

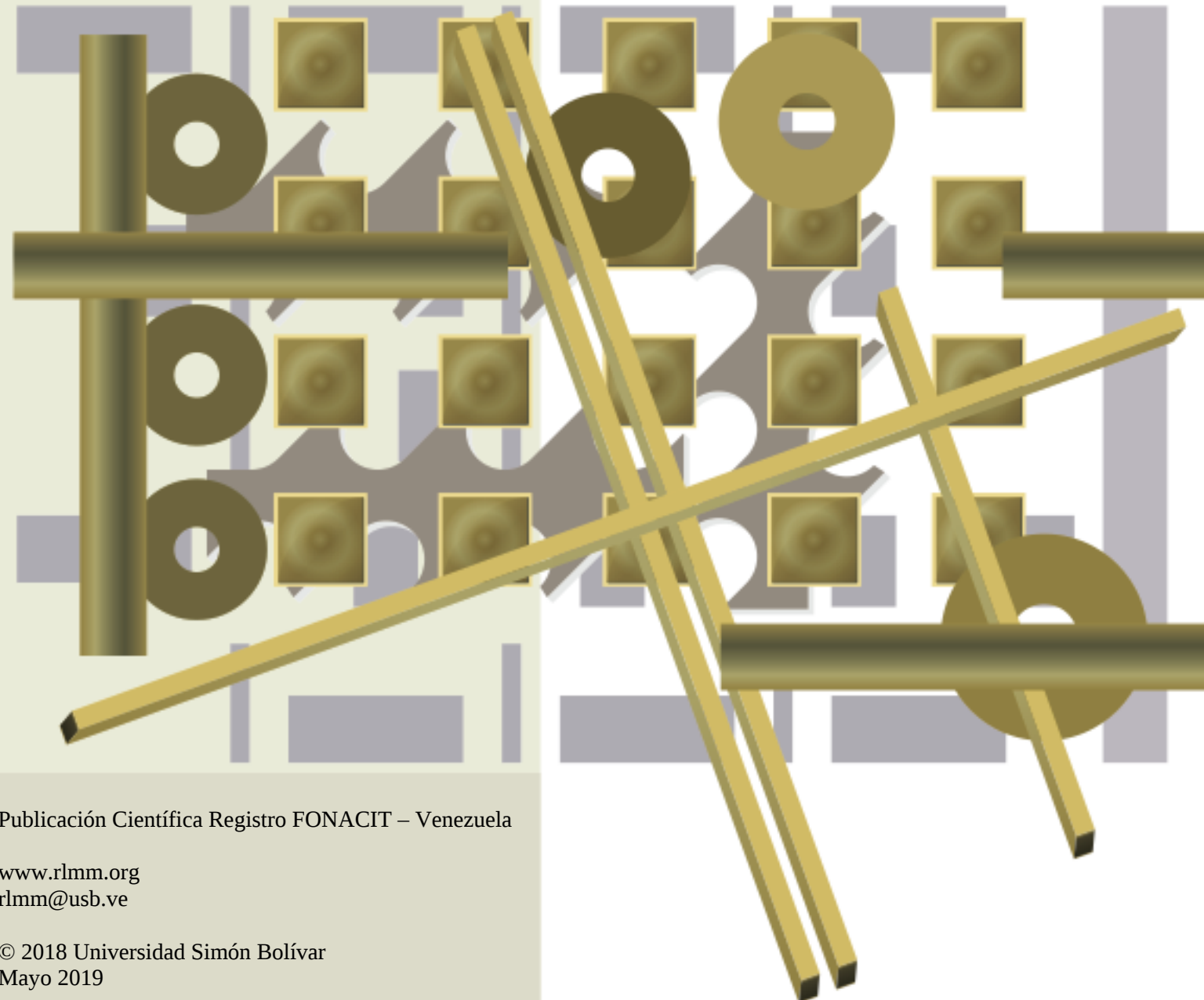


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 38 No. 2 (p. 118-196)



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

Publicación Científica Registro FONACIT – Venezuela

www.rlmm.org
rlmm@usb.ve

© 2018 Universidad Simón Bolívar
Mayo 2019

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe | Chief Editor

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

Editores de Área | Area Editors

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

Cerámicas *Dr. Mario Alberto Macías*
(Ceramics) Departamento de Química - Facultad de Ciencias – Universidad de los Andes, Colombia.
Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

Metales *Dr. José Gregorio La Barbera*
(Metals) Escuela de Metalurgia, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

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

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

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

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

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

Editor de Diagramación | Layout and Proofreading Editor

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 38, No. 2 (2018)

CONTENTS: Volume 38 Nr. 2 (2018)

EDITORIAL

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 118

ARTÍCULOS REGULARES

EFFECTO DEL Pd EN CATALIZADORES MESOPOROSOS Pd-Mo/MCM-41 EN EL HIDROTRATAMIENTO DE MOLÉCULAS MODELOS

(EFFECT OF THE Pd ON Pd-Mo/MCM-41 MESOPOROUS CATALYSTS IN THE HYDROTREATING OF MODEL MOLECULES)

Ernesto Luis Bastardo-González, Emira Rosales Estrada, Paulino Betancourt, Franklin José Méndez, Joaquín Luis Brito

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 118-127

COEXISTENCE OF SUPERPARAMAGNETIC AND FERROMAGNETIC COMPONENTS IN $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ SOLID SOLUTIONS WITH $x=0.1, 1/3$ and $1/2$

(COEXISTENCIA DE COMPONENTES FERROMAGNÉTICA Y SUPERPARAMAGNÉTICA EN SOLUCIONES SÓLIDAS $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ CON $x=0.1, 1/3$ Y $1/2$)

Pedro Grima Gallardo, Luis Nieves, Miguel Soto, Miguel Quintero, Humberto Cabrera, Inti Zumeta-Dubé, Alejandro Rodríguez, Jennifer Aitken, Dinya Rai

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 128-135

TRANSFORMACIONES DE LA MICROESTRUCTURA EN LA ZAC DE LA SOLDADURA DE ACEROS NO-SIMILARES (MICROSTRUCTURE TRANSFORMATIONS IN THE HAZ AT DISSIMILAR STEELS WELDING)

Alberto Sandoval, Luis Zamora, Juan Aguilar, Leonardo Díaz

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 136-140

EL ENSAYO DE IMPACTO EN LOS ESTUDIOS MICROESTRUCTURALES DE ALEACIONES CuNiSiCr (IMPACT TEST IN MICROSTRUCTURAL STUDIES OF CuNiSiCr ALLOYS)

Ernesto G. Maffia

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 141-149

ESTUDIO COMPUTACIONAL Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANOS ELABORADAS A BASE DE MELAZA DE CAÑA

(COMPUTATIONAL STUDY AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE FOAMS DEVELOPED TO BASED CANE MOLASSES)

Javier Santaella, Jose Luis Ochoa, Jesús Nuñez, Jesús Siva, Johnny Ramos, José Nuñez, Blanca Rojas de Gascue

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 150-162

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA DE ALEACIONES $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$
(MAGNETIC PROPERTIES OF THE ALLOY SYSTEM $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$)

Ekadink Moreno, Miguel Quintero, Manuel Morocoima, Manuel A. Villarreal U., Eugenio Quintero, Pedro Grima, Rafael Tovar, Dayana Caldera, Silvana Alvarez, Pablo Bocaranda, Jose A. Henao, Miguel Macias

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 163-169

PROCESAMIENTO DE MEMBRANAS CERÁMICO-CARBONATO DENSAS PARA LA SEPARACIÓN DE CO_2
(PROCESSING OF DENSE CERAMIC-CARBONATE MEMBRANES FOR CO_2 SEPARATION)

Cesar G. Mendoza-Serrato, Margarita J. Ramírez-Moreno, Araceli Ezeta-Mejia, José Ortiz-Landeros

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 170-180

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO CANCRINITAS MODIFICADAS CON Ag CONTRA BACTERIAS
ENTEROPATÓGENAS (*Escherichia coli*, *Shigella* spp Y *Salmonella* spp)
(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CANCRINITE-TYPE ZEOLITES MODIFIED WITH Ag AGAINST ENTEROPATHOGENIC
BACTERIAS (*Escherichia coli*, *Shigella* spp and *Salmonella* spp))

Agdalis Perera, Gerardith Montilla, Milagros Medina, Celia Rondón, Ruth Álvarez, Carlos Linares, Davide Mobili

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 181-188

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 189-194

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2018, 38(2)**: 195-196

EDITORIAL

Nos complace presentar el presente **número 2** (segundo semestre del **año 2018**) del **volumen 38** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). En este número se publican **08 artículos regulares** de autores iberoamericanos.

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

www.rlmm.org

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

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

el cual contiene todos los artículos publicados por nuestra revista desde 1981 hasta el año 2008 (además de los números suplementarios publicados en 2009). El resto de la colección se encuentra publicada en el formato nuevo de la página web.

Queremos una vez más destacar nuestra reciente indexación el **ScieELO Citation Index**.

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

La RLMM ya presenta más de 1.8 millones de artículos descargados, desde la creación de la página web con toda la colección en 2009.

En nuestra sección de “Artículos más visitados” se pueden consultar los artículos con mayor número de descargas, algunos de los cuales han sido descargados más de 25000 veces.

La RLMM sigue siendo una de las pocas revistas especializadas en Ingeniería de Materiales que publica artículos rigurosamente arbitrados y en idioma castellano. Gracias al Comité Editorial, árbitros y autores por hacer esta labor posible.

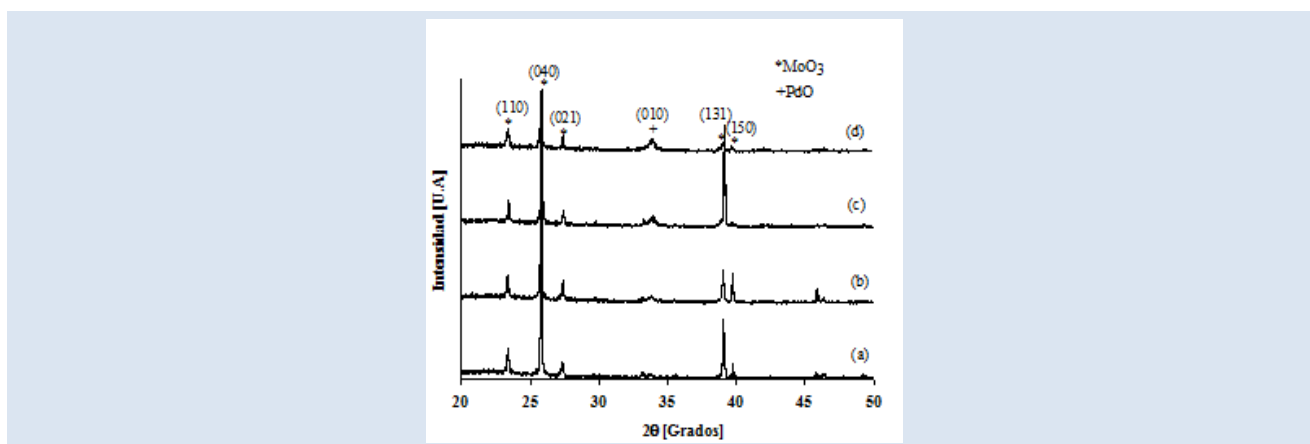
Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

EFFECTO DEL Pd EN CATALIZADORES MESOPOROSOS Pd-Mo/MCM-41 EN EL HIDROTRATAMIENTO DE MOLÉCULAS MODELOS

Ernesto Bastardo-González^{1*}, Emira Rosales², Paulino Betancourt³, Franklin J. Méndez⁴ y Joaquín L. Brito⁵

1: Universidad de Oriente-Núcleo de Sucre, Departamento de Química, Laboratorio de Química de Superficies. Cumaná, Venezuela. 2: Universidad de Oriente-Núcleo de Anzoátegui, Escuela de Cursos Básicos. Puerto la Cruz, Venezuela. 3: Universidad Central de Venezuela, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes. Caracas, Venezuela. 4: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, Laboratorio de Fotónica de Geles. Ciudad de México, México. 5: Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química, Laboratorio de Físicoquímica de Superficies. Caracas, Venezuela.

* e-mail: ernieluis@hotmail.com



RESUMEN

Se prepararon catalizadores por impregnación incipiente sucesiva, con molibdeno como fase activa al 12% en peso, promovido con paladio a 0, 1, 2 y 3% en peso soportados en un tamiz molecular mesoporoso del tipo MCM-41. El análisis por difracción de rayos X del soporte mostró un patrón de cuatro reflexiones características de la estructura hexagonal de este material, mientras que los catalizadores mostraron las fases oxídicas de MoO₃ ortorrómbico y PdO tetragonal. La fisisorción de N₂ mostró que el soporte tenía un área específica de 920 m²/g y una isoterma del Tipo IV, típica de materiales mesoporosos. Por otro lado, los catalizadores presentaron áreas específicas menores e isotermas Tipo IV que reflejaron que retenían la naturaleza mesoporosa. Las imágenes obtenidas por MEB revelaron una morfología típica del material MCM-41 de partida en todos los catalizadores y no se pudieron distinguir las otras fases de los metales impregnados. Todos los catalizadores fueron activos en las pruebas usadas, siendo el material 2%Pd-Mo/MCM-41 el que presentó el mejor desempeño de todas las reacciones.

Palabras Claves: Hidrotratamiento, MCM-41, Catalizadores, Pd-Mo.

EFFECT OF THE Pd ON Pd-Mo/MCM-41 MESOPOROUS CATALYSTS IN THE HYDROTREATING OF MODEL MOLECULES

ABSTRACT

Catalysts with molybdenum as active phase at 12% wt. promoted with palladium at 0, 1, 2 and 3% wt. supported on a mesoporous molecular sieves MCM-41 type were prepared by successive incipient impregnation. X-ray diffraction analysis showed that the mesoporous support presented a pattern of four reflections characteristic of the hexagonal structure of this material, while the catalysts showed the MoO₃ orthorhombic and PdO tetragonal oxide phases. N₂ physisorption isotherms showed that the support had a specific area of 920 m²/g and a type IV isotherm, typical of mesoporous materials. On the other hand, the catalysts presented lower specific surface areas and type IV isotherms that indicated the retention of the mesoporous nature. SEM images exhibited that the morphology of the parent MCM-4 was retained in all catalysts, and any other phases of the impregnated metals were not distinguished. All catalysts were active in the catalytic tests. 2%Pd-Mo/MCM-41 catalyst presented the best performance in all the reactions.

Keywords: Hydrotreatment, MCM-41, Catalysts, Pd-Mo.

1. INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento comprende un grupo de procesos muy importantes que involucra, principalmente, reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo, eliminando de forma significativa las impurezas presentes en las corrientes del crudo destilado por la reacción de éstos con H_2 a presiones relativamente elevada. Este proceso de refinación comprende, entre otras, las reacciones de hidrodesulfuración (HDS, remoción de azufre), hidrodesnitrogenación (HDN, remoción de nitrógeno), hidrodesmetalización (HDM, remoción de metales), hidrodesoxigenación (HDO, remoción de oxígeno), hidrodesaromatización (HDA, remoción de aromáticos), hidrogenación de compuestos olefínicos (HDI) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocrackeo (HCK) [1].

Los procesos de HDS, HDN, HDA y HDM de las fracciones del petróleo, como los estudiados en este trabajo, son algunos de los procesos de mayor relevancia en la industria petrolera para producir combustibles limpios, debido a que a medida que el crudo es más pesado, el contenido de contaminantes como azufre, nitrógeno, compuestos aromáticos y metales son mayores, por lo que se han generado diversos estudios para disminuir su contenido usando catalizadores comerciales, principalmente a base de Mo. Además de su importancia ambiental, la eliminación de estos y otros contaminantes evitan algunos problemas operacionales como la corrosión de los equipos y motores donde se usan los derivados del petróleo. Durante estas reacciones catalíticas, los compuestos orgánicos contaminados son transformados en hidrocarburos con algunos productos secundarios, como por ejemplo: H_2S y NH_3 para los procesos de HDS y HDN, respectivamente [2].

En la literatura se han reportado diversos trabajos de catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pd, encontrado algunos resultados muy interesantes, y en donde la gran mayoría han sido preparados usando Al_2O_3 como soporte. Igualmente, el Pd ha sido soportado en algunos tamices moleculares para diferentes reacciones, tales como hidrogenación [3], oxidación selectiva [4], hidrogenólisis [5], entre otras. Para el caso de sistemas bimetálicos Pd-Mo, se pueden mencionar algunos de los más relevantes, como el realizado por Díaz-Cónsul *et al.* [6], en donde se prepararon estos catalizadores soportado en

Al_2O_3 modificados con SiO_2 y MCM-41 para la reducción de NO con CO. Igualmente, de Mello *et al.* [7] estudiaron la reducción de NO con acetaldehído usando estos catalizadores soportados en Al_2O_3 con dos contenidos de Mo (8 y 20% en peso). Por otro lado, Fernández *et al.* [8] presentaron los resultados del desempeño de catalizadores de Pd/ Al_2O_3 y Pd-Metal/ Al_2O_3 (Metal = Mo, V y Pb) en la hidrogenación de aceite de girasol. Mientras que Saïd y Ghorbel [9] prepararon y caracterizaron catalizadores de Pd-Mo soportado en zeolitas HY y NaY, con el objetivo de estudiar el efecto del Mo en las propiedades del Pd, usando la reacción de combustión del metano como prueba de su comportamiento catalítico. Además, Tonetto y Damiani [10] prepararon catalizadores Pd-Mo/ α - Al_2O_3 por impregnación húmeda con precursores organometálicos. Estos investigadores compararon el desempeño de estos catalizadores en la reducción catalítica selectiva de NO por CH_4 con los correspondientes catalizadores de Pd y Mo soportados en Al_2O_3 . En la mayoría de estos estudios se pudo observar la mejora en el comportamiento catalítico cuando se usaba el Pd como co-metal en los catalizadores basados en Mo, independientemente del soporte utilizado.

Debido a los interesantes resultados observados en las investigaciones anteriores sobre catalizadores de Pd-Mo, manteniendo fijas las proporciones de ambos metales y mayormente usando Al_2O_3 como soporte, en este trabajo se buscó estudiar catalizadores Pd-Mo, variando el porcentaje en peso del Pd usando un material mesoporoso MCM-41 como soporte, aprovechando sus superiores propiedades texturales, para ser probados en reacciones de hidrotratamiento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de MCM-41

Para la preparación del soporte mesoporoso se siguió el método descrito por Méndez *et al.* [11]. Primero, se preparó una disolución mezclando 150 ml de agua desionizada y 14 ml de hidróxido de tetrametilamonio al 25% en volumen con agitación constante. Posteriormente, muy lentamente se agregaron 18,3 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio, hasta obtener una disolución transparente, y se agitó por aproximadamente 30 min a 60 °C. Por otra parte, se disolvieron 12 g de sílice fumante en una solución de 100 ml de agua desionizada y 16 g de hidróxido de

sodio, igualmente, bajo agitación magnética constante a 60 °C. Se dejó que la mezcla se enfriara a temperatura ambiente, y posteriormente se añadió por goteo a la disolución preparada con el surfactante. Se ajustó el pH de la mezcla a aproximadamente 9 con la adición de ácido sulfúrico diluido, y se agitó durante 2 h a 60 °C. El gel obtenido se dejó en añejamiento por 24 h, se recuperó el sólido por filtración al vacío, se lavó con agua destilada, y se secó en una estufa a 70 °C durante toda la noche. Finalmente, se calcinó a 550 °C, durante 8 h, para así obtener el material mesoporoso puro de óxido de silicio MCM-41.

2.2 Preparación de catalizadores

La cantidad necesaria de heptamolibdato de amonio tetrahidratado se disolvió en 50 ml de agua desionizada. Seguidamente, se añadieron 2,5 g del MCM-41, y se agitó continuamente a 70 °C hasta total sequedad. El sólido resultante se secó en la estufa a 80 °C durante toda la noche, para luego ser calcinado en una mufla a 500 °C por 5 h. Posteriormente, la cantidad requerida de cloruro de paladio se disolvió en 50 ml de agua desionizada. Se agregó el sólido calcinado anteriormente conteniendo al molibdeno, y se procedió de forma similar a la descrita anteriormente, manteniendo la agitación constante a 70 °C hasta completa sequedad. El sólido se secó toda la noche y se calcinó a 500 °C por 5 h. Así se obtuvieron los catalizadores con 12% en peso de molibdeno y 0, 1, 2 y 3% en peso de paladio sobre el soporte MCM-41. Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales fueron suministrados por Sigma-Aldrich.

2.3 Caracterización fisicoquímica

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos utilizando un difractómetro Phillips PW 710 con radiación de Cu K α (1.5456 Å), y filtro de Ni con una velocidad de paso de 0,02°/segundo en el rango 1-10°/2 θ y 20-50°/2 θ . Las propiedades texturales fueron determinadas con un analizador automático Micromeritics ASAP 2010 a la temperatura del N₂ líquido. Las áreas específicas fueron calculadas por el método de Brunauer-Emmett-Teller (S_{BET}), el volumen de poro (V_p) se determinó a una presión relativa de 0,99 y el diámetro promedio de poros (D_{BJH}) fue estimado por medio de la aplicación del método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de adsorción. Para este análisis, las muestras fueron previamente

desgasificadas a 150 °C por 4 h y una presión de 10⁻² Torr. La morfología fue observada a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Phillips XL-30 acoplado a un microanalizador de rayos X (EDAX) a través del modo de emisión de energía dispersada.

2.4 Medidas de actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados y caracterizados antes de ser utilizados en las reacciones de hidrotratamiento fueron sometidos a un pretratamiento de sulfuración.

2.4.1 Pre-tratamiento de sulfuración

Los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento de sulfuración previo a las diversas pruebas de comportamiento catalítico. Para activar los catalizadores que se usaron durante las pruebas de HDS de benzotiofeno, HDA de tolueno y HDN de piridina se usó un flujo de alimentación de 66,6% en volumen de heptano y 33,3% de dimetildisulfuro, con un flujo de hidrógeno de 4,4 L/h, a una presión de 1 bar y una temperatura de 350 °C. Mientras que para activar los catalizadores para las pruebas de HDM se usó un flujo de alimentación de 66,6% en volumen de decalina y 33,3% de dimetildisulfuro, con un flujo de hidrógeno de 6 L/h a la misma presión y temperatura que en los casos anteriores.

2.4.2 Reacción de hidrotratamiento

Las reacciones de HDS de benzotiofeno, HDN de piridina y HDA de tolueno fueron llevadas a cabo en un sistema de alta presión en línea con un cromatógrafo de gas (Intersmat IGC 131) equipado con una columna capilar (WCOT fumed silica, CP Sil-5 CB de Chrompack). Los productos fueron inyectados a través de una válvula Valco de inyección automática. Las tuberías fueron recubiertas y calentadas para evitar la condensación de los reactantes y productos. Los procesos de HDA, HDS y HDN fueron llevados a cabo en ese orden.

La reacción de HDM (en este caso definido como hidrodesporfirización, HDP) de vanadiloctaetilporfirina fue llevada a cabo en un sistema de alta presión de flujo continuo. En este caso, una solución de vanadiloctaetilporfirina en decahidronaftaleno conteniendo dimetilsulfuro, para mantener un ambiente sulfurante, fue usado como flujo de alimentación. Los productos de reacción fueron analizados por espectroscopia UV-visible, midiendo el decrecimiento en las bandas a y b de la

metaloporfirina y no la reducción del contenido del metal en la disolución, como lo define el proceso de HDM, por lo que la actividad se expresó como hidrodesporfirización (HDP). En la literatura, es usualmente encontrado que la HDP está bien correlacionada con la HDM.

Las conversiones en HDS, HDA, HDN e HDP fueron medidas por cada 15 min por 90 min. En la Tabla 1 se resumen las condiciones para cada prueba.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El patrón de difracción de rayos X de bajo ángulo del material MCM-41 calcinado se muestra en la Figura 1. En esta se puede observar que el difractograma muestra una reflexión basal en el plano (100) y tres de menos intensidad en los planos (110), (200) y (210), las cuales son atribuidas a la estructura hexagonal ampliamente reportada en la bibliografía [12,13]. Igualmente, en el inserto de esta figura también se observan los valores de las distancias interplanares de las señales observadas, y de modo comparativo los valores presentados en la Ref. 13. La diferencia entre los valores radica en que en el estudio de referencia el material mesoporoso fue sintetizado por tratamiento hidrotérmico a 150 °C por 48 h, el cual no fue usado en este trabajo, obteniéndose materiales con parámetros cristalinicos mayores. Por otro lado, en la Figura 2 se aprecia los patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores (0-3%)Pd-12%Mo/MCM-41. En este se aprecian cinco reflexiones a 23,3°, 25,7°, 27,3°, 38,6° y 39,7°/2θ correspondientes a los planos cristalinicos (110), (040), (021), (131) y (150) de la fase cristalina de MoO₃ de estructura ortorrómbica y red primitiva (JCPDS 76-1003) [14]. También, se puede observar una reflexión en el plano (010) a 34,0°/2θ, correspondiente a la fase cristalina de PdO en su forma tetragonal de red primitiva (JCPDS 85-0624) [14], la cual se hace más intensa a medida que

se incrementa la proporción de Pd en los catalizadores, siendo, más visible en el catalizador con un porcentaje másico de paladio de 3%. Este resultado confirma la presencia de las fases oxídica de ambos componentes metálicos en el soporte.

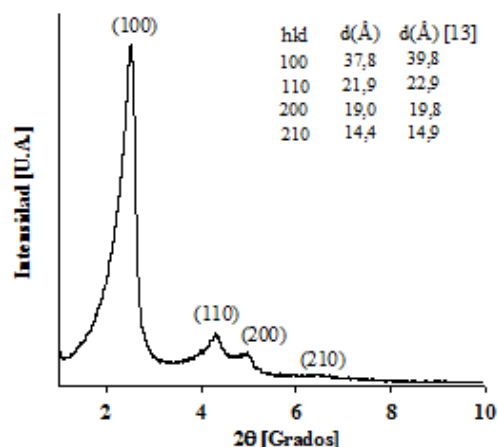


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de bajo ángulo del material MCM-41 calcinado.

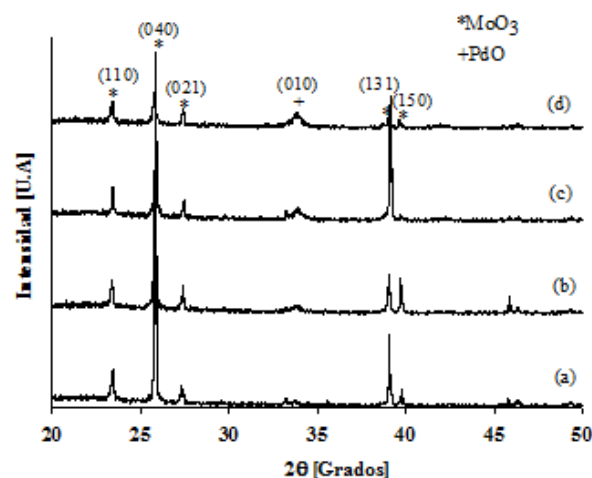


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de polvos de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 (a) 0% Pd, (b) 1% Pd, (c) 2% Pd y (d) 3% Pd.

Tabla 1. Condiciones experimentales utilizadas para las pruebas catalíticas realizadas.

