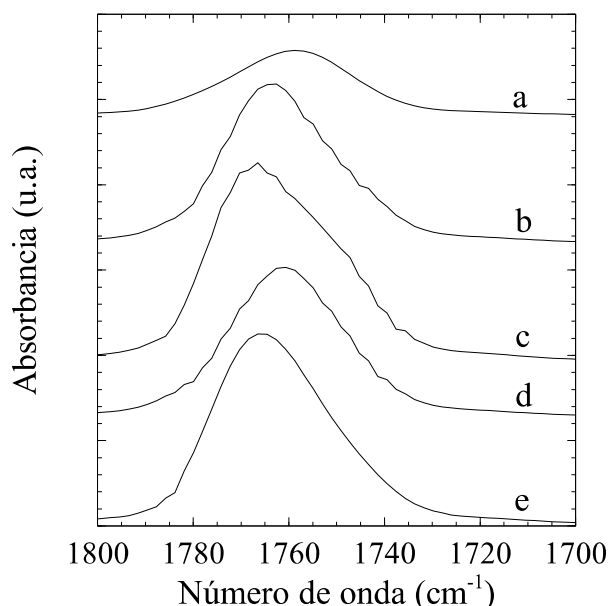


Figura 4. FTIR del PLA procesado y de la fase PLA de las mezclas con carga; a: PLAp, b: (PLA^m)/PP1_A, c: (PLA^m)/PP1_B, d: (PLA^m)/EP_A y e: (PLA^m)/EP_B.

3.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

3.4.1 Mezclas sin carga

El mezclado de polímeros inmiscibles permite obtener materiales con buenas propiedades físicas y procesabilidad con un amplio rango de aplicaciones en la industria, siempre y cuando se tomen en consideración aspectos relacionados con la polaridad, las propiedades reológicas y proporciones de los componentes [1-3]. En la Figura 5 se muestran los diferentes factores que influyen en la morfología de mezclas inmiscibles de polímeros y las interrelaciones entre ellos. En primer lugar el tipo de componentes y su composición (propiedades químicas, reológicas y de tracción). En el mezclado reactivo se incorporan materiales, generalmente copolímeros en bloque o en injerto y/o polímeros funcionalizados que poseen segmentos capaces de promover enlaces moleculares tales como puentes de hidrógeno, enlaces covalentes, interacciones dipolo-dipolo, interacciones iónicas y/o reacciones químicas entre los componentes de la mezcla a lo largo de la interfase. También el tipo de mezclador

tiene una gran influencia (esfuerzos de corte y temperatura) [1-3, 31]. En el mezclador interno utilizado, las velocidades de deformación para 80 rpm son de: 108 y 11 s⁻¹ en la menor y mayor tolerancia de los rotores, respectivamente [32]. La mayor velocidad de deformación produce mayores esfuerzos de corte en la región de menor tolerancia de los rotores.

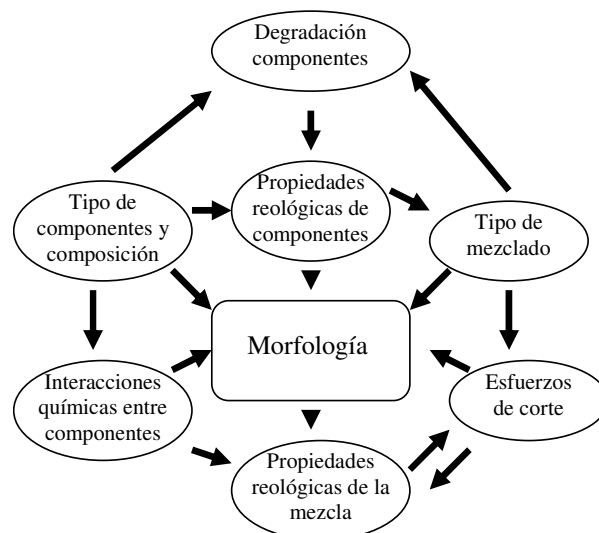


Figura 5. Factores que afectan la morfología de mezclas inmiscibles de polímeros [1-3].

Otro factor a considerar es la influencia de la degradación durante el procesado del PLA. La relación de viscosidades ($\eta_{FD}/\eta_{PLA}(0)$); viscosidad de la fase dispersa y la viscosidad del PLA sin tomar en cuenta el efecto de la degradación del PLA, es decir la viscosidad a tiempo cero a 200°C y 10 s⁻¹ de velocidad de deformación determinada en el reómetro dinámico, se encuentra alrededor de 0,84 para ambas fases dispersas (PP1 y EP). A mayores velocidades de deformación esta relación disminuye debido al mayor carácter pseudoplástico de las fases dispersas en comparación al PLA (ver Figura 1). Sin embargo, la degradación termo-mecánica, oxidativa e hidrolítica de la fase PLA en el mezclador interno a 200°C, aumenta esta relación de viscosidades y por ende el tamaño de partícula de la fase dispersa (hay una disminución de la viscosidad de la fase PLA producto de la degradación por escisiones de cadena). Además, los menores esfuerzos de corte de la matriz (PLA) generados en el mezclador (debido a las bajas viscosidades de la fase PLA) también aumentarían estos tamaños de partícula.

En general, el rango óptimo en estas relaciones de

viscosidades (fase dispersa-matriz) para obtener adecuados tamaños de partícula de la fase dispersa en mezclas inmiscibles debería encontrarse entre 0,3 y 1 [1-3]. En la Figura 6 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de las mezclas sin carga (PLA/PP1_A, PLA/PP1_B, PLA/EP_A y PLA/EP_B), y en la Figura 7 la distribución de tamaños de partícula de la fase dispersa para estas mezclas. En todas las mezclas sin carga se encontraron altos valores en los tamaños de partícula de la fase dispersa y en la distribución de tamaños. Los mayores valores en estos tamaños de partícula se encontraron para las mezclas sin carga con PP1 como fase dispersa y PP2f como agente compatibilizante. En la mezcla PLA/EP_B se observan los menores tamaños de partícula y una menor distribución de tamaños. Estos altos valores en las dimensiones de las partículas de la fase dispersa se pueden asociar a la degradación de la fase PLA en las mezclas durante su procesamiento y a la eficiencia del agente compatibilizante empleado.

En la mezcla PLA/PP1_A, hay un aumento en la relación de viscosidades y una disminución de los esfuerzos de corte en el proceso de mezclado (menor viscosidad de la fase PLA por efectos de degradación). Parámetros que afectan negativamente la disminución del diámetro de las partículas de la fase dispersa. Asimismo, se esperaría una mayor adhesión entre las fases para el terpolímero funcionalizado con anhídrido maléico (SEBSf) ya que posee el mayor grado de funcionalización. Sin embargo, este material posee la más alta viscosidad y su tiempo de difusión (migración hacia la fase dispersa) debe ser mayor en comparación al PP2 funcionalizado (PP2f) con menor viscosidad (ver Tabla 3). Además, el menor valor en el módulo de almacenamiento del PP2f en comparación al SEBSf (ver Tabla 3) permite un mayor estiramiento de la fase dispersa rodeada del agente compatibilizante y por ende menores tamaños de partícula. En el proceso de fractura criogénica, algunas partículas de la fase dispersa fueron expulsadas por esta insuficiente adhesión y aparecen espacios huecos (baja eficiencia del agente compatibilizante empleado y/o poca cantidad).

3.4.2 Mezclas con carga

En referencia a las mezclas con la arcilla montmorillonita modificada (Figura 8), se observan menores tamaños de partícula de la fase dispersa

que en las mezclas sin carga y no se aprecia una gran cantidad de espacios huecos (fases dispersas expulsadas por la fractura criogénica). Además, los menores tamaños de partícula se encuentran para las mezclas con el SEBSf como compatibilizante (mezclas (PLA^m)/PP1_A y (PLA^m)/EP_A).

