

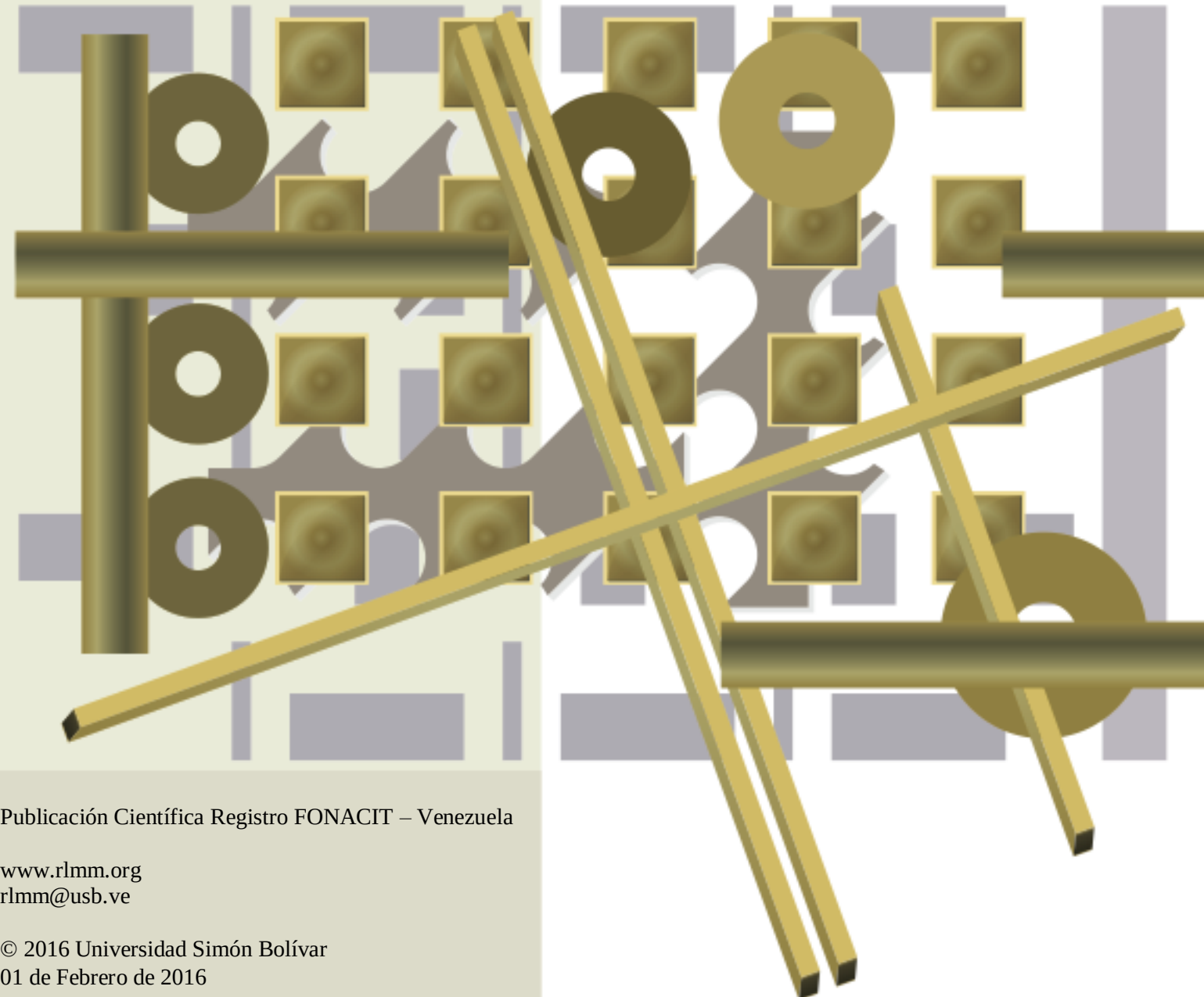


# **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**

**Rev. LatinAm. Metal. Mater**

Universidad Simón Bolívar  
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 36 No. 1 (p. 1-106)



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](http://www.rlmm.org)  
[rlmm@usb.ve](mailto:rlmm@usb.ve)

© 2016 Universidad Simón Bolívar  
01 de Febrero de 2016

## COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

### Editor en Jefe | Chief Editor

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

### Editores de Área | Area Editors

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

**Cerámicas** *Dr. Pablo Botta*  
**(Ceramics)** 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** *Dr. José Gregorio La Barbera*  
**(Metals)** Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

**Nuevos Materiales y Procesos** *Dr. Pedro Delvasto*  
**(New Materials and Processes)** Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

**Polímeros y Biomateriales** *Dr. Sebastián Muñoz-Guerra*  
**(Polymers and Biomaterials)** Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España  
*Dr. Rose Mary Michell*  
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.  
*Dr. Arnaldo Lorenzo*  
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

**Metalurgia y Nanomateriales** *Dr. Domingo Antonio Ferrer*  
**(Metallurgy and Nanomaterials)** Microelectronics Research Center University of Texas, Estados Unidos.

### Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

*Dr. Arnaldo T. Lorenzo L.* (Texas, USA)

### Editor de Diagramación | Layout and Proofreading Editor

*Dr. Carmen Pascente* (Oregon, USA)

### Consejo Directivo / Directive Council

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

### Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

## Consejo Editorial | Editorial Board

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

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

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

## Patrocinadores | Sponsors

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

---

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

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

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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

CONTENIDO: Volumen 36, No. 1 (2016)

CONTENTS: Volume 36 Nr. 1 (2016)

Editorial

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016**, **36(1)**: 1

## ARTÍCULOS REGULARES

[RESISTENCIA A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA EN PELÍCULAS DELGADAS DE  \$\text{Bi}\_x\text{Ti}\_y\text{O}\_z\$  PRODUCIDAS POR SPUTTERING R.F.](#)  
[\(HIGH-TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE OF  \$\text{Bi}\_x\text{Ti}\_y\text{O}\_z\$  THIN DEPOSITED BY R.F. SPUTTERING\)](#)

Jhon Jairo Olaya Florez, Oscar Piamba, Johanan Parra

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016**, **36(1)**: 2-8

[BIOADHESIVOS TIPO POLIURETANO OBTENIDOS A PARTIR POLIOLES DERIVADOS DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN MODIFICADO POR GLUCOSILACIÓN CON ETILENGLICOL CANDIDATOS EN APLICACIONES BIOMÉDICAS](#)  
[\(BIOADHESIVE POLYURETHANE OBTAINED FROM POLYOLS DERIVED OF CASTOR OIL AND STARCH MODIFIED CANDIDATES IN BIOMEDICAL APPLICATIONS\)](#)

Manuel F. Valero, Luis E. Diaz

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016**, **36(1)**: 9-19

[THERMALLY STIMULATED PROCESS IN A CERAMIC IONIC CONDUCTOR BY TSDC TECHNIQUE](#)  
[\(PROCESOS ESTIMULADOS TÉRMICAMENTE EN UNA CERÁMICA CONDUCTORA IÓNICA POR LA TÉCNICA DE TSDC\)](#)

Roman Alvarez, Fernando A. Londono, Fidel Guerrero

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016**, **36(1)**: 20-25

[ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN BIOPOLÍERO COMPUESTO PPY/ALMIDÓN DE CASSAVA](#)  
[\(ELECTROCHEMICAL STUDY OF COMPOSITE BIOPOLYMER PPY/CASSAVA STARCH\)](#)

Alvaro Angel Arrieta Almario, Manuel Palencia Luna

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016**, **36(1)**: 26-35

[CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS UTILIZANDO BARBOTINAS ESTABLES DE NANOPARTÍCULAS DE  \$\text{SnO}\_2\$  DOPADAS CON CoO](#)  
[\(FORMATION OF CERAMICS USING STABLE SLURRY OF  \$\text{SnO}\_2\$  NANOPARTICLES DOPED WITH CoO\)](#)

Carol Julieth Aguilar Paz, Yasser Halil Ochoa Muñoz, Jorge Enrique Rodríguez Páez

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016**, **36(1)**: 36-44

---

[RECUBRIMIENTOS LASER CLADDING DE TiAl SOBRE Ti6Al4V: CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA \(TiAl LASER CLADDING COATINGS ON Ti6Al4V: TRIBOLOGICAL CHARACTERIZATION\)](#)

Jenny C. Zambrano, Bernabé Carcel, Juan Carlos Pereira Falcón, Vicente Amigó

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016, 36(1):** 45-53

---

[OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PIGMENTO CERÁMICO  \$\text{CuCr}\_2\text{O}\_4\$  POR LOS MÉTODOS ALTERNATIVOS DE SÍNTESIS: MICELAS NORMALES Y GEL CITRATO \(PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC PIGMENT  \$\text{CuCr}\_2\text{O}\_4\$  BY ALTERNATIVE METHODS OF SYNTHESIS: NORMAL MICELLES AND CITRATE GEL\)](#)

Edgar A. Chavarriaga M., Juan F. Montoya C., Juan C. Restrepo G., Oscar J. Restrepo B.

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016, 36(1):** 54-60

---

[CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y MECÁNICAS DE PORCELANAS DENTALES FELDESPÁTICAS EMPLEANDO HUESO BOVINO COMO REEMPLAZO DEL FELDESPATO \(PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF FELDSPATHIC DENTAL PORCELAIN USING BOVINE BONE AS REPLACEMENT OF FELDSPAR\)](#)

Yimmy F. Silva Urrego, Silvio Delvasto

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016, 36(1):** 61-69

---

[SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SULFONATED STYRENE DIVINYLBENZENE COPOLYMERS AS STABILIZERS FOR METALLIC NANOPARTICLES \(SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COPOLÍMEROS SULFONADOS ESTIRENO-DIVINILBENCENO COMO ESTABILIZADORES DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS\)](#)

Oscar Javier Suarez, José Edgar Alfonso Orjuela, Jhon Jairo Olaya

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016, 36(1):** 70-77

---

[COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE SISTEMAS CEMENTANTES BINARIOS \(CEMENTO PORTLAND – CENIZA VOLANTE – ESCORIA DE ALTO HORNO\) \(MECHANICAL PERFORMANCE OF CEMENTITIOUS BINARY SYSTEMS \(PORTLAND CEMENT–FLY ASH–BLAST FURNACE SLAG\)\)](#)

Jhon Cárdenas Pulido, Juan Lizarazo-Marriaga, Willian Aperador Chaparro

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016, 36(1):** 78-98

---

## INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Instrucciones para el Autor

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016, 36(1):** 99-104

---

## INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Información del Revista

*Rev. LatinAm. Metal. Mat.* **2016, 36(1):** 105-106

## EDITORIAL

Nos complace presentar el presente número 1 (primer semestre del año 2016) del volumen 36 de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. En este número se publican 10 artículos regulares de autores iberoamericanos.

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

[www.rlmm.org](http://www.rlmm.org)

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

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

el cual contiene todos los artículos publicados por nuestra revista desde 1981 hasta el año 2008 (además de los números suplementarios publicados en 2009). El resto de la colección se encuentra publicada en el formato nuevo de la página web. Son 35 años de publicaciones ininterrumpidas (1981-2015). Con este primer número del 2016 arribamos a los 36 años de historia de la revista con dos hitos a destacar:

1) **UN MILLÓN DE DESCARGAS.** Desde que se comenzó a utilizar el sistema automatizado en el año 2009 se han descargado desde nuestra página web los artículos publicados en versión PDF más de un millón de veces.

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

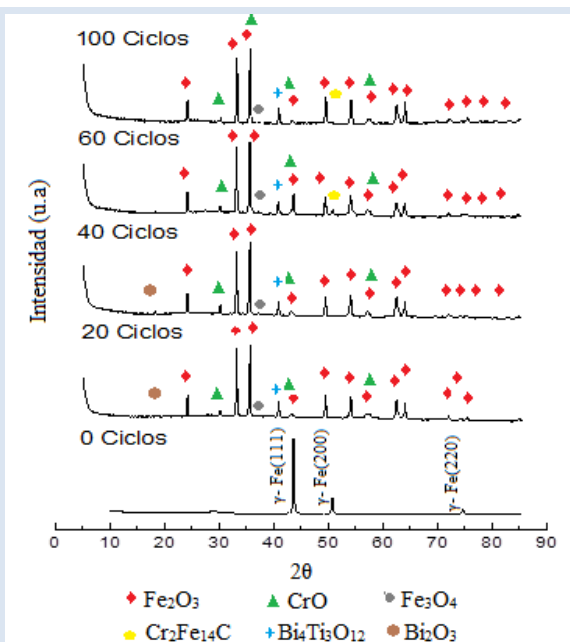
Finalmente me gustaría destacar la integración de dos nuevas colaboradoras a nuestro Equipo Editorial: La Prof. Rose Mary Michell, quien se incorpora como nueva Editora de Campo en el Área de Polímeros y Biomateriales y la Dra. Carmen Pascente quien colaborará con la RLMM como Editora de Diagramación.

*Prof. Alejandro J. Müller S.*  
Editor en Jefe

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA EN PELÍCULAS DELGADAS DE  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  PRODUCIDAS POR SPUTTERING R.F.Johanna P. Parra Sua<sup>1\*</sup>, Oscar E. Piamba Tulcan<sup>1</sup>, Jhon J. Olaya Florez<sup>1</sup>

Universidad Nacional de Colombia, Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería mecánica y mecatrónica, Bogotá Colombia.

\*e-mail: jpparrasu@unal.edu.co



## RESUMEN

En este trabajo se presenta la evaluación de la resistencia a la corrosión de películas delgadas de titanato de bismuto  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  amorfo depositado por la técnica sputtering r.f. Se sometió los recubrimientos a corrosión cíclica de 100 ciclos en atmosfera aire a  $600^\circ\text{C}$ , cada ciclo consta de 1 hora de calentamiento y 1 hora de enfriamiento. Se presenta los resultados de pérdida de masa y caracterización de productos de corrosión por medio de difracción de rayos x (XRD), espectroscopia de electrones Auger (AES) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados mostraron una buena resistencia a la corrosión térmica hasta los 60 ciclos, en donde se observó una apreciable degradación del recubrimiento.

**Palabras Claves:** Corrosión, temperatura, DRX, AES.

## HIGH-TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE OF BIXTIYOZ THIN DEPOSITED BY R.F. SPUTTERING

## ABSTRACT

This study shows the high-temperature corrosion resistance of bismuth titanate ( $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ ) amorphous thin films deposited by rf sputtering technique. The corrosion test at high temperature were made with 100 cycles in air atmosphere at  $600^\circ\text{C}$ , each cycle consisting 1 hour of heating and 1 hour of cooling. The results of mass loss and corrosion products were characterized by x-ray diffraction (XRD), Auger electron spectroscopy (AES) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed a good corrosion resistance up to 60 thermal cycles where a noticeable degradation of the coating was observed.

**Keywords:** Corrosion, temperature, XRD, AES.

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de recubrimientos cerámicos es cada vez mayor en diversos sectores industriales donde se requiere alta resistencia a la temperatura, a ambientes agresivos y al desgaste. Las barreras térmicas, más conocidas por sus siglas en inglés como TBC son recubrimientos que protegen a un material expuesto a elevadas temperaturas; desde los años 70 las TBC han incrementado la temperatura de trabajo en el interior de motores de turbinas de gas y hacen que los metales que conforman estas turbinas incrementen su vida útil y reduzcan el consumo de combustible para generar energía [1].

La tecnología de micro vehículos de aire de siglas en inglés (MAV) se focaliza en pequeños objetos capaces de volar para ejecutar tareas simples y ser operados por una persona. Los MAV utilizan microturbinas a gas, donde aleaciones como el acero inoxidable y otros aceros a base de níquel y cromo son usados en la fabricación de hojas y discos de turbinas. Estos componentes muestran pérdidas de resistencia al esfuerzo en función del tiempo cuando las temperaturas de combustión están cerca a los 650°C, por corrosión térmica lo cual se convierte en una limitación de la tecnología [2].

Las perosquitas son un tipo de estructura cristalina la cual hace muy atractivos a los materiales que la poseen, gracias a su baja conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión y bajo costo [3]. Debido a esto se propuso el estudio de la resistencia a la corrosión de titanato de bismuto  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ , la fase  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  cumple con la característica de ser tipo perosquita del tipo cubica seria la fase a obtener pero este tipo de recubrimientos por lo general se producen polimórficos [4]. En este trabajo se produjeron recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  amorfo sobre aceros inoxidables AISI 316 L mediante la técnica de sputtering reactivo r.f. y se evaluó la resistencia a la corrosión dando como principal resultado el alargamiento del tiempo de vida útil del sustrato.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Recubiertos con titanato de bismuto fueron depositados sobre sustratos de acero 316L y silicio (100) con un sistema de sputtering r.f. La temperatura de depósito fue de 350°C evitando superar los 380°C, temperatura a la cual el acero 316L empieza a corroerse. El material de aporte fue un blanco de BTI de 99.8% de pureza. Se utilizó una potencia de descarga de 150W y una atmosfera de

gas Ar con una presión de trabajo de  $5 \times 10^{-3}$  mbar.

El espesor de los recubrimientos depositados se determinó mediante un perfilómetro Veeco DEKTAK 150. Las mediciones se realizaron sobre los sustratos de silicio con un desplazamiento horizontal de 20  $\mu\text{m}$  y una fuerza normal de 1mg en el modo de crestas. En general se produjeron recubrimientos con un espesor promedio de 300 nm con un tiempo de depósito de 45 min.

El ensayo de corrosión se realizó en un horno de ensayos cíclicos en ambiente a 600°C, cada ciclo duro 60 min de calentamiento y 60 min de enfriamiento. El tiempo total de las pruebas fue de 100 ciclos, se midió la pérdida de masa cada 10 ciclos, y las observaciones de evolución morfológica se realizaron cada 20 ciclos en los recubrimientos sometidos a 600 ° C colocando sustratos de acero 316 L como testigos.

Para el análisis de difracción de rayos x (XRD) se utilizó un difractómetro Bragg Brentano (Philips X'pert-Pro), los datos de XRD son tomados a  $2\theta$  en orden de 0,001 grados de 5° a 90° usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de 1.54 Å y un detector RTMS (Real Time Multiple Strip).

La composición química de las películas se obtuvo utilizando el equipo AES-LD de marca Omicron Nano Tech, utilizando un paso de 0.2 en modo análogo, en una atmosfera de ultra-alto vacío. Se realizó una limpieza previa con un cañón sputtering a la superficie de los recubrimientos para eliminar residuos de manipulación.

Para el análisis superficial de los productos de corrosión se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca HITACHI, utilizando un filamento de tungsteno. Las micrografías tomadas se realizaron en modo electrones retro-dispersados (BSE) y secundarios (SE) con un voltaje de 5KV y 15KV.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presenta los resultados del ensayo de corrosión a altas temperaturas del sustrato de acero AISI 316L y el recubrimiento de titanato de bismuto. Los cálculos del cambio de masa se realizaron de acuerdo a las recomendaciones de la norma ASTM G1 [5]. El ensayo se realizó con un ensayo de oxidación cíclica a 600°C de temperatura, durante 100 ciclos de ensayo, cada ciclo de 2 horas, una hora de calentamiento una hora de enfriamiento.

En estos resultados se observa que el acero inoxidable en los primeros 20 ciclos obtiene el mayor cambio de masa posiblemente por la formación y degradación de una capa delgada de óxido formada en la superficie del acero. La tendencia de estos resultados puede ser de tipo logarítmico, lo que se explica con la disminución de la variación de la masa, esta ley explica que la capa que se forma en la superficie ocurren procesos de transporte cercanos a la película [6].

Por otro lado el recubrimiento muestra una relación exponencial entre la pérdida de masa y el tiempo de ensayo, que puede estar explicado por el contacto de la muestra con el aire a altas temperatura, produciendo así la formación de óxidos. Sobre los 20 primeros ciclos del experimento, se puede observar que la pérdida de masa empieza a estabilizarse posiblemente por la formación de una capa de óxido con cierto comportamiento protector ya que su crecimiento es lento. Estos resultados fueron ajustados con una regresión de tipo exponencial decreciente de segundo orden dando como resultado la siguiente ecuación,

$$y = -0,1 \exp(-x/7,7) - 0,23 \exp(-x/134,1) + 0,33,$$

la cual tiene un grado de correlación de 0,9926 con los datos obtenidos.

Ahora bien se pudo observar en los sustratos de acero 316L el crecimiento de la costra de óxido tiene un comportamiento diferente en el cambio en la masa durante los 100 ciclos de corrosión a 600°, comparado con los resultados obtenidos con el recubrimiento, debido a esto se puede pensar que los recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  protegen el sustrato y disminuye la difusión de especies hacia el interior de complejo sustrato /recubrimiento.

En la figura 2 se muestra los patrones de difracción de rayos x para los recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  producidos sobre sustratos de acero 316L después del ensayo de corrosión en función del número de ciclos. Se puede observar la aparición de óxidos que componen los productos de corrosión como  $\text{CrO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ , los cuales aumentan su intensidad a medida que aumenta el tiempo de corrosión. En el patrón resultante se observa que a 600°C hubo una reorganización del recubrimiento formando la fase  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . La fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fue identificada según la carta JCPDS 01-087-2334 indicando que es una estructura cubica cuyos parámetros de red son  $a=8,3980 \text{ \AA}$ , la carta JCPDS

00-006-0532 indica la presencia de  $\text{CrO}$  de estructura cubica, la fase  $\text{Cr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  se identificó según la carta JCPDS 01-089-7245 indicando que la fase se presenta como una estructura cubica cuyos parámetros de red son  $a=7,20 \text{ \AA}$ . Finalmente se evidencia la presencia de picos muy pequeños de la fase de titanato de bismuto  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  los cuales se identificaron según la carta JCPDS 35-0795 indicando que esta fase se presenta en estructura cristalina ortorrómbica cuyos parámetros de red son  $a=5,4489 \text{ \AA}$ ,  $b=32,815 \text{ \AA}$  y  $c=5,41 \text{ \AA}$ ; en los primeros 40 ciclos de corrosión térmica aún se evidencia la presencia de óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) el cual se identificó según la carta JCPDS 41-1449, estas dos fases de contenido de bismuto desaparecen de la superficie de las probetas esto es debido probablemente al proceso de difusión que tiene el oxígeno para formar productos de corrosión con el hierro y cromo produciéndose una capa de óxido protector.

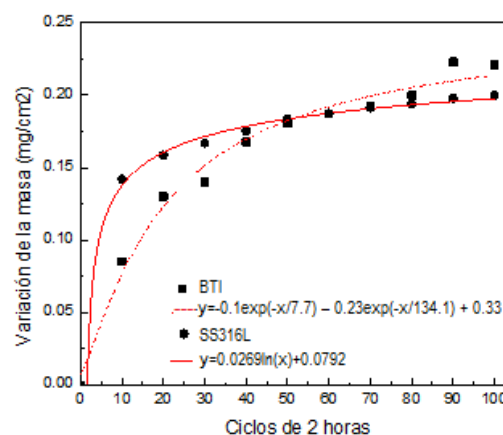


**Figura 1.** Resultados obtenidos de variación de la masa en sustratos de acero 316L (SS316L) y en recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  (BTI) a 600°C.

Los planos cristalinos y distancias interplanares se muestran en la tabla 1 para cada una de las fases presentes en la muestra, según las cartas de identificación JCPDS 01-079-1741 para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de estructura romboédrica cuyos parámetros de red son  $a=b=5,0342 \text{ \AA}$  y  $c=13,7460$ , se evidencia en los difractogramas que la presencia de esta fase es mayor a medida que aumenta el tiempo de corrosión, lo cual se puede comprobar con la microestructura en las imágenes de microscopia electrónica donde se observan pequeños cristales característicos de esta fase [7].

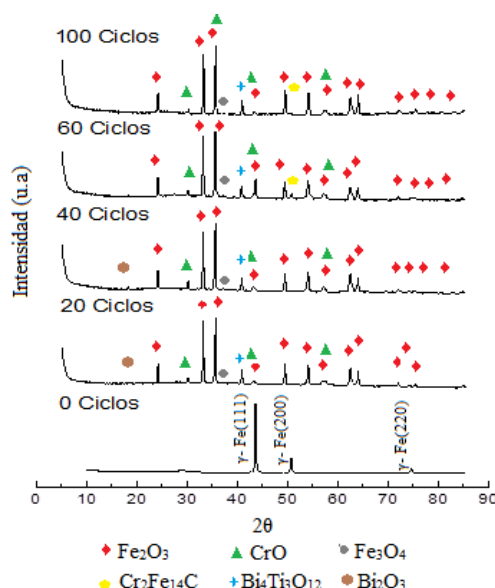


**Figura 2.** Resultados de DRX para los recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  sometidos a corrosión cíclica a  $600^\circ\text{C}$ , durante 20, 40, 60 y 100 ciclos.

**Tabla 1.** Planos cristalinos de los difractogramas de la figura 3.

| Fase                                  | $2\theta$ | $d(\text{\AA})$ | $(h,k,l)$ |
|---------------------------------------|-----------|-----------------|-----------|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$               | 24,32     | 3,6569          | (0,1,2)   |
|                                       | 33,170    | 2,7000          | (1,0,4)   |
|                                       | 35,624    | 2,5203          | (1,1,0)   |
|                                       | 43,603    | 2,0758          | (2,0,2)   |
|                                       | 49,482    | 1,8421          | (0,2,4)   |
|                                       | 54,102    | 1,6952          | (1,1,6)   |
|                                       | 62,454    | 1,4871          | (2,1,4)   |
|                                       | 64,007    | 1,4547          | (3,0,0)   |
|                                       | 71,993    | 1,3171          | (1,0,10)  |
|                                       | 75,373    | 1,2611          | (2,2,0)   |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$               | 80,675    | 1,1910          | (3,1,2)   |
|                                       | 82,906    | 1,1645          | (0,2,10)  |
|                                       | 84,780    | 1,1435          | (0,0,12)  |
|                                       | 88,432    | 1,1046          | (2,2,6)   |
| $\text{CrO}$                          | 37,235    | 2,4149          | (2,2,2)   |
|                                       | 30,211    | 2,9584          | (2,2,0)   |
| $\text{Cr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$   | 35,624    | 2,5203          | (3,1,1)   |
|                                       | 43,254    | 2,0900          | (4,0,0)   |
| $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ | 57,139    | 1,6121          | (5,1,1)   |
|                                       | 50,766    | 1,7985          | (4,0,0)   |
| $\text{Bi}_2\text{O}_3$               | 52,297    | 1,7716          | (1,13,2)  |
|                                       | 21,722    | 4,0880          | (0,2,0)   |

En la figura 3 se evidencian los picos característicos de espectroscopia de electrones Auger para los recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  sobre sustratos de acero inoxidable 316L sometidos a 20, 40 y 100 ciclos de corrosión térmica. Se observa la desaparición de picos característicos de elementos como el bismuto y la disminución de intensidad de picos como el titanio en la superficie de la probeta a medida que aumenta los ciclos de corrosión. Aparecen picos cuyos valores de energía pertenecen a elementos como Ni, Cr, Mo, C, Mn y Fe los cuales hacen parte de la composición química del sustrato. El pico de Ni ( $M_{2,3}VV$ ) a 59,7 eV [8] y Bi del recubrimiento ( $N_{6}O_{4,5}O_{4,5}$ ) a 125 eV este corrimiento de pico inicial de bismuto mostrado por Powell J.C. el cual se encontró en 103,7 eV [8] es probable debido a la posible interacción química con los elementos que migran del sustrato hacia la superficie del recubrimiento y la posible ruptura de enlaces químicos con el oxígeno. Se observa dos picos continuos de Mo cuyas transiciones electrónicas son a 187,2 eV ( $M_{4,5}N_{2,3}V$ ) [8] y 210 eV ( $M_5VV$ ) [9]. Se evidencia la aparición de picos de C en 244 eV (KVV) y 266,8 eV (KVV) [8], esta aparición de carbono es del sustrato y posiblemente por el contacto de la muestra con el entorno. En 387 eV se evidencia la presencia de un pico de Ti ( $L_2M_{2,3}M_{2,3}$ ) [10] del recubrimiento, la disminución de la intensidad de los picos en función del número de ciclos comparados con el patrón obtenido inicialmente [7] puede ser debida a la producción de otros compuestos comprometidos con los procesos de corrosión térmica, es una propiedad del titanio en presencia de altas temperaturas formar compuestos como  $\text{TiO}$  más estables [11] debido a sus propiedades electronegativas y producir la reorganización de las estructuras inicialmente amorfas. La aparición de un pico de Cr del sustrato en 528,3 eV ( $L_3M_{2,3}V$ ) [8] es debido a la propiedad del acero 316L a producir óxidos protectores como el óxido de cromo, los picos siguientes corresponden a Mn del sustrato ( $L_3M_{2,3}V$ ) a 586 eV [8] y Mn ( $L_3VV$ ) a 636,6 eV [12] es probable que se haya formado  $\text{MnO}$  debido a la temperatura ya que estos picos son constantes a medida que aumentan los ciclos de corrosión térmica. Finalmente se evidencia un pico el cual es constante en todos los tres espectros y de una intensidad considerable y es el Fe del sustrato ( $L_3VV$ ) en 702,9 eV [8].

En la figura 4 a-b se aprecia la superficie de los recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  después de ser sometido

a 20 ciclos de corrosión térmica. Se pueden observar la aparición algunos productos de corrosión (gris claro) sobre la superficie del recubrimiento, en la figura 4b) que no degradaron de forma importante el material. Esto posiblemente puede ser explicado por la formación cristales tetragonales mediante una

reorganización estructural, es decir una transformación de una estructura amorfa a una cristalina en el recubrimiento [13] lo cual se ratifica con los resultados de XRD en donde se evidencia la aparición de la fase  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

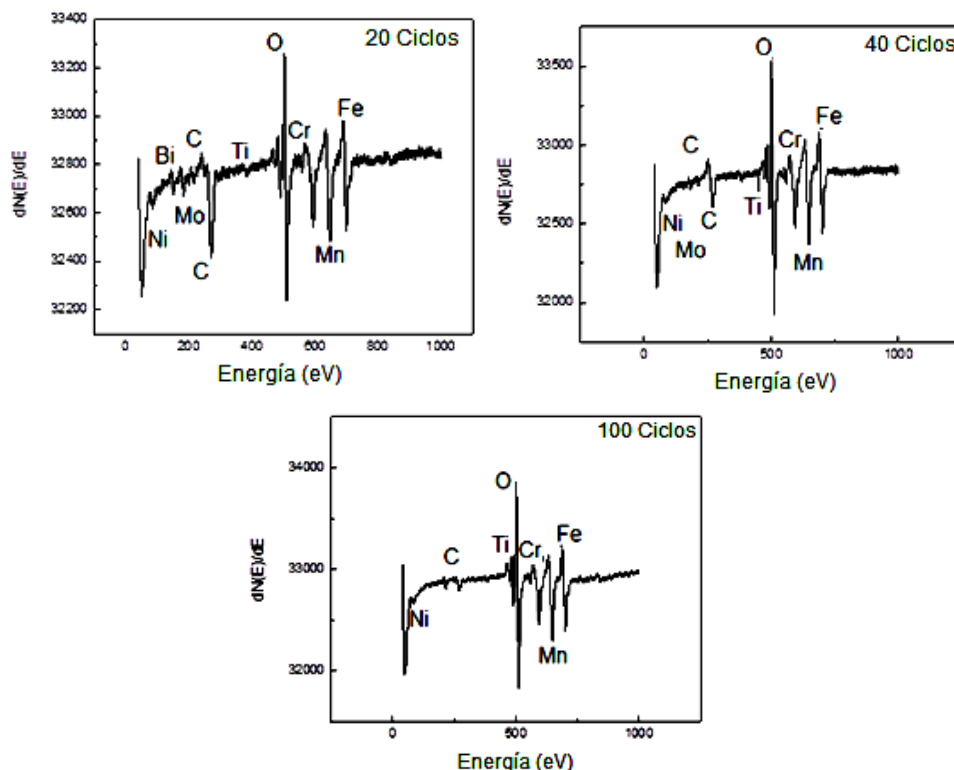


**Figura 3.** Espectros AES para 20, 40 y 100 ciclos de corrosión térmica a 600°C.

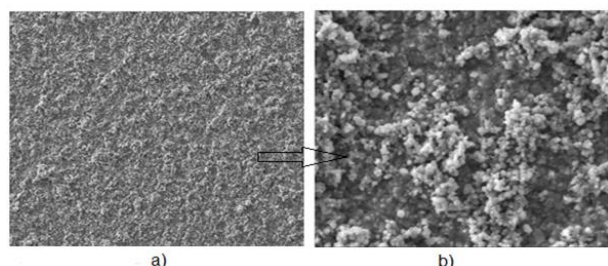


**Figura 4.** Imagen SEM de productos de corrosión térmica a 600°C durante 20 ciclos del experimento. a) 500x y b) 5000x ambos en modo electrones secundarios.

En la figura 5a) se observa un aumento de los productos de corrosión en los recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$  después de ser sometido a 40 ciclos de corrosión térmica. Se puede ver que no es uniforme y la aparición de pequeñas grietas. En la figura 5b) se evidencia los partículas que pueden ser de

magnetita de acuerdo con los resultados de los difractogramas en donde hay una gran cantidad importante de picos de óxido de hierro lo cual permite inferir que existe una difusión de cationes de Fe hacia la superficie y en el proceso de formación de la capa de óxido sobre la superficie.

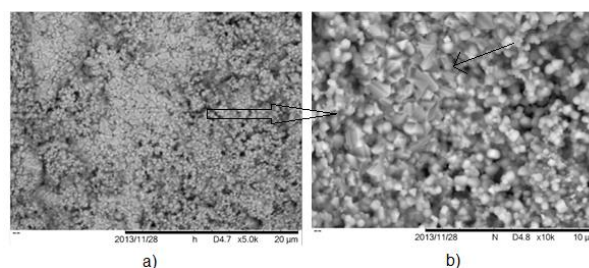


**Figura 5.** Imagen SEM de productos de corrosión térmica a 600°C durante 40 ciclos del experimento

En la figura 6 a-b) se puede apreciar la morfología del recubrimiento después de 60 ciclos de ensayo. Se puede observar que el recubrimiento se delamina de la superficie del sustrato lo cual pudo ser causado por los choques térmicos y por la diferencia de coeficientes de dilatación térmica [14], ya que el recubrimiento es un material cerámico y el sustrato es un metal, además se puede ver que algunos productos de corrosión del acero 316L se generan en los límites de grano posiblemente por fenómenos de sensibilización que se presentan en los aceros inoxidables a altas temperaturas [15].

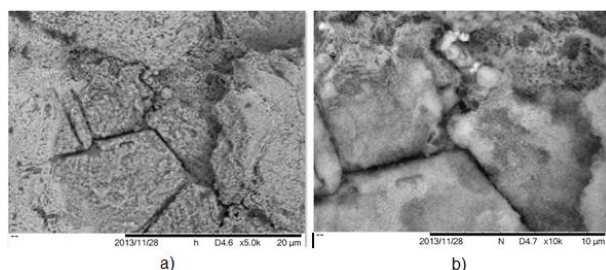


**Figura 6.** Imagen de productos de corrosión térmica a 600°C durante 60 ciclos del experimento.

En la figura 7 se puede ver una descamación después de 100 ciclos de corrosión térmica aplicada a los recubrimientos de  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ , es probable que esta descamación se haya dado al levantarse la capa de productos de corrosión la cual por nucleación se une fuertemente entre las moléculas de óxido que con el sustrato [14]. Según los resultados de DRX y AES no se evidencian presencia importante del recubrimiento a este tiempo de corrosión térmica, es muy probable que el recubrimiento se haya presentado una gran delaminación y los productos de corrosión formados son formados por los elementos que componen el sustrato

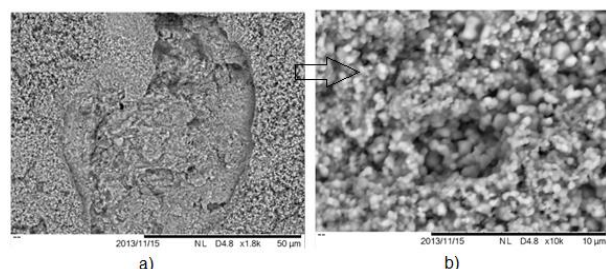


**Figura 7.** Imagen SEM de productos de corrosión térmica a 600°C durante 100 ciclos del experimento.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados de corrosión térmica por pérdida de

masa arrojan que el recubrimiento ofrece mejor resistencia a la corrosión térmica a 600°C en comparación con el sustrato utilizado. El análisis morfológico superficial indica que el recubrimiento que inicialmente era amorfo sufrió una reestructuración formando fases cristalinas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  y óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), que con el aumento de ciclos de corrosión se fueron desapareciendo de la superficie. Es posible que este material se pueda emplear como barrera térmica para temperaturas inferiores a las utilizadas en este trabajo.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del proyecto European Union FP7-NMP EU-Mexico program under grant agreement N. 263878 y la Dirección de Investigación sede Bogotá (DIB) de la Universidad Nacional de Colombia a través del proyecto No. 201010021364.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Gómez García J., Salazar A., Múñez C.J., Utrilla V., Poza P. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 2007 [On-Line], 46(5): 232-239. [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line):0366-3175.
- [2]. Amaya C., Aperador W., Caicedo J.C., Espinosa-Beltran F.J., Muñoz Saldaña J., Zambrano G., Prieto P., Corrosion science, 2009[On Line] 51: 2994-2999, [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line): 0010-938X
- [3]. Lei G., Hongbo G. Guohui M., Musharaf A., Shenkai G., Ceramics international, 2012 [On line], 38(5): 4345-4352. . [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line):0272-8842
- [4]. Harjuoja J., Väyrynen S., Putkonen M., Niinistö L., Rauhalta E. Journal of Crystal Growth, 2006[On line] 286: 376-383. [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line):0022-0248
- [5]. Norma ASTM G1-03 "Standar practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens", Vol. 03.02, 100 Barr Barbor Drive, West Conshohoken, PA 19428-2959 USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- [6]. A. Martinez Villafañe, J.G. Chacon Nava, C. Gaona Tiburcio, F.M. Almeraya Calderon, J.G. Gonzales Rodriguez, "Oxidacion En Alta Temperatura", Notas de Clase, Facultad de Quimica, Unverisdad Nacional Autonoma de México, 2004.
- [7]. Parra Sua J.P., Evaluación de la resistencia a la

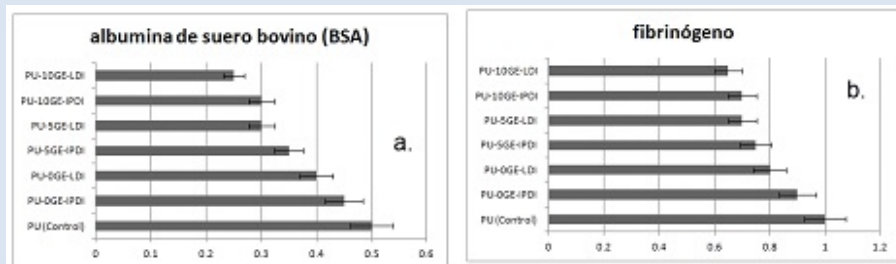
- corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica de BixTiyOz. Tesis de Maestría Bogotá (Colombia): Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [8]. Powell C.J., Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 2012[on line] 185: 1-3[citado 15-09-2014] ISSN 0368-2048
- [9]. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344 (1979)
- [10]. C. Jovalekić, M. Zdujić, Lj. Atanasoska, Journal of alloys and compounds, 2009,[on line] 469: 441-444. [citado 15-09-2014] ISSN 0925-8388
- [11]. Kemnitz E., Kohne A., Grohmann I., Lippitz A., Unger W. E. S. Journal of Catalysis. 1996,[on line] 159(2): 270-279 [citado 15-09-2014] ISSN 0021-9517
- [12]. Vayrynen J. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1981[on line] 22(1): 27-42, [citado 15-09-2014] ISSN 0368-2048
- [13]. Zhang H, Lü M, Liu S, Wang L, Xiu Z, Zhou Y, Qiu Z, Zhang A, Ma Q. Materials chemistry and Physics, 2009 [On line], 114: 716-721. [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line):0254-0584
- [14]. Parente P., OrtegaY., Savoini B., Monge M.A., Tucci A., Esposito L., Sánchez-Herencia A.J., Anales de mecánica de fracturas 25, 2008[On line], 1:96-101[citado 30-May-2014]. ISSN 0213-3725
- [15]. Galvele José R., Duffó Gustavo S., Degradación de materiales-I , Monografía tecnológica N°3,Buenos Aires (Argentina), Jorge Baudino Ediciones: Instituto Sabato, 2006, ISBN 987-9020-65-0

# BIOADHESIVOS TIPO POLIURETANO OBTENIDOS A PARTIR POLIOLES DERIVADOS DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN MODIFICADO POR GLUCOSILACIÓN CON ETILENGLICOL CANDIDATOS EN APLICACIONES BIOMÉDICAS

Manuel F. Valero\* y Luis E. Díaz

Programa de Ingeniería Química, Universidad de La Sabana, Campus Universitario del Puente del Común, Autopista Norte de Bogotá, D.C. Apartado: 140013. Chía, Cundinamarca, Colombia.

\*e-mail: manuelvv@unisabana.edu.co



## RESUMEN

Se sintetizaron bioadhesivos tipo poliuretano a partir del aceite de higuera y almidón modificado por glucosilación con etilenglicol, y metil éster diisocianato de lisina (LDI). Los bioadhesivos se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA) y se determinaron las propiedades mecánicas y de adhesión. Finalmente se determinó el módulo de almacenamiento y la  $\tan(\delta)$  mediante ensayos dinamomecánicos (DMTA). La degradación in vitro del material se llevó a cabo en solución de PBS y se determinó la pérdida de masa. También se realizaron mediciones del ángulo de contacto y absorción de agua con el fin de determinar el cambio en el carácter hidrofílico del material. Finalmente se realizaron pruebas de adsorción de proteínas para determinar la biocompatibilidad del material. El objetivo del estudio fue evaluar el cambio en la estructura del material y el efecto en las propiedades mecánicas y de adhesión, degradabilidad y biocompatibilidad del material con el fin de determinar si los bioadhesivos tipo poliuretano sintetizados pueden ser candidatos en aplicaciones biomédicas.

**Palabras Claves:** Metil éster diisocianato de lisina (LDI), almidón modificado por glucosilación, poliuretanos segmentados, degradación in-vitro

## BIOADHESIVE POLYURETHANE OBTAINED FROM POLYOLS DERIVED OF CASTOR OIL AND STARCH MODIFIED CANDIDATES IN BIOMEDICAL APPLICATIONS

### ABSTRACT

Polyurethanes were synthesized from castor oil, starch modified via glycosylation with ethylene glycol and lysine methyl ester diisocyanate (LDI). A degradation study of the polyurethanes in PBS solution was performed, and the mass loss was determined for each. The results were compared with homologous material obtained in previous studies using isophorone diisocyanate (IPDI). The degraded polyurethanes were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The objective of the study was to evaluate the biodegradation characteristics and proteins adsorption of the materials under various conditions and to evaluate the changes in their mechanical and thermal properties caused by the modification of the structures of the hard and soft segments of the polyurethanes with respect to the structure of the diisocyanate used in the synthesis. This study provided an evaluation of segmented polyurethanes with possible biomedical applications.

**Keywords:** lysine methyl ester diisocyanate (LDI), starch modified via glycosylation, segmented polyurethanes, in vitro degradation

## 1. INTRODUCCIÓN

Los poliuretanos se han ganado una posición envidiable como materiales biomédicos, por ser biodegradables y no tóxicos, además de tener excelentes propiedades de flexibilidad, elevada resistencia al impacto y durabilidad, características que lo convierten en polímeros con múltiples aplicaciones. Su carácter de copolímero en bloque (segmentos duros y suaves) los dota de una amplia versatilidad en términos de adaptación de sus propiedades mecánicas (elasticidad) y biocompatibilidad [1]. Para que un polímero pueda ser utilizado para aplicaciones biomédicas debe tener unas propiedades mecánicas según la aplicación y una superficie adecuada para no inducir a inflamación o generar productos tóxicos; debería ser esterilizable y de fácil procesado en un producto final con una vida útil aceptable. Los poliuretanos pueden ser biomateriales debido a su alta biocompatibilidad ya que tiene una estructura similar a la de las proteínas y además por sus características elastoméricas. Diversos biomateriales tipo poliuretano han sido utilizados en contacto con la sangre y algunos tejidos, en aplicaciones tales como prótesis vasculares, válvulas cardíacas, prótesis mamarias, marcapasos, catéteres y hasta en corazones artificiales debido a sus propiedades superficiales generalmente favorables para estas aplicaciones, junto con su buena biocompatibilidad y características de hemocompatibilidad [2]. El equilibrio entre las propiedades superficiales hidrofílicas e hidrófobas es importante para lograr una buena biocompatibilidad en los poliuretanos. Se han evaluado alternativas para cambiar las características superficiales de poliuretanos cambiando así su polaridad superficial, carácter hidrofílico y adhesividad.

Poliuretanos tipo poliéster y poliéter han sido modificados con hidroxipropilcelulosa en busca de un cambio en la superficie para tratar de conferir propiedades como biomaterial. La incorporación de hidroxipropilcelulosa reduce la adhesión en las plaquetas y por lo tanto se recomienda como candidato para uso como material biocompatible. Compuestos poliméricos tipo poliuretano mezclados con polímeros naturales ofrecen mejores propiedades mecánicas y biocompatibilidad. Se ha evaluado la incorporación de componentes a la matriz de poliuretano tales como colágeno, elastina entre otros para la obtención de biomateriales. La

introducción de polímeros biodegradables en una matriz polimérica restringe la acción de un ataque por microorganismos. Tales limitaciones aparecen incluso cuando el componente biodegradable se presenta como una fase continua en el material compuesto [3].

Numerosos estudios se han realizado empleando aceite de hígado de pescado y almidón en la síntesis de poliuretanos. Los resultados mostraron que cuando el almidón se adiciona de manera directa sin modificación se incrementan la tensión de ruptura y la dureza y disminuye la elongación de ruptura. Sin embargo el cambio en las propiedades no es significativo debido a que al adicionar el almidón sin modificar los grupos hidroxilo del almidón no reaccionan para formar enlaces uretano, es decir la densidad de entrecruzamiento del material no se modifica y el principal efecto de los gránulos de almidón es actuar como relleno reforzante del material. Adicionalmente se encontró que debido a la diferencia entre el carácter hidrofílico del almidón en contraste con el carácter hidrófobo del poliuretano aumenta la separación de fases. Diferentes alternativas se han evaluado con el fin de lograr que los grupos hidroxilo presentes en la estructura del almidón conduzcan a la formación de enlaces uretano mejorando la adhesión interfacial entre el almidón y la matriz de poliuretano [4]. Una de estas alternativas es la modificación del almidón por reacción de glucosilación. Al dividir el almidón en unidades más pequeñas (disacáridos y monosacáridos) se logra obtener un poliol con mayor funcionalidad hidroxílica y por lo tanto es posible obtener un poliuretano con mayor densidad de entrecruzamiento [5].

En trabajos previos se han sintetizado y caracterizado una diversa gama de poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de hígado de pescado –original y modificado- y almidón, pero en la mayoría de estos trabajos se han empleado diisocianatos derivados de la petroquímica como diisocianato de difenil metano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI) y diisocianato de isoforona (IPDI). Algunos diisocianatos aromáticos pueden producir productos tóxicos y cancerígenos por lo que estos materiales no son adecuados para la fabricación de soportes (scaffolds) biodegradables. Mientras que los diisocianatos alifáticos se degradan en productos no tóxicos. Por otro lado la mayoría de estos trabajos se han enfocado en la síntesis y

caracterización mecánica, térmica y morfológica pero pocos trabajos se han centrado en la evaluación del carácter biodegradable y biocompatible de estos materiales en aras de encontrar materiales candidatos en aplicaciones biomédicas [6].

El objetivo de este trabajo fue obtener un adhesivo tipo poliuretano a partir de recursos renovables (aceite de higuera y almidón) utilizando un diisocianato (metil éster diisocianato de lisina (LDI)) que sea fácilmente hidrolizable (presencia de enlaces éster) y biocompatible. Se sintetizaron poliuretanos (a través del procedimiento de dos etapas del prepolímero) a partir de polioles derivados del aceite de higuera y almidón modificado por glucosilación con etilenglicol y diisocianatos derivados de lisina (LDI). Se estudió el efecto de la modificación de la estructura del diisocianato sobre las propiedades mecánicas y de adhesión, y el carácter biodegradable del material (ángulo de contacto, hinchamiento en agua y degradación *in-vitro*) y la adhesión de proteínas en función de los cambios entre las interacciones de los segmentos blandos y rígidos y la densidad de entrecruzamiento del poliuretano. Los resultados se compararon con materiales homólogos obtenidos en trabajos previos utilizando diisocianato de isoforona (IPDI). El objetivo fue evaluar bioadhesivos tipo poliuretano biodegradable que puedan ser útiles en aplicaciones biomédicas.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

Aceite de Higuera (índice de hidroxilo: 163 mg KOH / g e índice de acidez: 2,33 mg KOH / g) grado USP, distribuido por laboratorios León, Bucaramanga, Colombia. Etilenglicol grado USP marca Fisher, distribuidos por Produquímica de Colombia S.A. El metil éster diisocianato de lisina (LDI) fue de marca Sigma-Aldrich Chemical Co. Los reactivos utilizados para la caracterización fueron de grado analítico marca Aldrich, distribuidos por Arquilab Ltda. El almidón de yuca se obtuvo de DISA SA (Cali, Colombia).

### 2.2 Métodos

*Modificación química del almidón por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera para obtener los denominados poliol-glucósidos:* El almidón de yuca comercial reaccionó con el etilenglicol, en presencia de ácido sulfúrico

como catalizador en una proporción 0.5 % peso de catalizador/peso de etilenglicol. Se utilizó un balón-reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico y entrada de nitrógeno. La reacción de glucosilación se llevó a cabo durante 2 horas, a  $110 \pm 5$  °C y  $150 \pm 5$  mbar. Luego se adicionó óxido de bario. El óxido de bario reaccionó con el ácido sulfúrico y el producto de la reacción precipitó; este precipitado se separó por filtración. El contenido residual de etilenglicol después de la reacción se separó por destilación al vacío a  $110 \pm 5$  °C y  $125 \pm 5$  mbar [7] (en artículos anteriores se realizó el análisis por espectroscopia de masas MALDI TOF y se validó la obtención del glicol glucósido).

El glucósido de etilenglicol (GE) se mezcló con el aceite de higuera en cantidades de 5% y 10 % (peso de glucósido/peso de poliol) con una cantidad de catalizador (óxido de plomo) de 0.05 % durante 2 horas a  $210 \pm 5$  °C, bajo atmósfera de nitrógeno. El óxido de plomo se retiró posteriormente por filtración. Los polioles obtenidos se caracterizaron mediante la determinación del índice de hidroxilo (ASTM D1957-86) y espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) en un equipo Nicolet Avatar 360 spectrophotometer.

*Síntesis de los bioadhesivos:* El aceite de higuera modificado por transesterificación con el almidón de yuca modificado por glucosilación se mezcló con el diisocianato de lisina LDI (Figura 1). El producto se agitó por 5 minutos para obtener una mezcla homogénea. El prepolímero obtenido se sometió a vacío y luego se vertió en un molde de acero. La solución se aplicó con una brocha en el sustrato con un espesor de 0.1 mm (ASTM D4147-93). El período de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente y la segunda a 90 °C, ambas durante 4 horas. Se utilizó para la síntesis de los poliuretanos una relación NCO/OH=1. Se utilizaron como blanco los poliuretanos obtenidos - sin modificar el poliol- pero utilizando diisocianato de isoforona (IPDI). Los poliuretanos se identificaron con base al siguiente código: PU-X-Y. Donde X es el porcentaje de glucósido de etilenglicol (GE) y Y es el tipo de diisocianato (metil éster diisocianato de lisina: LDI o el diisocianato de isoforona: IPDI).

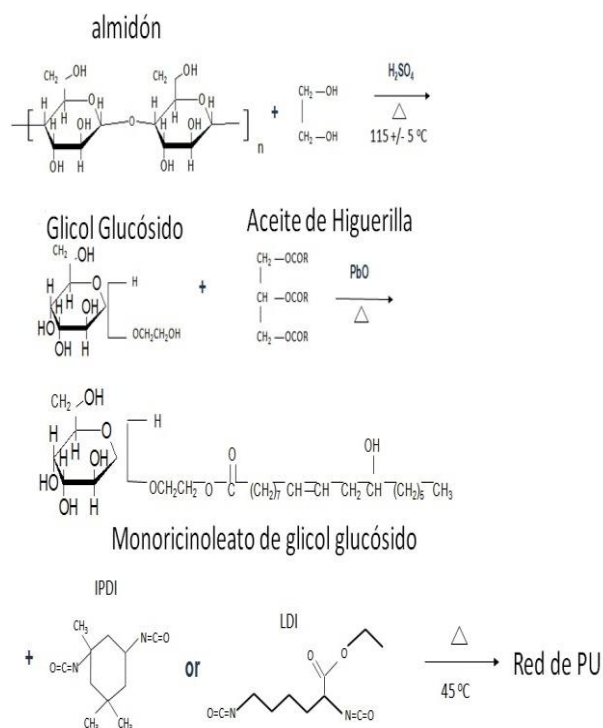


**Figura 1.** Esquema de síntesis de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera y almidón modificado por glucosilación y diisocianato (metil éster diisocianato de lisina (LDI) o el diisocianato de isofocona: IPDI).

**Caracterización de los poliuretanos:** Los adhesivos de poliuretano se prepararon sobre láminas de aluminio de 25 mm (ancho) x 100 mm (longitud) x 3 mm (espesor). Las piezas fueron pulidas con papel de lija de grano de número 60 (250  $\mu$ m). Las láminas de aluminio se limpiaron después del proceso de pulido manteniéndolas 10 min en etanol y otros 10 min en agua. Finalmente las láminas se secaron durante 24 h a temperatura ambiente. Los adhesivos se aplicaron sobre paneles de ensayo y se dejaron secar a temperatura ambiente durante siete días para asegurar un curado completo. La solución de adhesivo se aplicó con un pincel con un espesor entre 80 - 100  $\mu$ m (el espesor de estos recubrimientos se midió por micrómetro digital).

**Análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR):** Los poliuretanos se sometieron a un análisis de FTIR usando un espectroscopio Pelkin Elmer en un cuarto a temperatura ambiente (10 °C). Se mezcló una muestra del polímero en polvo con cristales de KBr y se pasó por una prensa hidráulica para obtener una

pastilla (pellet). Se escaneó en un intervalo entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

**Propiedades mecánicas y de adhesión:** La resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura se midieron usando la máquina de ensayo universal (UTM) Shimadzu EZ-LX, con una celda de carga de 5 KN usando muestras con dimensiones de 115 mm x 19 mm x 3 mm. Se utilizaron mordazas planas con una velocidad de 25 mm/min, según la norma ASTM D638. Se realizaron 3 ensayos por cada muestra bajo las mismas condiciones. La dureza de las muestras se midió usando un durómetro Shore A con punzón (SHR-MARK-III), de acuerdo con la norma ASTM D 676-59. Se tomaron medidas en al menos 10 puntos dentro de la lámina del material. A los paneles revestidos se les caracterizó mediante ensayos de tracción y cizalladura que se realizaron en una máquina Zwick UTM modelo 1445 de acuerdo con la norma ASTM 906-82 y ensayos de adherencia según la norma ASTM 2651-01. Cada medición de adherencia se repitió al menos tres veces y se reporta el valor teniendo en cuenta la desviación estándar.