Proceso	Alimentación	Condiciones experimentales
HDS	Heptano 90% + benzotiofeno 10%	FH = 6 L/h, P = 33bar, T = 300 °C
HDA	Heptano 68% + DMDS 2% + Tolueno 30%	FH = 6 L/h, P = 60 bar, T = 350 °C
HDN	Heptano 88% + DMDS 2% + Piridina 10%	FH = 6 L/h, P = 33 bar, T = 573 °C
HDP	Decalina 98% + DMDS 2% + VOOEP 5 x 10 ⁻⁴ mol/L	FH = 15 L/h, P = 80 bar, T = 300°C

FH = flujo de hidrógeno. DMDS = dimetildisulfuro, VOOEP = vanadiloctaetilporfirina

En la Tabla 2 se muestran las propiedades texturales del MCM-41 usado como soporte y de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41. En esta se puede observar que el área específica del MCM-41 puro de óxido de silicio es de 920 m²/g, el cual es un valor típico de este tipo de tamices moleculares mesoporosos. También, se puede notar que al impregnar el Mo en el soporte MCM-41 el área disminuye a 718 m²/g, lo cual puede ser debida al posible bloqueo de los poros producto de la migración de ésta fase oxidada hacia el interior, así como al aumento de la densidad. Asimismo, se pueden apreciar disminuciones considerables del área a medida que se impregnó el Pd en las proporciones de 1, 2 y 3% en peso, siendo estos valores 684, 646 y 601 m²/g, respectivamente. Con ello se puede decir que a medida que aumenta la cantidad de Pd en el catalizador, éste afecta el valor área, puesto que aparte de los posibles efectos ya mencionados, el precursor de paladio (PdCl₂) usada para la impregnación del promotor no se descompone totalmente con las calcinaciones, y se queda en el material final, produciendo daños estructurales. También es notable que todos estos factores estén claramente relacionados con las disminuciones de V_p. El aumento observado en los valores en D_{BJH} puede estar asociado a un efecto “steaming” cuando se calcinaron los precursores de los metales en el soporte.

Como se muestra en la Figura 3(a) el MCM-41 exhibe una isoterma de adsorción-desorción del Tipo IV, la cual es característica de sólidos mesoporosos, con un llenado de poros a presiones relativas $P/P_0 < 0,2$ (formación de monocapa), correspondiente al llenado de poros de menor tamaño (microporos),

luego se observa una inflexión bien aguda a presiones relativas $P/P_0 > 0,2$ que corresponde a condensación capilar en mesoporos con tamaños de poro uniformes. A presiones relativas medias-altas se aprecia un lazo de histéresis del tipo H4, producto de espacios abiertos inter-partículas. Por su parte en la Figura 3(b), muestra una distribución de tamaño de poro estrecha para el soporte entre 25-30 Å, donde se observa un máximo centrado alrededor de 28 Å. Este resultado era esperado, debido a que el material fue preparado sin tratamiento hidrotérmico, como se ha realizado en la mayoría de los trabajos [15]. Igualmente, en la Figura 4 revela las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41. Estas isotermas son también del Tipo IV características de materiales mesoporosos, aunque se observa un decrecimiento en el paso correspondiente a la condensación capilar, y el lazo de histéresis a presiones relativas medias-altas se hace más notable, lo que implica que la presencia de las fases óxidas impregnadas promueve un mayor apilamiento de partículas, posiblemente de los óxidos MoO₃ y PdO observados por difracción de rayos X (Figura 2). Este resultado también sugiere que los materiales retienen la naturaleza mesoporosa del soporte usado.

En la Tabla 2 también se muestran los porcentajes de cada elemento presente en los materiales (0-3%)Pd-12%Mo/MCM-41. Es notorio que las relaciones porcentuales arrojan cantidades experimentales aproximadas a los valores teóricos. También, se observa la tendencia que la cantidad de paladio en los catalizadores aumenta de acuerdo a la cantidad impregnada, lo cual refuerza el resultado obtenido por difracción de rayos X.

Tabla 2. Propiedades texturales y análisis elemental (% en masa) del MCM-41 de partida y de los catalizadores.

Materiales	S_{BET} (m²/g)	V_p (cm³/g)	D_{BJH} (Å)	%Si	%O	%Pd
MCM-41	920	0,79	29			
0%Pd-Mo/MCM41	718	0,65	31	32,58	53,12	0,00
1%Pd-Mo/MCM41	684	0,60	32	31,20	56,58	0,52
2%Pd-Mo/MCM41	646	0,52	33	31,69	56,93	1,27
3%Pd-Mo/MCM41	601	0,42	33	30,93	57,06	2,01

S_{BET} = Área específica determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller; V_p = Volumen de poro determinado a una presión relativa de 0,99; D_{BJH} = Diámetro promedio de poros determinada por el método de Barrett-Joyner-Halenda en la isoterma de adsorción.

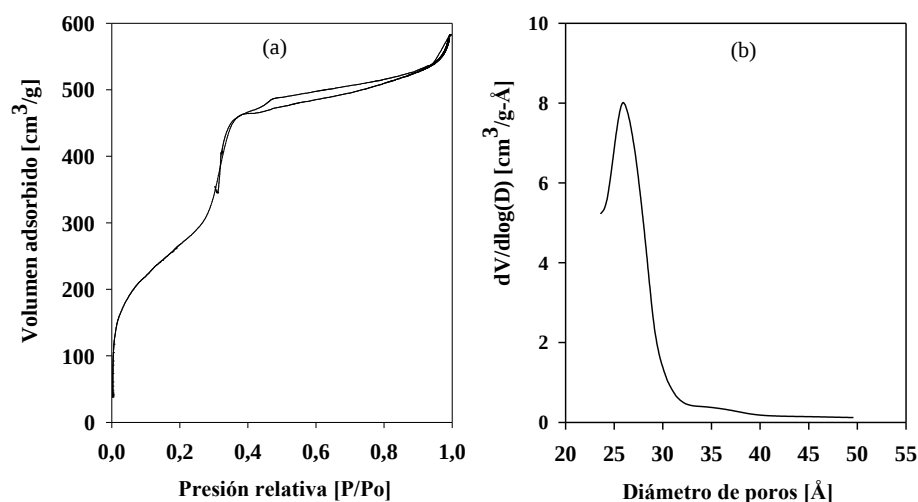


Figura 3. (a) Isotherma de adsorción-desorción y (b) distribución de tamaño de poros del material MCM-41.

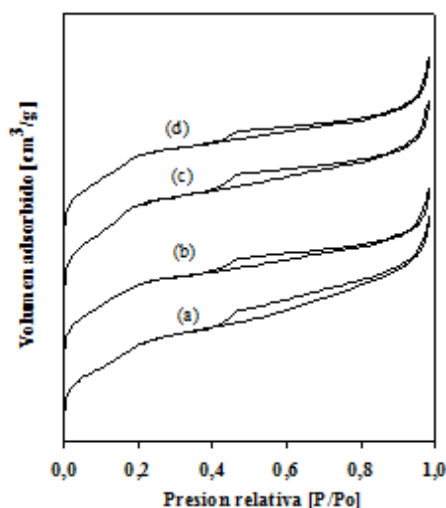


Figura 4. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 (a) 0% Pd, (b) 1% Pd, (c) 2% Pd y (d) 3% Pd.

Las micrografías obtenidas MEB del material MCM-41 se puede observar en la Figura 5. En esta figura se observa básicamente que el sólido de partida presenta una morfología de partículas esféricas, característica de este tipo de materiales y, de tamaño variado, desde unas pocas micras hasta conglomerados de tamaños superiores a los 10 μm .

Por otro lado, la Figura 6 muestra las micrografías MEB de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 sintetizados. En estas se aprecian, igual al material de partida, las mismas partículas esféricas atribuidas al MCM-41. Además, no se aprecian las fases de los óxidos metálicos impregnados en la superficie del soporte. En la mayoría de los casos también se observan conglomerados de menor tamaño, lo que implica que los tratamientos realizados durante el proceso de impregnación si causaron un efecto importante.

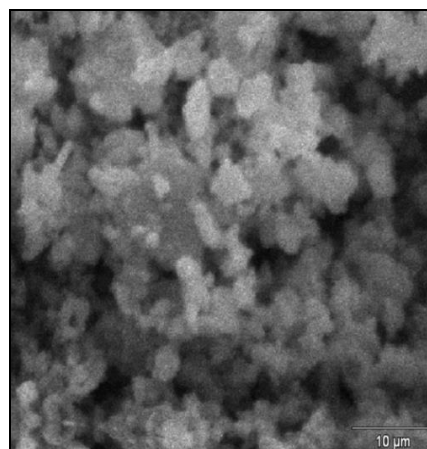


Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de barrido del material MCM-41.

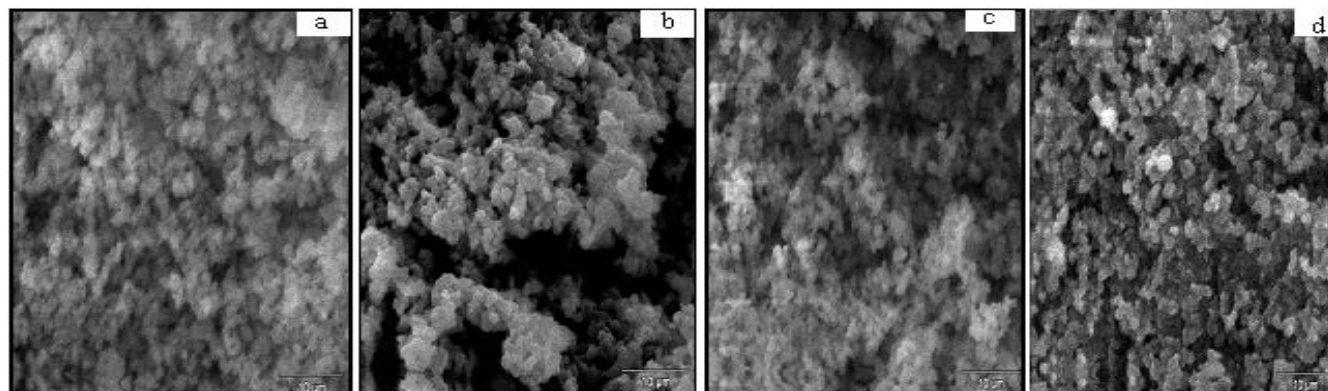


Figura 6. Imágenes de microscopia electrónica de barrido de los catalizadores PdMo/MCM-41 (a) 0%Pd, (b) 1% Pd, (c) 2% Pd y (d) 3% Pd.

En la Figura 7 se muestran las gráficas del porcentaje de conversión en función del tiempo para los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 usados en las distintas reacciones (HDS de benzotiofeno, HDA de tolueno, HDN de piridina e HDP de vanadiloctaetilporfirina). En todos los casos, para la

reacción de HDP de vanadiloctaetilporfirina los catalizadores comienzan con un 100% de conversión, pero se desactivan dramáticamente hasta valores cercanos al 20% e inferiores, con excepción del catalizador 1%Pd-Mo/MCM-41, que termina la reacción en aproximadamente 41% de conversión a

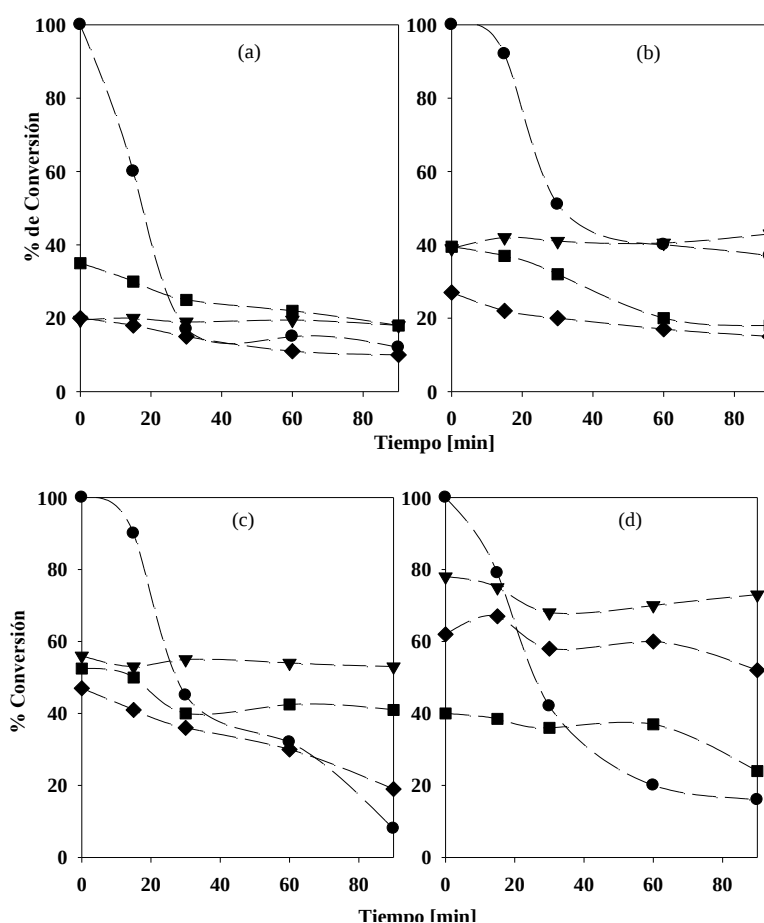


Figura 7. Actividad catalítica de los catalizadores Pd-Mo/MCM-41 (a) 0%Pd, (b) 1% Pd, (c) 2% Pd y (d) 3% Pd para las pruebas de hidrotratamiento: ●HDP-vanadiloctaetilporfirina, ◆HDS-benzotiofeno, ▼HDA-tolueno, ■HDN-piridina.

los 90 min de reacción. Esto podría deberse a la formación de sulfuro de vanadio que envenena rápidamente a los catalizadores y a la deposición de coque, producto de los procesos de craqueo de la porfirina, y, por lo tanto, el catalizador 1%Pd es el más adecuado en cuanto al contenido de paladio para esta reacción, mientras que porcentajes mayores son más fácilmente desactivados. En cuanto a las demás pruebas catalíticas, se aprecia que la presencia de paladio en los diversos catalizadores incrementa la actividad catalítica de los sólidos, en comparación con el catalizador sin la incorporación de este metal. Para la reacción de HDA de tolueno, se observa un incremento considerable de la actividad catalítica con la cantidad de paladio incorporado en los sólidos. Esto sugiere que, a pesar que los sustratos aromáticos sencillos presentan baja reactividad, por la estabilización resonante del sistema conjugado, la presencia de paladio crea más sitios activos para la adsorción del tolueno, y promueve una mayor tendencia a la formación de complejo- π [16], para la final formación del metil-ciclohexano, sin un grado de desactivación considerable. Por otro lado, se observa también un considerable aumento en la actividad catalítica para la reacción de HDN de piridina y un bajo grado de desactivación. Este resultado podría ratificar que esta reacción procede favorablemente a través de hidrogenación directa del sustrato para la formación de piperidina, es decir, se favorece por efecto cinético y un mayor contenido de paladio en los catalizadores favorece este proceso. Posterior proceso de hidrogenólisis y continuos procesos de hidrogenación producen una mezcla final de hidrocarburos y se elimina el nitrógeno en forma de amoníaco, y para estos sustratos un 2% de paladio es la cantidad necesaria para obtener el mejor catalizador. A mayores cantidades de paladio decae el porcentaje de conversión, posiblemente a un taponamiento de los poros y menor acceso a los sitios activos del catalizador. Por otro lado, al ser el dibenzotiofeno una molécula más compleja y refractaria se necesita una mayor cantidad de paladio para que la reacción de hidrosulfuración proceda vía hidrogenación directa, por eso se observa que el catalizador más idóneo para esta reacción es el 3%Pd-Mo/MCM-41, y que el porcentaje de conversión se incrementa con la cantidad de paladio en el catalizador. De hecho, es importante señalar que cuando se usaron todos los sólidos con paladio se observó la aparición del tetrahidrobenzotiofeno como producto, el cual estuvo ausente cuando se usó

el catalizador 0% Pd, lo que indica que la reacción se ve favorecida por la hidrogenación directa del sustrato y a una mayor cantidad del metal impregnado. En conclusión, se puede afirmar que la presencia de paladio tiene un claro efecto en la eficacia y actividad catalítica de los sólidos preparados, y en la mayoría de los casos su presencia está relacionada a una mayor actividad catalítica en las pruebas realizadas en este trabajo. De los catalizadores sintetizados, se puede sugerir que el 2%Pd-Mo/MCM-41 es el más efectivo para todas las pruebas de hidrotratamiento estudiadas.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores Pd-Mosoportados sobre un tamiz molecular MCM-41, manteniendo constante el contenido en peso de Mo y variando en contenido de Pd (0, 1, 2 y 3%). Todos los catalizadores preparados fueron activos en las reacciones de hidrotratamiento estudiadas, el catalizador 2%Pd-Mo/MCM-41 mostró una mejor conversión de las moléculas modelos estudiadas con un menor grado de desactivación, a excepción de la reacción de HDP de vanadiloctaetilporfirina, lo que indica que el Pd puede ser usado como promotor efectivo en las reacciones de hidrotratamiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del T.S.U. Oscar Zorrilla y del Ing. Pablo Quiroz (Refinería "El Chaure", PDVSA Pto- La Cruz) en la obtención de los análisis de difracción de rayos X. A José Luis Prin (Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, U.D.O.-N.S.) por la ayuda técnica prestada en la caracterización por microscopía electrónica de barrido de los sólidos sintetizados. EBG agradece el financiamiento económico del FONACIT a través del Proyecto 2011001359.

6. REFERENCIAS

- [1]. Prins, R., Egorova, M., Röthlisberger, A., Zhao, Y., Sivasankar, N., Kukula, P., Catal. Today, 2006, 111, 84.
- [2]. Vivenes, A., Méndez, F.J., Bastardo-González, E., Brito, J.L., Avan. Quím. 2015, 10, 55.
- [3]. Marín-Astorga, N., Pecchi, G., Pinnavaia, T.J., Álvarez-Manoli, G., Reyes, P., J. Mol. Catal. A: Chem. 2006, 247, 145.
- [4]. Jinjun, L., Zheng, J., Zhengping, H., Xiuyan, X., Yahui, Z., J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, 225, 173.

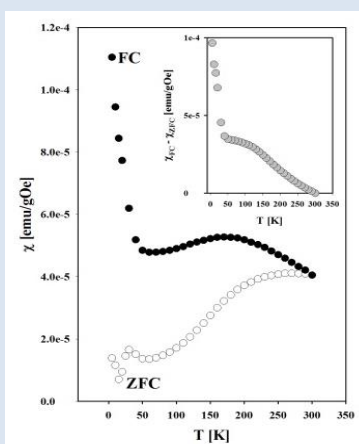
- [5]. Markus, H., Mäki-Arvela, P., Kumar, N., Heikkilä, T., Lehto, V.-P., Sjöholm, R., Holmbom, B., Salmi, T., Murzin, D.Y., J. Catal. 2006, 238, 301.
- [6]. Díaz Cónsul, J.M., Costilla, I., Gigola, C.E., Baibich, I.M., Appl. Catal., A: Gen. 2008, 339, 151.
- [7]. De Mello, L.F., Noronha, F.B., Schmal, M., J. Catal. 2006, 242, 48.
- [8]. Fernández, M.B., Piqueras, C.M., Tonetto, G.M., Crapiste, G., Damiani, D.E., J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, 233, 133.
- [9]. SäidZina, M, Ghorbel, A., Solid State Sci. 2004, 6, 973.
- [10]. Tonetto, G.M., Damiani, D.E., J. Mol. Catal. A: Chem. 2003, 202, 289.
- [11]. Méndez, F.J., Bastardo-González, E., Betancourt, P., Paiva, L, Brito, J.L., Catal. Lett. 2013, 143, 93.
- [12]. Beck, J., Vartuli, J., Roth, W., Leonowicz, M., Kresge, C., Schmitt, K., Chu, C., Olson, D., Sheppard, E., McCullen, S., Higgins, J., Schlenker, J., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834.
- [13]. Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W., Vartuli, J., Beck, J., Nature. 1992, 359, 710.
- [14]. JCPDS International Center for Diffraction Data. 1999. Power Difraccction File (PDF). 1999. PCPDFWIN v.2.02. Newtown Square, PA, USA. 19073.
- [15]. Mokaya, R., Mesoporous materials, synthesis and properties. Encyclopedia of Physical Science and Technology. 2002, 371.
- [16]. Nag, N.K., Appl. Catal. 1984, 10, 53.

COEXISTENCE OF SUPERPARAMAGNETIC AND FERROMAGNETIC COMPONENTS IN $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ SOLID SOLUTIONS WITH $x=0.1$, $1/3$ and $1/2$

P. Grima-Gallardo^{1,2*}, L. Nieves¹, M. Soto¹, M. Quintero¹, H. Cabrera^{3,4}, I. Zumeta-Dubé⁵, A. Rodríguez⁵, J. A. Aitken⁶ and D.P. Rai⁷

1: Centro de Estudios en Semiconductores (CES). Dpto. Física. Fac. Ciencias. Universidad de Los Andes (ULA). Mérida, Venezuela. 2: Centro Nacional de Tecnología Óptica (CNTO). Mérida, Venezuela. 3: International Centre for Theoretical Physics (ICTP), Trieste, Italy. 4: Centro Multidisciplinario de Ciencias, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Mérida, Venezuela. 5: Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, Instituto Politécnico Nacional, México. 6: Department of Chemistry and Biochemistry, Duquesne University, Pittsburgh, USA. 7: Department of Physics, Pachhunga University College, Aizawl, India-796001.

*e-mail: peg@ula.ve



ABSTRACT

The magnetic behavior of $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ solid solutions with compositions $x=0.1$, $1/3$ and $1/2$ has been investigated using SQUID techniques. DC magnetic susceptibility was measured in the temperature range $2 < T < 300\text{K}$ using Zero Field Cooling (ZFC) – Field Cooling (FC) protocol. It has been observed that the experimental curves can be analyzed as the sum of two magnetic components, one superparamagnetic and the other one ferromagnetic. The ferromagnetic component persist up to temperatures higher than room temperature making this report the first observation of room temperature ferromagnetism in $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ compounds doped (or alloyed) with transition metals.

Keywords: CuGaSe_2 , FeSe , magnetic susceptibility, ferromagnetism, superparamagnetism.

COEXISTENCIA DE COMPONENTES FERROMAGNÉTICA Y SUPERPARAMAGNÉTICA EN SOLUCIONES SÓLIDAS $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ CON $x=0.1$, $1/3$ Y $1/2$

RESUMEN

El comportamiento magnético de las soluciones solidas $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ con composiciones $x=0.1$, $1/3$ y $1/2$ fue investigado por medio de la técnica de SQUID. Las susceptibilidades DC fueron medidas en el rango de temperatura $2 < T < 300\text{K}$ usando el protocolo Enfriamiento a Campo Zero (ECZ) – Enfriamiento con Campo (EC). Se observó que las curvas experimentales podían ser analizadas como la suma de dos componentes magnéticas, una superparamagnética y otra ferromagnética. La componente ferromagnética persiste a temperaturas por arriba de la temperatura ambiente siendo este reporte la primera observación de ferromagnetismo a temperatura ambiente en compuestos $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ dopados (o aleados) con metales de transición.

Palabras clave: CuGaSe_2 , FeSe , susceptibilidad magnética, ferromagnetismo, superparamagnetismo.

1. INTRODUCTION

Conventional electronic devices rely on the transport of electrical charge carriers in a semiconductor. Spintronics exploits the spin of the electron rather than its charge to create a new generation of devices, which will be smaller, more versatile and more robust than those currently making up silicon chips and circuit elements [1-2]. Due to these great advantages, intensive attention has been paid to semiconductor based ferromagnetic (FM) materials, including $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$ and $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C^{\text{V}}_2$ chalcopyrite semiconductors. For $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C^{\text{V}}_2$, ferromagnetism above room temperature was reported in several $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C^{\text{V}}_2$: Mn alloys (see Table I) but there are no reports of such behavior in analogous $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}_2$: Mn alloys.

Ferromagnetism in $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C^{\text{V}}_2$: Mn alloys is thought to arise from the interaction of holes (created by substitution of a IV-element by Mn^{2+}) with the local moment of the d electrons of Mn [11, 12]; however it is sometimes argued that it can be also produced by the presence of magnetic secondary phases such as

MnP and MnAs [13-16]. Kochura *et al* (2013), in samples prepared by solid state reaction under the condition of fast cooling, found three types of magnetic species: a) the substitutional Mn ions making Mn complexes (especially dimers), b) the MnAs micro-precipitates and c) nanosize precipitates (MnAs clusters with mean diameter of 3nm) [13]. Although the origin of room temperature ferromagnetism in these compounds is until now under investigation, it seems well established that the magnetic behavior of these alloys is composition dependent: at low values of x , the alloys show a typical paramagnetic behavior (or also superparamagnetic) [6, 8] until a critical x_c value is reached, for which a paramagnetic→ferromagnetic transition occurs. It is worth to note here, by inspection of Table I, that T_c values are approximately the same for all the $A^{\text{II}}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{V}}_2$ alloys suggesting that this transition is related to with Mn-based secondary phases more than substitution in the ternary matrix.

Table I. $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}C^{\text{V}}_2$: Mn alloys showing room temperature ferromagnetism.

Alloys	Magnetic element composition	Synthesis method	T_c [K]	Reference
$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$	$x=0.2$	SSR	300	[3]
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$	$x=0.056$	SSR	312	[4]
$(\text{ZnGe})_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$	$x=5$ mass %	BM	333	[5]
$(\text{ZnSn})_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$	$x=1.2$ mass %		329	
$(\text{CdGe})_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$	$x=6$ mass %	SSR	355	[6]
$(\text{ZnGe})_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$	$x=3.5$ mass %	SSR	367	[7]
$(\text{ZnSi})_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$	$x=1$ mass %	SSR	325	[8]
	$x=2$ mass %		337	
$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$	$x=0.078$	SSR	320	[9]
$(\text{Zn}_{0.9}\text{Cd}_{0.1})_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$	$x=1.13$ mass %	SSR	349	[10]
	$x=2.65$ mass %		351	

T_c : critical temperature (magnetic transition temperature from paramagnetic to ferromagnetic).
SSR: Solid State Reaction; BM: Bridgman Method.

Table II. Magnetic behavior $A^{II}B^{IV}C^V_2$: Mn alloys.

Compound	Magnetic element composition	Synthesis method	Magnetic behavior	Ref.
$Cu_{1-x}Mn_xInTe_2$	$x=0.03$ and 0.06 $x=0.09$ and 0.12	SSR	PM AFM	[17]
$(CuIn)_{1-x}Mn_{2x}Te_2$	$0.010 \leq x \leq 0.101$	BM	SG	[18]
$CuIn_{1-x}Mn_xS_{2-\delta}$ $Cu_{x/2}In_{x/2}Mn_xS_2$	$x=0, 0.05, 0.1$ and 0.2 $x=0.1$	SSR	AFM	[19]
$CuIn_{1-x}Mn_xS_2$ $Cu_{1-x}Mn_xInS_2$	$x = 0 - 0.2$ $x = 0 - 0.1$	SSR	PM	[20]
$Cu_{0.95-x}Mn_{0.05}InSe_2$	$x = 0-0.20$	SSR	PM	[21]
$CuIn_{1-x}Mn_xSe_2$ $Cu_{1-y}In_{1-y}Mn_{2y}Se_2$	$x = 0.0125-0.2$ $2y = 0.0125 - 0.6$	SSR	PM	[22]
$Cu_{x/2}Ga_{x/2}Mn_xTe_2$	$x=0.2$	SSR	SPM	[20]
$Cu_{1-x}Mn_{2x}InS_2$ $Cu_{1-x}Mn_{2x}AlS_2$	$x=0.03$ $x=0.01$	SSR	PM + weak FM	[21]
$CuGa_{1-x}Mn_xTe_2$ $Cu_{1-x}Ga_{1-x}Mn_{2x}Te_2$	$x=0.004, 0.008, 0.010$ and 0.012	SSR	SPM	[22]

SSR: Solid State Reaction; BM: Bridgman Method; PM: Paramagnetic; AFM: Antiferromagnetic; Spin Glass; SPM: Superparamagnetic; FM: Ferromagnetic

Table III. $A^{II}B^{IV}C^V_2$ compounds doped (or alloyed) with a TM different than Mn.