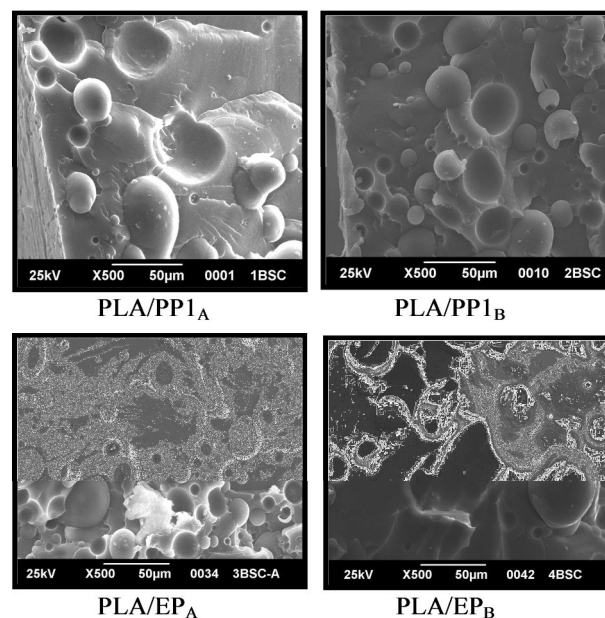


Figura 6. Micrografías MEB de las mezclas sin arcilla.

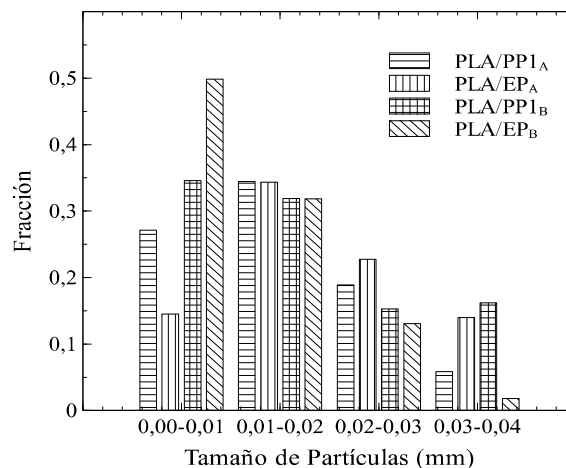


Figura 7. Distribución de tamaños de la fase dispersa en las mezclas sin arcilla.

Se ha reportado que las laminillas de arcilla dispersas en el PLA aumentan la viscosidad de la mezcla y una reducción de los tamaños de partícula de la fase dispersa debería obtenerse [28-30]. Otro efecto que se ha observado en este tipo de mezclas

es la migración de la arcilla hacia el componente con mayor polaridad (en este caso el agente compatibilizante) formando una barrera que impide la coalescencia de las partículas y por ende una gran reducción de tamaños [33-36]. Ambos factores (alta viscosidad y migración de la arcilla) podrían explicar los menores tamaños de partícula de las mezclas con el SEBSf (éste tiene el mayor grado de funcionalización, mayor carácter polar). Por otra parte, las morfologías de estas mezclas son muy diferentes a las observadas en las mezclas sin carga. Existen formas irregulares de fase dispersa, algunas con una geometría no definida (mezclas PLA^m/PP1_B y PLA^m/EP_B).

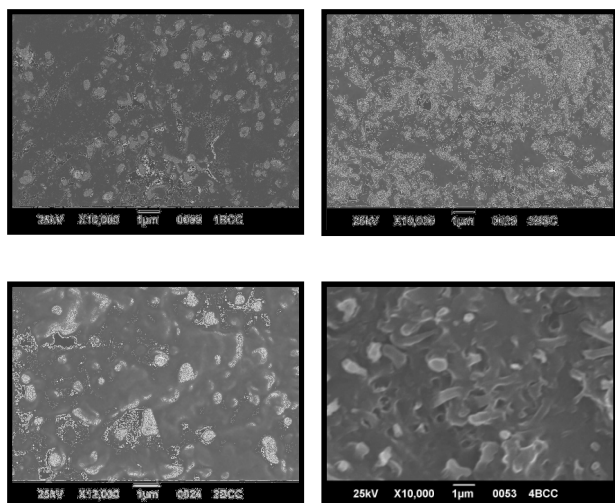
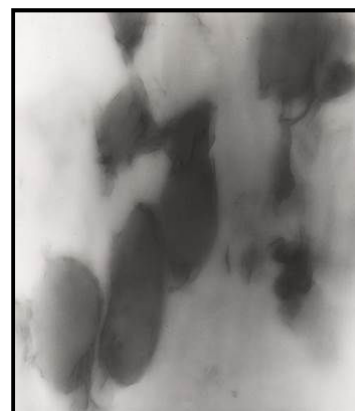


Figura 8. Micrografías MEB de las mezclas con OMMt.

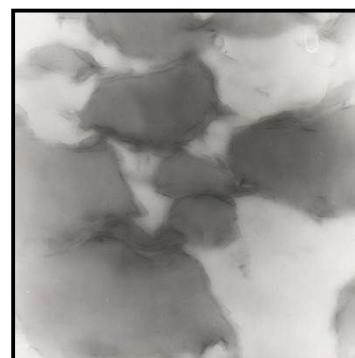
3.5 Microscopía electrónica de transmisión (MET).

La existencia de interacciones entre los grupos diol presentes en el agente de modificación y el grupo éster en el PLA es lo que permite la difusión del PLA hacia los espacios o “galerías” y la posterior separación de las capas (estructuras intercaladas y/o exfoliadas) en los nanocompuestos de PLA. En la Figura 9 se muestra la localización de la arcilla montmorillonita modificada (OMMt) en las mezclas con polipropileno como fase dispersa. En estas micrografías, la parte gris claro corresponde a la matriz (PLA) mientras que las zonas grises oscuras representan la fase dispersa (PP1 ó EP). Las nanopartículas son los pequeños filamentos negros que se observan en la interfase y en la matriz. Estos

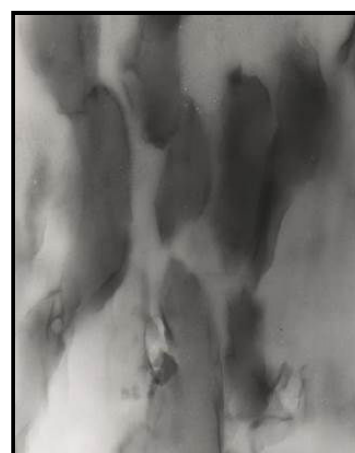
no poseen una forma definida, presentando muchos de ellos curvatura.



— Mezcla (PLA^m)/PP1_A



— Mezcla (PLA^m)/PP1_B



— Mezcla (PLA^m)/EP_A

Figura 9. Micrografías MET de las mezclas con montmorillonita modificada (micromarca = 100 nm).

La localización definitiva o temporal de la nanocarga en la interfase matriz-fase dispersa es un mecanismo necesario para asegurar la reducción del

tamaño de la fase minoritaria, como se observó en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para las mezclas con arcilla (Figura 8). Esta carga forma una especie de cáscara rígida alrededor de las gotas de la fase dispersa, modificando fuertemente su capacidad de deformación y cavitación [33-35].

3.6 Propiedades de tracción

El PLA utilizado es un material de naturaleza frágil ($T_g = 64\text{ }^{\circ}\text{C}$) y a temperatura ambiente se encuentra en estado vítreo, por lo que exhibe un alto módulo y esfuerzo a la ruptura pero baja elongación a la ruptura. Es así que las curvas obtenidas en este ensayo sólo reflejan la parte elástica del material, característica de un proceso de ruptura frágil. Las propiedades de tracción, módulo de Young's, esfuerzo (σ_r) y elongación hasta la ruptura (ϵ_r) se presentan en la Tabla 6 para los materiales estudiados.

Tabla 6. Módulo de Young's (E), esfuerzo y deformación a la ruptura (σ_r y ϵ_r).