**Análisis térmico:** Los ensayos de análisis termogravimétrico (TGA) se realizaron con un TGA/DSC de Mettler Toledo (peso de la muestra entre 14-16 mg en crisoles de aluminio) con una tasa de flujo de 30 ml / min de nitrógeno a una velocidad de calentamiento 10 ° C / min (ASTM D3850-94)

**Análisis térmico dinámico (DMTA):** Las pruebas de DMTA se realizaron en un equipo Rheometrics DMTA V, en modo Cantilever. Se utilizó una Frecuencia de 1 Hz, una deformación del 0.1% y un programa de temperatura entre -100 °C y 170 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 ° C / min. Se empleó una purga de nitrógeno 60 ml / min. Se usaron probetas rectangulares de 20 mm \* 6 mm \* 3 mm. Se midió el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y el factor de pérdida,  $\tan\delta = E''/E'$ . La densidad de entrecruzamiento del poliuretano se calculó por la siguiente ecuación, derivada de la teoría de la elasticidad [8]:

$$E' = 3 * \nu_e * (RT) \quad (1)$$

$E'$  es el módulo de almacenamiento del material en la región de comportamiento como caucho (Rubbery Plateau a  $T_g + 20$  °C),  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta y  $\nu_e$  es la concentración de cadenas de la red, denominada

también como densidad de entrecruzamiento o número de moles de cadenas de la red por unidad de volumen del material entrecruzado.

**Ángulo de contacto:** Las mediciones del ángulo de contacto con agua se realizaron con el fin de estudiar la capacidad relativa de los materiales de interactuar con el agua de la superficie, lo que nos da una idea de su polaridad relativa. Los ensayos se realizaron depositando gotas de agua sobre la superficie del polímero (método de la gota sésil: sessile drop method). El ángulo de contacto reportado es el valor promedio encontrado para cinco diferentes posiciones a una temperatura de 20 °C.

**Ensayos de absorción de agua:** A partir de mediciones de la cantidad de agua que absorbe cada polímero se determinó el carácter hidrofílico del poliuretano. La prueba de absorción de agua se llevó a cabo por triplicado. Las muestras se secaron y luego se determinó el porcentaje de absorción de agua por la siguiente ecuación (ASTM D 570-98) [9].

$$\text{porcentaje de absorción de agua (\%)} = \frac{(m_w - m_0)}{m_0} * 100 \quad (2)$$

donde  $m_w$  es el peso del material hinchado (húmedo) y  $m_0$  es el peso del material seco.

**Degradación in-vitro (pérdida de masa):** La degradación in-vitro se llevó a cabo en viales de vidrio de 65 ml que contenían una solución de 0,1 M de fosfato (PBS) de pH 7,4 a 37 °C en un incubadora con agitación (50 rpm) (ASTM F 1635). Los muestreos se realizaron a tiempos de 15, 30, 60 y 120 días. Después de retirar las muestras éstas fueron puestas en una incubadora durante 7 días para eliminar el disolvente; posteriormente las muestras permanecieron en un desecador con entrada de nitrógeno hasta obtener un peso constante de la muestra. La pérdida de masa se obtuvo mediante la siguiente ecuación [10]:

$$\text{pérdida de masa (\%)} = \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} * 100 \quad (3)$$

donde  $m_0$  es el peso del polímero pre-degradado y

$m_t$  es el peso del material después de la degradación, en donde  $t$  indica el número de días que permaneció el polímero en la solución de PBS.

**Adhesión de proteínas:** El estudio de la biocompatibilidad de los bioadhesivos tipo poliuretano se llevó a cabo con albumina de suero bovino (BSA) (proteína más abundante en el plasma) y proteínas de fibrinógeno (otra proteína abundante en el plasma). Se prepararon muestras cilíndricas del material de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor de aproximadamente 100 mg de peso. Inicialmente las muestras se sumergieron en una solución de PBS durante 1 h. Posteriormente las muestras se sumergieron en 10 mL de las soluciones de las proteínas (1000 mg / L de solución). Las muestras se incubaron a 37 °C durante 3 h. Luego las muestras se limpiaron con una solución de PBS de pH 7,4 durante 5 min con agitación. Finalmente para retirar la proteína adsorbida la muestra se sumergió en una solución de 1 % de dodecilsulfato sódico en agua durante 1 h, seguido de una ultrasonificación por 5 min. La cantidad de proteína se determinó por el método de electroforesis en gel de poliacrilamida con dodecilsulfato sódico (SDS) en un equipo espectrofotómetro nanodrop 3300 T A. Cada medición se realizó por triplicado y los resultados se reportan como  $\mu\text{g}$  de proteína /  $\text{cm}^2$  de área de la película.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El detalle de los espectros de poliuretano obtenidos a partir del aceite de higuera y el almidón modificado por glucosilación con etilenglicol utilizando LDI e IPDI se muestran en la Figura 2.a. Se observan dos picos a una longitud de onda de 1700 y 1725  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al grupo carbonilo libre y enlazado mediante puentes de hidrógeno, respectivamente. Se observa que el pico correspondiente a los grupos carbonilo con enlaces de hidrogeno es mayor para los poliuretanos obtenidos a partir de LDI. Este resultado indica que las interacciones moleculares tipo puentes de hidrógeno son mayores entre los segmentos del poliuretano que contiene LDI en su estructura (enlaces tipo puentes de hidrógeno entre los dominios del segmento duro grupos uretano – grupos carbonil, éster del diisocianato y entre los segmentos duros y los grupos éster del segmento suave). Se observa un pico a una longitud de onda de 1540  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a los enlaces N-H de flexión y C-H de estiramiento. Se encontró que en los

poliuretanos obtenidos con LDI este pico se hace más amplio con un leve desplazamiento a longitudes de onda más altas indicando fuertes interacciones entre los segmentos suaves y rígidos.

En la Figura 2.b se muestran los espectros FTIR del poliuretano obtenido a partir de LDI sin degradar y degradado (120 días). Se observa que aparece una banda a una longitud de onda de  $1050\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a las vibraciones en alcoholes y ácidos carboxílicos, lo que implica que la degradación de los poliuretanos se da por la hidrólisis de los enlaces éster. La aparición de picos adicionales a una longitud de onda de  $1650\text{ cm}^{-1}$  asignada a la vibración de las sales de ácidos carboxílicos confirma la hipótesis anterior (las sales de ácidos carboxílicos se forman en la solución de PBS debido a la reacción de los ácidos carboxílicos con las sales de fosfato presentes en el PBS [4]). La disminución en la intensidad del pico a una longitud de onda de  $1540\text{ cm}^{-1}$  atribuido a los enlaces N-H de flexión y C-H revela que los enlaces uretano son degradados.

En la Tabla 1 se encuentran los resultados de los ensayos de tensión-deformación, dureza shore A, de los poliuretanos obtenidos. Se observa que los valores de tensión de ruptura y dureza aumentan mientras que la elongación de ruptura disminuye al aumentar el contenido de glucósido. Este resultado se explica en términos del aumento en la densidad de entrecruzamiento del material debido a un aumento en la funcionalidad del poliol. Se observa que para los poliuretanos obtenidos a partir de LDI las propiedades de los materiales disminuyen levemente en comparación con los obtenidos a partir de IPDI. Los materiales obtenidos a partir de IPDI son más rígidos debido a la estructura cíclica de estos diisocianatos lo que disminuye la rotación de las cadenas poliméricas (los átomos de carbono del anillo tienen hibridación  $sp^3$  lo que genera una estructura no planar en configuración de silla). Adicionalmente debido a la fuerte interacción entre los grupos éster (Figura 2.a) se reduce la movilidad de las cadenas de polímero y por lo tanto aumentan las propiedades mecánicas. En la Tabla 1 también se puede observar que al aumentar el contenido de glucósido aumentan las propiedades de adhesión (esfuerzo de tracción y cizalladura y esfuerzo de adhesión). Esto es debido que al aumentar el contenido de glucósido aumenta la rigidez del polímero (mayor cohesión y por lo tanto menor

movilidad de las cadenas). Se encontró que en todos los casos la falla fue de tipo cohesiva lo que indica que la fuerza adhesiva puede estar relacionada con las propiedades del poliuretano. Con base en los resultados de los ensayos de adhesión, los materiales obtenidos pueden ser utilizados como adhesivos médicos.

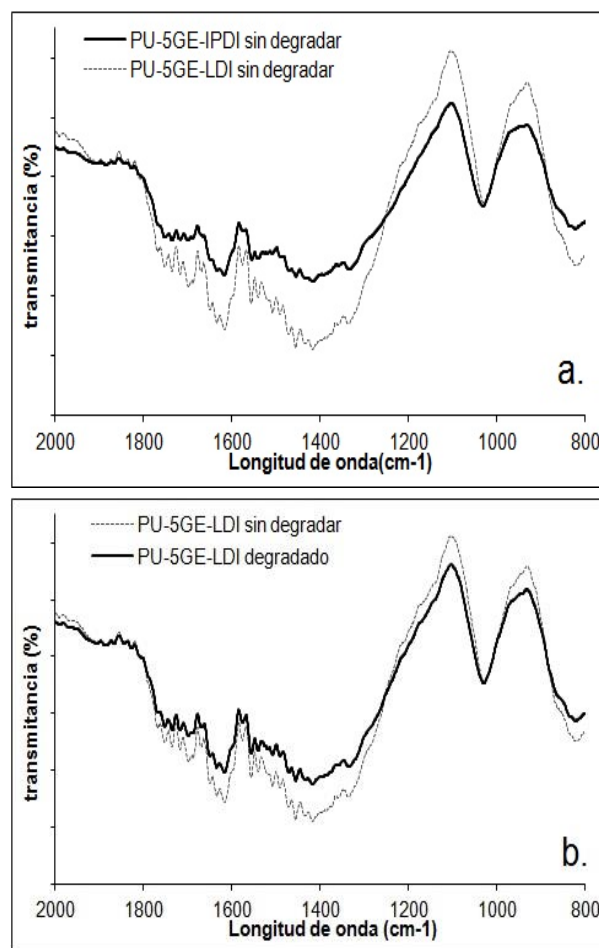


**Figura 2.** Detalle de los espectros de poliuretano obtenidos a partir del aceite de higuera y el almidón modificado por glucosilación con etilenglicol utilizando LDI e IPDI a. sin degradar y b. después del proceso de degradación.

En la Figura 3 se encuentran los termogramas del poliuretano obtenido a partir de glucósido de etilenglicol y LDI no degradado y degradado en solución de PBS. Se observa para el poliuretano no degradado tres etapas de degradación. La primera denominada  $Td_1$  entre  $250$  y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  y la tercera denominada  $Td_3$  que corresponde a la degradación de los segmentos suaves del poliuretano ( $Td_1$ : componentes minoritarios del aceite de higuera y

Td<sub>3</sub>: cadenas del aceite de hígado). La segunda denominada Td<sub>2</sub> entre 300 y 400 °C corresponde a la degradación de los segmentos duros (degradación de los enlaces uretano). Para los poliuretanos degradados se observa que la pérdida de peso en las etapas Td<sub>1</sub> y Td<sub>3</sub> disminuye, pero que la pérdida de peso en la etapa Td<sub>2</sub> se mantiene. Este resultado se puede explicar en términos de la degradación de los segmentos suaves del poliuretano mientras que los segmentos rígidos se mantienen. En la gráfica se observa una leve disminución en la pérdida de peso en la región Td<sub>2</sub> en el caso de los poliuretanos

degradados, lo que indica que los segmentos rígidos son parcialmente degradados. En la Tabla 2 se observan los valores de la pérdida de masa correspondientes a las temperaturas de degradación Td<sub>1</sub>, Td<sub>2</sub> y Td<sub>3</sub> para los diferentes poliuretanos obtenidos. Se observa que para los poliuretanos obtenidos a partir de LDI la pérdida de masa en la región Td<sub>2</sub> es menor que para los poliuretanos obtenidos a partir de IPDI. Este resultado se debe a la presencia de los enlaces éster del LDI en los segmentos duros del poliuretano lo que favorece la degradación hidrolítica.

**Tabla 1.** Propiedades mecánicas, de adhesión y densidad de entrecruzamiento de los poliuretanos obtenidos con LDI e IPDI.

| Poliuretano<br>(PU-%GE-diisocianato) | $\sigma^a$ (MPa) | $\varepsilon^b$ (%) | DSA <sup>c</sup> | $\sigma c^d$ (MPa) | $\sigma a^e$ (MPa) | Tipo<br>de falla <sup>f</sup> | $v_e^g$ (mol/m <sup>3</sup> ) |
|--------------------------------------|------------------|---------------------|------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| PU-0GE-IPDI                          | 1100             | 150                 | 54               | 11.0               | 8.2                | CF                            | 193                           |
| PU-0GE-LDI                           | 1010             | 160                 | 52               | 10.5               | 7.9                | CF                            | 190                           |
| PU-5GE-IPDI                          | 2250             | 125                 | 61               | 11.4               | 8.8                | CF                            | 228                           |
| PU-5GE-LDI                           | 2040             | 130                 | 59               | 10.8               | 8.3                | CF                            | 223                           |
| PU-10GE-IPDI                         | 4500             | 95                  | 70               | 12.0               | 9.1                | CF y AF                       | 259                           |
| PU-10GE-LDI                          | 4370             | 101                 | 68               | 11.2               | 8.6                | CF y AF                       | 253                           |

a: tensión de ruptura; b: deformación; c: dureza Shore A; d: esfuerzo de tracción y cizalladura; e: esfuerzo de adhesión; f: CF: falla cohesiva del adhesivo; AF: falla de adhesión; SF: Falla del sustrato y g: densidad de entrecruzamiento

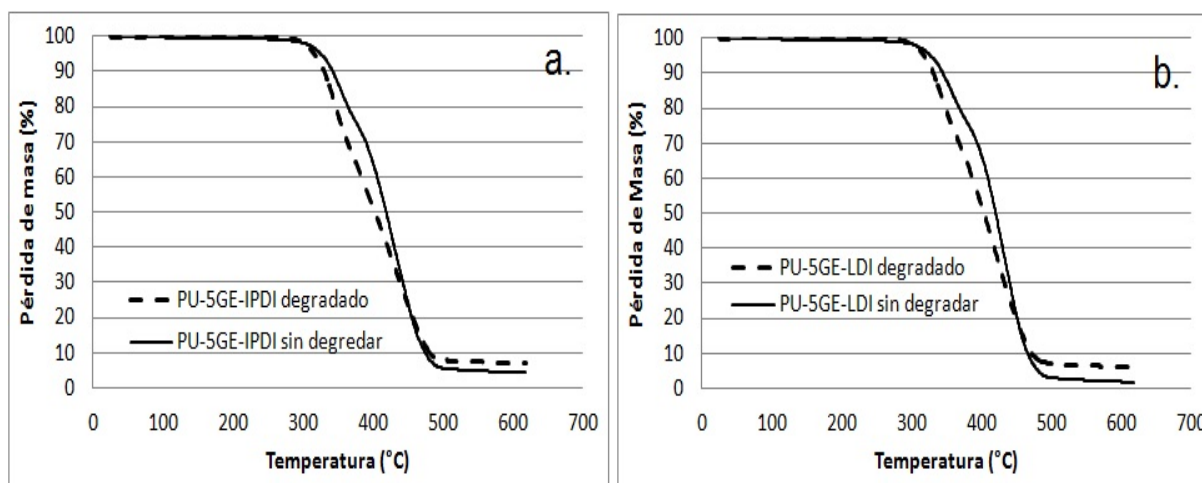


**Figura 3.** Termogramas del poliuretano obtenido a partir de glucósido de etilenglicol y LDI no degradado y degradado en solución de PBS.

**Tabla 2.** Valores de la pérdida de masa correspondientes a las temperaturas de degradación  $Td_1$ ,  $Td_2$  y  $Td_3$  para los diferentes poliuretanos obtenidos.

| <i>Poliuretano</i>           | <i>Primera etapa</i>          |                            | <i>Segunda etapa</i>          |                            | <i>Tercera etapa</i>          |                            |
|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| <i>(PU-%GE-diisocianato)</i> | <i><math>Td_1</math> (°C)</i> | <i>Pérdida de masa (%)</i> | <i><math>Td_2</math> (°C)</i> | <i>Pérdida de masa (%)</i> | <i><math>Td_3</math> (°C)</i> | <i>Pérdida de masa (%)</i> |
| <i>Sin degradar</i>          |                               |                            |                               |                            |                               |                            |
| <i>PU-0GE-IPDI</i>           | 305                           | 10                         | 380                           | 43                         | 453                           | 47                         |
| <i>PU-0GE-LDI</i>            | 307                           | 9                          | 378                           | 40                         | 450                           | 51                         |
| <i>PU-5GE-IPDI</i>           | 309                           | 8                          | 382                           | 41                         | 456                           | 51                         |
| <i>PU-5GE-LDI</i>            | 311                           | 8                          | 380                           | 40                         | 452                           | 52                         |
| <i>PU-10GE-IPDI</i>          | 312                           | 7                          | 385                           | 38                         | 460                           | 55                         |
| <i>PU-10GE-LDI</i>           | 313                           | 6                          | 382                           | 39                         | 455                           | 55                         |
| <i>Degradado a 120 días</i>  |                               |                            |                               |                            |                               |                            |
| <i>PU-0GE-IPDI</i>           | 275                           | 13                         | 361                           | 40                         | 439                           | 47                         |
| <i>PU-0GE-LDI</i>            | 276                           | 12                         | 359                           | 38                         | 436                           | 50                         |
| <i>PU-5GE-IPDI</i>           | 278                           | 11                         | 363                           | 39                         | 442                           | 50                         |
| <i>PU-5GE-LDI</i>            | 280                           | 11                         | 361                           | 38                         | 439                           | 51                         |
| <i>PU-10GE-IPDI</i>          | 281                           | 10                         | 366                           | 36                         | 446                           | 54                         |
| <i>PU-10GE-LDI</i>           | 282                           | 9                          | 363                           | 37                         | 441                           | 55                         |

En la Figura 4.a y 4.b se muestran el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y la  $\tan(\delta)$  de los poliuretanos obtenidos con LDI e IPDI. Se observa que el módulo de almacenamiento es mayor para los poliuretanos obtenidos a partir de IPDI debido a que estos materiales poseen una estructura de red más densa. La altura y la forma del pico de  $\tan(\delta)$  proporcionan información sobre el grado de orden y la libertad de movilidad molecular de los dominios de los segmentos del poliuretano. Se observa que para el caso de los PU-IPDI el pico es más bajo y ancho debido a que la movilidad de las cadenas disminuye consecuencia del aumento en la densidad de entrecruzamiento del material (mayor reactividad de los grupos NCO).

En la Tabla 1 se encuentran los resultados de los valores de la densidad de entrecruzamiento para los poliuretanos obtenidos a partir de LDI e IPDI sin degradar y degradados en diferentes medios. Se observa una pequeña disminución en el valor de la densidad de entrecruzamiento para los poliuretanos obtenidos a partir de LDI. Esta disminución puede ser atribuida en términos de la reactividad del

diisocianato ya que los grupos aceptores de electrones ligados al NCO aumentan la reactividad por lo que el IPDI es más reactivo que el LDI, lo que genera una mayor formación de grupos uretano en el caso de los poliuretanos obtenidos con IPDI. Se observa también que para los poliuretanos degradados la densidad de entrecruzamiento disminuye. A medida que ocurre el proceso de degradación el material pierde rigidez por los que el módulo de almacenamiento disminuye.

El ángulo de contacto es inversamente proporcional a la energía superficial (una energía superficial o química baja se relaciona con un ángulo de contacto alto, en otras palabras el material tiene un pobre grado de humectación). Los resultados de la medición del ángulo de contacto se presentan en la Tabla 3. Se observa que para un mismo diisocianato (IPDI o LDI) el ángulo de contacto aumenta al aumentar el contenido de glucósido en el poliol. A partir de lo anterior podemos afirmar que al aumentar el contenido de glucósido aumenta el carácter hidrófobo del material. Al aumentar el contenido de glucósido se obtiene un material con

una estructura de red con mayor grado de empaquetamiento de los segmentos duros del poliuretano y por lo tanto se restringe la movilidad de las cadenas y se aumenta la intensidad de los enlaces tipo puentes de hidrógeno provocando un aumento en el carácter hidrofóbico del polímero. Este comportamiento se debe a la incompatibilidad termodinámica entre el almidón que pesar de estar modificado no es afín con el agua por lo que disminuye el carácter hidrofílico del poliuretano. Por otro lado al comparar los poliuretanos obtenidos con diferente diisocianato (igual cantidad de glucósido) se observa que el ángulo de contacto disminuye para los poliuretanos obtenidos a partir de LDI. Este resultado se debe a la presencia de los grupos éster del LDI lo que conduce a la obtención de un material con mayor carácter hidrofílico.

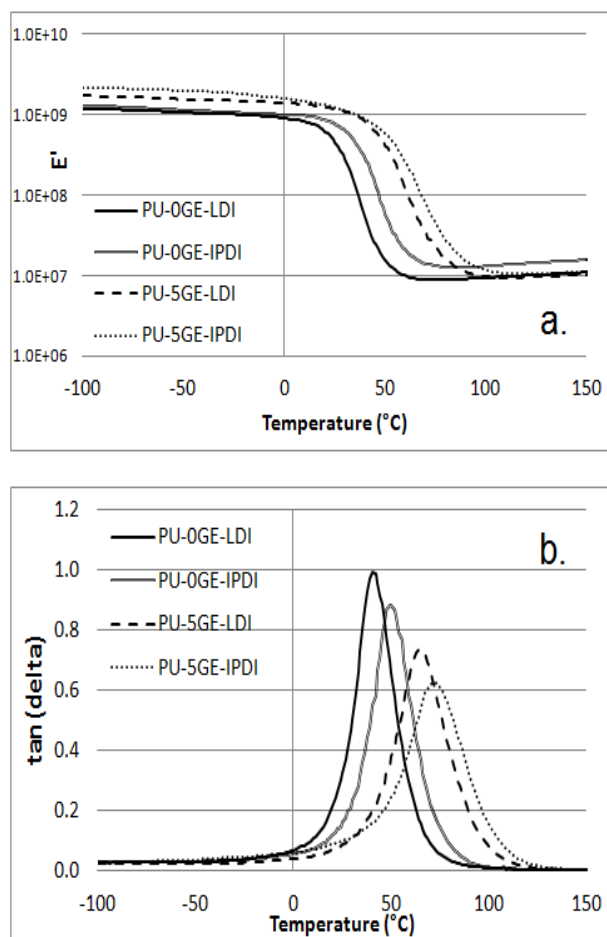


**Figura 4.** Resultados del análisis DMTA de los poliuretanos obtenidos con LDI e IPDI a. módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y b. la  $\tan(\delta)$

**Tabla 3.** Ángulo de contacto y absorción de agua de los poliuretanos obtenidos con LDI e IPDI.

| Poliuretano<br>(PU-%GE-<br>diisocianato) | ángulo de<br>contacto | Absorción de<br>agua (%) |
|------------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| PU-0GE-IPDI                              | 82                    | 19                       |
| PU-0GE-LDI                               | 79                    | 23                       |
| PU-5GE-IPDI                              | 86                    | 16                       |
| PU-5GE-LDI                               | 83                    | 19                       |
| PU-10GE-IPDI                             | 90                    | 12                       |
| PU-10GE-LDI                              | 88                    | 15                       |

En la Tabla 3 se encuentran los resultados de los ensayos de absorción de agua. Se observa que el aumentar el contenido de glucósido disminuye el porcentaje de absorción de agua. Este resultado está relacionado con el aumento en el carácter hidrófobo del material al aumentar el contenido de glucósido en el polioliol. La disminución en el grado de hinchamiento en el equilibrio está relacionada con el aumento en la extensión de los segmentos duros lo que genera un incremento del grado de cristalinidad al aumentar el contenido de glucósido. Se encontró un aumento en la absorción de agua en los PU-LDI con respecto a los PU-IPDI. Los grupos éster presentes en los poliisocianatos de lisina favorecen la absorción de agua en dichos poliuretanos. Por otro lado la penetración de agua hacia el interior de la matriz de poliuretano se hace más difícil debido al aumento de las fuerzas intermoleculares tipo puentes de hidrógeno. En general se puede afirmar que mientras que las largas cadenas de ácidos grasos del aceite de hígado de bacalao presente en los segmentos suaves del poliuretano incrementan el carácter hidrófobo de los materiales obtenidos mientras que los grupos éster de los poliisocianatos de lisina aumentan el carácter hidrofílico de los materiales. Es decir, al utilizar en la síntesis del poliuretano LDI se incrementa el entrecruzamiento físico del material (hipótesis confirmada mediante el análisis de FTIR que indican el aumento en las interacciones intermoleculares de los segmentos suaves y duros del poliuretano mediante enlaces tipo puentes de hidrógeno) [12]).

La pérdida de peso de los poliuretanos obtenidos a partir de los glucósidos de etilenglicol se muestra en

las Figuras 5.a y 5.b, respectivamente sintetizados a partir de IPDI y LDI. Es importante anotar que los ensayos de degradación se llevaron a cabo en ausencia de plasma, enzimas y células. A partir de las curvas se sugiere dos etapas de degradación: en la primera etapa la velocidad de degradación es elevada debido al rompimiento de los enlaces éster y la lixiviación de los oligómeros solubles en agua. En la segunda etapa la velocidad de degradación disminuye debido a que en esta etapa se da el rompimiento de los enlaces uretano que son menos sensibles. En la primera etapa el mecanismo predominante de degradación es la hidrólisis. Se observa que al aumentar el contenido de glucósido disminuye la velocidad de degradación en la primera etapa (relacionado con los resultados de absorción de agua) debido a que disminuye el volumen libre. Polímeros con altos valores de absorción de agua muestran altas velocidades de degradación debido a que las moléculas de agua pueden penetrar en la matriz del poliuretano y por lo tanto acelerar el proceso de hidrólisis. Se observa que en el caso de los poliuretanos obtenidos a partir de LDI e IPDI no existe una diferencia estadísticamente significativa en el porcentaje de pérdida de peso. Este resultado se debe a que en el caso de los poliuretanos obtenidos a partir de IPDI la estructura del segmento duro dificulta el proceso de difusión debido a la presencia de los anillos del IPDI (similar a un camino tortuoso). En el caso de los poliuretanos obtenidos a partir de LDI debería aumentar el porcentaje de pérdida de peso debido a que la absorción de agua debería aumentar debido a la flexibilidad de las cadenas pero la velocidad de difusión también disminuye pero debido a la presencia de los enlaces tipo puentes de hidrógeno [13].

La determinación de la adhesión de proteínas es una importante variable en el estudio de bioadhesivos candidatos en aplicaciones biomédicas (en general se busca reducir la adsorción de proteínas, ya que una mayor adsorción de proteínas puede generar procesos de coagulación). Para el ensayo se utilizó control el poliuretano denominado PU, que registró una adhesión de proteínas de albumina de suero bovino (BSA) de  $0.5 \mu\text{g} / \text{L}$  y proteínas de fibrinógeno de  $1 \mu\text{g} / \text{L}$ . En general los poliuretanos obtenidos a partir de LDI mostraron una menor adsorción de proteínas con respecto al material de control. En la Figura 6 se observa que la adhesión de proteínas es mayor para los poliuretanos obtenidos a

partir de IPDI en comparación con los obtenidos a partir de LDI. La presencia de los enlaces éster en el LDI aumentan el carácter hidrolítico del poliuretano (hidrofilicidad aumenta la resistencia a la adsorción de proteínas; a medida de que el ángulo de contacto decrece la resistencia a la adsorción de proteínas aumenta). Este resultado muestra que los materiales obtenidos a partir de diisocianatos de lisina tienen baja citotoxicidad y buena biocompatibilidad en comparación con los obtenidos a partir de IPDI. Por otro lado se observa que la adhesión de proteínas disminuye levemente al aumentar el contenido de glucósido. Esto podría deberse a que al incrementar el contenido de glucósido se incrementa la densidad de entrecruzamiento del material y por lo tanto se dificulta la adhesión de proteínas, ya que se dificulta el proceso de difusión del sustrato hacia la matriz de poliuretano [14].

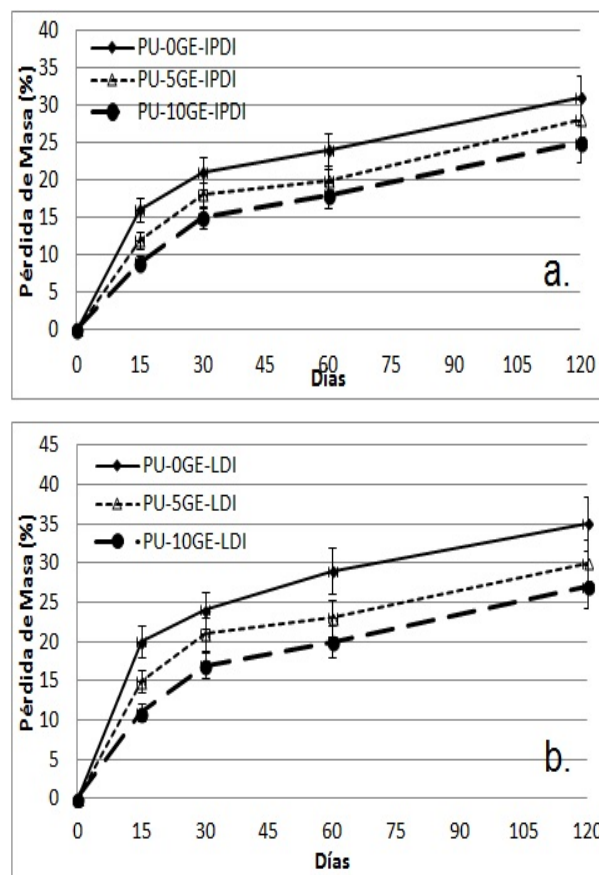


**Figura 5.** Pérdida de masa (degradación *in vitro*) de los poliuretanos obtenidos con a. LDI y b. IPDI

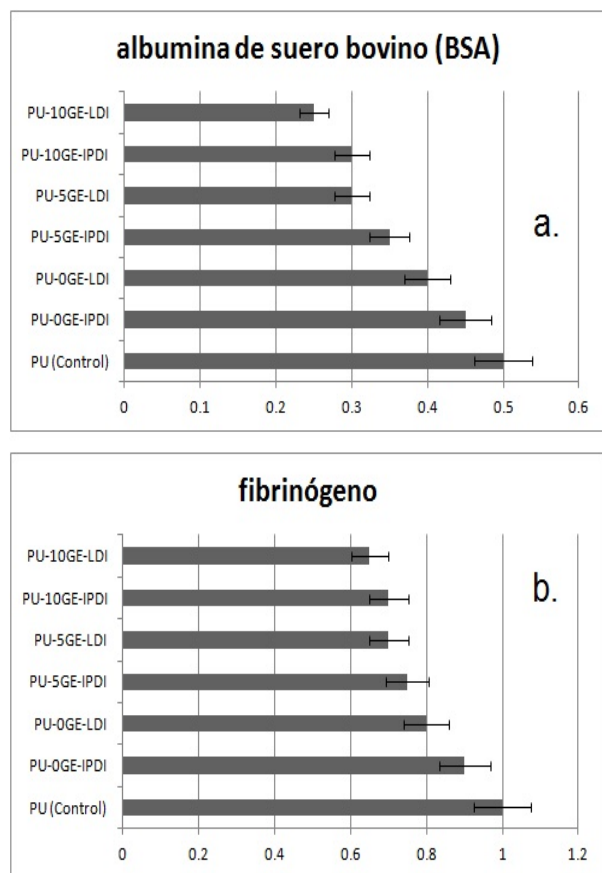


**Figura 6.** Adhesión de proteínas de los bioadhesivos obtenidos a. proteínas de albumina de suero bovino (BSA) y b. proteínas de fibrinógeno

#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron bioadhesivos tipo poliuretano a partir de poliálcool-glucósido de etilenglicol con diferentes diisocianatos, IPDI y LDI. Se determinó que los poliuretanos obtenidos a partir de LDI poseen menores propiedades mecánicas, y de adhesión y un mayor grado de entrecruzamiento en comparación con los homólogos obtenidos a partir de IPDI. Esta disminución puede ser atribuida en términos de la reactividad del diisocianato ya que los grupos aceptores de electrones ligados al NCO aumentan la reactividad por lo que el IPDI es más reactivo que el LDI, lo que genera una mayor formación de grupos uretano en el caso de los poliuretanos obtenidos con IPDI. Sin embargo los resultados del análisis del carácter biodegradable (ángulo de contacto y pérdida de peso) mostraron que estos materiales poseían un mayor carácter hidrófobo debido a la presencia de los enlaces éster en la estructura del segmento duro. También se encontró que los poliuretanos obtenidos a partir de LDI tienen baja

citotoxicidad y buena biocompatibilidad en comparación con los obtenidos a partir de IPDI.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a la Dirección de Investigación de la Universidad de La Sabana por la asistencia financiera a través del proyecto identificado con código ING-132-2012.

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. A. Kaushik and S. Paramjit, *Int. J. Polym. Anal. Ch.* 10 (2005) 373.
- [2]. I. M. Sonal Desai, B. D. Thakore and S. D. Sarawade, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 1200.
- [3]. S. K. Ha and H. C. Broecker, *Macromol. Mater. Eng.* 288 (2003) 569.
- [4]. S. A. Guelcher, A. Srinivasan, J. E. Dumas, J. E. Didier, S. McBride and J. O. Hollinge, *Biomaterials* 29 (2008) 1762.
- [5]. S. Guelcher, A. Srinivasan, A. Hafeman, K. Gallagher, J. Doctor, S. Khetan, S. McBride and J. Hollinger, *Tissue Eng.* 13 (2007) 2321.
- [6]. L. Yongshang, L. Tighzert, F. Berzin and S. Rondot, *Carbohydr. Polym.* 61 (2005) 174.
- [7]. M. F. Valero, J. E. Pulido and A. Ramírez, *J. Elastom. Plast.* 41 (2009) 223.
- [8]. P. S. Sathiskumar and G. Madras, *Polym. Degrad. Stabil.* 96 (2011) 1695.
- [9]. J. Guan, K. L. Fujimoto, M. S. Sacks and W. R. Wagner, *Biomaterials* 26 (2005) 3961.
- [10]. S. Mondal and D. Martin, *Polym. Degrad. Stabil.* 97 (2012) 1553.
- [11]. H. Tian, Y. Wang, L. Zhang, C. Quan and X. Zhang, *Ind. Crop. Prod.* 32 (2010) 13.
- [12]. K. M. Zia, M. Zuber, M. J. Saif, M. Jawaid, K. Mahmood, M. Shahid, M. N. Anjum and M. N. Ahmada, *Int. J. Biol. Macromol.* 62 (2013) 670.
- [13]. L. H. Chan-Chan, R. Solis-Correa, R. F. Vargas-Coronado, J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauch-Rodríguez, P. Quintana and P. Bartolo-Pérez, *Acta Biomater.* 6 (2010) 2015.
- [14]. H. L. Ildeu, E. A. Pereira, P. S. Patrício, A. M. Góes, V. S. Gomide,
- [15]. E. P. Junior and R. L. Oréface, *Acta Biomater.* 6 (2010) 3056.

# THERMALLY STIMULATED PROCESS IN A CERAMIC IONIC CONDUCTOR BY TSDC TECHNIQUE

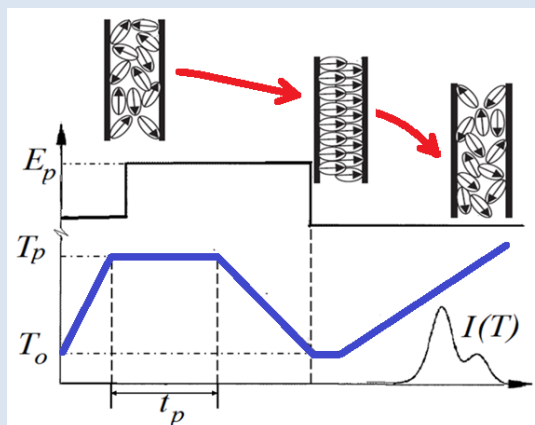
Roman Alvarez<sup>1</sup>, Fernando A. Londoño<sup>2,\*</sup>, Fidel Guerrero<sup>3</sup>

1: LIEC/DQ, Universidade Federal de São Carlos, P.O. Box 676, 13565-905, São Carlos-SP, Brazil.

2: Universidad de Antioquia, Calle 67 # 53-108 Of 6-105 Medellín – Colombia.

3: Departamento de Física, ICE, Universidade Federal do Amazonas, 69077-000, Manaus-AM, Brazil.

\*e-mail: fernandoa.londono@udea.edu.co



## ABSTRACT

The thermally stimulated processes in a pyrochlore-type ceramic ionic conductor were examined by the thermally stimulated depolarization current (TSDC) technique. Three polarization processes have been found in the thermogram. The first one, revealed to result from the convolution of three simple processes with approximately similar activation energies value and can be basically attributed to the reorientation of cation-anion dipoles by means of nearest-neighbor (NN) to nearest-neighbor jumps (that is to say, a NN→NN relaxation type). The second process originated most likely also from a dipolar mechanism now involving nearest-neighbor to next-nearest-neighbor relaxation processes (NN→NNN relaxation type). On the other hand, the third process has been related to a space-charge relaxation, arising from the migration of  $K^+$  free-charge carriers. The activation energies and the pre-exponential factors for all these mechanisms were also reported.

**Keywords:** TSDC, Depolarization, Activation energy, Space Charge

## PROCESOS ESTIMULADOS TÉRMICAMENTE EN UNA CERÁMICA CONDUCTORA IÓNICA POR LA TÉCNICA DE TSDC

### RESUMEN

Los procesos térmicamente estimulados en una cerámica conductora iónica de tipo pirocloro fueron examinados por la técnica de corriente de despolarización térmicamente estimulada (TSDC). Tres procesos de polarización han sido encontrados en el termograma. El primero de ellos, revelado como resultado de la convolución de tres procesos simples con aproximadamente similar valor de energías de activación y básicamente puede ser atribuido a la reorientación de los dipolos catión-anión por medio de saltos de vecino más cercano (NN) a vecino más cercano (es decir, una relajación de tipo NN→NN). El segundo proceso se originó muy probablemente también de un mecanismo dipolar ahora involucrando procesos de relajación del vecino más cercano a los próximos vecinos más cercanos (relajación del tipo NN→NNN). Por otro lado, el tercer proceso ha sido relacionado con una relajación de carga espacial, surgida de la migración de los portadores de cargas libres  $K^+$ . Las energías de activación y los factores pre-exponenciales para todos estos mecanismos también fueron reportados.

**Palabras Claves:** TSDC, Depolarización, Energía de Activación, Carga Espacial

## 1. INTRODUCTION

The transport properties of ionic materials are usually studied by performing conductivity, diffusion or thermo-power measurements at different temperatures. An alternative method to study the transport phenomena is to employ the thermally stimulated depolarization current (TSDC) spectroscopy [1, 2]. This method can be shortly described according to the following basic steps; the sample is clamped between two electrodes and heated to a certain temperature labeled as  $T_p$  (depending on the material), and a dc electrical field ( $E_p$ ) is applied for a time interval,  $t_p$ , in order to polarize it, where  $t_p$  is much longer than the relaxation time  $\tau(T_p)$ . By keeping the electric field turned-on, the sample is then cooled down to a low temperature  $T_0$ , and thus the polarization is frozen in. Then, the sample is heated at a constant rate in absence of the external field, and the depolarization current  $I(T)$  can be recorded as a function of the temperature by using an electrometer connected in series. The TSDC spectrum can be thus obtained [3, 4]. Under the action of an external electric field, the polarization for an ionic dielectric arises from three main components [3, 5, 6]: *i*- the atomic and ionic polarization; *ii*- the dipolar polarization and *iii*- the free charge transport polarization. The latter one (*iii*) involves two phenomena, the space-charge polarization (*a*) and the interfacial polarization (*b*). The TSDC technique can successfully detect the second (*ii*) and third (*iii*) processes.

For the simplest case, that is to say, considering rotation of non-interacting dipoles, the signal  $I(T)$  obeys the following expression:

$$I(T) = \frac{AP_0}{\tau_0} \exp \left[ -\frac{E_a}{kT} - \frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \frac{E_a}{kT'} dT' \right] \quad (1)$$

where  $P_0$  is the initial polarization of the dielectric,  $A$  is the area of the sample,  $E_a$  is the activation energy of the rotating dipoles and  $\tau_0$  is the usual pre-exponential factor in the time relaxation Arrhenius' relation [ $\tau(T) = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ ], being  $k$  is the Boltzmann's constant.

For a more general case, the activation energy is not necessarily a simple value because several types of sites, with close (but different)  $E_a$  values, may exist in the dielectric material. In such a case, the  $E_a$

parameter is normally described by a normal distribution function  $G(E_i)$  [7, 8], which is made up of several terms representing the contribution of all the involved processes. The modified depolarization current  $I(T)$  appears as a convolution of several signals, according to the equations (2) and (3).

$$I(T) = \sum I(T)_i G(E_i) \quad (2)$$

$$I(T) = a_1 I_1 + a_2 I_2 + \dots + a_i I_i \quad (3)$$

The parameter  $a_i$  is a coefficient of proportionality between each type of ionic site. In the practice, the index  $i$  does not exceed three or four [4]. On the other hand, the case of the space-charge polarization is more complicated [4, 5]. The corresponding TSDC peaks are commonly sensitive to the electrode used on the sample surface. The polarization state depends on the storage condition and the electret's prehistory [4]. The competing mechanisms (e.g. bulk space charge, interfacial polarization and charge injection) also make the space-charge peaks irreproducible when experiments using different  $E_p$  intensities are performed. It makes impossible to construct an analytical equation, although several expressions have been previously suggested [4, 5, 9].

This technique has been applied to different classes of ceramic materials [5, 7, 10-13]. The aim of the present work is to explore the applicability of TSDC to KSbMoO<sub>6</sub> (KSM) ionic ceramic. The more general pyrochlore structure are formed by the  $A^{3+}_2B^{4+}_2O_7$  and  $A^{2+}_2B^{5+}_2O_7$  stoichiometry [14]. The pyrochlore structure shows varied physical properties spanning electronic insulators (e.g. La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), ionic (Gd<sub>1.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6.9</sub>), mixed ionic and electronic conductors, metallic conductors (Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>), superconducting (Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) and spin glass systems (Y<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). When doped appropriately, this system is particularly susceptible to be slightly oxygen deficient; e.g.  $A_{2-x}A'_xB_{2-x}B'_xO_{7-δ}$  or  $A_2B_{2-x}B'_xO_{7-δ}$ . The KSM present an oxygen deficient pyrochlore-type. In this material, the effect of bound water, at low temperatures range, has investigated by thermoelectric analysis and impedance spectroscopy and reported by the authors [15, 16]. The correlation between relaxation process and the variation of their electrical parameters with the state of hydration were studied to explore its application

as a humidity sensor. On the other hand, for the dehydration state (total water loss), two effects were detected, above 200 °C, which were attributed to transitions in the electrical behavior [15]. In the present work, several processes of ionic nature and charge-related are studied in the dehydrate material by the TSDC spectroscopy.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The  $\text{KSbMoO}_6$  pyrochlore-type ceramic oxide was obtained from the conventional sintering technique, as previously reported [15]. For the TSDC measurements, the samples were pressed into disks with 10 mm in diameter and 1 mm in thickness and conductive silver paint, with its corresponding firing process, was applied on the parallel faces as electrodes. A Keithley 246 DC power supply was used for polarizing these samples with an applied electric field ( $E_p$ ) of  $1 \times 10^4$  V/m during 30 min ( $t_p$ ). The temperature was measured by a chromel-alumel thermocouple directly connected to a temperature controller using constant heating rate ( $b$ ) of 5 K/min, from room temperature up to 800 K. The depolarization current was measured using a digital Keithley Electrometer 614. The experimental set-up was controlled by a personal computer. A conventional peak cleaning technique [4] was also applied, so that a precise splitting of the involved processes was obtained, as discussed in the next section.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the temperature dependence of the current (thermogram) measured over a wide temperature range. As can be seen, three peaks involving three different relaxation mechanisms were observed. A first peak was obtained at lower temperatures (LT1), with a maximum at the temperature  $T_m = 515$  K, the second one (LT2) was observed at  $T_m = 618$  K and the third one was obtained at higher temperatures (HT), around  $T_m = 775$  K.

The first peak (LT1) was analyzed by applying the Bucci-Fieschi-Guidi (BFG) theory [1], for simple dipolar relaxation-type processes, and the parameters that characterize this relaxation process were found by the analytic initial rise and integral area methods [4]. The relaxation process parameters have been evaluated from the equation (1). A good fitting between the theoretical and experimental curves was obtained for temperatures around (above

and below) the peak, while a divergence between the experimental and theoretical curves was observed for temperature far away both sides of the peak. Thus, as shown in figure 2, the existence of three overlapped processes was assumed, and the experimental data was adjusted from the equations (2) and (3). Each one of these processes successfully responds to the equation (1) and their parameters are given in the table 1. It can be also noticed that the activation energies associated to these three processes are very close one to each other.

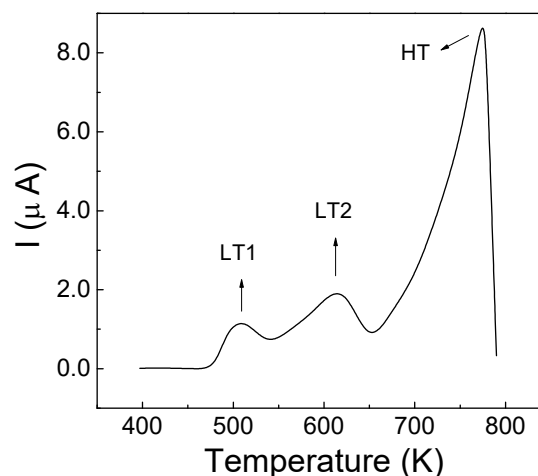


**Figure 1.** TSDC curve for the  $\text{KSbMoO}_6$  system, showing the low temperature (LT1), intermediate (LT2) and high temperature (HT) peaks. The polarization conditions were  $T_p = 530$  K,  $E_p = 1 \times 10^4$  V/m and  $t_p = 30$  min.

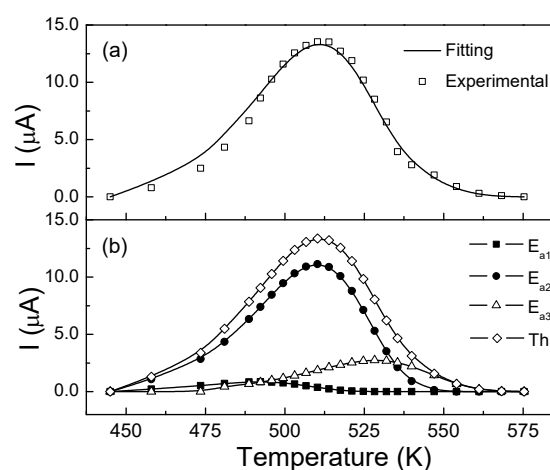


**Figure 2.** TSDC response for the LT1 peak showing the fitting (solid line) of the overall experimental data (symbols) (a) and the deconvolution in three contributing peaks, having different, but very close activation energies ( $E_a$ ) values (b).

**Table 1.** Values of the activation energy ( $E_a$ ) and pre-exponential factor ( $\tau_0$ ) obtained from the fitting of the TSDC response for the LT1 peak (involving three contributing peaks), according to the BFG Theory for simple relaxation processes.

| Simple processes | $E_a$ (eV) | $\tau_0$ ( $10^{-12}$ s) |
|------------------|------------|--------------------------|
| 1                | 1.230      | 62                       |
| 2                | 1.250      | 118                      |
| 3                | 1.267      | 328                      |

In order to better address this problem, several considerations previously reported in the literature have been taken into account. For instance, in a TSDC study on mordenite  $\text{Na}^+$  zeolite [7], it has been considered that differences in the activation energy values, extracted from the material's thermogram, were related to both aspects, the cation coordination with the oxygen atoms in each site, and to the site geometry. Nevertheless, previous works conducted on pyrochlore-type materials [17-19] determined, from structural characterization, that the alkaline cations have more than one coordination number with oxygen atoms, and may thus occupy more than one nonequivalent site in the structure. Following this idea, the LT1 relaxation process can be here assumed to arise from cation-anion arrangements that should be located in three different energy positions of the framework, but with activation energy values very close one each other. From the basis of dealing with a dipolar process that normally manifests at relatively lower temperatures, the magnitude order of the calculated activation energy suggests that the cation-anion dipole relaxation involves nearest neighbor to nearest-neighbor jumps (NN $\rightarrow$ NN relaxation type) of the  $\text{K}^+$  cation in coordination with the neighboring oxygen atoms.

The second peak (LT2) in figure 1, was again adjusted from the Bucci-Fieschi-Guidi (BFG) theory. A good fitting between the experimental and theoretical curves was also observed, as illustrated in the figure 3. The value of the activation energy for this process, estimated from the analytic methods described above, was around 1.134 eV, while the pre-exponential factor was around  $2.395 \times 10^{-7}$  s. It can be noticed that the activation energy values from the LT1 and LT2 processes are relatively similar. Nevertheless, on the basis of the relatively high value of the pre-exponential factor

( $10^{-7}$  s against  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  s for LT1), the LT2 process could be associated with a dipolar relaxation of nearest neighbor to next nearest-neighbor (NN $\rightarrow$ NNN relaxation type) [20] in the same sublattice of  $\text{K}^+$  cations or in the sublattice of rigid octahedron (Sb,Mo) $\text{O}_4$ . Further studies are required in order to accurately approach this issue.

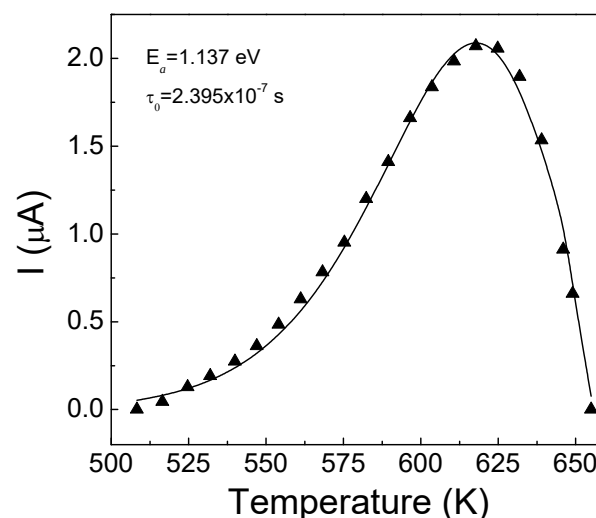


**Figure 3.** TSDC response for the LT2 peak showing the fitting (solid line) of the experimental data (solid symbols).

As regards the high temperature (HT) peak, as shown in the figure 4, it can be noted that both amplitude  $I_{\max}$  and position  $T_{\max}$  gradually decrease with the decrease of the polarization temperature  $T_p$ , while keeping constant the other polarization conditions ( $E_p$ ,  $t_p$  and  $T_0$ ). To account for such observed TSDC response, two ways may be considered. That is, this peak could result either from a dipole relaxation time distribution or from a space-charge polarization [3, 5]. The first case can be excluded because the dipolar polarization normally manifests at lower temperatures, being moreover  $I_{\max}$  and  $T_{\max}$  linear functions of  $T_p$  [3, 4], in total contrast with the results shown in figure 5.

Another important fact that should be pointed out is that quantitative characteristics of this HT peak were weakly reproducible under identical measurement conditions ( $T_p$ ,  $E_p$ ,  $t_p$  and  $T_0$ ). This remark strongly suggests that a space-charge polarization mechanism has to be preferably considered [21, 22]. This conclusion is further supported by the calculated TSDC parameters characterizing this process:  $E_a = 0.91$  eV and  $\tau_0 = 6.8 \times 10^{-5}$  s, for  $T_p = 530$  K, and  $E_a =$

0.93 eV and  $\tau_0 = 5.8 \times 10^{-5}$  s, for  $T_p = 670$  K. It is worth mentioning that the temperature region over which the HT peak is activated coincides with the region where, in the  $\text{KSbMoO}_6$  pyrochlore-type compound, an insulator-ionic conductor transition normally takes place, as previously reported in the literature [13–15], which should be promoted by highly mobile  $\text{K}^+$  cations.

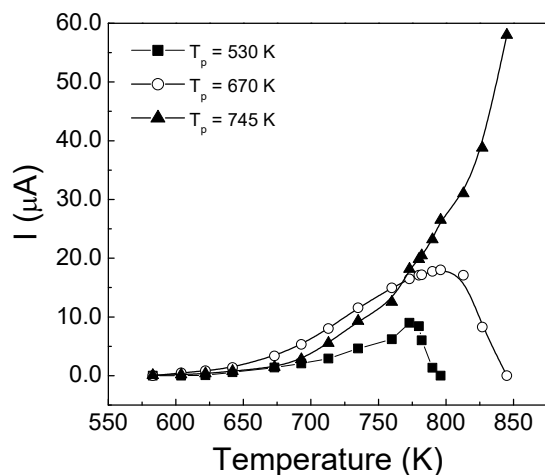


**Figure 4.** Evolution of the HT peak for different polarization temperatures ( $T_p$ ), keeping constant the other experimental polarization conditions ( $E_p$  and  $t_p$ ). The obtained values for the electrical parameters ( $E_a$  and  $\tau_0$ ) are presented in the text.

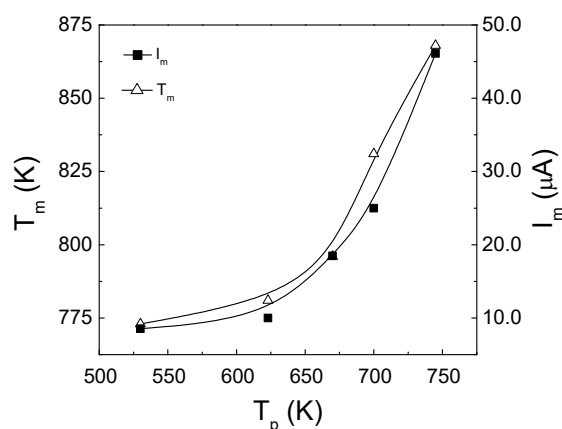


**Figure 5.** Polarization temperature dependence of both maximum current intensity (solid symbols) and its corresponding temperature position (open symbols) of the HT peak.

#### 4. CONCLUSIONS

In summary, a detailed investigation on the TSDC spectra for the  $\text{KSbMoO}_6$  pyrochlore-type ionic conductor, not previously reported in the literature,

have been carried out over a wide temperature range (300–800 °K). The study of the relaxation mechanisms in the studied system revealed an activated relaxation process at low temperatures, which can be related to the superposition of three simple dipolar processes (NN→ NN relaxation-type), and associated with different lattice sites configurations having, however, very close activation energies. A second relaxation process was also found at intermediate temperatures and has been also identified as a dipolar process, but most likely a NN→NNN relaxation-type. Toward higher temperatures, the material exhibited an insulator-ionic conductor transition, which has been ascribed to space-charge polarization and may also be manifested as a TSDC peak, depending on the polarization conditions. The present study revealed the potential of the TSDC spectroscopy for obtaining informations on the peculiarities of the relaxation processes dynamics in ionic conductor materials.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge to CAPES and FAPESP Brazilian agencies for financial support. The helpful discussion by Dr. J. D. S. Guerra (Ferroelectrics and Multifunctional Materials Group, Physics Institute, UFU, MG-Brazil) is also gratefully.