Compound	Magnetic element composition	Synthesis method	Magnetic behavior	Ref.
$CuIn_{1-x}Fe_xS_2$	$x=0.1$	SSR	AF	[19]
$(CuIn)_{1-x}Fe_xTe_{2-x}$ $(CuGa)_{1-x}Fe_xTe_{2-x}$	$x=0.5$	SSR	SPM	[26]
$(CuIn)_{1-x}Fe_xSe_{2-x}$	$x=0.5$	SSR	SPM	[27]
$(CuAl)_{1-x}Cr_xS_{2-x}$	$x=0.1$ and 0.2 $x=0.33$	SSR	AFM	[28] [29]
$(CuIn)_{1-x}Co_xTe_{2-x}$ $(CuIn)_{1-x}Ni_xTe_{2-x}$	$x=0.67$	SSR	SPM DM + weak FM	[30]
$(CuIn)_{1-x}Ta_xTe_{2-x}$	$x=0.25$	SSR	SPM	[31]
$(CuIn)_{1-x}Ta_xSe_{2-x}$ $(CuIn)_{1-x}Ta_xTe_{2-x}$	$x=0.25$ $x=2/3$	SSR	SG FM ($T_c \sim 50K$)	[32]

SSR: Solid State Reaction; DIA: Diamagnetic; PM: Paramagnetic; AFM: Antiferromagnetic; Spin Glass; SPM: Superparamagnetic; FM: Ferromagnetic.

The experimental reports of $A^I B^{III} C^{VI}_2$: Mn alloys are summarized in Table II. No room temperature ferromagnetism has been reported for these alloys

until now. For low values of x , paramagnetic (or superparamagnetic) behavior is observed as in $A^{II} B^{IV} C^V_2$: Mn alloys, but for higher values of x the

magnetic transition goes from paramagnetic to antiferromagnetic or paramagnetic to spinglass magnetic states. In the case of $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{InS}_2$ and $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{AlS}_2$ alloys heterogeneous behavior was observed where a paramagnetic state coexists with a weak ferromagnetic component [21]. For CuGaTe_2 : Mn alloys, superparamagnetic behavior had been reported [20, 22]. Whereas $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ compounds have been investigated almost exclusively alloyed with Mn, $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ materials have been alloyed with other transition metals (TMs) such as Fe, Cr, Co, Ni and Ta; the published work up to now is given in Table III. As in the case of alloys with Mn, a variety of magnetic behaviors are observed: antiferromagnetic, superparamagnetic, spinglass, coexistence of magnetic components but also a report of ferromagnetism at low temperature ($T_c \sim 50\text{K}$) in $(\text{CuIn})_{1-x}\text{Ta}_x\text{Te}_{2-x}$ at $x=2/3$.

It is interesting to compare experimental results with those obtained by theoretical calculations. Katamani *et al* (2003) [33, 34] using KKR-CPA-LDA method predict that ferromagnetic states are stable in $(\text{Cd}_{1-x}\text{V}_x)\text{GeP}_2$ and $(\text{Cd}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{GeP}_2$, alloys whereas $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{GeP}_2$, $(\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{GeP}_2$ and $(\text{Cd}_{1-x}\text{Co}_x)\text{GeP}_2$ alloys must show spinglass-like ground states (calculations were made using $x=0.1$); Ti and Ni substitutions in CdGeP_2 could not have a net magnetic moment (the same are applicable to ZnGeP_2 and CdSiAs_2). On the other hand, the ferromagnetic state was found to be stable in AgGaS_2 (CuAlS_2) doped with Ti, V, Cr and Mn, whereas doping with Fe, Co and Ni must stabilizes a spinglass-like state. The work of Zhao *et al* (2004) [35], using first principle calculations, coincides with Katamani and predicts that Mn doping at the III site in $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ compounds provides holes that must stabilize ferromagnetic coupling between Mn ions. The prediction of both works (Katamani and Zhao) is contradictory that which has been observed experimentally! The reason for the discrepancies between theoretical expectations and experimental results is not clear until now. It has been suggested, that stabilization of ferromagnetism is due to the interaction of holes with Mn magnetic moments induced by: a) intrinsic defects [36, 37]; b) non-uniform spatial distribution of carriers and/or and magnetic ions [38]; or c) nanoscale phase separation driven either by randomness in the carrier and spin subsystems or by limited solubility of transition metals in the host semiconductor, which leads to spinodal decomposition into regions with a small and

a large concentration of the magnetic constituents [38]. It is evident that additional experimental work, in greater variety of systems and with larger concentration of the transition metal dopant, is necessary.

In this work, we have studied the magnetic behavior of the $(\text{CuGa})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_{2-x}$ alloy system with $x=0.1$, $1/3$ and $1/2$. Previously, we reported the phase diagram of this alloy system in the composition interval $0 \leq x \leq 0.5$ [39], finding that up to composition $x=0.333$ the alloys are single phase and in the composition interval $0.333 < x < 0.5$ the alloys show traces of two secondary phases identified as $\alpha\text{-FeSe}$ [40] and Fe_7Se_8 [41].

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The preparation of the samples, X-ray diffraction (XRD) measurements, differential thermal analysis (DTA) and the T-x phase diagram of the $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ alloy system for $0 \leq x \leq 0.5$ have been reported previously [39]. DC magnetic susceptibility and magnetization (H,T) measurements were performed on a Quantum Design SQUID magnetometer, equipped with a superconducting magnet able to produce fields up to 5 T. The samples in the form of powder were compacted with a piece of cotton inside the sample holder in order to prevent any movement. Zero-field-cooling and field cooling (ZFC-FC) measurements were carried out in the temperature range of 2–300 K. The ZFC protocol consists of cooling the sample from high temperature, to the lowest measuring temperature in zero magnetic field. Then a static magnetic field of 0.5 kOe is applied and the magnetization is measured during warm up. The FC protocol consists of cooling the sample in a small DC field and measuring the magnetization during cooling without removal of the field.

3. RESULTS AND DISCUSSION

DC magnetic susceptibility (χ) as a function of temperature (T) for samples $x=0.1$, $1/3$ and $1/2$ are show in figure 1.

The magnetic behavior of ZFC and FC curves for composition $x=0.1$ is typical of a paramagnetic-like component. However, the observed hysteresis is indicative of the formation of some magnetic clusters that coexist with the predominant paramagnetic-like component; at the lower temperature, for a virgin sample, the clusters must be blocked and the large

magnetization value is completely due to the paramagnetic-like component. The hysteresis, as a function of temperature (given in the insert as the difference between χ_{ZFC} and χ_{FC} curves) decreases abruptly in the interval $2K < T < 50K$, shows a plateau in the interval $50K < T < 100K$, and then decreases linearly in the interval $100K < T < 300K$, due to the

gradual unblocking of the magnetic clusters at different magnetic regimes characteristic of systems where magnetic clusters have a size distribution.

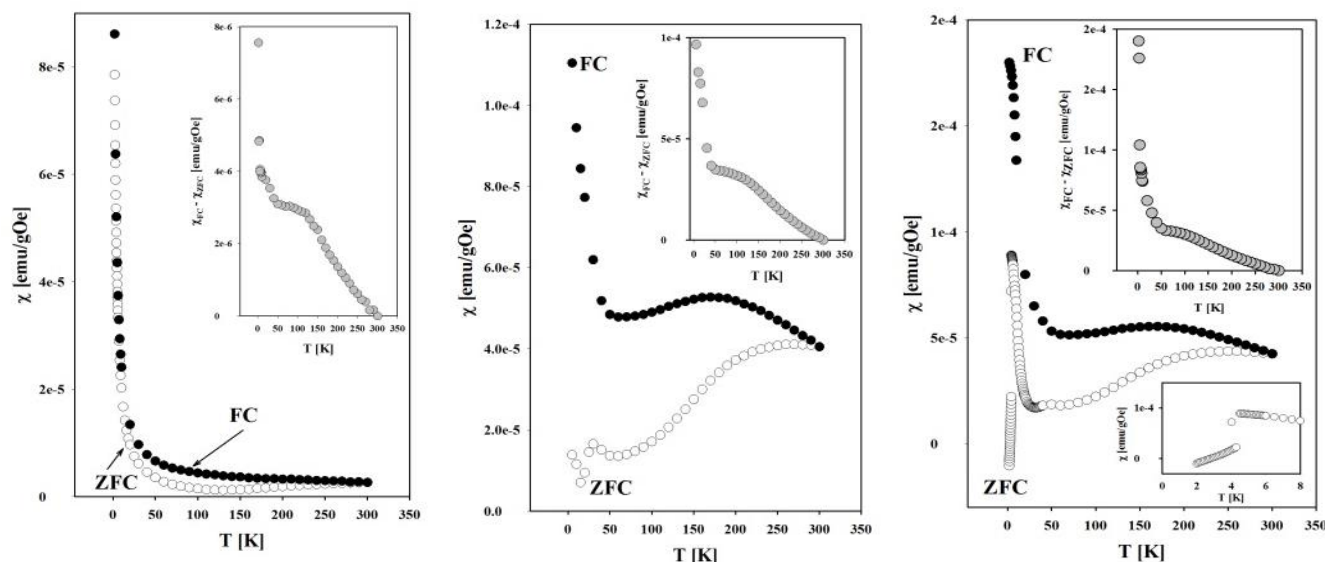


Figure 1. χ vs T for samples (from left to right) $x = 0.1$, $1/3$ and $1/2$. ZFC: white circles; FC: black circles. In the inserts, at the top, the difference between FC and ZFC curves (hysteresis) are also displayed. For sample $x=1/2$ amplification at the lowest temperature is also showed.

For sample with composition $x=1/3$, the ZFC curve show their minimum value at the lower temperature as it is usual in magnetic systems conformed by blocked magnetic clusters (the observed dispersion of the points is probably due to the presence of little traces of a secondary phase which has not previously observed in the diffraction pattern). When the temperature increases, the clusters gradually unblock suggesting a system with a distribution of clusters sizes as before, for sample $x=0.1$. The plateau at 250-300K is indicative that the majority of the clusters are unblocked. The magnetic behavior of the FC curve suggests the presence of two magnetic components, one ferromagnetic that dominates at high temperature and another paramagnetic-like that dominates at low temperature. The difference between FC and ZFC curves (insert) repeats the behavior observed for composition $x=0.1$.

For composition $x=1/2$, the ZFC curve at the lowest temperature shows a diamagnetic character (negative magnetization) and a step transition to positive

magnetization at around 4K (see insert at the bottom). This behavior is typical of a superconductor and it is probably due to the presence of the α -FeSe secondary phase observed in the diffraction pattern for this composition for which an analogous transition has been reported [42]. For higher temperatures the contribution of the α -FeSe secondary phase disappears at the observed magnetization is due to the unblocking clusters as in the case of composition $x=1/3$.

In Figure 2, we analyze the magnetic susceptibility curves as a linear combination of two magnetic components, where z is the relative portion of each of them:

$$\chi_{Total} = z\chi_{FM} + (1-z)\chi_{PM} \quad (1)$$

The paramagnetic contribution has been written as:

$$\chi_{PM} = \chi_0 L(x) \quad (2)$$

Where $L(x) = \left(\frac{c \tanh(\mu_c H)}{kT} - \frac{kT}{\mu H} \right)$ is the Langevin function [43], μ_c is the mean magnetic moment of the clusters, H is the applied magnetic field, k is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. First, we are fitted the experimental curve (black circles) with equation (2). Then, the ferromagnetic component (blue line) is obtained from the difference between the experimental curve and the fitted paramagnetic-like component (red

line). The sum of the ferromagnetic and the paramagnetic-like components is given by continuous black line.

In Figure 3, the z values for each component as a function of temperature are showed.

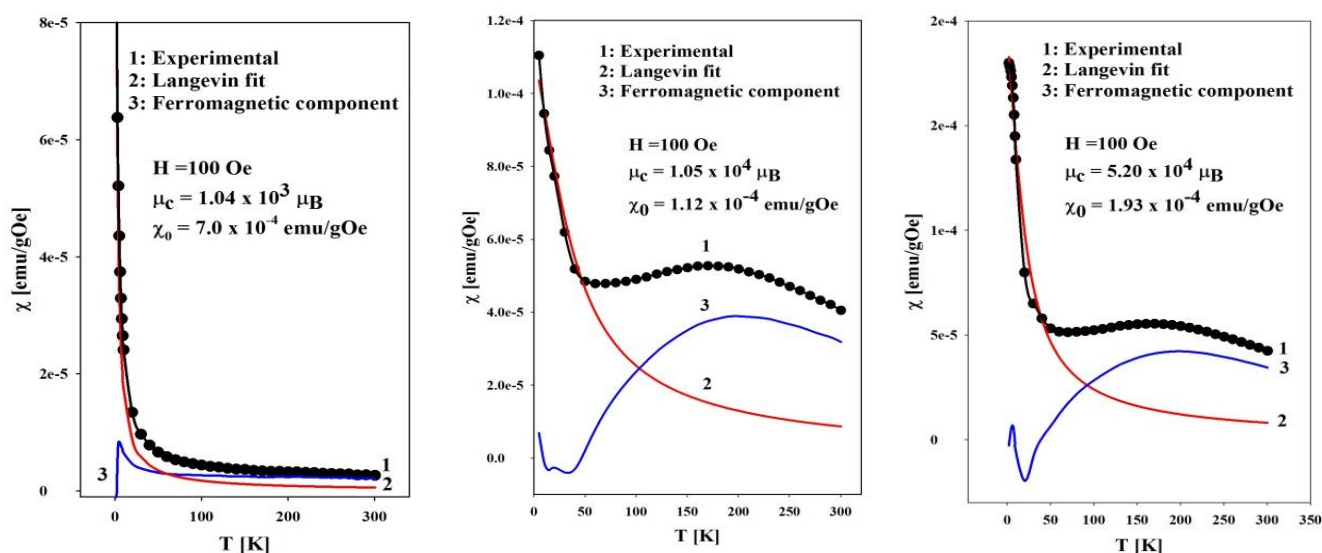


Figure 2. Fitting of the experimental FC curves considering the existence of two coexisting magnetic components. From left to right, $x=0.1$, $1/3$ and $1/2$. Black circles: experimental; red line: paramagnetic-like component; blue line: ferromagnetic-like component; and black line: paramagnetic-like + ferromagnetic. The fitting parameters μ_c and χ_0 are indicated for each curve, together with the applied magnetic field value.

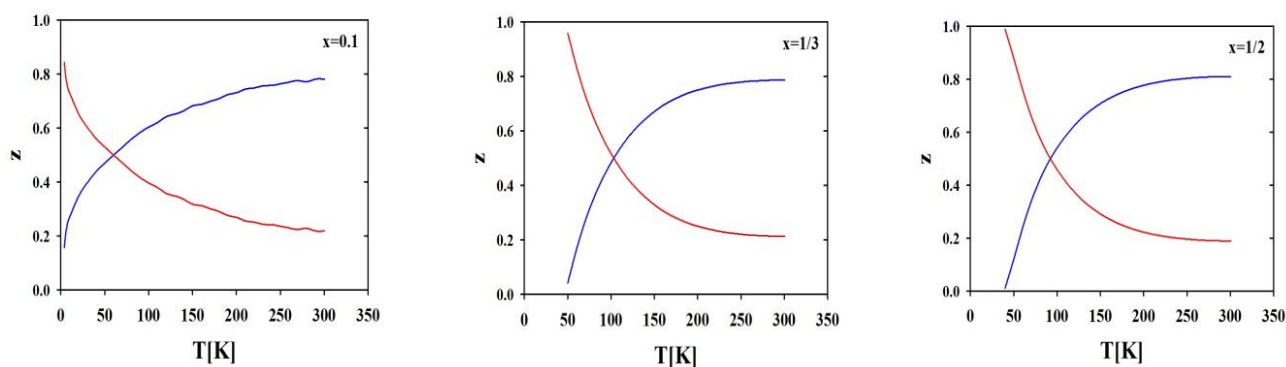


Figure 3. z Vs T for the compositions $x=0.1$, $1/3$ and $1/2$. Red line: paramagnetic-like component; blue line: ferromagnetic component.

From the fit, the mean magnetic moment was obtained and in Figure 4, these values are displayed as a function of composition.

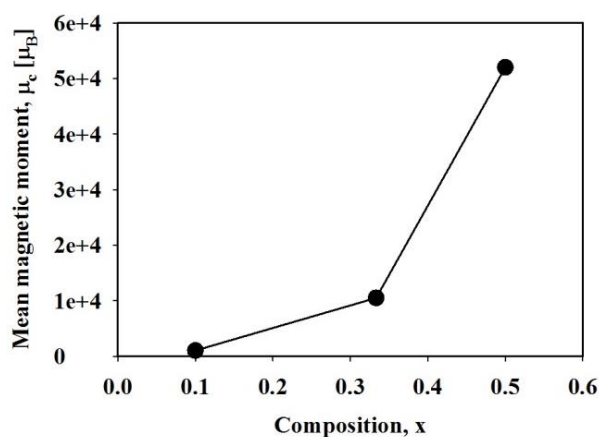


Figure 4. Mean magnetic moment (μ_c) versus composition.

The mean magnetic moments are equivalent to 176, 1780 and 8814 Fe^{3+} ions ($5.9\mu_B/\text{ion}$) for compositions $x=0.1$, $1/3$ and $1/2$, respectively. This calculation implies that the paramagnetic-like phase is in reality superparamagnetic composed by clusters which size increases exponentially with composition. From figure 3, it is worth to note that, at room temperature, the total magnetic component is given by 80% ferromagnetic and 20% superparamagnetic, for all the samples.

4. CONCLUSIONS

The analysis of the experimental curves of the magnetic susceptibility permitted us to conclude the presence of two magnetic components: one superparamagnetic (it has the behavior of a normal paramagnetic, with one notable exception, the mean magnetic moment increases very fast with composition up to $5.2 \times 10^4 \mu_B$ for $x=1/2$, indicating the presence of magnetic clusters) and another ferromagnetic with a critical temperature $T_c > 300\text{K}$, making this the first observation of room temperature ferromagnetism in $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$ compounds doped (or alloyed) with TM.

The high value of the mean magnetic moment and the fact that at room temperature the magnetism of the sample is 80% ferromagnetic, suggest that these alloys could be used as magnetic devices in spintronics applications.

5. ACKNOWLEDGEMENT

P.G-G wants to thank to CDCHTA-ULA grant code C-1885-14-05-B and Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (FONACIT) project

number 2011001341. I.Z-D acknowledges postdoctoral fellow from CONACyT project number 174247 (Desarrollo de Materiales para Tecnologías de Energías Renovables).

6. REFERENCES

- [1]. Spintronics (Semiconductors and Semimetals, Vol. 82). Edited by Dielt, T, Awschalom D.D., Kaminska M. and Ohno H. Academic Press, Elsevier, 2008.
- [2]. Dielt, T, Ohno H., Matsukura F, Cibert J and Ferrand D. Science 2000; 287: 1019.
- [3]. Medvedkin G.A., Ishibashi T., Nishi T., Hayata K., Hasewaga Y., and Sato K., Jpn. J.Appl. Phys. 2000; 39: L949-L951.
- [4]. Cho S., Choi S., Cha G.-B., Hong S.C., Kim Y., Zhao Y.-J., Freeman A.J., Ketterson J.B., Kim B.J., and Choi B.-C., Phys. Rev. Lett. 2002; 88: 257203.
- [5]. Cho S., Cho J., Hong S.C. and Cho S. J. Korean Phys. Soc. 2003; 42: S739-S741
- [6]. Demin R.V., Koroleva L.I., Marenkin S.F., Mikhailov S., Aminov T., Szymczak R., and Baran M., J. Magn. Magn. Mater. 2005; 290/291: 1379.
- [7]. Koroleva L.I., Pavlov V.Yu., Zashchirinskiĭ D.M., Marenkin S.F., Varnavskii S.A., Szymczak R., Dobrovolskiĭ V., and Killanskiĭ L., Phys. Solid State 2007; 49: 2121.
- [8]. Koroleva L.I., Zashchirinskiĭ D.M., Khapaeva T.M., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Szymczak R., Krzumanska B., Dobrovolskiĭ V., and Killanskiĭ L. Phys. Solid State 2009; 51(2): 303-308.
- [9]. Kilanski L., Gorska M., Domukhovski V., Dobrowolski W., Anderson J.R., Rotundu C.R., Varniavskii S.A. and Marenkin S.F. Acta Physica Polonica 2008; 114: 1151-1157.
- [10]. Kochura A.V., Laiho R., Lashkul A., Lähderanta E., Shakhov M.S., Zakharov I.S., Marenkin S.F., Molchanov A.V., Mikhailov S.G. and Jurev G.S. J. Phys. Cond. Matter. 2008; 20: 1-5.
- [11]. Zhao Y-J and Zunger A. Phys. Rev. B 2004; 69: 104422.
- [12]. Zhao Y-J and Zunger A. Phys. Rev. B 2004; 69: 075208.
- [13]. Kochura A.V., Ivanenko S.V., Lashkul A., Kochura E.P., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Kuzmenko A.P. and Lahderanta E. J. Nano and Electronic Physics 2013; 5: 04013-04016.
- [14]. Kilanski L., Dobrowolski W., Szymczak R., Dynowska E., Wójcik M., Romcevic N., Fedorchenko I.V. and Marenkin S.F. Science of

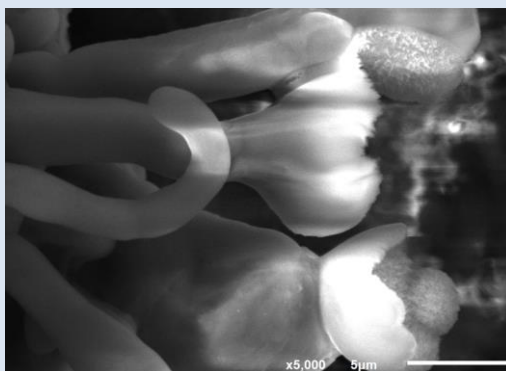
- Sintering 2014; 46: 271-281.
- [15]. Aitken, J.A., Tsoi G.M., Wenger L.E., Brock S.L. Chem. Mater. 2007; 83:1809.
- [16]. Hwang T., Ohno H., Matsukura F. Phys. Rev. B 2001; 63:195205.
- [17]. Lin L-J, Tabatabaie N., Wernick J.H., Hull G.W. and Meagher B. J. Elect. Mater. 1988; 17: 321-324.
- [18]. Shand P.M., Polstra P.A., Miotkowski I. and Crooker B.C. J. Appl. Phys. 1994; 75(10): 5731-5733.
- [19]. Tsuji N., Kitazawa H. and Kido G. Phys. Stat. Sol. (a) 2002; 189(3): 951-954.
- [20]. Yao, J., Rudyk, B. W., Brunetta, C. D., Knorr, K. B., Figure, H. A., Mar, A. and Aitken, J. A. Mat. Chem. Phys. 2012; 136: 415-423.
- [21]. Yao, J., Brunetta, C. D. and Aitken, J. A. J. Phys.: Condens. Matter. 2012; 24: 086006.
- [22]. Yao, J., Kline, C. N., Gu, H., Yan, M. and Aitken, J. A. J. Solid State Chem. 2009; 182: 2579-2586.
- [23]. Demin R.V., Koroleva L.I., Marenkin S.F., Novotortsev V.M., Trukhan B.M., Varnavskii S.A., Aminov T.G., Shabuninab G.G., Szymczak R., and Baranc M., Heterogeneous magnetic state in Mn-doped CdGeP₂ and CuGaTe₂, Proc. 3rd Moscow Int. Symp. on Magnetism (2005).
- [24]. Schorr S., Hoehne R., Spemann D., Doering Th. And Korzun B.V. Phys. Stat. Sol. (a) 2006; 203(11):2783-2787.
- [25]. Novotortsev V.M., Shabuninab G.G., Koroleva L.I., Aminov T.G., Demin R.V. and Boichuk S.V. Inor. Mater. 2007; 43(1): 12-17.
- [26]. Grima-Gallardo P., Alvarado F., Muñoz M., Durán S., Quintero M., Nieves L., Quintero E., Tovar R., Morocoima M. and Ramos M.A. Phys. Stat. Sol. A 2012:1-3.
- [27]. Torres-Cuenza S., Grima-Gallardo P., Muñoz M., Durán S., Quintero M., Nieves L. and Tovar R. Acta Científica Venezolana 2015; 66(1):56-59.
- [28]. Villarreal M.A., Grima-Gallardo P., Quintero M., Moreno E., Calderón E., Delgado G.E., Silva P. and Villegas J. Acta Científica Venezolana 2015; 66(3):145-151.
- [29]. Villarreal M.A., Grima-Gallardo P., Quintero M., Moreno E., Delgado G.E., Fernández J., Silva P. and Villegas J. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; 32(2):292-298
- [30]. Grima-Gallardo P., Soto M., Izarra O., Nieves L., Quintero M., Delgado G.E., Cabrera H., Zumeta-Dubé I., Rodríguez A., Glenn J.R., Aitken J.A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2017; 37(2):83-92.
- [31]. Grima-Gallardo P., Izarra O., Peña R., Muñoz M., Durán S., Quintero M., Quintero E. and Romero H. Rev. Cuba Fis. 2015; 32(1):1-6.
- [32]. Grima-Gallardo P., Calderón E., Muños-Pinto M., Durán-Piña S., Quintero M., Quintero E., Morocoima M., Delgado G.E., Romero H., Briceño J.M. and Fernández J. Phys. Stat. Sol. (a) 2008; 205(7); 1552-1559.
- [33]. Katamani T and Akai H. J. Superconductivity 2003; 16: 95-97.
- [34]. Katamani T and Akai H.J. Materials Science in Semiconductor Processing 2003; 6: 389-391.
- [35]. Zhao Y-Jun and Zunger A. Phys. Rev. B 2004; 69: 104422.
- [36]. Mahadevan P. and Zunger A. Phys. Rev. Lett. 2001; 88:047205.
- [37]. Akai H. Phys. Rev. Lett. 1998; 81: 3002.
- [38]. Dietl D. J. Phys.: Condens. Matter. 2007; 19: 165204.
- [39]. Soto M., Grima-Gallardo P., Quintero M., Salas M., Muñoz M.m Durán S., Nieves L., Moreno E., Ramos M.A. and Briceño J.M. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2013; 33(2): 200-205.
- [40]. Hägg G. and Kindström A.L. Z. Phys. Chem., Abs. B, 1933; 22: 453-464.
- [41]. Kim E.C. and Kang S.G. Solid State Commun.1996; 97: 991-995.
- [42]. Hsu F-C, Luo J-Y, Yeh K-W, Chen T-K, Huang T-W, Wu P.M., Lee Y-C, Huang Y-L, Chu Y-Y, Yan D-C and Wu M-K. Proc. Natl Acad. Sci 2008; 105: 14262.
- [43]. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (4th ed.), page 465 ISBN 0-471-49021-0.

TRANSFORMACIONES DE LA MICROESTRUCTURA EN LA ZAC DE LA SOLDADURA DE ACEROS NO-SIMILARES

Alberto Sandoval*, Luis Zamora, Juan Aguilar, Leonardo Díaz

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Gerencia de Ciencias Aplicadas. Departamento de Tecnología de Materiales. Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, México, C.P. 52750

*e-mail: alberto.sandoval@inin.gob.mx



RESUMEN

Un recubrimiento de acero inoxidable se aplicó sobre una placa de acero al carbono mediante un proceso de soldadura de arco eléctrico. La alta temperatura modifica una región del metal base la cual se denomina zona afectada por el calor. El enfriamiento rápido de la zona afectada por el calor genera una microestructura meta-estable la cual se transforma a temperatura ambiente. Utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido, se realizaron estudios en muestras de material recién sometido a soldadura y en muestras con períodos de envejecimiento de 3 600 horas y 10 000 horas.

En el material no-envejecido se registraron carburos de morfología no-globular, los cuales incluyen en su composición los elementos de los materiales base y de aporte, es decir, son carburos múltiples. En las muestras con 3 600 horas de envejecido la morfología de los carburos fue globular. En muestras con 10 000 horas de envejecido, en los carburos globulares se registró la formación de filamentos. Por su composición no-estequiométrica, los carburos múltiples se clasifican como compuestos intermetálicos.

Palabras clave: Soldadura; aleaciones Fe-C; carburos; microscopía electrónica de barrido; filamentos, compuestos intermetálicos.