<i>Material</i>	<i>E</i> (GPa)	$\sigma_r \pm 2$ (MPa)	ϵ_r (%)
PLAp	$2,1 \pm 0,2$	32	$1,4 \pm 0,5$
(PLA ^m)	$1,8 \pm 0,1$	36	$1,0 \pm 0,6$
PLA/PP1 _A	$1,5 \pm 0,1$	13	$1,0 \pm 0,2$
(PLA ^m)/PP1 _A	$2,1 \pm 0,2$	21	$1,0 \pm 0,2$
PLA/PP1 _B	$1,8 \pm 0,2$	14	$1,0 \pm 0,2$
(PLA ^m)/PP1 _B	$1,9 \pm 0,2$	21	$1,0 \pm 0,2$
PLA/EP _A	$1,5 \pm 0,2$	20	$1,9 \pm 0,2$
(PLA ^m)/EP _A	$1,8 \pm 0,2$	21	$1,4 \pm 0,2$
PLA/EP _B	$1,6 \pm 0,2$	24	$1,7 \pm 0,2$
(PLA ^m)/EP _B	$1,9 \pm 0,2$	22	$1,3 \pm 0,2$

El módulo de Young's y el esfuerzo a la ruptura para todas las mezclas sin carga son menores que el obtenido para el PLA procesado (PLAp) atribuido a los menores valores de estas propiedades de las fases dispersas empleadas. El grado de funcionalización, los valores en las propiedades de

tracción de los componentes de la mezcla, los tamaños de partícula de la fase dispersa y las interacciones entre matriz y fase dispersa son factores fundamentales en la ductilidad de mezclas inmiscibles [1-3]. Las mezclas sin carga con los polipropilenos como fases dispersas no mostraron un comportamiento dúctil, valores muy bajos en la elongación a la ruptura debido a los altos tamaños de partícula de la fase dispersa. Tamaños de partícula óptimos entre $0,3$ a $0,7\text{ }\mu\text{m}$ y alta adhesión entre las fases deben ser obtenidos para generar ductilidad en una mezcla [1-3].

Las mezclas sin carga con la mayor degradación de la fase PLA durante el procesamiento (homopolímero de PP como fase dispersa) exhibieron los menores valores en esfuerzos a la ruptura (PLA/PP1_A y PLA/PP1_B), independientemente del agente compatibilizante utilizado. El mayor valor en el esfuerzo a la ruptura se encontró para la mezcla sin carga con los menores tamaños de partícula de la fase dispersa (PLA/EP_B). Mezclas de PLA sin carga con diversas fases dispersas han sido estudiadas en otros trabajos [17-20]. Reddy et al. [19] también encontraron menores valores en módulo y tenacidad en sus mezclas de PLA con polipropileno.

Por otra parte, el aumento en el módulo de nanocompuestos de polímeros se atribuye a la buena dispersión de la arcilla con la presencia de estructuras exfoliadas e intercaladas [4-8]. Todas las mezclas con carga exhibieron un leve aumento en el módulo elástico. Resultados similares han sido obtenidos por Jollands y colaboradores [36] en sus nanocompuestos de PLA con montmorillonita. El aumento en el módulo obtenido por Fukushima et al. [6] en un nanocompuesto de PLA con la arcilla Cloisite 30B fue de 17 %.

En este trabajo, la presencia de la carga en la interfase matriz- fase dispersa (localización de la carga en el componente con mayor polaridad) esto es en el agente compatibilizante, reduce la eficiencia de éste y por ende una menor elongación a la ruptura en las mezclas con montmorillonita en comparación a las mezclas sin carga. Similares valores en módulos y esfuerzo a la ruptura se encontraron para las mezclas con montmorillonita, independientemente del tipo de fase dispersa y/o compatibilizante usado; sin embargo, no se encontraron óptimas propiedades de tracción. Este resultado se atribuye a la morfología obtenida en

este tipo de mezclas y a la degradación de la fase PLA durante el procesamiento.

4. CONCLUSIONES

El procesamiento del PLA y de sus mezclas en un mezclador interno a 200°C produjo la degradación termo-mecánica y oxidativa de estos materiales y una abrupta disminución de sus pesos moleculares viscosimétricos. Los altos valores en los tamaños de la fase dispersa y los bajos valores en las propiedades de tracción de las mezclas sin montmorillonita fueron atribuidos a esta degradación durante el procesamiento. La variación del peso molecular viscosimétrico de las mezclas preparadas sin carga es función del tipo de PP utilizado como fase dispersa y de la eficiencia del agente compatibilizante empleado. Los pesos moleculares del PLA procesado y del PLA con la nanocarga (montmorillonita), aún cuando ambos fueron procesados bajo las mismas condiciones, muestran valores diferentes; la mayor disminución de la viscosidad intrínseca de la fase PLA del nanocompuesto se encuentra atribuida a la presencia de la nanocarga en el sistema.

Las mezclas mostraron valores menores del módulo de Young's y esfuerzo a la ruptura que los del PLA sin procesar, debido al carácter más flexible y menor resistencia mecánica de las fases dispersas empleadas. Sin embargo, el esfuerzo y la elongación a la ruptura dependen del tamaño de partícula de la fase dispersa y del tipo de agente compatibilizante utilizado. Menores tamaños de partícula de la fase dispersa fueron encontrados en las mezclas con montmorillonita debido probablemente a la migración de ésta hacia la interfase PLA-PP y/o la posible mayor viscosidad de la mezcla. La presencia de la montmorillonita Cloisite 30B aumentó ligeramente el valor del módulo de Young's de las mezclas, a diferencia de las demás propiedades de tracción. Las mezclas sin montmorillonita preparadas con el copolímero de etileno-propileno presentaron las mejores propiedades mecánicas independientemente del tipo de agente compatibilizante utilizado. En el presente trabajo quedo en evidencia la importancia de considerar la degradación durante el procesamiento y su influencia en la morfología y en las propiedades de tracción de mezclas de PLA con poliolefinas y nanocompuestos de PLA con montmorillonita modificada.

5. AGRADECIMIENTOS

Los Autores desean agradecer al Decanato de Investigación y Desarrollo, Grupo de Polímeros II (G-014) y a los Laboratorios "E" y "B" de la Universidad Simón Bolívar. También agradecen al Dr. José María Pastor de la Universidad de Valladolid por el suministro del poli (ácido láctico).

6. REFERENCIAS

- [1]. Robeson LM. "Polymer Blends: A Comprehensive Review". Munchen (Germany): Hanser Gardner Publications, INC, 2007, p. 11-210.
- [2]. Han DC. "Rheology and Processing of Polymeric Materials". Volume 1 y 2. Polymer Rheology. Oxford (United Kingdom): Oxford University Press, 2007, p. 203-246 y 547-622.
- [3]. Hu GH. "Reactive Blending in Screw Extruders". In: Baker W, Scott C, Hu GH, Reactive Polymer Blending. Cincinnati (EE.UU.) Hanser. Publisher, 2003, p. 143-205.
- [4]. Koo JH. "Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications". Manasreh O. (Eds), New York (EE.UU.): McGraw-Hill Nanoscience and Technology Series, 2011, p. 51-95.
- [5]. Ray SS, Okamoto M. Prog. Polym. Sci. 2003; 28:1539-1641.
- [6]. Fukushima K, Tabuani D, Camino G. Mat. Sci. Eng. 2009, 29:1433-1442.
- [7]. Singh S, Ghosh AK, Maiti SN, Raha S, Gupta RK, Bhattacharya S. Polym. Eng. Sci. 2012; 52: 225-252.
- [8]. Kumar P, Sandeep KP, Alavi S, Truong VD. J. Food Sci. 2011; 76 (1): E2-E14.
- [9]. Garlotta DJ. Polym. Environmental. 2001; 9 (2): 63-84.
- [10]. Lim LT, Auras R, Rubino M. Prog. Polym. Sci. 2008; 33: 820-852.
- [11]. Taubner V, Shishoo RJ. J. Appl. Polym. Sci. 2001; 79: 2128-2135.
- [12]. Liu X, Zou Y, Li W, Cao G, Chen W. Polym. Degrad. Stab. 2005; 91: 3259-3265.
- [13]. Signori F, Coltelli MB, Bronco S. Polym. Degrad. Stab. 2009; 94: 74-82.
- [14]. Zhou G. Degradation of Polylactic Acid in the Presence of Microsize and Nanosize Fillers, Ph.D Thesis. New Jersey (EE.UU.): New Jersey's Science & Technology University, 2008.
- [15]. Pillin I, Montrelay N, Bourmaud A, Grohens Y.