This research was partially supported by Colombian Agencies: CODI-Universidad de Antioquia (Estrategia de Sostenibilidad 2014-2015 de la Universidad de Antioquia Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-Universidad de Antioquia

#### 6. REFERENCES

1. Bucci C, Fieschi R and Guidi G, *Phys. Rev.* 1966; 148: 816-820.
2. Gunko VM, Zarko VI, Goncharuk EV, Andriyko LS, Turov VV, Nychiporuk YM, Leboda R, Skubiszewska-Zięba J, Gabchak AL, Osovskii VD, Ptushinskii YG, Yurchenko GR, Mishchuk OA, Gorbik PP, Pissis P, Blitz JP. *Adv. Colloid Interfac.* 2007; 131: 1–89.
3. Chen R and Kirsh Y. *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, 1ra ed., Oxford (Inglaterra): Pergamon Press, 1981.
4. Vanderschueren J and Gasiot J. “Field Induced Thermally Stimulated Current” in Braunlich P. (ed), *Thermally Stimulated Relaxation in Solid*, Topic in

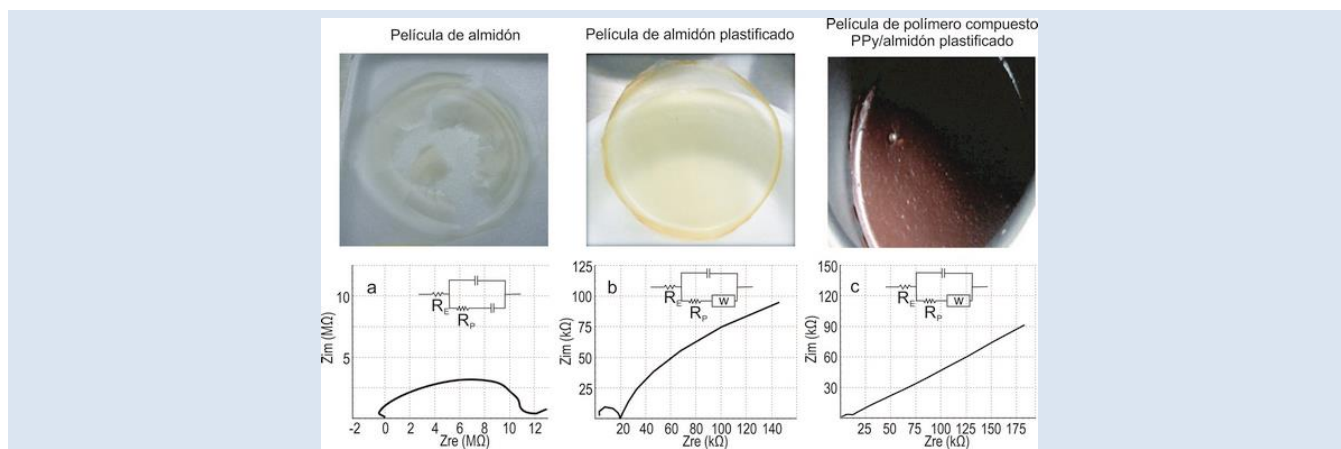
- Applied Physics Vol. 37. Berlin (Germany): Springer-Verlag, 1979, p. 135-223.
5. Devautour S, Henn F, Giuntini J C, Zanchetta J V and Vanderschueren J. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1999; 32: 147–156.
6. Carpentier L, Paluch M, and Pawlus S. *J. Phys. Chem. B* 2011; 115: 1062–1066.
7. Devautour S, Vanderschueren J, Guintini JC, Henn F, Zanchetta JV and Ginoux JL. *J. Phys. Chem. B* 1998; 102: 3749 - 3753.
8. Devautour S, Vanderschueren J, Guintini JC, Henn F and Zanchetta JV. *J. Appl. Phys.* 1997; 82: 5057-5062.
9. Prakash J. *Pramana–J. Phys.* 2013; 80: 143–158.
10. Burghate DK, Deogaonkar VS, Sawarkar SB, Yawale SP and Pakade SV. *Bull. Mater. Sci.* 2003; 26: 267–271.
11. Jeong J and Han YH. *J. Electroceram.* 2006; 17: 1051–1055.
12. Zhao S, Zhang S J, Liu W, Donnelly NJ, Xu Z, and Randall CA. *J. Appl. Phys.* 2009; 105: 053705
13. Zhao, Z., Zhang, Y., Zhang, Q., Song, X., Zhu, J., Wang X. and Zheng, Z. *Phys. Status Solidi A*, 2014; 211: 2150–2156.
14. Subramanian, M.A., Aravamudan, G. and Subba-Rao, G. V. *Prog. Solid State Chem.*, 1983; 15: 55-143
15. Alvarez R, Guerrero F, Batista A.J., Pérez J.A., M'Peko J.C. and Bisquert J. *Mater. Sci. and Eng. B* 1999; 63: 234-237.
16. Alvarez R, Guerrero F, Garcia-Belmonte G and Bisquert J. *Mater. Sci. and Eng. B* 2002; 90: 291-295.
17. Garcia-Martin S, Veiga M.L., Jerez A, and Pico C. *Mater. Res. Bull.* 1991; 26: 789-791.
18. Jerez A., Lopez M.L., Garcia-Martin S, Veiga M.L., and Pico C. *J. Mater. Sci.* 1991; 25: 5163-5168.
19. Garcia-Martin S., Veiga M.L., Pico C., Santamaria J., Gonzales-Dias G. and Sanches-Quesada F. *Mater. Res. Bull.* 1990; 25: 1393- 1398.
20. Grammatikakis J., Papathanassiou A., Bogris N., Manolopoulos M. and Katsika V. *Phys. Rev. B* 1992; 46: 12142 (3 pp).
21. Papathanassiou A. and Grammatikakis J. *J. Phys. Chem. Solid* 1997; 58: 1063-1069.
22. Papathanassiou A. *J. Phys. Chem. Solid* 1999; 60: 407-414.

## ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN BIOPOLÍMERO COMPUESTO PPy/ALMIDÓN DE CASSAVA

Álvaro A. Arrieta<sup>1,\*</sup> y Manuel S. Palencia<sup>2</sup>

1: Departamento de Biología y Química, Universidad de Sucre, Carrera 28 # 5-267 Barrio Puerta Roja, Sincelejo, Colombia. 2: Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali-Colombia.

\*e-mail: alvaroangel.arrieta@gmail.com



## RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y el estudio electroquímico de películas de un biopolímero compuesto de almidón de cassava y polipirrol (PPy/almidón de cassava). Estas películas de biopolímero compuesto se prepararon por polimerización por deposición en fase de vapor de pirrol en películas de almidón de cassava. Se llevaron a cabo estudios por espectroscopia infrarroja, voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. Los espectros FTIR de las películas plastificadas presentaron mayor intensidad en las bandas correspondientes a los grupos hidroxilos que los de las películas no plastificadas, y los espectros de las películas de biopolímero de PPy/almidón de cassava evidenciaron una posible interacción entre el PPy y el almidón de cassava. Los resultados obtenidos a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica indicaron que la adición de plastificante (glicerol) y polipirrol generó una conductividad más alta que las películas no plastificadas. Así mismo, la incorporación de plastificante y polipirrol produce electroactividad en las películas de biopolímero. En conclusión, las películas de biopolímero compuesto de PPy/almidón de cassava mostraron una interesante actividad electroquímica y alta conductividad, lo cual permite futuras aplicaciones tecnológicas.

**Palabras Claves:** actividad electroquímica, almidón de cassava, biopolímero, polipirrol.

## ELECTROCHEMICAL STUDY OF COMPOSITE BIOPOLYMER PPy/CASSAVA STARCH

## ABSTRACT

This paper presents the synthesis and electrochemical study of a composite films biopolymer of cassava starch and polypyrrole (PPy/cassava starch). These composite films biopolymer were prepared by vapor deposition polymerization of pyrrole on cassava starch films. Infrared spectroscopy, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy studies were carried out. The FTIR spectra of plasticized films presented more hydrogen bound hydroxyl groups in the polymer starch chains that the unplasticized films and the PPy/cassava starch spectra evidence possible interactions between PPy and starch biopolymer film. The results obtained from electrochemical impedance spectroscopy indicate that the addition of plasticizer (glycerol) and polypyrrole generate a highest conducting that unplasticized films. Besides, the plasticizer and the polypyrrole incorporation produce electroactivity in the biopolymer films. In conclusion, the composite biopolymer PPy/cassava starch showed interesting electrochemical activity and high conductivity enabling future technological applications.

**Keywords:** biopolymer, cassava starch, electrochemical activity, polypyrrole.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, los polímeros conductores intrínsecos (PCI) como polianilina, polipirrol (PPy), politiofeno (PTF), poliacetileno (PA), etc. han atraído la atención de un gran número de centros de investigación y desarrollo tecnológico debido a sus propiedades electroquímicas [1-4]. El PPy es uno de los polímeros conductores intrínsecos más populares en el desarrollo de nuevas aplicaciones por su alta conductividad eléctrica, estabilidad, buena electroactividad y fácil síntesis. El PPy puede ser obtenido por síntesis electroquímica mediante la aplicación de una corriente de oxidación y químicamente a través de la adición de algún agente oxidante como: cloruro férrico, perclorato férrico, persulfato de amonio, entre otros [3-6]. Sin embargo, las aplicaciones industriales del PPy son limitadas, debido a su difícil procesabilidad y pobres propiedades mecánicas.

Para mejorar las propiedades del PPy, se han probado varias estrategias de síntesis y mezclas para producir materiales compuestos. Por ejemplo, se han realizado investigaciones de síntesis de materiales compuestos de PPy con PVA (alcohol polivinílico), MWCNT (nanotubos de carbón multi-pared), hidrogeles, etc., en las que, en la mayoría de los casos, se reportaron mejoras en las propiedades mecánicas o se mejoraron las propiedades eléctricas [7-9]. Además, en la búsqueda de materiales amigables con el medio ambiente, se han llevado a cabo trabajos de síntesis de materiales biodegradables o biopolímeros compuestos de PPy a partir de la incorporación de polímeros de origen natural como la celulosa, las dextrinas y el quitosano [9-12].

Los polímeros sintetizados a partir de productos naturales como fibras y harinas han atraído la atención en los últimos años, debido a su bajo costo, biodegradabilidad y su estatus de material renovable. Todas estas particularidades los convierten en foco de atención de numerosas investigaciones y desarrollos [13-15]. Los almidones han mostrado tener excelentes propiedades como materia prima para sintetizar biopolímeros, en la mayoría de los casos se utiliza el almidón de maíz o de papa; sin embargo, muy pocos trabajos reportan la utilización del almidón de yuca (cassava o mandioca), el cual tiene propiedades particulares como: tamaño de grano, temperatura de cristalización, relación amilosa/amilpectina, etc.

[16]. Recientemente se ha reportado la síntesis de un biopolímero con propiedades conductoras elaborado a partir de almidón de yuca, el cual posee excelentes propiedades electroquímicas y buena conductividad eléctrica [14]. También ha sido reportada la utilización de un biopolímero de almidón de maíz como matriz de apoyo para obtener PPy nanoestructurado y películas PPy/almidón [17-19]. En este sentido, es importante decir que aún no ha sido reportada la utilización de almidón de yuca en la elaboración de biopolímeros compuestos con PPy.

En este trabajo se presenta la síntesis de películas de un biopolímero compuesto elaborado a partir de almidón de cassava y PPy. La síntesis de las películas de material compuesto PPy/almidón se ha elaborado por el método de polimerización directa en fase de vapor sobre las películas de almidón. De estas películas se han estudiado sus propiedades electroquímicas por voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) para investigar los mecanismos redox y de transporte de carga, además han sido caracterizadas por espectroscopia FTIR.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos utilizados fueron de calidad analítica (Sigma-Aldrich) y las disoluciones se prepararon con agua ultra pura de calidad milli-Q millipore. El almidón de cassava utilizado se obtuvo a partir de la variedad *Manihot esculenta* Crantz, a través del método tradicional de lavado, pelado, rallado, tamizado, decantado, secado y pulverizado.

Las películas fueron preparadas mediante síntesis química. Para ello se disolvió el almidón (3,0 g) en 100 mL de agua con pH 9 a 70 °C, luego se adicionó glicerol como plastificante (2,0 g). La solución fue nuevamente calentada a 75 °C con agitación constante por 15 min y, posteriormente, se depositó en recipientes de teflón y secada en un horno a 70 °C por 48 h para obtener una película de biopolímero de almidón. Bajo este mismo procedimiento, se preparó una película de biopolímero de almidón sin plastificante. Para la síntesis de PPy/almidón, se procedió de manera similar a la forma de síntesis de películas de biopolímero de almidón, pero en este caso se adicionó persulfato de amonio (1,0 g) junto con el plastificante. Una vez obtenida la película, se expuso la película de biopolímero a vapores de Py

por 30 min. El espesor de las películas se midió con un micrómetro para asegurarse de que en todos los casos se trabajaran con espesores similares.

La caracterización espectroscópica por infrarrojo se realizó con un espectrómetro marca Shimadzu IRTracer 100 con ATR (Reflectancia Total Atenuada) tipo IIA con cristal de diamante, a 25 °C, con un rango de número de onda entre 4000-550  $\text{cm}^{-1}$  y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Todos los espectros fueron registrados con 100 barridos. La caracterización electroquímica se llevó a cabo por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y voltamperometría cíclica utilizando un potenciostato/galvanostato/FRA 2263 PARSTAT (Princeton Applied Research) controlado por el software PowerSuite. Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas en muestras de biopolímero de 1  $\text{cm}^2$ , a temperatura ambiente en un rango de frecuencias de 1 Hz a 0.1 MHz y 10 mV (rms). Los estudios con voltamperometría cíclica fueron registrados con una velocidad de barrido de potencial de 100  $\text{mV s}^{-1}$ , en un rango de potencial de -2,0 V a 2,0 V. En todos los casos se realizaron 10 repeticiones y el potencial de inicio utilizado fue de 0 V. Todos los potenciales fueron medidos en relación con el potencial de circuito abierto (OCP). La celda de medida, tanto para la voltamperometría cíclica como para la espectroscopia de impedancia, consistió en una celda para muestras sólidas compuesta por dos láminas de acero inoxidable de 2 x 2 cm, fijadas en placas de acrílico que se cierran por un sistema de tuercas (figura 1). Para realizar las medidas, las películas fueron cortadas en muestras de 1 x 1 cm y colocadas entre las láminas de acero del porta muestras.



**Figura 1.** Celda para muestras sólidas utilizada para las medidas de voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las películas obtenidas por la síntesis química de los biopolímeros tuvieron un espesor promedio de  $490 \pm 5 \mu\text{m}$  y fueron de apariencia homogénea y completamente transparentes; pero al exponerlas a los vapores de pirrol, estas se tornaron de color ámbar inicialmente, en las primeras 2 h, y luego se fueron volviendo más oscuras hasta tomar un color completamente negro, al completar aproximadamente 24 h.

La Figura 2 muestra las películas obtenidas a partir de la polimerización termogenerada de: un biopolímero de almidón sin plastificante (Figura 2a), un biopolímero de almidón con plastificante (Figura 2b) y un biopolímero compuesto PPy/almidón (Figura 2c). Se encontró que las películas de biopolímero sintetizadas sin plastificante son frágiles y se fragmentan con facilidad cuando son secadas a temperatura ambiente, mientras que la adición de plastificantes aumenta la flexibilidad de las películas, debido a su capacidad para reducir los enlaces de hidrógeno internos entre cadenas poliméricas. El propósito de adicionar plastificantes a las películas de almidón, es evitar la fragilidad de las estas y mejorar su flexibilidad, puesto que el plastificante juega un papel importante en la estructura y propiedades de la película polimérica formada [20].

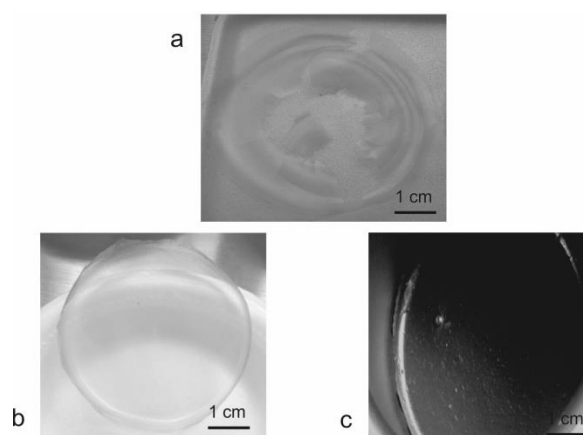


**Figura 2.** Películas sintetizadas a partir de almidón de cassava: a) almidón sin plastificante, b) almidón con plastificantes y c) almidón con plastificante y PPy.

Por una parte, durante el proceso de elaboración de las películas, se pudo observar que las condiciones ambientales (humedad y temperatura) afectan significativamente la consistencia de las películas de

biopolímero de almidón después de su procesamiento. En el momento en el que son preparadas las películas de biopolímero de almidón con plastificante, estas se tornan muy flexibles durante los primeros cuatro días, pero después de este período, se estabilizan y se tornan más resistentes a la rotura por tracción manual. Este comportamiento también ha sido reportado por otros autores en películas de almidón de avena y cebada [21]. Debido a los cambios observados después de la preparación de las películas, se les hizo seguimiento durante los diez primeros días a través de registros diarios de los espectros de FTIR y de impedancia electroquímicas. En los espectros FTIR registrados, no se observó ninguna alteración en el modo vibracional de los mismos, ni en el comportamiento impedanciométrico registrado por EIE, lo que sugiere que los cambios son simples procesos de estabilización y acomodamiento de las moléculas

poliméricas luego del proceso de termogeneración.

Por otra parte, se pudo observar que durante el proceso de síntesis de las películas de biopolímero compuesto PPy/almidón, estas mostraron un oscurecimiento lento inmediatamente después de la exposición de la película de biopolímero de almidón a los vapores de pirrol. Este fenómeno es causado por la formación del PPy en la matriz de la película de biopolímero el cual es un proceso que necesita tiempo debido a que el monómero debe penetrar la red polimérica del almidón. Para hacer seguimiento a este proceso luego de la síntesis, se registraron los espectros FTIR y de impedancia. El seguimiento se hizo durante los primeros 10 días siguientes a la síntesis y no se percibieron variaciones significativas en los espectros FTIR registrados. Sin embargo, en los espectros de impedancia, se observaron cambios importantes (Figura 3) en las pendientes y los orígenes de las curvas.

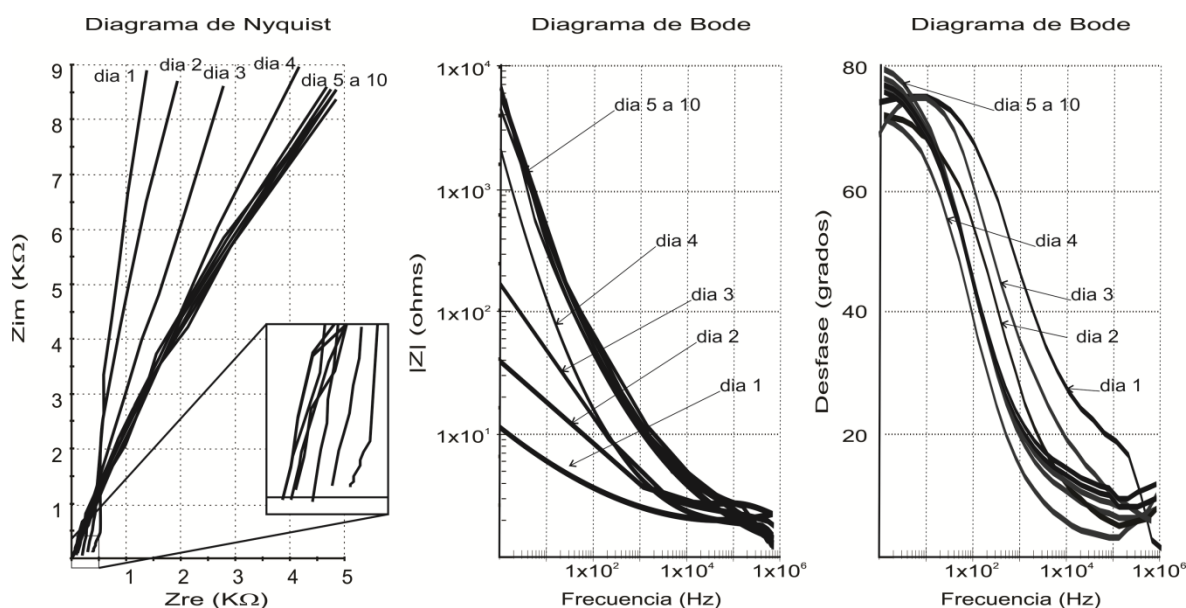


**Figura 3.** Diagramas de impedancia electroquímica registrados en un rango de frecuencias de 1 Hz a 0.1 MHz de PPy/almidón de cassava registradas durante los diez primeros días de ser sintetizadas.

Como se puede observar en la Figura 3, en donde se presentan los gráficos de Nyquist ( $Z_{im}$  vs.  $Z_{re}$ ) y de Bode ( $|Z|$  vs. frecuencia y ángulo vs. frecuencia) de la espectroscopia de impedancia electroquímica registrada diariamente en los 10 días siguientes a la síntesis, las películas muestran una tendencia similar, con un comportamiento capacitivo a bajas frecuencias, el cual puede ser asociado a la presencia de las moléculas del biopolímero y con un

comportamiento resistivo a altas frecuencias, posiblemente debido a la formación del polipirrol. Las cargas implicadas en el proceso de conducción de estas películas son cargas eléctricas generadas en la cadena polimérica del polipirrol (polarones y bipolarones) y cargas iónicas, ya que los iones presentes actúan como dopantes que generan electroneutralidad. Las estructuras conjugadas del polipirrol tienen la propiedad fundamental de poseer

orbitales electrónicos  $\pi$  extendidos sobre toda la estructura. Un electrón situado en uno de estos niveles se caracteriza por estar deslocalizado, es decir, tiene libertad de movimiento. Sin embargo, este hecho no es suficiente para que el polipirrol pueda conducir la corriente eléctrica; además se precisa provocar en su cadena una distorsión en el sistema de conjugación. Esta alteración consiste en extraer electrones (oxidación) o insertar electrones (reducción) en la cadena polimérica, mediante la aplicación de la diferencia de potencial.

Puede observarse que la pendiente y el intersección son variables, lo que representa una pequeña diferenciación en la conductividad de las películas. Estos cambios pueden deberse a que la polimerización, en las condiciones trabajadas, es un proceso lento que genera una acomodación de cadenas y enlaces de hidrógeno a lo largo de algunos días. Estas variaciones en el comportamiento (capacitivo y resistivo a bajas y altas frecuencias, respectivamente) pueden ser debidas al incremento de la conductividad por movimiento de electrones e iones en las películas a medida que el polipirrol se va generando. A partir

de los espectrogramas, se determinaron los datos de resistencia, utilizando para ello el intercepto de las curvas en el eje Zre, porque la parte real de Z es simplemente R. En la Tabla 1 se resumen los datos de resistencia y las conductividades calculadas a partir de las resistencias registradas hasta el día 10. En ello, se observa un incremento de conductividad hasta el quinto día, lo cual puede ser originado por la formación paulatina y progresiva de la película de PPy en la matriz de biopolímero de almidón. Esta polimerización es lenta debido a las barreras de las cadenas del biopolímero de almidón que no permiten un contacto inmediato del pirrol y el oxidante.

El estudio por espectroscopia FTIR de las películas estabilizadas por 10 días se realizó a partir del registro de los espectros de PPy de películas de biopolímero de almidón sintetizadas sin plastificante y con plastificante, y del biopolímero compuesto PPy/almidón. El PPy se sintetizó por oxidación química con persulfato de amonio, a partir de disoluciones de concentraciones de 0,2 M de pirrol y 0,1 M de oxidante. Luego de la síntesis, el pirrol se secó para realizar el registro de su espectro FTIR.

**Tabla 1.** Medidas de resistencia realizadas a las películas de PPy/almidón de cassava y registradas durante los primeros diez días de ser sintetizadas.

| Tiempo | Resistencia ( $k\Omega$ ) | Conductividad ( $S\ cm^{-1}$ ) | C.V %* |
|--------|---------------------------|--------------------------------|--------|
| Día 1  | 4,02                      | $8,70 \times 10^{-4}$          | 3.11   |
| Día 2  | 3,23                      | $1,50 \times 10^{-3}$          | 2.97   |
| Día 3  | 2,26                      | $2,78 \times 10^{-3}$          | 3.12   |
| Día 4  | 1,98                      | $3,59 \times 10^{-3}$          | 3.01   |
| Día 5  | 0,92                      | $4,19 \times 10^{-3}$          | 2.91   |
| Día 6  | 0,92                      | $4,30 \times 10^{-3}$          | 1.59   |
| Día 7  | 0,98                      | $4,28 \times 10^{-3}$          | 2.19   |
| Día 8  | 0,98                      | $4,28 \times 10^{-3}$          | 2.98   |
| Día 9  | 0,98                      | $4,28 \times 10^{-3}$          | 1.87   |
| Día 10 | 0,99                      | $4,28 \times 10^{-3}$          | 3.01   |

\* C.V calculado con  $n = 10$

Los espectros registrados se exponen en las diferentes secciones de la figura 4. La figura 4a muestra el espectro del PPy, el cual es coincidente con el reportado por otros autores [22,23]. La banda ubicada a los  $1695\ cm^{-1}$  puede ser asignada a la formación del grupo C=O, producto de la sobre-oxidación de la cadena de PPy ocurrida durante el

proceso de síntesis por ataque nucleofílico del agua [24]. Se observan bandas a  $1545\ cm^{-1}$  y  $1460\ cm^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión de C-C del anillo de Py y las vibraciones del C-N en el anillo, respectivamente. Además presenta una banda ancha desde los  $1400\ cm^{-1}$  a los  $1230\ cm^{-1}$  debido a los modos de deformación planar de C-H o C-N.

Las bandas de  $1250\text{ cm}^{-1}$  a  $1150\text{ cm}^{-1}$  son originadas por la respiración del anillo de pirrol. La banda apreciada a los  $1040\text{ cm}^{-1}$  es causada por las deformaciones vibracionales fuera del plano del anillo de C-H y N-H. Las bandas de deformación fuera del plano del anillo asignadas a C-C y C-H son observadas a los  $965\text{ cm}^{-1}$  y  $774\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. También se observa una banda a los  $647\text{ cm}^{-1}$  que resulta de la vibración fuera del anillo de C-C y a los  $620\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de N-H fuera del anillo.

En la Figura 4b se muestra el espectro de la película de almidón preparada sin plastificante. En este espectro se puede observar, a los  $3360\text{ cm}^{-1}$ , la vibración de tensión de los enlaces O-H asociados con el enlace libre inter e intramolecular del grupo hidroxilo, lo cual es una característica muy particular de la estructura del almidón [25]. La posición de la banda de los grupos hidroxilos en el almidón de cassava plastificado (Figura 4c) disminuye con respecto a los espectros tomados de las películas de almidón polimerizadas sin plastificante (Figura 4b), asimismo lo hacen las bandas del estiramiento de C-O del enlace C-O-H a los  $1075\text{ cm}^{-1}$  y  $1152\text{ cm}^{-1}$ . Esto se debe a que en el arreglo cristalino de las cadenas poliméricas del almidón puro limitan el movimiento de estos grupos, en particular las interacciones intermoleculares de los O-H.

Cuando se adiciona el plastificante, se restablecen nuevas interacciones moleculares entre este y las cadenas poliméricas lo cual genera mayor movilidad y facilidad de vibración de los grupos O-H. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores en biopolímeros de almidón de maíz [26]. La región donde se aprecian las bandas a  $2950\text{ cm}^{-1}$  y  $2890\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas con la tensión del C-H en el almidón. La banda a  $1648\text{ cm}^{-1}$  es asignada a los modos de deformación del agua presente en el almidón y a la flexión del C-H a  $1400\text{--}1460\text{ cm}^{-1}$ , y las bandas asociadas a C-O, C-C y C-O-H se observan en la región de los  $1200\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas  $1257\text{ cm}^{-1}$  y  $855\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones asociadas al grupo  $\text{CH}_2$ . Las frecuencias de aproximadamente  $1349\text{ cm}^{-1}$  y  $1002\text{ cm}^{-1}$  son ocasionadas por los modos de deformación de los grupos C-OH. La función principal de los plastificantes es reducir la interacción intermolecular de las cadenas de biopolímero, lo que incrementa la flexibilidad de las películas [28,29].

Por lo anterior, sin plastificante las películas son frágiles y se fragmentan con facilidad cuando son secadas a temperatura ambiente. Los sitios activos en los plastificantes y el almidón son sus partes hidrofílicas, tales como los grupos hidroxilos [30]. En este trabajo, el uso de glicerol como plastificante deja una película flexible con una apariencia uniforme y buena estabilidad.

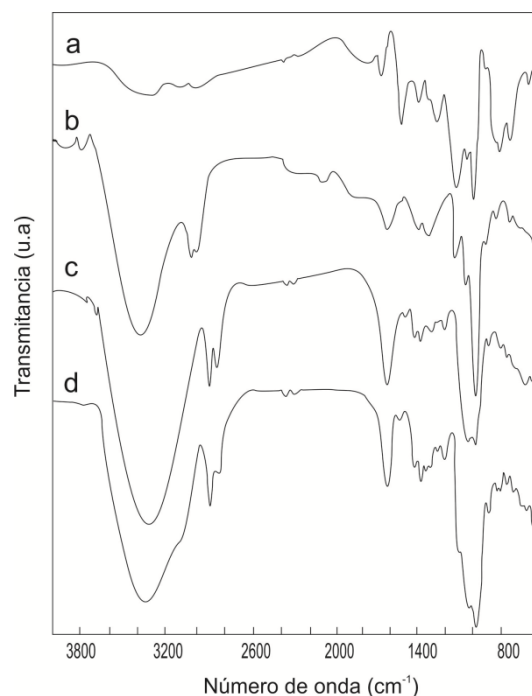


**Figura 4.** Espectros de infrarrojo de películas de: a) PPy, b) biopolímero de almidón de cassava sin plastificante, c) biopolímero de almidón de cassava con plastificante (glicerol) y d) películas de biopolímero compuesto PPy/almidón de cassava con plastificante.

Al comparar los espectros FTIR de las películas de almidón polimerizados sin plastificante (Figura 4b) con las de las plastificante (Figura 4c), no se aprecian cambios significativos en las bandas, sino algunos desplazamientos de las bandas de los grupos O-H, C-O y C-O-H comentados anteriormente. Por lo tanto, puede concluirse que el glicerol es un plastificante eficiente debido a que principalmente reduce las interacciones entre las cadenas del biopolímero de almidón.

El espectro del PPy/almidón obtenido al exponer las películas de almidón a vapor de pirrol, para observar posibles interacciones de los diferentes componentes en la película, es presentado en la Figura 4d. Las bandas correspondientes a las vibraciones de O-H y N-H pueden ser apreciadas a  $3353\text{ cm}^{-1}$  y  $3141\text{ cm}^{-1}$

del almidón y el PPy respectivamente. Las bandas que aparecen en el espectro, exhiben un perfil similar al mostrado por el biopolímero de almidón con plastificante y revelan una composición química similar. La presencia de O-H y N-H puede producir puentes de hidrógeno intermoleculares entre los grupos O-H del almidón y el plastificante y los N-H del PPy. Las bandas observadas en las diferentes películas estudiadas son resumidas en la tabla 2. Esto evidencia que el proceso de síntesis del biopolímero compuesto PPy/almidón se llevó a cabo con éxito.

El análisis electroquímico de las películas se realizó utilizando en cada experimento una muestra de 1 cm<sup>2</sup> y se llevó a cabo en: películas de biopolímero de almidón sin plastificante, películas de biopolímero de almidón con plastificantes, películas de PPy/almidón y películas de PPy. En la caracterización realizada por medio de voltamperometría cíclica, se realizaron 10 barridos consecutivos, en los cuales no se notaron diferencias. En la figura 5 se presenta el barrido número 10 de cada una de las muestras. En la figura 5a se observa una ausencia de electroactividad con movimiento de cargas (corriente no farádica) en las

películas sintetizadas con almidón sin plastificante, puesto que ningún proceso de oxidación o reducción ocurre en la película. Sin embargo, sí se genera un proceso de conducción eléctrica. Cuando se analizaron las películas de almidón sintetizadas con plastificante, los voltamperogramas registrados mostraron un proceso redox poco acentuado (Figura 5b) con un pico ancho a  $-0,53$  V para la oxidación y  $-0,75$  V para la reducción ( $E_{1/2} = -0,64$  V). Sin embargo, cuando se hizo este mismo análisis sobre cada uno de los componentes de manera independiente (almidón y glicerol), no se presentó ningún tipo de actividad redox. Este comportamiento puede ser debido a que la adición de plastificante en las películas de almidón genera una acomodación de las cadenas poliméricas, lo que provoca posibles cambios en la estructura y, por ende, en sus propiedades electroquímicas. Este comportamiento es concordante con el evidenciado en la espectroscopia de infrarrojo, ya que el principal cambio ocurrido por la adición de plastificante es generado en las interacciones de las cadenas poliméricas del almidón y genera mayor movilidad de los grupos OH y, por lo tanto, de las cargas.

**Tabla 2.** Asignación de bandas de los espectros de infrarrojo (FTIR) de las películas de PPy, biopolímero de almidón sin plastificante, biopolímero de almidón con plastificante y biopolímero de PPy/almidón con plastificante.

| Asignación                      | Frecuencia de la banda (cm <sup>-1</sup> ) |                                       |                                       |                                           |
|---------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                 | Película de PPy                            | Biopelícula almidón sin plastificante | Biopelícula almidón con plastificante | Biopelícula PPy/almidón con plastificante |
| Vibración O-H                   | -                                          | 3360                                  | 3353                                  | 3353                                      |
| Vibración N-H                   | 3141                                       | -                                     | -                                     | 3141                                      |
| Vibración C-O                   | -                                          | 2950                                  | 2900                                  | 2900                                      |
| Vibración C-H                   |                                            | 2890                                  | 2890                                  | 2890                                      |
| Vibración C=O                   | 1695                                       | -                                     | -                                     | 1700                                      |
| Tensión O-H                     | 1640                                       | 1640                                  | 1640                                  | 1640                                      |
| Tensión C-C                     | 1545                                       | 1545                                  | 1545                                  | 1545                                      |
| Vibración C-N                   | 1460                                       |                                       |                                       | 1460                                      |
| Deformación planar C-H          | 1400                                       | 1400                                  | 1400                                  | 1400                                      |
| Deformación planar C-N          | 1230                                       | -                                     | -                                     | 1227                                      |
| Respiración anillos de pirrol   | 1250 1150                                  | -                                     | -                                     | 1250 -1150                                |
| Esiramiento C-O                 |                                            | 1200                                  | 1200                                  | 1198                                      |
| Vibración fuera del plano N-H   | 1040                                       | -                                     | -                                     | 1039                                      |
| Deformación C-OH                |                                            | 1002                                  | 940                                   | 940                                       |
| Deformación fuera del plano C-C | 965                                        | 900                                   | 900                                   | 900                                       |

Los voltamperogramas de las películas PPy/almidón (Figura 5c) mostraron dos procesos redox; el primer proceso es reversible con E de oxidación a  $-0,18$  V y E de reducción a  $-0,52$  V. Este proceso se corresponde con el fenómeno de intercambio iónico típico del PPy que se evidencia en la Figura 5d, y que ha sido reportado en la literatura [5, 24, 31]. El segundo proceso redox, observado a  $1,25$  V, es un proceso irreversible compuesto por un único pico de oxidación que se corresponde con el proceso de sobreoxidación de las películas de PPy que ocurre a potenciales superiores a  $1$  V. Este proceso está presente también en los voltamperogramas registrados del PPy (Figura 5d) y ha sido reportado en trabajos anteriores [24,32]. Estos resultados evidencian que en el material compuesto PPy/almidón predominan los procesos del PPy y que estos enmascara el proceso de electroactividad observado en la película de almidón con plastificante.

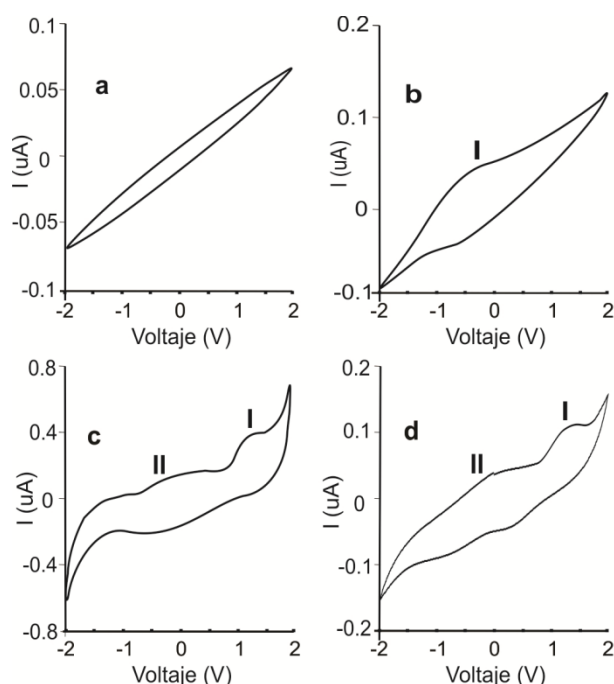


**Figura 5.** Voltamperogramas registrados a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , con potencial de inicio de  $0$  V, potencial de circuito abierto (OCP) de aprox.  $0.256$  V y ventana de barrido de  $-2$  V a  $2$  V, en películas de: a) biopolímero de almidón de cassava sin plastificante, b) biopolímero de almidón de cassava con plastificante, c) películas de biopolímero compuesto PPy/almidón de cassava y d) películas de PPy.

El análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica se llevó a cabo en las mismas

películas utilizadas en el estudio voltamperométrico (biopolímero de almidón sin plastificante, biopolímero de almidón con plastificante, PPy/almidón y PPy). En estos experimentos, la ventana de frecuencias utilizada fue de  $1 \text{ MHz}$  a  $10 \text{ MHz}$ , lo cual permitió observar el comportamiento del espectro en un amplio rango de frecuencias. En este estudio se pudo observar claramente una alta resistencia de las películas elaboradas sin plastificante (Figura 6a), con valores en el orden de los  $\text{M}\Omega$ ; mientras que en las elaboradas con plastificante (Figura 6b) la resistencia baja considerablemente, al orden de los  $\text{k}\Omega$ , de tal manera que la presencia del plastificante hace que las películas se hagan mejores conductoras de la electricidad. Esto puede ser debido a la mayor movilidad de las cargas en la película, lo que ha sido evidenciado en la voltamperometría cíclica presentada anteriormente. De tal manera que la cinética del movimiento de carga en las películas de biopolímero sintetizadas sin plastificante está dada por una resistencia del paso de electrones del electrodo a las películas, un condensador formado por una doble capa de difusión de los iones (persulfato y amonio) y una resistencia debida al movimiento de los electrones en la doble capa,  $R(\text{CR})$ , el fenómeno capacitivo evidenciado a bajas frecuencias es despreciable.

En el caso particular de las películas de almidón polimerizadas con plastificante, se observa en el circuito equivalente un comportamiento similar al de las películas sin plastificante  $R(\text{C}[\text{RW}])$ , pero en este caso la segunda capacitancia es remplazada por una capacitancia adicional de Warburg, generada por las cargas acumuladas en la matriz del biopolímero y movimiento de especies con carga (iones persulfato y amonio). Cuando las películas de almidón son combinadas con PPy (PPy/almidón), muestran una resistencia mucho menor puesto que el PPy, el cual es un polímero conductor intrínseco con excelente conductividad que promueve la movilidad electrones a lo largo de sus cadenas y, por ende, dentro de la matriz polimérica de la película. De igual manera, se puede observar que la presencia del PPy cambia drásticamente el mecanismo cinético de movilidad iónica y de electrones en las películas de biopolímero de almidón: el comportamiento pasa de ser capacitivo/resistivo a ser altamente resistivo debido principalmente al aumento de difusividad de los iones en la matriz polimérica.

En el caso del circuito equivalente de las películas de PPy/almidón ( $R(C[RW])$ ) mostrado en la figura 6c, la cinética del movimiento se transforma debido a que la presencia del PPy mejora drásticamente la movilidad de los iones y los electrones. Este cambio es producto de la adición del PPy, ya que este último

actúa típicamente como un semiconductor (figura 6d),  $R(C[RW])$ , con un comportamiento capacitivo pequeño y una recta que representa la alta difusividad de iones y electrones en la matriz, que es evidenciada en las películas de PPy/almidón.

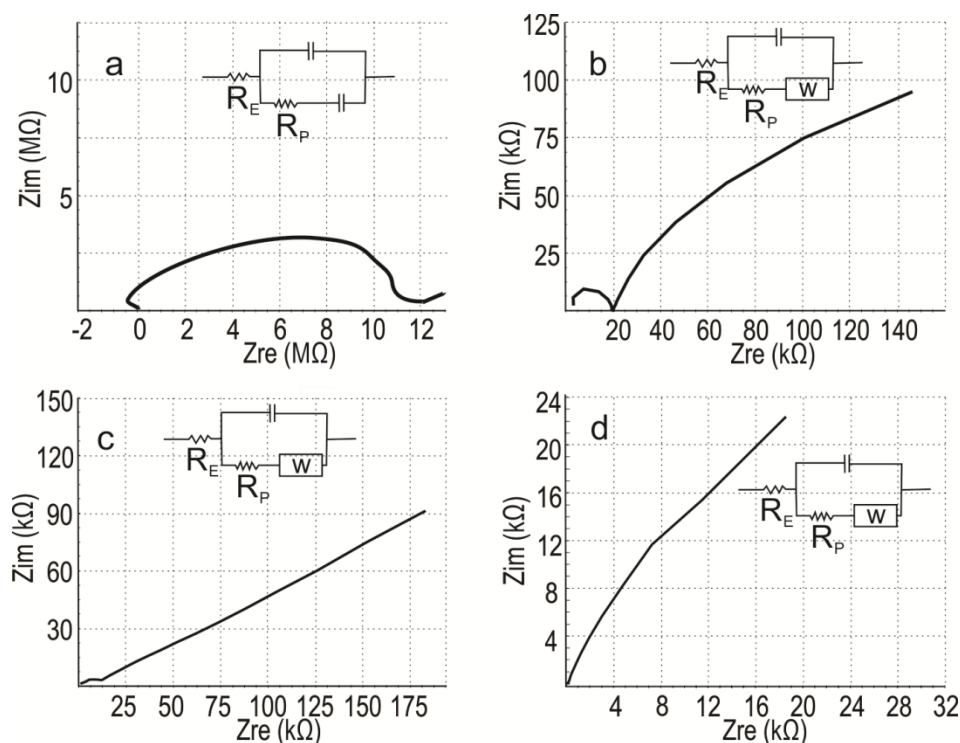


**Figura 6.** Diagramas de impedancia electroquímica tipo Nyquist registrados en un rango de frecuencias de 10 MHz a 1 mHz de: a) biopolímero de almidón de cassava sin plastificante, b) biopolímero de almidón de cassava con plastificante (glicerol), c) películas de biopolímero compuesto PPy/almidón de cassava y d) película de PPy.

#### 4. CONCLUSIONES

La síntesis de un biopolímero compuesto PPy/almidón puede ser realizada a través de la polimerización de polipirrol en películas de almidón de cassava por exposición a vapores a pirrol. Los estudios espectrométricos mostraron posibles interacciones por puente de hidrógeno de los grupos hidroxilo del almidón (O-H) y el plastificante (glicerol). Además, en los espectros del biopolímero compuesto PPy/almidón se evidencia una posible interacción entre los grupos hidroxilos del almidón (O-H) y los grupos N-H del polipirrol. La conductividad de las películas es mejorada por la adición de plastificante y polipirrol, teniendo incrementos de un orden de magnitud al adicionar el plastificante y tres órdenes de magnitud con la presencia del polipirrol. Adicionalmente, la

electroactividad de las películas se ve afectada, debido a que se generan procesos redox propios del polipirrol. De lo anterior se concluye que la combinación de polipirrol con almidón de cassava permite obtener un material compuesto con buenas propiedades conductoras y electroactividad, lo que puede posibilitar sus aplicaciones tecnológicas.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero brindado por la Universidad Pontificia Bolivariana – Montería y la Gobernación de Córdoba bajo el convenio No. 753 -2013 “Desarrollo de Integración Tecnológica de Recursos Energéticos Renovables en Sistemas Productivos Agrícolas y Agroindustriales Montería, Córdoba, Caribe” BPIN No. 2012000100026.

## 6. REFERENCIAS

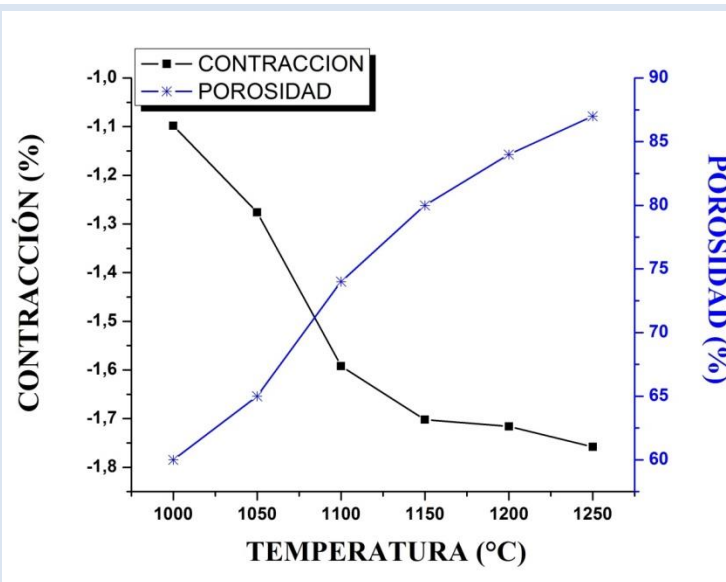
- [1]. Deep A, Sharma AL, Kumar P, Bharadwaj LM. *Sensors Actuat B: Chem.* 2012; 171: 210-215.
- [2]. Barthus, RC, Lira LM, Córdoba de Torresi SI. *J. Braz. Chem. Soc.* 2008; 19: 630-636.
- [3]. Venugopal V, Zhang H, Northcutt R, Baba Sundaresan V. *Sensors Actuat B: Chem.* 2014; 201: 293-299.
- [4]. Arrieta A, Rodríguez-Méndez ML, De Saja JA. *Quim. Nova.* 2010; 33: 787-793.
- [5]. Otero TF, Arias-Pardilla J, Chermak E. *Synthetic Met.* 2010; 160: 425-431.
- [6]. Wu X, Liu M, Jia M. *Synthetic Met.* 2013; 177: 60-64.
- [7]. Yi Wang X, Ping Heng L, Liang Yang N, Xie Q, Zhai, J. *Chin. Chem. Lett.* 2010; 21: 884-.
- [8]. Schnoor TIW, Smith G, Eder D, Koziol KK, Burstein GT, Windle AH, Schulte K. *Carbon.* 2013; 60: 229-235.
- [9]. Huang H, Wu J, Lin X, Li L, Shang S, Chun-wah Yuen M, Yan G. *Carbohydr. Polym.* 2013; 95: 72.
- [10]. Barrera C, Arrieta A, Escobar N, Gañan P, Castro CJ. *Phys: Conf. Ser.* 2013; 466: 1-5.
- [11]. Zare EN, Lakouraj MM, Mohseni M. *Synthetic Met.* 2014; 187: 9-16.
- [12]. Muller D, Rambo CR, Porto LM, Schreiner WH, Barra GMO. *Carbohydr. Polym.*, 2013; 94: 655-662.
- [13]. Pircher N, Veigel S, Aigner N, Nedelec JM, Rosenau T, Liebner F. *Carbohydr. Polym.* 2014; 111: 505-513.
- [14]. Arrieta A, Gañan P, Marquez S, Zuluaga R. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2011; 22: 1170-1176.
- [15]. Bezerra de Aquino A, Blank AF, Lins de Aquino Santana LC. *Food Chem.*, 2015; 171: 108-116.
- [16]. Da Rosa Zavareze E, Guerra Dias AR. *Carbohydr. Polym.* 2011; 83: 317-328.
- [17]. Shukur M, Ithnin R, Kadir MFZ. *Electrochim. Acta.* 2014; 136: 204-216.
- [18]. Shi W, Liang P, Ge D, Wang J, Zhang Q. *Chem. Commun.* 2007; 23: 2414-2420.
- [19]. Vasques CT, Domenech SC, Barreto PLM, Soldi V. *e-Polymers.* 2010; 10: 253-270.
- [20]. Müller CMO, Yamashita F, Borges Laurindo J. *Carbohydr. Polym.* 2008; 72: 82-87.
- [21]. Forssell PM, Hulleman SHD, Myllarinen PJ, Moates GK, Parker R. *Carbohydr. Polym.* 1999; 39: 43-51.
- [22]. Omastová M, Trchová M, Kovářová J, Stejskal J. *Synthetic Met.* 2003; 138: 447-455.
- [23]. Lamprakopoulos S, Yfantis D, Yfantis A, Schmeisser D, Anastassopoulou J, Theophanides T. *Synthetic Met.* 2004; 144: 229-234.
- [24]. Ghosh S, Bowmaker GA, Cooney RP, Seakins JM. *Synthetic Met.* 1998; 95: 63-67.
- [25]. Muscat D, Adhikari B, Adhikari R, Chaudhary DS. *J. Food Eng.* 2012; 109: 189-201.
- [26]. Mali S, Grossmann, MVE, Garcia MA, Martino MN, Zaritzky NZ. *Carbohydr. Polym.* 2002; 50: 379-386.
- [27]. Wolkers WF, Oliver AE, Tablin F, Crowe JH. *Carbohydr. Res.* 2004; 339: 1077-1085.
- [28]. Galdeano MC, Mali S, Grossmann MVE, Yamashita F, García MA. *Mater. Sci. Eng. C.* 2009; 29: 532-538.
- [29]. Abdorreza MN, Cheng LH, Karim AA. *Food Hydrocolloids.* 2011; 25: 56-60.
- [30]. Schmitt H, Guidez A, Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, Krawczak P. *Carbohydr. Polym.* 2015; 115: 364-372.
- [31]. Otero TF, Grande HJ. *Colloids Surf. A.* 1998; 134: 85-94.
- [32]. Arrieta AA, Tarazona RL. *J. Chil. Chem. Soc.* 2009; 54: 14-19.

## CONFORMACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS UTILIZANDO BARBOTINAS ESTABLES DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{SnO}_2$ DOPADAS CON $\text{CoO}$

Carol Julieth Aguilar-Paz, Yasser Halil Ochoa-Muñoz\*, Jorge Enrique Rodríguez-Páez

Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Departamento de Física – FACNED  
Universidad del Cauca. Calle 5 # 4 – 70. Popayán, Cauca-Colombia

\*e-mail: yasser8a@gmail.com



### RESUMEN

En este trabajo se describe la obtención de nanopartículas de óxido de estaño dopado con cobalto utilizando el método de precipitación controlada. Los polvos sintetizados se utilizaron para conformar barbotinas estables, usando como solvente agua y un 64% en sólidos, adicionándole a la suspensión 5% de tetraetil ortosilicato – TEOS y poliacrilato de amonio – PAA como defloculante. Con esta barbotina, y empleando el método coloidal (slip casting), se obtuvieron piezas en verde que al sinterizarlas a 1250 °C, durante 2 horas, presentaron una microestructura porosa uniforme y una densidad del 94% de la teórica, al dopar la muestra con un 2% en peso de Co, microestructura muy adecuada si se considera utilizar estas piezas como material activo en dispositivos sensores de gases.

*Palabras Claves:* Estaño-Cobalto, precipitación controlada, barbotinas, piezas cerámicas.

## FORMATION OF CERAMICS USING STABLE SLURRY OF $\text{SnO}_2$ NANOPARTICLES DOPED WITH $\text{CoO}$

### ABSTRACT

This work describes the obtaining of cobalt-doped tin oxide nanoparticles using the method of controlled precipitation. The synthesized powders were used to form stable slurry, using as solvent water and 64% in solids, adding the suspension 5% ammonium polyacrylate – PAA as a deflocculant and tetraetil ortosilicato – TEOS. With this slip, and using the colloidal method (slip casting), were obtained in green pieces to sintering to 1250 °C, 2 hours, presented a uniform porous microstructure and a 94% of theoretical density, to doping sample with 2% by weight of Co, very suitable microstructure considering these parts used as active material in devices gas sensors.

*Keywords:* Tin-Cobalt, controlled precipitation, slips, ceramics pieces.

## 1. INTRODUCCIÓN

El óxido de estaño es un material semiconductor, con gran estabilidad química y mecánica. Presenta dos fases cristalinas, romarchita ( $\text{SnO}$ ) y casiterita ( $\text{SnO}_2$ ), siendo esta última la más estable debido a la disposición tetragonal de los átomos [1]. El calor de formación de la estructura de la casiterita es  $\Delta H = 1.9 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  y la capacidad calorífica del material es  $C_p = 52.59 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; su densidad a  $27^\circ \text{C}$  es  $6.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  y el punto de fusión del material es  $1630^\circ \text{C}$  [2]. Esta estructura cristalina contiene átomos metálicos en coordinación octaédrica y oxígeno en coordinación planar; los parámetros de red son  $a = 4.737 \text{ \AA}$  ( $a = b$  en la estructura tetragonal) y  $c = 3.186 \text{ \AA}$ .

Al igual que el óxido de cinc, el  $\text{SnO}_2$  es un semiconductor con banda prohibida ancha y presenta una adecuada combinación de propiedades químicas, electrónicas y ópticas que lo hacen útil como material para sensores de gas [3], varistores [4], catalizadores [5], dispositivos optoelectrónicos, electrodos electrocatalíticos y celdas fotovoltaicas [6–7]. Con relación a la sensibilidad química del óxido de estaño, ésta se puede considerar desde dos puntos de vista: (1) la función receptora que reconoce o identifica una sustancia química y (2) la función transductora que transforma una señal química en una señal eléctrica de salida; mientras la primera está determinada por la superficie de cada partícula semiconductor, la segunda depende de la microestructura del elemento sensor [8].

Ya que los materiales cerámicos son ampliamente utilizados en las tecnologías actuales, se viene realizando una gran cantidad de investigaciones para incrementar su funcionalidad y extender sus aplicaciones. Concretamente, para ampliar el potencial uso del dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), se busca obtener microestructuras de grano fino con formas diversas. Esto se puede lograr combinando métodos de síntesis que permitan obtener nanopartículas, a utilizar como materia prima [9–10], y el procesamiento coloidal para conformar las piezas [11,12]. Por un lado, es muy importante el método de síntesis que se utilice para obtener la materia prima, ya que de éste dependerán características como el tamaño, distribución de tamaño, morfología y superficie específica que presenten las partículas sintetizadas y que afectarán las propiedades del dispositivo que se conforme con ellas. Entre los métodos más utilizados para la obtención del  $\text{SnO}_2$

se tienen: precipitación [13], sol-gel [14], condensación en fase gaseosa, microemulsión, precursor polimérico [15], reacciones en estado sólido a través de la descomposición de carbonatos [16], oxidación del  $\text{SnO}$  ( $\alpha$ ) a  $\text{SnO}_2$  y técnicas hidrotermales, entre otros. Cuando este material es dopado con otros elementos, como por ejemplo el cobalto, el  $\text{SnO}_2$  puede mejorar sus características, especialmente cuando se requiere controlar el incremento de la densidad de las piezas cerámicas conformadas. En todas las etapas del procesamiento, desde la síntesis, conformación, secado y sinterización, existe la posibilidad de que se genere heterogeneidad en el material que, a su vez, puede afectar la microestructura del producto final, dificultando su posterior aplicación [11], por lo que cada paso del procesamiento debe ser cuidadosamente controlado.