MICROSTRUCTURE TRANSFORMATIONS IN THE HAZ AT DISSIMILAR STEELS WELDING

ABSTRACT

A plate of carbon steel was cladding with stainless steel by means of a shielded metal arc welding process. The alloys are considered dissimilar materials. At a welding process, is not possible to predict the final metallographic characteristics of the zones at relation with the welding process. The stainless alloy was applied at melted state therefore the high temperature affected the microstructure of carbon steel, which is called heat-affected zone. Rapid solidification of the filler metal and the rapid cooling of the heat-affected zone led to meta-stable microstructures formation. The changes of the microstructure at the heat-affected zone were studied by scanning electron microscopy technique. At the heat affected zone of no-aging material samples, multiple carbides of no-globular morphology were recorded, which were transformed to globular morphology after of an aging process of 3 600 hours at room temperature. Passed 10 000 hours of aging, whiskers were developed from the globular carbides. Due to non-stoichiometric chemical composition, the multiple carbides are considered as intermetallic compounds.

Keywords: Welding; Fe-C alloys; carbides; scanning electron microscopy; whiskers, intermetallic compounds.

1. INTRODUCCIÓN

El objetivo de recubrir un material es protegerlo de la acción de ambientes agresivos. Para la protección de metales existen varias técnicas de aplicación de recubrimientos, entre ellos las técnicas electroquímicas, mediante “spray” y la soldadura.

Los productos de los procesos de soldadura se utilizan en todas las áreas de la ingeniería. En un proceso de soldadura se consideran el metal base y el material de aporte [1]. Al unir por soldadura dos materiales no-similares, no se pueden predecir las características metalográficas de los productos del proceso.

En un proceso de soldadura de arco eléctrico con electrodo revestido (SMAW, shielded metal arc welding), el material de aporte se deposita en estado de fusión sobre el metal base, afectando una región interna del metal base en la cual se registran cambios en la microestructura y en la estructura cristalina, esta región se denomina Zona Afectada por el Calor (ZAC); en la ZAC existe una alta probabilidad de fracturas por la influencia de los esfuerzos residuales inducidos por la rapidez de enfriamiento y por la presencia de hidrógeno [1].

El gradiente térmico, la rapidez de solidificación, y la rapidez de enfriamiento determinan las características metalúrgicas de las zonas que intervienen en el proceso de soldadura [2]. Desde el punto de vista metalúrgico, al unir materiales no-similares mediante procesos de soldadura, las zonas relacionadas con el proceso son las más complejas, por ello el interés del estudio.

En la técnica de soldadura SMAW los factores temperatura, tiempo y presión, producen por un proceso de difusión el transporte y la coalescencia de átomos de los elementos base en el rango de fusión [1]. La microestructura final de la zonas involucradas, dependerá de interacciones entre varias variables como son: i) el contenido total de los materiales, ii) la concentración, composición química y distribución de tamaños de inclusiones no metálicas, iii) la rapidez de solidificación, iv) el tamaño de grano previo y v) el ciclo térmico de la soldadura [3].

Durante la fusión de la soldadura, los ciclos térmicos producidos por la fuente de calor causan cambios del estado físico, transformaciones de fases metalúrgicas, esfuerzos térmicos transitorios y difusión de elementos. Al término del proceso de

soldadura, en el producto final existen estructuras cristalinas y microestructuras meta-estables con discontinuidades físicas y defectos cristalinos que afectan las propiedades mecánicas. El enfriamiento rápido genera esfuerzos en tensión y en compresión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Una placa de acero al carbono (A-36) de dimensiones 28,09 x 10,63 x 1,26 cm se recubrió aplicando soldadura base acero inoxidable con electrodo E309L con la técnica SMAW; el acero al carbono es ferrítico y el material inoxidable austenítico. Por sus características distintas, los materiales se consideran no-similares. La composición del metal base es 0,22C-0,26Si-1,23Mn-0,49Ni-0,15Cu y Fe balance %peso, con P y S como contaminantes; la composición del material de aporte es 0,028C-0,421Si-1,09Mn-23.65Cr-12,49Ni y Fe balance %peso, con trazas de Mo, P, S y Cu. El fundente de la soldadura, entre otros elementos, contiene titanio. Los parámetros del proceso de soldadura SMAW fueron 75 amperios, 24 voltios y velocidad de depósito de 11,15 pulgadas/min.

Muestras de la soldadura se prepararon para análisis metalográfico de acuerdo a la norma ASTM-E3 [4]. El estudio de la microestructura se hizo por microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo JEOL JSM 6610LV a 20 kV de voltaje de operación, el equipo cuenta con una microsonda INCAX-act modelo 51-ADD0013 con un sensor a 24 volts, de Oxford Instruments. Se estudiaron muestras de material recién preparado; otros estudios se realizaron transcurridos períodos de envejecido de 3 600 horas y 10 000 horas en condiciones ambientales.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Análisis de Material No-envejecido

En el análisis por MEB se identificaron la zona afectada por el calor (ZAC) en el metal base, la zona de fusión (ZF) formada por los elementos de los materiales originales, y la Zona de Dilución (ZD) en el material de aporte.

Durante el proceso de soldadura, al depositar el material de aporte inoxidable en estado de fusión sobre el metal base, se funde una capa de éste último, formando la ZF constituida con elementos de ambos materiales; la ZF solidifica rápidamente. Por las

condiciones de solidificación rápida del proceso de soldadura, la ZF es una región compleja en relación a la estructura cristalina. La zona del metal base adyacente a la ZF base experimenta un enfriamiento rápido, dando origen a la ZAC, Figura 1. La ZAC está formada por microestructuras fuera de equilibrio termodinámico, es decir, por microestructuras metaestables formadas por diferentes fases. Es una región de alta concentración de esfuerzos, en tensión y en compresión. La composición registrada con la microsonda INCAx-act, es 2,94C-0,81Cr-0,97Mn-95,28Fe %peso, la cual indica la formación de carburos.

En la ZAC se registró la formación de microestructuras acicular y espinodal [5], así como carburos inter-granulares e intra-granulares.

3.2 Material envejecido

En la ZAC se registraron formaciones de morfologías globulares en muestras con un período de 3 600 horas de envejecido, Figura 2, su composición es 10,61C-0,83Cr-0,85Mn-43,25O-44,46Fe % peso. En muestras con 10 000 horas de envejecido, en las morfologías globulares se desarrollaron filamentos; se registraron de diversos tamaños, desde crecimiento incipiente, Figura 3, hasta 23 μm de longitud y 3,8 μm de diámetro, Figura 4. En la microestructura se observan fracturas. Las fracturas son evidencia de esfuerzos, en tensión y en compresión, generados por el proceso de soldadura.

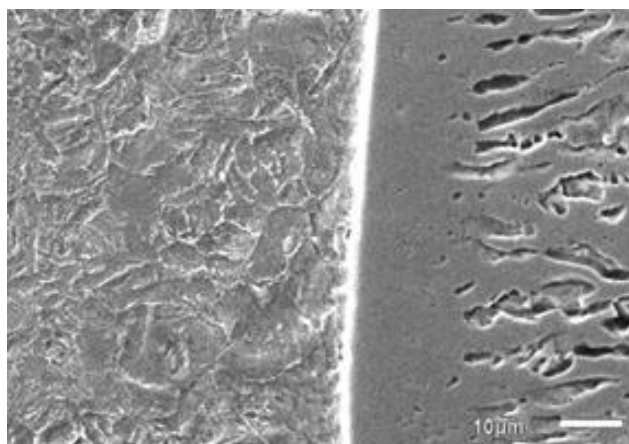


Figura 1. Microestructura original de la ZAC.

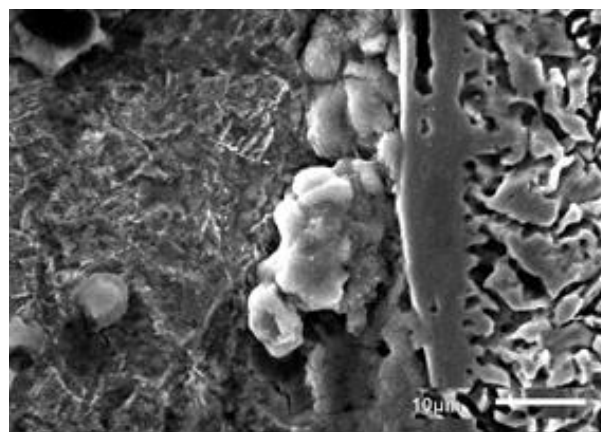


Figura 2. Glóbulos en la ZAC, 3 600 horas de envejecido.

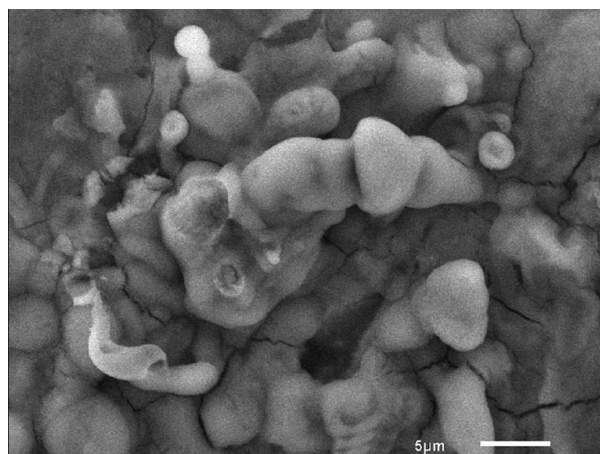


Figura 3. Glóbulos en transformación.

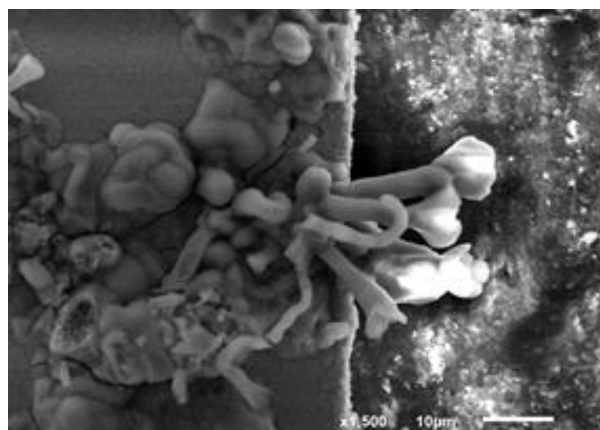


Figura 4. Filamentos, envejecido 10 000 horas.

En materiales no-similares sometidos a soldadura con el proceso SMAW el desarrollo de los filamentos tiene un periodo de incubación. Por datos experimentales obtenidos en ésta investigación, a partir de la fecha del registro de la morfología globular, y hasta que alcanzaron el tamaño máximo,

transcurrieron 6 400 horas ($2,3 \times 10^7$ s). Con base a los datos anteriores, la rapidez de crecimiento promedio de los filamentos es de $1 \times 10^{-3} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, lo cual coincide con datos reportados [6].

La soldadura es un proceso de solidificación rápida (SR). En un proceso de SR se modifican los límites de solubilidad, se registra atrapamiento de soluto y sobre todo, se generan fases cristalinas de no-equilibrio, fases cuasi-cristalinas y fases amorfas [7].

Los elementos de transición Fe, Mn y Cr al pasar del estado de fusión al estado sólido formaron los carburos.

Las condiciones de la soldadura fueron propicias para la formación de carburos con fórmulas generales M_3C , M_7C y $M_{23}C$, donde $M = \text{Fe, Mn y Cr}$. El C puede unirse a la vez con los tres elementos. Los elementos anteriores tienen varios estados de valencia, los cuales son C^{+4} , $Cr^{2,3,6+}$, $Mn^{2,3,4,7+}$, $Fe^{2,3+}$ [8].

Las condiciones del proceso también son propicias para la formación de la fase σ (sigma) con composición FeCr, [8]. Por la rapidez de solidificación se formaron los compuestos intermetálicos, con grandes desviaciones de la composición estequiométrica [9].

Los átomos de los metales de transición están en estado iónico, por consiguiente, son altamente reactivos y reaccionan con el oxígeno produciendo los óxidos con estructura tetraedral la cual es la base de las espinelas [9]. Las espinelas generan una microestructura acicular de partículas polarizadas las cuales se unen resultando una morfología globular con un considerable aumento de volumen, Figura 5.

El crecimiento espontáneo de filamentos se ha registrado en metales de bajo punto de fusión, como son Cd, Sn, Al, y Zn [10-12]; en [10] se reporta que los mecanismos de crecimiento de los filamentos se basan en el movimiento de “loops” prismáticos de dislocaciones ascendiendo a la superficie y en un proceso de recrystalización, en el cual se consideran esfuerzos internos y la formación de intermetálicos. En la industria electrónica los filamentos causan fallas ya que inducen cortocircuitos, por ello el interés en su estudio [13-18].

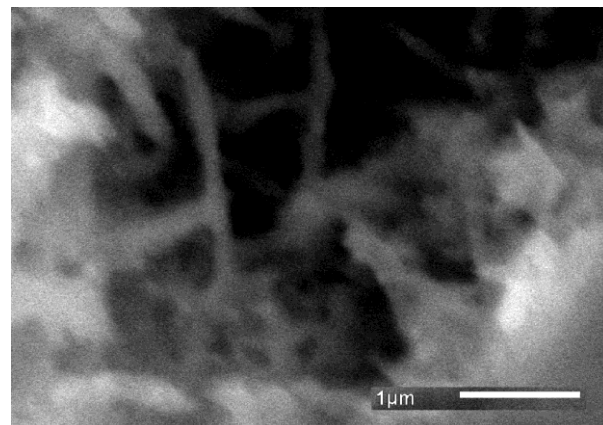


Figura 5. Detalle interno de la microestructura del filamento.

El mecanismo de formación y desarrollo de filamentos aún no se establece después de 70 años de investigación [19]. Un mecanismo propuesto es una ganancia de energía debido a polarización electrostática; el campo de energía es inducido por imperfecciones en la superficie, como son fronteras de grano, estados de oxidación y contaminantes [20].

Es muy posible que existan varios mecanismos de formación, de acuerdo con los elementos de origen.

En este trabajo, se propone la reacción de los elementos de transición con el oxígeno como mecanismo de formación de los filamentos. Los iones de los metales de transición, al unirse entre ellos, forman complejos metálicos. Esto se debe a que tienen orbitales de valencia vacíos y pueden aceptar pares de electrones, de tal manera que se unen con el oxígeno formando estructuras tipo espinelas polarizadas, las cuales al unirse generan el desarrollo del filamento. El oxígeno penetra por las fracturas generadas por los esfuerzos residuales, alimentando la base de los filamentos.

Se realizarán estudios de μDRX y MET para determinar estructuras cristalinas y morfologías de las fases generadas en la ZAC y en la ZF.

4. CONCLUSIONES

La rapidez de enfriamiento induce la formación de microestructuras metaestables con alta energía libre de superficie, fundamental para el desarrollo de las microestructuras globulares, y en consecuencia, de los filamentos.

Las microestructuras meta-estables pueden alcanzar el equilibrio por envejecido a temperatura ambiente.

Los filamentos son microestructuras de fragilidad alta, por lo que se debe evitar su formación; pueden ser los precursores de las fallas en los materiales.

Las transformaciones generan esfuerzos residuales en tensión y en compresión, afectando las propiedades mecánicas del material.

5. REFERENCIAS

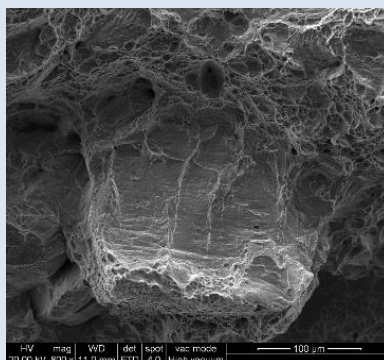
- [1]. AWS, Fundamentals of Welding, Welding Handbook, Seventh Edition, Volume 1, 1981, p. 37, 127-130, 3-6.
- [2]. Welding, Brazing and Soldering, Volume 6, ASM Metals Handbook, 1993, p. 8.
- [3]. Grong O. and D. K. Matlock Microstructural development in mild and low-alloy steel weld metals, Int. Met. Rev. 31 (1), 1986; p. 27-48.
- [4]. ASTM handbook; Metallography and Microstructures, 9, 2004.
- [5]. A. Sandoval, L. Zamora, J. A. Aguilar, L. Díaz, Microestructuras meta-estables formadas en un proceso de soldadura A36-E309L; Memorias del 7 Congreso Internacional de Ingeniería Física, UAM-A, México D. F.; 24-28 Noviembre 2014, pp. 457.
- [6]. E. I. Givargizov; Highly Anisotropic Crystals; Materials Science of Minerals and Rocks, D. Reidel Publishing Company, 1986; p. 252-280.
- [7]. E.J. Lavernia, J.D. Ayers, and T.S. Srivatsan, Rapid Solidification Processing with Specific Application to Aluminium Alloys, Int. Mat. Rev. 37 (1), 1992.
- [8]. Source Book on Stainless Steels, American Society for Metals 1976; p. 397-401.
- [9]. B. K. Vainshtein, V.M. Fridkin, V.L. Indebom, Structure of Crystals, Modern Crystallography Vol. 2, Springer-Verlag 1995; p.140-144; 134-139.
- [10]. Metals Handbook Vol. 3, American Society of Metals 1995; p.44.
- [11]. T. Kakeshita, K. Shimizu, R. Kawanaka, T. Hasegawa, Grain size effect of electro-plated tin coatings on whisker growth, J. Mat. Sci. 17, 1982; p. 2560-2566.
- [12]. I. Blech, P. M. Petroff, K. L. Tai, V. Kumar, Whisker growth in Al thin films, Journal Crystal Growth 32, 1976; p. 1691-169.
- [13]. M. Sobiech, U. Welzel, E.J. Mittemeijer, W. Hügel W., A. Seekamp, Driving force for Sn whisker growth in the system Cu-Sn, App. Phys. Let., 93, 2008, 011906.
- [14]. W.J. Choi, T.Y. Lee, K.N. Tu, N. Tamura, R.S. Celestre, A.A. MacDowell, Y.Y. Bong, Luu Nguyen, Thin whiskers studied by synchrotron radiation scanning X-ray micro-diffraction, Acta Mater. 51, 2003; p. 6253-6261.
- [15]. B.Z. Lee, D.N. Lee, Spontaneous growth mechanism of Tin whiskers, Acta Mater. 46, (10), 1998; p.3701-3714.
- [16]. T.T. Sheng George, C.F. Hu, W.J. Choi, K.N. Tu, Y.Y. Bong, Luu Nguyen; Tin whiskers studied by focused ion beam imaging and transmission electron microscopy, J. App. Phys. 92, 2002; p. 64.
- [17]. R. Kawanaka, K. Fujiwara, S. Nango, Influence of impurities on the growth of Tin whiskers, Jap. J. App. Phys. 22, (6), June 1983; p. 917-922.
- [18]. Tu K.N.; Irreversible processes of spontaneous whisker growth in bimetallic Cu-Sn thin-film reactions, Phys. Rev. B 49, (3), 15 January 1994-I; p. 2030-2034.
- [19]. V.G. Karpov, Understanding the movements of metal whiskers, J. App. Phys. 117, 2015; 235303.
- [20]. V.G. Karpov, Electrostatic theory of metal whiskers, Phys. Rev. Appl. 1, 2014; 044001.

EL ENSAYO DE IMPACTO EN LOS ESTUDIOS MICROESTRUCTURALES DE ALEACIONES CuNiSiCr

Ernesto Gustavo Maffia

Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería de La Plata, Universidad Nacional de La Plata, (UNLP), 1900, BA, Argentina.

ernesto.maffia@ing.unlp.edu.ar



El ensayo de impacto en los estudios microestructurales de aleaciones CuNiSiCr

RESUMEN

Una de las herramientas más utilizadas en la caracterización microestructural de aleaciones metálicas son los ensayos estáticos. Sin embargo, muchas veces estos ensayos no exhiben toda la información acerca de la evolución microestructural de un proceso de fabricación industrial por lo que deben complementarse con ensayos de impacto. En este trabajo se estudia la cinética de precipitación de una aleación base cobre y los efectos en la microestructura a través de ensayos de impacto y fractografía. Los resultados hallados indican que el mecanismo de fractura es influenciado por la temperatura y el tiempo de envejecido; mientras que a 595°C la naturaleza de la fractura es dúctil y con un rápido endurecimiento del material, por otra parte a menores temperaturas se observa un modo de propagación de la fractura tipo dúctil-frágil en circunstancias de una cinética de precipitación más lenta y, probablemente, una morfología de precipitados diferentes. El estudio de la evolución microestructural a través del ensayo de impacto y la fractografía resultan ser herramientas adecuadas para valorar, en términos de propiedades, las diferentes condiciones estructurales resultantes de un tratamiento térmico.

Palabras clave: ensayo de impacto, caracterización, fractografía, microscopía.

IMPACT TEST IN MICROSTRUCTURAL STUDIES OF CuNiSiCr ALLOYS

ABSTRACT

One of the most used tools in the microstructural characterization of metallic alloys is the static tests. However, these tests often do not display all the information about the microstructural evolution of an industrial manufacturing process and should be complemented by impact tests. In this paper we study the kinetics of precipitation of a copper base alloy and the effects on the microstructure through impact and fracture tests. The results found indicate that the mechanism of fracture is influenced by the temperature and time of aging; While at 595°C the nature of the fracture is ductile and with a rapid hardening of the material, on the other hand at lower temperatures a mode of propagation of the ductile-fragile type fracture is observed in circumstances of a slower kinetics of precipitation and probably a morphology of different precipitates. The study of the microstructural evolution through the impact test and the fractography prove to be adequate tools to evaluate, in terms of properties, the different structural conditions resulting from a heat treatment.

Keywords: Impact test, characterization, fractography, microscopy.

1. INTRODUCCIÓN

La industria eléctrica/electrónica siempre está demandando materiales de alta conductividad térmica y eléctrica conjuntamente a una elevada resistencia mecánica y tenacidad para optimizar el funcionamiento de sus equipos. Si bien las aleaciones cobre-berilio alcanzan a cubrir estos requisitos, el berilio es un elemento muy contaminante y peligroso para la salud, sobre todo en las etapas de fabricación de la aleación por lo cual se intenta evitar su uso. Por esta razón han surgido alternativas de reemplazo, siendo una de la más promisorias la aleación CuNiSiCr [1]. Esta aleación presenta buenas propiedades de conductividad térmica (208 W/m·K), conductividad eléctrica (28 m/Ω·mm²) así como una significativa resistencia (650-690 MPa) [2,3] y es endurecible por precipitación.

Sin embargo, para encontrar las características estructurales resultantes del tratamiento térmico de envejecido que eviten una estructura con tendencia a la fractura frágil, se pueden usar los ensayos de impacto y la fractografía. Estas técnicas permiten evaluar la evolución microestructural de esta aleación durante el desarrollo de la precipitación. Si bien esta valoración no conforma en si una propiedad definitiva, es un buen complemento de los ensayos estáticos [4].

Estas técnicas de evaluación se evidencian en la investigación desarrollada por Hong et al. [5], donde los autores demuestran que las características microestructurales de la aleación producto de los tratamientos térmicos tienen relación directa con la resistencia al impacto. El trabajo estudia las consecuencias de elementos segregados en límites de grano en aceros de alto fósforo, utilizando como herramientas de estudio la fractografía y los ensayos de impacto. A lo largo del estudio se confirma la estrecha relación que existe entre las dos técnicas de estudio, pues, cuando los resultados fractográficos exhiben un modo de fractura intergranular (por motivos de una intensa segregación de B intergranular y precipitación de carburos), ocurre también una caída de las propiedades de impacto. Otro autor también utiliza los ensayos de impacto para estudiar la calidad de fabricación de una aleación y el suceso de los tratamientos térmicos. El estudio desarrollado por Abuhasel [6] demostró que la presencia de intermetálicos basados en Fe reduce los valores de energía de impacto de la aleación y

degrada la calidad de la misma.

El vertiginoso avance de la industria del petróleo ha impulsado el desarrollo de tubos de perforación de aleación de titanio. Estos materiales no sólo tienen la resistencia de las tuberías de acero sino que además son materiales livianos y flexibles con alta resistencia a la corrosión y durabilidad. Sin embargo, la tenacidad de la aleación Ti6Al4V es pobre. Wanying et al. [7] entendieron que el tratamiento térmico juega un papel muy importante en el desarrollo de las microestructuras de las aleaciones de titanio por lo que estudiaron una mejora en las propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V a través del manejo adecuado de los tratamientos térmicos. Sus resultados demuestran que la microestructura, las propiedades mecánicas y la resistencia al impacto de la aleación de titanio Ti6Al4V pueden optimizarse enormemente con el tratamiento térmico adecuado.

Otros investigadores direccionan sus esfuerzos al estudio de los efectos de la reducción del tamaño de grano en aleaciones con memoria de forma (CuAlBe), pues uno de los parámetros estructurales más importantes para diseñar y alcanzar las mejores propiedades mecánicas de una aleación, es el tamaño de grano. Según de Albuquerque et al. [8], aquellas aleaciones de granos refinados absorben mayor energía de impacto que las aleaciones de grano grande. Este ensayo permite también evaluar la evolución (o la cinética) de precipitación resultante de un tratamiento térmico. Los ensayos de impacto también intervienen en la optimización de las propiedades de materiales para servicios a elevada temperatura. Tal es el caso de los aceros que se utilizan para fabricar moldes y componentes para fundición bajo presión de aleaciones de aluminio y otras aleaciones no ferrosas, donde sus propiedades están directamente relacionadas a la microestructura obtenida en los tratamientos térmicos. Pastor et al. [9] investigaron las condiciones que producen fallos en un acero martensítico AISI H11-1. Los estudios sugieren que si bien no es posible remover la estructura dendrítica ni los microporos producto de la fusión y el colado, se pueden evitar fallas catastróficas durante el servicio optimizando los tratamientos térmicos. Dang-sheri et al. [10], estudiaron mediante ensayos de impacto, el efecto que produce la temperatura del tratamiento térmico de homogeneizado sobre la microestructura de un acero H13. Sus resultados indican que se produce

una modificación sustancial en la microestructura a través de la eliminación de la segregación. Sólo recientemente, los usuarios de las aleaciones empleadas en la industria automotriz han entendido la importancia que tienen los datos de los ensayos de fractura, fatiga y propiedades de impacto en la optimización de los parámetros de diseño de una aleación. Es ahí donde la resistencia al impacto pasa a ser un dato muy útil acerca de la ductilidad de una aleación bajo estas condiciones. El estudio realizado por Samuel et al. [11] sugiere que investigando las propiedades de tracción y de impacto de la aleación AA319 es posible optimizar su diseño, ya sea evaluando los elementos de aleación más convenientes y en qué proporción deben añadirse o analizando las condiciones de tratamiento térmico más beneficiosas. El ensayo de impacto también es utilizado para caracterizar las modificaciones microestructurales y propiedades, que resultan de la aplicación de procesos termomecánicos. Tal es el caso del trabajo desarrollado por Purcek et al. [12], quienes estudiaron el modo de optimizar las propiedades y la tenacidad al impacto en materiales severamente deformados por extrusión. Sus resultados indican que a medida que aumenta la cantidad de deformación por extrusión, se mejora la tenacidad al impacto y el modo de fractura cambia de frágil a dúctil. En microelectrónica, también los ensayos de impacto ayudan a dilucidar las causas de pérdidas de propiedades en soldaduras de componentes. Yang et al. [13] utilizaron el ensayo de impacto Charpy para identificar los lugares y los modos de fractura de las fases de Cobre-Estano durante diferentes períodos de proceso de envejecimiento de soldaduras de componentes electrónicos. Las pruebas de impacto permitieron comparar las energías de fractura de las diferentes fases precipitadas, evidenciándose que el límite de grano de la fase Cu₃Sn es el eslabón más débil en el sistema, situación que muestra la degradación en las propiedades.