- Polym. Degrad. Stab. 2008; 93: 321-328.
- [16]. Liu H, Zhang J. Journal of Polymer Science Part B: Polym. Phys. 2011; 49 (No. 15): 1051-1083.
- [17]. Anderson K, Lim S, and Hillmyer M. J. Appl. Polym. Sci, 2003; 89: 3757-3768.
- [18]. Ho CH, Wang C, Lin C, Lee Y. Polymer. 2008; 49: 3902-3910.
- [19]. Reddy N, Nama D, Yang Y. Polym Degrad Stab.. 2008; 93: 233-241.
- [20]. Balakrishnan H, Hassan A, Wahit MU, Yussuf AA, Bahri S, Razak A. Materials and Design. 2010; 31 (7): 3289-3299.
- [21]. Henton DE, Gruber P, Lunt J, Randall J. "Polylactic Acid Technology". In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. (eds.), Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites. Boca Raton (EE.UU.) CRC Press Inc., 2005, p. 527-578.
- [22]. Nachtigall S, Baumhardt N, Mauler RS. Polym. Eng. Sci. 1999; 39: 630-637.
- [23]. Dorgan JR, Janzen J, Knauss D, Hait SB, Limoges BR, Hutchinson MH. J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 2005; 43: 3100-3111.
- [24]. González N, Rojas de Gáscue B, Figuera W, Lorenzo R, Bracho N. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2008; 9 (3): 331-335.
- [25]. Varela C, Rosales C, Perera R, Matos M, Poirier T, Blunda J, Rojas H. Polymer Composites. 2006; 27: 451-460.
- [26]. Perera R, Rosales C, Albano C, Silva P. "Main-Chain Modification as a Result of Polyolefin Functionalization by Different Techniques", New York (EE.UU.): Research Trends, Nova Science Publishers, Inc., 2010, p. 1-65.
- [27]. Nuñez K, Rosales C, Perera R, Villarreal N, Pastor JM. Polym. Bulletin. 2011; 67: 1991-2016.
- [28]. Pluta M, Jeszka JK, Boiteux G. European Polym. J. 2007; 43: 2819-2835.
- [29]. Zaidi L, Bruzard S, Bourmaud A, Médéric P, Kaci M, Grohens YJ. Appl. Polym. Sci. 2010; 116: 1357-1365.
- [30]. Ko S. W, Gupta RK, Bhattacharya SN, Choi H. Macromol. Mater. Eng. 2010; 295: 320-328.
- [31]. Rosales C, Perera R, Matos M, Poirier T, Rojas H, Palacios J, Quintana S. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2006; 26 (1): 3-19.
- [32]. Schramm G. "A Practical Approach to Rheology and Rheometry". Karlsruhe (Germany): Gebrueder Haake GmbH, 1994, p. 235-238.
- [33]. Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté JC. Polymer. 2009; 50: 1333-1350.
- [34]. Leu YY, Mohd Ishak ZA, Chow WS. J. Appl. Polym. Sci. 2012; 124 (No. 2) 1200-1207.
- [35]. Martins CG, Larocca NM, Paul DR, Pessan LA. Polymer. 2009; 50: 1743-1754.
- [36]. Jollands M, Gupta RK. J. Appl. Polym. Sci. 2010; 118: 1489-1493.

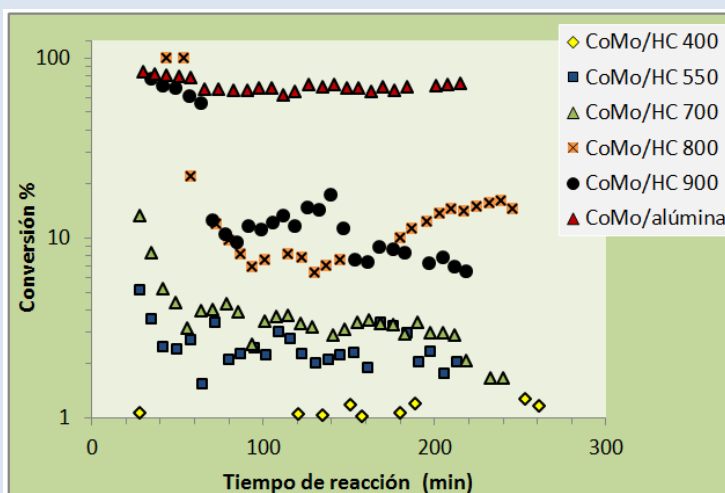
EFECTO DE LA CALCINACIÓN DE HIDROCALUMITAS COMO SOPORTE DE CATALIZADORES SOBRE LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Carlos F. Linares^{1,*}, Jessica Delgado^{1,2}, María Baamonde^{1,2}, Ruth Álvarez^{1,3}, Freddy Ocanto¹, M. Carolina Corao¹, Paulino Betancourt⁴, Joaquín Brito⁵

1: Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Carabobo. 2: Escuela de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.

3: Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad de Carabobo. 4: Centro de Catálisis, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. 5: Laboratorio de Superficies, Centro de Química, IVIC.

* e-mail: clinares@uc.edu.ve



RESUMEN

Se sintetizó la hidrocalumita, un sólido doble laminar compuesto por Ca y Al, utilizando el método de co-precipitación en medio básico (pH= 11). Este sólido fue luego calcinado entre 400 y 900°C, y caracterizado por diversas técnicas tales como: difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y medidas de área superficial BET a fin de determinar las fases presentes y sus parámetros estructurales. Luego, dichos soportes fueron impregnados con Mo y Co como fase activa y promotor respectivamente. Finalmente, los catalizadores fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno como reacción modelo. Los resultados demostraron que la actividad catalítica de estos sólidos depende de la temperatura de calcinación del soporte, siendo el más activo el catalizador calcinado a 800°C.

Palabras Claves: Hidrocalumita, Calcinación, Caracterización, Tiofeno.

EFFECT OF HYDROCALUMITE CALCINATION AS CATALYST SUPPORT ON THIOPHENE HYDRODESULFURIZATION REACTION

ABSTRACT

A Ca and Al lamellar double solid, hydrocalumite, was synthesized by using the co-precipitation method in a basic medium (pH=11). Then, this solid was calcined between 400 and 900°C, and characterized by different techniques such as: X-ray diffraction (XRD), Fourier-Transformed infrared spectroscopy (FT-IR) and surface area measurements (BET) to determine different phases and structural parameters. After that, supports were impregnated with Mo and Co solutions as active phase and promoter respectively. Finally, catalysts were tested in the thiophene hydrodesulfurization as model reaction. Results showed that catalytic activity depend on calcination temperature of support. Catalytic support more active was that calcined at 800°C.

Keywords: Hydrocalumite, Calcination, Characterization, Thiophene

1. INTRODUCCIÓN

La composición del crudo varía de un lugar a otro, inclusive de un pozo a otro, generalmente el porcentaje en peso se consigue dentro de los siguientes intervalos: 84-87% C, 11-14 % H, 0,2 % N, 0-2 % S [1]. De estos componentes, los más perjudiciales para la vida y el ambiente son los óxidos de nitrógeno y el azufre, ya que al combinarse con el vapor de agua, forman ácido nítrico y sulfúrico formando la denominada lluvia ácida [2, 3].

Uno de los procesos más importante llevados a cabo a gran escala es la refinación del petróleo, donde éste se convierte en productos de alto interés como: LPG, gasolina, gas-oil, kerosene, diesel y otros [3].

Durante el proceso de refino, las diferentes corrientes obtenidas del proceso de destilación, deben ser posteriormente purificadas por varios procesos a fin de cumplir con las legislaciones ambientales. De allí que el hidrotratamiento se posicione como un método efectivo capaz de remover heteroátomos como S, N, O y metales, así como la hidrogenación de moléculas aromáticas [2, 3].