Considerando concretamente la técnica de procesamiento coloidal, que involucra la coagulación directa, gelificación, conformado en molde y cinta y el centrifugado del fundido [17,18], se requieren suspensiones coloidales, barbotinas, bien dispersas y con unas características reológicas adecuadas para aumentar la densidad de la pieza en verde y favorecer la densificación de la misma durante su sinterización. Aunque el conformado coloidal es una técnica ampliamente utilizada [17, 18], dada su versatilidad, recientemente se ha comenzado a emplear, con grandes posibilidades, para obtener piezas cerámicas de interés tecnológico usando suspensiones que contienen nanopartículas de óxidos metálicos [19,20].

En este trabajo se sintetizaron polvos de  $\text{SnO}_2$  dopados con  $\text{CoO}$ , usando el método de precipitación controlada, con los que se conformaron barbotinas estables, las cuales fueron utilizadas para obtener piezas cerámicas en verde que posteriormente fueron adecuadamente sinterizadas. En este artículo se realiza una descripción completa del proceso usado para conformar las piezas cerámicas de  $\text{SnO}_2$  indicándose, además, las características microestructurales que ellas presentaron.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas de $\text{SnO}_2$ dopadas con $\text{CoO}$

Para sintetizar el óxido de estaño fase casiterita,

SnO<sub>2</sub>, se preparó una solución acuosa con concentraciones 1M del precursor de estaño, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Mallinckrodt 99.6%), y 0.1M de HNO<sub>3</sub> (Carlo Erba 99%). La solución se agitó constantemente a 200 rpm, a temperatura ambiente, hasta que no se observaron partículas del precursor en suspensión ni sedimentadas. Luego se adicionó hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH–Mallinckrodt 28%) a una velocidad de 0.034 ml/s utilizando para ello un dosificador (Metrohm Dosimat 685). La variación del pH del sistema se registró con un pH-metro (Metrohm 744) con electrodo de vidrio hasta alcanzar un valor de pH 4. Paralelamente, se conformó un precipitado de cobalto utilizando cantidades adecuadas del precursor de éste catión, considerando concentraciones de dopado de 0.5, 1 y 2% de Co en el sistema SnO<sub>2</sub>–CoO. Para obtener el precipitado de Co, se partió de una solución de acetato de cobalto (Sigma Aldrich) y se utilizó el NH<sub>4</sub>OH como agente precipitante; este sistema se llevó hasta un valor de pH 6. Posteriormente, se mezclaron las suspensiones del sistema de estaño con la de cobalto. En la tabla 1 se muestran los porcentajes de dopado y la nomenclatura utilizada para el sistema SnO<sub>2</sub>–CoO de interés para este trabajo.

**Tabla 1.** Composición de los sistemas SnO<sub>2</sub>–CoO, con diferentes porcentajes de dopado, obtenidos por el método de precipitación controlada.

| NOMENCLATURA | SnO <sub>2</sub> |       | CoO <sup>a</sup> |      |
|--------------|------------------|-------|------------------|------|
|              | Wt.%             | M%    | Wt.%             | M%   |
| SnOCoo–0.5   | 99.5             | 99    | 0,5              | 1    |
| SnOCoo–1     | 99               | 99.8  | 1                | 1.99 |
| SnOCoo–2     | 98               | 96.96 | 2                | 3.94 |

a: Como se partió del Co (II) en el precursor y no se calentó el sistema a temperaturas entre 680 y 700 °C, se espera la formación del CoO y no del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

La suspensión final se mezcló adecuadamente y se filtró al vacío utilizando la bomba Buchi B–169, para eliminar el solvente, separando así la fase sólida de la líquida; el material filtrado obtenido fue un gel húmedo.

En este trabajo se denominó “proceso de lavado” a la redispersión de la suspensión coloidal obtenida, después de filtrar, en un solvente utilizado para tal fin, una solución acuosa de dietilamina en el presente caso; con este proceso se buscó eliminar

impurezas o especies químicas no deseadas, por ejemplo el anión que acompañaba al Sn en el precursor. Para ello se preparó una solución de dietilamina (Merck), con concentración de 0.05M en agua. El precipitado se redispersó en esta solución utilizando un equipo de dispersión de alta cizalla, Ultraturrax IKA Modelo T-50, a una velocidad de agitación de 4000 rpm, durante 3 minutos; la suspensión resultante se dejó envejecer 24 horas y se volvió a filtrar. El gel se adicionó a una nueva solución con dietilamina, se redispersó y se dejó nuevamente envejecer 24 horas; este proceso se repitió cuatro veces. El sólido húmedo obtenido, al final del proceso, se secó y pulverizó en un mortero de ágata, y el polvo obtenido se sometió a un tratamiento térmico a 500 °C para luego caracterizarlo utilizando DRX y microscopía electrónica.

## 2.2 Obtención de la barbotina estable y conformado de las piezas cerámicas

Para obtener la barbotina, que se empleó para conformar las piezas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Co (0.5, 1 y 2%), se suspendió una cantidad adecuada de los polvos sintetizados empleando la ruta química descrita anteriormente, suspensión que se estabilizó optimizando el valor de su viscosidad, adicionándole pequeñas cantidades de poli-acrilato de amonio – PAA y un 5% de TEOS (tetraetil ortosilicato – Aldrich). Las cantidades de SnO<sub>2</sub> y agua requeridas para conformar una solución estable de 20 ml, se calcularon utilizando como valor teórico de la barbotina 2.5 g/cm<sup>3</sup>, cálculos que permitían un 64% en sólidos en la misma. A la suspensión conformada, usando las cantidades de sólido y agua determinadas, se le adicionó de manera controlada, por goteo, el PAA y se registró, simultáneamente, tanto la variación de la viscosidad (empleando un viscosímetro Brookfield LVT) como del pH del sistema; el 5% en TEOS se adicionó al sistema desde el comienzo del ensayo. Así se obtuvo la curva de viscosidad en función de la cantidad de PAA adicionado al sistema y de ella se determinó la cantidad de defloculante que era necesario adicionar a la suspensión para obtener un valor mínimo de viscosidad en la misma. La barbotina estabilizada con PAA y TEOS (5%), utilizando la cantidad de PAA que garantizaba el mínimo valor de viscosidad en la suspensión, se vació en un molde de yeso para conformar pequeñas piezas rectangulares, las cuales se colocaron en el interior de un desecador durante 3

días, para favorecer su secado, obteniéndose así las piezas cerámicas en verde.

La sinterización de las muestras se realizó en un horno Carbolite modelo RHF 1600 y las piezas en verde se sometieron a tratamientos térmicos entre 1000 y 1300 °C, durante 2 horas, para favorecer su densificación; la velocidad de calentamiento fue de 3 °C/min. Sin embargo, las piezas sometidas a 1300 °C se fundieron por lo que la máxima temperatura que se utilizó, para sinterizar estas muestras, fue de 1250 °C. Los datos dimensionales de las muestras, así como su peso y volumen antes y después del tratamiento, se registraron.

### 2.3 Caracterización microestructural de las piezas sinterizadas

Las piezas de SnO<sub>2</sub> dopadas con cobalto, conformadas por el método coloidal y posteriormente sinterizadas, se analizaron microestructuralmente haciendo uso de la microscopía electrónica de barrido; para ello se utilizó el microscopio electrónico de barrido marca Philips 505 con un poder de resolución de 70 Å. Esto permitió conocer la uniformidad y homogeneidad de la microestructura de las muestras, considerando tanto el tamaño de grano y como su porosidad.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Caracterización de los polvos sintetizados de SnO<sub>2</sub> dopados con cobalto.

En la figura 1 se muestran los difractogramas de rayos x de las muestras dopadas con 0.5, 1 y 2% en moles de cobalto, tratadas a 500 °C. En ellos se observan los picos que corresponden al óxido de estaño, fase casiterita.

En la figura 2 se muestran las micrografías MEB que se obtuvieron de las muestras sintetizadas por el método de precipitación dopadas con cobalto, con porcentajes de: 0.5%, figura 2(a), 1%, figura 2(b), y 2%, figura 2(c), tratadas térmicamente a 500 °C durante 2 horas. En estas se observa gran cantidad de aglomerados, entre 1 y 5 µm, cuya presencia se puede justificar considerando la acción de fuerzas superficiales entre las partículas primarias y la difusión de masa, durante el proceso de calcinación, que favorece la formación de enlaces sólidos entre ellas (cuellos).

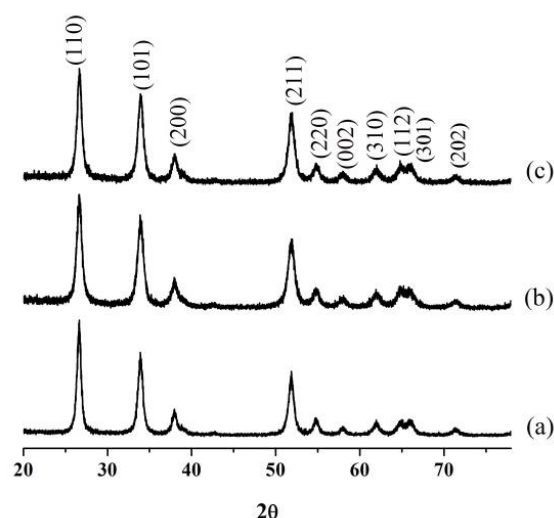


**Figura 1.** Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas del sistema SnO<sub>2</sub>-CoO lavadas con una solución de dietilamina 0.05M, y tratadas térmicamente a 500 °C, obtenidas con porcentajes de dopado de: (a) 0.5% de Co, (b) 1% de Co, (c) 2% de Co.

### 3.2 Obtención de la barbotina estable, utilizando los polvos sintetizados, y conformación de las piezas cerámicas

La figura 3(a) indica la evolución de la viscosidad y la variación del pH para una suspensión concentrada del sistema SnOCoO-0.5, 64% en sólidos y agua, en función de la cantidad de aditivos (PAA y TEOS); el mínimo valor de viscosidad, 0.326 N·s/m<sup>2</sup> (326 Cp), se logró al adicionarle 0.21 ml de defloculante a la barbotina. En el caso de la suspensión de SnOCoO-1, figura 3(b), la curva indica que con 0.23 ml de PAA es posible obtener una barbotina estable, con una viscosidad de 0.442 N·s/m<sup>2</sup> (442 cP). Por último, en la curva de viscosidad de la suspensión de SnOCoO-2 (figura 3(c)), se observa como la viscosidad alcanza un valor mínimo de 0.415 N·s/m<sup>2</sup> (415 cP) al adicionarle 0.22 ml de PAA. Todas las curvas de la figura 3 muestran que la variación del pH de las suspensiones alcanzó su máximo valor cuando el sistema presentó el mínimo valor de viscosidad; esto indica que se presentó en estos sistemas una adecuada combinación de los efectos de estabilización estérico, propiciado por el defloculante, y electrostático, por la carga superficial de las partículas, para garantizar la estabilización de las suspensiones que contienen las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con cobalto.

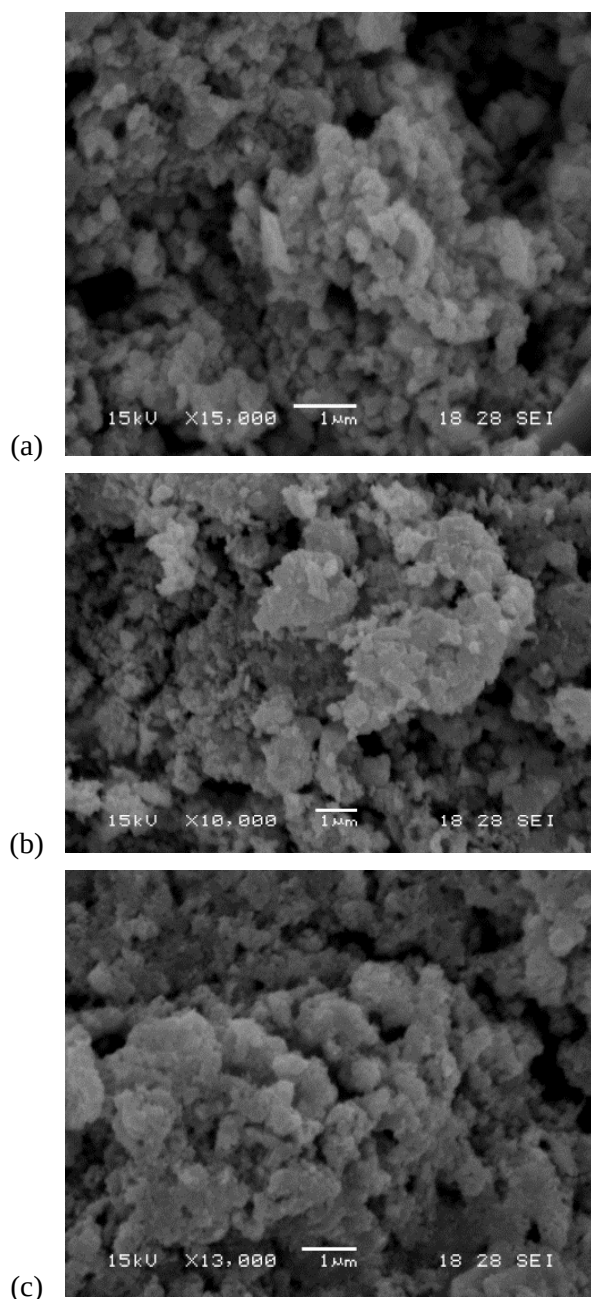


**Figura 2.** Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a polvos del sistema  $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ , con un porcentaje de dopado de Co de: (a) 0.5% ( $\text{SnOCoO-0.5}$ ), (b) 1% ( $\text{SnOCoO-1}$ ) y (c) 2% ( $\text{SnOCoO-2}$ ), tratadas térmicamente a 500 °C durante 2 horas.

Al tratar térmicamente las piezas cerámicas conformadas, en la etapa de precalentamiento, estas presentaron grandes pérdidas de peso debido, principalmente, a la deshidroxilación de la estructura de la mezcla, figura 4(a). Los porcentajes de pérdida de peso para las tres muestras dopadas con cobalto fueron: 2% para la muestra  $\text{SnOCoO-}$

0.5, 1.5% para la  $\text{SnOCoO-1}$  y 1.2% para la muestra  $\text{SnOCoO-2}$ .

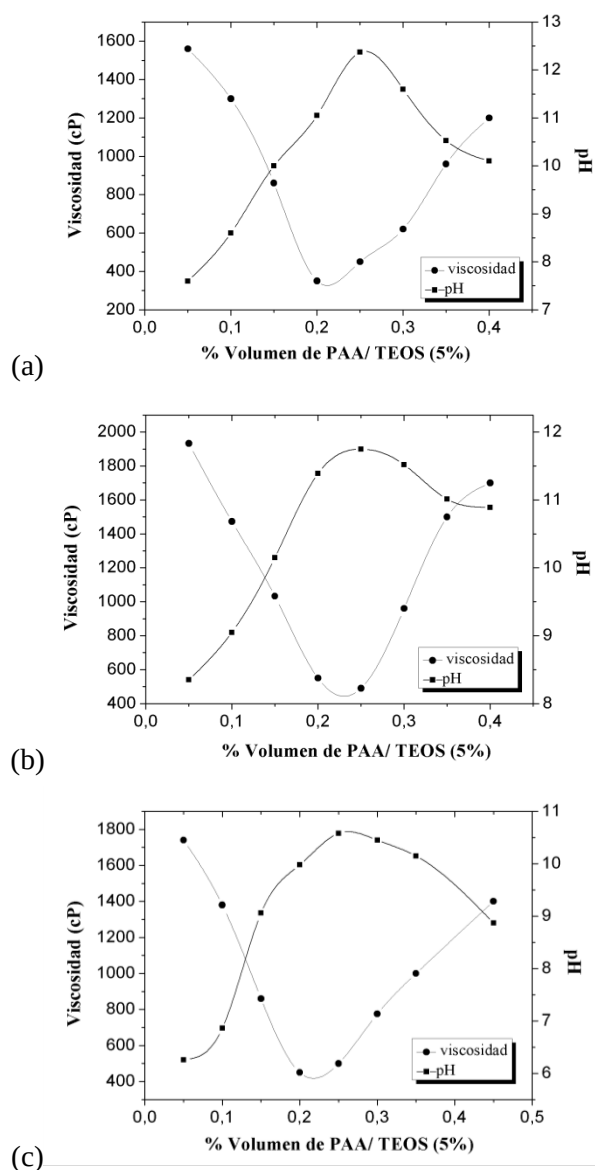
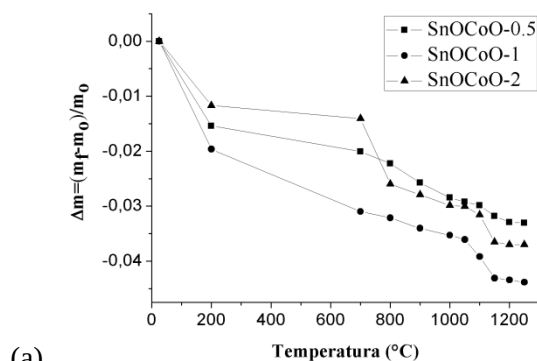


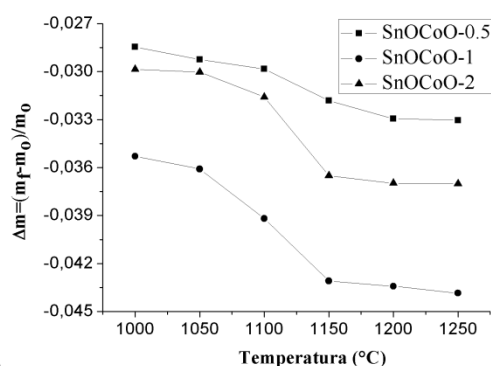
**Figura 3.** Curvas de variación de la viscosidad y pH de las suspensiones conformadas utilizando polvos sintetizados por precipitación controlada, con 64% en sólidos en agua destilada, y estabilizadas con PAA y TEOS (5%), de las muestras: (a)  $\text{SnOCoO-0.5}$ , (b)  $\text{SnOCoO-1}$  y (c)  $\text{SnOCoO-2}$ .

En la segunda etapa de sinterización, entre 1000 y 1250 °C, figura 4(b), el porcentaje de pérdida de peso de la muestra  $\text{SnOCoO-0.5}$  no fue tan alta, 0.1%, mientras que las piezas de las muestras  $\text{SnOCoO-1}$  y  $\text{SnOCoO-2}$  presentaron una pérdida de peso de 0.5% y 0.9%, respectivamente, pérdidas que se pueden justificar considerando tanto la salida

de oxígeno de la muestra, así como la pérdida de pequeñas cantidades de carbono, que podría existir en la muestra, y a la pérdida de “fase vítrea” proveniente del  $\text{SiO}_2$  que se debió formar dentro del material por la existencia inicial del TEOS en el sistema.



(a)

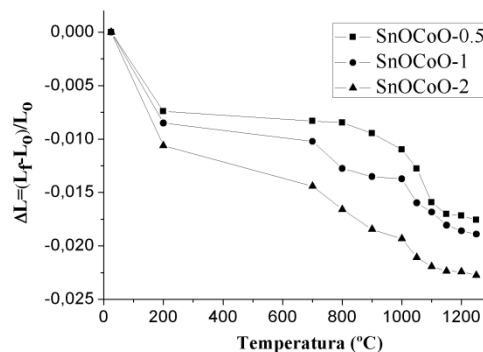


(b)

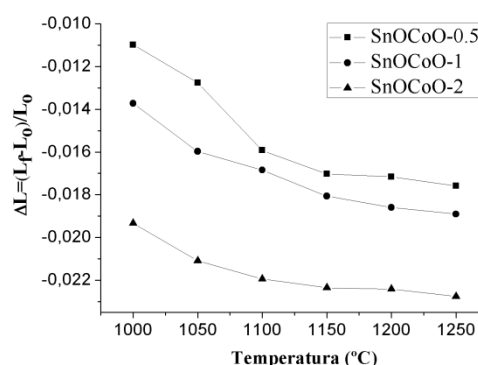
**Figura 4.** Curvas de pérdida de peso, en función de la temperatura, correspondientes a piezas conformadas con suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS (5%), de los sistemas: (■) SnOCoo-0.5, (●) SnOCoo-1 y (▲) SnOCoo-2.

Los tratamientos térmicos también ocasionaron cambios dimensionales en las piezas (figura 5). En esta figura se indican las variaciones dimensionales de las piezas conformadas por colado, para las tres muestras de interés, cambios, principalmente de contracción, que se podrían asociar a la reducción de la porosidad. Las curvas muestran valores de contracción, a una temperatura de 1000 °C, de 1.9% para las muestra de SnOCoo-2, 1.4%, para las muestras de SnOCoo-1, y 1.1% para las piezas del sistema SnOCoo-0.5, contracciones ocasionadas por los mecanismos de sinterización que propician la densificación de las piezas entre los 800 y 1000 °C [21,22]. En el rango de temperaturas entre 900 y

1200 °C, ocurre una reducción apreciable de volumen de las piezas. La muestra SnOCoo-2 presentó un valor máximo de contracción de 2.2%, mientras que para la SnOCoo-1 y la SnOCoo-0.5 sus contracciones fueron de 1.7% y 1.6%, respectivamente. Para las muestras analizadas no se presentó una contracción apreciable en el rango de temperaturas entre 1200 y 1250 °C.



(a)



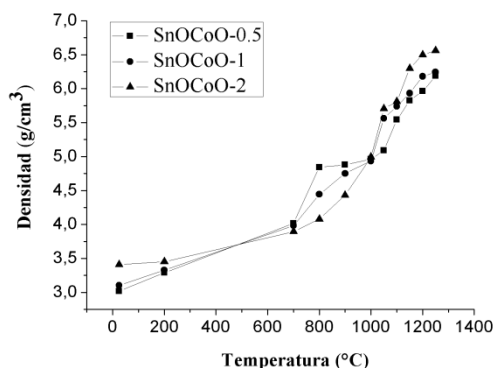
(b)

**Figura 5.** Curvas de contracción, en función de la temperatura, correspondientes a piezas conformadas por colado utilizando suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS (5%), con polvos obtenidos por precipitación controlada, de los sistemas: (■) SnOCoo-0.5, (●) SnOCoo-1 y (▲) SnOCoo-2.

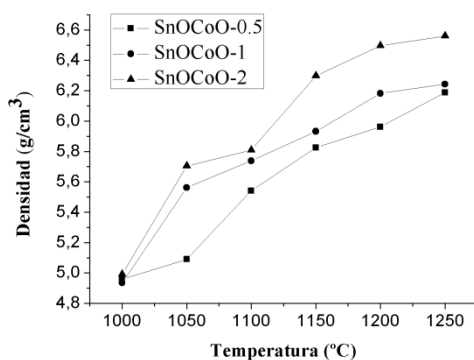
Debido a que durante la sinterización de las piezas se debe formar una fase líquida amorfa, por el  $\text{SiO}_2$  presente en el sólido, ésta fluiría rodeando las partículas y llenando los poros, debido a fuerzas de tensión superficial. Al enfriar la pieza, ésta fase fundida formaría una matriz vítrea que favorecería la obtención de un cuerpo denso y resistente.

La figura 6 muestra las curvas de densificación de las piezas de interés en función de la temperatura. En estas curvas se observa que a temperaturas entre 700 y 1000 °C, la densidad de las muestras

SnOC<sub>o</sub>O–0.5, SnOC<sub>o</sub>O–1 y SnOC<sub>o</sub>O–2 aumento progresivamente hasta alcanzar valores de 4.9, 4.95 y 5 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, valores que corresponden aproximadamente al 72% del valor teórico de la densidad del óxido de estaño (6.95 g/cm<sup>3</sup>). Estos valores de densidad fueron determinados por el método de Arquímedes. Para temperaturas superiores a 1000 °C ocurre un aumento de la densidad, hasta que se estabiliza entre 1150 y 1250 °C; el mayor valor de densidad alcanzada lo presentó la muestra SnOC<sub>o</sub>O–2 con un valor de ~6.56 g/cm<sup>3</sup>, que corresponde a un 94% de la densidad teórica. Las densidades de las otras piezas, SnOC<sub>o</sub>O–1 y SnOC<sub>o</sub>O–0.5, fueron aproximadamente de 6.2 y 6.1 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente, densidades que corresponden al 89% de la densidad teórica.



(a)

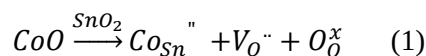


(b)

**Figura 6.** Curvas de densificación, en función de la temperatura, para piezas conformadas utilizando suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS (5%), usando polvos de los sistemas: (■) SnOC<sub>o</sub>O–0.5, (●) SnOC<sub>o</sub>O–1 y (▲) SnOC<sub>o</sub>O–2.

La presencia del cobalto en las piezas fue importante para la densificación de las mismas, tal como se puede observar en las curvas de

contracción, figura 5, y densificación, figura 6; el cobalto favoreció la activación de los mecanismos de densificación entre ~1000 y 1250 °C, entre ellos la difusión por el borde de grano y a través del bulk. El efecto del cobalto en las muestras, sobre la densificación de las mismas, se puede justificar considerando la formación de vacancias de oxígeno a través de la siguiente reacción:



donde el Co<sup>2+</sup> sustituye al Sn<sup>4+</sup>. Estas vacancias de oxígeno contribuirían al “transporte de masa” y a la rápida difusión del oxígeno por los bordes de grano; otro parámetro que contribuye con el flujo de masa es la concentración de los defectos intrínsecos que predominan en el sistema a ~1000 °C [23,24]. Por otro lado, también son evidentes eventos tipo coarsening que no favorecen el acercamiento de los centros de los granos, lo que lleva a la obtención de una estructura policristalina porosa como lo muestran las micrografías de la figura 7. En conclusión, si el cobalto no estuviera presente, la densificación de la pieza no hubiera sido posible y predominaría el efecto tipo coarsening que propiciaría una muy baja densificación (acercamiento de los centros de los granos). Indudablemente, la competencia entre la densificación y el coarsening está presente pero la presencia del Co hace que la primera sea predominante. En las micrografías se observa un favorecimiento del crecimiento de los cuellos (etapa “late stage neck growth”) y no tanto el crecimiento de los granos, que se podría dar si se aumenta la temperatura o el tiempo de sinterización [25].

Los resultados de la figura 6 muestran que al adicionar 2% en peso de cobalto al SnO<sub>2</sub>, este densifica más, alcanzando valores de ~94% de la densidad teórica. Una mayor densificación de las muestras sinterizadas se podría lograr optimizando el tratamiento al que es sometido el polvo cerámico sintetizado, reduciendo la presencia de aglomerados por ejemplo. Sin embargo, si se considera el uso de estas piezas como sensores de gases es necesario mantener el porcentaje de porosidad controlado para facilitar el mecanismo de sensado del sistema. Por otro lado, la presencia de V<sub>O</sub> en la estructura del material es, también, favorable para el sensado de los gases porque facilitaría la difusión del oxígeno a través de ella.

### 3.3 Microestructura de las piezas de $\text{SnO}_2$ sinterizadas

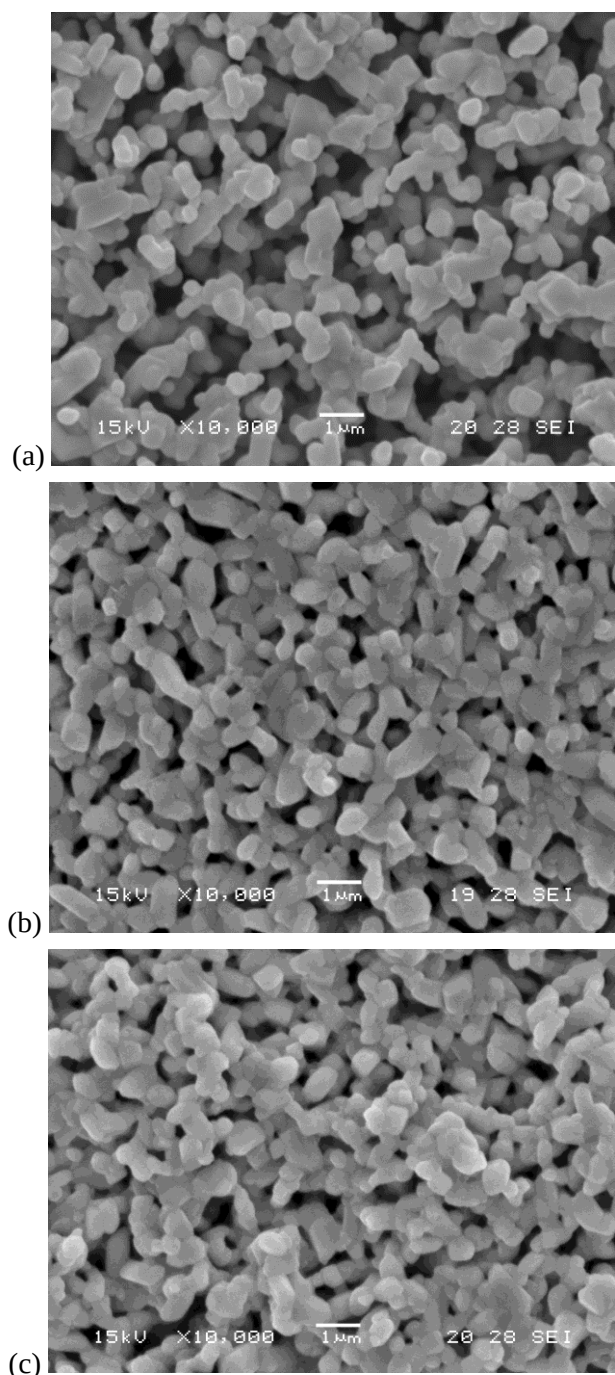


**Figura 7.** Micrografías obtenidas con MEB correspondientes a piezas sinterizadas a 1250 °C, conformadas utilizando suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS de polvos sintetizados por precipitación, de los sistemas: (a)  $\text{SnOCuO}-0.5$ , (b)  $\text{SnOCuO}-1$  y (c)  $\text{SnOCuO}-2$ .

En las micrografías de la figura 7 se observa la superficie fracturada, en fresco, de muestras conformadas utilizando suspensiones estabilizadas con PAA/TEOS, usando polvos de  $\text{SnO}_2$  sintetizados por el método de precipitación controlada, y que fueron sinterizadas a una temperatura de 1250 °C, durante dos horas. Las micrografías de las muestras dopadas con cobalto, figura 7, presentan una microestructura homogénea, con evidente presencia de poros. El tamaño de grano más pequeño lo presentó la muestra que contenía 1% de cobalto (figura 7(b)), menor a 1  $\mu\text{m}$ . Los resultados de la caracterización microestructural, haciendo uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido, figura 7, permite justificar los resultados densificación indicados en la figura 6.

### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que es posible obtener suspensiones estables con una concentración en sólidos del 64%, utilizando polvos nanométricos de  $\text{SnO}_2$  sintetizados por el método de precipitación controlada, adicionándole al sistema TEOS (5%) y PAA como defloculante. Las piezas cerámicas que se conformaron utilizando estas suspensiones, empleando el método coloidal y sinterizándolas posteriormente a 1250 °C (durante 2 horas), presentaron una microestructura porosa homogénea. Los resultados mostraron que al adicionar 2% en peso de cobalto, al sistema  $\text{SnO}_2\text{-CoO}$ , las piezas densificaron mejor, alcanzándose valores del 94% de la densidad teórica, con un tamaño de grano menor a una micra.

### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la VRI de la Universidad del Cauca, por la financiación del proyecto ID 2731 y su apoyo logístico, y al profesor Marcio Morelli de la Universidad de San Carlos (Brasil). Y. Ochoa agradece a COLCIENCIAS la beca de Joven Investigador que le otorgó y que le permitió su participación activa en este proyecto.

### 6. REFERENCIAS

- [1]. Montenegro A, Ponce M, Castro M, Rodríguez-Páez JE, “ $\text{SnO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  and  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$  gas sensors obtained by soft chemical method”, J. Eur. Cera. Soc. 2007; 27: 4143–4146.
- [2]. Jarzebski Z, Marton JP, “Physical properties of  $\text{SnO}_2$  materials first part preparation and defect structure”, J. Electrochem. Soc. 1976; 7: 199–205.

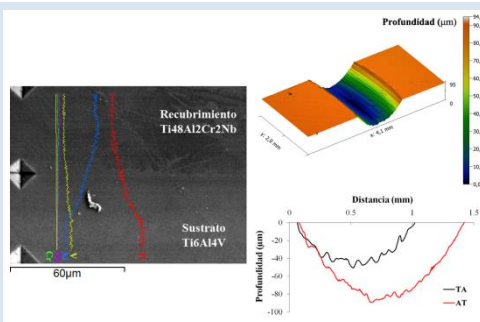
- [3]. Barbi GB, Santos JP, Serrini P, Gibson MC, Horrillo L, "Ultrafine grain-size tin-oxide films for carbon monoxide monitoring in urban environments", *Sens. Act. B* 1995; 24: 559–563.
- [4]. Marques V, "Influência do Óxido de Cromo nas Propriedades Varistoras do Óxido de estanho", Tesis de M.Sc. Araraquara (Brasil): Universidade Estadual Paulista, 2003.
- [5]. Ararat C, Varela JA, Rodriguez JE, "Uso de métodos químicos para la obtención de polvos cerámicos del sistema (Sn,Ti)O<sub>2</sub>", *Bol. Soc. Esp. Ceram.* 2005; 44: 215–222.
- [6]. Chopra KL, Major S, Pandya PK, "Transparent conductors – A status review", *Thin Solids Films*, 1983; 102: 1–46.
- [7]. Chatterjee K, Chatterjee S, Banerjee A, Raut M, Pal N, Maiti HS, "The Effect of Palladium incorporation on methane sensitivity of Antimony doped Tin", *Mat. Chem. Phys.* 2003; 81: 33–38.
- [8]. Delgado R. "Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica". Tesis doctoral. Barcelona (España): Universidad de Barcelona, 2000.
- [9]. Arai Y, "Chemistry of powder production", *Powder Technology Series*, Chapman y Hall, London SE1 8HN, UK. 1996.
- [10]. Ganguli D, Chatterjee M, "Ceramic powders preparation: a handbook", Kluwer, Academic Publisher, 3300 AH Dordrecht, Netherlands, 1997.
- [11]. Lewis J, "Colloidal processing of Ceramics", *J. Amer. Ceram Soc.* 2000; 83: 2341–2359.
- [12]. Sánchez-Herencia A, Millán A, Nieto M, Moreno R, "Aqueous colloidal processing of nickel powder", *Act Mater.* 2001; 49: 645–65.
- [13]. Ararat C, Mosquera A, Parra R, Castro MS, Rodriguez-Paéz JE, "Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route", *Mater. Chem. Phys.* 2007; 101: 433–440.
- [14]. Giuntini JC, Granier WJ, Zanchetta V, Taha A, "Sol-gel preparation and transport properties of a Tin oxide", *J. Mater. Sci. Lett.* 1990; 9: 1383–1388.
- [15]. Ulrich H, Harald B, Arne F, Kuhner G, Steiner K, Sulz G, "Thin-film SnO<sub>2</sub> sensor arrays controlled by variation of contact potential—a suitable tool for chemometric gas mixture analysis in the TLV range". *Sens. Act. B* 1997; 44: 429–433.
- [16]. Leite ER, Gomez J, Oliveira M, Lee E, Longo E, Varela J, Paskocimas C, "Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoribbons by a carbothermal reduction process. *J. Nanosci. Nanotechn.* 2002; 2: 125–128.
- [17]. Ferreira H, "Effect of solids loading on slip casting performance of silicon carbide slurries", *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999; 82: 1993–2000.
- [18]. Pugh RJ, Bergstrom L, "Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing", *Surfactant Science Series Vol. 151*. Marcel Dekkor Inc. New York, 1994
- [19]. Tseg WJ, Wu Ch, "Aggregation, rheology and electrophoretic packing structure of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle suspensions", *Act. Mater.* 2000; 50: 3757–3766.
- [20]. Khan A, Hag A, Mahmood N, Ali Z, "Rheological Studies of aqueous stabilized nano-zirconia particle suspensions", *Mater. Res. Bull.* 2012; 15(1): 21–26.
- [21]. Metz R, Koumeir D, Morel J, Pansiot J, Houabes M, Hassanzadeh M, "Electrical barriers formation at the grain boundaries of Co-doped SnO<sub>2</sub> varistor ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008; 8: 829–835.
- [22]. Cerri, JA, Leite ER, Gouvea D, Longo E, Varela, JA, "Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide", *J. Amer. Ceram. Soc.* 1996; 74: 799–804.
- [23]. McAleer JF, Moseley PT, Norris W, Williams DE, Tofield BC, "Tin dioxide gas sensors: The role of surface additives, part 2, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1988; 84(2), 441–457.
- [24]. Yamazoe N, Kurakawa Y, Seiyama T, "Effects of additives on semiconductor gas sensors", *Sens. Act. B* 1983; 4: 283–289.
- [25]. German RM, "Sintering theory and practice", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996.

# RECUBRIMIENTOS LASER CLADDING DE TiAl SOBRE Ti6Al4V: CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA

Jenny C. Zambrano<sup>\*1,2</sup>, Bernabé Cárcel<sup>3</sup>, Juan C. Pereira<sup>1,4</sup>, Vicente Amigó<sup>1</sup>

1: Instituto de Tecnología de Materiales ITM, Universidad Politécnica de Valencia, España. 2: Centro de Investigación en Materiales (CIM), Universidad de Carabobo, Venezuela. 3: Instituto Tecnológico de Óptica, Color e Imagen AIDO, Valencia, España. 4: Centro de Investigaciones en Mecánica (CIMEC), Universidad de Carabobo, Venezuela.

\*e-mail: jzambran@uc.edu.ve



## RESUMEN

El Ti6Al4V ha demostrado ser una importante aleación de ingeniería debido a sus buenas propiedades tales como la excelente relación resistencia/peso, alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Sin embargo, la aleación es propensa a la degradación mecánica en aplicaciones que implican desgaste por deslizamiento o abrasión. Con la finalidad de mejorar su resistencia al desgaste, se ha desarrollado recubrimientos por laser cladding coaxial sobre láminas de Ti6Al4V, con una aleación de titanio aluminio Ti48Al2Cr2Nb. Para la realización de los recubrimientos se optimizaron diferentes parámetros de proceso, tales como potencia, velocidad de pasada, caudal de polvo suministrado y temperatura de calentamiento del sustrato. Se determinó la microestructura de los recubrimientos obtenidos mediante microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX). Por otro lado se obtuvieron propiedades tribológicas mediante ensayos de desgaste utilizando un tribómetro en configuración del tipo bola sobre disco, con bola de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , velocidad de 0.1 m/s, carga de 10 N, a temperaturas de ensayo de 24 °C y 500 °C. La topografía 3D de la huella de desgaste fue obtenida con un perfilómetro inductivo de contacto, a partir de ella el volumen removido y la tasa de desgaste. La microestructura de los recubrimientos se compone de fases  $\gamma$ -TiAl y  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. En los ensayos de desgaste a temperatura ambiente los resultados muestran una tasa de desgaste menor por parte de los recubrimientos comparados con el sustrato. A elevada temperatura los recubrimientos presentan un mayor coeficiente de fricción, y además, se obtiene una mayor tasa de desgaste cuando se compara con el sustrato. Los recubrimientos presentan buena adherencia en general, observándose que la presencia de grietas influye en la resistencia al desgaste a elevadas temperaturas, así como en los diferentes mecanismos de desgaste observados.

**Palabras Claves:** desgaste; Ti6Al4V; Ti48Al2Cr2Nb; laser cladding.

## TiAl LASER CLADDING COATINGS ON Ti6Al4V: TRIBOLOGICAL CHARACTERIZATION

### ABSTRACT

The Ti6Al4V has proven an important engineering alloy due to its good properties such as the excellent strength, weight ratio, high corrosion resistance and biocompatibility. However, the alloy is susceptible to mechanical degradation in applications involving sliding wear or abrasion. In order to improve wear resistance has been deposited by laser cladding on Ti6Al4V alloy a titanium-aluminum intermetallic alloy. For the realization of coatings different process parameters, such as laser power, scanning speed, powder feeding rate and the preheating temperature were optimized. The microstructure of the coatings was evaluated using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Furthermore tribological properties were obtained, using a ball on disk tribometer, with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ball, constant speed of 0.1 m/s, 10 N load at temperature 24 °C and 500 °C. We evaluated 3D surface topography obtained by the wear scar with an inductive contact profilometer and calculating from it the volume removed and the wear rate. The microstructure of the coatings consists of  $\gamma$ -TiAl phase and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al. The wear test results at room temperature show a lower wear rate for the coatings compared to the substrate. At high temperature the coatings have a higher friction coefficient and a higher rate of wear is obtained when compared with the substrate. The coatings have good metallurgical bond, although the presence of cracks and the different wear mechanisms have an influence on the wear resistance at elevated temperatures.

**Keywords:** wear; Ti6Al4V; Ti48Al2Cr2Nb; laser cladding.

## 1. INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones son materiales muy utilizados en la industria aeronáutica y biomédica, debido a su excelente combinación de propiedades, entre ellas baja densidad comparada con los aceros, alta resistencia específica, alta resistencia a la corrosión, estabilidad a elevadas temperaturas y conocida biocompatibilidad, que le dan la posibilidad de ser utilizado en muchos campos de aplicación. La aleación de estudio es la Ti6Al4V, la cual es una de las aleaciones más utilizadas en alrededor del 50% de las aplicaciones del titanio, fue una de las primeras en desarrollarse y actualmente es la más estudiada. Este tipo de aleación posee menor peso que algunos aceros de baja resistencia utilizados en la industria aeroespacial, así como mejor resistencia a la corrosión que algunas aleaciones de aluminio [1,2].

Por otro lado, esta aleación posee una temperatura máxima de trabajo de 300 °C, siendo la temperatura más alta a la que se puede utilizar una aleación de titanio hoy en día de alrededor de 600 °C, conociéndose que dicha temperatura de trabajo se puede incrementar modificando la superficie con un adecuado enfriamiento, con recubrimientos o con tratamientos termoquímicos [2,3]. Sin embargo, la aleación es propensa a degradación mecánica en aplicaciones que implican desgaste por deslizamiento o abrasión; debido a que posee un alto coeficiente de fricción y baja dureza, lo cual limita su aplicación [4-7].

El procesado con haz láser debido a su alta coherencia y direccionalidad es ampliamente utilizado en modificación superficial de metales, por lo que las desventajas que presentan las aleaciones de titanio pueden ser compensadas con tratamientos de modificación superficial por láser en piezas deterioradas en servicio, además de tener control dimensional y acceso a dimensiones de piezas complejas [8-12]. Siendo el láser cladding un proceso que puede ser descrito como la adición de un material en capas sobre la superficie de un sustrato, empleando la energía de un potente haz láser y teniendo una amplia ventana de parámetros a utilizar, entre ellos: potencia (W), velocidad de pasada (mm/min) y caudal de alimentación de polvo (g/min), considerando que se requiere un recubrimiento con buena unión metalúrgica, denso, con buen espesor y sin grietas, la modificación superficial de las piezas de titanio puede ampliar su

ámbito de aplicación [13].

Debido a sus atractivas propiedades, los aluminuros de titanio son especialmente considerados para aplicaciones a alta temperatura en la industria aeroespacial y automotriz. Estas propiedades incluyen baja densidad ( $3.9 - 4.1 \text{ g/cm}^3$ ), alta resistencia a la fluencia específica, alta rigidez y buena resistencia a la oxidación. Particularmente entre los 600°C y 800°C, su resistencia específica es superior a la de las aleaciones de titanio e igual a la de las superaleaciones base níquel [2, 14, 15]. Sin embargo poseen una limitada ductilidad y tenacidad a temperatura ambiente, así como baja capacidad de deformación a alta temperatura, lo cual disminuye su campo de aplicación [2, 14] y promueve numerosos intentos de obtener un tamaño de grano fino para mejorar dichas propiedades. En este trabajo se ha evaluado el comportamiento a desgaste y la fricción a alta temperatura en aire estático a 500 °C y a temperatura ambiente en recubrimientos láser de Ti48Al2Cr2Nb sobre Ti6Al4V, así como del sustrato.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó polvo prealeado atomizado por gas de Ti48Al2Cr2Nb (% at) suministrado por TLS Technik con tamaño de partículas de 100-200  $\mu\text{m}$  y morfología esferoidal, como puede verse en la figura 1, el cual se proyecta sobre un sustrato de Ti6Al4V (% peso) en láminas de 4 mm de espesor. Se ha obtenido recubrimientos de 50x50  $\text{mm}^2$  usando un sistema de láser cladding Nd: YAG (longitud de onda 1064 nm) marca TRUMPH modelo HL1006D con una potencia máxima de 1 kW, de modo continuo. Para este estudio el diámetro del haz (D) focalizado en la lámina es de 2 mm, las muestras fueron colocadas a 8 mm de la boquilla, el sistema de movimiento consiste en cuatro ejes XYZC dirigidos por un CNC digital Siemens, con una superposición de cordones de 40%, el gas de protección utilizado es Helio y se ha calentado el sustrato antes y durante el proceso a 350°C.

Los recubrimientos fueron preparados metalográficamente mediante corte transversal, desbastes, pulido y ataque químico con reactivo Kroll (92% agua, 2%  $\text{HNO}_3$  y 6% HF), para su análisis se utilizó un microscopio óptico Nikon LV100 y un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM6300 con detector de rayos X Oxford

Instruments para efectuar microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para la cuantificación de composición química. Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron un difractómetro Philips X'pert utilizando radiación monocromática de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) y se analizaron mediante el programa X'Pert Plus (PANalytical).

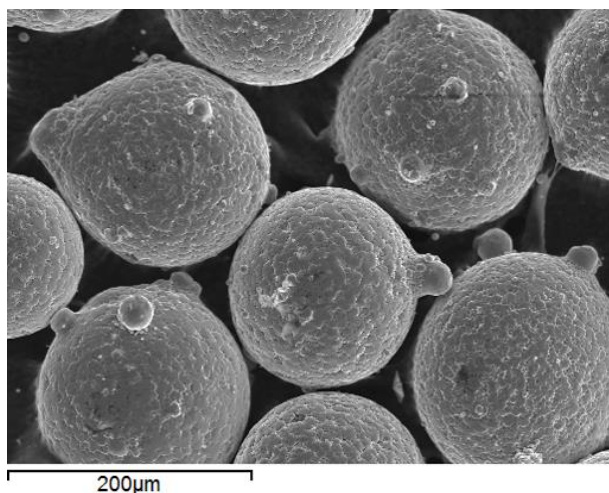


**Figura 1.** Detalle de la morfología del polvo Ti48Al2Cr2Nb (MEB, 20 kV).

Los ensayos de desgaste se realizaron en un tribómetro MICROTTEST MT2/60/SCM/T, en configuración de bola sobre disco en muestras de 15x15 mm con rugosidad superficial  $R_a = 0.15 \pm 0.06$   $\mu\text{m}$  obtenida con desbaste de papel abrasivo de SiC grano 500. Las bolas utilizadas son de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 99.7% de pureza, grado 25 (5 mm de diámetro, 0.05  $\mu\text{m}$   $R_a$  y dureza 2400 HV) fabricadas por Precision Ball & Gauge Co. Se efectuaron tres ensayos por condición con una longitud de deslizamiento de 500 m, velocidad 0.1 m/s, carga de 10 N a temperatura ambiente (24 °C) y a alta temperatura 500 °C, en aire estático con un radio de huella de 5mm. Las huellas del perfil de desgaste se obtuvieron con un perfilómetro inductivo de contacto (rango 2.5 mm) marca Taylor Hobson Talysurf 50, para obtener la topografía 3D de la huella de desgaste. Estos datos se utilizaron para determinar el área de desgaste y volumen removido como media de cuatro mediciones en dos de las muestras ensayadas a desgaste. La tasa de desgaste se obtuvo a través de la ecuación:

$$K = V / (w \cdot x) \quad (1)$$

Donde K es la tasa de desgaste, ( $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ); V el volumen removido ( $\text{mm}^3$ ), w la carga aplicada (N) y x la distancia de deslizamiento (m).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Caracterización microestructural de los recubrimientos

Los parámetros optimizados en estudios anteriores para la ejecución de recubrimientos, que se consideren con características geométricas aceptables se han efectuado con temperatura de calentamiento del sustrato de 350 °C y corresponden a energías específicas del láser que varían desde 46.67 hasta 180  $\text{J}/\text{mm}^2$  respectivamente, como puede verse en la tabla 1. Cárcel *et al.* [16] han utilizado algunos de estos parámetros obteniendo velocidades de solidificación y enfriamiento distintas.

**Tabla 1.** Parámetros del plaqueado láser empleado.

| Recubrimientos | P<br>(W) | V<br>(mm/min) | Q<br>(g/min) | E<br>( $\text{J}/\text{mm}^2$ ) |
|----------------|----------|---------------|--------------|---------------------------------|
| R01            | 700      | 450           | 2            | 46.67                           |
| R02            | 700      | 300           | 2            | 70                              |
| R03            | 800      | 300           | 2            | 80                              |
| R04            | 900      | 300           | 2            | 90                              |
| R05            | 600      | 100           | 1            | 180                             |

Como puede observarse en las micrografías a 50X de la figura 2, los recubrimientos son densos, con buena adherencia al sustrato y mínima zona de dilución, con una microestructura formada por dos fases, identificadas por diversos autores [14,17,18] como  $\gamma$ -TiAl (fase oscura) y  $\alpha_2$ -Ti $_3$ Al (fase clara). Se observan grietas superficiales en algunas zonas de los recubrimientos, originadas por los cambios bruscos de temperatura al producirse la solidificación del polvo fundido sobre el sustrato, a pesar de calentar la placa durante el proceso. La microestructura obtenida depende de las velocidades de solidificación y de enfriamiento de los recubrimientos y estas a su vez, dependerán de diversos parámetros; algunos autores han encontrado una relación que señala que a mayor velocidad de pasada del láser mayor será la velocidad de enfriamiento cuando se trabaja a la misma potencia [16], lo cual nos servirá para

verificar la microestructura obtenida para los recubrimientos R01 y R02. Para el recubrimiento R01 se observa regiones dendríticas e interdendríticas de  $\gamma$ -TiAl y  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, con mayor cantidad de fase  $\alpha_2$ , esto pudiese ser atribuido a la alta velocidad de solidificación y enfriamiento, que producen microestructuras fuera del equilibrio como  $\alpha_2$  en forma de dendritas o lamelas muy finas [14,18], en la figura 3a puede verse con detalle la microestructura teniendo un espaciado entre brazos dendríticos primarios de  $\sim 2\mu\text{m}$ . El recubrimiento R02 presenta una microestructura lamelar gruesa que corresponde a una velocidad de enfriamiento menor, a través de MEB puede verse en la figura 3b el ancho de las lamelas de  $\sim 10\mu\text{m}$  [17, 18]. Es importante recordar que la solidificación y

enfriamiento son rápidos, debido al procesado láser y pueden producirse fases fuera del equilibrio. Si se comparan R02, R03 y R04 los cuales se obtienen con la misma velocidad de pasada y distinta potencia, se tiene que con la mayor potencia 900 W y mayor energía específica del láser la microestructura corresponde a un enfriamiento muy rápido, donde en la figura 3c puede diferenciarse las lamelas muy finas entrelazadas. El recubrimiento R05 no puede compararse directamente con el resto, debido a que para su realización se utilizaron valores bajos de velocidad y potencia con la finalidad de obtener la menor cantidad de grietas y defectos superficiales, como puede verse en la figura 2e se tiene una microestructura lamelar fina.

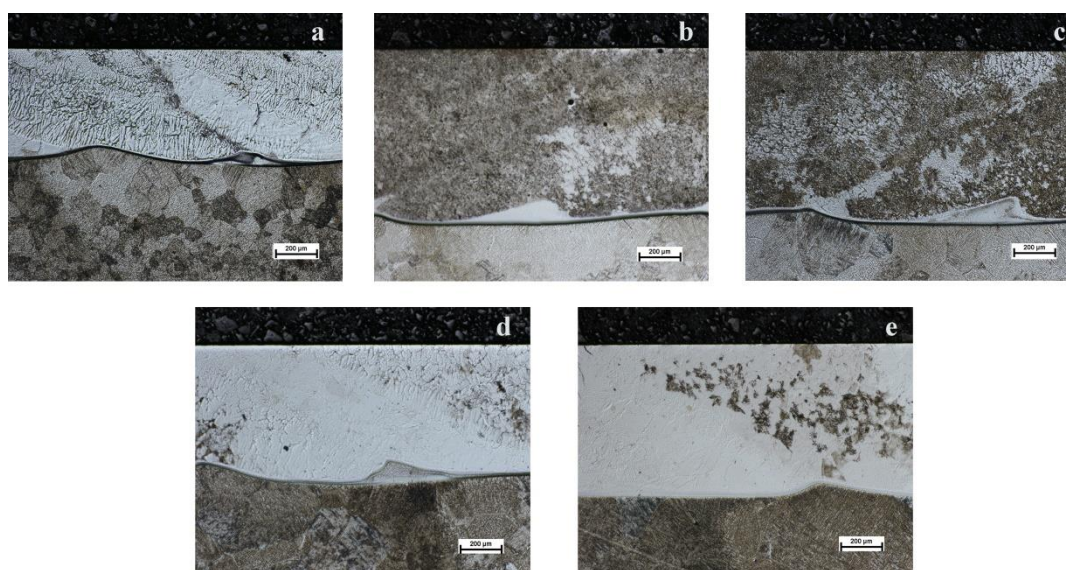


**Figura 2.** Micrografías obtenidas por microscopía óptica de los recubrimientos efectuados rectificados: a) R01, b) R02, c) R03, d) R04 y e) R05.

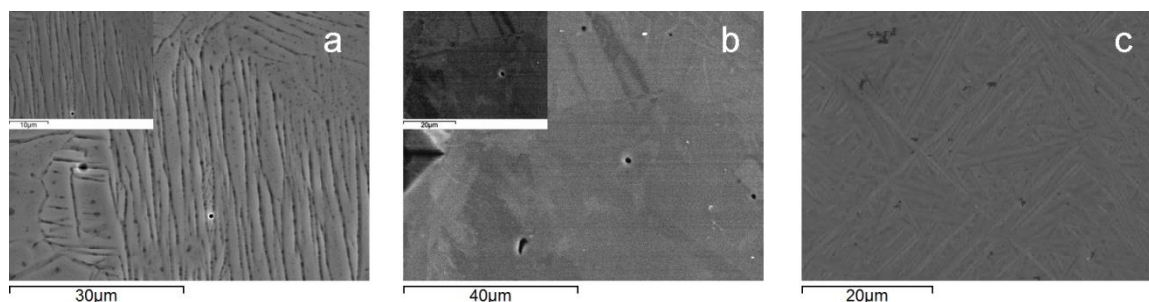


**Figura 3.** Micrografías obtenidas en zonas cercanas a la superficie del recubrimiento por microscopía electrónica de barrido: a) Recubrimiento R01 donde se observa el detalle a mayor aumento de las lamelas y su espaciado, b) Recubrimiento R02 donde se observan las lamelas gruesas y una ampliación donde se verifica su ancho y c) Recubrimiento R04 donde se aprecian las lamelas finas entrecruzadas.