En esta investigación se estudia la cinética de precipitación y sus efectos en la microestructura y en las propiedades de una aleación base cobre (CuNiSiCr) a través de ensayos de impacto y fractografía. Las superficies de fractura se analizan con grandes aumentos, para obtener así indicios de las causas de la nucleación de la fisura, mecanismo y dirección de propagación de la misma. El aspecto de la fractura indica, en modo cualitativo, la energía absorbida en la fractura y los mecanismos que

actuaron en la falla. Con esta técnica de examen microestructural se obtiene gran cantidad de información acerca de la calidad microestructural de la aleación después de la aplicación de procesos termomecánicos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras son preparadas a partir de un lingote de la aleación base cobre: CuNiSiCr. El tamaño del lingote de partida es 200 mm de diámetro por 500 mm de altura. De ese producto, surgen las barras que posteriormente se transformarán en probetas a ensayar. Para realizar la fusión del mismo, se utiliza un horno de fosa con crisol de grafito, vaciando en molde metálico refrigerado. Una vez obtenido el lingote, éste es sometido a un tratamiento térmico de recocido durante 3 h a 850 °C y después forjado, a la misma temperatura, por el método de forja libre. Del proceso surgen barras de 15x15x500 mm, que se solubilizan a 1000 °C para colocar en solución cualquier precipitado tardío no disuelto. La composición de la aleación CuNiSiCr, obtenida mediante un análisis químico vía húmeda es 2,12 % en peso de Ni, 0,586 % en peso de Cr, y 0,77 % en peso de Si. Se utiliza como única variable la temperatura de envejecido para evaluar el efecto de los precipitados en las microestructuras y en las propiedades resultantes.

A continuación, se presenta la tabla 1, donde se muestran los detalles del tratamiento térmico de envejecido.

Se escogen dos valores extremos de temperatura de envejecido (485°C y 583°C) para activar la precipitación de modo diferente y lograr diferentes tamaños de precipitados. En cuanto a los tiempos de precipitación, estos van de 10 a 300 minutos. En base a las muestras obtenidas, se mecanizan 3 probetas para el ensayo de impacto por el método Charpy, utilizando la norma ASTM E23. Este ensayo es realizado en una máquina pendular para ensayos de choque (Péndulo Charpy/Izod (TINIUS OLSEN-400J) y sistema de enfriamiento hasta -80 °C). Para realizar el análisis fractográfico de las superficies de fracturas se utiliza un microscopio electrónico de barrido (Microscopio electrónico de barrido ambiental (FEI) con analizador dispersivo en energía (EDS) - FEI ESEM-QUANTA 200).

Tabla 1. Muestras envejecidas a diferentes tiempos.

Denominación de las muestras	ENVEJECIDAS A 590 °C					
	N°2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7
Tiempo de envejecido [minutos]	10	20	30	40	50	60
Denominación de las muestras	ENVEJECIDAS A 485 °C					
	N°8	N° 9	N° 10	N° 11	N° 12	
Tiempo de envejecido [minutos]	60	120	180	240	300	

También se utiliza microscopía óptica (Leica) para la determinación del tamaño de grano y la caracterización de la microestructura resultante. Cada valor de dureza presentado en la tabla 2 es el promedio de 3 mediciones realizadas mediante un equipo marca BSG, en la escala HRB según lo recomendado por la norma ASTM E 18 para aleaciones base cobre, utilizando una carga de 100 kg y un penetrador de bola 1/16".

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Energía absorbida

Los resultados de los ensayos de choque sobre probeta entallada no son fácilmente expresables en forma de datos utilizables para el diseño porque no pueden medir el estado triaxial de tensiones creado en la entalla y además, no existe un acuerdo general para interpretar el significado de los datos obtenidos [2,4]. Sin embargo, es el método más simple a utilizar en la actualidad para observar los efectos fragilizantes en la microestructura convirtiéndose entonces en un complemento adecuado para los ensayos estáticos. En la Tabla 2 se presentan los valores de la energía absorbida en los ensayos de choque sobre probeta entallada para las dos condiciones del tratamiento térmico y también los valores de dureza. Se observa que los datos presentan alguna dispersión y ésta se debe, en gran parte, a las variaciones locales en las propiedades del material y en menor medida, a la dificultad de preparar entallas perfectamente reproducibles.

En materiales envejecidos a 485 °C, se observa el leve aumento de la dureza con el tiempo y la disminución de la energía absorbida en el ensayo de impacto. Por el contrario, a 590 °C, la dureza cae rápidamente con el tiempo pero no así la tenacidad al impacto.

3.2 Análisis de las superficies de fractura

A continuación se presenta el estudio fractográfico de la aleación de CuNiSiCr. En la figura 1, se observa la micrografía de una muestra envejecida a 595°C (muestra N°2), con una típica fractura dúctil; en ella se ven pequeños hoyuelos que son el resultado de la coalescencia de microcavidades iniciadas alrededor de inclusiones o discontinuidades en la estructura cristalina. Estas microcavidades originan una gran concentración de tensiones y un aumento local de la deformación plástica. Según Ipohorski [14], tanto el diámetro como la profundidad de la cavidad dependen del número de sitios donde se puedan iniciar las microcavidades originales, y por supuesto, de la plasticidad de la matriz. Las medidas de composición por EDS de estas partículas encontradas en el fondo de los hoyuelos indican que son siliciuros (SiNi, y también podrían ser SiCr) y óxidos de Cobre, lo cual es perfectamente posible pues este tipo de aleaciones genera precipitados del tipo SiNi, SiCr y Cr elemental, como lo mencionan en [2] y [3]. Además, es posible que algunas de las partículas esferoidales probablemente sean parte del eutéctico formado por "óxido de cobre - cobre" algo que es usual en aleaciones base cobre, donde el eutéctico resultante tiene la morfología de esferoides y no siempre es posible eliminarlo totalmente del baño líquido por desoxidación.

Observando las paredes internas de las cavidades también se pueden apreciar líneas de deslizamientos. La formación de éstas ocurre en aquellos metales que, frecuentemente sufren una considerable deformación plástica, generándose entonces las llamadas "líneas de deformación" en las paredes de la microcavidad. Estas líneas se producen porque los planos de deslizamiento en la superficie están favorablemente orientados a la dirección del esfuerzo

principal [15]. Cuando se forman por primera vez son agudas, bien definidas, formando una estructura reticular que se conoce generalmente como serpentina de deslizamiento. A medida que se va desarrollando el proceso de deslizamiento, las trazas

inicialmente agudas y afiladas se convierten en lisas, lo que resulta en una estructura de superficie “como ondas”.

Tabla 2. Energía absorbida en las muestras envejecidas a diferentes tiempos (promedio 3 ensayos).

	ENVEJECIDAS A 590°C					
	N°2	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6	N° 7
Energía absorbida [Joule]	142, 8	125,3	137,54	152,3	127,54	149,67
Dureza [HRB]	87	82	86,5	71,5	60,5	58,6

	ENVEJECIDAS A 485°C				
	N°8	N° 9	N° 10	N° 11	N° 12
Energía absorbida [Joule]	104,08	85,06	66,76	80,99	70,99
Dureza [HRB]	90	91	92	92,5	93,5

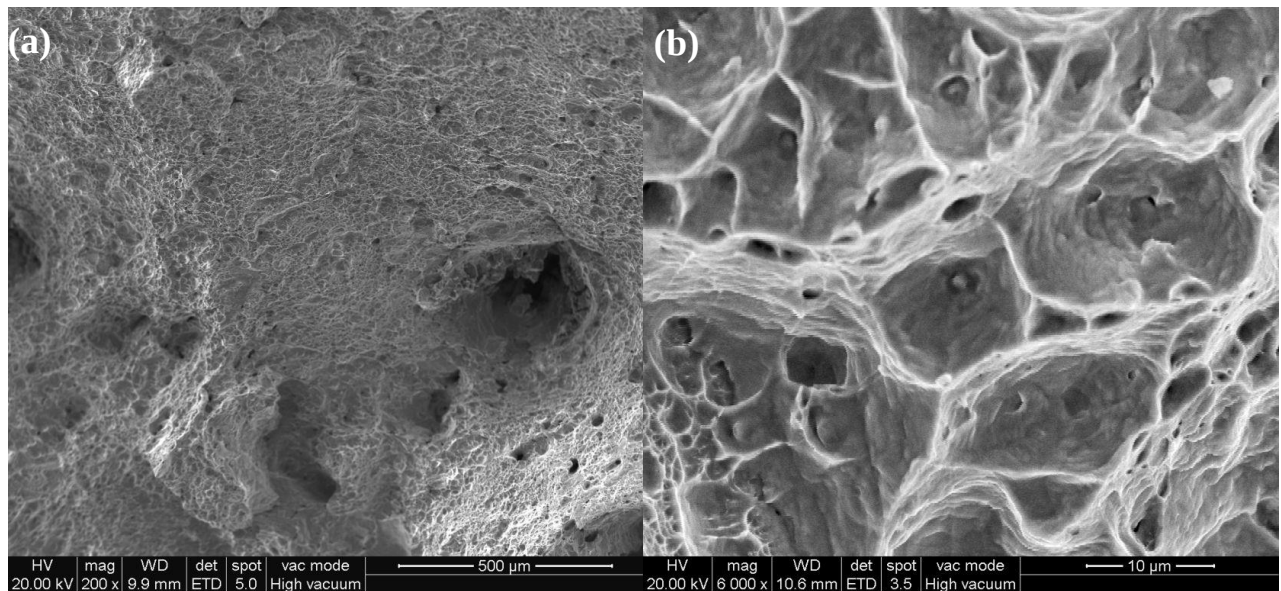


Figura 1. Superficie de fractura de la aleación CuNiSiCr, envejecida a 590°C por 10 minutos. A la izquierda (a) se observa una vista general de la superficie de fractura. A la derecha (b) se observa con mayor detalle los tamaños de las microcavidades y sus características internas.

En la figura 2, se presenta la superficie de fractura del material envejecido por 300 minutos (muestra 12) a una temperatura de 485°C. El aspecto de la fractura, es mixta, o sea que existen dos modos de fractura: por un lado, se ven algunas regiones donde el modo de fractura es dúctil con exhibición de hoyuelos (círculo amarillo) y en otras regiones se observa una fractura intergranular, tipo frágil

(flecha). En este último caso, la apariencia es “rocosa” que son las formas parciales de los granos individuales. Generalmente, el debilitamiento de los límites de grano ocurre por difusión de compuestos fragilizantes, los cuales podrían ser siliciuros de níquel o de cromo, que son los precursores de Ni_3Si - Cr_3Si que endurecen esta aleación por precipitación en modo coherente [10]. Alguna de las

paredes correspondiente a un límite de grano “despegado” por el impacto también muestran un depósito de partículas esferoidales, lo que conforma un depósito fragilizante en borde de grano.

Esta situación microestructural es consecuente con la baja energía absorbida en el ensayo de impacto (70,99 Joule) contra todas las demás condiciones del estudio. El extenso tiempo de envejecido también desarrolla el mayor valor dureza de todas las condiciones ensayadas (93,5 HRB). Estos dos parámetros, evidencian una disminución en la ductilidad del material y una pérdida de la tenacidad al impacto. Es también un detalle importante, el aumento de las regiones facetadas, como se muestra en la micrografía de la figura 2, lo cual es un claro indicador de menor ductilidad en el material

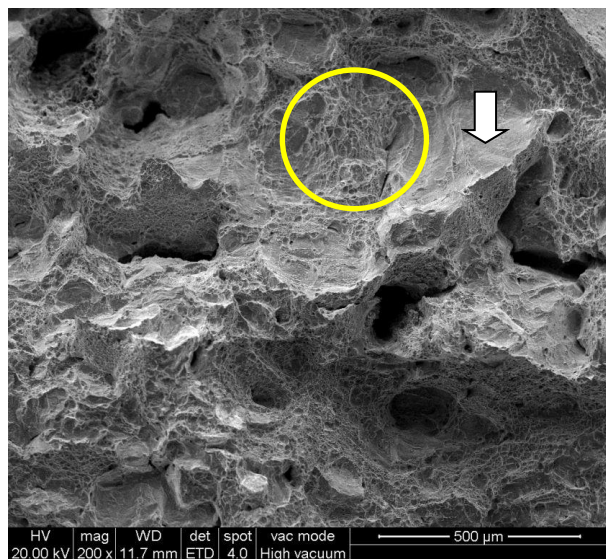


Figura 2. Superficie de fractura de la aleación CuNiSiCr envejecida a 485°C por 300 minutos. Se observa una vista general de las microcavidades y partes de granos individuales.

La figura 3 muestra, con más detalles, el modo de fractura frágil intergranular con restos de fractura dúctil por hoyuelos (transgranular) como resultado del envejecimiento a 485°C por 300 minutos. Se evidencia el plano facetado, con una microgrieta (Fig. 3b, flecha) que parece ser parte del proceso de fractura. Esta grieta podría haberse debido a obstáculos en el movimiento de las dislocaciones. La región enmarcada por líneas punteadas (Fig. 3a), muestra una superficie facetada, correspondiente a un límite de grano y el contorno general del grano.

En la figura 4a, una vez más se presentan los rasgos de fragilidad intergranular. Se observan las paredes lisas del borde de grano que sufren decohesión o arrancamiento. Son evidentes las líneas de deslizamiento y en algunas regiones (flecha) se observan planos aproximadamente a 45°. Un detalle interesante en la pared del grano (círculo en fig. 4b) son los signos de ductilidad sobre las líneas de deslizamiento, llegando a conformar cavidades del orden de los nanómetros. En la micrografía de la izquierda, el desgarramiento es más difuso, con restos de ductilidad.

En la figura 5, se observan los detalles de una fractura dúctil y frágil. Con más detalles, a la izquierda, las nanocavidades en la pared del grano. La distancia entre líneas de deslizamiento es de alrededor de 500 nm, pero no es una distancia significativa.

La forma de las nanocavidades resulta ser aproximadamente equiaxial, lo cual indica que el esfuerzo aplicado es tracción simple. Estos agujeros son poco profundos, sin inclusiones o partículas de segunda fase en su interior. Si bien este estudio no lo puede determinar, pero, podría ser que estas nanocavidades se inicien en defectos reticulares de la matriz o en aglomerados de siliciuros de níquel o cromo con intercara coherente.

Es evidente que en aquellos materiales envejecidos a 485°C, se produce un leve aumento de la dureza con el tiempo y la disminución de la energía absorbida en el ensayo de impacto (tabla 2). Si bien los precipitados no se pueden observar con el estudio fractográfico por ser éstos, probablemente, coherentes o semi-coherente con la matriz, por otro lado se puede evidenciar el efecto de los mismos a través del análisis del modo de propagación de la fisura.

A 485°C, a medida que avanza el proceso de envejecimiento, se acentúa el modo de fractura mixto en las probetas. Por un lado se observan rasgos de fractura dúctil (con un modo de propagación transgranular) con microcavidades de grandes y pequeñas dimensiones. Por otro lado, se observan rastros de fragilidad intergranular, donde se observan partes de granos individuales expuestos, conformando una morfología general de aspecto rocoso y microcavidades; el debilitamiento de los límites de granos puede atribuirse a la precipitación de compuestos o elementos fragilizantes en la paredes del grano durante el tratamiento térmico.

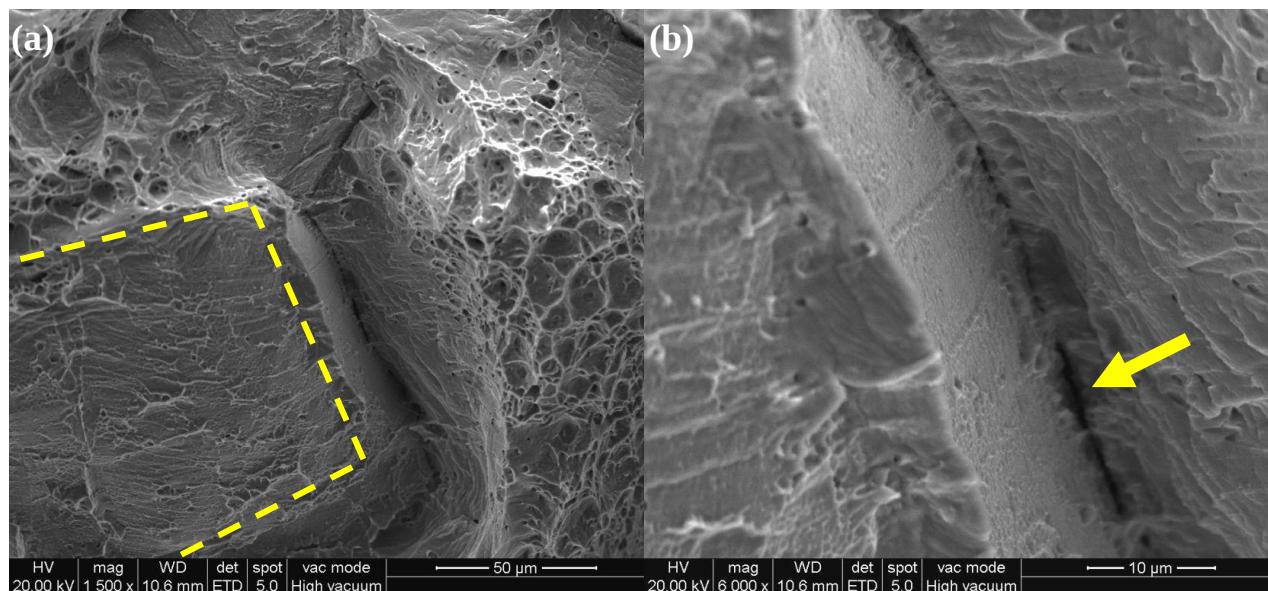


Figura 3. Encuentro de 3 granos donde se observa una fractura mixta: intergranular y transgranular.

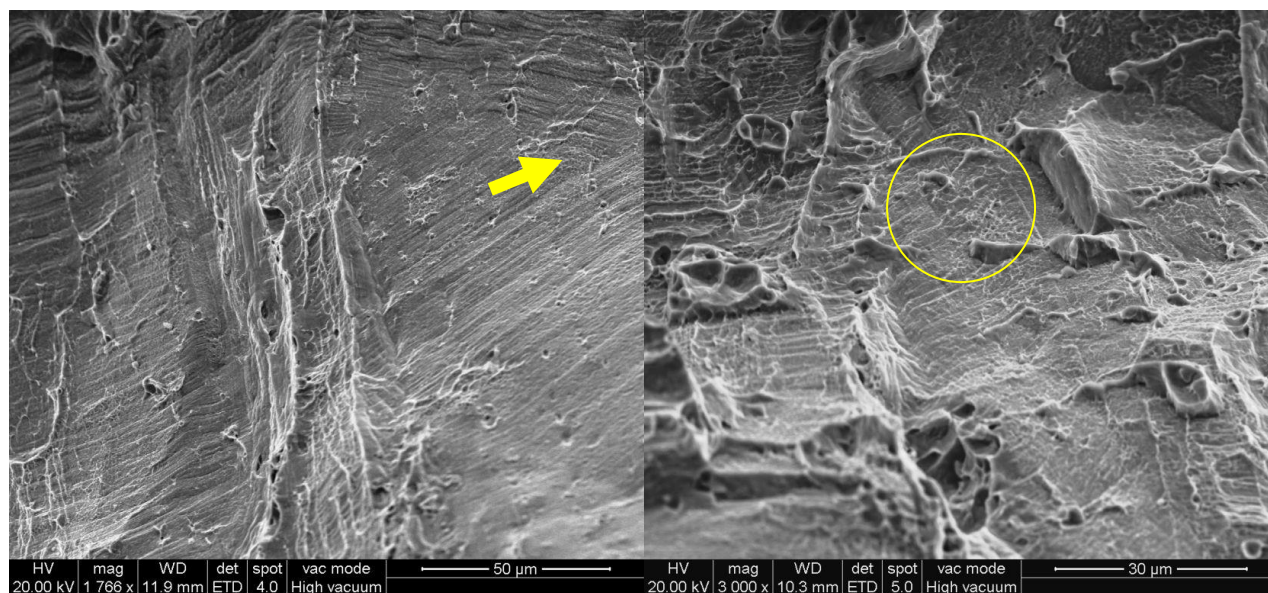


Figura 4. Paredes del borde de grano con algunos rasgos de microcavidades en un material envejecido a 485°C por 300 minutos. Esta muestra absorbe relativamente escasa energía en el ensayo de impacto (70,99 Joule) pero presenta la mayor dureza (93,5 HRB).

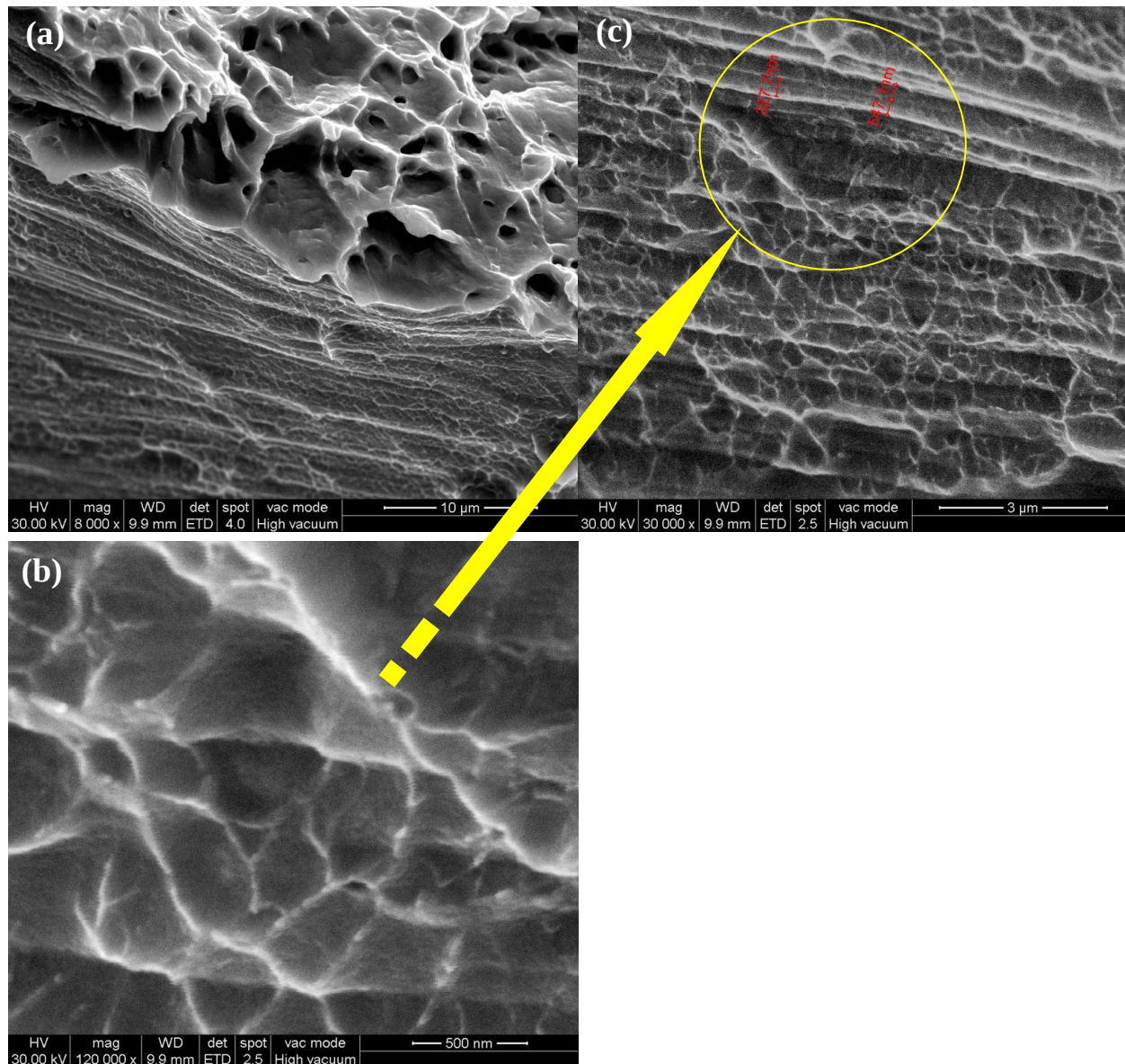


Figura 5. En la imagen superior izquierda (a), se observan claramente los dos modos de fractura: dúctil e intergranular. En esta última zona (b y c) se observan los restos de nanocavidades y líneas de deslizamiento llegando al borde de grano (imágenes siguientes).

4. CONCLUSIONES

El estudio realizado sobre la aleación termotratable CuNiSiCr, indica que la temperatura del tratamiento térmico afecta la microestructura y las propiedades de la aleación. El mecanismo de fractura es fuertemente influenciado por la temperatura y el tiempo de envejecido. Mientras que a 595°C la naturaleza de la fractura es dúctil, lográndose rápidamente el endurecimiento del material, a menores temperaturas se observa un modo de

propagación de la fisura tipo dúctil-frágil en circunstancias de una cinética de precipitación más lenta y, probablemente, una morfología de precipitados diferente. Evidentemente, el aumento de temperatura no produce la precipitación de compuestos fragilizantes en los límites de grano, o directamente la precipitación no llega a extenderse por toda la superficie del grano como para debilitarlo, con lo cual se favorece la tenacidad al impacto y se genera un material más dúctil. Esta condición (590°C de 10 a 30 minutos) puede resultar

interesante en la industria por el escaso tiempo de aplicación del tratamiento térmico. Se concluye que, el ensayo de impacto y la fractografía son herramientas adecuadas para valorar, en términos de propiedades, las diferentes condiciones estructurales resultantes de un tratamiento térmico.

Materials Park, Ohio, 1987.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UIDET PROINTEC I & D de la Facultad de Ingeniería de La Plata (UNLP), por facilitar el uso de sus instalaciones y equipamientos.

6. REFERENCIAS

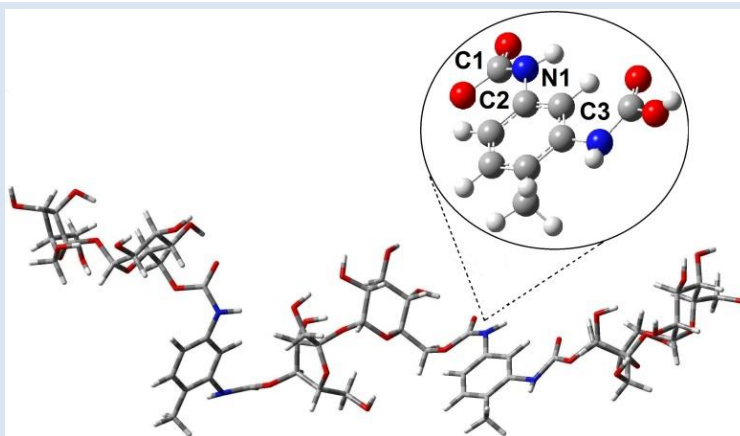
- [1]. Corson R. US patent N° 1658186, <http://patft.uspto.gov>.
- [2]. Edens WW, Ingerson QF. US patent N° 4191601, <http://patft.uspto.gov>.
- [3]. Rdzawski Z, Stobrawa J. Materials and Technology, 1996, 9: 142–149
- [4]. Sievert TA, Manahan MR. Pendulum impact testing: a century of progress. ASTM Stock Number: STP1380. ISBN 0-8031-2864-9
- [5]. Seokmin Hong, Junghoon Lee, Kyong Su Park, Sunghak Lee. Materials Science & Engineering A 2014, 589: 165–173
- [6]. Abuhasel KhA, Ibrahim MF, Elgallad EM, Samuel FH. Materials and Design, 2016, 91: 388–397
- [7]. Liu Wanying, Lin Yuanhua, Chen Yuhai, Shi Taihe, Ambrish Singh. Rare Metal Materials and Engineering. 2017, 46, (3): 634–639
- [8]. De Albuquerque VHC, Melo TA, Gomes RM, De Lima SJG, Tavares JMRS. Materials Science and Engineering A. 2010, 528: 459–466
- [9]. Pastor A, Valles P, Amurrio I, Medina SF. Failure Analysis. 2015, 56: 520–529
- [10]. MA Dang-sheri, ZHOU j ian, CHEN Zai-zhi, ZHANG Zhong-kan, CHEN Qi-an, LI De-hui. Journal of Iron and Steel Research Int. 2009. 16(5): 56–60
- [11]. Samuel AM, Doty HW, Valtierra S, Samuel FH. Materials and Design. 2014, 53: 938–946
- [12]. Gencaga Purcek, Onur Saray, Ibrahim Karamanb, Tevfik Kucukomeroglu, Materials Science and Engineering A. 2008, 490: 403–410
- [13]. Chaoran Yang, Fuliang Le, Ricky Lee SW. Microelectronics Reliability. 2016, 62: 130–140
- [14]. Ipohorski M, Fractografía Electrónica: Su Contribución al Análisis de Fallas. Revista SAM. 2004, 1, (2): 1–16.
- [15]. Kerlins V. Fractography, ASM International,

ESTUDIO COMPUTACIONAL Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANOS ELABORADAS A BASE DE MELAZA DE CAÑA

Javier J. Santaella^{1*}, José Luis Ochoa-M.³, Jesús B. Núñez^{2,4}, Jesús Silva¹, Johnny Ramos¹, José Núñez¹, Blanca Rojas de Gascue⁴

1: Departamento de Química, Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre “Clodosbaldo Russián”, Apartado Postal 6101, Cumaná, Estado Sucre. 2: Departamento de Biología, Universidad Politécnica Territorial del Oeste de Sucre “Clodosbaldo Russián”, Apartado Postal 6101, Cumaná, Estado Sucre. 3: Laboratorio de Medidas Eléctricas en Materiales, Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC, Apartado Postal 21827, Caracas 1020A-Venezuela. 4: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones Biomédicas y Ciencias Aplicadas, IIBCA-UDO, Apartado Postal 6101, Cumaná, Estado Sucre.