Para llevar a cabo el hidrotratamiento, es necesario emplear hidrógeno como reactivo y un catalizador apropiado. Para dar una idea de la importancia del hidrotratamiento, el mercado de catalizadores usado en este proceso representa un 10% de la venta anual de catalizadores [4, 5].

En Venezuela, el Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables (MARNR), preocupados por el deterioro progresivo que sufre nuestro planeta, crearon una serie de leyes, que permiten legislar en materia ambiental. Los límites para el SO_2 es de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el H_2S para un período de medición de 24 horas. Para fuentes fijas de contaminación atmosférica, el límite es de $4200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el SO_2 en procesos de craqueo catalítico y de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para el H_2S en tanques de almacenamiento de productos provenientes de conversión profunda [6].

Los catalizadores más utilizados en hidrotratamiento son CoMo y NiMo sulfurados soportados sobre Al_2O_3 , aunque este soporte tiene una gran actividad inicial, durante la reacción, es desactivado, ya que los heteroátomos y los metales de los crudos se depositan en los poros del soporte, reduciéndose así

la actividad catalítica [7].

En los últimos años, se han incrementado las investigaciones en cuanto al desarrollo de nuevos catalizadores que permitan remover a futuro, los contaminantes hasta el límite de concentración deseado, de manera, que los combustibles usados en la industria y en los automóviles, contengan un mínimo porcentaje de azufre, para evitar producir emisiones nocivas al ambiente sin alterar las características del combustible.

Un soporte que ha sido muy poco estudiado, pero cuyo comportamiento resulta de gran interés, es la hidrocalumita ($[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot (\text{NO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, HC). Su estructura es muy similar a la hidrotalcita $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}] \cdot (\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La estructura de la hidrocalumita está basada en láminas tipo brucita corrugadas con un arreglo ordenado de los iones Ca^{2+} y M^{3+} , hepta y hexa coordinado respectivamente en una relación fija $\text{Ca}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 2:1. Para el caso de los iones Ca^{2+} , el séptimo enlace corresponde a una molécula de agua de la intercapa. La combinación de iones di y tri Valente, origina una carga neta positiva que debe ser compensada por un anión ubicado entre las capas de la brucita[8].

En este tipo de soporte existe una combinación Ca-Al, que podría permitir emplearlo como un catalizador en reacciones básicas o como un soporte catalítico en reacciones de hidrotratamiento [9].

Recientemente, en investigaciones realizadas con catalizadores Co(Ni)Mo/hidrocalumita, se determinó que los precursores CoMo presentaron mayor conversión que los precursores NiMo. El precursor catalítico NiMo/HC que presentó la menor área superficial específica, alcanzó una conversión muy baja en la reacción de HDS de tiofeno [10].

Por otra parte, López et al. [9] estudiaron la hidrocalumita como catalizador en la reacción de isomerización del doble enlace del 1-buteno, encontrando que la temperatura de calcinación tiene un marcado efecto en la formación de fuertes sitios básicos, sin desactivación apreciable.

Bajo estas circunstancias, esta investigación busca el desarrollo de estructuras tipo hidrocalumita variando la temperatura de calcinación, de manera que pueda ser utilizada como soporte catalítico en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de la hidrocalumita (HC).

La hidrocalumita fue sintetizada siguiendo el método de co-precipitación previamente reportado por López et al.[9]. Una solución acuosa de Ca/Al se preparó disolviendo 11,90 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 14,90 g de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua destilada. Esta solución se añadió lentamente sobre una solución de 25 mL de NaOH (25 g) bajo agitación constante usando un agitador magnético y atmósfera inerte. Se mantuvo un pH de 11 durante la reacción de síntesis.

La mezcla resultante se reflujo usando un baño de glicerina a 80 °C por 12 h. Transcurrido el tiempo, la solución se filtró y un sólido blanquecino se recuperó y se lavó con abundante agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Este sólido se secó a 100 °C por 18 h.

El sólido fue dividido en cinco partes iguales y calcinados a 400, 550, 700, 800 y 900°C en una mufla por 4h usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min denominándolas como HC 400, HC 550, HC 700, HC 800 y HC 900 respectivamente.

2.2 Impregnación de la hidrocalumita.

Todas las porciones calcinadas fueron posteriormente impregnadas con Mo como fase activa y Co como promotor en función de su mayor actividad en la reacción de hidrodesulfuración [7]. La impregnación se llevó a cabo usando el método de humedad incipiente (1,5 mL/g de sólido). El Mo fue impregnado como MoO_3 al 15% p/p usando una sal de heptamolidato de amonio (0,099 M en heptamolibdato de amonio). El Co fue co-impregnado en una relación atómica Co:3 Mo, usando una sal de nitrato de Co (II) (0,0179 M en nitrato de Co). Los sólidos impregnados fueron secados a temperatura ambiente por 24 h y luego calcinados a 420°C por 4 h usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

2.3 Caracterización de los sólidos.

La hidrocalumita calcinada y los precursores catalíticos fueron caracterizados mediante las técnicas de difracción de rayos X DRX usando un equipo Phillips PW3710 ($\text{CuK}\alpha$: 1,542), infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) usando KBr como agente aglutinante (Shimadzu 8400s IRFT) y medidas de área superficial BET usando un

Micromeritics ASAP 2010 y N_2 como gas adsorbente.

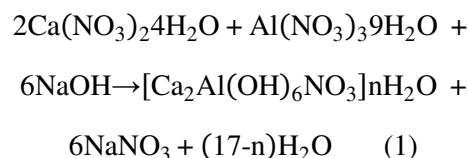
2.4 Actividad catalítica.

Los precursores catalíticos CoMo/hidrocalumita fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. El tiofeno es considerado una molécula modelo frecuentemente usada en reacciones de hidrotratamiento[7]. La reacción de tiofeno fue llevada a cabo en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica. Todos los catalizadores fueron previamente sulfurados con una solución CS_2 (10 v/v %, 10 mL.h⁻¹)/heptano bajo una corriente de vapor de H_2 (100 mL.min⁻¹) por 3h de reacción a 450°C. Luego, la reacción de HDS de tiofeno se llevó a cabo usando 200 mg del catalizador y una alimentación (2,7 10⁻⁴ cm³ s⁻¹) compuesta por una solución de tiofeno al 6% v/v en tiofeno y una corriente de H_2 (0,25 cm³ s⁻¹) a 320 °C. Los parámetros elegidos fueron escogidos en función de las experiencias obtenidas en nuestro laboratorio[10]. A manera de comparación en la actividad catalítica, se empleó un catalizador comercial CoMo/ γ -alúmina. El sistema fue cubierto con una manta de calentamiento (150 °C) de manera de evitar la condensación de los productos de reacción. Los productos fueron inyectados en un cromatógrafo Varian 3800 (AutoSystem XL) equipado con un detector de ionización a la llama.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de la hidrocalumita.

Se utilizó la metodología empleada por López et al[9]. La siguiente fórmula permite describir la reacción de síntesis, donde n representa la cantidad de agua contenida en la estructura. Esta fórmula señala la estequiometría seguida para llevar a cabo dicha reacción, además la presencia de NaOH muestra la importancia de mantener el pH establecido en dicha reacción.



3.2 Caracterización de la hidrocalumita sintetizada y calcinadas.

3.2.1 Análisis por la técnica de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)

La figura 1 (HC) muestra el espectro FT-IR de la hidrocalumita sintetizada HC. Las bandas a 1378, 822 y 721 cm^{-1} corresponden a los modos vibracionales ν_1, ν_2 y ν_3 del ión nitrato el cual se encuentra ocluido dentro de las capas alternas de la hidrocalumita. La absorción entre 3500-3600 cm^{-1} se atribuye a la vibración de los enlaces de los grupos OH asociados al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de los iones presentes en la hidrocalumita[11]. Las bandas a 2910 y 2852 cm^{-1} podrían estar asociadas a grupos OH enlazado a los iones carbonatos en la región de intercapa de la hidrocalumita [12]. La banda ancha en 1646 cm^{-1} indica la presencia de grupos OH del agua presente en la región interlamina de la HC. La banda a 1458 cm^{-1} corresponde a la vibración O-C-O para los aniones CO_3^{2-} ocluidos en las interlamina de la hidrocalumita, atribuidos a la adsorción de CO_2 del aire disuelto en el medio básico durante la preparación de la HC ó la presencia de iones carbonatos (CaCO_3) una vez ocurrida la deshidroxilación de la hidrocalumita[12]. Ambas bandas aparecen en la misma región. Las bandas correspondientes a las vibraciones del enlace Al-O en la estructura se observan entre 788-509 cm^{-1} , y a menos de 500 cm^{-1} se distinguen las vibraciones del enlace Ca-O [13]; las mismas no pudieron identificarse por limitaciones del equipo utilizado para realizar el análisis de infrarrojo.