La figura 4 presenta los difractogramas del polvo Ti48Al2Cr2Nb y de los recubrimientos, donde pueden identificarse las fases presentes  $\gamma$ -TiAl y  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, observándose para el polvo igual proporción de las dos fases, para los recubrimientos R02 y R03 mayor intensidad de picos correspondientes a la fase  $\gamma$ -TiAl (fase oscura) y para los recubrimientos R01, R04 y R05 mayor intensidad de picos correspondientes a la fase  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al (fase clara), correspondiendo con lo observado a través de microscopía óptica, en cuanto a proporción de las fases.

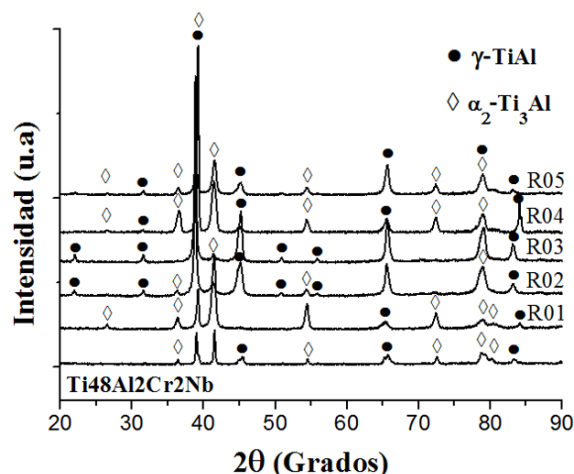


**Figura 4.** Patrones de difracción de rayos X del Polvo Ti48Al2Cr2Nb y de los recubrimientos R01, R02, R03, R04 y R05.

### 3.2 Comportamiento tribológico del sustrato y los recubrimientos

#### 3.2.1 Coeficiente de fricción

La figura 5 muestra los cambios en el coeficiente de fricción del sustrato y los recubrimientos, en función de la distancia de deslizamiento, donde se observa claramente el estado estacionario, haciendo posible obtener el coeficiente de fricción; durante este estado se presenta un mayor rango de valores a temperatura ambiente que a elevada temperatura. Para el sustrato se tiene un coeficiente de fricción que va de 0.40 a 0.50 a temperatura ambiente y luego disminuye hasta 0.45 a elevada temperatura, lo cual coincide con la información reportada por otros autores [4, 6, 7 y 21], con respecto a los recubrimientos, se encuentran coeficiente de rozamiento, a temperatura ambiente, entre 0.70 y 1.00, lo cual se puede comparar con valores reportados [19-25] y se observa una disminución a

elevada temperatura. Puede verse en el trabajo efectuado por Cheng *et al* [23] para una aleación Ti46Al2Cr2Nb que el coeficiente de fricción disminuye cuando este tipo de aleaciones se ensayan a desgaste hasta una temperatura de 600°C y luego a partir de allí se aprecia un aumento, lo cual relacionan directamente con la composición de la superficie desgastada, que cambia los mecanismos de desgaste observados. El sustrato presenta menor coeficiente de fricción que los recubrimientos, a temperatura ambiente, luego a elevada temperatura se observa una disminución del coeficiente de fricción de los recubrimientos, pero no es suficiente para mejorar el comportamiento antifricción de la superficie recubierta.

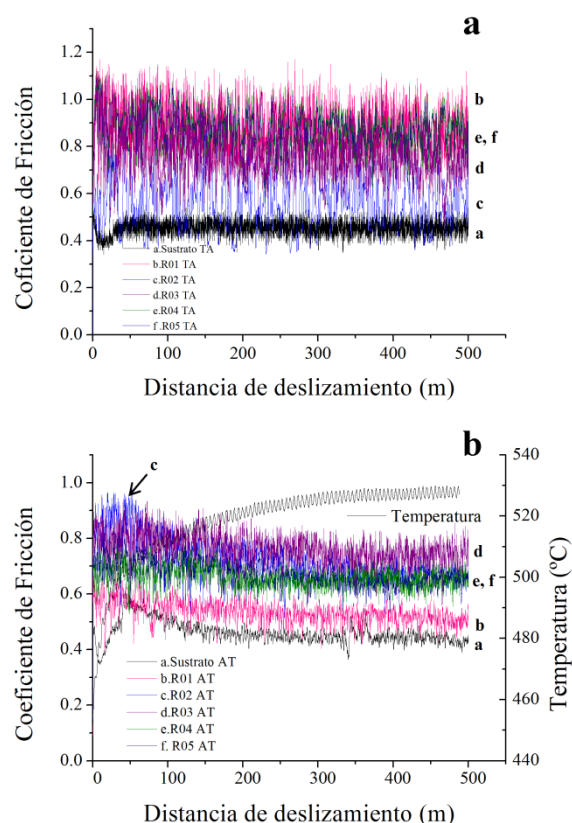


**Figura 5.** Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento del sustrato y los recubrimientos: a) Temperatura Ambiente (TA) y b) Alta temperatura (AT).

#### 3.2.2 Mecanismos de desgaste observados mediante análisis de huellas obtenidas:

La observación a través de MEB de las huellas de desgaste muestra la superficie de la pista de desgaste caracterizada por valles y surcos paralelos, que

siguen la dirección del deslizamiento dejada por la bola, lo cual se espera debido a que la dureza de la bola es superior a la del recubrimiento y sustrato.

A temperatura ambiente, se tiene para el sustrato que la morfología observada sugiere un mecanismo de desgaste abrasivo severo con marcada deformación plástica (figura 6a), desprendimientos por adhesión y surcos profundos, la bola penetra el recubrimiento produciendo microcortes y arado, debido a la baja dureza del sustrato, lo cual ha sido reportado por varios autores para el Ti6Al4V [4-7]. Por otro lado se observa, para los recubrimientos a temperatura ambiente, abrasión pura sin modificación superficial profunda (figura 6b), se observa también menos surcos, correspondiendo

esto a la mejora que proporciona el recubrimiento, debido a que la dureza del recubrimiento es superior a la del sustrato (600 HV del intermetálico frente a 320 HV del sustrato) y por tener menor área de contacto, se espera menor tasa de desgaste.

A temperatura ambiente se observa el perfil 3D de las huellas, mostrando que la huella del sustrato es más profunda que la del recubrimiento R01, lo cual se cumple para todos los recubrimientos, por lo que es de esperar una menor tasa de desgaste por parte de los mismos (fig. 6c y 6d), puede observarse también la deformación plástica del sustrato. Debe resaltarse que todos los recubrimientos presentan similar comportamiento a temperatura ambiente, por lo que se decide presentar solo el R01 en la figura 6.

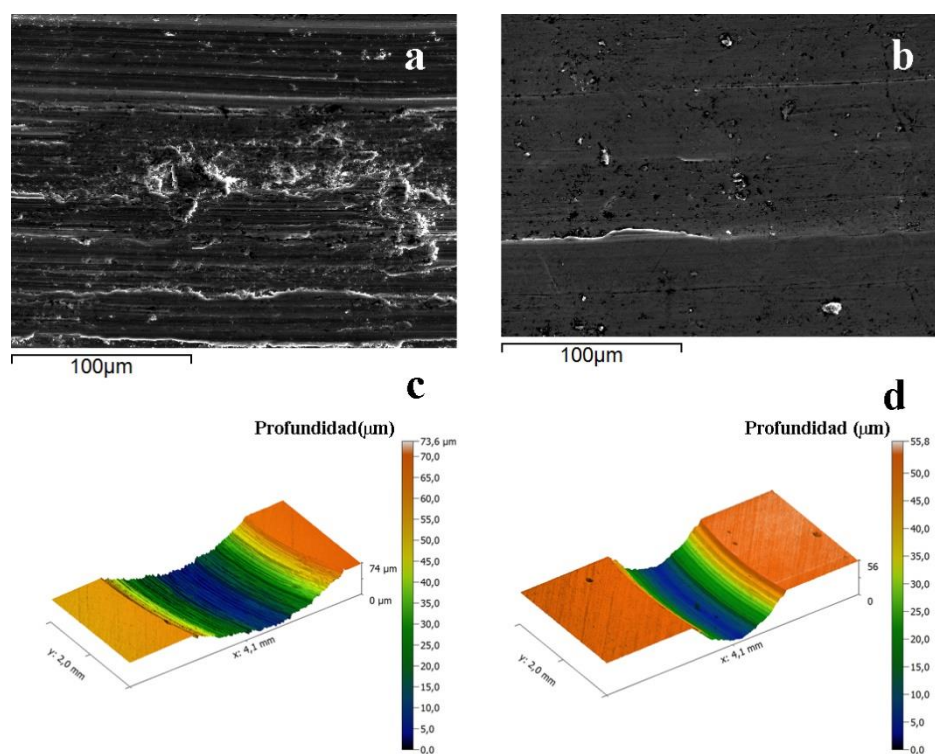


**Figura 6.** Huellas de desgaste a temperatura ambiente. a) Huella del sustrato observada a través de MEB. b) Huella del R01 observada a través de MEB. c) Perfil 3D de huella del sustrato. d) Perfil 3D de huella de R01.

A elevada temperatura, se tiene para el sustrato desgaste abrasivo severo con deformación plástica y adhesión de partículas de óxidos formadas durante el ensayo (Fig. 7a). Para el recubrimiento R04 (similar comportamiento para R01) se tiene que el desgaste predominantemente es abrasivo con mayor arado que el observado a temperatura ambiente y poca deformación plástica (fig. 7b); Se tiene para el recubrimiento R03 (al igual que para R2) poca

abrasión, poca deformación plástica y adhesión de partículas de óxidos (Fig. 7c). Y para el recubrimiento R05 gran deformación plástica, abrasión y también adhesión (Fig. 7d), estos mecanismos así como la microestructura inicial influyen en la tasa de desgaste. En las figuras 7a, 7c y 7d puede verificarse la presencia de óxidos por medio de los espectros obtenidos por EDS a través de MEB. A elevadas temperaturas, se observa

similar profundidad de huella en el sustrato y recubrimientos, distinguiéndose a su vez la

deformación plástica en R05 y sustrato, observada en las figuras 8d y 8a respectivamente.

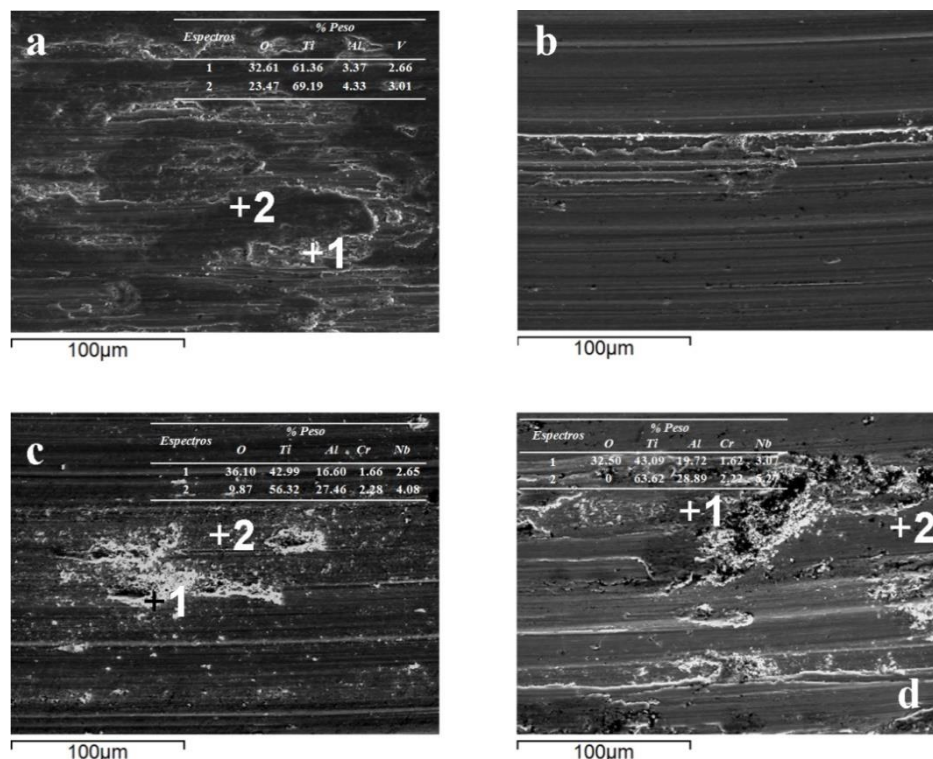


**Figura 7.** Huellas de desgaste a alta temperatura observadas en MEB. a) Huella del sustrato b) Huella del recubrimiento R04. c) Huella del recubrimiento R03. d) Huella del recubrimiento R05.

### 3.2.3 Tasa de desgaste a temperatura ambiente y alta temperatura:

A temperatura ambiente se observa una mayor tasa de desgaste para el sustrato al compararlo con los recubrimientos, presentando el recubrimiento R02 la menor tasa de desgaste. Lo que significa que el sustrato presenta un mayor volumen removido debido a la abrasión y en este caso puede atribuirse principalmente a que presenta menor dureza que los recubrimientos. El sustrato disminuye su tasa de desgaste a elevadas temperatura, debido a la formación de una capa de óxido compacta y delgada, con buena tenacidad, verificada por Liu *et al.* [7], que en este caso se deforma plásticamente y contribuye a mejorar el comportamiento a desgaste.

Para los recubrimientos a elevadas temperaturas se observa que la tasa de desgaste es superior a la del sustrato, tal como se observa en la figura 9, lo cual no se esperaba, pero se atribuye a que la temperatura alcanzada durante el ensayo puede promover la

presencia de óxidos en una capa no compacta que se desintegra y las partículas desprendidas actúan como un tercer cuerpo, que contribuyen a agravar el desgaste abrasivo, lo cual hace que no se mejore la resistencia al desgaste. Diversos autores han estudiado el comportamiento al desgaste de aleaciones base TiAl con adición de aleantes tales como el Nb, Si, TiC o TiB<sub>2</sub>, así como su comportamiento a distintas temperaturas, entre 600 y 800 °C, concluyendo que ésta varía según la temperatura [19-24]; por lo que al haber realizado los ensayos a temperatura algo inferiores puede que la oxidación de la capa desgastada no contribuya al aumento de la resistencia al desgaste, lo que unido a los posibles defectos internos de los recubrimientos proporcione una tasa de desgaste superior a la del sustrato. Otros autores han evaluado el comportamiento al realizar el ensayo de desgaste con diferentes contramateriales [25], comprobando que la presencia de grietas en los recubrimientos disminuye la resistencia al desgaste en el Ti48Al2Cr2Nb [21].

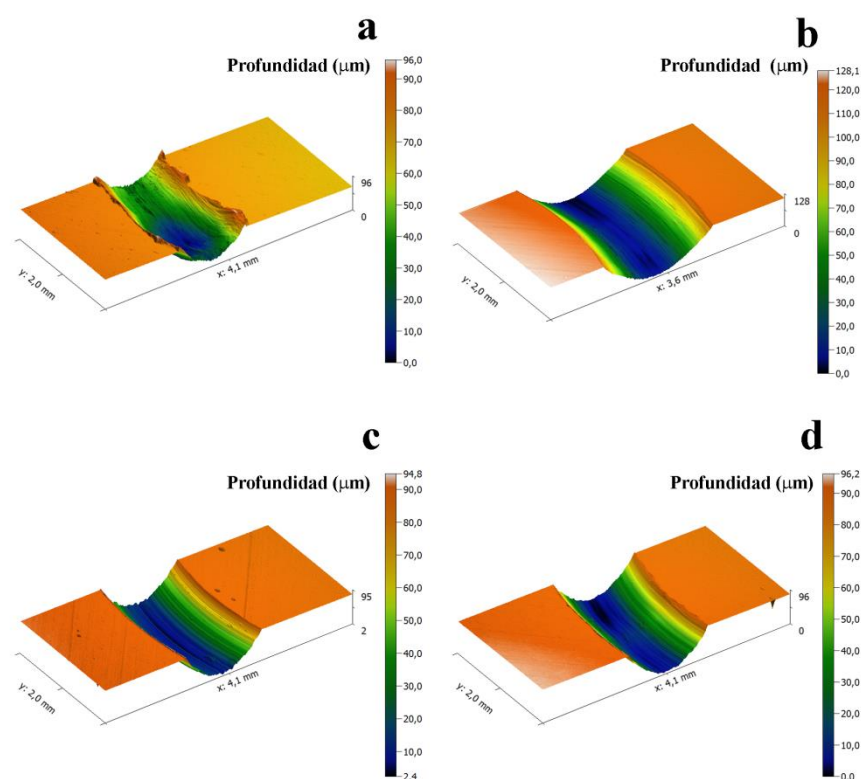


**Figura 8.** Perfiles 3D de huellas de desgaste a elevada temperatura. a) Perfil 3D de huella del sustrato b) Perfil 3D de huella del recubrimiento R04. c) Perfil 3D de huella del recubrimiento R03. d) Perfil 3D de huella del recubrimiento R05.

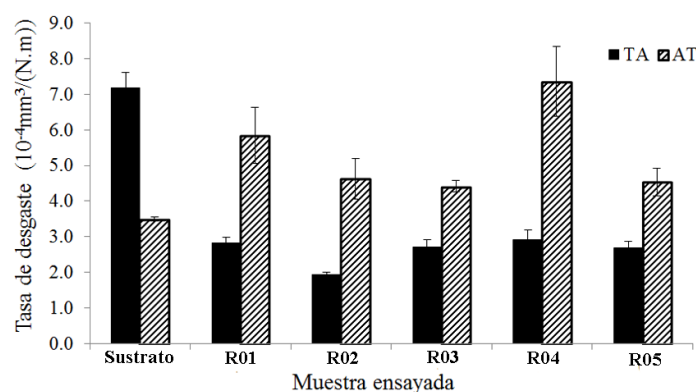


**Figura 9.** Tasa de desgaste de sustrato y recubrimientos a temperatura ambiente (TA) y a alta temperatura (AT).

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha obtenido recubrimientos de Ti48Al2Cr2Nb sobre láminas de Ti6Al4V a través del proceso láser cladding, aunque ha sido necesario el calentamiento del sustrato antes y durante el proceso, minimizando así la aparición de grietas. No obstante, se obtienen características geométricas y de adherencia aceptables.

La microestructura obtenida está compuesta por lamelas de fase  $\gamma$ -TiAl y  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, que varían desde fina a gruesa, confirmándose a través de análisis por DRX. Dicha microestructura depende de las velocidades de solidificación y enfriamiento influenciadas por los parámetros del proceso.

A temperatura ambiente, tal como se esperaba, se observa que la resistencia al desgaste se mejora con el recubrimiento, obteniéndose una menor tasa de

desgaste, alrededor de 3 veces, y un tipo de desgaste abrasivo con menores efectos sobre la superficie.

A elevada temperatura, el sustrato presenta desgaste abrasivo y predomina la deformación plástica de la capa de óxido estable y compacta de  $\text{TiO}_2$  formada durante el ensayo, lo cual contribuye a observar una disminución en su tasa de desgaste. Los recubrimientos presentan desgaste abrasivo con presencia de microcortes y arado de la superficie durante el ensayo, la capa de óxido formada por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no es estable y su desprendimiento actúa como tercer cuerpo aumentando la abrasión y disminuyendo por ello la resistencia al desgaste.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero del Ministerio de Ciencia e Innovación del Gobierno de España a través del proyecto de investigación MAT2011-28492-C03 y a la Generalitat Valenciana a través del apoyo ACOMP/2014/151. Se agradece además al Dr. José Luis Jordá del Instituto de Tecnología Química de la UPV, por los análisis de difracción de rayos X realizados.

## 6. REFERENCIAS

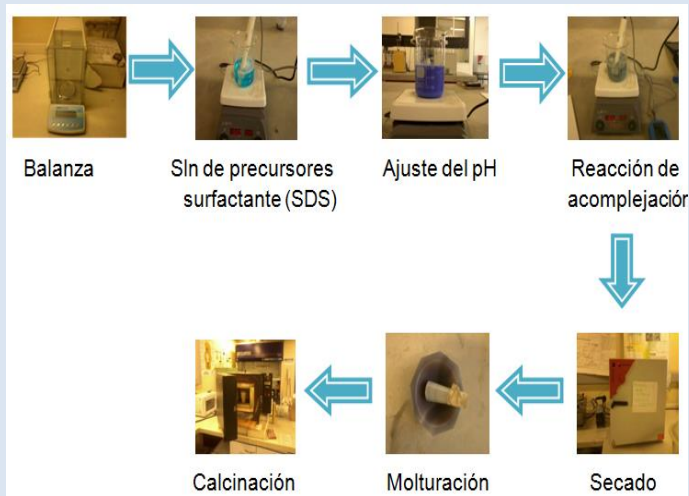
- [1]. Zhang Kun, The Microstructure and properties of hiped powder Ti alloys, Tesis Ph.D. Birmingham (Reino Unido): Universidad de Birmingham, 2009.
- [2]. Leyens C. and Peters M. Titanium and Titanium Alloys, fundamentals and applications, Weinheim (Alemania), WILEY-VCH, 2003, Cap 1 y Cap 14.
- [3]. Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A., Surf. Coat Tech. 2005; 200: 2192– 2207.
- [4]. Huang C., Zhang Y., Vilar R., Shen J., Materials and Design. 2012; 41: 338-343.
- [5]. Jiang P., He X.L., Li X.X., Yu L.G., Wang H.M., Surf. Coat. Tech. 2000; 130: 24- 28.
- [6]. Ren B., Miao Q., Liang W., Yao Z., Zhang P., Surf. Coat. Tech. 2013; 228: S206- S209.
- [7]. Liu X.B., Meng X. J., Liu H.Q., Shi G.L., Wu S.H., Sun C.F., Wang M.D., Qi L.H., Materials and Design. 2014; 55: 404-409.
- [8]. Utu D., Marginean G., Pogan, Brandl W., Serban V. Surf. Coat. Tech. 2007; 201: 6387- 6391.
- [9]. Meng Q., Geng L., Ni D., Materials letters. 2005; 59: 2774 - 2777.
- [10]. Vreeling J., Ocelik V., De Hosson J. Acta Materialia. 2002; 50: 4913–4924.
- [11]. Sun R., Yang D., Guo L., Dong S., Surf. Coat. Tech. 2001; 135: 307-312.
- [12]. Tian Y., Chen C., Li S., Huo Q., Applied Surface Science. 2005; 242: 177-184.
- [13]. De Oliveira U, Ocelik V, De Hosson J., Surf. Coat. Tech. 2005; 197, 127-136.
- [14]. Huang Y, Wang Y, Fan H, Shen J, Intermetallics. 2012; 31: 202-207.
- [15]. Lagos M., Agote I, Intermetallics. 2013; 36: 51-56.
- [16]. Cárcel B. Serrano A., Zambrano J., Amigó V. Cárcel A., Physics Procedia. 2014; 56: 284 – 293.
- [17]. Dey S., Hazotte A., Bouzy E. Intermetallics. 2009; 17:1052-1064.
- [18]. Abboud J., West D., Journal of materials science. 1992; 27: 4201-4207.
- [19]. Xiaoping L., Peilin G., Kai Y., Zhenxia W., Zhiyong H., Rare Metal Materials and Engineering. 2011; 40(11): 1891-1896.
- [20]. Li Y., Xie F., Wu X., Li X., Applied Surface Science. 2013; 287: 30-36.
- [21]. Li J., Chen C., Squartini T., He Q., Applied Surface Science. 2010; 257: 1550-1555.
- [22]. Cheng J., Yu Y., Fu L., Li F., Qiao Z., Li J., Yang J., Liu W. Tribology International. 2013; 62: 91-99.
- [23]. Cheng J., Yang J., Zhang X., Zhong H, Ma J., Li F., Fu L., Bi Q., Li J., Liu W., Intermetallics. 2012; 31: 120-126.
- [24]. Gialanella S., Straffelini G., Metallurgical and Materials Transactions A. 1998; 30A: 1999-2019.
- [25]. Li C., Xia J., Dong H., Wear. 2006; 261: 693-701.

## OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PIGMENTO CERÁMICO $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ POR LOS MÉTODOS ALTERNATIVOS DE SÍNTESIS: MICELAS NORMALES Y GEL CITRATO

Edgar Andrés Chavarriaga Miranda<sup>1\*</sup>, Juan Fernando Montoya Carvajal<sup>2</sup>, Juan Camilo Restrepo Gutiérrez<sup>3</sup>, Oscar Jaime Restrepo Baena<sup>1</sup>

1: Grupo del Cemento y Materiales de Construcción. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Calle 75 Número 79A-51. Código Postal 50034. 2: Corporación Universitaria Lasallista. Facultad de Ingeniería. Carrera 51 Número 118 Sur 57. Caldas, Antioquia. 3: Grupo del Cemento y Materiales de Construcción. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Arquitectura. Calle 59 A Número 63-20 Edif. 24.

\*e-mail: eachavar@unal.edu.co



### RESUMEN

En el presente trabajo se muestra la síntesis y la caracterización del pigmento cerámico  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , obtenido por los métodos alternativos de síntesis de micelas normales y gel citrato. Los polvos obtenidos fueron caracterizados por las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido, Análisis termogravimétrico, Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectrofotometría Visible y Colorimetría CIE  $L^*a^*b^*$ . Los pigmentos cerámicos fueron obtenidos a temperaturas de calcinación y tiempos de residencia de 700 °C y 6 h, respectivamente, estas condiciones de proceso son menores a los reportados empleando el método de estado sólido, el cual actualmente es utilizado en la industria de pigmentos cerámicos.

**Palabras Clave:** Pigmento cerámico, espinela, colorimetría, micelas normales, gel citrato, procesos de síntesis.

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CERAMIC PIGMENT $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ BY ALTERNATIVE METHODS OF SYNTHESIS: NORMAL MICELLES AND CITRATE GEL

### ABSTRACT

In the present work investigation was carried out the synthesis and characterization of ceramic pigment  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  obtained by synthesis methods of normal micelles and citrate gel. The powders were characterized by techniques like differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, VIS spectrophotometry and colorimetry CIEL<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup>. Ceramic pigments were obtained at calcination temperature of 700 °C and residence times of 6 h, which are lower than those employed by the solid state method, used in the industry of ceramic pigments.

**Keywords:** Ceramic pigment, spinel, colorimetry, normal micelles, citrate gel, synthesis process.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las espinelas pertenecen a uno de los grupos más numerosos de pigmentos cerámicos que se utilizan actualmente en la industria cerámica, ya que 16 de los 44 pigmentos utilizados en la industria cerámica incluidos por la clasificación DCMA tienen dicha estructura [1-2].

Debido a su gran interés industrial, los pigmentos cerámicos han generado muchos estudios investigativos durante varias décadas, es así como se ha estudiado la síntesis de numerosas espinelas por el método tradicional, el cual consiste en la reacción de estado sólido a altas temperaturas y largos tiempos de reacción química [3].

En años recientes la investigación en métodos alternativos de síntesis de pigmentos cerámicos se ha focalizado en reducir las temperaturas y los tiempos de obtención de las estructuras existentes, así como en la búsqueda de nuevas estructuras pigmentantes con un buen control del tamaño de partícula, es así como, Pisch y col. [4,5] sintetizaron  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a partir de una mezcla de sus respectivos hidróxidos por el método de coprecipitación. Candeia y col. [6] obtuvieron  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  empleando la síntesis del precursor polimérico. Ouahdi y col. [7] fabricaron  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  por reacción de sales fundidas. Mestre y col. [8] sintetizaron el pigmento cerámico  $(\text{Co,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$  por el método de autocombustion empleando urea como combustible. Hedayati y col. [9] obtuvieron nanopigmentos de  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_{2-y}\text{Al}_y\text{O}_4$  por el método de Pechini.

En la industria cerámica, los pigmentos inorgánicos negros se usan para dar color a los productos esmaltados o a los cuerpos cerámicos sin esmaltar. Del total de pigmentos usados en decoración cerámica, el 25 % son negros y estos se obtienen solo a partir de dos estructuras cristalinas, la hematita y la espinela [1]. De las anteriores dos clasificaciones, los más empleados tienen una estructura espinela, ya que estas presentan una alta estabilidad química y térmica respecto a la estructura hematita, las espinelas más comunes son  $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ ,  $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  y  $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$  [10,11].

La estructura espinela cromita de cobre  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  es un catalizador que ha sido aplicado en la oxidación e hidrogenación/deshidrogenación de hidrocarburos [12,13], así como en la descomposición de

compuestos orgánicos en el tratamiento de la contaminación [14], baterías de ión litio [15], materiales con propiedades fotoeléctricas [16] y pinturas [17]. La  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  es una espinela normal, la cual cristaliza en una estructura tetragonal distorsionada. Tal distorsión es una consecuencia del efecto Jahn-Teller de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  en los sitios tetraédricos [18]. Sin embargo, aún no se ha reportado la síntesis de la estructura espinela por el método de micelas normales empleando el agente surfactante dodecil sulfato de sodio, además no se ha comparado dicho método con la síntesis a través del método gel citrato.

En esta investigación, la estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  se obtuvo por los métodos de síntesis química reacción en micelas normales y gel citrato, con el objetivo de disminuir la temperatura y el tiempo de obtención de dicha estructura, respecto a lo reportado por el método de reacción de estado sólido. Esto podría llevar a un ahorro energético para las plantas de producción de dicho pigmento inorgánico.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  fue sintetizada y caracterizada, utilizando los siguientes procedimientos:

### 2.1 Reacción en micelas normales

Inicialmente se pesó el agente surfactante aniónico Dodecil Sulfato de Sodio (SDS)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$  (J.T Baker, pureza de 95 %) y se adicionó a un beaker que contenía 100 ml de agua desionizada para preparar soluciones de concentración 2.5 % y 5 % peso, las cuales se encuentran por encima de la concentración micelar crítica reportada para el surfactante empleado en medios acuosos, a continuación, el sistema se dejó en agitación magnética por 30 minutos. Después se pesaron los precursores metálicos  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (R-A Chemicals, pureza de 99 %) y  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Panreac, pureza de 98 %) y se adicionaron a la disolución inicial a 25 °C con un ajuste del pH de 9 con solución amoniacal del 25 %. Posteriormente, se dejó en agitación a temperatura de 25 °C durante 24 h y se observó la formación de una suspensión que se llevó a un horno de secado por 24 h a 90 °C. Finalmente, se molturaron los polvos resultantes y se calcinaron en un horno eléctrico a 700 °C por 6h siendo la velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

## 2.2 Gel cítrato

Se utilizó el combustible acomplejante ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ), el cual fue adicionado a una solución acuosa compuesta por  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (R-A Chemicals, pureza de 99 %) y  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Panreac, pureza de 98 %), conservando una relación molar de combustible/oxidante de 1, de acuerdo a los cálculos estequiométricos realizados para que ocurriera una reacción de óxido reducción completa. A la solución resultante se le adicionó solución amoniacal para ajustar el pH a 7 con el fin de tener el complejo de citrato de cobre más estable. Después se evaporó el agua lentamente a una temperatura de 90 °C hasta la obtención de un gel, a continuación, se incrementó la temperatura hasta 175 °C para que ocurriera la auto-ignición del sistema. En este momento se hizo un DRX para observar las fases obtenidas y un análisis térmico con el fin de determinar la temperatura de calcinación, la cual fue de 700 °C, y el tiempo de reacción de 6 h a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

## 2.3 Caracterización

La determinación de la temperatura de calcinación y el comportamiento térmico de las muestras obtenidas después de la combustión se realizó por Análisis Termogravimétrico (TG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), utilizando un Analizador Térmico simultáneo marca NETZSCH referencia STA 409 CD, en un rango de temperatura entre 25 °C y 1000 °C, con velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera de  $O_2$ .

La estructura de las muestras policristalinas producidas con los métodos descritos, fueron estudiadas por medio de difracción de rayos X (DRX). Para este propósito, se utilizó un difractómetro de doble círculo multipropósito Xpert-Pro PANalytical, con radiación  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm) y el intervalo de difracción fue de 20-90° (2 $\theta$ ) a un paso de 0.026°.

El análisis morfológico se hizo utilizando un microscopio SEM – EDX JEOL JSM – 5910LV detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 12 kV para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10 mm.

Los análisis de espectrofotometría visible y las coordenadas colorimétricas CIE  $L^*a^*b^*$  fueron realizados en un espectrofotómetro UV-VIS de

marca Glacier TMX con rango espectral entre 200-1050 nm. Se empleó geometría de medida bidireccional 45°:0°, iluminante CIE D65 y observador estándar 10°.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Análisis térmico

En las figuras 1 y 2 se muestran los análisis térmicos correspondientes a los análisis termogravimétrico (TG) y de calorimetría diferencial de barrido (CDB), respectivamente, para los precursores obtenidos en la síntesis de reacción en micelas normales, los polvos de precursores fueron obtenidos por evaporación de agua a 100 °C. En la figura 1 se muestra que hay una pérdida de masa del 5 % entre las temperaturas de 25 °C y 180 °C, correspondiente a fenómenos endotérmicos asociados a la evaporación del agua adsorbida en las muestras y posiblemente al agua ligada a los nitratos que no reaccionaron como se puede comprobar en la figura 2, también se observa una pérdida de masa del 75 % para las dos muestras estudiadas a una temperatura aproximada de 180 °C. En la figura 2 se muestra un intenso pico exotérmico a la misma temperatura asociada a dicha reacción, el cual corresponde posiblemente a una descomposición térmica del SDS. Después de dicha reacción no se observan pérdidas de peso, ni cambios en el flujo de calor asociados a procesos exotérmicos o endotérmicos hasta la temperatura de 900 °C.

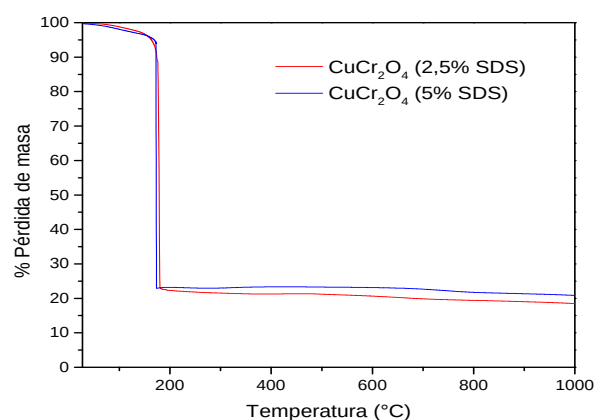


**Figura 1.** Análisis termogravimétrico  $CuCr_2O_4$  sintetizada por micelas normales.

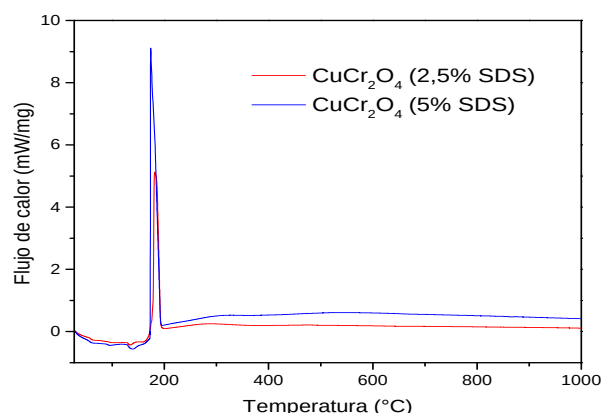


**Figura 2.** Análisis calorimetría diferencial de barrido para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  obtenida por micelas normales.

### 3.2 Difracción de rayos X

En la figura 3 se presentan los difractogramas de rayos X para los polvos obtenidos por el método de reacción en micelas normales, utilizando las concentraciones en porcentaje peso del agente surfactante de 2,5 % y 5 %, todos los picos de difracción para el polvo preparado con 2.5 % SDS indexan con la estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 034-0424), la cual corresponde al sistema cristalino cúbico tetragonal, con grupo espacial  $I-42d$ , además se puede observar que se presentan picos intensos y estrechos comparables al patrón, lo cual significa que las partículas de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  son cristalinas y de alta pureza. En el caso de la muestra preparada a 5% SDS se encuentra que los picos más intensos indexan con la estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 034-0424), pero también hay presencia de picos de menor intensidad correspondientes a la estructura  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JCPDS 038-1479) y  $\text{CuO}$  (JCPDS 005-0661), lo cual significa que a mayor concentración del surfactante, la micela formada es más grande y por lo tanto la reacción química en la superficie de la micela es más lenta, y ya que las condiciones de reacción para ambas concentraciones se mantuvieron iguales, a 5 % SDS no se dio la reacción completa, obteniéndose fases impuras de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{CuO}$ .

El difractograma de rayos X para el pigmento con estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , obtenido por el método de gel citrato se muestra en la figura 4. El difractograma superior corresponde al polvo obtenido después de realizada la reacción de oxidación reducción entre el citrato y el nitrato en la combustión, se puede observar que los picos no

indexan con la estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  (JCPDS 034-0424) para los polvos obtenidos, ya que no aparece el pico característico a  $2\theta = 18.5^\circ$ , los picos de la muestra indexan con las fases  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (JCPDS 038-1479) y  $\text{CuO}$  (JCPDS 005-0661), lo cual se debe a que las condiciones de temperatura alcanzada durante la reacción de combustión es menor a la necesaria para que se de la formación de la fase, al realizar una calcinación a  $700^\circ\text{C}$  por 6 h, se observa que los picos del difractograma de rayos X del polvo obtenido indexan con la estructura espinela esperada, presentándose picos intensos y estrechos, lo cual confirma que se ha obtenido una fase de muy alta pureza y cristalinidad.

Los anteriores resultados muestran la obtención de la estructura  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  a condiciones de síntesis de tiempo y temperatura de 6 h y  $700^\circ\text{C}$ , respectivamente, los cuales son menores a los utilizados en el método de reacción de estado sólido [6].

### 3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En la figura 5 se muestran las micrografías MEB obtenidas por electrones retroproyectados a 5000 aumentos para los polvos policristalinos de la estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , en estas se observan morfologías romboédricas cuando el polvo es obtenido por el método del gel citrato y aglomerados de tamaños aproximados de  $1\text{ }\mu\text{m}$ , en el caso de los polvos obtenidos por el método de reacción en micelas normales, se pueden ver morfologías romboédricas de tamaños menores a  $5\text{ }\mu\text{m}$ , pero con mayor aglomeración a 5 % SDS comparado con 2.5 % SDS, esto se debe a que el tamaño de las micelas del surfactante aumenta con su concentración en el sistema.

### 3.4 Espectrofotometría UV-VIS y Colorimetría CIELa\*b\*

En la figura 6 se muestran los espectros de reflectancia difusa en la región visible de 400 nm a 700 nm para los polvos obtenidos con estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . No se observa la presencia de picos de reflectancia difusa en la región del espectro electromagnético visible en el rango de 455 nm a 700 nm para los polvos sintetizados por el método de gel citrato y micelas normales con una concentración del 2,5 % SDS, observándose una baja reflectancia difusa entre 4,5 % y 6 %, para las muestras obtenidas por micelas normales a 2,5 %

peso y gel citrato, esto se debe a que hay absorción radiactiva por parte de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  en la región visible, y que dicha absorción es disipada probablemente por medio de mecanismos no radiactivos de vibraciones de red, el cual es el causante de la sensación negra de dichos polvos. En el caso del polvo obtenido con el método de micelas normales para una concentración de 5 % SDS, se percibe una baja reflectancia difusa del

orden de 7 %, pero se identifica un pico de reflectancia a una longitud de onda de 540 nm aproximadamente, asociado a la fase secundaria presente  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Es importante aclarar que los picos observados entre 400 nm y 475 nm se deben posiblemente a inestabilidad del equipo de medición, ya que en esta región sus sensores no son muy precisos, aportando una señal de ruido que se adiciona a la señal real.

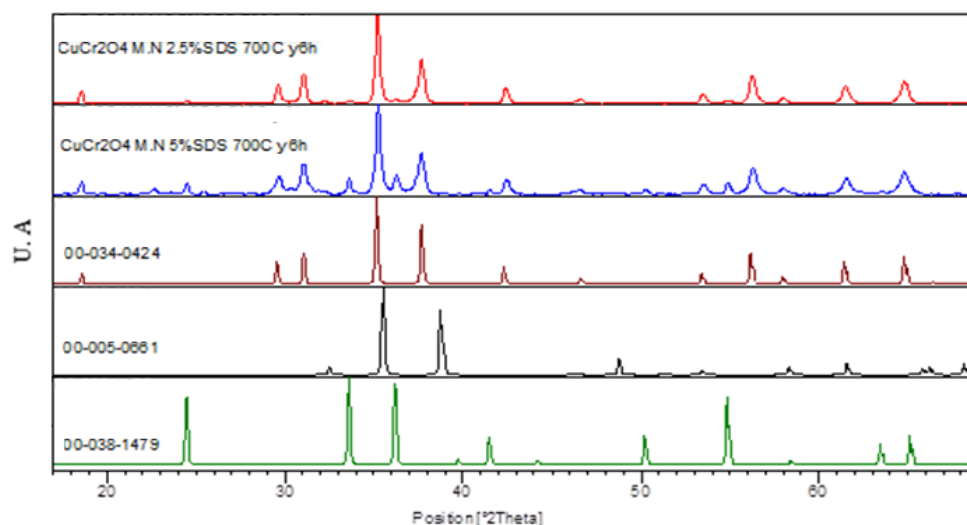


**Figura 3.** Difractogramas de rayos X para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sintetizada por micelas normales a 2.5% (en peso) SDS y 5% (en peso) SDS.

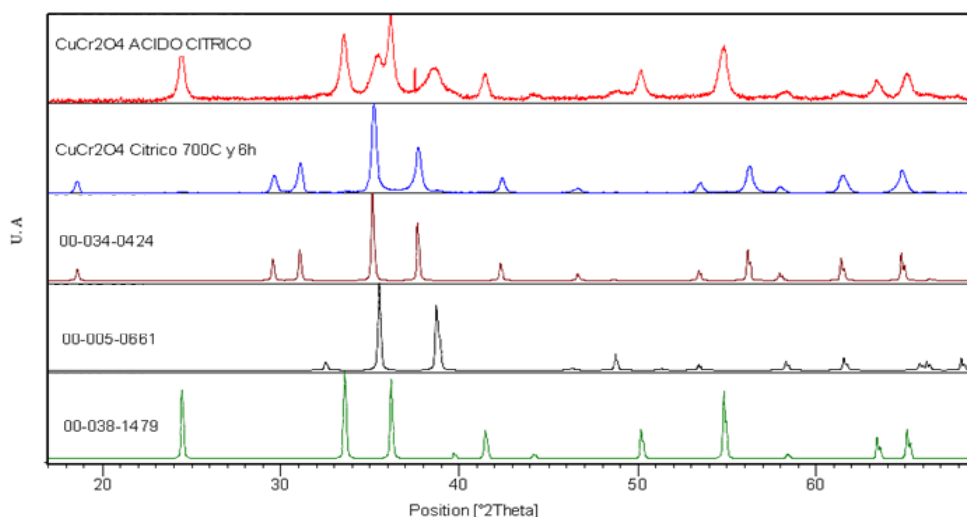


**Figura 4.** Difractograma de rayos X para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sintetizada por el método de gel citrato.

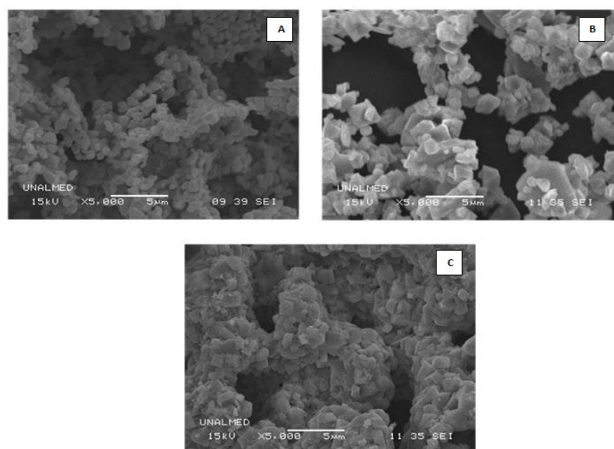


**Figura 5.** Micrografías MEB, para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , obtenidas por: a) gel citrato; b) 2.5% (en peso) SDS y c) 5% (en peso) SDS.

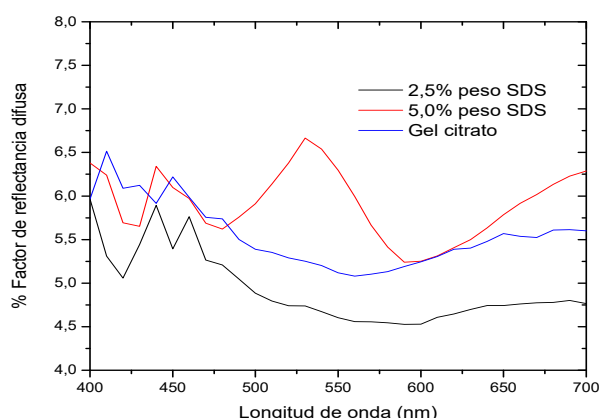


**Figura 6.** Espectros de reflectancia difusa visible para  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$

La tabla 1 muestra las coordenadas colorimétricas CIEL\*a\*b\* para la estructura  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sintetizada por los diferentes métodos, la coordenada colorimétrica  $L^*$  por debajo del orden de 30, la cual indica una baja claridad para todas las muestras, esto es característico de muestras oscuras, las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$  muestran valores muy bajos para los colores rojo y azul respectivamente, correspondiente a muestras acromáticas. Por lo tanto, se puede concluir que los polvos obtenidos por el método de micelas normales 2,5 % SDS y el método de gel citrato son acromáticos, pero en el caso de la muestra de 5 % SDS el valor negativo de  $a^*$ , para una tonalidad verdosa, tal como se había observado en su espectro de reflectancia difusa visible.

**Tabla 1.** Coordenadas colorimétricas para la estructura  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  sintetizada por micelas normales y gel citrato.

| Método de síntesis | $L$   | $a^*$ | $b^*$ |
|--------------------|-------|-------|-------|
| 2.5% SDS           | 25.87 | 0.93  | -3.79 |
| 5% SDS             | 29.22 | -2.34 | -0.54 |
| gel citrato        | 27.50 | 1.41  | -3.25 |

#### 4. CONCLUSIONES

Los pigmentos inorgánicos con estructura espinela  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  fueron sintetizados por los métodos de síntesis química: reacción en micelas normales y gel citrato, empleándose un tiempo de proceso de 6 h y temperaturas de calcinación de 700 °C mostrando que estos métodos alternativos tendrían un gran impacto en el ahorro energético por parte de dicha industria, ya que por estado sólido la  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  es sintetizada en ciclos térmicos de mayor tiempo y temperatura.

Las rutas desarrolladas se podrían emplear en la obtención de pigmentos cerámicos para decoración digital, debido a la posibilidad de obtener fases puras, con tamaños de partícula más pequeños.

Se determinó que a medida que aumenta la concentración de SDS de 2,5 % a 5 % en el método de síntesis por reacción en micelas normales, el tamaño de los aglomerados de los polvos sintetizados aumenta, debido al aumento del tamaño de la micela del surfactante empleado, también se mostró la importancia de hacer un buen control de la síntesis química, con el fin de obtener polvos de alta pureza, consiguiendo de esta manera un polvo con una tonalidad más definida, y que sea la fácilmente reproducible.

#### 5. REFERENCIAS

- [1]. Classification and Chemical Descriptions Of The Complex Inorganic Color Pigments. 4 ed. Color Pigments Manufacturers Association, 2013.
- [2]. Sickafus KE, Wills JM. Structure of spinel. J Am Ceram Soc. 1999; 82: 3279–3292.
- [3]. Zhou Q, Keneddy B. The role of orbital ordering in the tetragonal-to-cubic phase transition in  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . J Solid State Chem. 2008; 181: 2227–2230.
- [4]. Pishch I, Radion E. A pigment based on coprecipitated iron(III) and nickel(III) hydroxides.

- Glass Ceram. 1996; 53: 178–179.
- [5]. Pishch I, Radion E, Sokolovskaya D, Popovskaya N. A pigment based on coprecipitated chromium(III) and copper(III) hydroxides. *Glass Ceram.* 1996; 53: 211–3.
  - [6]. Candeia R, Souza M, Bernardi M, Maestrelli S, Santos I, Souza A, et al.  $\text{MgFe}_2\text{O}_3$  pigment obtained at low temperature. *Mater Res Bull.* 2006; 41: 183–190.
  - [7]. Ouahdi N, Guillemet S, Durand B, El Ouatib R, Er Rakho L, Moussa R, et al. Synthesis of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  by double decomposition reaction between  $\text{LiAlO}_2$  and molten  $\text{KCOCl}_3$ . *J Eur Ceram Soc.* 2008; 28: 1987–1994.
  - [8]. Mestre S, Palacios M, Agut P. Solution Combustion Synthesis of  $(\text{Co,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$  pigments, *J.Eur Ceram Soc.* 2012; 32: 1995–1999
  - [9]. Hedayati H, Sabbagh A, Sameie H, Salimi R, Moosakhani S, Tabatabaee F, Amiri A, Synthesis and Characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Cr}_2\text{Al}_y\text{O}_4$  as a near-infrared reflective color tunable nanopigment, *Dyes and Pigments.* 2015; 113: 588–595
  - [10]. Calbo J, Sorlí S, Llusar M, Tena M, Monro G. Minimization of toxicity in nickel ferrite black pigment. *Br Ceram Trans.* 2004; 103: 3–9.
  - [11]. Wang W, Zheng X, Li P, Xu H, Zhang Y. Synthesis of ultrafine copper chromite black pigment by chemical coprecipitation using SBDS-assisted urea. *Huagong Xuebao/CIESC Journal.* 2013; 64: 1847–1854.
  - [12]. Yan J, Zhang L, Yang H, Tang Y, Lu Z, Guo S, Dali Y, Han Y, Yao M.  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunction for photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution under simulated sunlight irradiation, *Sol. Energy.* 2009; 83: 1534–1539.
  - [13]. Acharyya S, Ghosh S, Adak S, Tripathi D, Bal R. Fabrication of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel nanoparticles: A potential catalyst for the selective oxidation of cycloalkanes via activation of  $\text{Csp}^3\text{-H}$  bond. *Catal Commu.* 2015; 59: 145–150.
  - [14]. Dupont N, Kaddouri A, Gelin P. Physicochemical and catalytic properties of sol gel-prepared copper–chromium oxides. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2011; 58: 302–306
  - [15]. Lao M, Shu J, Shao L, Lin X, Wu K, Shui M, Ren Y. Enhanced electrochemical performance of ag-coated  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  as anode material for lithium-ion batteries. *Ceram Int.* 2014; 40: 11899–11904.
  - [16]. Hu Z, Qin Y, Zhou Y, Kang J, Zhai S, Gao H. Preparation and photoelectric properties of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  nanopowders. *Adv Mat Res.* 2011; 284: 974–979.
  - [17]. Geng Q, Zhao X, Gao X, Yang S, Liu G. Low temperatura combustion synthesis of  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  spinel powder for spectrally selective paints. *J Sol-Gel Sci Tech.* 2012; 61: 281–288.
  - [18]. Prince E. Crystal and magnetic structure of copper chromite, *Acta Crystallogr.* 1957; 10: 554–556.

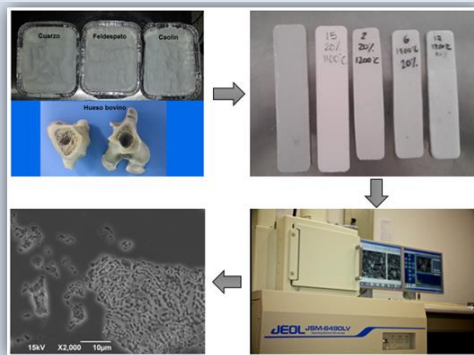
# CARACTERÍSTICAS FÍSICAS Y MECÁNICAS DE PORCELANAS DENTALES FELDESPÁTICAS EMPLEANDO HUESO BOVINO COMO REEMPLAZO DEL FELDESPATO

Yimmy Silva<sup>1\*</sup>, Silvio Delvasto<sup>2</sup>

1: Ingeniero de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia.

2: Profesor Titular, MSc., Ph.D., Universidad del Valle. Cali, Colombia.

\*e-mail: yimmy.silva@correounivalle.edu.co



## RESUMEN

Este artículo presenta resultados de una investigación sobre los efectos de la incorporación de hueso bovino tratado como reemplazo del feldespato sobre las propiedades físicas y mecánicas de una porcelana dental (feldespática) convencional. Se hicieron especímenes de formas cilíndrica y prismática rectangular para la evaluación de sus propiedades donde se sustituyó el feldespato en tres porcentajes distintos (10%, 20% y 30%) en peso por el hueso bovino molido tratado térmicamente a 600 °C. Los especímenes de las pastas fueron moldeados, secados y cocidos; para la evaluación de sus propiedades mecánicas se ensayaron a la compresión y a la flexión en tres puntos, se evaluaron la microdureza, la absorción de agua y la densidad. También, se hicieron observaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB). Se observó que la temperatura de sinterización y el porcentaje de reemplazo de hueso molido tratado térmicamente sí influyen las propiedades mecánicas y físicas. Se encontró una resistencia a la compresión de 159,5 MPa en la porcelana con 20% de hueso molido sinterizada a 1300 °C, una porosidad aparente promedio en ella de 0,34%. Las porcelanas con 10% de hueso presentaron la mayor microdureza con un valor de 809,7 Vickers a la misma temperatura de sinterización.

**Palabras Claves:** Porcelana dental; porcelana triaxial; feldespato; hueso bovino; hidroxiapatita.

## PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF FELDSPATHIC DENTAL PORCELAIN USING BOVINE BONE AS REPLACEMENT OF FELDSPAR

### ABSTRACT

This study presents results of a research about the effects on physical and mechanical properties of incorporation of heat-treated (at 600 °C) bovine bone, finely ground, as replacement of feldspar in conventional dental porcelain (feldspathic). It were prepared specimens of two diverse shapes (cylindrical and rectangular prismatic) to evaluate the properties of ceramic pastes in mixes where feldspar was replaced in three different percentages (10%, 20% y 30%) by weight of the bovine bone. The specimens were dried and burned. The mechanical properties were evaluated to compression and flexural strength, while the physical properties were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), X- Rays Diffraction, microhardness, absorption and density. It was observed that the sintering temperature and the percentage of replacement of feldspar by heat treated ground bone influence the mechanical and physical properties. It was obtained compressive strengths of 159.5 MPa in porcelain with 20 % of ground bone, sintered at 1300 °C, and a average apparent porosity of 0.34%. The porcelain with 10% bone exhibiting the most microhardness with a value of 809.7 at the same sintering temperature.

**Keywords:** Dental porcelain; ground bovine bone; physical and mechanical properties.

## 1. INTRODUCCIÓN

La porcelana dental es un material altamente utilizado en la práctica odontológica debido a sus propiedades estéticas y mecánicas; estas según su composición química se pueden clasificar en tres grandes grupos: feldespáticas, aluminosas y circónicas [1]. Las porcelanas dentales contienen los tres componentes básicos de las cerámicas triaxiales: feldespato (75 a 85%), cuarzo (12 a 22%) y caolín (más del 4%). El feldespato proporciona una fase cristalina y sirve de matriz para el cuarzo. A una temperatura de cocción normal, la estructura del cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) no cambia y sirve para estabilizar la masa a altas temperaturas y el caolín sirve de aglutinante y hace más moldeable la porcelana antes de la cocción. Debido a su opacidad, el caolín se utiliza en pequeñas cantidades [2].

La porcelana dental es un tipo de biocerámico que se usa para restauraciones dentales como el  $\text{CaCO}_3$  para restauración ósea [3]. El uso de este material es cada vez más frecuente debido a sus excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia al desgaste y rigidez. También es químicamente inerte, lo que le permite tener una buena interacción con el entorno fisiológico [4-6].