*e-mail: jsantaella@uptos.edu.ve



RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el comportamiento de un material poliuretánico obtenido mediante la sustitución parcial de PEG-400 por melaza a diferentes composiciones. La caracterización se realizó a través de espectroscopia IR-TF, calorimetría diferencial de barrido, impedancia eléctrica y microscopía óptica. Se observó en los espectros IR de las distintas muestras la ausencia del pico a los 2268 cm^{-1} característico del grupo -NCO, lo que permitió deducir que la reacción procedió satisfactoriamente entre el diisocianato y los diferentes poliols. En los barridos de calentamiento DSC se apreciaron las endotermas correspondientes a la temperatura de transición vítrea, T_g , con valores de: 46, 74, 64, 55 y 74°C , para porcentajes de sustitución de 10, 20, 30 y 40 % m/m de melaza, respectivamente. Para esos mismos poliuretanos se manifestó la temperatura de fusión, T_m , con valores de: 128, 153, 164, 175 y 179°C . El desplazamiento experimentado por ambas transiciones ha sido asociado al aumento de segmentos rígidos en la matriz, como consecuencia de la incorporación de los carbohidratos a la cadena polimérica. Las medidas de impedancia se realizaron en el intervalo de 10 a 500.000 Hz , a temperatura ambiente, encontrándose variaciones importantes de impedancia según el porcentaje de melaza, la cual está relacionada con la brecha energética entre el orbital HOMO y LUMO, además de un desplazamiento en el punto de relajación dieléctrica. La microscopía óptica reveló cambios apreciables en la morfología y el tamaño de los poros con valores promedios aproximados de: 40, 53, 94 y $102\text{ }\mu\text{m}$ respectivamente, y un valor de $134\text{ }\mu\text{m}$ para el material de referencia. Estas variaciones en el tamaño de los poros se han atribuido al desprendimiento acelerado de CO_2 debido a la disminución del contenido de PEG-400 en la matriz.

Palabras clave: impedancia, melaza de caña, microscopía, temperatura de transición vítrea.

COMPUTATIONAL STUDY AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANE FOAMS DEVELOPED TO BASED CANE MOLASSES

ABSTRACT

In this research was studied the behavior of a polyurethane material synthesized by the partial replacement of PEG-400 for molasses at different compositions. It was observed in the IR spectra of the different samples the absence of the peak at 2268 cm^{-1} characteristic of the group -NCO which allowed to deduce that the reaction proceeded satisfactorily between the diisocyanate and the different polyols, the characterization was performed using differential scanning calorimetry, electrical impedance and optical microscopy. In the DSC heating scans the endotherms corresponding to the glass transition temperature, T_g , with values of: 74, 64, 55 y 74°C , For substitution percentages of 10, 20, 30 y 40 % w/w respectively. For the same polyurethanes, the melting temperature, T_m , with values of: 153, 164, 175 y 179°C . The shift experienced by T_g and T_m has been associated with increased hard segments in the matrix as a result of the carbohydrates addition to the polymer chain. The impedance was measured in the range of 10 to 500.000 Hz at room temperature, finding significant variations in conductance depending on the composition of molasses, which is related with the energy gap between HOMO and LUMO, in addition to a significant shift in the point of dielectric relaxation. Optical microscopy revealed significant changes in morphology and size of the pores with average values approximate: 40, 53, 94 and $102.24\text{ }\mu\text{m}$ respectively, and a value of $134\text{ }\mu\text{m}$ for reference material. These variations in pore size have been attributed to the variation of reaction rate due to the decrease of the content of PEG-400 in the array.

Keywords: cane molasses, glass transition temperature, impedance and microscopy.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de un país entre otros aspectos está ligado al equilibrio entre su crecimiento económico y la preservación del medio ambiente, en tal sentido la reutilización de los subproductos industriales y la minimización de gases con efectos contaminantes son en la actualidad de gran interés científico, tecnológico y social. Entre los subproductos generados por las agroindustria se encuentra la melaza, la cual es un líquido espeso derivado de la caña de azúcar, proveniente de la cristalización del jugo concentrado, y sus principales componentes son el agua y los carbohidratos [1,2]. Hoy en día una variedad de materiales se utilizan cotidianamente en nuestras vidas, y los derivados del azúcar se han investigado activamente en los últimos años. Se espera que estos materiales poliméricos (por ejemplo, los poliuretanos) que contienen azúcar reemplacen a los materiales derivados del petróleo y puedan ser utilizados como materiales de base biológica [3,4]. Los poliuretanos son polímeros obtenidos mediante una reacción química de poliadición entre el grupo isocianato (NCO) y los grupos hidroxilo (OH) [5], sus propiedades físicas están asociada en gran medida a la naturaleza química de los reactivos de partidas, y de allí se deriva la gran diversidad de productos con distintas aplicaciones como elastómeros, adhesivos, recubrimientos, entre otros. Especialmente las poliespumas de uretano se utilizan como aislantes térmicos, soportes de estructuras para construcción, amortiguación, aislantes eléctricos, flotantes y materiales de embalaje [6,7]. Además los materiales de poliuretanos que contienen productos naturales se han utilizado como materiales compatibles en el campo médico [4,8,9]. Con el avance de las aplicaciones de análisis térmico en química de polímeros desde los años sesenta, se han aplicado varias técnicas (DSC, TGA y DTA, entre otras) en investigación, desarrollo, producción y comercio [10]. Los materiales poliméricos funcionan como aislantes eléctricos debido a su alta resistividad eléctrica [11,12]. La resistividad eléctrica de un material describe de manera cuantitativa cómo un material resiste el flujo de la electricidad. Para estudiar la resistividad de los materiales, a través de los años se ha empleado la técnica de medición de los cuatro puntos (técnica de Van der Pauw), la cual presenta como ventaja el empleo de muestras pequeñas y, por lo tanto, más homogénea, sin una

geometría determinada, necesitando solo cuatro contactos [12,13]. En esta investigación se han sintetizado espumas de poliuretanos sustituyendo parcialmente el Polietilenglicol-400 (PEG-400) por distintos porcentajes de melaza, hemos realizado un estudio computacional, así como de sus propiedades térmicas, morfológicas, eléctricas, debido a la incorporación de los carbohidratos en la estructura del material.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para esta experiencia se trabajó con los siguientes materiales: Melaza de Caña de Azúcar, como subproducto agroindustrial, donada por la Empresa de Producción Social Central Azucarero del Municipio Montes, Edo Sucre, Venezuela. PEG-400 marca *Merck* de grado analítico, 2,4-toluendiisocianato (TDI) de grado industrial, agua destilada como agente de formación de espumas y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano (DABCO) como catalizador.

2.2 Síntesis de poliuretanos

La síntesis de los poliuretanos se llevaron a cabo con una relación molar NCO/OH de 1,0. Para cuantificar la relación en peso de los reactivos utilizado en la síntesis, primero se determinó la cantidad de grupos OH en el PEG-400 y la Melaza mediante el método ASTM E222 usando un pH-metro marca Hanna Instruments en el proceso de valoración. Los grupos -NCO libre se cuantificaron por el método descrito en la norma ASTM D 4666-8 usando valoraciones potenciométricas. En reportes previos se ha demostrado que las espumas de poliuretano muestran mejoras en sus propiedades cuando se utilizan relaciones como se muestran en la tabla 1[14,15]. Se puede observar las síntesis sin carbohidratos descrita por PU-Referencia y en contraste PU-10%MZ hasta con un 40 % m/m de melaza como material de partida.

En la figura 1 se representa un esquema de la reacción entre la sucrosa (tomada como referencia por ser el carbohidrato contenido en mayor proporción en la melaza), agua, PEG-400 y TDI.

El poliol (PEG-400) y la melaza (previamente secada) se mezclaron a 50 °C durante 10 minutos en continua agitación, adicionando las respectivas cantidades de agua y DABCO (tabla 1). Luego la mezcla se calentó durante una hora a una

temperatura entre 70-75 °C, hasta lograr la homogenización. Después se trasvasó a 74°C a un molde, se agregó la cantidad de TDI correspondiente y se sometió a continua agitación en un tiempo comprendido entre 15-60 segundos dependiendo del material elaborado, hasta notar un cambio brusco de temperatura, debido al carácter exotérmico de la reacción, lo cual indicó el inicio del crecimiento de la espuma. En la tabla 2 se reportan los valores máximo de temperatura medidos durante la reacción.

Las muestras se dejaron reposar durante 24 horas para su desmoldado, después de haber transcurrido ese tiempo se observó que ninguna de las espumas sintetizadas presentaron colapso en su crecimiento, posteriormente fueron cortadas en secciones de 5 cm de radio y 1 cm espesor, para finalmente purificarlas con 100 mL de una mezcla de solvente 1:1 Ciclohexano-Cloroformo durante 9 horas continuas en un equipo Soxhlet.

Tabla 1. Relación de masa de reactivos usados en la síntesis de las diferentes espumas de poliuretanos.

Descripción	Melaza (g)	Agua(g)	PEG-400(g)	Catalizador (g)	TDI(g)
PU-Referencia	0,0000	0,16	4,92	0,0618	4,02
PU-10%MZ	0,3647	0,16	4,19	0,0618	4,60
PU-20%MZ	0,8321	0,16	3,72	0,0618	4,91
PU-30%MZ	1,2606	0,16	3,26	0,0618	5,05
PU-40%MZ	1,6988	0,16	2,79	0,0618	5,10

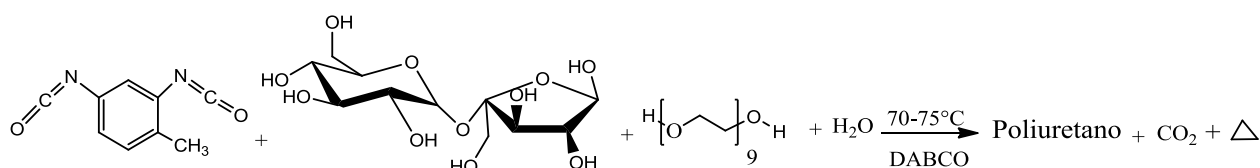


Figura 1. Esquema representativo de la reacción entre el TDI, Melaza, agua y PEG-400 para producir Poliespumas de Uretanos CO₂ y energía.

Tabla 2. Temperaturas máximas de reacción medidas en la elaboración de las diferentes poliespumas de uretanos.

Muestra	T (°C)
PU-Referencia	79
PU-10%MZ	88
PU-20%MZ	93
PU-30%MZ	95
PU-40%MZ	116

2.3 Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF)

Los espectros infrarrojos fueron realizados en un equipo de la firma Thermo Scientific. Para las muestras líquidas se utilizó una celda de NaCl, y las sólidas fueron preparadas en forma de pastillas de KBr, obteniéndose los espectros IR-TF entre 500 y

4000 cm⁻¹, operando con una resolución de 4 cm⁻¹.

2.4 Análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Se realizaron las medidas de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) a muestras con pesos entre 5 y 10 mg, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min, en atmósfera de nitrógeno y un intervalo de temperaturas entre 40 y 300 °C. Para esta experiencia se empleó un equipo DSC modelo Q20 marca Thermal Analysis

2.5 Análisis por espectroscopia de impedancia eléctrica

Las espectros de impedancia eléctrica se tomaron por el método de los cuatros contactos eléctricos, se trabajó en un intervalo de frecuencias entre 10 y 500.000 Hz, se empleó una tensión eficaz de 7,3 Vrms mediante una señal senoidal de amplitud pico-

pico de 10 Vpp. Un sistema integrado de medida constituido por: Un generador de funciones AFG3022C TEKTRONIX, módulos de adquisición de datos NI-cDAQ9188 y NI-9223, placa para circuitos eléctricos (genérica), y software de adquisición de datos LABVIEW a través de un Pentium IV con procesador intel core i5. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente a muestras cilíndricas de 12 mm de diámetro y 1 cm de longitud.

2.6 Análisis por Microscopía óptica

Las micrografías fueron tomadas a muestras cilíndricas de 12 mm de diámetro y 1 cm de longitud con una cámara Canon Power Shot G5 Digital C acoplada a una stereolupa marca Bauch & Lomb aplicando un aumento de 759 X.

2.7 Método computacional

Las diferentes estructuras de los pentámeros se esquematizaron con el software GaussView 5.0. Los cálculos computacionales fueron realizados con el software Gaussian 09W en fase gaseosa a 298,15 K y 1 atm de presión [16]. Se optimizaron las estructuras geométricas de los compuestos de partida usando la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD), a través del conjunto base 6-31G* y el funcional de intercambio-correlación B3LYP. Los cálculos de energía electrónica de los dímeros hasta los pentámeros se realizaron con el método semi-empírico PM3 [17].

2.8 Densidad Aparente de las Poliespumas de Uretanos

Las densidades aparentes de las Poliespumas de uretanos se determinaron según lo descrito en la norma ASTM D3574. Dividiendo el peso de la muestra seca por el volumen calculado, lo que dio la densidad aparente en la unidad de g/cm^3 . Cuatro muestras de cada espuma fueron medidas y promediado su valor.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Espectroscopia Infrarroja

Con el propósito de confirmar la reacción entre los grupos isocianato del TDI y los grupos funcionales hidroxilo de los polioles, la figura 2a muestra los espectros IR-TF de las especies reaccionantes, PEG, Melaza y TDI, además del espectro IR-TF de la

espuma de referencia (PU-Referencia). En esta Figura se puede apreciar un pico intenso a los 2268 cm^{-1} característico del grupo isocianato ($-\text{NCO}$). También se observa una banda ancha simétrica entre 3500 y 3250 cm^{-1} de los grupos hidroxilos (OH) presentes en el PEG y la Melaza. Se observa un pico ancho en el intervalo de frecuencia de 1000 - 1124 cm^{-1} correspondientes al alargamiento C-O en ambos reactivos. En el espectro IR-TF de la muestra PU-Referencia en la misma figura, se puede ver que la correspondiente señal del $-\text{NCO}$ está ausente después de reaccionar el TDI y el PEG. La aparición de un nuevo pico a 1730 cm^{-1} se debe al enlace carbonilo (C=O) del uretano ($-\text{NH-CO-O-}$) y la aparición de otra señal a los 3500 cm^{-1} es asociada al enlace N-H en el grupo uretano. Que reafirma la reacción entre los $-\text{NCO}$ y los $-\text{OH}$. La Figura 2b muestra los espectros IR-TF de las espumas con diferentes composiciones de melaza (10, 20, 30 y 40 % m/m). Se puede observar un comportamiento similar al presentado por espectro de la muestra PU-Referencia (figura 2a), un nuevo pico a 1700 cm^{-1} aparece en todas las muestras, el cual se atribuye al modo vibracional de estiramiento del enlace C=O en el grupo uretano. A medida que aumenta la composición de carbohidrato, la señal observada entre los 3750 y 3500 cm^{-1} del grupo $-\text{N-H}$ (ver Figura 2b de la banda de Absorbancia) se va atenuando, lo cual es esperado por el incremento de la concentración de los grupos OH en la matriz polimérica, lo que ocasiona el solapamiento de la señales. De esta manera se confirma la reacción en su totalidad de los grupos $-\text{NCO}$ con los grupos OH disponible para la reacción en los diferentes polioles.

Existen otros comportamientos que se pueden notar en la figura 2a, donde se observa un desplazamiento de 50 cm^{-1} hacia menores valores de numero de ondas, de la banda de absorción de estiramiento del grupo $-\text{OH}$ de la melaza con respecto a la de PEG-400. Esto es debido a que la melaza por ser más rígida, experimenta con mayor efectividad las interacciones de puentes de hidrógenos intra e inter moleculares que el PEG-400 [18].

3.2 Calorimetría diferencial de barrido

La figura 4 muestra el análisis térmico de los distintos poliuretanos: PU-Referencia (poliuretano formado por la reacción entre el PEG y el TDI), y en contraste PU-MZ hasta con un 40% m/m de melaza como material de partida en la matriz polimérica. Los barridos de calentamiento presentaron dos picos

endotérmicos muy bien definidos. La segunda endoterma que se presenta en el rango entre 133 y 179 °C, se ha asignado como la fusión T_m , de los segmentos rígidos que lograron ordenarse y cristalizar durante la síntesis. Estos resultados coinciden con el rango de T_m reportado por (Fernández-d'Arlas *et al* [19], Saiani *et al* [20]). La mayor incorporación de melaza desplazó la señal a valores más alto de temperatura e incrementó la entalpía, indicando que el orden y la rigidez de estos segmentos se favorecieron. Mazo *et al.* [21], en el 2010 reportaron también en espumas que la síntesis originó estas fases ordenadas, y que no solo se

producían en fibras.

Los poliuretanos al ser preparados a base de polioles pueden poseer un balance de «segmentos flexibles» y «segmentos rígidos» (ver Figura 3). En este caso el PEG-400 y los azúcares usualmente presentes en la melaza (Sacarosa o Sucrosa (60 %), Glucosa o dextrosa (9 %) y Fructosa o levulosa (10 %) serán la fuente de los segmentos que pueden ordenarse y cristalizar.

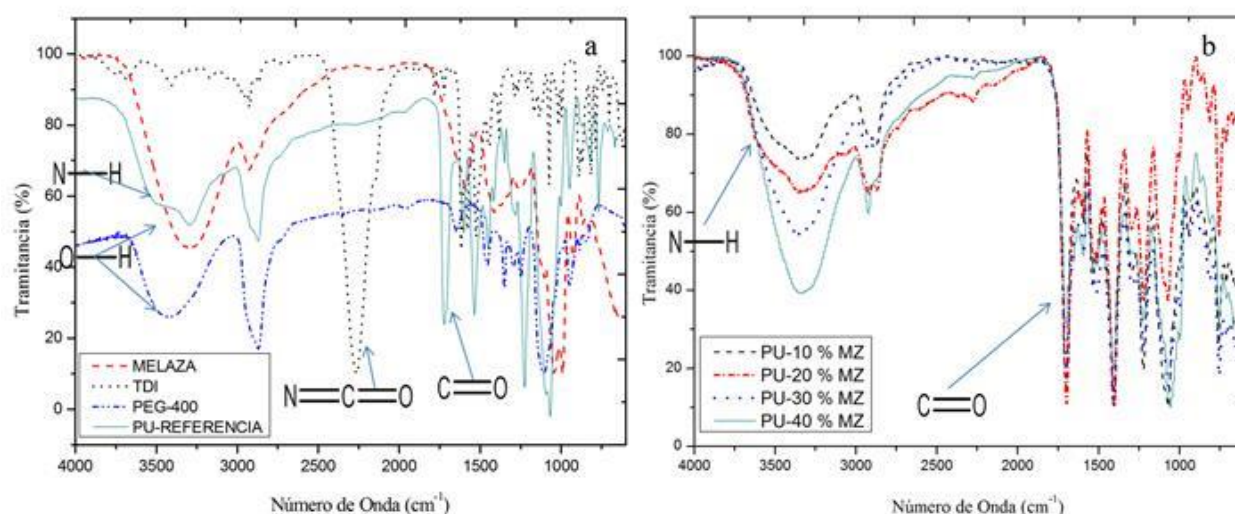


Figura 2. Espectros IR-TF de: a) TDI, PEG-400, Melaza y PU-Referencia b) PU-10%MZ, PU-20%MZ, PU-30%MZ y PU-40%MZ en masa.

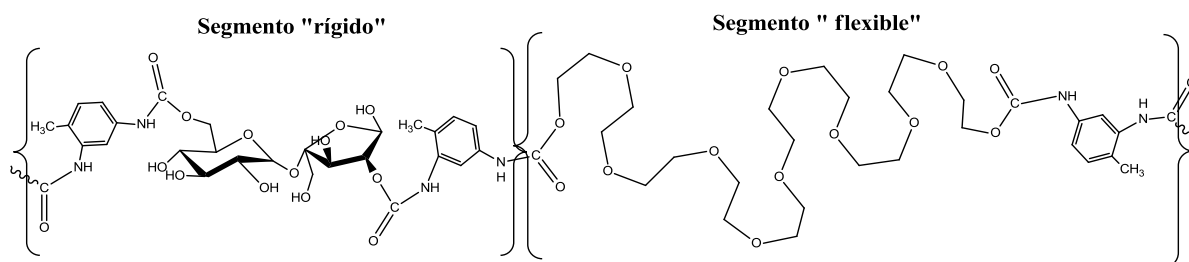


Figura 3. Segmentos rígidos y flexibles presumiblemente formados durante la síntesis de las espumas de poliuretanos.

La primera endoterma que se presenta entre 43 y 73 °C (figura 4), Mazo *et al.* [21] la ha asignado a la fusión T_m de los segmentos flexibles. No obstante, también se ha publicado esa señal endotérmica en el mismo rango (entre 46 y 51 °C) pero la han atribuido a la temperatura de transición vítrea T_g de los segmentos rígidos (ya que cuando hacen un 2do

calentamiento solo aparece el escalón característico de las T_g) [19].

Para dilucidar si esta señal correspondía a la T_g (de segmentos rígidos) o a la T_m (de segmentos flexibles), en el 2do calentamiento de los poliuretanos con MZ, visiblemente se degradaban al final del 1er calentamiento (a 300°C). Pero vale

destacar que se incrementó en la entalpía con la incorporación de la melaza y también se desplazó ligeramente a mayores temperaturas (figura 4). En este sentido también es importante considerar lo reportado por Saiani *et al.* [20], sobre la generación de una microestructura que es una mezcla de segmentos flexibles y rígidos, la cual se podría estar favoreciendo con la incorporación de la melaza.

Pero al estar presente esta primera endoterma en el PU-Referencia (Figura 4), se le dio la designación como T_g , manteniendo presente los estudios realizados por Korley *et al.* [22], mediante técnicas de difracción de rayos X, quienes demostraron que poliuretanos elaborados a base de diferentes PEG, incluyendo el PEG-400 presentaron, fases semicristalinas en segmentos flexibles asociándolo a la contribución de arreglos en las cadenas por parte de sistemas copoliméricos. Li *et al.* [23], también reportaron poliuretanos que presentan sistemas semicristalinos que poseían múltiples endotermas en sus termogramas. Para el PU de referencia se realizó un 2do calentamiento sólo hasta 150°C y se evidenció que las señales a 46°C y 128°C se mantienen en el 2do calentamiento, lo cual descarta que estas señales estén asociada a una gelificación de la matriz polimérica.

Se evidencia que los carbohidratos presentes en la

melaza producen en el poliuretano que las interacciones de los enlaces de hidrógeno aumenten y en consecuencia las interacciones intra e intermoleculares se hacen más importantes en el polímero, logrando elevar ambas transiciones (T_g y T_m) a temperaturas más elevadas (tabla 3 y figura 4). Ryszkowska [24] mediante el análisis de imágenes capturadas por microscopia de fuerza atómica, en modulación de fuerza (FM) y un modo binario, ha podido identificar los segmentos flexibles y rígidos en diferentes materiales poliuretánicos. De manera que el comportamiento en poliuretanos con sustitución de melaza es característico de esta clase de materiales, cuando son elaborados de diferentes fuentes de polioles.

Tabla 3. Valores de T_g y T_m para los segmentos rígidos en los diferentes poliuretanos.

Poliuretanos	T_g (°C)	T_m (°C)
PU-Referencia	46,3	128,2
PU-10%MZ	73,9	153,1
PU-20%MZ	63,5	164,4
PU-30%MZ	54,7	175,2
PU-40%MZ	73,9	179,4

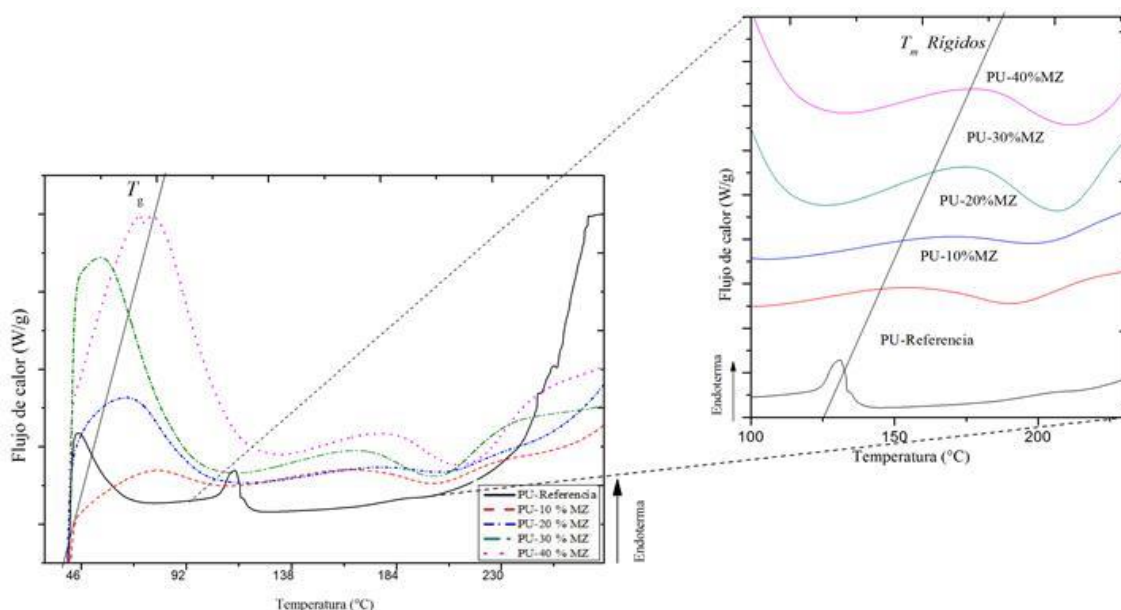


Figura 4. DSC de Poliuretanos con porcentajes de sustitución de 0 a 40% m/m de melaza.

3.3 Análisis de estructuras

Durante la optimización geométrica de los materiales de partida se encontró que la sucrosa (contenida en gran proporción en la melaza) presenta puentes de hidrógenos intramoleculares entre la mayoría de sus grupos hidroxilos (figura 5). Estas interacciones se han observado en estudios cristalográficos de difracción de neutrones realizados a la sucrosa [25]. Considerando que estos puentes de hidrógeno tienen cierta energía asociada, estos grupos hidroxilos son menos susceptibles a ser usados durante la formación del poliuretano, porque requieren cierta cantidad de energía para romperlos, quedando con mayor disposición para formar enlace aquellos grupos hidroxilo que se encuentran libres de enlaces de hidrógeno (hidróxidos “A” en la figura 5).

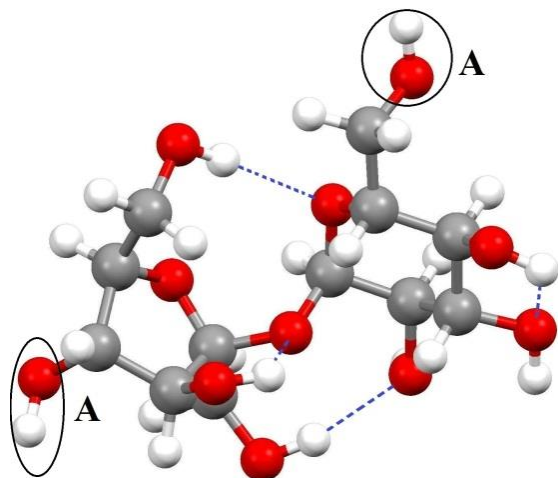


Figura 5. Estructura geométrica optimizada de la sucrosa. Los grupos hidróxidos “A” no forman puente de hidrógeno intramolecular.