Investigaciones realizadas por López et al. [9], Campos et al. [11] y Vieille et al. [13], reportan que la transformación de la estructura cristalina de la HC ocurre en 3 etapas: entre 100-200 $^{\circ}\text{C}$ se pierde el agua fisisorbida contenida en la estructura, entre 200-300 $^{\circ}\text{C}$ y 300-800 $^{\circ}\text{C}$, ocurre la deshidroxilación y expulsión del anión, sin poder determinar cual ocurre primero.

La figura 1 (HC 400) señala el espectro FT-IR de la muestra calcinada a 400 $^{\circ}\text{C}$. Para este sólido no hubo cambios apreciables con la calcinación, y se mantuvieron las mismas bandas observadas en HC (Fig. 1). Para esta temperatura de calcinación se esperaba la disminución y/o desaparición de las bandas de nitrato (1378, 822 y 721 cm^{-1}), carbonato (2910 y 2852) y las moléculas de agua (3500-360 y 1646 cm^{-1}). El hecho de que estas bandas se

mantuvieran, a pesar de la temperatura de calcinación, podría indicar que el tiempo de calcinación no fuese lo suficiente, para que ocurriera la deshidroxilación de las moléculas de agua y expulsión de los aniones, como estaba previsto [9, 11, 13]. La banda a 1458 cm^{-1} podría ser una combinación de bandas correspondientes a los iones carbonatos ocluidos débilmente entre las láminas de la HC[12] y las bandas de carbonato propias de las flexiones C-O del CaCO_3 presente en la superficie de la estructura, una vez que ocurra la deshidroxiación de la hidrocalumita.

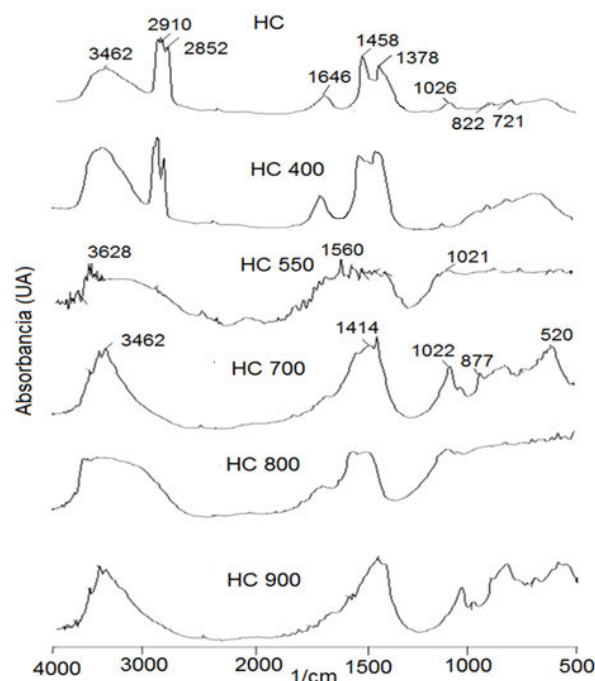


Figura 1. Espectro infrarrojo de la hidrocalumita sintetizada y calcinadas a diferentes temperaturas.

A partir de 550 $^{\circ}\text{C}$ de la calcinación de HC, se comienza a evidenciar el comportamiento que sufre la HC cuando se transforma a otras fases más estables. De acuerdo con la figura 1 (HC 550), desaparecen las bandas a 2910, 2852 y 1646 cm^{-1} . Asimismo, disminuyen la intensidad de las bandas características de los grupos funcionales principales presentes en la muestra de HC, tales como: los grupos OH asociados al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (3628 cm^{-1}) y al agua (1669 cm^{-1}), el modo vibracional ν_1 del ion NO_3^- (1398 cm^{-1}), la banda de flexión y tensión del enlace del ion carbonato ocluido entre las láminas de la hidrocalumita.

En la figura 1 (HC 700, HC 800 y HC 900), donde las muestras fueron calcinadas a temperaturas comprendidas entre 700 y 900°C, los espectros son muy semejantes, y se observa dos bandas anchas bastantes pronunciadas a 3462 y 1414 cm^{-1} . La primera corresponde a grupos OH pertenecientes a las moléculas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y, la segunda banda a grupos carbonatos (carbonato de calcio) formados durante la deshidroxilación de la HC. Adicionalmente, no se descarta que existan moléculas de agua y CO_2 fisisorbido que reaccionaran en la superficie básica de las HC, una vez que éstas fuesen calcinadas, tal como sucede con las hidrotalcitas básicas [14].

3.2.2 Análisis por la técnica de difracción de Rayos X (DRX).

La figura 2, muestra los difractogramas de rayos X correspondiente a las muestras HC sin y calcinadas a diferentes temperaturas. Para un mejor entendimiento de los difractogramas, se decidió la identificación de los picos de mayor tamaño.

La HC sintetizada sin calcar, presentó un único pico a 19,96 (2θ), el cual puede ser adjudicado a la fase HC, la ausencia de otros picos refleja el carácter amorfo de la HC o a pequeños cristalitas que no llegaron a difractar.

La calcinación a 400°C, conllevó a la identificación de CaCO_3 (JCPDS: 70-0095) y CaO (JCPDS: 17-0912). La presencia de carbonato de calcio, pudiese estar asociada a la hidroxilación parcial de la hidrocalumita, tal como lo describe el FT-IR (Figura 1 (HC 400)). Por otra parte, la ausencia de picos correspondiente a la HC pudiese estar asociada al carácter amorfo o a la presencia de pequeños cristalitas que no llegaron a difractar. Esta fase HC, imposible de identificar usando DRX, pudo ser determinada por espectroscopia de FT-IR (Figura 1)

Cuando las muestras fueron calcinadas a: 550, 700, 800 y 900°C, se observan aparte de la fase HC, otras fases tales como: CaCO_3 (JCPDS: 70-0095), CaO (JCPDS: 17-0912) y mayenita $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (JCPDS: 48-1882) producto de la deshidroxilación de la HC por efecto de la temperatura. Según López et al. [9], a 500°C el sólido se transforma en una sola fase de CaO , y a 600°C es una mezcla de CaO y $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, lo que no concuerda con el resultado obtenido. Quizás el tiempo de calcinación no fue el apropiado para alcanzar la transformación total. Otra

explicación plausible para la determinación de CaCO_3 en estas muestras calcinadas, podría estar asociada a la reacción del CO_2 del ambiente con la humedad ambiental llevando a la conformación de los iones carbonato.

Por otra parte, los espectros de difracción de rayos X (Figura 2) correspondientes a las muestras calcinadas HC 550 hasta HC 900, muestran señales correspondientes a la HC. Algunos autores, como Reddy et al. [14], han señalado que la exposición de hidrotalcitas, materiales semejantes a las hidrotalcitas, a la exposición del CO_2 del medio ambiente, permite la reconstrucción de la hidrotalcita, aún cuando ésta haya sido calcinada previamente. Un fenómeno similar pudiese estar ocurriendo con las hidrocalumitas calcinadas, de allí, la presencia de la HC en estas muestras calcinadas.