Las porcelanas feldespáticas dentales se utilizan para restauraciones monolíticas (incrustaciones y carillas) y especialmente para el recubrimiento de coronas y dentadura parcialmente fija debido a su apariencia [7]. Cuando la porcelana feldespática se utiliza como recubrimiento en coronas de circona tienen una mayor demanda para su uso como prótesis dental debido a su apariencia ya que es muy similar a los dientes naturales [7,8].

La fractura de las porcelanas dentales y cerámicas es un problema que afecta la integridad de los componentes dentales [9]. Las fuerzas de masticación elevadas pueden inducir a la fractura o deformación en la restauración dental que pueden llevar a un fallo prematuro, pero la mayoría de los fallos ocurre después de un tiempo. Durante el proceso de masticación, la magnitud de las fuerzas se encuentra en un rango aproximado de 3 hasta 364 N, con una duración de aplicación de ellas de entre 0,25 a 0,70 segundos sobre los radios de las cúspides de 2 a 4 mm. Se estima que el período de carga de contacto por cada día es de alrededor de 30 minutos. Algunos autores mencionan que las cargas se extienden hasta 600 N en la masticación normal

[10-12] y a cerca de 900 N cuando hay bruxismo. Del mismo modo, se ha reportado que durante la masticación normal, la carga aplicada en el contacto inicial en los dientes es por lo general de 10 - 20 N, y aumenta a valores más altos, dependiendo principalmente del tipo de la comida, la edad y el sexo de la persona [13].

El feldespato es una materia prima costosa y su reemplazo en fabricación de las porcelanas dentales representaría una significativa reducción en los costos finales de la producción de la porcelana [14,15] y más si el material proviene de un subproducto de la ganadería como lo son la tibia y el fémur del ganado bovino. El feldespato es el mineral comúnmente usado; sin embargo, las fuentes de minerales feldespáticos de alto grado han empezado a escasear, siendo necesario disponer de fuentes alternativas de materiales fundentes para pastas triaxiales, que puedan servir a una temperatura más baja de aquella en la cual el líquido viscoso se forma [16]. Una alternativa para el reemplazo del feldespato en las porcelanas dentales (feldespáticas) tradicionales es el uso de polvo de hueso bovino tratado térmicamente, compuesto principalmente de hidroxiapatita [17]. La cerámica basada en hidroxiapatita se considera una cerámica bioactiva debido a la formación de enlace químico con el hueso humano.

La disponibilidad de hueso vacuno en Colombia es alta, entre enero y diciembre de 2014 se sacrificaron aproximadamente cuatro millones de cabezas de ganado bovino según cifras del DANE y específicamente en el departamento del Valle del Cauca el sacrificio fue superior a doscientos mil reses [18]; por cada res se obtienen en promedio 2,1 kg de hueso de tibia de res, para cerca de 500 t de hueso en la región vallecaucana. La Hidroxiapatita (HA) es el fosfato de calcio más utilizado en la fabricación de implantes ya que es biomaterial con excelentes propiedades de biocompatibilidad y bioactividad con el tejido [19-21]. Una alternativa viable para el reemplazo del feldespato en las porcelanas dentales (feldespáticas) tradicionales es el uso de polvo de hueso bovino tratado térmicamente, que combina la reducción del uso del feldespato y la biocompatibilidad por la presencia de la hidroxiapatita. Por lo anterior, el propósito de este artículo es presentar los resultados de una investigación que evaluó el uso del hueso bovino tratado térmicamente en porcelanas feldespáticas

dentales tradiciones.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para el desarrollo y ejecución de esta investigación se seleccionaron un feldespato, un cuarzo y un caolín como materiales de partida y huesos de ganado vacuno para la obtención del polvo de hueso, como materia prima sucedánea. Después se procedió a realizar la elaboración de los especímenes en dos moldes, uno cilíndrico y otro en forma de placas para la evaluación de sus propiedades físicas y mecánicas.

## 2.1 Materiales

El hueso bovino seleccionado corresponde a la tibia de reses de ganado vacuno con edades entre 1,5 y 2 años. La recolección se realizó en un expendio de carne local. Las demás materias primas utilizadas en la elaboración de la porcelana dental feldespática fueron un cuarzo, un caolín y un feldespato, disponibles comercialmente.

La composición química de las materias primas, fue determinada mediante Fluorescencia de rayos X (FRX), se observa en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición química de las materias primas

| Componente y/o elemento        | materia prima (% en peso total) |        |        |              |
|--------------------------------|---------------------------------|--------|--------|--------------|
|                                | Feldespato                      | Cuarzo | Caolín | Hueso Bovino |
| SiO <sub>2</sub>               | 77,33                           | 96,88  | 70,22  | 0,16         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,52                           | 1,94   | 19,7   | 0,19         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,23                            | 0,18   | 1,22   | 0,05         |
| CaO                            | 0,42                            | -      | -      | 37,92        |
| MgO                            | 0,00                            | 0,10   | 0,37   | 0,59         |
| Na <sub>2</sub> O              | 4,20                            | -      | 0,09   | 0,82         |
| K <sub>2</sub> O               | 4,94                            | -      | -      | 0,02         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,00                            | 0,06   | 0,08   | -            |
| MnO                            | 0,00                            | -      | 0,05   | -            |
| Rb                             | 0,02                            | 0,00   | 0,01   | -            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -                               | -      | -      | 26,06        |
| S                              | -                               | -      | -      | 0,08         |
| Cl                             | -                               | -      | -      | 0,06         |
| Zn                             | -                               | -      | -      | 0,01         |
| PF                             | 0,35                            | 0,85   | 5,86   | 33,99        |

Los diámetros medios de las partículas de feldespato, cuarzo y caolín fueron 18,56 µm, 19,79 µm y 9,72 µm, respectivamente.

## 2.2 Adecuación y Caracterización del Polvo de Hueso Bovino

Después de la obtención de las tibias del ganado vacuno, se efectuó una limpieza introduciendo los huesos en agua hirviendo durante un periodo de tiempo de 6 horas, se renovaba el agua cada 30 minutos para la eliminación de la medula ósea. Luego, cada diáfisis, que es la porción central o

cuerpo de un hueso largo, se cortó transversalmente en rodajas y el hueso poroso o trabecular en el interior se retiró cuidadosamente para obtener solamente muestras de hueso compacto. Posterior a ello, se realizó la molienda en dos etapas, la primera mediante un molino de martillo y en la segunda etapa en un molino de bolas durante una hora para disminuir el tamaño del hueso para luego realizar el tratamiento térmico. Este tratamiento consistió en someter el polvo de hueso en un horno a una velocidad de calentamiento a 5 °C/min y un tiempo de residencia de dos horas a una temperatura de 600

°C. Una vez obtenido el polvo de hueso, se determinó su distribución granulométrica mediante un equipo Laser Mastersizer 2000 (Figura 1). Adicionalmente se determinó la composición mineralógica haciendo uso de un difractograma de rayos X PANAalytical X'Pert PRO (Figura 2), se encontró que las líneas de difracción de rayos X corresponden a líneas de hidroxiapatita (HA) (PDF # 98-010-5289), sin embargo como es un material natural, es habitual encontrar otros elementos.

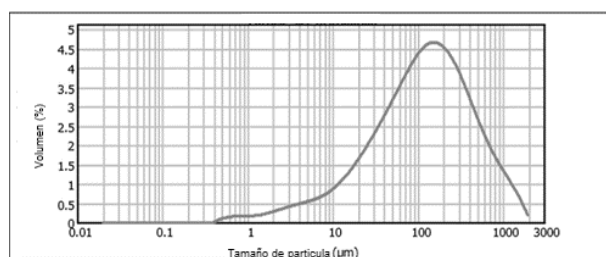


**Figura 1.** Distribución granulométrica del hueso bovino.

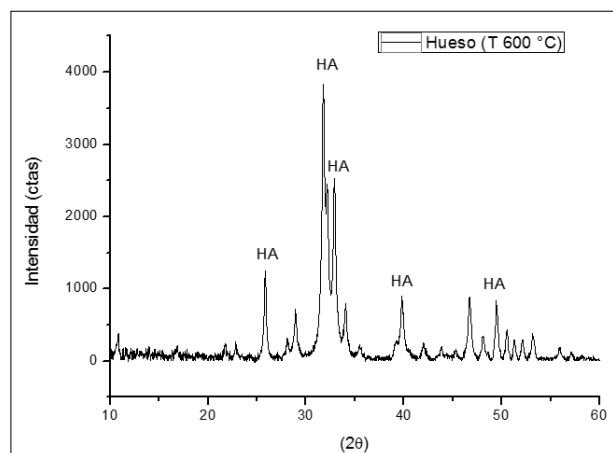


**Figura 2.** Patrón de difracción del hueso bovino tratado térmicamente a 600 °C.

### 2.3 Diseño y Evaluación del Polvo de Hueso (T 600 °C) Como Reemplazo del feldespato Para la Elaboración de las Porcelanas Dentales.

El diseño de las mezclas para la obtención de las porcelanas dentales se realizó mediante el uso del diagrama de cerámicas triaxiales (Figura 3) ubicándose en la zona de la porcelana dental. Las proporciones de los polvos fueron de 79%, 15% y 6% en peso de feldespato, cuarzo y caolín respectivamente, la cual fue la mezcla de referencia. A esta mezcla se reemplazó en diferentes porcentajes en peso (10%, 20%, 30%) el feldespato

por el polvo de hueso tratado térmicamente.

Cada mezcla fue homogenizada en un molino de bolas durante 30 minutos. Para cada probeta se utilizaron 25 g de cada mezcla con 6% de humedad, las cuales fueron prensadas uniaxialmente en un molde de acero a 50 MPa  $\pm$  2 MPa. Las proporciones de la mezcla se presentan en la tabla 2.

Los especímenes fueron secados durante 48 horas a 105  $\pm$  5 °C en un horno eléctrico hasta alcanzar un peso constante. Los ejemplares secos fueron cocidos en un horno eléctrico de laboratorio CARBOLITE RHF 1600 variando la temperatura final (1100, 1200, 1300 y 1350 °C). La velocidad de calentamiento fue de 20 °C/min tanto para la cerámica de referencia como para las que contenían el polvo de hueso tratado a 600 °C.

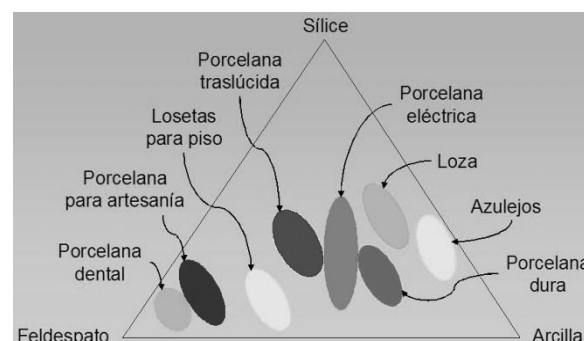


**Figura 3.** Diagrama de composiciones de productos cerámicos triaxiales [22].

**Tabla 2.** Dosificación de las mezclas de las porcelanas dentales.

| Porcelana    | FELDESPATO | CUARZO | CAOLIN | HUESO (600 °C) |
|--------------|------------|--------|--------|----------------|
| REFERENCIA   | 79 %       | 15 %   | 6 %    | -              |
| 10% (600 °C) | 71,1 %     | 15 %   | 6 %    | 7,9 %          |
| 20% (600 °C) | 63,2 %     | 15 %   | 6 %    | 15,8 %         |
| 30% (600 °C) | 55,3 %     | 15 %   | 6 %    | 23,7 %         |

A las piezas cocidas, se les evaluó la porosidad y densidad conforme a la norma ASTM C373 y la retracción lineal por cocción. También se evaluó la resistencia a la flexión de acuerdo con la norma ASTM C674 y la resistencia a la compresión en una máquina de ensayos universales INSTRON 3369. La resistencia a la flexión se realizó en un montaje a tres puntos con una velocidad de aplicación de la carga de 1 mm/min. Cada dato corresponde a un promedio de tres mediciones. También se determinó

la microdureza en un microduremetro WILSON INSTRUMENTS An Instron Company con indentador de diamante empleando una carga de 200 g aplicada durante 10 s. Cada uno de los especímenes fue sometido a 10 indentaciones para obtener cada dato de la dureza promedio.

A la mezcla de referencia y a aquella que presentó la mejor resistencia a la compresión se les identificaron sus fases cristalinas por DRX mediante un difractómetro de rayos X PANalytical X'Pert.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Densidad y Porosidad Aparente

En las figuras 4 y 5 se puede apreciar la evolución de la densidad aparente con respecto a la temperatura de cocción de los cuerpos cocidos con las distintas formulaciones. En todas ellas se observa que el aumento de la temperatura de cocción genera un aumento de la densidad aparente hasta una temperatura límite, donde la densidad empieza a descender a una temperatura cercana a 1300 °C. Este comportamiento es atribuido al proceso de sinterización por flujo viscoso, que ocasiona la disminución de la porosidad abierta del material y el aumento de la porosidad cerrada, debido a la continua incomunicación de los poros cuando aumenta el contenido de fase vítrea al incrementar la temperatura de sinterización [23].

Las mezclas de los cuerpos cerámicos con hueso bovino tratado térmicamente a 600 °C a 1300 °C alcanzaron densidades de hasta 2,376 g/cm<sup>3</sup> y 2,372 g/cm<sup>3</sup> para las mezclas con 20 % y 30 % de hueso bovino respectivamente. Por otra parte todas las mezclas con hueso bovino a una temperatura de cocción alrededor de 1300 °C presentaron valores mayores de densidad que la mezcla patrón.

#### 3.2 Contracción lineal por Cocción

La contracción lineal por cocción fue determinada mediante la ecuación (1):

$$\%CL = \frac{L_0 - L_f}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde

L<sub>0</sub> = Longitud inicial del espécimen seco

L<sub>f</sub> = Longitud luego de cocción

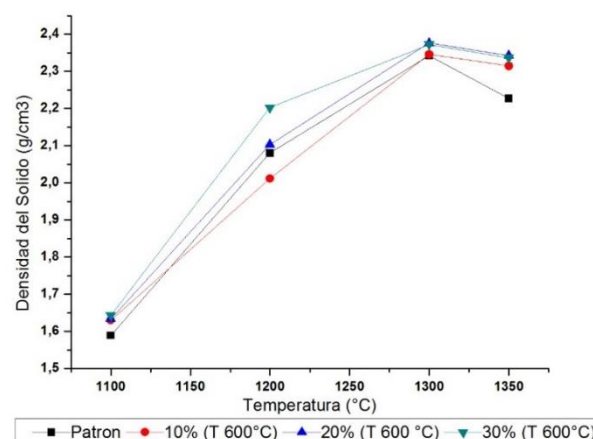


**Figura 4.** Evolución de la densidad del sólido vs Temperatura de sinterización de las porcelanas dentales con hueso bovino (T 600°C).

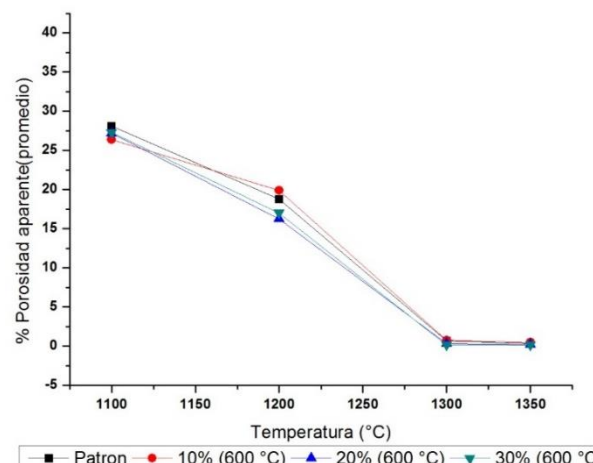


**Figura 5.** Evolución de la porosidad aparente de las porcelanas dentales con hueso bovino (T 600°C).

En la tabla 3 se muestra la contracción lineal de cada una de las muestras, donde se puede apreciar que a mayor temperatura de cocción la contracción lineal aumenta, al igual que cuando hay una mayor sustitución de feldespato por polvo de hueso bovino. También se apreció que el uso del polvo de hueso mejora la blancura y mejora el brillo.

#### 3.3 Resistencia a la Flexión

En la Figura 6 se presentan los resultados del ensayo de resistencia a la flexión de acuerdo a la norma ASTM C674. Conforme a lo mencionado por Braganca y Bergmann [24] que a mayor densidad aparente el módulo de ruptura será más elevado. En confirmación a lo anterior, las mayores densidades

se presentaron a una temperatura de sinterización de 1300 °C, y las mayores resistencias también se obtuvieron a esta temperatura.

**Tabla 3.** Retracción lineal de las porcelanas con hueso tratado a 600°C.

| MUESTRA      | TEMPERATURA (°C) |       |       |       |
|--------------|------------------|-------|-------|-------|
|              | 1100             | 1200  | 1300  | 1350  |
| PATRON       | 0,09             | 6,72  | 11,14 | 11,32 |
| 10% (T 600C) | 0,05             | 9,87  | 12,32 | 12,30 |
| 20% (T 600C) | 0,06             | 10,17 | 12,18 | 12,55 |
| 30% (T 600C) | 0,11             | 10,60 | 12,25 | 12,56 |

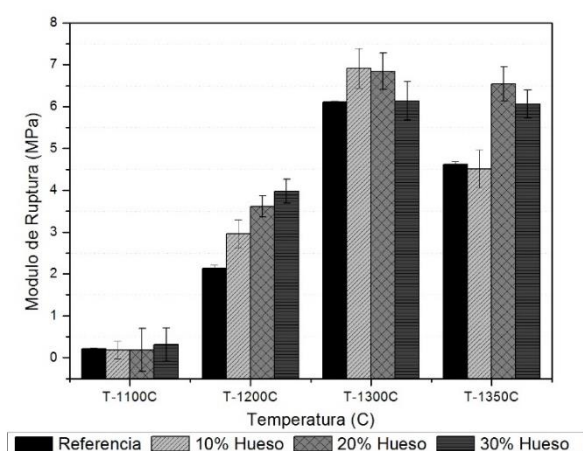


**Figura 6.** Resistencia a la flexión (en tres puntos de apoyo) de las porcelanas dentales.

### 3.4 Resistencia a la Compresión

Los resultados del ensayo de resistencia a la compresión se reportan en la figura 7. Las muestras presentaron resistencias entre 4,11 y 159,5 MPa. Como se observa en la Figura 7, las porcelanas que alcanzaron las mayores resistencias a la compresión son las que contenían el polvo de hueso tratado a 600 °C, las cuales fueron de 159,5 MPa y 156,38 MPa para la mezcla de 20% de hueso a 1300 °C y 30% de hueso a 1350 °C respectivamente.

### 3.5 Microdureza

Los resultados del ensayo de microdureza se muestran en la Figura 8, esta prueba se realizó a la porcelana de referencia y a las que contenían polvo de hueso con tratamiento térmico a 600 °C (T 600°C) cocidas a 1300°C y 1350°C debido a las mayores propiedades mecánicas presentadas en este proceso. En la misma Figura 8 se observa que la

mayor microdureza la presentó la porcelana dental con 10% de hidroxiapatita con 809,72 y 802, 2 de dureza Vickers a 1300 °C y 1350 °C respectivamente, lo cual supera la dureza del esmalte en dientes deciduos, temporales o de leche [25]. Además en la Figura 9 se puede observar la huella de indentación Vickers (VHN) producida por el microdurometro a la muestra con 20% de hueso (T 600 °C), donde se nota una impresión de forma rómbica en la superficie del material, además de que la indentación genera fisuras lo que denota que es un material frágil.

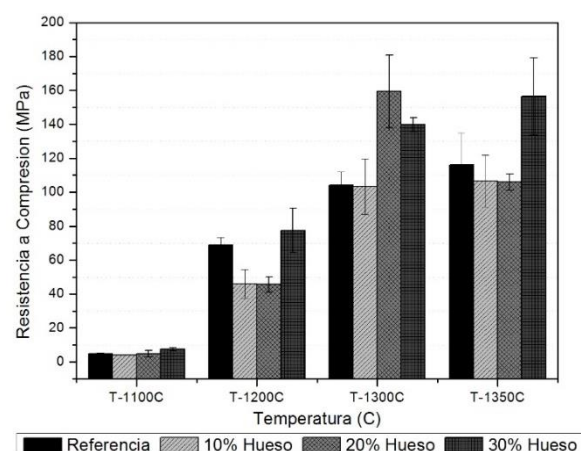


**Figura 7.** Resistencia a la compresión de porcelanas dentales.

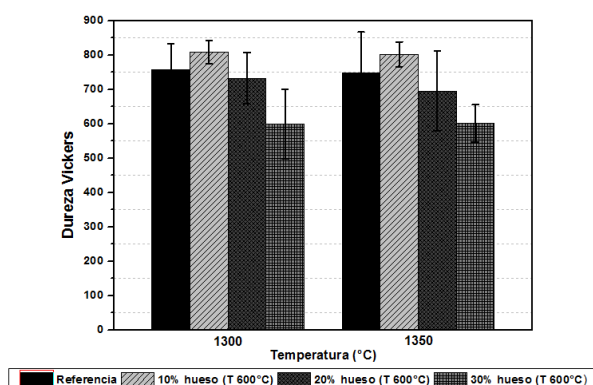


**Figura 8.** Microdureza de las porcelanas dentales sinterizadas a 1300 °C y 1350 °C.

### 3.6 Caracterización mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y Difracción de rayos X (DRX) de los especímenes sinterizados

El análisis MEB de las superficies pulidas revela que a pesar de la baja absorción de agua a temperaturas de sinterización de 1300 °C y 1350 °C

hay un gran volumen de porosidad cerrada (Figura 10 y 11). Es importante tener en cuenta que la formación de estos nuevos poros se produce después de la eliminación total de los previos y aumentan sensiblemente con el aumento de la temperatura [26]. Esto puede ser originado por productos derivados de la vitrificación del feldespato, también podría ser atribuida a la deshidroxilación de la hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) a oxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$ ), que resulta en la liberación de una cantidad significativa de vapor de agua [27]. Este aumento de porosidad es indeseable puesto que se reducen la translucidez y la resistencia de la porcelana dental.

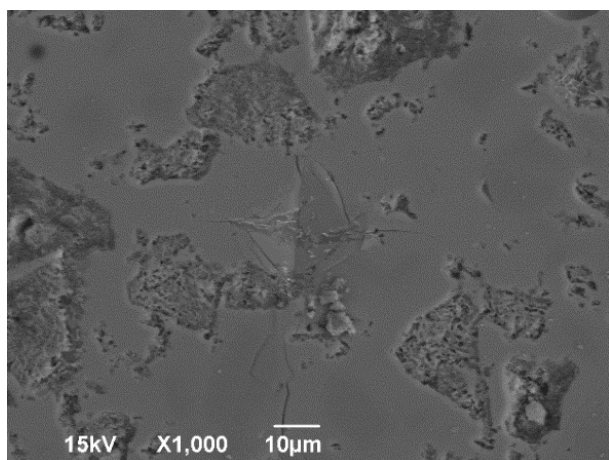


**Figura 9.** Indentación Vickers producida por el microdurometro.

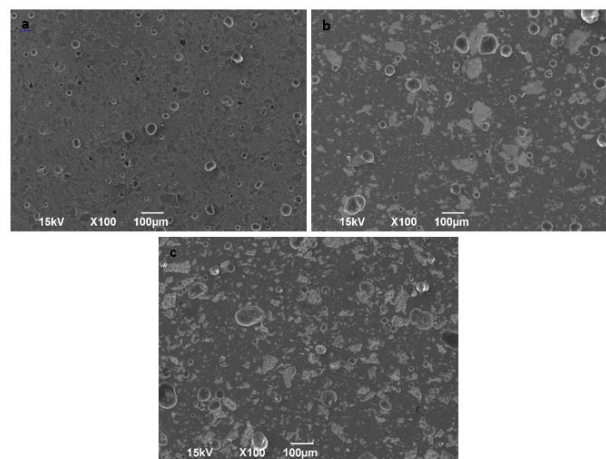


**Figura 10.** Porosidad de la mezcla a 1300 °C. (a) Referencia, (b) 20% de hueso bovino y (c) 30% de hueso bovino.

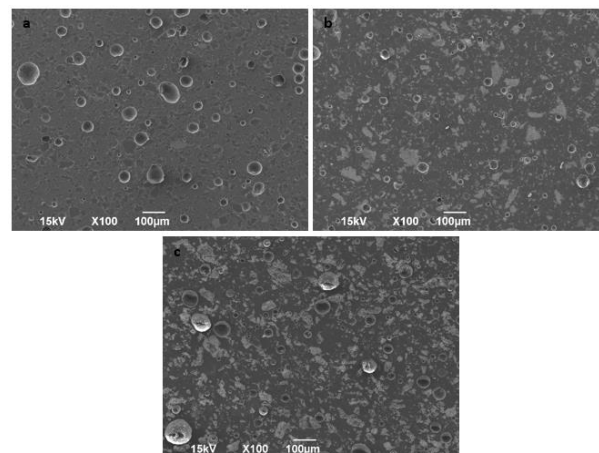


**Figura 11.** Porosidad de la mezcla a 1300 °C. (a) Referencia, (b) 20% de hueso bovino y (c) 30% de hueso bovino.

Los difractogramas de las porcelanas de referencia, con 20 % y 30 % de hueso bovino tratadas térmicamente a una temperatura de sinterización de 1300 °C, se presentan en la Figura 12.

En el difractograma del espécimen de la mezcla de referencia se aprecian los picos asociados a la fase Cuarzo (PDF# 98-010-7202). Por otra parte, de acuerdo con Bernadin [28], la presencia de cuarzo en el difractograma indica la existencia de fase vítrea en la forma cristalina, posiblemente de sílice amorfa como fase residual proveniente de la descomposición del metacaolín. Además se aprecia un pico pequeño asociado a la fase mullita (PDF# 98-001-1839), esto debido a que en el proceso de cocción algunas fases iniciales como la caolinita y el feldespato desaparecen dando lugar a la formación de mullita en el producto final [29]. También se presenta la fase Cristobalita (PDF # 98-000-5204) la cual puede ser asociada a que a esta temperatura comienza a ser visible su formación debido a que la fase líquida se encuentra saturada de sílice, por tanto la disolución del cuarzo cesa e inicia su transformación a sílice cristalina (Cristobalita) [28].

Los difractogramas de los cuerpos elaborados con el polvo de hueso son similares. Aunque es evidente un grado de intensidad mayor en las nuevas fases que presenta la porcelana con 30 % de polvo de hueso tratado térmicamente (T 600 °C). Se puede decir que las fases cristalinas en estas dos porcelanas son  $\beta$ -TCP ( $\beta$  - fosfato tricálcico) y anortita; cabe mencionar que los picos de  $\beta$ -TCP y la fase anortita frecuentemente se superponen en el espectro, debido a la similitud en el espaciamento

de su red cristalina [30].

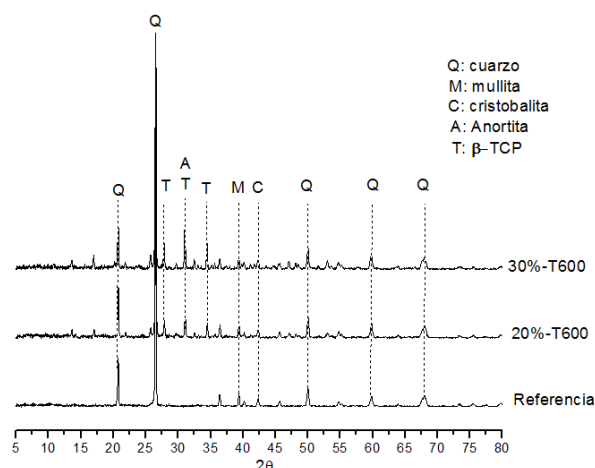


**Figura 12.** Patrón de difracción de rayos X de la porcelana dental de referencia y con 20 % y 30% de hueso bovino tratado térmicamente a 600 °C.

#### 4. CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos se puede concluir:

La porcelana dental con hueso bovino se puede sinterizar con éxito y es viable su uso desde el punto de vista físico y mecánico, además del impacto ambiental, económico y social positivo que trae el uso de los huesos.

Las mejores propiedades físicas como la densidad y porosidad se consiguieron a una temperatura de sinterización de 1300 °C, donde es evidente que a esta temperatura máxima de densificación se genera la menor porosidad en los especímenes.

El análisis microestructural de las porcelanas dentales revela una mayor cantidad de poros en la porcelana de referencia, la formación de poros es una característica asociada a la liberación de gases ocluidos en el material a lo largo de todo su volumen.

La mayor resistencia a la compresión se consiguió con un reemplazo de 20 % de polvo de hueso por feldespato a una temperatura de sinterización de 1300 °C alcanzando una resistencia promedio de 159,47 MPa, la cual es superior en un 53,04 % de la porcelana de referencia.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores presentan sus agradecimientos por hacer posible esta investigación a: la Escuela de Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la

Universidad del Valle, grupo de investigación “Materiales Compuestos - GMC” de la Universidad del Valle; al “Centro de Excelencia en Nuevos Materiales –CENM” de la Universidad del Valle y al programa JÓVENES INVESTIGADORES E INNOVADORES de Colciencias (Convocatoria 617/2013).

#### 6. REFERENCIAS

- [1]. Martínez F, Pradíes R, Suárez M, Rivera B. Cerámicas dentales: clasificación y criterios de selección. *Revista RCOE*. 2007; 12(4): 253-263.
- [2]. Phillips R. La ciencia de los materiales dentales. Capítulo 31: Porcelana dental. México D.F. Interamericana. 1986.
- [3]. Hoque ME, Shehryar M, Islam KMN. Processing and Characterization of Cockle Shell Calcium Carbonate (CaCO<sub>3</sub>) Bioceramic for Potential Application in Bone Tissue Engineering. *Material Science & Engineering*. 2013; 2(4):132-137.
- [4]. Kim J, Kim J, Janal N, Zhang Y. Damage maps of veneered zirconia under simulated mastication. *Journal of Dental Research*. 2008; 87(12):1127–1132.
- [5]. Lawn B, Bhowmick S, Bush M, Qasim T, Rekow E, Zhang Y. Failure modes in ceramic-based layer structures: a basis for materials design of dental crowns. *Journal of American Ceramic Society*. 2007; 90(6):1671–1683.
- [6]. Peterson I, Pajares A, Lawn B, Thompson V, Rekow E. Mechanical characterization of dental ceramics by Hertzian contacts. *Journal of Dental Research*. 1998; 77(4):589–602.
- [7]. Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Vanherle G. Porcelain veneers: a review of the literature. *Journal of Dentistry*. 2000;28:163–177.
- [8]. Cesar P, Soki F, Yoshimura H, Gonzaga C, Styopkin V. Influence of leucite content on slow crack growth of dental porcelains. *Dental Materials*. 2008; 24:1114–1122.
- [9]. Yu HY, Cai ZB, Ren PD, Zhu MH, Zhou ZR. Friction and wear behavior of dental feldspathic porcelain. *Wear*. 2006;261:611–21.
- [10]. Kelly JR. Clinically relevant approach to failure testing of all ceramic restorations. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 1999; 81(6):652–661.
- [11]. Rekow E, Harsono M, Janal M, Thompson V, Zhang G. Factorial analysis of variables influencing stress in all-ceramic crowns. *Dental Materials*. 2006; 22:125–132.
- [12]. Zhang Y, Kim J-W, Bhowmick S, Thompson V, Rekow E. Competition of fracture mechanisms in

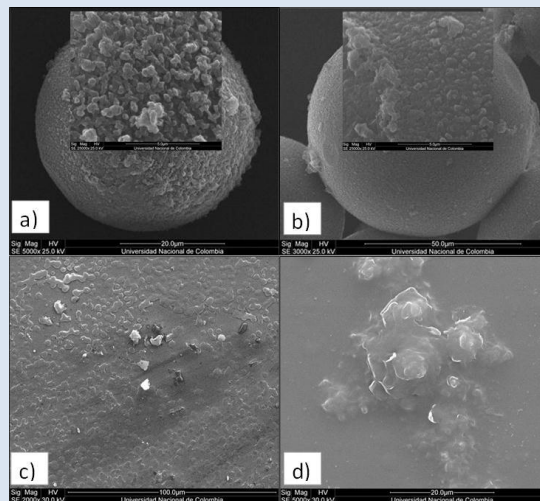
- monolithic dental ceramics: flat model systems. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 2008; 88: 402–411.
- [13]. Rueda A, Seuba J, Anglada J, Jimenez E. Tomography of indentation cracks in feldspathic dental porcelain on zirconia. *Dental Materials*. 2013; 29: 348–356.
- [14]. Andreola F, Barbieri L, Karamanova E, Lancellotti I, Pelino M. Recycling of CRT panel glass as fluxing agent in the porcelain stoneware tile production. *Ceramics International*. 2008; 34(5) 1289–1295
- [15]. Braganca, S., Bergmann, C. (2004). Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis. *Journal of the European Ceramic Society*. 24(8) 2383–2388.
- [16]. Dana K, Das S. Partial substitution of feldspar by B.F slag in triaxial porcelain: Phase and microstructural evolution. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004; 24: 3833–3839.
- [17]. Sofronia, A., Baies, R., Anghel, E., Marinescu, C., Tanasescu, S. (2014). Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering C*. 43:153–163.
- [18]. Departamento administrativo Nacional de Estadística, DANE. Encuesta de sacrificio de Ganado (ESAG). 2014.
- [19]. Eslami H, Solati-Hashjin M, Tahriri M. The comparison of powder characteristics and physicochemical, mechanical and biological properties between nanostructure ceramics of hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*. 2009; 29: 1387–1398.
- [20]. Tonsuaadu K, Gross K.A, Pluduma L, Veiderma M. A review on the thermal stability of calcium apatites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012; 110: 647–659.
- [21]. Rogina, A., Ivanković, M., Ivanković, H. Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite within chitosan matrix. *Materials Science and Engineering: C*. 2013; 33: 4539–4544.
- [22]. Universidad Politécnica de Valencia. Curso de Fundamentos de Ciencia de Materiales. [http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14\\_3.html](http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14_3.html).
- [23]. Bagan, V. Efecto de las condiciones de operación en las diferentes etapas del proceso sobre las propiedades y características de pavimento de muy baja porosidad. Castellón: Universidad de Valencia, Departamento de Ingeniería Química. 1991.
- [24]. Braganca S.R, Bergmann C.P. Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004; 24(8): 2383–2388.
- [25]. Chavez B, Santos I, Urzedo R. Evaluación de la dureza del esmalte en dientes deciduos. *Kiru*. 2011; 8: 2–6.
- [26]. Gouvea D, Kaneko T, Kahn H, Conceição E, Antoniassi J. Using bone ash as an additive in porcelain sintering. *Ceramics International*. 2015; 41: 41487–496.
- [27]. T.B Tran. Electric Field-assisted Sintering of Nanocrystalline Hydroxyapatite for Biomedical Applications, *Materials Science and Engineering*, University of California, Davis. 2010; p. 209 (Vol. DOCTOR OF PHILOSOPHY).
- [28]. Bernardin A. M. Evolución Microestructural de porcelanas blancas de quema rápida, *Cerámica*. 2006; 56: 262–272.
- [29]. Restrepo O. Baldosas cerámicas y gres porcelánico: Un mundo en permanente evolución. Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín, Facultad de Minas. 2011.
- [30]. Kara, A., Stevens, R. Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002; 22: 731–736.

# SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SULFONATED STYRENE DIVINYLBENZENE COPOLYMERS AS STABILIZERS FOR METALLIC NANOPARTICLES

Oscar Suarez<sup>1</sup>, Jhon J. Olaya<sup>2</sup>, José E. Alfonso<sup>3\*</sup>

1: Grupo de Análisis de fallas e Integridad de superficies, Dpto. de Ingeniería Universidad Nacional de Colombia, Cra 45 No 26-85, Bogotá DC, Colombia. 2: Grupo de Análisis de fallas e Integridad de superficies, Dpto. de Ingeniería Universidad Nacional de Colombia, Cra 45 No 26-85, Bogotá DC, Colombia. 3: Grupo de Ciencia de Materiales y Superficies, Dpto. de Física Universidad Nacional de Colombia, Cra 45 No 26-85, Bogotá DC, Colombia

\*e-mail: jealfonsoo@unal.edu.co



## ABSTRACT

Nanostructured metallic materials can have an industrial potential because these materials have chemical and physical properties different from those of the same materials in bulk. Therefore, sulfonated styrene-divinylbenzene copolymers were synthesized, and the porosity, solubility and degree of sulfonation were measured for the selection of the polymeric matrix. Polymer/metal nanocomposites of bismuth and tin were obtained via ultrasonic radiation in a medium of dimethylformamide using a nonionic surface agent stabilizer. Differential scanning calorimetry (DSC) was used for identification of the reaction products. Long term stability of tin and bismuth-tin metal/copolymer solutions may indicate that nanometric metal particles were obtained.

**Keywords:** metallic nanoparticles, polymer, nanocomposites, Tin, Bismuth

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE COPOLÍMEROS SULFONADOS ESTIRENO-DIVINILBENCENO COMO ESTABILIZADORES DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

## RESUMEN

Materiales metálicos nanoestructurados pueden tener un potencial industrial debido a que estos materiales tienen propiedades químicas y físicas diferentes de las de los mismos materiales por bloque. Por lo tanto, copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfonados se sintetizaron, y la porosidad, la solubilidad y el grado de sulfonación se midieron para la selección de la matriz polimérica. Nanocompuestos de polímero / metal de bismuto y estaño se obtuvieron a través de la radiación ultrasónica en un medio de dimetilformamida utilizando un estabilizador del agente tensioactivo no iónico. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizó para la identificación de los productos de reacción. La estabilidad a largo plazo de las soluciones de estaño y bismuto y estaño metal / de copolímero puede indicar que se obtuvieron partículas metálicas nanométricas.

**Palabras Claves:** nanopartículas metálicas, nanocomposites, Estaño, Bismuto

## 1. INTRODUCTION

Metal/Polymer composite materials exhibit properties intermediate between their components. The polymeric matrix provides qualities such as processability, solubility or thermal stability, while metal provides electronic, magnetic, or catalytic properties [1], [2].

Metallic nanoparticles (MNPs) may be considered as being in an intermediate situation between bulk metals and the atoms that compose them. Due to their small size, they exhibit properties (electric, magnetic, optical and catalytic) different from the macroscopic metal and the isolated atoms. However these properties may be transient. This means that instability is possible for this kind of particle, so the stabilization of MNPs is needed for the following reasons: to avoid an uncontrolled growth of the particles, to avoid coagulation, to control the growth rate and the final size. And to allows solubility of the particles in different solvents [1], [3], [4].

Different means have been employed for the synthesis of nanoparticles in a polymer matrix, almost all based on reactions *in situ*, where the particles are generated from the metallic precursor in the presence of the polymeric material, which sometimes acts as a nanoreactor [2]–[4]. The various procedures employed for the metal reduction are: chemical, thermal, photochemical, and electrochemical reduction. The material can be pulverized or melted on a substrate for subsequent applications.

The stabilization mechanism of nanoparticles can be classified into electrostatic, steric, and a combination of the two. The first is based on the separation of electric charges due to the formation of an electrical double layer around the particles, while the second is based on geometric and spatial repulsion due to the large size of the adsorbed molecules on the nanoparticle surface [5].

The production of charges on the metallic surface may occur due to the presence of ionogenic groups or the adsorption of ionic surfactants. Unfortunately, this mechanism is not sufficient in practice because of the high concentration of electrolyte usually employed. An alternative is the use of nonionic surfactants or polymeric surfactants such as polyvinyl pyrrolidone, polyaniline or polyethylene oxides [6], [7] as well as ionic liquids, although the

latter exhibit strong coordination, which is good for applications in physics, such as quantum dots but not for catalysis or sensors, where access to the metallic surface is required [5].

Wang *et al.* [6] and other researchers [8]–[10] have used different copolymers or derivatives as a stabilizer for producing mono disperse bismuth nanoparticles (NPs) and bismuth compounds using various techniques such as micro emulsion, chemical reduction and high temperature reactions.

Moreover, Sang *et al.* [11] produced tin nanoparticles from sulfate and ethylhexanoate precursors employing polyvinylpyrrolidone as a polymer stabilizer, and Jiang *et al.* [12] produced tin nanoparticles from tin acetate as a precursor in the presence of surface agents, with an average size of 60 nm that could be reduced to 21 nm when the surfactant/precursor ratio was increased. Ultrasonic radiation also has been employed in nanoparticle synthesis. The chemical effect of ultrasonic waves is due to acoustic cavitation, which consists of the formation, growth, and implosion of liquid bubbles in order to promote chemical reactions. Metallic nanoparticles with sizes between 20 to 100 nm of metals as tin and gold have been obtained by this method [13], [14].

Styrene Divinylbenzene copolymers have been used as matrix for nanoparticles [15]–[17] however its low or none solubility difficult the transformation of composites into films for further applications. In this work partial soluble sulfonated styrene divinylbenzene copolymers were synthesized and used as stabilizer for the stabilization of metal nanoparticles of Sn and Bi.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 2.1 Polymer synthesis and characterization

Sulfonated styrene-divinylbenzene copolymers were produced in a three-necked flask. As a first step, a copolymer of styrene (Aldrich) and divinylbenzene – DVB (Merck) was produced by suspension polymerization with toluene (Merck) as a solvent, benzoyl peroxide (Merck) as an initiator, and polyvinyl alcohol (Aldrich PM 30000-50000) as a colloid protector. Quantities, temperatures, and reaction time were previously calculated based on the model proposed by O. Okay [18], and are shown in Table 1. The sulfonation of dry polymer beads was carried out with concentrated sulfuric acid 98%

(Merck) as in [19] and with Oleum (Merck) for 90 and 180 min at 353 K. Parameters for the sulfonation process are shown in Table 2. The

copolymers obtained are named  $P_nS_m$  (with  $n=1-5$  and  $m=1-4$ ).

**Table 1.** Parameters for copolymer synthesis at 353 K.

| Pol (Pn) | Reactive mix/water | Reactive mix composition |          |           | Initiator %w | Time (h) |
|----------|--------------------|--------------------------|----------|-----------|--------------|----------|
|          |                    | Styrene % vol            | DVB% vol | Tol % vol |              |          |
| P1       | 0.20               | 47.0                     | 3.0      | 50        | 0.42         | 4        |
| P2       | 0.10               | 70.0                     | 5.0      | 25        | 0.42         | 4        |
| P3       | 0.10               | 65.0                     | 10.0     | 25        | 0.42         | 4        |
| P4       | 0.10               | 67.0                     | 3.0      | 30        | 1.30         | 3        |
| P5       | 0.10               | 74.5                     | 0.5      | 25        | 0.50         | 4        |

**Table 2.** Sulfonation parameters at 353 K.

| Process (Sm) | Sulfonation agent      | Time (min) |
|--------------|------------------------|------------|
| S1           | Concentrated $H_2SO_4$ | 180        |
| S2           | Concentrated $H_2SO_4$ | 90         |
| S3           | Oleum                  | 180        |
| S4           | Oleum                  | 90         |

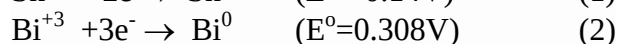
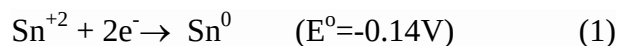
Copolymer characterization was as follows: The porosity of selected copolymers was measured through nitrogen adsorption at 77K in a Quantachrome Autosorb system. The morphology of the beads and films was observed via SEM microscopy in a FEI QUANTA 2000. The products were analyzed via differential scanning calorimetry (DSC) performed on a TA Instruments equipment model TA2910. These materials were previously dried at 388K, and the test was performed in an aluminum cap with a nitrogen flow of 50 mL/min and heating rate of 10 K/min. The content of the  $-SO_3H$  group was measured by titration of washed copolymer beads, with NaOH 0.015N, and the solubility in different solvents was determined gravimetrically by measuring the increase in weight of a glass substrate after evaporation of a known quantity of solution.

## 2.2 Metal nanocomposite synthesis

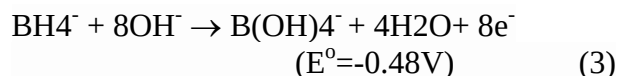
Only two selected copolymers were used as a nanocomposite matrix, also Nafion resin was used for comparison. Three different solutions were prepared: i) copolymer solutions in

dimethylformamide –DMF (Aldrich) were mixed with a nonionic surface agent stabilizer – polyethylene glycol dodecyl ether 70% - Brij 35 (Fisher); ii) Solutions of precursors salts (only bismuth, only tin and bismuth/tin chlorides, Aldrich/Merck) dissolved in DMF were prepared. iii) Sodium borohydride (Merck) in DMF solution freshly prepared was used as reducing agent. 2mL of copolymer-nonionic surfactant solution was mixed with 1 mL of metal precursor solution and submerged in an ice-water bath. Cup horn sonicator Branson 250 was employed for ultrasonic radiation. 20% amplitude (44W) and 10 min of the sonication program were predetermined. When sonication started, 0.5 mL of reducing solution was quickly added. The composition in the final reactive mix was: nonionic surfactant 7 mM, total metal content 2 mM, and reducing agent 10 mM. Half reactions involved are given by equations 1-3:

Reduction:



Oxidation:



### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Polymer characterization

Isotherms of adsorption in nitrogen are shown in Figure 1a. Beads of sulfonated and non-sulfonated copolymers exhibited a type V isotherm, which implies little interaction between adsorbent and adsorbate, while the film of sulfonated copolymer exhibited an isotherm type IV, which indicates the presence of mesopores. Surface area was calculated using the Dollimore Heal method (DH) for desorption isotherm, and low surface area was obtained for all copolymers analyzed compared with sulfonated-styrene-divinyl-bencene beads used as ion exchange resins [19]: 26.3, 2.97, and 1.22 m<sup>2</sup>/g were the results for films of P2S2, beads of P2S2 and beads of non sulfonated P2, respectively. However the sulfonated copolymers exhibited a mesoporous structure with pore size between 20 and 200 nm, as can be seen in Figure 1b. These pore sizes can serve in our case as compartments for metal nanoparticles in subsequent applications.

The morphology of the copolymers in the beads and films was examined via SEM technique and shown in Fig 2. As can be seen for copolymer P3, a less dense structure was obtained (Fig 2a) compared with the sulfonated one for P3S3 (Fig 2b). This behavior was observed for all the copolymers, and could be due to the additional crosslinking caused by -SO<sub>3</sub>H groups in the polymer structure. The crosslinking can also cause a smaller pore size in the polymer, as observed in the adsorption test. This can help to control the size and access to metal nanoparticles for further applications.

Powders of copolymers were analyzed via DSC for identification of thermal transitions; results are showed in Fig 3. Exothermic peaks can be observed

for non sulfonated copolymers P2-P5 in the range of temperature between 385–400 K (Fig 3a). As can be seen for P5 copolymer in a backward scanning this peaks are no observable so not correspond to a phase change or glass transition, however could be consequence of a non-complete polymerization. All sulfonated copolymers show a similar behavior as the presented in Fig 3b for copolymer P3S4, little change in the slope close to 391 K its observed, also in reverse scan the transformation occurs, it may be due a glass transition. In the table 3 are presented temperatures of glass transition for other sulfonated copolymers, no change were observed at higher temperatures which indicate thermal stability of copolymers.

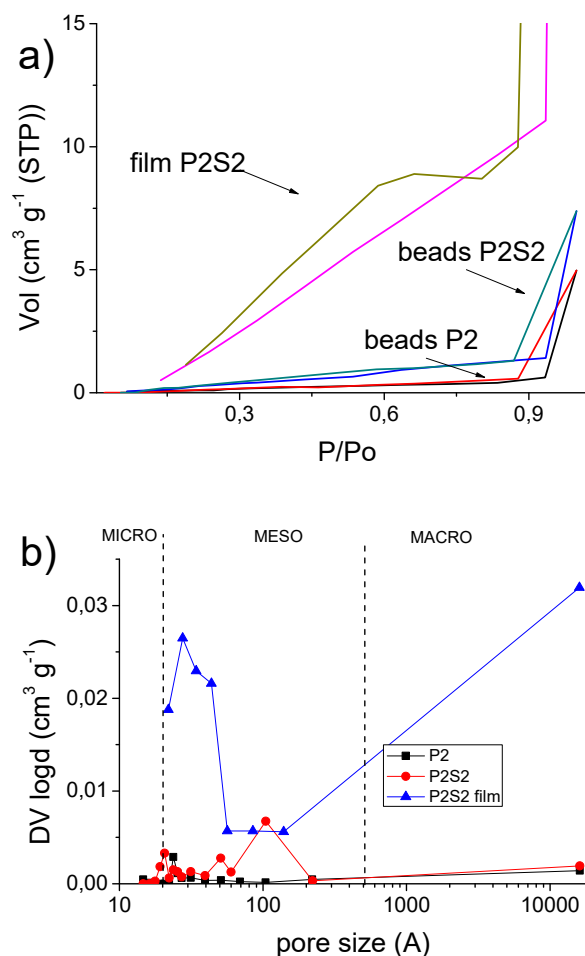


**Figure 1.** a) Isotherms for nitrogen adsorption at 77K; b) Pore size distribution calculated using the Dollimore Heal method.

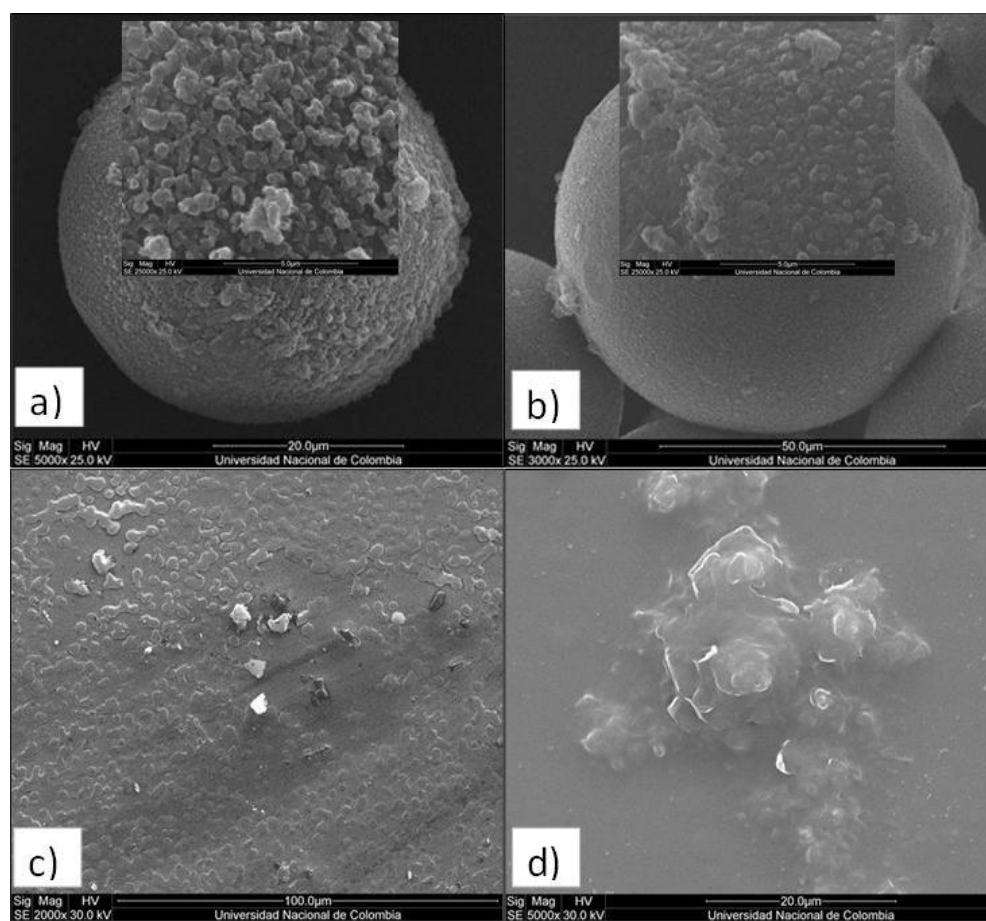


**Figure 2.** SEM images of copolymers: a) P3 bead; b) P3S3 bead; c) P4S4 film from DMF; d) P5S4 film from DMF.

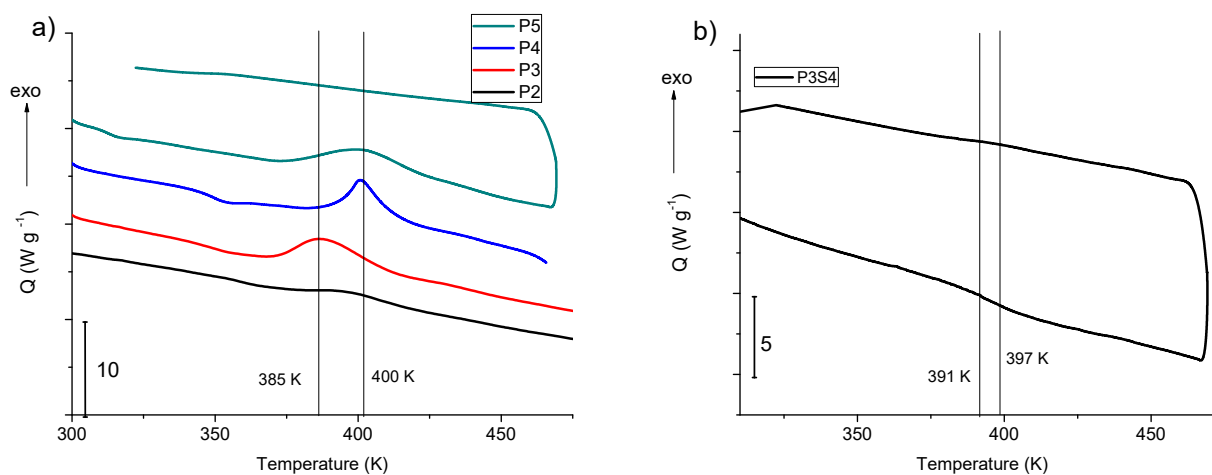


**Figure 3.** DSC for: a) non sulfonated copolymers; b) sulfonated P3S4 copolymer.

**Table 3.** Glass transition for sulfonated copolymers.

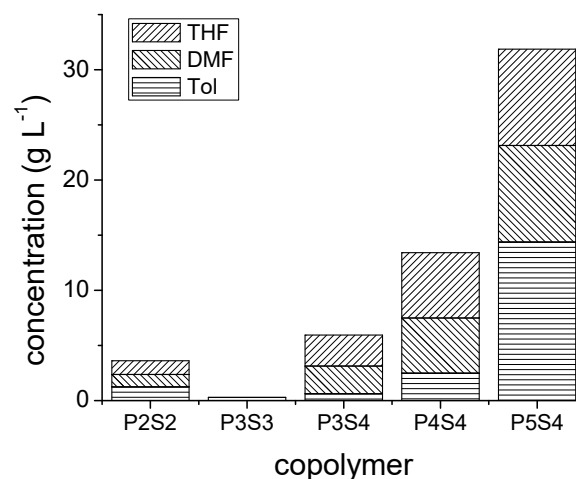
| Polymer | Begin (K) | End (K) | T <sub>g</sub> (K) |
|---------|-----------|---------|--------------------|
| P2S1    | 361.9     | 372.1   | 366.5              |
| P3S1    | 372.1     | 379.5   | 378.0              |
| P3S4    | 391.2     | 397.5   | 392.4              |
| P4S4    | 376.0     | 382.4   | 381.2              |
| P5S4    | 357.8     | 364.9   | 363.0              |

Titration of the -SO<sub>3</sub>H group showed content from 0.08 to 0.1 meq/g for all copolymers, and no significant differences were observed between them. These are low values compared with those presented in [19],[20] and may be caused by poor porosity of the copolymers obtained.