De esta manera asumimos que el polímero que contiene cierta cantidad de melaza, poseerá una cierta cantidad de cadenas donde la sucrosa se enlaza por los grupos hidróxidos que no forman enlace de hidrógeno intramolecular en los anillos de 5 y 6 miembros, como se muestra en la figura 6.

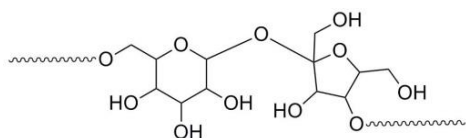


Figura 6. Posible manera de enlace de la sucrosa en el pentámero.

Así, se estudiaron las dos posibles uniones de los

grupos funcionales del 2,4-toluendiisocianato (TDI y TDI'), sucrosa (SUC y SUC') y el polietilenglicol (PEG), para la formación de dímeros hasta pentámeros como se muestra en figura 7.

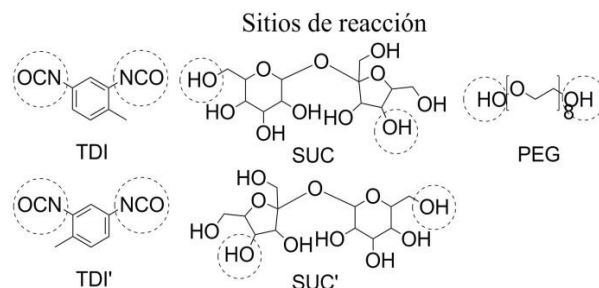


Figura 7. Distintas formas en que los grupos funcionales del TDI, SUC y PEG pueden formar enlace en los distintos pentámeros.

La tabla 4 muestra los valores de energía electrónica, la brecha de energía entre el orbital molecular no ocupado de más baja energía (LUMO) y el orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO), de los pentámeros optimizados más representativos que se pueden formar en el polímero. Se puede observar que el pentámero 1 (figura 8) conformado únicamente por PEG y TDI, es el que tiene mayor energía, la cual disminuye a medida que el PEG es sustituido por la SUC en los pentámeros 2-5, logrando así, la estabilidad del pentámero. El mismo comportamiento se muestra en la brecha de energía entre los orbitales LUMO-HOMO en los pentámeros 1-4, que varía entre 1-6 kcal/mol.

La diferencia de energía electrónica (tabla 4) no es tan dramática en los pentámeros 5-8 que contienen únicamente SUC y TDI, donde el pentámero 5 muestra en su estructura el grupo metil del anillo benceno del TDI frente al anillo de cinco miembros de la sucrosa (figura 9), siendo esta la de menor energía. Es posible que esta diferencia de energías entre los pentámeros 5 y 6-8, se deba a que grupo metil del TDI se encuentra alejado del anillo de 5 miembros de la sucrosa en el pentámero 5 (figura 9), mientras que en el pentámero 8 este se encuentra muy cerca del anillo de seis miembros de la sucrosa (figura 10).

La geometría molecular del átomo de nitrógeno N1 en el pentámero 5 da indicios de una hibridación sp^3 , con un tetraedro distorsionado a causa del par de electrones solitarios que posee el átomo, definiendo la torsión del TDI junto con el ángulo dihedral C1-

N1-C2-C3 en el pentámero (figura 9). En la figura 8, se puede observar la gran flexibilidad que tiene el pentámero 1, debido a los enlaces metileno del PEG. Esta flexibilidad se va perdiendo a medida que la

SUC sustituye al PEG, logrando una mayor rigidez en el pentámero 5 (figura 9).

Tabla 4. Valores de energía (kcal/mol) electrónica y brecha de energía (kcal/mol) entre el orbital LUMO y HOMO, para los pentámeros 1-8.

<i>N°</i>	<i>Pentámero</i>	<i>Energía</i>	<i>LUMO-HOMO</i>
1	PEG-TDI-PEG-TDI-PEG	-1.304,09	203,01
2	SUC-TDI-PEG-TDI-PEG	-1.375,64	198,01
3	SUC-TDI-PEG-TDI-SUC	-1.444,38	196,94
4	SUC-TDI-SUC-TDI-PEG	-1.445,88	190,59
5	SUC'-TDI-SUC'-TDI-SUC'	-1.521,2	198,23
6	SUC-TDI-SUC-TDI'-SUC	-1.516,56	202,05
7	SUC-TDI-SUC-TDI-SUC'	-1.511,78	190,63
8	SUC-TDI-SUC-TDI-SUC	-1.515,03	192,35

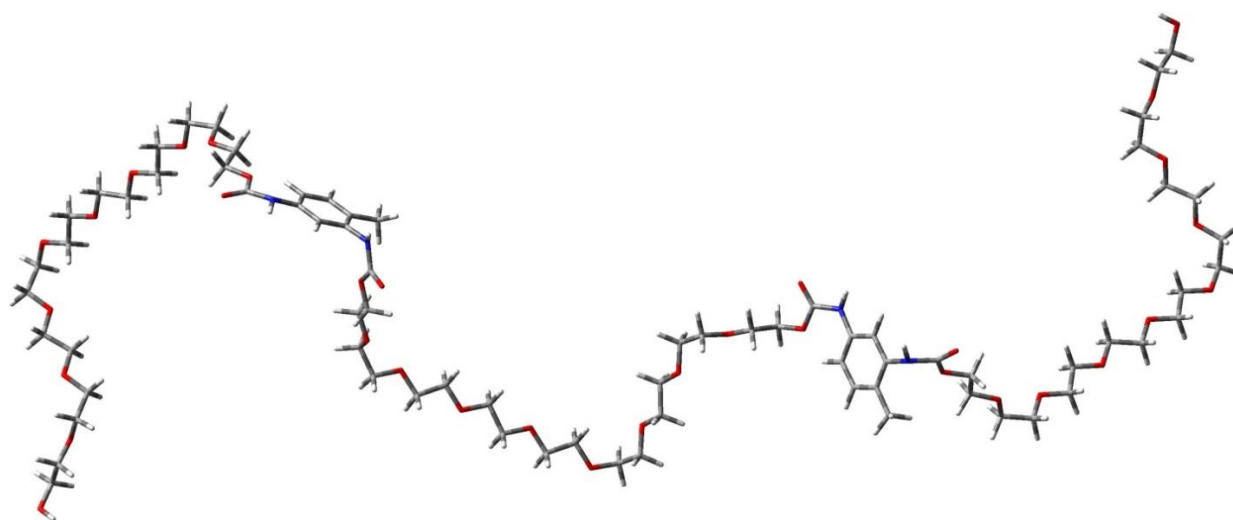


Figura 8. Estructura del pentámero 1 PEG-TDI-PEG-TDI-PEG.

3.4 Análisis por espectroscopia de impedancia eléctrica

La figura 11 muestra los espectros de impedancia eléctrica (diagrama de Bode), donde se observa el efecto del contenido de melaza en el comportamiento eléctrico de las espumas poliuretánicas en función de la frecuencia. En primer lugar, se observa que para el intervalo de bajas frecuencias, aproximadamente entre 10 a 8.000 Hz, todas las curvas muestran un comportamiento oscilatorio asimétrico. En segundo

lugar, la región de altas frecuencias, a partir de los 8.000 Hz hasta aproximadamente 500.000 Hz (frecuencia máxima de trabajo en esta experiencia), se produce un brusco descenso de la impedancia. Este punto divisorio o de quiebre lo hemos denominado punto de relajación dieléctrica. En la gráfica también se aprecia que para las composiciones de 0-20 % m/m de melaza en la síntesis del poliuretano, la impedancia aumenta (figura 11a-c) para todo el intervalo de frecuencias estudiada. Sin embargo, para composiciones

mayores que 20% m/m de melaza en la síntesis del polímero, se observa una brusca disminución de la impedancia en función de la frecuencia (figura 11d-e). Este descenso se debe a la existencia de un “umbral de percolación” cuando se alcanza la composición de 20 % de melaza, llevando a la disminución de los valores de impedancia, lo cual es equivalente a un aumento de la conductancia iónica en el polímero. En sistemas altamente resistivos, la resistencia asociada a los poros presentes en la muestra no es considerada, por ende la impedancia de un material con estas características parece depender principalmente del transporte de especies iónicas a través del polímero [26, 27].

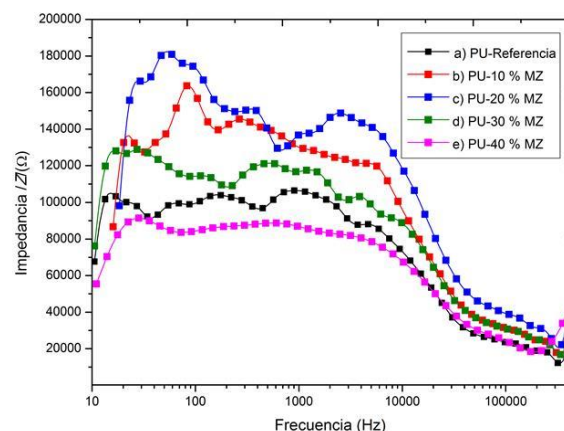


Figura 11. Impedancia eléctrica de las muestras de poliuretanos con diferentes proporciones de melaza en función de la frecuencia: (a) PU-Referencia, (b) PU-10%MZ, (c) PU-20%MZ, (d) PU-30%MZ y (e) PU-40%MZ.

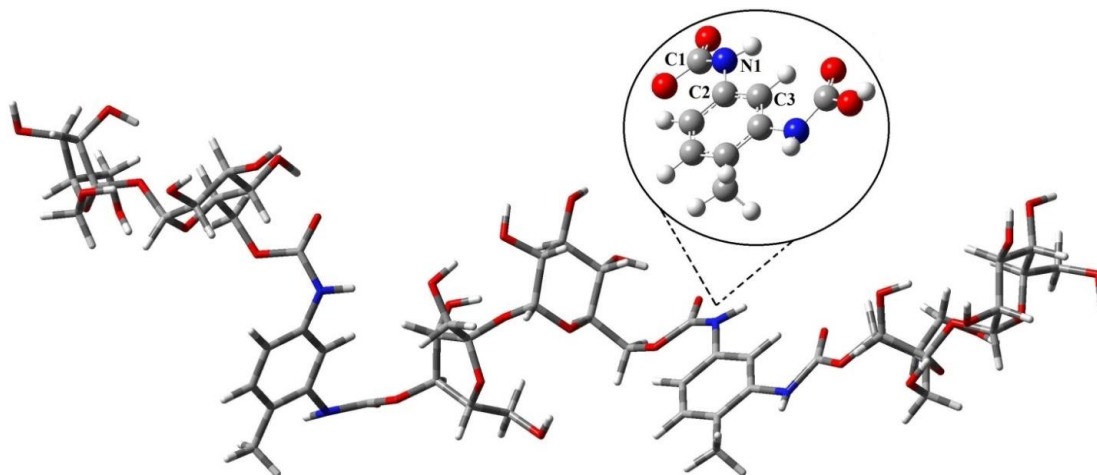


Figura 9. Estructura del pentámero 5 SUC'-TDI-SUC'-TDI-SUC'.

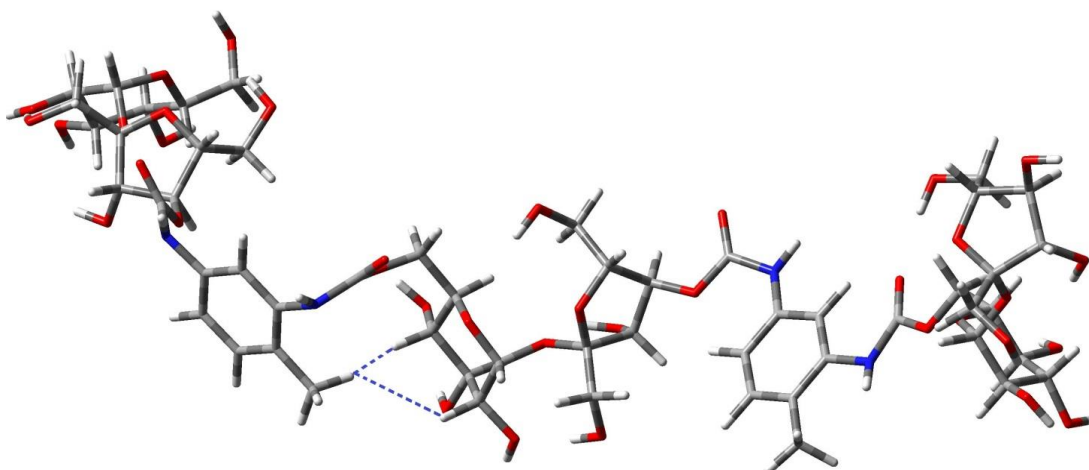


Figura 10. Estructura del pentámero 8 SUC-TDI-SUC-TDI-SUC.

De acuerdo al nuevo mecanismo propuesto por el grupo de Liaw basado en la teoría del orbital molecular, el átomo de nitrógeno por poseer un par de electrones solitarios no es el único que puede estar involucrado durante el proceso de oxidación de una poliamida, sino todos los átomos que conforman el polímero [28]. Los cálculos computacionales demuestran que a medida que los monómeros de PEG son sustituidos por los de sucrosa en los pentámeros 1-4 (tabla 4), disminuye la brecha de energía entre los electrones de valencia que se encuentran en el orbital HOMO y el orbital LUMO. A pesar que existe una amplia variabilidad en la impedancia del material con respecto al porcentaje de melaza (figura 11), su conductividad mejora con un 40% de melaza en el polímero y análogamente la brecha energética entre el HOMO y LUMO disminuye, cuando aumenta la cantidad de sucrosa en el pentámero (pentámeros 1-4 en la tabla 4).

La figura 12 refleja los valores de impedancia eléctrica medidos a 50 y 60 Hz de frecuencia

(frecuencias de la red doméstica) en función del contenido de melaza en la síntesis del polímero. Se puede apreciar claramente que el comportamiento de la impedancia en las muestras es similar para ambos valores de frecuencia, donde el umbral de percolación se encuentra en la muestra que contiene 20% m/m de melaza y a partir de ese punto se inicia el descenso de la impedancia en las muestras que contienen 30 y 40% m/m de melaza. A diferencia de la impedancia, los puntos de relajación dieléctrica que se observan en la figura 12, muestran que los mismos van en ascenso a medida que aumenta la concentración de melaza (0-10%) en el material, luego la frecuencia de relajación se mantiene casi constante en el material que contiene 20-30% m/m de melaza y finalmente ocurre un ascenso con la muestra que contiene 40% m/m de melaza.

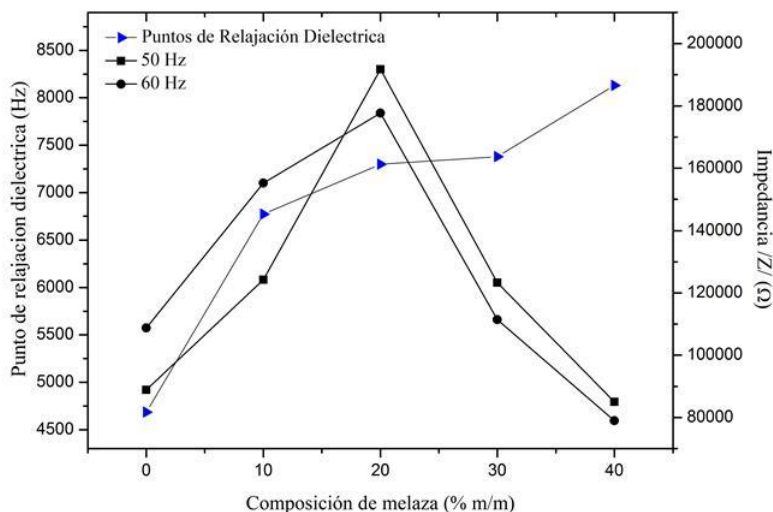


Figura 12. Puntos de relajación dieléctrica e Impedancia eléctrica medida a 50 y 60 Hz en función de la composición de melaza.

3.5 Análisis por Microscopía óptica

Las burbujas de aire generalmente se introducen en la mezcla de reacción por efecto de agitación. Estas actúan como sitios de nucleación para el gas dióxido de carbono que se genera a partir de la reacción isocianato-agua. El gas que se encuentra dentro de las burbujas crece hasta que se tocan entre sí y resulta una red estrechamente empaçada. Las figuras 13a-e muestran la superficie de las espumas de los

poliuretanos 0-40 % de concentración de melaza (por sustitución) en el material, respectivamente.

La figura 13a representa la imagen de la muestra de referencia (0 % de melaza), donde hay burbujas simétricas con tamaños promedio de 134,70 μm . Las figuras 13b-e para las composiciones que contienen 10-40% m/m de melaza, muestran que a medida que aumenta el contenido de melaza ocurre un incremento en el tamaño de los poros del material

con valores promedios de 40,15; 53,26; 93,96 y 102,24 μm respectivamente. Esto se puede observar con mayor precisión en la figura 14, donde a medida que aumenta la cantidad de melaza en el material, el tamaño de los poros crece de manera proporcional y además se visualiza un sistema altamente heterogéneo para muestras de 30 y 40% m/m de sustitución. Este fenómeno, probablemente, se deba al aumento del carácter exotérmico de la reacción durante la síntesis, para composiciones de 30 y 40%, lo que ocasiona un desprendimiento acelerado de gas

dióxido de carbono produciendo la fractura de las burbujas, generando así poros de tamaño más grandes y menos simétricos.

El carácter higroscópico de la melaza permite la absorción de trazas de agua que podrían reaccionar con el TDI y formar una pequeña cantidad de CO_2 . Sin embargo, el efecto de esta cantidad de CO_2 puede ser considerada insignificante [6,29].

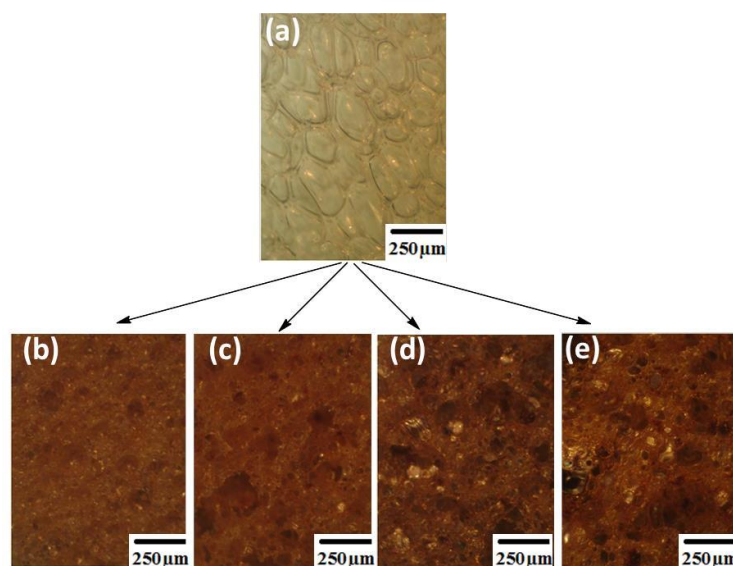


Figura 13. Micrografías de las espumas de poliuretano en función del contenido de melaza: (a) PU-Referencia (b) PU-10%MZ, (c) PU-20%MZ, (d) PU-30%MZ y (e) PU-40%MZ.

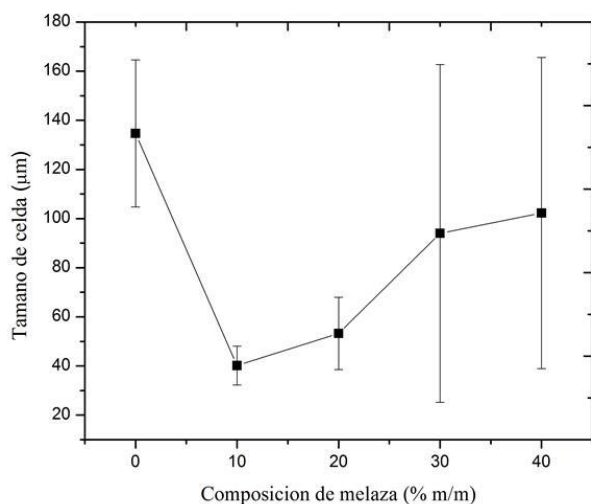


Figura 14. Valores promedios del tamaño de los poros en el material en función de la composición de melaza.

3.6 Densidad de las Espumas de poliuretanos

La figura 15 muestra el comportamiento de las densidades en las poliespumas de uretanos como función de las composiciones de melaza.

Se visualiza que la densidad disminuye con el aumento del contenido de melaza para composiciones de 10 a 40% m/m de melaza, esto se atribuye a que el desprendimiento de dióxido de carbono es más acelerado producto del aumento de la temperatura durante la reacción. Sin embargo, para la muestra de referencia se generó gas a un tiempo de reacción más largo, el cual se quedó ocluido en las cavidades, y permitió la formación de un sistema de burbujas unidas entre sí. Las celdas se pueden observar con claridad en la figura 13a. Es evidente que el comportamiento presentado por las densidades está relacionado de manera inversa con el tamaño de

poro, determinado en las distintas muestras de espumas de poliuretanos. Es decir, que cuando la densidad de las espumas disminuye hay un aumento en el tamaño promedio de los poros.

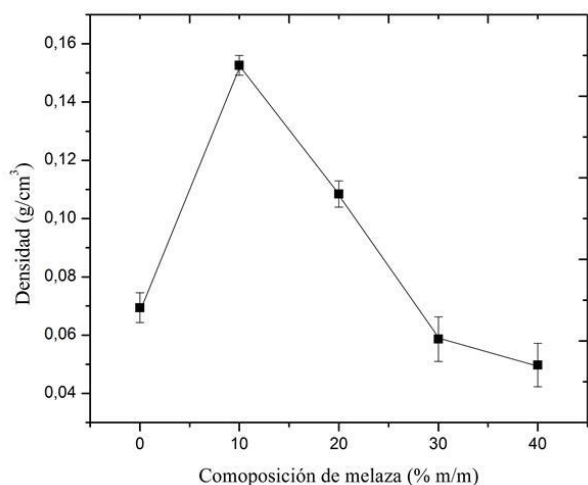


Figura 15. Densidad de las espumas de uretanos en función del contenido de melaza.

4. CONCLUSIONES

Las espumas de poliuretano (EPU) se prepararon usando melaza como una fracción de polioles en su estructura; las propiedades térmica, eléctrica y morfológica de estas espumas fueron estudiadas. La melaza puede ser utilizada de manera alternativa como un poliol en la preparación de EPU. Se encontró que el subproducto realiza un eficiente aporte de segmentos rígidos a la EPU, produciendo variaciones significativas en las propiedades físicas del material, aportando un control posible de la flexibilidad y morfología. Al igual que éstas, las propiedades eléctricas también son afectadas por la composición de melaza en la EPU, donde los carbohidratos disminuyen la brecha de energía entre los electrones de valencia que se encuentran en el orbital HOMO y el LUMO, produciendo variaciones significativas en el comportamiento eléctrico del material. En este trabajo se logró demostrar mediante los resultados DSC que la incorporación de melaza en la EPU favoreció la formación de microestructuras ordenadas, que también suelen formarse en fibras de Poliuretano. Las secuencias rígidas en la EPU generaron una endoterma con un rango de temperatura que corresponde a la fusión de microestructuras ordenadas. Además se postula que la melaza pudo haber favorecido, al igual que en

otros sistemas, una microestructura de mezclas de segmentos flexibles y rígidos.

5. AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a la División de Investigación de la UPTOS “Clodosbaldo Russián” por el financiamiento del proyecto VII12-2014, al Ing. Adrián Arias, TSU Rafael Tovar y Ms. Sc. Antonio Monsalve del Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por su valiosa colaboración en las medidas eléctricas y obtención de las micrografías, al MSc. Lewis Godoy de Oxitenio Andino S. A. por facilitar el TDI y el DABCO utilizado en esta experiencia.

6. REFERENCIAS

- [1]. Programa de las naciones unidas para el medio ambiente y Cambio Climático. 2015
- [2]. Vega B J, Delgado MK, Sibaja BM, Alvarado AP. Tecnología, Ciencia y Educación. 2007; 22: 101-107.
- [3]. Szycher M, Szycher's. Handbook of Polyurethanes, CRC Press, Boca Raton. 1999, 1-9.
- [4]. Kazunori K, Shin II. Open Journal of Organic Polymer Material. 2015, 5, 103-112.
- [5]. Markus P, y colaboradores. Bayer Corporation-Polyurethane Division, Elastomers Business Group. 1997; 1: 3-15
- [6]. Seong RY, Oh JK, Dae HK, Jong S P. Fibers and Polymers. 2007; 8(3): 257-262.
- [7]. Thomson T, “Design and Applications of Hydrophilic Polyurethanes”, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, 2000, p. 7-8.
- [8]. Hasirci N, Aksoy EA. High Performance Polymer. 2007; 19: 621-637.
- [9]. Yeganeh H, Jamshidi H, Jamshidi S. Polymer International. 2007; 56: 41-49.
- [10]. Momota M, Ozawa T, Kanetsuma H. Thermochemica Acta. 1990; 159: 125-137.
- [11]. Rimdusit S, Jubsip C, Tiptipakom S. Engineering Materials. Editorial Springer. Singapore. 2013; 1-159.
- [12]. Salgado DR, Olarte PA, Salgado DA, Vargas GZ, García HE, Rubio RE, López LT, Hernández ZJB. Acta Universitaria. 2016; 26(2): 55-62.
- [13]. Vigil O, Martel A, Picquart M. Física de Semiconductores. 2008. México: Trillas.
- [14]. Asano Y, Hatakeyama H, Hisose S, and Hatakeyama T. Recent Advances in

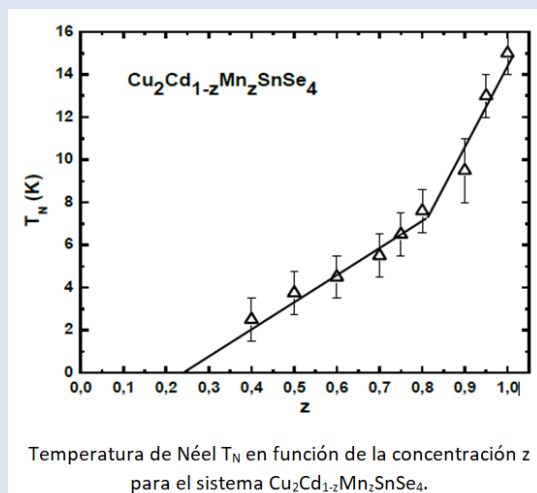
- Environmentally Compatible Polymers. Cambridge (England): Editorial John F. Kennedy 2001, pp181-190
- [15]. Hu TQ. Chemical Modification Properties, and Usage of Lignin, Vancouver (Canada): Editorial Springer Science, 2002, p 41-56
- [16]. Gaussian 09W, Revision A.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2009.
- [17]. Stewart J J P J. Comp. Chem. 1989; 10(2): 209-220.
- [18]. Conley R T. Espectroscopia Infrarroja. Primera Edición. Editorial Alhambra, S.A. Madrid, España. 346p
- [19]. Fernández d'Arlas B, González I, Eceiza A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35 (1): 39-48
- [20]. Saiani A, Daunch W A, Verbeke H, Leenslag J W, Higgins J S. Macromolecules. 2001; 34(26): 9059-9068.
- [21]. Mazo P, & Rios, L. Polímeros. 2010; 40: 337-344.
- [22]. Korley LTJ, Pate BD, Thomas EL, Hammond PT. Polymer. 2006; 47 (9): 3073-3082
- [23]. Hood M A, Wang B, Sands J. M., La Scala J.J., Beyer F. L., Li C.Y. Polymer. 2010; 51: 2191-2198
- [24]. Ryszkowska J. Polimery. 2012; 57(12): 777—785
- [25]. Brown GM, Levy H A. Science. 1963; 141(3584): 921-923.
- [26]. Mansfeld F. Journal of Applied Electrochemistry. 1995; 25: 187-202
- [27]. Patiño RA, Olarte PA, Salgado DR, Salgado DA, Vargas GZ, García HE, Rubio R E. Revista Iberoamericana de Polímeros. 2014; 15(3): 172-177.
- [28]. Der J L, Kung L W, Ying C H, Kueir R L. Progress in Polymer Science. 2012; 37(7): 907-974.
- [29]. Tay G-S, Nanbo T, Hatakeyama H, Hatakeyama T. Thermochimica Acta. 2011; 525(1-2): 190-196.