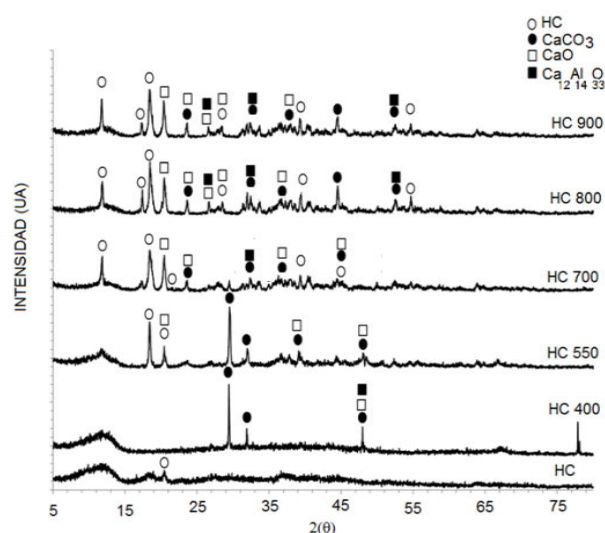


Figura 2. Difractogramas de rayos X de la hidrocalumita sintetizada y calcinadas a diferentes temperaturas.

3.2.3 Análisis por la técnica de medidas de área superficial BET.

La Tabla 1 muestra el área superficial BET de los soportes calcinados. En general, las áreas aumentan con la calcinación con un máximo a 550°C. El aumento del área podría estar asociado a la deshidroxilación y expulsión de los aniones interlaminares de la HC generado la presencia de microporos [9], este comportamiento es contrario al observado en las hidrotalcitas, donde el área superficial disminuye con el aumento de la temperatura [9].

Tabla 1. Áreas superficiales BET de la hidrocalumita sintetizada y calcinadas a diferentes temperaturas.

Muestra	Área BET (m ² /g)
HC	6,3
HC 400	7,2
HC 550	15,7
HC 700	13,9
HC 800	11,9
HC 900	10,0

3.2.4 Análisis por la técnica de difracción de Rayos X (DRX) de los precursores catalíticos

La figura 3 representa los difractogramas de DRX de los soportes catalíticos impregnados con las sales de Co y Mo, y su posterior calcinación. Debido a que los espectros fueron muy similares, se tomó la

leyenda en el primer y último difractograma para un mejor entendimiento de los mismos. Los espectros revelaron la presencia de diferentes fases determinadas por DRX (Figura. 3), tales como CaO (JCPDS: 17-0912), CaCO₃ (JCPDS: 70-0095), mayenita Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (JCPDS: 48-1882), sheelita CaMoO₄ (JCPDS: 85-1267), óxido de cobalto Co₃O₄ (JCPDS: 78-1970) y la espinela de CoAl₂O₄ (JCPDS: 82-2252). La existencia de las tres últimas fases descritas anteriormente en los precursores, se debe a la impregnación del soporte con la sal molibdeno y la sal de cobalto.

3.2.5 Comportamiento catalítico de los precursores catalíticos sintetizados.

En la figura 4 se muestra el comportamiento catalítico que presentaron los precursores a 320 °C y presión atmosférica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS), y se compara con el catalizador comercial CoMo/γ-Al₂O₃.

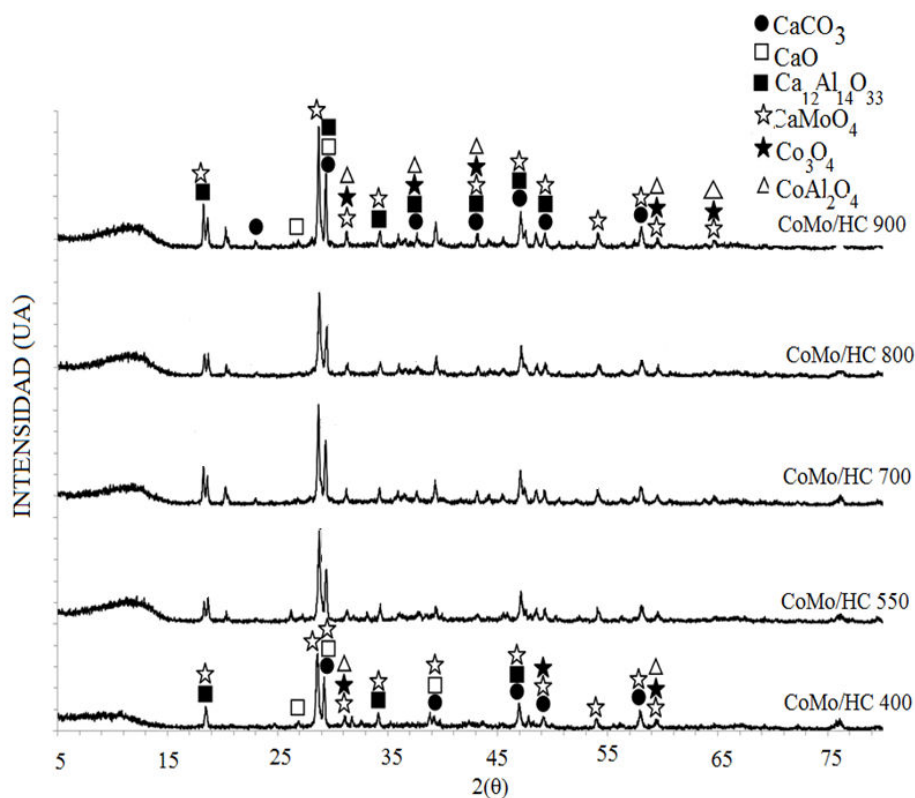


Figura 3. Difractogramas de rayos X de los precursores catalíticos CoMo soportados en hidrocalumita calcinadas a diferentes temperaturas.

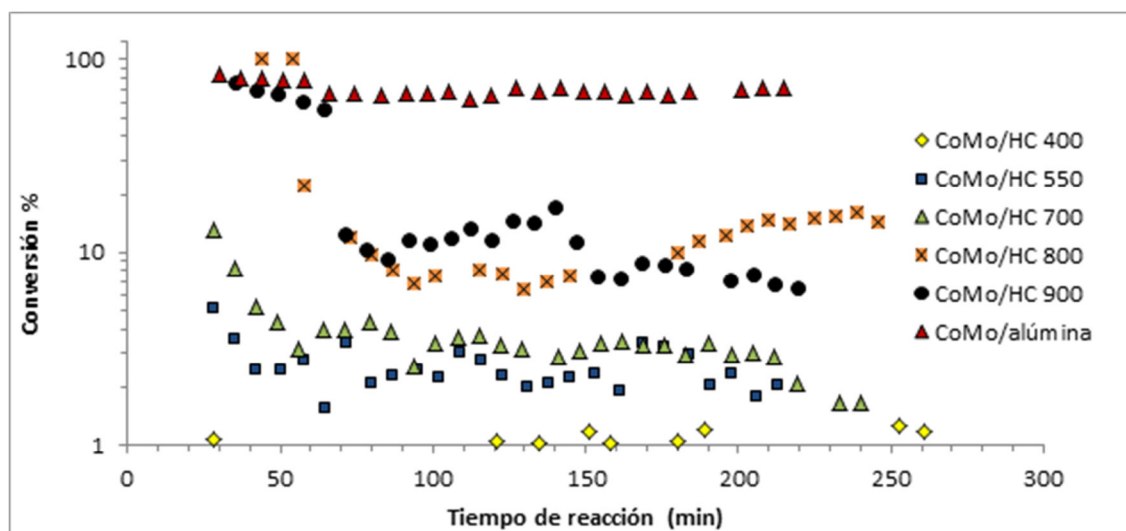


Figura 4. Comportamiento catalítico en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno usando los precursores CoMo/hidrocalumita calcinadas a diferentes temperaturas.