The solubility of the copolymers was measured gravimetrically in toluene (Tol), tetrahydrofuran (THF), and NN-dimethylformamide (DMF). Non sulfonated copolymers exhibited minimum or negligible solubility in polar solvents. However, sulfonated copolymers exhibited partial solubility. Results for the solubility of selected copolymers are shown in Fig. 4. It can be seen that the sulfonated copolymers P4S4 and P5S4 exhibit the greatest solubility in strong polar solvents such as DMF and THF, which also indicates a positive balance between the degree of sulfonation and the crosslinking.

The family of copolymers P3Sm (with higher content of DBV) exhibited lower solubility, due to high crosslinking, while for copolymers P1Sm, P2Sm, and P4Sm which have similar content of DVB, the differences between these can be caused by a lower molecular weight due to higher initiator content in the reactive mix, which can influence greater solubility of P4Sm copolymers (with higher content of initiator).

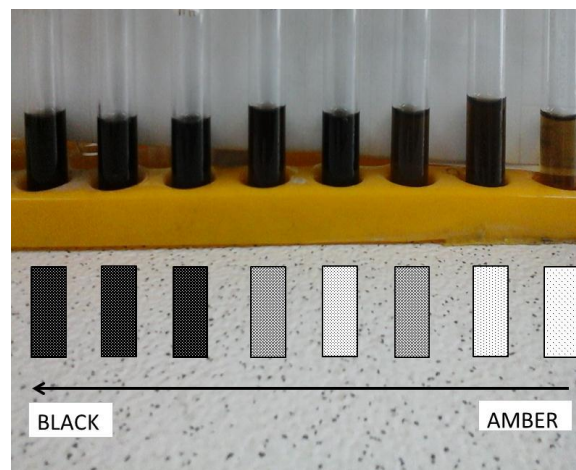
Films of sulfonated copolymers P4S4 and P5S4 dissolved in DMF were deposited on glass for observation via SEM microscopy. As can be seen in Fig 3c and 3d, there was a difference in morphology between films of P5S4 and P4S4. P5S4 is smoother than P4S4, and this can be due to the different content of DBV.


**Figure 4.** Solubility of selected sulfonated copolymers in: tetrahydrofuran (THF), dimethylformamide (DMF), and toluene (Tol).

Due to the relatively high solubility of copolymers P4S4 and P5S4, only these were selected as matrixes for later nanocomposite production. Henceforth, they will be called simply P4 and P5.

### 3.2 Nanocomposite characterization

Solutions of all reactants in DMF are translucent, except BiCl<sub>3</sub> which exhibited poor solubility in DMF and must be sonicated for good dispersion before reaction. After the addition of the reducer agent, all the solutions change their transparent color to: black for bismuth, dark brown for tin-bismuth, and to amber for tin (see Fig 5).


**Figure 5.** Metal NPs/copolymer solutions in DMF. From left to right: Bi/P5, Bi/P4, Bi/Nafion, BiSn/P5, BiSn/P4, Sn/P5, Sn/P4, and Sn/Nafion

Nanocomposites obtained with copolymer P4 were always darker than the P5 copolymer solutions, and Nafion solutions were the brightest of all. Bismuth/Nafion NP's was the most stable of the bismuth solutions prepared. In P4 and P5 copolymers, Bi was unstable and precipitated as a dark powder after a few days, while all tin and bismuth-tin NP's solutions maintained their color and appearance for many weeks and months. This translucent appearance and no formation of precipitates in the tin and bismuth-tin polymer solutions could be indicative of small size particles stabilized as nanoparticles [21].

Powders of precipitate metals were analyzed via DSC for identification of the materials obtained; results are showed in Fig 6. Melting points of 505.9 K for tin and 544.3 K for bismuth can be seen, which are close to the theoretical values for pure metals (Sn 505 K and Bi 544.3 K). The sharper peak observed for tin could be due to the greater degree of crystallinity. Just one melting point of 505.9 K is observed for tin-bismuth. This could possibly be due to the formation of an alloy with low bismuth content that is soluble in  $\beta$ Sn or to the presence of amorphous bismuth.

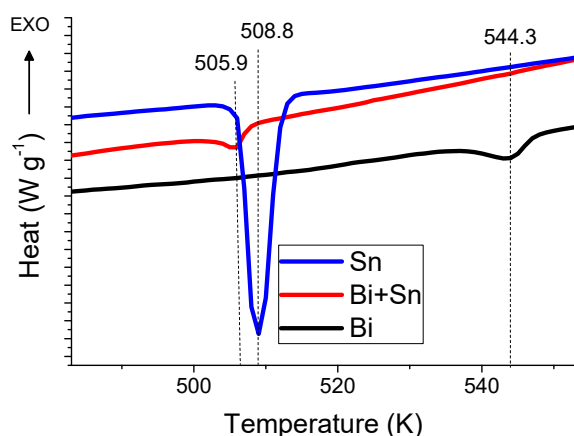


Figure 6. DSC of metal powder precipitates

#### 4. CONCLUSIONS

Styrene-divinylbenzene copolymer was produced and sulfonated in order to form a matrix for a metal-polymer nanocomposite. The copolymers P4S4 and P5S4 sulfonated with oleum for 90 minutes were selected as matrix materials due to their high solubility in dimethylformamide (DMF).

Sulfonated copolymers obtained presented a

mesoporous structure with pore sizes between 20-200 nm, this is suitable for storing metal nanoparticles in the solid state. Polymers with glass transition close to 370K and metal particles with melting point close to the theoretical value were obtained.

Metal/copolymer solutions with Bi, Sn and Bi-Sn particles were synthesized by chemical reduction in a nonionic surfactant – polymer solution as stabilizer (P4S4, P5S4, and Nafion) using DMF as a solvent and ultrasonic irradiation to help maintain a small distribution of particle size. Bi metal solutions were less stable over time than Sn and Bi-Sn solutions. Long time stability of tin and bismuth-tin particles could be indicative that nano metric particles were obtained.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENT

Bisnano Proyect, COLCIENCIAS, and Universidad Nacional de Colombia for financial support.

#### 6. REFERENCES

- [1]. L. Nicolais and G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [2]. L. Balan and D. Burget, "Synthesis of metal/polymer nanocomposite by UV-radiation curing," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 12, pp. 3180–3189, Dec. 2006.
- [3]. J. M. de Benito, "Desarrollo de nuevas membranas para la separación de iones metálicos y aplicaciones electroquímicas," Universidad Autonoma de Barcelona, 2006.
- [4]. D. N. Muraviev, J. Macanás, M. Farre, M. Muñoz, and S. Alegret, "Novel routes for inter-matrix synthesis and characterization of polymer stabilized metal nanoparticles for molecular recognition devices," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 118, no. 1–2, pp. 408–417, Oct. 2006.
- [5]. A. Kraynov and T. E. Müller, "Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids," in *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*, S. Handy, Ed. Tennessee, 2011.
- [6]. F. Wang, R. Tang, H. Yu, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, and S. Louis, "Size- and Shape-Controlled Synthesis of Bismuth Nanoparticles," *chem mater*, vol. 20, pp. 3656–3662, 2008.
- [7]. H. Anno, M. Fukamoto, Y. Heta, K. Koga, H. Itahara, R. Asahi, R. Satomura, M. Sannomiya, and N. Toshima, "Preparation of conducting

- polyaniline-bismuth nanoparticle composites by planetary ball milling,” *J. Electron. Mater.*, vol. 38, no. 7, pp. 1443–1449, 2009.
- [8]. Y. F. Kargin, S. N. Ivicheva, E. Y. Buslaeva, T. B. Kuvshinova, V. D. Volodin, and G. Y. Yurkov, “Preparation of bismuth nanoparticles in opal matrices through reduction of bismuth compounds with supercritical isopropanol,” *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 5, pp. 487–490, 2006.
- [9]. C. C. Mayorga-Martinez, M. Cadevall, M. Guix, J. Ros, and A. Merkoçi, “Bismuth nanoparticles for phenolic compounds biosensing application,” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 40, no. 1, pp. 57–62, Feb. 2013.
- [10]. H. Yang, J. Li, X. Lu, G. Xi, and Y. Yan, “Reliable synthesis of bismuth nanoparticles for heavy metal detection,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 11, pp. 4718–4722, Nov. 2013.
- [11]. S.-S. Chee and J.-H. Lee, “Reduction synthesis of tin nanoparticles using various precursors and melting behavior,” *Electron. Mater. Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 587–593, Dec. 2012.
- [12]. H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua, and C. P. Wong, “Size-dependent melting properties of tin nanoparticles,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 429, no. 4–6, pp. 492–496, Oct. 2006.
- [13]. S. Anandan, A. M. Asiri, and M. Ashokkumar, “Ultrasound assisted synthesis of Sn nanoparticles-stabilized reduced graphene oxide nanodiscs,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 3, pp. 920–3, May 2014.
- [14]. J.-H. Lee, S. U. S. Choi, S. P. Jang, and S. Y. Lee, “Production of aqueous spherical gold nanoparticles using conventional ultrasonic bath,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 420, Jan. 2012.
- [15]. A. F. G. Monte, N. O. Dantas, P. C. Morais, and D. Rabelo, “Synthesis and Characterisation of CdS Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template,” vol. 36, no. 2, pp. 427–429, 2006.
- [16]. L. C. de Santa Maria, M. C. a. . Leite, M. a. . Costa, J. M. . Ribeiro, L. F. Senna, and M. R. Silva, “Characterization of magnetic microspheres based on network styrene and divinylbenzene copolymers,” *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 24, pp. 3001–3006, Sep. 2004.
- [17]. S. N. Sidorov, L. M. Bronstein, V. a. Davankov, M. P. Tsyurupa, S. P. Solodovnikov, P. M. Valetsky, E. a. Wilder, and R. J. Spontak, “Cobalt Nanoparticle Formation in the Pores of Hyper-Cross-Linked Polystyrene: Control of Nanoparticle Growth and Morphology,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3210–3215, 1999.
- [18]. O. Okay, “Macroporous copolymer networks,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 6, pp. 711–779, Aug. 2000.
- [19]. M. Ahmed, M. A. Malik, S. Pervez, and M. Raffiq, “Effect of porosity on sulfonation of macroporous styrene-divinylbenzene beads,” *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 8, pp. 1609–1613, Aug. 2004.
- [20]. C. Y. Aplicación, D. E. L. Ps, R. León, M. Albero, and R. Cruz, “Síntesis, caracterización y aplicación del ps entrecruzado a partir de residuos de ps,” vol. 8, no. 2, pp. 112–137, 2007.
- [21]. B. a. Rozenberg and R. Tenne, “Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 1, pp. 40–112, Jan. 2008.

## COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE SISTEMAS CEMENTANTES BINARIOS (CEMENTO PORTLAND – CENIZA VOLANTE – ESCORIA DE ALTO HORNO)

*Jhon Cárdenas Pulido<sup>1\*</sup>, Juan Lizarazo-Marriaga<sup>2</sup>, Willian Aperador Chaparro<sup>1</sup>*

1: Facultad de Ingeniería, Universidad Militar Nueva Granada, UMNG, Carrera 11 No. 101-80 Bogotá, Colombia.

2: Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, UNAL, Carrera 30 No. 45 Ed 406 Bogotá, Colombia.

\* u1100907@unimilitar.edu.co



COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MEZCLAS BINARIAS

## RESUMEN

Con el propósito de suministrar materiales que contribuyan con el sostenimiento del medio ambiente, se han desarrollado mezclas binarias que corresponden a sistemas cementicios de cemento Portland–ceniza volante, cemento Portland–escoria de alto horno y ceniza volante–escoria de alto horno. El programa experimental comprendió el ensayo de 120 especímenes de concreto para 8 mezclas de diferentes dosificaciones, para las que fueron evaluadas sus propiedades mecánicas en compresión, módulo de elasticidad y relación de Poisson, tracción y módulo de rotura. La activación de las mezclas de concreto sin cemento Portland se realizó mediante la combinación de activantes alcalinos como el silicato de sodio y el hidróxido de sodio. La caracterización de las materias primas en polvo se realizó mediante análisis de fluorescencia. Los resultados obtenidos indican que los concretos adicionados presentan las mejores propiedades mecánicas para contenidos de cenizas volantes y escorias de alto horno equivalentes al 20%. Asimismo, los concretos con activación alcalina presentan desempeños mecánicos comparables y/o superiores a los obtenidos por los concretos adicionados evaluados en este estudio.

*Palabras Claves:* Concretos adicionados, concretos de activación alcalina, propiedades mecánicas.

## MECHANICAL PERFORMANCE OF CEMENTITIOUS BINARY SYSTEMS (PORTLAND CEMENT–FLY ASH–BLAST FURNACE SLAG)

## ABSTRACT

In order to provide materials that contribute to environmental sustainability, binary blends were developed corresponding to cementitious systems such as Portland cement–fly ash, Portland cement–blast furnace slag and fly ash–blast furnace slag. In this experimental program were tested 120 concrete specimens from 8 mixtures having different dosages. For these, their mechanical properties in compression, modulus of elasticity and Poisson's ratio, tensile and modulus of rupture were evaluated. Activation of samples without Portland cement was made by combining alkali activators such as sodium silicate and sodium hydroxide. The characterization of the raw materials was performed by fluorescence analysis. The results indicate that blended concretes present the best mechanical properties for fly ash and blast furnace slag contents equivalent to 20%. Also, alkali activated concretes show comparable and/or higher mechanical performance than those obtained by blended concretes evaluated in this study.

*Keywords:* Blended concretes, alkali activated concretes, mechanical properties.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la demanda del concreto como material de construcción empleado en las obras civiles ha incrementado considerablemente en función del crecimiento de la población mundial. El concreto u hormigón como material constructivo presenta grandes beneficios en cuanto a desempeño mecánico y durabilidad, siendo este una alternativa tradicional de uso en la fabricación de obras de infraestructura, tales como viviendas, edificios, túneles, presas, pisos industriales, entre otros. Sin embargo, el uso masivo del cemento Portland como precursor cementante en la mezcla ha contribuido al aumento de los niveles de contaminación a nivel global por sus procesos de producción involucrados. La producción de concreto, segundo material más usado a escala mundial después del agua, es de aproximadamente 11.5 billones de toneladas cada año, con un consumo de 1.5 billones de toneladas de cemento, 9 billones de toneladas de agregados y 1 billón de toneladas de agua [1]. Cabe anotar, que en el proceso de manufactura de una tonelada de cemento Portland ordinario se libera alrededor de una tonelada de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, además de emisiones de  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$ . Se estima que un 50% del  $\text{CO}_2$  proviene de la reducción de la caliza en el proceso de clinkerización, mientras el  $\text{CO}_2$  restante es atribuido al uso de combustibles fósiles [2,3]. De la misma forma, en la industria del cemento y el concreto también han sido empleados algunos subproductos en la producción de mezclas como reemplazo parcial del cemento Portland en diferentes dosificaciones. Entre las adiciones minerales más utilizadas se encuentran las cenizas volantes (Fly Ash-FA), escorias de alto horno (Blast Furnace Slag-BFS), metacaolín (Metakaolin-MK) y humo de sílice (Silica Fume-SF), entre otras.

Las cenizas volantes son subproductos provenientes de procesos de generación eléctrica mediante la calcinación de carbón pulverizado en plantas termoelectricas. Más de 1.5 billones de toneladas de ceniza volante son generadas cada año a nivel global, y su aprovechamiento es tan solo del 20% al 25% en el campo de la construcción [4]. De acuerdo con su morfología, composición química y mineralógica, y tamaño de partículas, las cenizas volantes presentan una mayor o menor actividad puzolánica. Es decir, las partículas de ceniza volante reaccionan en un medio acuoso y alcalino, con el hidróxido de calcio generado durante la hidratación

de los silicatos de calcio, generando la formación adicional de compuestos similares al gel CSH [5]. Así, la utilización de cenizas volantes como reemplazo parcial del cemento, presenta desde un punto de vista teórico, efectos benéficos tales como una menor demanda de agua en la mezcla, disminución de la segregación, disminución del calor de hidratación y control de la fisuración a edades tempranas [6]. Por lo tanto, su empleo como adición resulta en una alternativa económica y útil para el mejoramiento de las propiedades y desempeño del concreto, tanto en estado fresco como en estado endurecido.

Por otro lado, la escoria de alto horno es un subproducto de la fabricación del arrabio o fundición de hierro, el cual se separa de ésta en estado líquido (fundido) dentro del alto horno [7,8]. Cuando se enfría rápidamente (templada) con agua (granulación) o con aire (peletización), se obtiene un producto vítreo, que finalmente molido produce un polvo cementicio de propiedades potencialmente hidráulicas. La actividad hidráulica de las escorias depende fundamentalmente de su estructura mineralógica, la cual está relacionada con la composición química e influye en la fase vítrea de la misma. Las soluciones activantes incorporadas deben acelerar la solubilización de la escoria, favorecer la formación de hidratos estables y la formación de una estructura compacta con estos hidratos.

Los activantes usados con la escoria pueden ser compuestos alcalino o alcalinotérreos como hidróxidos, sales de ácido débil ( $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ , RF), sales de ácido fuerte ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y sales silícicas del tipo  $\text{R}_2\text{O}(\text{n})\text{SiO}_2$  donde R es un ión alcalino del tipo Na, K ó Li. Entre estos, el silicato de sodio y el hidróxido de sodio, han sido reportados como los activantes más efectivos, teniendo en cuenta las propiedades mecánicas y de durabilidad que se obtienen en los productos finales [9]. El principal producto de hidratación que se forma en este tipo de material es el silicato cálcico hidratado (CSH); esta fase gel se diferencia de la de la pasta de cemento Portland por tener una menor relación C/S. La formación de otras fases o compuestos hidratados va a depender del tipo y cantidad del activante empleado, de la estructura y composición de la escoria y de las condiciones de curado bajo las cuales se va a desarrollar el endurecimiento [10].

Adicionalmente, el desarrollo y aplicación de materiales cementantes sin cemento Portland, mediante la activación alcalina de aluminosilicatos tales como la escoria de alto horno, ceniza volante y metakaolin, está ganando gran importancia debido a la necesidad de emplear materiales sostenibles para construcción. Los cementos activados alcalinamente, también denominados geopolímeros, han demostrado ser una alternativa valiosa para su uso en la producción del concreto. Entre los sistemas cementantes activados alcalinamente, las cenizas volantes y escorias granuladas de alto horno han sido los materiales más estudiados. Lo anterior es debido al adecuado proceso de activación que presentan, y a la formación de los productos cementantes que generan, en la escoria por la formación del gel C-(A)-S-H y en la ceniza por la formación del gel N-A-S-H. En estado endurecido, el desempeño mecánico de las mezclas de ceniza volante y de escoria activadas alcalinamente depende principalmente de la composición química de los agentes alcalinos, de la naturaleza y calidad de los materiales puzolánicos y del tipo de curado efectuado. Incluso, estos materiales presentan buenas resistencias a la corrosión, sulfatos, cloruros y ácidos. Según Chanh *et al.* [11] los cementos alcalinos ostentan un óptimo desempeño en entornos agresivos, de tal forma que pueden ser empleados adecuadamente para construir estructuras sometidas a ambientes marinos. También se afirma que como materiales cementantes presentan propiedades únicas, tales como altas resistencias a tempranas edades, baja contracción, resistencia al hielo-deshielo, a los sulfatos y a la corrosión [12]. Como resultado, estos materiales exhiben propiedades mecánicas comparables con las presentadas por los concretos de cemento Portland tradicional, además de una adecuada durabilidad [13].

Con el propósito de contribuir a reducir la emisión de gases a la atmósfera y estudiar las propiedades mecánicas de los concretos adicionados y los de activación alcalina, se llevó a cabo la presente investigación. En esta, se desarrollaron y evaluaron a través de ensayos mecánicos varios materiales cementantes alternativos tales como mezclas binarias entre cenizas volantes, escoria de alto horno y cemento Portland. Lo anterior con fin de formular modelos de predicción que describan su comportamiento en función del porcentaje de adición utilizado. Cabe destacar que la fabricación de mezclas adicionadas genera un consumo

energético menor al de los concretos tradicionales, esto debido a la menor utilización de cemento Portland en el proceso de manufactura. No obstante, la activación alcalina de las mezclas confiere ahorros energéticos aún mayores en la medida que se adopten materiales subproductos como reemplazo total del cemento. En cualquiera de los casos, se reduce la emisión de gases contaminantes a la atmósfera y se podrán mejorar las propiedades mecánicas y de durabilidad del compuesto con una disminución en los costos de producción asociados.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El programa experimental comprendió la elaboración de 8 mezclas binarias de concreto constituidas por 4 mezclas con cemento y 4 mezclas de concreto de activación alcalina, con diferentes dosificaciones de cemento Portland, ceniza volante y escoria de alto horno. Posteriormente, se efectuó el ensayo de 120 especímenes conformados por 96 especímenes cilíndricos y 24 especímenes en forma de vigas, para las diferentes mezclas fabricadas.

### 2.1 Materiales

En este estudio se utilizó cemento Portland comercial Tipo I, ceniza volante clase F proveniente de la planta termoeléctrica de Termo-Paipa (Colombia) y escoria granulada de alto horno proveniente de la planta de Acerías Paz del Río (Colombia). Su caracterización se realizó mediante ensayos de fluorescencia y de granulometría laser. La composición química y granulometría de los materiales se resumen en la Tabla 1 y en la Figura 1, respectivamente.

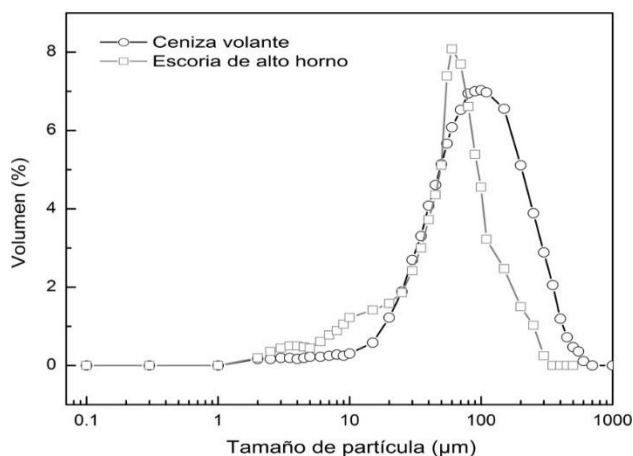


**Figura 1.** Curvas granulométricas de los materiales cementantes utilizados en las mezclas.

Como material pétreo se empleó agregado fino tipo arena de río con módulo de finura de 3,04 y 0,81% de absorción. Como agregado grueso se utilizó una grava fina de trituración color gris con Tamaño Máximo Nominal (TMN) de 12 mm. Para garantizar la trabajabilidad de las mezclas, se utilizó un aditivo súper-plastificante denominado Viscocrete 2100 de SIKA [Error! Reference source not found.].

**Tabla 1.** Composición química de los materiales cementantes empleados.

| Compuesto                                        | Cemento Portland, % | Ceniza volante, % | Escoria de alto horno, % |
|--------------------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                                 | 18,15               | 54,30             | 33,70                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 4,65                | 20,8              | 12,80                    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 3,80                | 5,30              | 0,48                     |
| CaO                                              | 60,03               | 6,40              | 45,40                    |
| MgO                                              | 2,50                | 0,80              | 1,00                     |
| Na <sub>2</sub> O                                | 0,80                | 0,90              | 0,12                     |
| K <sub>2</sub> O                                 | 0,50                | 0,70              | 1,50                     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                    | -                   | 0,70              | -                        |
| TiO <sub>2</sub>                                 | -                   | 1,20              | 0,50                     |
| MnO                                              | -                   | 0,01              | -                        |
| SO <sub>3</sub>                                  | 2,40                | 0,92              | -                        |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,90                | 2,61              | 2,63                     |
| Inquemados                                       | 0,6                 | 8                 | -                        |

## 2.2 Soluciones activantes

En este estudio se empleó una mezcla de dos tipos de activantes alcalinos, silicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e hidróxido de sodio (NaOH 14M). El silicato de sodio empleado para las mezclas fue de tipo industrial y composición 9,1% Na<sub>2</sub>O, 27,5 % SiO<sub>2</sub> y 63,4% H<sub>2</sub>O, con relación SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O de 3,02. La solución de hidróxido de sodio fue preparada en condiciones de laboratorio, disolviendo las lentejas

Panreac PA-ACS-ISO (98% de pureza) [15], en agua destilada para obtener la concentración deseada. Para las mezclas de concreto geopolimérico, la combinación de los activantes alcalinos fue premezclada y almacenada en condiciones de humedad y temperatura ambiente durante 24 horas, previo a la fabricación de los especímenes.

## 2.3 Mezclas de concreto

Para obtener una mezcla de concreto con resistencia de diseño de 19 MPa a edad de 28 días y un asentamiento de 240 mm (9.5 pulg), la relación líquido/sólido de la mezcla fue de 0,5 para un contenido de material cementante de 448 kg/m<sup>3</sup>. Se fabricaron mezclas binarias mediante la combinación de los diferentes materiales cementantes utilizados. De este modo, se prepararon 4 mezclas de cemento Portland con reemplazos parciales de ceniza volante y escoria de alto horno, y 4 mezclas de activación alcalina por la sola activación de la ceniza volante y la escoria. Las proporciones de las mezclas se resumen en la Tabla 2.

Las abreviaciones PC, FA y BFS se utilizaron para identificar a los materiales cemento Portland, ceniza volante y escoria de alto horno, respectivamente, por sus siglas en ingles. También fueron introducidos a la nomenclatura los porcentajes de reemplazo del material cementante principal: por ejemplo, PC8-FA2 representa la mezcla de 80% cemento Portland y 20% ceniza volante; PC6-BFS4 representa la mezcla de 60% cemento Portland y 40% escoria de alto horno; FA6-BFS4 representa la mezcla de 60% ceniza volante y 40% escoria de alto horno.

**Tabla 2.** Proporciones de las mezclas de concreto.

| Identificación | PC (kg/m <sup>3</sup> ) | FA (kg/m <sup>3</sup> ) | BFS (kg/m <sup>3</sup> ) | Agregado grueso (kg/m <sup>3</sup> ) | Agregado fino (kg/m <sup>3</sup> ) | Agua (kg/m <sup>3</sup> ) | Silicato de sodio (kg/m <sup>3</sup> ) | Hidróxido de sodio (kg/m <sup>3</sup> ) | Plastificante (kg/m <sup>3</sup> ) |
|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
| PC8-FA2        | 316,3                   | 79,1                    | -                        | 880,1                                | 732,9                              | 197,7                     | 19,8                                   | -                                       | 4,0                                |
| PC8-BFS2       | 318,9                   | -                       | 79,7                     | 887,5                                | 739,1                              | 199,3                     | 19,9                                   | -                                       | 3,2                                |
| PC6-FA4        | 234,8                   | 156,5                   | -                        | 871,1                                | 725,3                              | 195,6                     | 19,6                                   | -                                       | 4,7                                |
| PC6-BFS4       | 238,6                   | -                       | 159,1                    | 885,2                                | 737,1                              | 198,8                     | 19,9                                   | -                                       | 4,1                                |
| FA8-BFS2       | -                       | 328,0                   | 82,0                     | 912,9                                | 760,1                              | -                         | 30,75                                  | 174,3                                   | 8,2                                |
| FA6-BFS4       | -                       | 248,0                   | 165,3                    | 920,2                                | 766,2                              | -                         | 30,75                                  | 174,3                                   | 8,2                                |
| FA4-BFS6       | -                       | 166,7                   | 250,0                    | 927,7                                | 772,4                              | -                         | 30,75                                  | 174,3                                   | 8,4                                |
| FA2-BFS8       | -                       | 84,0                    | 336,1                    | 935,3                                | 778,8                              | -                         | 30,75                                  | 174,3                                   | 8,4                                |

### 2.3.1 Cemento Portland - ceniza, cemento Portland - escoria

Las mezclas binarias de cemento Portland-ceniza volante y cemento Portland-escoria de alto horno utilizaron como material cementante principal el cemento Portland Tipo I. Asimismo, en estas mezclas se utilizó silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) a una concentración de 5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , expresado como porcentaje en peso total de los materiales cementantes. En el proceso de fabricación de las mezclas, los agregados y materiales cementantes fueron mezclados en seco durante un tiempo de cinco minutos, posteriormente sobre los materiales secos se agregó la suficiente cantidad de agua, silicato de sodio y plastificante, y se continuó el proceso de mezclado durante otros cinco minutos. Cada mezcla en estado fresco fue vertida en moldes y compactada adecuadamente por métodos tradicionales, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM-C-31 (2015) [16]. Los especímenes se desmoldaron luego de 24 horas de su fabricación y posteriormente fueron curados mediante inmersión en un estanque de agua con cal hasta el día del ensayo.

### 2.3.2 Ceniza-escoria

Las mezclas binarias de ceniza volante-escoria de alto horno fueron activadas mediante la combinación 85% NaOH 14M y 15% silicato de sodio. Como material cementante principal se utilizó

ceniza volante y adiciones de escoria de alto horno en diferentes porcentajes. En el proceso de fabricación de las mezclas, los agregados y materiales cementantes fueron mezclados en seco durante un tiempo de cinco minutos, luego sobre los materiales secos se agregó la suficiente cantidad de líquido activante y plastificante, y se continuó el proceso de mezclado durante otros cinco minutos. Cada mezcla en estado fresco fue vertida en moldes, apisonada y compactada adecuadamente por métodos tradicionales. Los especímenes se desmoldaron luego de 24 horas de su fabricación y a continuación fueron curados bajo un régimen de 85 °C de temperatura durante un periodo de 24 horas, esto con el fin de garantizar el desarrollo de las resistencias. Finalmente, los especímenes fueron desmoldados y alojados en un cuarto de almacenamiento con temperatura ambiente hasta el día del ensayo.

### 2.4 Descripción del equipo y la instrumentación

Se llevaron a cabo ensayos de caracterización de las propiedades mecánicas del concreto con reemplazos parciales y totales del cemento Portland. Estos ensayos se realizaron con el objeto de determinar el efecto de las adiciones de ceniza volante y escoria sobre las propiedades del concreto, es decir, modificación de su resistencia y desempeño. La descripción y cantidad de los ensayos se muestra en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Descripción y cantidad de ensayos mecánicos.

| Identificación | Resistencia a compresión, $f_c$ |         | Módulo de elasticidad, $E_c$ , y relación de Poisson, $\nu$ | Resistencia a tracción, $f_t$ | Módulo de rotura, $f_r$ | Subtotal | Total especímenes |
|----------------|---------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|----------|-------------------|
|                | 28 días                         | 90 días |                                                             |                               |                         |          |                   |
| PC8-FA2        | 3                               | 3       | 3                                                           | 3                             | 3                       | 15       | 120               |
| PC8-BFS2       | 3                               | 3       | 3                                                           | 3                             | 3                       | 15       |                   |
| PC6-FA4        | 3                               | 3       | 3                                                           | 3                             | 3                       | 15       |                   |
| PC6-BFS4       | 3                               | 3       | 3                                                           | 3                             | 3                       | 15       |                   |
| FA8-BFS2       | 3                               | 3       | 3                                                           | 3                             | 3                       | 15       |                   |
| FA6-BFS4       | 3                               | 3       | 3                                                           | 3                             | 3                       | 15       |                   |
| FA4-BFS6       | 3                               | 3       | 3                                                           | 3                             | 3                       | 15       |                   |
| FA2-BFS8       | 3                               | 3       | 3                                                           | 3                             | 3                       | 15       |                   |

#### 2.4.1 Resistencia a compresión

La resistencia a compresión se determinó a partir de los especímenes en forma de cilindros con dimensiones de 15x30 cm, a edades de 28 y 90 días, siguiendo el procedimiento de la norma ASTM-C-39 (2015) [17]. La carga se aplicó utilizando una prensa hidráulica controlada por un sistema automatizado y la velocidad de aplicación de carga fue de 0,25 MPa/s. Para una adecuada aplicación de la carga sin excentricidades, se contempló la utilización de discos metálicos y de neopreno. Adicionalmente, para registrar la curva completa esfuerzo-deformación unitaria y observar la capacidad de deformación máxima obtenida en compresión, se midieron las deformaciones longitudinales hasta la falla por medio de la adecuación de una galga extensiométrica sobre el espécimen. La configuración del ensayo y la falla característica de un espécimen se muestran en la Figura 2.

#### 2.4.2 Módulo de elasticidad y relación de Poisson

El módulo de elasticidad secante o módulo de Young y la relación de Poisson fueron determinados a partir de los especímenes cilíndricos con dimensiones de 15x30 cm con el procedimiento de la norma ASTM-C-469 (2014) [18]. La configuración del ensayo se muestra en la Figura 3. En los ensayos se utilizó un dispositivo compresómetro-extensómetro que está constituido por tres anillos articulados por pivotes para mantener las distancias entre cada anillo. Dos transductores de desplazamiento se encuentran acoplados al dispositivo y están encargados de registrar los cambios en la longitud (desplazamiento longitudinal) y el diámetro (desplazamiento transversal) del espécimen cuando es sometido a esfuerzos de compresión mediante una fuerza axial. La carga fue aplicada por una prensa hidráulica controlada por un sistema automatizado, y fue aplicada a una velocidad de 0,25 MPa/s. Para determinar el módulo de elasticidad y relación de Poisson, se aplicó una carga equivalente al 50% de la resistencia máxima en compresión.

#### 2.4.3 Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se determinó mediante el método de tensión indirecta de especímenes con dimensiones de 15x30 cm en forma de cilindros, y se siguieron las recomendaciones de la norma ASTM-C-496 (2011) [19]. La carga fue aplicada por

una prensa hidráulica controlada por un sistema automatizado hasta la falla, y la velocidad de aplicación de la carga fue de 1290 N/s. La configuración del ensayo se muestra en la Figura 4.

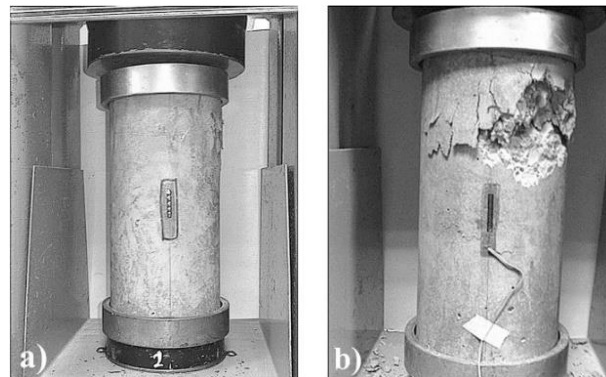


**Figura 2.** Configuración del ensayo de Resistencia a Compresión con deformímetros a) espécimen preparado, b) espécimen fallado.

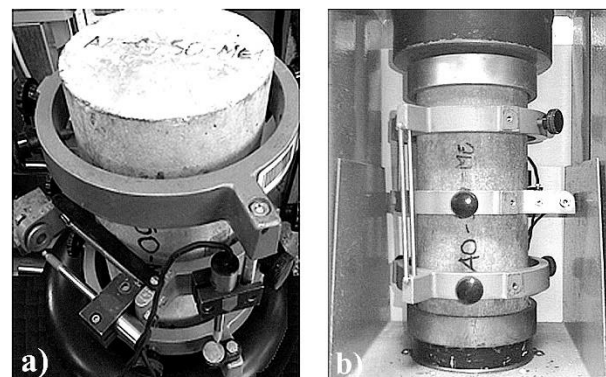


**Figura 3.** Configuración del ensayo de módulo de Elasticidad y relación de Poisson: a) transductores de desplazamiento, b) dispositivo compresómetro-extensómetro.

#### 2.4.4 Módulo de rotura

Los especímenes en forma de vigas con dimensiones de 15x15x60 cm fueron ensayados a flexión siguiendo el procedimiento de la norma ASTM-C-78 (2015) [20]. La aplicación de la carga se efectuó mediante la utilización de un marco de carga servo-controlado con capacidad máxima 100 kN. La velocidad de aplicación de carga fue de 130 N/s y consistió en la aplicación de dos cargas puntuales continuas y sin impactos sobre el tercio central o tercio medio del espécimen. La configuración del ensayo se muestra en la Figura 5.

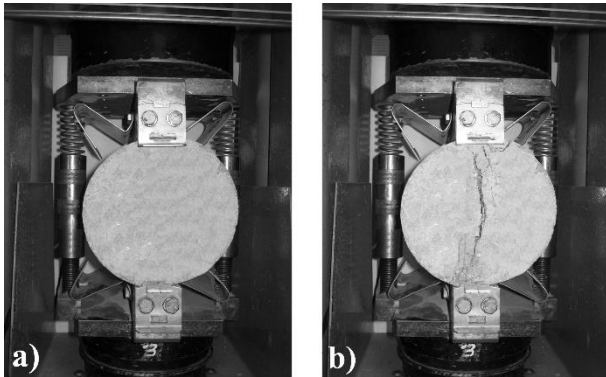


**Figura 4.** Ensayo de resistencia a tracción: a) configuración de ensayo, b) falla característica del espécimen.



**Figura 5.** Configuración del ensayo de módulo de rotura.

Para evaluar la confiabilidad de los resultados obtenidos en la experimentación, se utilizaron parámetros estadísticos tales como la media aritmética ( $X$ ) y el coeficiente de variación ( $CV$ ), los cuales determinan el promedio y la dispersión de los resultados medidos, respectivamente. Adicionalmente se utilizó el coeficiente de correlación ( $r$ ) el cual permitió medir el grado de intensidad de relación entre los valores medidos y los calculados mediante los modelos propuestos en este estudio.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de los ensayos realizados sobre los especímenes de concreto adicionados. A partir de los resultados obtenidos se examinaron las tendencias correspondientes y se formularon modelos de predicción de cada parámetro mecánico evaluado, para la mezclas con cemento Portland en función del

porcentaje de adición de ceniza volante y escoria de alto horno, y para las mezclas de activación alcalina (sin cemento Portland) en función del porcentaje de adición de escoria de alto horno. Para lograr mejor comprensión de la influencia de los materiales suplementarios sobre el desempeño mecánico del concreto, los resultados medidos se comparan con modelos e investigaciones similares.

Para las mezclas fabricadas fueron determinados los valores de asentamiento que reflejan el efecto de las adiciones sobre la trabajabilidad de las mezclas, siguiendo las especificaciones de la norma ASTM-C-143 (2015) [21]. Los resultados del asentamiento de las mezclas, se resumen en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Valores de asentamiento para cada tipo de mezcla.

| Identificación | Asentamiento, mm |       |       |       |      |
|----------------|------------------|-------|-------|-------|------|
|                | Esp 1            | Esp 2 | Esp 3 | X     | CV % |
| PC8-FA2        | 220,0            | 225,3 | 219,8 | 221,0 | 1,4  |
| PC8-BFS2       | 222,8            | 222,3 | 221,6 | 222,2 | 0,2  |
| PC6-FA4        | 212,2            | 216,3 | 214,4 | 214,3 | 0,8  |
| PC6-BFS4       | 225,1            | 226,8 | 226,1 | 226   | 0,3  |
| FA8-BFS2       | 201,8            | 204,0 | 206,4 | 204,1 | 0,9  |
| FA6-BFS4       | 208,6            | 207,4 | 204,1 | 206,7 | 0,9  |
| FA4-BFS6       | 210,0            | 211,1 | 208,4 | 209,8 | 0,5  |
| FA2-BFS8       | 214,6            | 212,7 | 210,2 | 212,5 | 0,8  |

### 3.1 Resistencia a compresión

Los resultados de los ensayos de resistencia a compresión,  $f_c$ , sobre los especímenes cilíndricos a edades de 28 días y 90 días se muestran en la Tabla 5. Las curvas esfuerzo-deformación unitaria obtenidas en compresión a la edad de 90 días se muestran en la Figura 6 y sus promedios se muestran en la Figura 7. Las tendencias obtenidas en resistencia a compresión de la mezclas se muestran en la Figura 8.

Como se observa en la Tabla 5 y en las Figuras 7, 8a y 8c, para las mezclas con cemento Portland ordinario a edades de 28 y 90 días, se encuentra el mejor desempeño en compresión cuando los contenidos de reemplazo en la mezcla son del 20%. Se observa que los valores de resistencia a compresión disminuyen con el incremento en el porcentaje de la adición utilizada, esto es, ceniza volante y escoria de alto horno. Para la edad inicial de los especímenes evaluada a 28 días, la mezcla PC6-FA4 presentó una reducción en compresión del 34% en comparación a la mezcla PC8-FA2, y la

mezcla PC6-BFS4 presentó una reducción en compresión del 20% en comparación a su similar PC8-BFS2. Posteriormente, para la edad final de los especímenes evaluada a 90 días, la mezcla PC6-FA4

presentó una reducción en compresión del 12% en comparación a la mezcla PC8-FA2, y la mezcla PC6-BFS4 presentó una reducción en compresión del 4% en comparación a la mezcla PC8-BFS2.

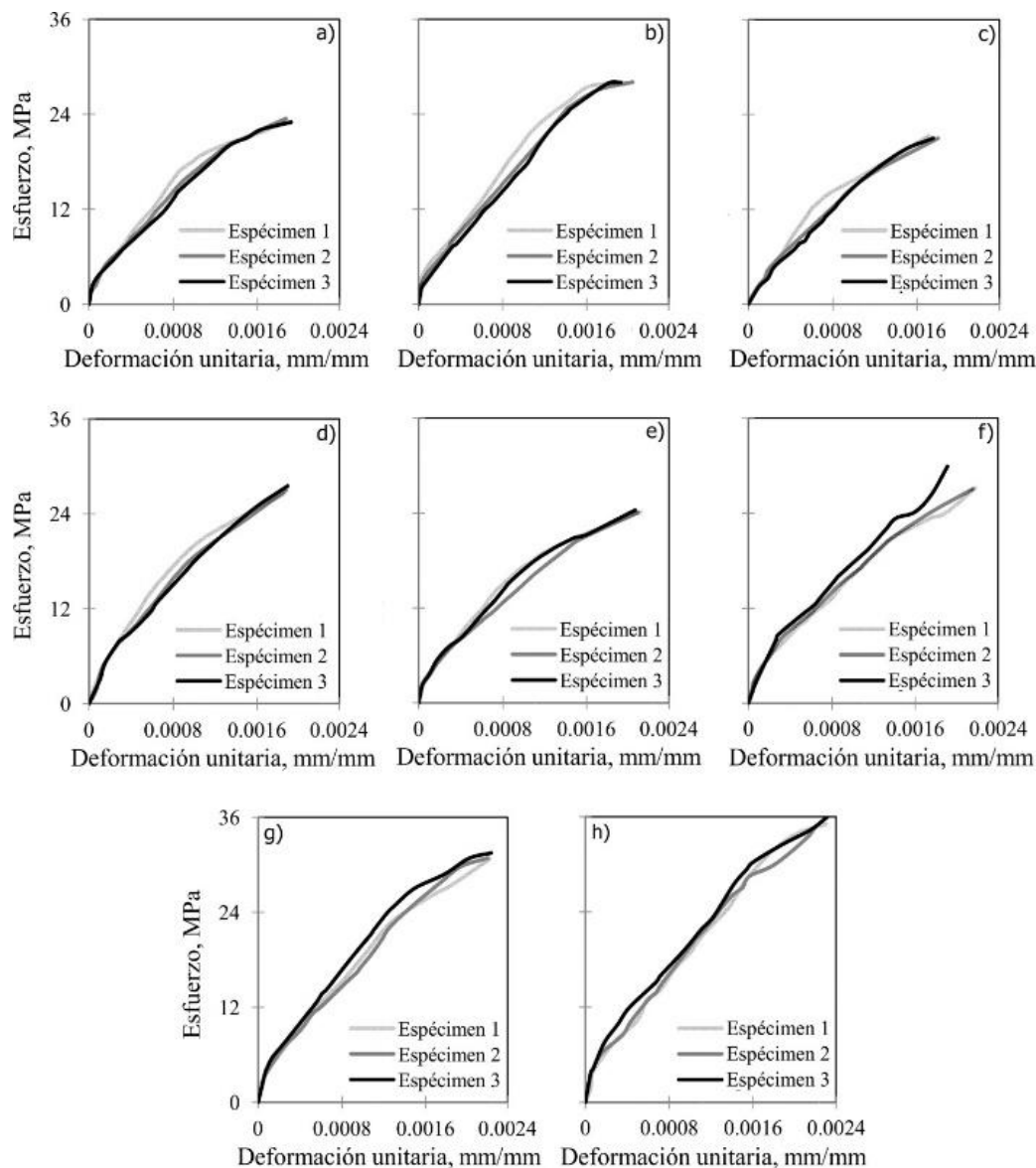


**Figura 6.** Curvas esfuerzo-deformación unitaria en compresión de las mezclas: a) PC8-FA2, b) PC8-BFS2, c) PC6-FA4, d) PC6-BFS4, e) FA8-BFS2, f) FA6-BFS4, g) FA4-BFS6, h) FA2-BFS8.

De este modo, se concluye que la adición de ceniza volante en el concreto genera las mayores reducciones en compresión para las edades evaluadas (28 y 90 días) y los contenidos de reemplazo empleados (20% y 40%). Ramezaniyanpour y Malhotra [22] afirman que el desarrollo de resistencias de la escoria de alto horno es mucho más rápida que el desarrollo de

resistencias de la ceniza volante en el concreto, lo cual fue evidenciado en esta investigación. Similarmente, Li *et al.* [23] reportaron que se obtienen las mejores resistencias en compresión cuando la ceniza volante en el concreto se encuentra en un intervalo del 25 al 30% y afirman que este hecho es debido a que aun cuando la actividad de la ceniza volante es baja, mayores contenidos de

ceniza volante afectan el desarrollo temprano de las resistencias en compresión. De esta forma, Li *et al.* [23] concluyen que cuando el contenido de ceniza volante es adecuado, aunque su actividad de hidratación es baja a edades tempranas, su efecto de relleno (FILLER) juega un papel importante en el desarrollo de resistencias y en la densidad de estructura de poros del concreto. Por otro lado, Aldea *et al.* [24] evaluaron el efecto de las adiciones de escoria sobre las propiedades mecánicas en compresión, tensión y flexión del concreto, y encontraron que un 25% de reemplazo de escoria es óptimo para la resistencia en compresión, lo cual fue evidenciado en este estudio para el contenido de reemplazo de 20% de escoria.

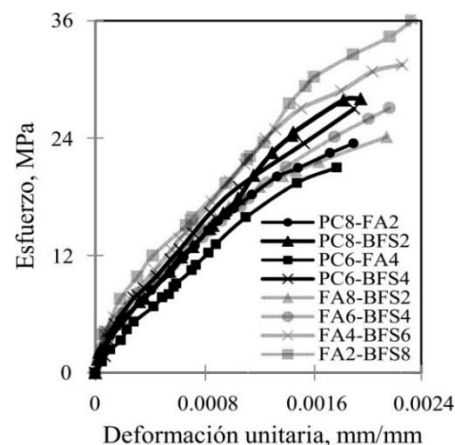


Figura 7. Promedio de las curvas esfuerzo-deformación obtenidas.

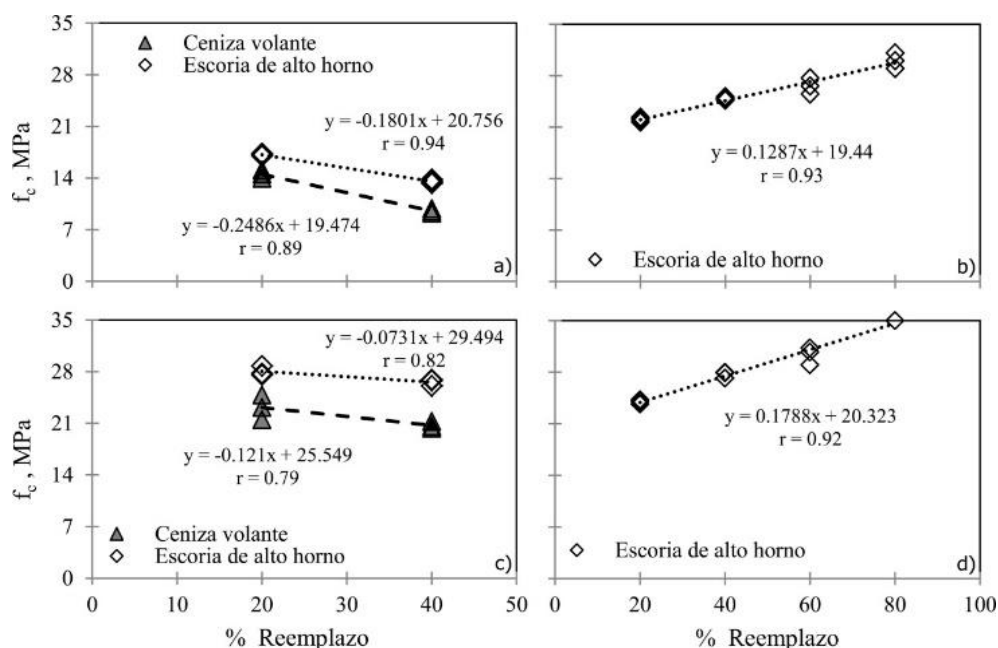


Figura 8. Tendencias obtenidas en compresión: a) mezclas con cemento a 28 días, b) mezclas de activación alcalina a 28 días, c) mezclas con cemento a 90 días, d) mezclas de activación alcalina a 90 días.

Tabla 5. Resultados de resistencia a compresión a 28 y 90 días para cada tipo de mezcla.

| Identificación | $f_c$ 28 días, MPa |       |       |       |     | $f_c$ 90 días, MPa |       |       |       |     |
|----------------|--------------------|-------|-------|-------|-----|--------------------|-------|-------|-------|-----|
|                | Esp 1              | Esp 2 | Esp 3 | X     | CV% | Esp 1              | Esp 2 | Esp 3 | X     | CV% |
| PC8-FA2        | 14,45              | 15,08 | 13,92 | 14,50 | 3,3 | 23,19              | 24,80 | 21,46 | 23,13 | 1,8 |
| PC8-BFS2       | 17,11              | 16,99 | 17,32 | 17,16 | 0,8 | 27,83              | 28,76 | 27,57 | 27,77 | 5,9 |
| PC6-FA4        | 9,48               | 9,85  | 9,21  | 9,53  | 0,3 | 20,59              | 21,25 | 20,59 | 20,30 | 5,9 |
| PC6-BFS4       | 13,61              | 13,82 | 13,29 | 13,72 | 0,2 | 26,81              | 26,05 | 26,89 | 26,77 | 1,4 |
| FA8-BFS2       | 21,94              | 22,32 | 21,70 | 22,01 | 0,3 | 24,25              | 23,69 | 24,11 | 24,03 | 1,0 |
| FA6-BFS4       | 25,11              | 24,97 | 26,45 | 24,88 | 1,1 | 27,99              | 27,91 | 27,26 | 27,19 | 1,2 |
| FA4-BFS6       | 26,68              | 25,48 | 27,70 | 26,59 | 0,2 | 30,80              | 31,28 | 28,99 | 30,73 | 3,2 |
| FA2-BFS8       | 28,97              | 31,07 | 29,98 | 30,02 | 1,7 | 35,01              | 34,89 | 35,12 | 35,09 | 0,3 |

Aldea *et al.* [24] encontraron que los concretos con 50% de reemplazo de escoria presentan resistencias a compresión ligeramente menores a la mezcla de control (100% cemento), considerando que altos reemplazos de escoria (mayores al 50%) resultan en una reducción considerable del desempeño en compresión del concreto. Guo *et al.* [25] también afirman que la adición de escoria de alto horno en el concreto debe ser menor al 50% por peso total del material cementante, debido a que altos contenidos de escoria de alto horno pueden afectar el desempeño en compresión en estado endurecido a la edad de 28 días. En el presente estudio, aunque no se emplearon contenidos de reemplazo mayores al 40%, se observó que reemplazos mayores al 20% disminuyen la resistencia a compresión del concreto a la edad final evaluada de 90 días.

Asimismo, como se observa en la Tabla 5 y en las Figuras 8a y 8c, se evidenciaron incrementos de resistencia en compresión de 28 a 90 días de edad para las 4 mezclas binarias con cemento, presentándose incrementos de: 64% para la mezcla PC8-FA2, 63% para la mezcla PC8-BFS2, 110% para la mezcla PC6-FA4 y 95% para la mezcla PC6-BFS4. Estos resultados demuestran que a edad de 90 días, el incremento de resistencia en compresión de las mezclas con ceniza volante es mayor al incremento presentado por las mezclas con escoria; es decir, si bien la adición de ceniza volante genera valores de resistencia a compresión menores a los aportados por la escoria en edades de 28 y 90 días, estas mezclas con ceniza volante experimentan la mayor ganancia de resistencia a compresión a edad de 90 días, en comparación con las mezclas de escoria de alto horno. Con base en lo anterior, se puede afirmar que la adición de cenizas volantes al concreto disminuye la resistencia a compresión en edades tempranas, pero puede incrementar dicha propiedad en edades posteriores debido al crecimiento paulatino de su hidratación en función del tiempo. Similarmente, Siddique [6] incorporó grandes volúmenes de ceniza volante Clase F en el concreto en porcentajes de 40, 45% y 50%, y encontró que la resistencia a compresión del concreto disminuye a los 28 días. Sin embargo, el desempeño en compresión de los especímenes exhibió un significativo mejoramiento a la edad de 365 días, y se atribuye el hecho a la reacción puzolánica de la ceniza volante. El efecto de retardo en el desarrollo de las resistencias del concreto por la inclusión de cenizas volantes ha sido observado

previamente en otros estudios. Según Lawrence *et al.* [26], la adición de ceniza volante al concreto puede retardar la hidratación del cemento Portland en edades tempranas debido a la presencia de iones aluminatos o a la materia orgánica disuelta en la fase acuosa, lo cual retrasa la nucleación y la cristalización de los componentes de hidróxido de calcio  $\text{Ca(OH)}_2$  y del gel CSH. El Comité ACI (American Concrete Institute) 226 [5] reporta que la actividad puzolánica de la ceniza volante continúa desarrollándose en el tiempo, presentando mejores resistencias mecánicas a edades posteriores cuando el concreto adicionado se encuentra en presencia de humedad. Por su parte, Erdem y Kirca [27] sostienen que las reacciones de hidratación iniciales de la ceniza volante y la escoria de alto horno son más lentas que la presentada por el cemento Portland ordinario, lo cual provoca que el desarrollo de resistencias en estos materiales sea más lento y que se den altas resistencias a edades prolongadas. En este estudio, dichos incrementos de resistencia a compresión a edades posteriores también fueron observados.

En cuanto a las mezclas de activación alcalina, como se observa en la Tabla 5 y en las Figuras 7, 8b y 8d, la resistencia a compresión de los especímenes a edades de 28 y 90 días incrementa linealmente con el aumento del porcentaje de escoria de alto horno; aunque la evolución de las resistencias en compresión de 28 a 90 días no fue significativa, al presentarse incrementos de hasta 14% en sus valores. Como se observa en la Tabla 5, para los resultados en compresión a 90 días, la mezcla FA6-BFS4 presenta una resistencia en compresión de 27.19 MPa, ligeramente menor a la mezcla con cemento PC8-BFS2 de mejor desempeño en compresión, es decir, 27.99 MPa. Sin embargo, la mezcla de composición 40% ceniza volante – 60% escoria de alto horno (FA4-BFS6), con una resistencia en compresión de 30.73 MPa, logró superar la resistencia en compresión de la mezcla PC8-BFS2, al igual que la mezcla FA2-BFS8 con una resistencia en compresión de 35.09 MPa. Por lo tanto, se observó que las mezclas de activación alcalina pueden superar las resistencias en compresión de las mezclas de cemento adicionadas; en este estudio ocurrió cuando los contenidos de escoria son iguales o mayores al 60%. Dicho mejoramiento de propiedades mecánicas para las mezclas de activación alcalina puede deberse a la influencia de los activantes químicos empleados y al

procedimiento de curado efectuado con temperatura, factores que actúan como catalizadores en la reacción química y el temprano desarrollo de las resistencias mecánicas del concreto.

En este estudio fueron calculadas relaciones molares entre los activantes alcalinos y los polvos cementantes utilizados en las mezclas. Estos parámetros representan la relación de óxidos presentes en los materiales ceniza volante-escoria de alto horno y los activantes silicato de sodio e hidróxido de sodio. Los parámetros de relaciones molares principales para cada mezcla se presentan en la Tabla 6.

**Tabla 6.** Relaciones molares resultantes en las mezclas de activación alcalina.

| Relación molar                              | FA8-BFS2 | FA6-BFS4 | FA4-BFS6 | FA2-BFS2 |
|---------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 1,53     | 1,70     | 1,92     | 2,19     |
| $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$        | 4,26     | 4,34     | 4,45     | 4,57     |
| $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$          | 0,36     | 0,39     | 0,43     | 0,48     |

Como se observa en la Tabla 6, se presentan las relaciones entre los óxidos de sodio, aluminio y silicio de las mezclas de activación alcalina elaboradas. Davidovits [28] propuso intervalos de relaciones molares para las cuales el desempeño de los geopolímeros sería adecuado:  $0,2 < \text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 < 0,28$  y  $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,5$ . Similarmente, Kovalchuk *et al.* [28] establecen las relaciones molares de óxidos  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$  y  $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,0$ . En el presente trabajo, se observó: (i) para la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , los valores de las 4 mezclas resultaron mayores a 1, lo cual supera el límite propuesto por Kovalchuk *et al.* [29], y en consecuencia según reportan estos autores, pueden presentarse desequilibrios de cargas entre los iones de Aluminio y Sodio ( $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Na}^+$ ) y sustituciones de Silicio-Aluminio (Si-Al), y provocar menores resistencias mecánicas del concreto; (ii) para la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se observaron valores dentro del intervalo propuesto por Davidovits [28], para lo cual, el incremento de esta relación aumentó la resistencia a compresión de los especímenes evaluados; (iii) para la relación  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ , los valores en las 4 mezclas fueron mayores a 0,28 (Davidovits, [28]), lo cual, pudo haber limitado la resistencia a compresión de los especímenes. En síntesis, aunque las relaciones

molares  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de las mezclas alcalinas fabricadas en este estudio no cumplen con los intervalos propuestos por Kovalchuk *et al.* [29] y Davidovits, [28], la relación  $3,5 < \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,5$  si se cumplió para las 4 mezclas evaluadas, y se observó que en valores cercanos a 4,5 se presentan las mejores resistencias a compresión. Finalmente, cabe mencionar que para el presente estudio, no se alteró el diseño de mezcla ni las dosificaciones en peso de los activantes (lo cual podría modificar los valores de las relaciones molares y obtener mejores desempeños), sino únicamente se variaron los contenidos de ceniza y escoria a fin de caracterizar el desempeño mecánico de las mezclas de activación alcalina.

Por otra parte, es importante destacar el efecto del contenido de inquemados (ver Tabla 1) sobre el desempeño mecánico de las mezclas fabricadas. Los inquemados presentes en los materiales cementantes representan el porcentaje de partículas procedentes de una combustión incompleta en los procesos de producción. Como se observa en la Tabla 1, el material cementante con mayor contenido de inquemados resultó ser la ceniza volante, con un valor cercano al 8%. Según Bhanumathidas y Kalidas [30], los inquemados en las cenizas volantes pueden absorber fracciones de agua, inhibir el ingreso de aire y desmejorar la fluidez, lo cual aumenta la demanda de aditivos incorporadores de aire y plastificantes en la mezcla de concreto. Kearsley y Wainwright [31] sostienen que altos contenidos de carbón de las cenizas asimismo resultan en bajas resistencias mecánicas del concreto. Estos efectos fueron evidenciados en el presente trabajo: si bien, las propiedades de asentamiento y trabajabilidad son mejoradas por el empleo de cenizas volantes, durante la fabricación de las mezclas fue necesario incrementar las dosificaciones de plastificante en la medida que aumentaban los contenidos de ceniza volante (Tablas 2 y 4), y posteriormente en estado endurecido, los especímenes con altos contenidos de ceniza volante presentaron resistencias a compresión menores a las proporcionadas por los especímenes con escoria (Figura 8). De esta forma, se comprobó que además de la lenta reacción puzolánica, la inclusión de mayores contenidos de agua y plastificante en la mezcla disminuyen las resistencias finales a compresión del concreto, en este estudio evaluadas a 90 días.

### 3.1.1 Deformación unitaria

Los resultados de los ensayos de deformación unitaria por compresión de las mezclas,  $\varepsilon_o$ , se

muestran en la Tabla 7. Las tendencias obtenidas en deformación unitaria por compresión de la mezclas se muestran en la Figura 9.

**Tabla 7.** Resultados de deformación unitaria para cada tipo de mezcla.

| Identificación | Figura 6 | Esp 1   | Esp 2   | Esp 3   | X       | CV% |
|----------------|----------|---------|---------|---------|---------|-----|
| PC8-FA2        | a        | 0,00189 | 0,00192 | 0,00195 | 0,00192 | 1,2 |
| PC8-BFS2       | b        | 0,00193 | 0,00195 | 0,00206 | 0,00198 | 2,8 |
| PC6-FA4        | c        | 0,00173 | 0,00178 | 0,00182 | 0,00178 | 2,2 |
| PC6-BFS4       | d        | 0,00187 | 0,00189 | 0,00191 | 0,00189 | 1,0 |
| FA8-BFS2       | e        | 0,00208 | 0,00211 | 0,00214 | 0,00211 | 1,1 |
| FA6-BFS4       | f        | 0,00216 | 0,00219 | 0,00197 | 0,00217 | 4,4 |
| FA4-BFS6       | g        | 0,00220 | 0,00222 | 0,00225 | 0,00222 | 0,8 |
| FA2-BFS8       | h        | 0,00225 | 0,00230 | 0,00232 | 0,00229 | 1,3 |

Como se observa en la Tabla 7 y en las Figuras 7 y 9a, la mezcla PC6-FA4 presentó una reducción en deformación unitaria del 7% en comparación a la mezcla PC8-FA2, y la mezcla PC6-BFS4 presentó una reducción del 4% en comparación a los valores de la mezcla PC8-BFS2. En consecuencia, se evidencia que los especímenes con cemento presentan reducciones en deformación unitaria por compresión con el aumento de los contenidos de

ceniza volante y escoria de alto horno, en mayor medida para el caso de la ceniza volante. La mezcla con adición 40% de ceniza volante resultó ser la mezcla con cemento de menor capacidad de deformación unitaria, lo que permite afirmar que para el tiempo de 90 días evaluado en este estudio, la adición de ceniza volante reduce la capacidad de deformación unitaria del concreto al volverlo más rígido.

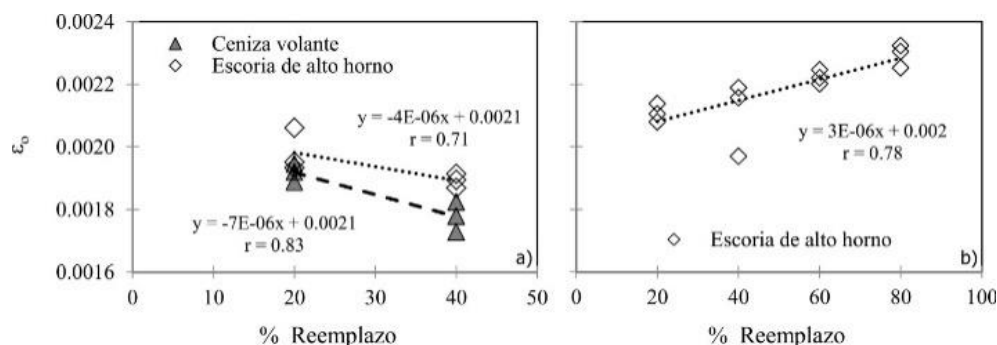


**Figura 9.** Tendencias obtenidas en deformación unitaria por compresión: a) mezclas con cemento, b) mezclas de activación alcalina.

Para el caso de las mezclas de activación alcalina, como se observa en la Tabla 7 y en las Figuras 7 y 9b, el incremento del porcentaje de escoria en la mezcla aumenta ligeramente la capacidad de deformación unitaria del concreto. Asimismo, todas las mezclas de activación alcalina presentaron deformaciones unitarias por compresión mayores a las presentadas por las mezclas con cemento. Por ejemplo, la mezcla de activación alcalina con menor desempeño en compresión, esto es, FA8-BFS2 presentó un incremento en la deformación unitaria por compresión de 9% en comparación a la mezcla

con cemento de mejor desempeño en compresión PC8-BFS2. Similarmente, la mezcla con dosificación 20% ceniza volante – 80% escoria de alto horno, FA2-BFS8, presentó un incremento de deformación unitaria por compresión de 16% en comparación a la mezcla con cemento de mejor desempeño en compresión, PC8-BFS2. Con base a estos resultados, nótese que las mezclas de activación alcalina pueden presentar valores de deformación unitaria superiores a los valores presentados por las mezclas con cemento adicionadas y al valor tradicional del concreto

simple de 0,002 [32] debido a las resistencias en compresión elevadas que presentan.

### 3.2 Módulo de elasticidad y relación de Poisson

Los resultados de los ensayos de módulo de

elasticidad,  $E_c$ , y relación de Poisson,  $\nu$ , de las mezclas a edad de 90 días se muestran en la Tabla 8. Las tendencias obtenidas en módulo de elasticidad y relación de Poisson se muestran en las Figuras 10 y 11, respectivamente.

**Tabla 8.** Resultados de módulo de elasticidad y relación de Poisson para cada tipo de mezcla.

| Identificación | Módulo de elasticidad, $E$ , MPa |       |       |       |     | Relación de Poisson, $\nu$ |       |       |       |     |
|----------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-----|----------------------------|-------|-------|-------|-----|
|                | Esp 1                            | Esp 2 | Esp 3 | X     | CV% | Esp 1                      | Esp 2 | Esp 3 | X     | CV% |
| PC8-FA2        | 22938                            | 23120 | 22678 | 22912 | 0,8 | 0,141                      | 0,139 | 0,138 | 0,139 | 0,8 |
| PC8-BFS2       | 23338                            | 23579 | 23128 | 23348 | 0,8 | 0,154                      | 0,157 | 0,152 | 0,154 | 1,2 |
| PC6-FA4        | 21906                            | 21698 | 21789 | 21798 | 0,4 | 0,122                      | 0,120 | 0,123 | 0,122 | 0,8 |
| PC6-BFS4       | 20402                            | 20689 | 20007 | 20366 | 1,4 | 0,150                      | 0,152 | 0,149 | 0,150 | 0,7 |
| FA8-BFS2       | 24429                            | 24689 | 24104 | 24407 | 1,0 | 0,176                      | 0,176 | 0,179 | 0,177 | 0,8 |
| FA6-BFS4       | 25738                            | 25651 | 25812 | 25734 | 0,5 | 0,188                      | 0,180 | 0,186 | 0,184 | 1,8 |
| FA4-BFS6       | 27663                            | 27995 | 27453 | 27704 | 0,9 | 0,200                      | 0,203 | 0,197 | 0,200 | 1,3 |
| FA2-BFS8       | 29736                            | 29650 | 29915 | 29767 | 0,7 | 0,213                      | 0,209 | 0,215 | 0,213 | 1,3 |

#### 3.2.1 Módulo de elasticidad

Como se observa en la Tabla 8 y en la Figura 10a, para las mezclas con cemento, el incremento en los porcentajes de reemplazo de ceniza volante y escoria de alto horno reduce los valores de módulo de elasticidad obtenidos. Así, la mezcla PC6-FA4 presentó una reducción en el módulo de elasticidad del 5% en comparación a la mezcla PC8-FA2, y la mezcla PC6-BFS4 presentó una reducción en

compresión del 13% en comparación a la mezcla PC8-BFS2. Para reemplazos del 20%, se observó que la mezcla con escoria de alto horno presentó valores de módulo de elasticidad similares a los proporcionados por la mezcla de ceniza volante; sin embargo, para reemplazos del 40%, el módulo de elasticidad de la mezcla con ceniza volante excedió los valores observados para la mezcla de escoria de alto horno.

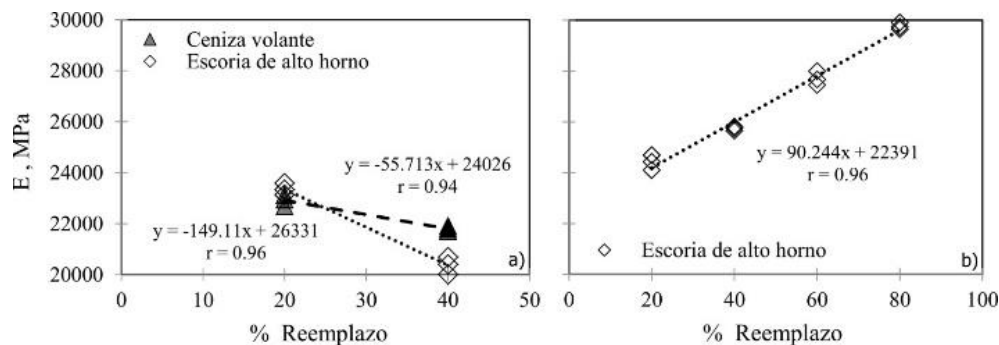


**Figura 10.** Tendencias obtenidas en módulo de elasticidad: a) mezclas con cemento, b) mezclas de activación alcalina.

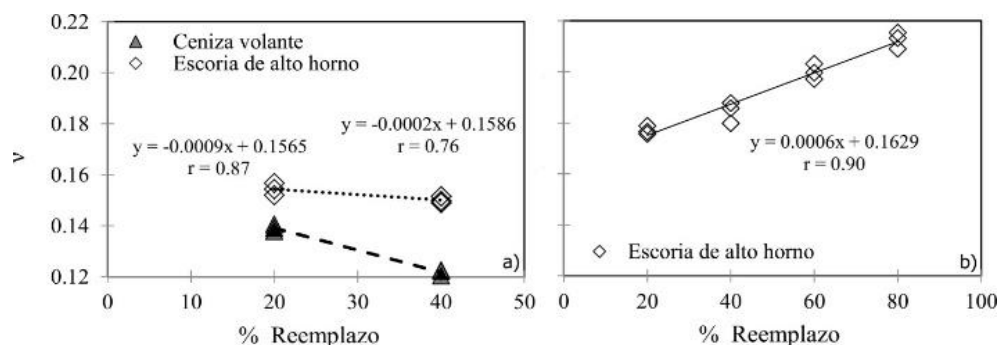


**Figura 11.** Tendencias obtenidas en relación de Poisson: a) mezclas con cemento, b) mezclas de activación alcalina.

Aunque la escoria de alto horno proporcionó las mayores resistencias a compresión en las mezclas, no proporciona un aumento igual en los valores de módulo de elasticidad por cuanto la forma angular de sus partículas no llenan completamente las porosidades en la matriz: lo contrario se observó para el caso de la ceniza volante, en donde se evidenciaron resistencias a compresión menores, pero mayores valores de módulo de elasticidad a causa de la forma esférica de sus partículas que se acomodan y llenan adecuadamente las porosidades de la matriz. De esta forma, se comprobó que el módulo de elasticidad del concreto demuestra una tendencia al aumento por la adición de grandes contenidos de ceniza volante, y se espera que dicho valor incremente en función del tiempo a causa de la reacción puzolánica de las cenizas generada. Similarmente, Malhotra y Metha [33] sugieren que el módulo de elasticidad del concreto con altos contenidos de ceniza volante puede incrementar debido a la presencia de cantidades considerables de partículas de ceniza sin reaccionar, las cuales actúan como agregado fino y generan una baja porosidad en la zona interfacial de la matriz. Por su parte, Bouzoubaâ *et al.* [34] evaluaron el efecto de las cenizas volantes como adiciones en el concreto para reemplazos del 55% y obtuvieron a 90 días módulos de elasticidad del orden de 40000 MPa, para lo cual concluyen que estos altos valores son debidos a la presencia de partículas esféricas de ceniza volante sin reaccionar que actúan como agregado fino y fortalecen la adherencia interfacial entre la pasta y los agregados. Como se observa de acuerdo a estas previas investigaciones, las cenizas volantes pueden actuar como material de relleno y aumentar la porosidad de la matriz, lo cual incrementa el módulo de elasticidad del concreto. En este sentido, Mindess *et al.* [35] manifiestan que el módulo de elasticidad es significativamente afectado por la porosidad; así, bajas porosidades resultan en altos valores de módulo de elasticidad del concreto. Kuder *et al.* [36] también evidenciaron que el módulo de elasticidad del concreto resulta ser menos sensible al incremento de las adiciones de ceniza volante y escoria de alto horno en comparación con la resistencia a compresión del concreto, y atribuyen el hecho a la reducción en la porosidad a causa de la formación del gel C-S-H de la reacción puzolánica, especialmente a edades posteriores. Este efecto de sensibilidad mencionado por Kuder *et al.* [36] fue observado en el presente estudio, de tal forma que

en función de los contenidos de reemplazo, las variaciones en resistencia a compresión de las mezclas fueron mayores a las variaciones observadas en módulo de elasticidad.

En cuanto a las mezclas de activación alcalina, como se observa en la Tabla 8 y en la Figura 10b, los valores de módulo de elasticidad incrementan linealmente con el aumento en el porcentaje de escoria de alto horno adicionado a las mezclas. Asimismo, todas las mezclas de activación alcalina presentaron módulos de elasticidad mayores a los aportados por las mezclas con cemento. Por ejemplo, la mezcla de activación alcalina con menor desempeño en compresión, esto es, FA8-BFS2 presentó un incremento en módulo de elasticidad de 6% en comparación a la mezcla con cemento de mejor desempeño en compresión PC8-BFS2. Similarmente, la mezcla FA2-BFS8, presentó un incremento módulo de elasticidad de 23% en comparación a la mezcla con cemento de mejor desempeño en compresión, PC8-BFS2. Con base a estos incrementos y a los evidenciados en los resultados de resistencia a compresión (Figura 8d), se puede concluir que el módulo de elasticidad aumenta con el incremento en las resistencias a compresión de estas mezclas. Según Topark *et al.* [37], la resistencia a compresión de los concretos de activación alcalina puede ser correlacionada con el módulo de elasticidad, donde el alto grado de polimerización provoca una matriz densa y altos valores de resistencia a compresión y módulo de elasticidad. Topark *et al.* [37] también reportan que el concreto geopolimérico puede exhibir módulos de elasticidad similares o mayores a los concretos de cemento Portland tradicionales cuando se emplean bajas relaciones de los activantes de silicato de sodio/hidróxido de sodio (SS/SH), lo que resulta en altas cantidades de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dicho efecto también fue observado en el presente estudio, puesto que el empleo de una relación de activantes SS/SH=0.18 provocó módulos de elasticidad mayores a los aportados por las mezclas con cemento. En adición, ha sido reportado que el alto contenido de silicato de sodio puede incrementar la elasticidad del concreto geopolimérico, resultando consecuentemente en valores bajos de módulo de elasticidad, menores a los de los concretos de cemento portland [38].

### 3.2.2 Relación de Poisson

En la Tabla 8 y en la Figura 11a, se observa para las

mezclas con cemento que el incremento en los contenidos de ceniza volante y escoria de alto horno disminuye los valores de relación de Poisson de los especímenes. Así, la mezcla PC6-FA4 presentó una reducción en relación de Poisson del 12% en comparación a la mezcla PC8-FA2, y la mezcla PC6-BFS4 presentó una reducción en relación de Poisson del 3% en comparación a la mezcla PC8-BFS2. De lo anterior se percibe que la reducción en la relación de Poisson del concreto es más sensible a las adiciones de ceniza volante, en comparación a las adiciones de escoria. Como se muestra en la Figura 11a, los menores valores de relación de Poisson fueron obtenidos para las mezclas con adición de ceniza volante, posiblemente debido a la mayor deformabilidad longitudinal de los compuestos de la hidratación de la ceniza, los cuales se consideran menos estables y rígidos que los obtenidos durante la hidratación del cemento Portland.

Para las mezclas de activación alcalina, como se observa en la Tabla 8 y en la Figura 11b, los valores de relación de Poisson incrementan con el aumento de los porcentajes de escoria adicionados. Esta tendencia es similar a la observada en resistencias a compresión, es decir, a medida que incrementa la resistencia a compresión de estas mezclas alcalinas, también lo hacen sus valores de relación de Poisson. De otro modo, como se observa en la Tabla 7 y en la Figura 11, los valores de relación de Poisson para las mezclas de activación alcalina resultan mayores a los valores de las mezclas con cemento adicionadas. Aldred y Day [39] afirman que la relación de Poisson del concreto geopolimérico se encuentra generalmente en un intervalo de 0.19 a 0.24, y sus valores son ligeramente mayores a los

presentados los concretos de cemento Portland tradicionales. En esta investigación también se encontró que los valores de relación de Poisson de las mezclas de activación alcalina están en el orden de 0.18 a 0.21, lo cual es acorde a lo planteado por Aldred y Day [39].

### 3.3 Resistencia a la tracción

Los resultados de los ensayos en tracción de las mezclas,  $f_t$ , a edad de 90 días, se muestran en la Tabla 9. Las tendencias obtenidas en tracción para cada mezcla se muestran en las Figura 12.

Como se observa en la Tabla 9 y en la Figura 12a, la adición de ceniza volante disminuye en mayor medida la resistencia a la tracción del concreto, en comparación con las adiciones de escoria de alto horno. Así, la mezcla PC6-FA4 presentó una reducción de resistencia a tracción del 15% en comparación a la mezcla PC8-FA2, y la mezcla PC6-BFS4 presentó una reducción de resistencia a tracción del 6% en comparación a la mezcla PC8-BFS2.

**Tabla 9.** Resultados de resistencia a tracción para cada tipo de mezcla.

| Identificación | Esp 1 | Esp 2 | Esp 3 | X    | CV% |
|----------------|-------|-------|-------|------|-----|
| PC8-FA2        | 3,11  | 3,37  | 3,19  | 3,22 | 3,3 |
| PC8-BFS2       | 3,33  | 3,45  | 3,49  | 3,42 | 3,4 |
| PC6-FA4        | 2,83  | 2,80  | 2,58  | 2,74 | 2,7 |
| PC6-BFS4       | 3,28  | 3,20  | 3,11  | 3,20 | 3,2 |
| FA8-BFS2       | 2,86  | 2,70  | 2,61  | 2,72 | 3,8 |
| FA6-BFS4       | 3,25  | 3,40  | 3,31  | 3,32 | 3,4 |
| FA4-BFS6       | 3,54  | 3,50  | 3,34  | 3,46 | 3,3 |
| FA2-BFS8       | 3,75  | 3,70  | 3,80  | 3,75 | 2,7 |

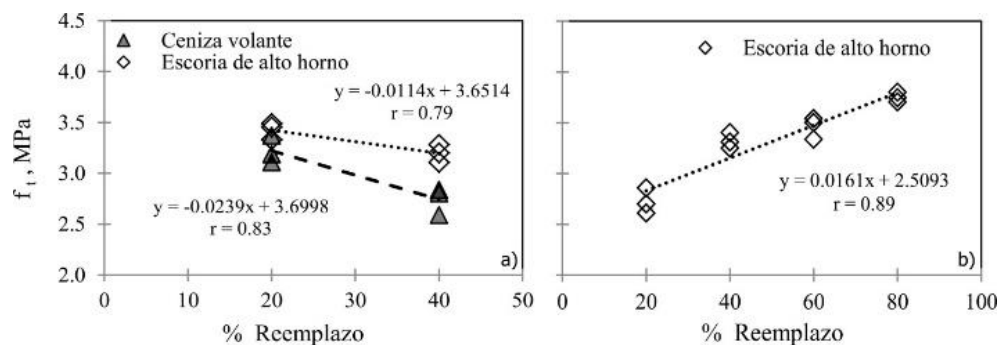


**Figura 12.** Tendencias obtenidas en tracción: a) mezclas con cemento, b) mezclas de activación alcalina.

De esta forma, se observó que el contenido óptimo de reemplazo resultó ser del 20% para la ceniza volante y la escoria de alto horno. Estos resultados han sido comparados con las experiencias de otros estudios. Por ejemplo, Siddique [6] observó que la resistencia a tracción del concreto disminuyó con el incremento de adiciones de ceniza volante, efecto que igualmente ha sido observado en el presente estudio. De la misma forma, Siddique [6] encontró que la variación en la resistencia a tracción del concreto con contenidos de ceniza volante es similar a la observada en el caso de resistencias a compresión. En el presente estudio también se apreció que el desempeño en tracción de las mezclas variaba de forma similar al desempeño en compresión. En cuanto al efecto de la escoria, Topçu y Boga [40] evaluaron la resistencia a tracción del concreto con adiciones de escoria de alto horno, y encontraron que el contenido de 25% de escoria proporciona las mejores resistencias a tracción. Aldea *et al.* [24] comprobaron que adiciones del 25% de escoria de alto horno en el concreto presentan resistencias a tracción comparables con los concretos de 100% cemento Portland tradicional, y que las tendencias de las resistencias a tracción son comparables con las tendencias en compresión. Estos efectos también fueron observados en este estudio: aunque no se elaboró una mezcla de control 100% cemento (por tratarse de mezclas binarias), se observó que la adición del 20% de escoria de alto horno presentaba las mayores resistencias a tracción de las mezclas con cemento, al igual que en resistencia a compresión; además se observó que en función de las adiciones, el comportamiento del concreto en compresión variaba de forma similar al comportamiento en tracción.

En relación a las mezclas activadas alcalinamente, como se observa en la Tabla 9 y en la Figura 12b, las resistencias a tracción incrementan con el aumento de la adiciones de escoria en el concreto. La mezcla FA8-BFS2 presenta una resistencia a la tracción de 2,72 MPa, menor a la mezcla con cemento PC8-BFS2 de mejor desempeño en compresión, es decir, 3,22 MPa. Sin embargo, la mezcla de composición 60% ceniza volante – 40% escoria de alto horno (FA6-BFS4), con una resistencia a la tracción de 3,32 MPa, logró superar la resistencia a tracción de la mezcla PC8-BFS2, al

igual que la mezcla FA2-BFS8 con una resistencia a la tracción de 3,75 MPa. Este efecto fue muy parecido a las tendencias observadas en compresión para este tipo de mezclas.

### 3.4 Módulo de rotura

Los resultados de los ensayos en módulo de rotura de las mezclas,  $f_r$ , a edad de 90 días, se muestran en la Tabla 10. Las tendencias obtenidas en módulo de rotura para cada mezcla se muestran en las Figura 13.

**Tabla 10.** Resultados de módulo de rotura para cada tipo de mezcla.

| Identificación | Esp 1 | Esp 2 | Esp 3 | X    | CV% |
|----------------|-------|-------|-------|------|-----|
| PC8-FA2        | 3,27  | 3,20  | 3,41  | 3,29 | 2,7 |
| PC8-BFS2       | 3,43  | 3,50  | 3,64  | 3,52 | 2,4 |
| PC6-FA4        | 2,93  | 3,05  | 2,90  | 2,96 | 2,2 |
| PC6-BFS4       | 3,39  | 3,27  | 3,41  | 3,36 | 1,9 |
| FA8-BFS2       | 3,09  | 2,99  | 3,18  | 3,08 | 2,5 |
| FA6-BFS4       | 3,56  | 3,70  | 3,79  | 3,68 | 2,5 |
| FA4-BFS6       | 3,67  | 3,41  | 3,38  | 3,49 | 3,7 |
| FA2-BFS8       | 4,08  | 4,20  | 4,26  | 4,18 | 1,8 |

Como se observa en la Tabla 10 y en la Figura 13a, el módulo de rotura del concreto disminuye con el incremento de los porcentajes de ceniza volante y escoria del alto horno adicionados, en mayor medida para las adiciones de ceniza volante. Así, la mezcla PC6-FA4 presentó una reducción de módulo de rotura del 10% en comparación a la mezcla PC8-FA2, y la mezcla PC6-BFS4 presentó una reducción de módulo de rotura del 5% en comparación a la mezcla PC8-BFS2. Siddique [6], observó que la resistencia a flexión del concreto disminuyó con el incremento de adiciones de ceniza volante, lo cual también ha sido observado en el presente estudio. En el estudio de Li *et al.* [23], al igual que para los resultados hallados en compresión, se obtuvieron los mejores desempeños en módulo de rotura cuando el contenido de ceniza en la mezcla varió del 25% al 30%. En el presente estudio, se observó que el contenido óptimo tanto para la ceniza volante como para la escoria fue del 20%, presentándose en estos niveles los valores más elevados en módulo de rotura para las mezclas con cemento. No obstante, las adiciones de ceniza volante generan los valores más bajos de módulo de rotura registrados.

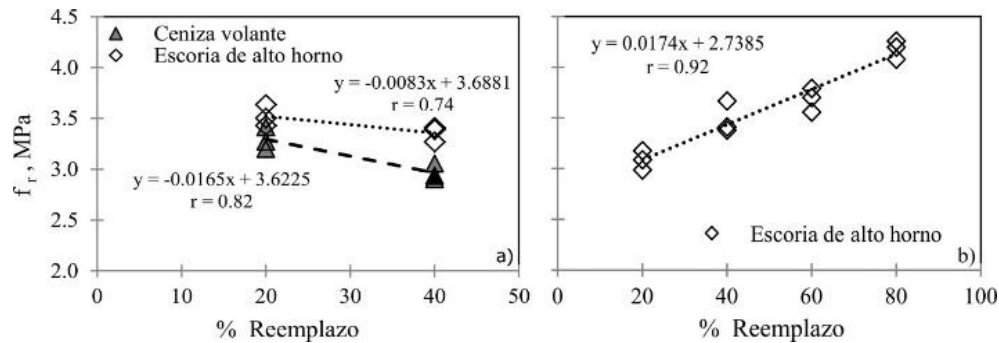


**Figura 13.** Tendencias obtenidas en módulo de rotura: a) mezclas con cemento, b) mezclas de activación alcalina.

En cuanto a las mezclas de activación alcalina, como se observa en la Tabla 10 y en la Figura 13b, la adición de contenidos de escoria incrementa el módulo de rotura del concreto. La mezcla FA8-BFS2 presenta un módulo de rotura 3,08 MPa, menor a la mezcla con cemento PC8-BFS2 de mejor desempeño en compresión, es decir, 3,29 MPa. Sin embargo, la mezcla de composición 60% ceniza volante – 40% escoria de alto horno (FA6-BFS4), con un módulo de rotura de 3,68 MPa, logró superar la resistencia a tracción de la mezcla PC8-BFS2, al igual que la mezcla FA2-BFS8 con una resistencia a la tracción de 4,18 MPa. Este efecto fue muy parecido a las tendencias observadas en compresión para este tipo de mezclas.

A partir de las tendencias de los resultados medidos,

en la Tabla 11 se proponen modelos de predicción de los parámetros mecánicos para los concretos adicionados con ceniza volante y escoria de alto horno, y los de activación alcalina, y en la Tabla 12 se presentan las constantes empleadas en dicha determinación. La dispersión de estos parámetros fue evaluada mediante el coeficiente de correlación  $r$ , definido como un indicador de la intensidad de la relación lineal entre los valores estimados y los datos experimentales. Con base en los valores  $r$  de las ecuaciones, se puede afirmar que los modelos de predicción propuestos son adecuados, ya que estos valores varían entre 0,70 y 0,97; es decir, son cercanos a 1. Lo anterior indica que existe una estrecha relación entre los parámetros observados y los calculados.

**Tabla 11.** Ecuaciones propuestas para la determinación de las propiedades mecánicas del CRFA.

| Propiedad                | Ecuación Propuesta                               | Unidad |
|--------------------------|--------------------------------------------------|--------|
| Resistencia a compresión | $f_c = [A (\% \text{ reemplazo}) + B]$           | MPa    |
|                          | $\varepsilon_o = [A (\% \text{ reemplazo}) + B]$ | -      |
| Módulo de elasticidad    | $E_c = [A (\% \text{ reemplazo}) + B]$           | MPa    |
| Relación de Poisson      | $\nu = [A (\% \text{ reemplazo}) + B]$           | -      |
| Resistencia a tracción   | $f_t = [A (\% \text{ reemplazo}) + B]$           | MPa    |
| Módulo de Rotura         | $f_r = [A (\% \text{ reemplazo}) + B]$           | MPa    |

**Tabla 12.** Constantes de las ecuaciones propuestas para la determinación de las propiedades mecánicas de los concretos.

| Parámetro         | Tipo de mezcla                    | Constante |        | Coeficiente de correlación |
|-------------------|-----------------------------------|-----------|--------|----------------------------|
|                   |                                   | A         | B      |                            |
| $f_{c\ 28\ días}$ | Adición con ceniza volante        | -0,249    | 19,474 | $r = 0,89$                 |
|                   | Adición con escoria de alto horno | -0,180    | 20,756 | $r = 0,94$                 |
|                   | De activación alcalina            | 0,129     | 19,440 | $r = 0,93$                 |
| $f_{c\ 90\ días}$ | Adición con ceniza volante        | -0,121    | 25,549 | $r = 0,79$                 |
|                   | Adición con escoria de alto horno | -0,073    | 29,494 | $r = 0,82$                 |
|                   | De activación alcalina            | 0,179     | 20,323 | $r = 0,92$                 |
| $\varepsilon_o$   | Adición con ceniza volante        | -0,000007 | 0,0021 | $r = 0,83$                 |
|                   | Adición con escoria de alto horno | -0,000004 | 0,0021 | $r = 0,71$                 |
|                   | De activación alcalina            | 0,000003  | 0,0020 | $r = 0,78$                 |
| $E_c$             | Adición con ceniza volante        | -55,713   | 24026  | $r = 0,96$                 |
|                   | Adición con escoria de alto horno | -149,110  | 26331  | $r = 0,94$                 |
|                   | De activación alcalina            | 90,244    | 22391  | $r = 0,96$                 |
| $\nu$             | Adición con ceniza volante        | -0,0009   | 0,157  | $r = 0,87$                 |
|                   | Adición con escoria de alto horno | -0,0002   | 0,159  | $r = 0,76$                 |
|                   | De activación alcalina            | 0,0006    | 0,163  | $r = 0,90$                 |
| $f_t$             | Adición con ceniza volante        | -0,0239   | 3,700  | $r = 0,83$                 |
|                   | Adición con escoria de alto horno | -0,0114   | 3,651  | $r = 0,79$                 |
|                   | De activación alcalina            | 0,0161    | 2,509  | $r = 0,89$                 |
| $f_r$             | Adición con ceniza volante        | -0,0165   | 3,622  | $r = 0,82$                 |
|                   | Adición con escoria de alto horno | -0,0083   | 3,688  | $r = 0,74$                 |
|                   | De activación alcalina            | 0,0174    | 2,738  | $r = 0,92$                 |

#### 4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de los ensayos mecánicos realizados, se evaluó el efecto de las adiciones de ceniza volante y escoria de alto horno sobre el desempeño mecánico de sistemas cementantes binarios de concretos adicionados y de activación alcalina, y se proponen ecuaciones que permiten representar dicho comportamiento. Los resultados del estudio permiten concluir lo siguiente:

Los contenidos de reemplazo óptimos de ceniza volante y escoria de alto horno en los concretos con cemento Portland tradicional resultaron ser equivalentes al 20%, nivel para el cual se presentaron los mejores desempeños en compresión, tracción y módulo de rotura de los especímenes evaluados. Adicionalmente, aunque no se emplearon contenidos de reemplazo mayores al

40%, se observó que reemplazos mayores al 20% de ceniza volante y escoria de alto horno disminuyen las resistencias a compresión, tracción y módulo de rotura del concreto a la edad final evaluada de 90 días.

La adición de ceniza volante en el concreto genera las mayores reducciones en resistencia a compresión, resistencia a la tracción y módulo de rotura para los niveles de reemplazo empleados de 20% y 40%, en comparación con las adiciones de escoria de alto horno empleadas. Sin embargo se observó que las adiciones de ceniza volante pueden incrementar el desempeño mecánico del concreto a edades posteriores debido al crecimiento paulatino de su hidratación en función del tiempo.

El módulo de elasticidad del concreto demuestra una tendencia al aumento por la adición de grandes contenidos de ceniza volante, y se espera que dicho valor incremente en función del tiempo a causa de

la reacción puzolánica de las cenizas generada. También se evidenció que el módulo de elasticidad del concreto aumenta con el incremento de las resistencias a compresión, tanto para las mezclas adicionadas como para las mezclas de activación alcalina.

La adición de ceniza volante en el concreto genera las mayores reducciones de relación de Poisson, en comparación con las adiciones de escoria de alto horno utilizadas. Los menores valores de relación de Poisson fueron obtenidos para las mezclas con adición de ceniza volante, posiblemente debido al efecto de relleno que proporcionan las partículas de ceniza en la matriz, y que a razón de su geometría esférica y tamaño, aumentan la rigidez del concreto y reducen su deformabilidad. En cuanto a los concretos de activación alcalina, se observó que los valores de relación de Poisson aumentan en función de los contenidos de escoria adicionados.

Las propiedades mecánicas en compresión, tracción y módulo de rotura de los concretos de activación alcalina incrementan en función del contenido de escoria adicionado. Para este estudio, las mezclas de activación alcalina con adiciones iguales o mayores al 40% de escoria de alto horno superaron los desempeños mecánicos de las mezclas con cemento adicionadas; por lo tanto se afirma que el desempeño mecánico de los concretos de activación alcalina puede ser comparable y/o superior al desempeño mecánico de los concretos adicionados con ceniza volante y escoria de alto horno, a causa de los activantes químicos y procedimientos de curado con temperatura empleados los cuales actúan como catalizadores en el desarrollo de resistencias a tempranas edades.

Las ecuaciones propuestas aplican para sistemas binarios de concretos adicionados y de activación alcalina empleando cenizas volantes y escorias de alto horno, con resistencias a compresión a 90 días entre 20 y 35 MPa. No obstante, aunque los resultados pueden variar de acuerdo a la naturaleza de las cenizas y escorias, y al tipo y dosificación de activantes químicos a emplear, dichas ecuaciones ilustran en general el comportamiento de estos concretos en las propiedades mecánicas de compresión, módulo de elasticidad y relación de Poisson, tracción y módulo de rotura.

## 5. AGRADECIMIENTOS

A la Vicerrectoría de Investigaciones de la

Universidad Militar Nueva Granada por el financiamiento del proyecto ING 1572. De igual forma a la compañía Acerías Paz del Río por la donación del material de escoria suministrado.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Olanrewaju, D.O., Akinpelu, A.A., "Lightweight concrete using local industrial by product," *Journal of Mechanics Engineering and Automotion*, vol. 4, pp. 505-510, 2014.
- [2]. Benhelal, E., Zahedi, G., Shamsaei, E., Bahadori, A., "Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry," *Journal of Cleaner Production*, vol. 51, pp. 142-161, July 2013. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.10.049.
- [3]. Ishak, S.A., Hashim, H., "Low carbon measures for cement plant – a review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 103, pp. 260-274, September 2015. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.11.003.
- [4]. Tolhurst L. *Commercial recovery of metals from coal ash – global review*, 1st ed. Oxford (UK): Lucid Briefings, November 2014, p. 112.
- [5]. ACI Committee 226, "The use of fly ash in concrete," American Concrete Institute, Detroit, MI, Tech. Rep. ACI 226.3R-87, 1987. DOI: 10.14359/1612.
- [6]. Siddique, R., "Performance characteristics of high-volume class F fly ash concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 3, pp. 487-493, March 2004. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.09.002.
- [7]. Aperador, W., Mejía de Gutiérrez, R., Bastidas, D.M., "Steel corrosion behaviour in carbonated alkali-activated slag concrete," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 9, pp. 2027-2033, September 2009. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.05.033.
- [8]. Islam, M., Patel, R.K., "Thermal activation of basic oxygen furnace slag and evaluation of its fluoride removal efficiency," *Chemical Engineering Journal*, vol. 169, no. 1-3, pp. 68-77, May 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.054.
- [9]. Torres-Carrasco, M., Rodríguez-Puertas, C., Alonso, M., Puertas, F., "Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 54, no. 2, pp. 45-57, March 2015. DOI:10.1016/j.bsecv.2015.03.004
- [10]. Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Deveci, H., Erdemir, F., "Paste backfill of high-sulphide mill tailings using alkali-activated blast furnace slag: Effect of activator nature, concentration and slag properties," *Minerals Engineering*, vol. 83, pp.

- 117-127, November 2015. DOI:10.1016/j.mineng.2015.08.022
- [11]. Chanh NV, Trung BD, Tuan DV (2008). Recent research geopolymer concrete. The 3 rd ACF International Conference –ACF/VCA.
- [12]. Rodríguez Martínez E.D. (2009), Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante (Efficiency of alkaline activators based on different silica sources for the production of fly ash geopolymers) (Thesis), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- [13]. Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P., “Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement,” Miner. Eng., vol. 29, pp. 89-104, March 2012. DOI: 10.1016/j.mineng.2011.09.009.
- [14]. Hoja técnica de producto Sika Viscocrete 2100. Sika S.A., Bogotá, Colombia, 2014.
- [15]. Ficha de datos de seguridad Panreac lentejas PA-ACS-ISO. PANREAC QUÍMICA S.L.U., Barcelona, España, 2001.
- [16]. Norma ASTM C 31-15, Standard practice for making and curing concrete test specimens in the field, Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2015.
- [17]. Norma ASTM C 39-15, Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens, Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2015.
- [18]. Norma ASTM C 469-14, Standard test method for static modulus of elasticity and Poisson’s ratio of concrete in compression, Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2014.
- [19]. Norma ASTM C 496-11, Standard test method for splitting tensile strength of cylindrical concrete specimens, Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2011.
- [20]. Norma ASTM C 78-15, Standard test method for flexural strength of concrete (using simple beam with third-point loading), Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2015.
- [21]. Norma ASTM C 143-15, Standard test method for slump of hydraulic-cement concrete, Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2015.
- [22]. Ramezani-pour, A.A., Malhotra, V.M., “Effect of curing on the compressive strength, resistance to chloride-ion penetration and porosity of concretes incorporating slag, fly ash or silica fume,” Cement and Concrete Composites, vol. 17, no. 2, pp. 125-133, January 1995. DOI: 10.1016/0958-9465(95)00005-W.
- [23]. Li, D., Shen, J., Chen, Y., Cheng, L., Wu, X., “Study of properties on fly ash-slag complex cement,” Cement and Concrete Research, vol. 30, no. 9, pp. 1381-1387, September 2000. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00360-4.
- [24]. Aldea, C.M., Young, F., Wang, K., Shah, S.P., “Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement,” Cement and Concrete Research, vol. 30, no. 3, pp. 465-472, March 2000. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00200-3.
- [25]. Guo, L.P., Sun, W., Zheng, K.R., Chen, H.J., Liu, B., “Study on the flexural fatigue performance and fractal mechanism of concrete with high proportions of ground granulated blast-furnace slag,” Cement and Concrete Research, vol. 37, no. 2, pp. 242-250, February 2007. DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.11.009.
- [26]. Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E., “Mineral admixtures in mortars: effect of inert materials on short-term hydration,” Cement and Concrete Research, vol. 33, no. 12, pp. 1939-1947, December 2003. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00183-2.
- [27]. Erdem, T.K., Kirca, O., “Use of binary and ternary blends in high strength concrete,” Construction and Building Materials, vol. 22, no. 7, pp. 1477-1483, July 2008. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.03.026.
- [28]. Davidovits, J. Mineral polymers and methods of making them. United States Patent: 4,349,386. USA, 1982.
- [29]. Kovalchuk, G., Fernández-Jimenez, A., Palomo, A., “Activación alcalina de cenizas volantes. Relación entre el desarrollo mecánico resistente y la composición química de la ceniza,” Materiales de Construcción, vol. 58, no. 291, pp. 35-52, Julio 2008. DOI: 10.3989/mc.2008.v58.i291.101.
- [30]. Bhanumathidas, N., Kalidas, N., “Fly ash: The resource of construction industry,” The Indian Concrete Journal, vol. 77, no. 4, pp. 997-1004, April 2003.
- [31]. Kearsley, E.P., Wainwright, P.J., “The effect of fly ash properties on concrete strength,” Journal of the South African Institute of Civil Engineering, vol. 45, no. 1, pp. 19-26, April 2003.
- [32]. CEB-FIP, “CEB-FIP Model Code 1990 Design Code,” Comité Euro-International du Béton, p.

- 461, 1993.
- [33]. Malhotra, V.M., Metha, P.K., "High-Performance, High-Volume Fly Ash Concrete," Supplementary Cementing Materials for Sustainable Development, Inc. Ottawa, Canada, p. 101, 2002.
- [34]. Bouzoubaâ, N., Zhang, M.H., Malhotra, V.M., "Laboratory-produced high-volume fly ash blended cements: compressive strength and resistance to the chloride-ion penetration of concrete," Cement and Concrete Research, vol. 30, no. 7, pp. 1037-1046, July 2000. DOI: 10.1016/S0008-8846(00)00299-4.
- [35]. Mindess, S., Young, F.J., Darwin, D. Concrete. 2nd ed. Upper Saddle River (EUA): Prentice Hall, 2003. p. 644.
- [36]. Kuder, K., Lehman, D., Berman, J., Hannesson, G. Shogren, R., "Mechanical properties of self consolidating concrete blended with high volumes of fly ash and slag," Construction and Building Materials, vol. 34, pp. 285-295, September 2012. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.02.034
- [37]. Topark-Ngarm P., Chindaprasirt, P., Sata, V., "Setting time, strength and bond of high calcium fly ash geopolymer concrete," J Mater Civ. Eng., vol. 27, no. 7, 04014198, July 2015.
- [38]. Olivia, M., Nikraz, H., "Properties of fly ash geopolymer concrete designed by taguchi method," Materials & Design, vol. 36, pp. 191-198, April 2012. DOI: 10.1016/j.matdes.2011.10.036.
- [39]. Aldred, J., Day, J., "Is geopolymer concrete a suitable alternative to traditional concrete?". En: Proceedings del 37th Conference on Our World in Concrete & Structures. Singapore: CI Premier, 2012 p. 14.
- [40]. Topçu, I.B., Boga, A.R. "Effect of ground granulate blast-furnace slag on corrosion performance of steel embedded in concrete," Materials & Design, vol. 31, no. 7, pp. 3358-65, 2010. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.01.057.

## TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA<sup>1</sup>, NombreB ApellidoB<sup>1\*</sup>, NombreC ApellidoC<sup>2</sup>

1: Dirección de Afiliación 1 (*colocar dirección completa*)

2: Dirección de Afiliación 2 (*colocar dirección completa*)

\* e-mail: [nombre@correo.com](mailto: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](http://www.rlmm.org), a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la RLMM reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón se recomienda a los autores hacer uso de las instrucciones de formato indicadas en el presente documento, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su

versión final (revisada).

Completado este proceso, los autores recibirán un correo de aceptación, por parte del respectivo Editor de Área, donde se indicará, de ser factible, el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

Es importante notar que la RLMM **cobra un cargo correspondiente a 10 US\$ por página editada de cada artículo regular a ser publicado**. El monto recaudado será utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar parcialmente la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

El pago en US\$ se puede realizar a través de nuestra cuenta de PayPal cuyos datos se encuentran en nuestra página web:

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

Exclusivamente para el caso de autores Venezolanos, el cobro se realizará en moneda local (Bs.) a la tasa de cambio oficial, mediante depósito en cuenta correspondiente (favor solicitar detalles al momento del pago).

**El pago es obligatorio para poder proceder a la publicación de los artículos y se solicitará una vez que el artículo sea aceptado.** Consideramos que este nuevo cargo por páginas se hace indispensable para que la RLMM pueda seguir siendo publicada en el futuro con la misma celeridad y calidad que la ha caracterizado en estos últimos años.

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

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

### 2.1.- Texto principal

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

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

### 2.1.1.- Títulos

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

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

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

### 3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 3.1.- Figuras y Tablas

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

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

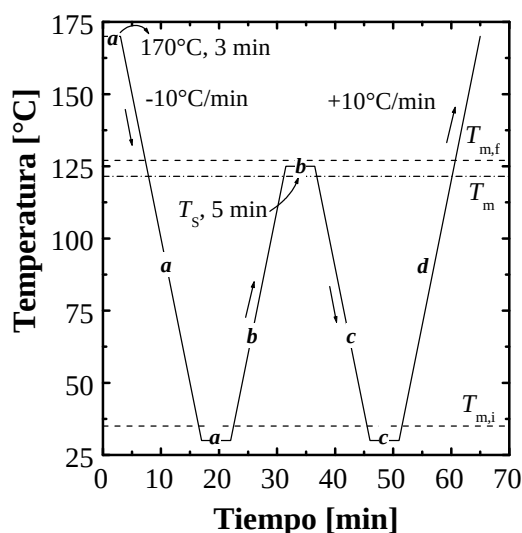


**Figura 1.** Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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

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

| <i>Propiedades</i>                                 | <i>PET-1</i> | <i>PET-2</i> | <i>PET-3</i> |
|----------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Tipo                                               | Copol.       | Copol.       | Homopol.     |
| Contenido de ácido isoftálico [% mol] <sup>a</sup> | 2,32         | 2,28         | -            |
| Contenido de dietilenglicol [% mol] <sup>a</sup>   | 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).

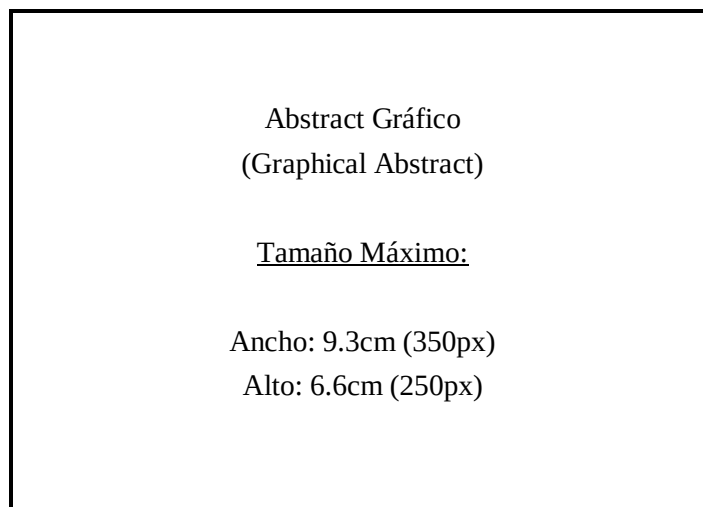
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el 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 Fracturas de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J. Mat. Sci. 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. Encyclopedia of Chemical Technology [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

### Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con 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](http://www.rlmm.org) (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descarga de la página web de la revista.

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

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

### DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

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

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

## INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

### 1. TEMÁTICA Y ALCANCE

La Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **RLMM** (LatinAmerican Journal of Metallurgy and Materials), es una publicación científica, dedicada al campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. La **RLMM** fue creada en el año 1981 ante la necesidad de mantener informados a los investigadores, profesionales y estudiantes de los avances científicos básicos y tecnológicos alcanzados en Iberoamérica en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Su principal interés es la publicación de trabajos arbitrados originales de investigación y desarrollo en ciencia e ingeniería de los materiales (metales, polímeros, cerámicas, biomateriales, nuevos materiales y procesos y materiales compuestos).

- a. **Artículos Regulares:** Son contribuciones libres por parte de autores que desean divulgar los resultados de sus investigaciones y desarrollos en la **RLMM**. Estos artículos son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- b. **Artículos invitados:** Son artículos que escriben reconocidos expertos iberoamericanos por invitación especial del Comité Editorial de la **RLMM**. Estos artículos también son arbitrados por pares (ver Proceso de Revisión por Pares).
- c. Artículos publicados en números especiales de la **RLMM** denominados **SUPLEMENTOS** y que son dedicados a publicar proceedings de congresos específicos. Estos artículos son arbitrados por comisiones "ad hoc" nombradas por los organizadores de dichos eventos.

### 2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

Los trabajos remitidos a la **RLMM** son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Los trabajos son enviados a un mínimo de tres árbitros cuyas instituciones de adscripción sean diferentes a las de todos los autores del artículo.

En el momento de enviar su artículo, el autor de correspondencia también deberá enviar una planilla (cuyo formato se encuentra en las normas para autores) con una lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo.

Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la **RLMM**.

El Comité Editorial de la **RLMM** hace lo posible para que la fase de arbitraje no supere (salvo en casos excepcionales) un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso de tres (3) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re-envío a la **RLMM** para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, será considerado como un nuevo artículo.

Asimismo, es importante para el Comité Editorial de la **RLMM** reducir el tiempo dedicado a las actividades de edición (formato) del manuscrito. Por esta razón es necesario que los autores hagan uso de las instrucciones de formato indicadas en la siguiente sub-sección, a fin de poder difundir en versión electrónica el artículo en su versión final (revisada) en un plazo de tres (3) meses, a partir de la fecha de envío a los autores de las observaciones realizadas por los árbitros y por el propio Comité Editorial.

Completado este proceso, los autores recibirán la carta/e-mail de aceptación definitiva donde se podrá indicar el volumen en el cual será publicado su trabajo, realizándose primeramente una publicación "on-line" del trabajo antes de su aparición en la versión impresa de la revista.

## 3. INDEXACIÓN

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

- Scopus (Elsevier)
- CSA Engineering Research Database: Incluida en los siguientes índices:
  - CSA / ASCE Civil Engineering Abstracts
  - Earthquake Engineering Abstracts
  - Mechanical & Transportation Engineering Abstracts
- CSA High Technology Research Database with Aerospace: Incluida en los siguiente índices:
  - Aerospace & High Technology Database
  - Computer and Information Systems Abstracts
  - Electronics and Communications Abstracts
  - Solid State and Superconductivity Abstracts
- CSA Materials Research Database with METADEX: Incluida en los siguiente índices:
  - Aluminium Industries Abstracts
  - Ceramic Abstracts / World Ceramic Abstracts
  - Copper Data Center Database
  - Corrosion Abstracts
  - Engineered Materials Abstracts: Indexada en los siguientes sub-índices
    - Advanced Polymer Abstracts
    - Composite Industry Abstracts
    - Engineered Materials Abstracts, Ceramics
  - Materials Business File
  - Metals Abstracts/METADEX
- Catálogo LATINDEX: Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
- PERIÓDICA: Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias

- REVENCYT: Índice y Biblioteca Electrónica de Revistas Venezolanas de Ciencia y Tecnología.
- SciELO Venezuela: Scientific Electronic Library Online - Venezuela. *Ingresada a la Colección ScieLo Venezuela certificada el 30 de junio de 2008. Acceso disponible a través de las web: "SciELO Venezuela", para ver las versiones completas de los artículos publicados en los números 1 y 2 de los volúmenes 22 al 29 y el número 2 del volumen 21, en formato HTML.*

De interés para investigadores venezolanos:

Desde el año 2007, la **RLMM** es clasificada por el **Observatorio Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (ONCTI)** como una **Publicación Tipo "A"** al estar indexada en el *Catálogo Latindex*, en SciELO- Revistas Certificadas y por obtener un puntaje de 78,3 en la *Evaluación de Mérito* del año 2007 realizada por el *FONACIT*, puntaje que supera apreciablemente el mínimo de 55,0 puntos exigidos.