De acuerdo a los resultados reflejados en la figura anterior, el catalizador comercial obtuvo la mayor conversión, alrededor del 65%, durante la reacción de hidrosulfuración de tiofeno. Durante los 15-30 min de reacción el precursor CoMo/HC 400 tuvo una conversión de 0,35%, sin embargo durante el tiempo restante de reacción se mantuvo estable en 1,2% aproximadamente. Para el precursor CoMo/HC 550, en los primeros 30 minutos de reacción presentó conversiones de alrededor 3%, valor que luego se estabilizó en 2,5% aproximadamente al finalizar la reacción. Para el precursor CoMo/HC 700, la conversión fue de 5% en la primera media hora de reacción, luego se estabilizó en 3,5% aproximadamente. El catalizador CoMo/HC 800 presentó una conversión del 21% la durante los primeros 30 minutos de reacción, luego la misma se mantuvo en 12% aproximadamente durante su estabilización; mientras el catalizador CoMo/HC 900, la conversión inicial obtenida fue de 80% estabilizándose en un 8% aproximadamente. Estos cambios abruptos en la conversión pueden deberse a la formación de coque lo cual obstruye los sitios activos del catalizador haciéndolos menos activos en el tiempo [15]

Como puede verse, estos precursores fueron menos activos que el catalizador comercial. La presencia de fases más difíciles de reducir como molibdato de calcio y las bajas áreas superficiales presentadas podrían ser las responsables de estas bajas

actividades. Los molibdatos de metales alcalino-térreo, y alcalinos, muestran una menor reducibilidad que el MoO_3 y/o los molibdatos mixtos de Co y Ni[16-18].

Por otra parte, dentro de los catalizadores usando hidrocalumita como soporte, el precursor que obtuvo la mayor conversión fue el soporte previamente calcinado a 800 °C, lo que podría indicar que fue el que tuvo mejor interacción de la fase activa con el soporte. Si bien, los precursores tuvieron áreas superficiales parecidas, el soporte calcinado a 800 °C fue uno de los que presentó mayor área superficial, quizás estos podría contribuir a la mayor conversión observada.

4. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis y caracterización de hidrocalumitas Ca/Al. Los resultados de la caracterización mediante los análisis de DRX y FT-IR aplicados a la síntesis de la hidrocalumita obtenida confirmaron, en principio, la presencia de este sólido. La calcinación de la hidrocalumita a diferentes temperaturas comprendidas entre 400-900 °C, conllevó a la formación de nuevas fases a expensas de la hidrocalumita sintetizada. La impregnación de estas hidrocalumitas calcinadas con Mo y Co, y su uso como catalizadores de hidrotratamiento, señalaron que la calcinación, no solo afecta las propiedades texturales de estos catalizadores sino que también la actividad de éstos

se ve afectada. Estos estudios reflejan que este soporte debe seguir siendo estudiado para obtener mejores beneficios de éste como soporte en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos al Proyecto de Grupo PAE-FONACIT # 2011000797 y al CDCH 038-11 por el financiamiento económico a este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1]. Gray MR. Upgrading petroleum residues and heavy oils. Edt. MR. Gray, New York: M. Dekker, 1994.
- [2]. Speight JG. The desulfurization of heavy oils and residua, 2nd Ed. New York (USA): Heinemann H. Ed.; Chemical Industries; M Dekker, 2000.
- [3]. Leyva C, Rana MS, Trejo F, Ancheyta J. Ind Eng. Chem Res. 2007; 46: 7448-7466.
- [4]. Topsøe H, Clausen BS. Catal. Rev-Sci. Eng. 1984; 26: 395-420
- [5]. Bouwens SMAM, van Zon FBM, van Dijk MP, van der Kraan AM, de Beer JAR, van Veen JAR, Koningsberger DC. J. Catal. 1994; 146: 375-393
- [6]. Norma sobre calidad del aire y control de la contaminación atmosférica. Decreto N° 638. N° 4.899 MARN. 1999.
- [7]. Vrinat ML, Appl. Catal. 1983; 6(2): 137-158.
- [8]. Rousselot I, Taviot-Guého C, Leroux F, Léone P, Paldeau P, Besse JP. J. Solid Sta Chem. 2002; 167: 137-144.
- [9]. López-Salinas E, Llanos ME, Cortés MA, Schifter I. J. Porous Mater. 1995; 2 (4): 291-297.
- [10]. Bretto P. Análisis de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno empleando hidrocalumita como soporte catalítico, Tesis de Pregrado, Carabobo (Venezuela): Universidad de Carabobo, 2011..
- [11]. Campos-Molina M, Santamaría-González J, Mérida-Robles J, Moreno-Tost R, Alburquerque M, Bruque-Gámez S, Rodríguez-Castellón E, Jiménez-López A, Maireles-Torres P. Energy Fuels. 2009; 24 (2): 979-984.
- [12]. Mora M, López MI, Jiménez-Sanchidrián C, Ruiz JR. Solid Sta. Scie. 2011; 13: 101-105.
- [13]. Vieille L, Rousselot I, Leroux F, Besse J, Taviot-Guého C. Chem. Mater. 2003; 15 (23): 4361-4368.
- [14]. Ram Reddy M, Xu Z, Lu G, da Costa D. Ind. Eng. Chem. Res. 2006; 45: 7504-7509.
- [15]. Furimsky E, Massoth FE. Catal. Today. 1993; 17: 537-668
- [16]. Brito JL, Laine, J. 1993. J. Catal. 1993; 139 (2): 540-550.
- [17]. Driscoll SA, Gardner DK, Ozkan US. J. Catal. 1994; 146 (2): 379-392.
- [18]. Abello MC, Gomez MF, Casella M, Ferretti OA, Banares MA, Fierro JLG. Appl. Cat. A: Gen. 2003; 251(2): 435-477.

TITULO DEL MANUSCRITO

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

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

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

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

RESUMEN

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

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

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

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

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

1.- INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

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.

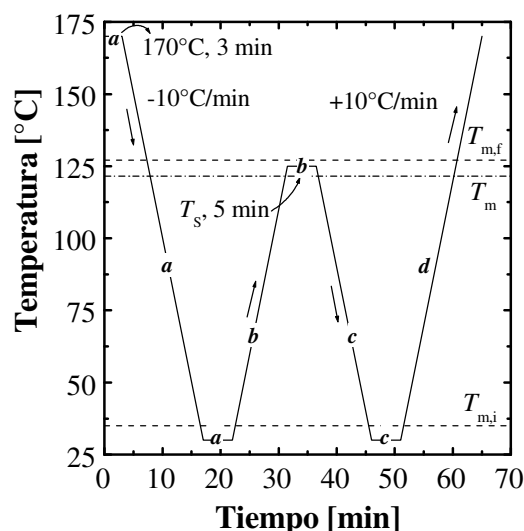


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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.	Homopo l.
Contenido de ácido isofáltico [% mol] ^a	2,32	2,28	-
Contenido de dietilenglicol [% mol] ^a	2,57	2,52	1,85

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

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

3.2.1.- Ecuaciones

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

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

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

4.- CONCLUSIONES

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

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

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

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

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

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

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

una oración o párrafo).

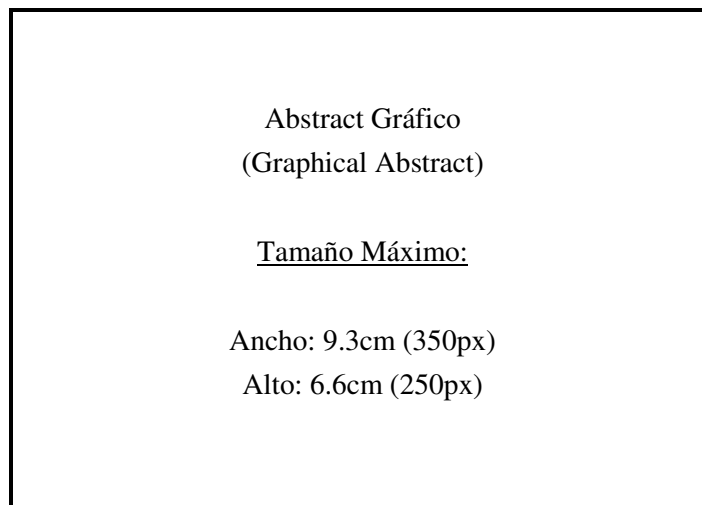
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el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

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

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

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

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



ENVÍO DEL MANUSCRITO

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

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

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

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

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

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

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

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

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

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

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

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

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

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

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

3. INDEXACIÓN

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

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

- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el **FONACIT**, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.