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA DE ALEACIONES $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$

E. Moreno¹, M. Quintero¹, M. Morocoima¹, M. A. Villarreal^{1*}, E. Quintero¹, P. Grima¹, R. Tovar¹, D. Caldera¹, S. Álvarez¹, P. Bocaranda¹, J. A. Henao², M. A. Macías²

1: Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Apartados de Correos No.1, La Hechicera-Mérida 5251, Venezuela. 2: Grupo de Investigación en Química Estructural, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Apartado Aéreo 678, Bucaramanga, Colombia

*email: mavu@ula.ve



RESUMEN

En este trabajo se reportan las medidas de susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura en el rango de 2-300 K de muestras policristalinas del sistema de aleaciones semiconductor magnético $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$. La constante de Curie C aumenta linealmente con la concentración z . La temperatura de Curie-Weiss θ y la temperatura de Néel T_N aumentan linealmente con la concentración z , debido a un cambio de orden parcial a desorden total de los átomos de Mn^{2+} en el sistema. En una primera aproximación, se puede considerar que el sistema de aleaciones tiene un comportamiento típico de vidrio de espín, lo que implica que los iones de Mn^{2+} se encuentran de alguna manera desordenados en la red catiónica del material.

Palabras Claves: Aleaciones semiconductoras magnéticas, susceptibilidad magnética, vidrio de espín.

MAGNETIC PROPERTIES OF THE ALLOY SYSTEM $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$

ABSTRACT

Measurements of magnetic susceptibility χ as a function of temperature in the range 2-300 K on polycrystalline samples of $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ magnetic semiconductor alloy system are reported. The Curie constant C increase linearly with z . The Curie-Weiss temperature θ and Néel temperature T_N increase linearly with z due to a partial order change to total disorder of the Mn^{2+} ions in the system. In a first approximation, it can be considered that this system has typical spin glass behavior (spin glass system), which means that ions Mn^{2+} are somewhat disorderly way cationic network of material.

Keywords: Magnetic semiconductor alloys, magnetic susceptibility, spin glass.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus aplicaciones en el desarrollo y producción de dispositivos electro-ópticos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad. Entre esta diversidad de materiales se encuentran algunos semiconductores, como son: los semiconductores ordinarios (Si, Ge), siendo estos los primeros estudiados, los compuestos semiconductores magnéticos CSMs, los cuales se obtienen a partir de semiconductores ordinarios, substituyendo en la subred catiónica átomos no magnéticos por iones magnéticos, y las aleaciones semiconductoras magnéticas ASMs, las cuales se forman substituyendo los cationes de un compuesto semiconductor por iones paramagnéticos de Mn, Fe, Co, entre otros.

Con respecto a los CSMs [1], estos se forman al substituir en la red catiónica de un compuesto semiconductor iones no magnéticos por iones magnéticos, así, los elementos de los grupos II y III de la tabla periódica, es decir los II = Zn^{+2} ; Cd^{+2} ; Hg^{+2} , etc.; los cuales son iones diamagnéticos, pueden ser substituidos por iones paramagnéticos, tales como: Cr^{+2} ; Mn^{+2} ; Fe^{+2} ; Co^{+2} ; Ni^{+2} , y los del grupo III = Al^{+3} ; Ga^{+3} ; In^{+3} , por iones paramagnéticos: Cr^{+3} ; Fe^{+3} ; Co^{+3} ; Ni^{+3} . Entonces, los elementos del grupo II y III pueden ser substituidos por iones paramagnéticos con la requerida conservación de la valencia para formar los CSMs, por ejemplo $\text{CdGeAs}_2 \rightarrow \text{FeGeAs}_2$ donde se ha substituido el Cd por Fe para formar el CSM.

Las ASMs [1] se forman de manera similar que los CSMs, de tal manera que al alear un compuesto no magnético con uno que contenga iones paramagnéticos se obtienen sistemas de ASMs, como por ejemplo: $(\text{CdSe-MnSe}) \text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Se}$ [2], $(\text{CdIn}_2\text{Te}_2\text{-CdTe}) \text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ [3-4], entre otros. Si las características cristalográficas de los compuestos extremos son muy parecidas, es decir los sistemas cristalográficos y los parámetros de celda son similares, las aleaciones generalmente presentan amplios rango de solución sólida en el que los parámetros de celda, la brecha fundamental de energía y otros parámetros físicos, varían con la composición. De manera que podemos seleccionar o modular la composición y parámetro adecuado útil en determinada aplicación tecnológica. Así, este hecho magnifica el rango en aplicaciones de

dispositivos electromagnéticos y ópticos [5]. Además, la introducción de iones paramagnéticos en la celda de un semiconductor da origen a interesantes propiedades magnéticas tales como la formación de la fase vidrio de espín (spin glass), efectos magneto-ópticos gigantes y otros [6-10].

Las ASMs, obtenidas a partir de los binarios II-VI, cristalizan en dos estructuras tetraédricas básicas fundamentales, la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del tipo blenda de zinc ($F\bar{4}3m$, N° 227) y la hexagonal del tipo wurtzita ($P6_3mmc$, N° 194). Sin embargo, un punto de gran interés es que en esas aleaciones, los cationes del grupo II son substituidos de manera completamente aleatoria por iones paramagnéticos de Mn^{+2} . De manera que, en las ASMs II-VI, el desorden de los átomos de Mn^{+2} da como resultado una fuerte interacción del tipo antiferromagnético AF entre los espines $3d^5$, y es precisamente este desorden del Mn el responsable del estado magnético del tipo vidrio de espín. También, la presencia de iones magnéticos localizados en estas ASMs da origen a una interacción de intercambio entre la estructura de bandas electrónicas sp^3 y los niveles $3d^5$ asociados con los iones de Mn^{+2} , es decir ocurre una hibridación $sp-d$, resultando en un enorme desdoblamiento Zeeman de los niveles y bandas electrónicas bajo campos magnéticos aplicados de baja intensidad.

Sin embargo, en las ASMs desordenadas del tipo $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$, la interacción AF entre los vecinos más cercanos de Mn se hace extremadamente pronunciada a medida que aumenta la concentración de Mn. Como resultado, se hace difícil alinear los espines de los átomos de Mn cuando z es muy grande, inclusive con campos de 100 kOe (10 T) aplicados a temperaturas bajas $T \sim 4-77$ K [11], y esto limita el tamaño de los efectos magneto-ópticos y sus aplicaciones tecnológicas. Para incrementar las magnitudes de los efectos magneto-ópticos de las ASMs, y por ende sus aplicaciones, se deben buscar materiales en los cuales la interacción AF entre los iones magnéticos sea más débil. En 1987 Wolf et al [12-13] sugirieron que tales materiales podrían ser encontrados a partir de los compuestos de la familia $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, los cuales cristalizan en las estructuras tetragonales estannita ($I\bar{4}2m$, N° 121) y kesterita ($I\bar{4}$, N° 82), así como también en una estructura ortorrómbica denominada wurtz-estannita (

$Pmn2_1$, N° 31) en analogía con la estannita. Esas estructuras pueden ser derivadas a partir de la blenda de zinc y de la wurtzita respectivamente, de manera que los átomos magnéticos se distribuyen en las posiciones catiónicas de manera ordenada o también parcialmente ordenada, opuesto al caso de las ASMs del tipo $II_{1-z}Mn_zVI$ en las cuales los átomos de Mn están completamente desordenados. El resultado es un material con interacción AF más débil y por ende con efectos magneto-ópticos amplificados. Así, actualmente el estudio de las propiedades físicas de las ASMs de este tipo, es decir $I_2-II_{1-z}Mn_z-IV-VI_4$ [14-21] con $M = Fe^{+2}$ o Mn^{+2} , es de gran importancia.

Los parámetros de celda y las transiciones de fases para el sistema de aleaciones semiconductor magnético $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$ ya fueron estudiados [20]. Se encontró que los parámetros de celda siguen un comportamiento lineal en función de la concentración z , y solo dos fases sólidas, las estructuras tetragonal estannita ($I\bar{4}2m$) y la wurtz-estannita ($Pmn2_1$) están presentes en el diagrama de fase. Con el fin de determinar el comportamiento magnético de este sistema de aleaciones, presentamos en este trabajo un estudio de la susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura en el rango de 2-300 K.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras policristalinas del sistema de aleaciones semiconductor magnético $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$ utilizadas en este trabajo fueron sintetizadas por la técnica de fusión y recocido usual. Las cantidades estequiométricas de los elementos puros para una muestra de 1 g, son colocados en una cápsula de cuarzo, donde sus paredes han sido recubiertas con una capa de carbono (pirolisis) para evitar que los elementos constituyentes reaccionen con el cuarzo. Luego las cápsulas son selladas al vacío y colocadas en un horno vertical. Seguidamente, la temperatura se aumentó hasta 1150 °C, dejándose durante 2 horas y agitando la cápsula para garantizar una buena mezcla de los elementos. Luego, se disminuyó la temperatura muy lentamente hasta la temperatura de recocido, 500 °C, permaneciendo la cápsula bajo estas condiciones por un lapso de un mes aproximadamente. Luego de este tiempo las muestras son enfriadas muy lentamente a una rata de 50 °C por día, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Las muestras que presentaron

dos fases fueron pulverizadas finamente y el polvo final fue comprimido y encapsulado en una nueva ampolla de cuarzo, luego se refundieron a 1150 °C por aproximadamente 3 horas y se repitió el proceso de fusión y recocido (muestras con compres). Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en el rango de 2 a 300 K y con un campo magnético externo de 100 Gauss, fueron realizadas usando un magnetómetro SQUID. Usando el método de la sonda caliente, todas las muestras presentaron una conductividad tipo-p.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan las curvas del inverso de la susceptibilidad magnética ZFC (enfriamiento a campo cero) y FC (enfriamiento con campo aplicado) de las muestras con $z = 0.10, 0.40, 0.50$ y 0.70 . Se puede observar que, dentro de los límites de los errores experimentales, el comportamiento $1/\chi$ es lineal con T en gran parte del rango de temperatura en el que se realizaron las medidas, es decir las curvas de $1/\chi$ vs T siguen la ley de Curie-Weiss. También, se aprecia en estas curvas que, en cada caso, la extrapolación de la línea a $1/\chi = 0$ proyecta un valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss indicando que la interacción entre los iones de Mn^{2+} es antiferromagnética, este resultado está de acuerdo con la forma de las curvas de χ vs T mostradas en el inserto de las concentraciones $z = 0.40, 0.50$ y 0.70 .

Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de Mn, se observa que a partir de aproximadamente $z = 0.5$ los valores de $1/\chi$ para $T < 30-50$ K se alejan del comportamiento lineal de Curie-Weiss. Este resultado puede ser atribuido a un desorden de los iones de Mn^{2+} en la red catiónica lo que origina el estado vidrio de espín. De tal manera que, en una primera aproximación, se puede considerar que este sistema tiene comportamiento típico de vidrio de espín (spin glass system), lo que implica que los iones de Mn^{2+} se encuentran de alguna manera desordenados en la red catiónica del material.

En las muestras con compres, $z > 0.70$, se encontró que las intensidades de las líneas extras (trazas de MnSe) fueron reducidas considerablemente, y no se observó una variación significativa en los valores de los parámetros de celda de la fase principal para las muestras con o sin compres. En un trabajo previo [22] se estudiaron las propiedades magnéticas del compuesto $Cu_2MnSnSe_4$ ($z = 1$), donde se observó el

cambio en el comportamiento de la susceptibilidad en función de la temperatura para las muestras con y sin compres. La muestra sin compres mostró un comportamiento típico de la fase secundaria MnSe por encima de los 50 K, mientras que en la muestra con compres se observó una reducción significativa de esta fase secundaria (la curva de $1/\chi$ vs T es lineal a temperatura altas, ≥ 100 K). Los resultados obtenidos en el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ indican que los efectos del MnSe sobre la susceptibilidad magnética de la muestra comprimida son

prácticamente despreciables.

En la Tabla 1 se presentan los valores obtenidos de los parámetros magnéticos θ , T_N y C , para el sistema $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$. Los errores inducidos, por la presencia de fases secundarias después del compres, en la determinación de los valores de θ , T_N y C , fueron estimados como $\Delta C \approx \pm 0.5 \times 10^{-3}$ emu.K/g, $\Delta \theta$ entre ± 0.5 y ± 2.5 K y $\Delta T_N \approx \pm 1$ K.

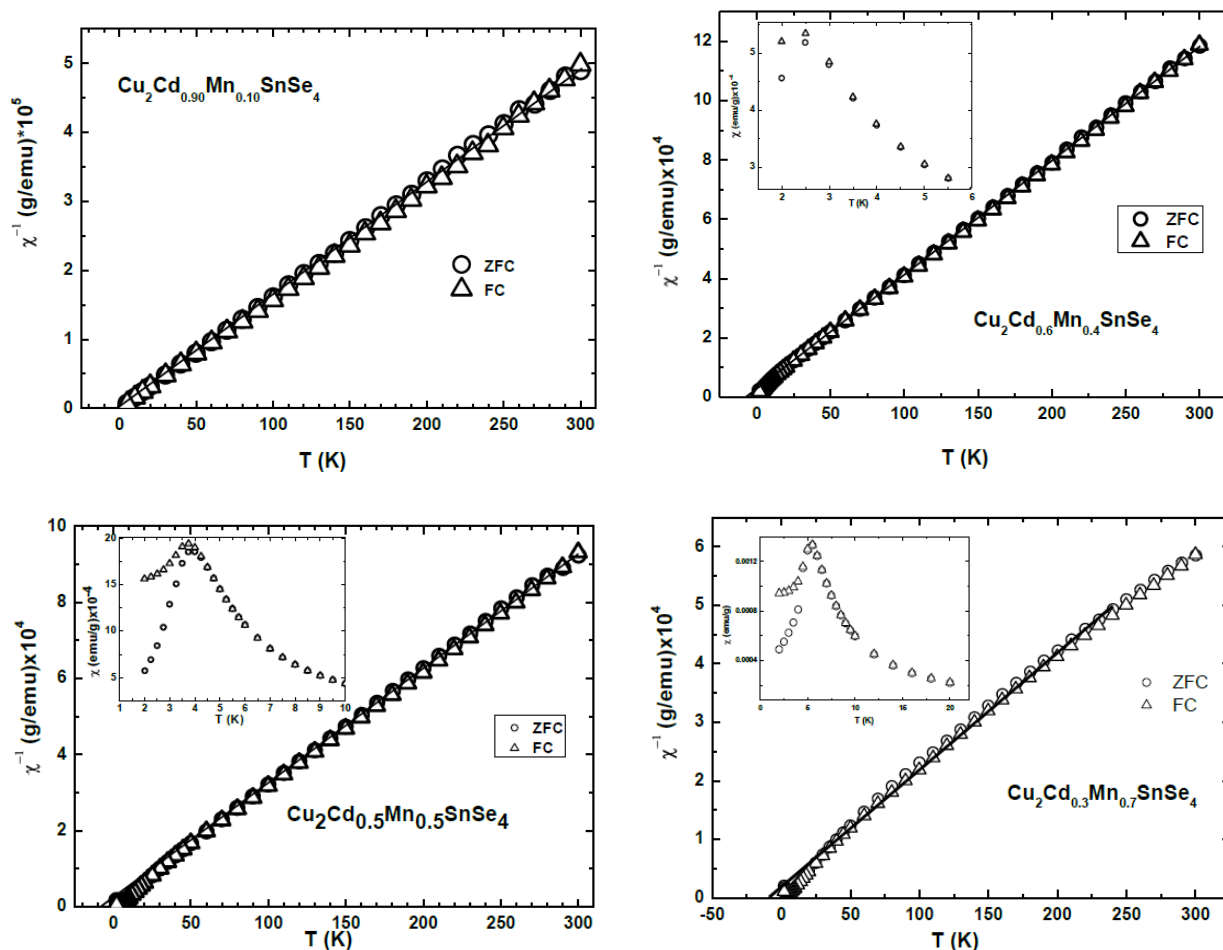


Figura 1. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para $z = 0.10, 0.40, 0.50$ y 0.70 . El inserto muestra la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Tabla 1. Valores de la constante de Curie C_{exp} , C_{teo} ($J = 2$), la temperatura de transición T_N y la temperatura de Curie-Weiss θ para el sistema de aleaciones $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

Z	$C_{exp} 10^{-3}$ (emu.K/g)	$C_{teo} 10^{-3}$ (emu.K/g) $J = 2$	T_N (K)	$-\theta$ (K)
0.10	0.61	0.66	-	2.0
0.20	-	1.32	-	4.5
0.25	1.57	1.66	-	4.0
0.30	1.97	2.00	-	3.7
0.40	2.59	2.69	2.5	6.6
0.50	3.30	3.39	3.8	7.0
0.60	4.66	4.11	4.5	9.0
0.70	5.00	4.83	5.5	10.0
0.75	4.90	5.20	6.5	12.0
0.80	5.00	5.57	7.6	14.0
0.90	6.10	6.33	9.5	18.0
0.95	4.80	6.71	13.0	22.0
1.00	6.60	7.10	15.0	25.0

En la Figura 2 se muestran los valores experimentales de C , donde se observa como aumenta linealmente con la concentración z . Los valores teóricos son muy cercanos a los determinados del experimento, dentro de un rango de discrepancia de 2 a 13 % (excepto para $z = 0.95$), y fueron obtenidos mediante la ecuación [23]:

$$C = N_A g^2 \mu_B^2 J (J + 1) / 3 K_B W \quad (1)$$

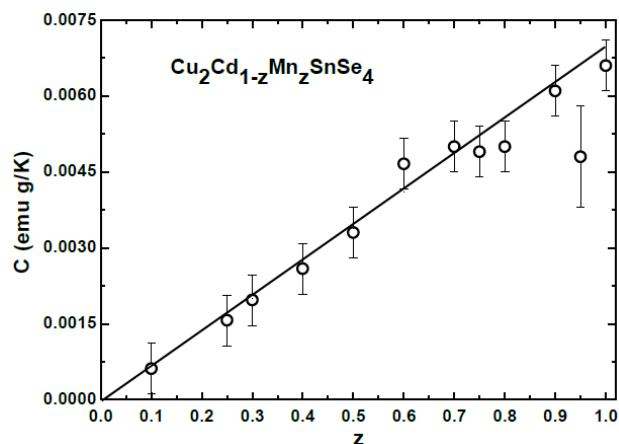


Figura 2. Valores experimentales de C para el sistema $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

En la Figura 3 se presenta la curva resultante de la

temperatura de Curie-Weiss θ en función de la concentración z . Dentro de los límites de los errores experimentales, los valores de la temperatura de Curie-Weiss θ aumentan linealmente con z , desde $z = 0$ hasta aproximadamente $z = 0.8$, donde cambia la pendiente y continua creciendo más rápidamente de manera lineal hasta $z = 1$. Tal como fue indicado, este sistema es desordenado del tipo vidrio de espín, y por tanto, en ambas regiones los átomos de Mn están desordenados. Este resultado es similar al obtenido en las aleaciones $II_{1-z}Mn_zVI$ [12-13], las cuales son desordenadas y muestran comportamiento vidrio de espín. Entonces entre $z = 0$ y 0.8 los átomos de Sn están ordenados en las posiciones (2b) y los átomos de Mn, Cd y Cu se encuentran al azar en los sitios (2a) y (4d). Esta configuración la podemos identificar como Mn parcialmente desordenado. Ahora, en el rango entre $z = 0.8$ y 1.0 , las posiciones (2b) pueden ser ocupadas por átomos de Sn y Mn, mientras, una vez más, los átomos de Mn, Cd y Cu se encuentran al azar en los sitios (2a) y (4d), es decir, en este caso los átomos de Mn están distribuidos al azar en todos los sitios catiónicos incluyendo el sitio del Sn (2b), a esta configuración la podemos identificar como desorden total del Mn en la red catiónica. Entonces, este desorden total es el responsable del cambio de pendiente y crecimiento rápido a partir de $z = 0.8$.

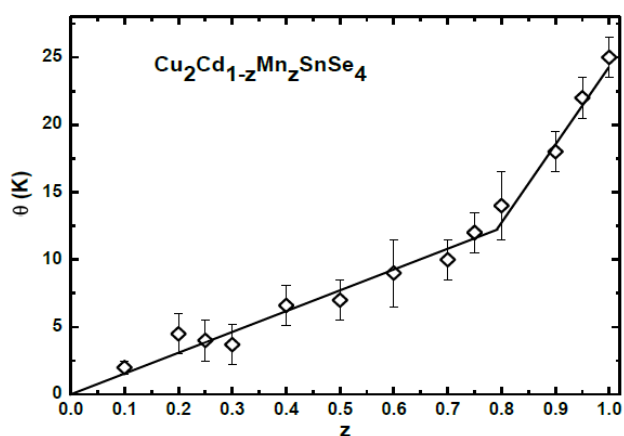


Figura 3. Valores de la temperatura de Curie-Weiss θ en función de la concentración z para el sistema $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$.

En la Figura 4 se presenta la curva resultante de la temperatura de transición T_N en función de la concentración z , observándose que la variación de T_N con z es consistente con la curva de θ vs z , y el cambio de pendiente a $z = 0.8$ es debido al cambio de orden-parcial a desorden-total de los átomos de Mn descrito anteriormente, el cual claramente ocurre en el sistema $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$.

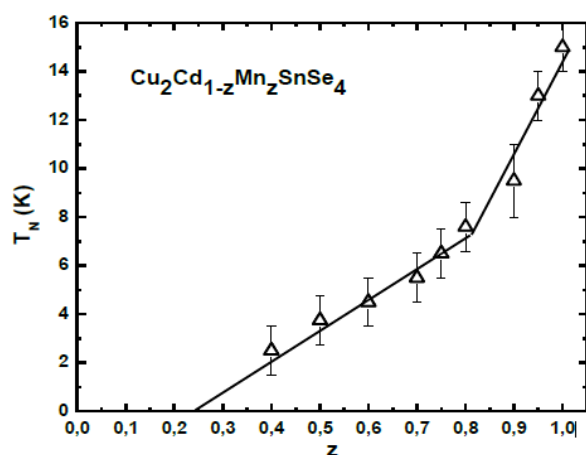


Figura 4. Valores de la temperatura de Néel T_N en función de la concentración z para el sistema $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$.

4. CONCLUSIONES

Los resultados magnéticos sugieren que, en una primera aproximación, el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ puede ser considerado como un sistema vidrio de espín, lo que implica que los iones de Mn^{2+} se encuentran de alguna manera desordenados en la red catiónica del material. Entre z

$= 0$ y 0.8 los átomos de Sn están ordenados en las posiciones (2b) y los átomos de Mn, Cd y Cu se encuentran al azar en los sitios (2a) y (4d), identificando esta configuración como Mn parcialmente desordenado. En el rango entre $z = 0.8$ y 1.0 , las posiciones (2b) pueden ser ocupadas por átomos de Sn y Mn, en este caso los átomos de Mn están distribuidos al azar en todos los sitios catiónicos incluyendo el sitio del Sn (2b), identificando a esta configuración como desorden total del Mn en la red catiónica, la cual es responsable del cambio de pendiente y crecimiento rápido a partir de $z = 0.8$ observado en la curvas de la temperatura de Curie-Weiss θ y la temperatura de Néel T_N , en función de la concentración z .

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CDCHTA de la Universidad de Los Andes, a través del proyecto No. NURR-C-553-12-05-A.

6. REFERENCIAS

- [1]. Furdyna JK. J. Appl. Phys. 1982, 53, 7637.
- [2]. Escorne M and Mauger A. Phys. Rev. B 1982, 25, 4674.
- [3]. Tovar R, Quintero M, Neal Ch. Woolley JC. J. Electrochem. Soc. 1990, 137, 2327.
- [4]. Woolley JC, Brun R, Quintero M. Phys. Stat. Sol. (a) 1997, 159, 361.
- [5]. Quintero M, Dierker L, Woolley JC. J. Sol. Stat. Chem. 1986, 63, 110.
- [6]. Schäfer W, Nitsche R. Mater. Res. Bull. 1974, 9, 645.
- [7]. Quintero M, Barreto A, Grima P, Tovar R, Quintero E, Sánchez Porras G, Ruiz J, Woolley JC, Lamarche G, Lamarche AM. Mater. Res. Bull. 1999, 34, 2263.
- [8]. Baibich MN, Broto JM, Fert A, Nguyen Van Dau F, Petroff F, Etienne P, Creuzet G, Chazelas J. Phys. Rev. Lett. 1988, 61, 2472.
- [9]. Akinaga H, Miyanishi S, Tanaka K, Van Roy W, Onodera K. Appl. Phys. Lett. 2000, 76, 97.
- [10]. Chien CL, Xiao JQ, Jiang JS. J. Appl. Phys. 1993, 73, 5309.
- [11]. Morocoima M. Algunas propiedades magnéticas del sistema $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$: diagramas de fase magnética. Tesis de Doctorado. Mérida (Venezuela): Universidad de Los Andes, 2005.
- [12]. Wolff PA, Heiman D, Isaacs ED, Becla P, Foner S, Ram-Mohan LR, Ridgley DH, Dwight K, Wold A, in High Magnetic Fields in Semiconductors

- Physics, Proceedings of the International Conference on the Applications of High Magnetic Field in Semiconductors Physics, Wurzburg, 1986, edited by G. Landwehr, p 421, (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [13]. Wolff PA, Ram-Mohan LR, in Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors, Materials Research Society Symposia Proceedings, edited by R. L. Aggarwal, J. K. Furdyna, and S. von Molnar, editors (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987), Vol. 89, p. 1.
- [14]. Woolley JC, Lamarche G, Lamarche AM, Rakoto H, Broto JM, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, González J, Tovar R, Cadenas R, Bocaranda P, Ruiz J. J. Mag. Mater. 2003, 257, 87.
- [15]. Quintero E, Tovar R, Quintero M, Delgado GE, Morocoima M, Caldera D, Ruiz J, Mora AE, Briceño M, Fernández JL. J. Alloy. Compd. 2007, 432, 142.
- [16]. Quintero E, Quintero M, Morocoima M, Bocaranda P. J. Appl. Phys. 2007, 102, 083905.
- [17]. Quintero E, Quintero M, Morocoima M, Delgado GE, Lara L, Gómez J, Bocaranda P. Rev. Mex. Fís. S 2007, 53 (7), 163.
- [18]. Caldera D, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Marchan N, Moreno E, Bocaranda P, Delgado GE, Mora AE, Briceño JM, Fernández JL. J. Alloy. Compd. 2008, 457, 221.
- [19]. Henao JA, Macías MA, Quintero M, Moreno E, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Tovar R, Bocaranda P. Chalcogenide Letters. 2009, 6, 583.
- [20]. Moreno E, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Tovar R, Bocaranda P, Delgado GE, Contreras JE, Mora AE, Briceño JM, Ávila R, Fernández JL, Henao JA, Macías MA. J. Alloy. Compd. 2009, 486, 212.
- [21]. Quintero E, Quintero M, Moreno E, Morocoima M, Grima P, Bocaranda P, Henao JA, Pinilla J. J. Alloy. Compd. 2009, 471, 16.
- [22]. Quintero E, Quintero M, Moreno E, Lara L, Morocoima M, Pineda F, Grima P, Tovar R, Bocaranda P, Henao JA, Macías MA. J. Phys. Chem. Sol. 2010, 71, 993.
- [23]. Smart JS, in Effective Field Theory of Magnetism, Saunders Company, Philadelphia and London, 1966.

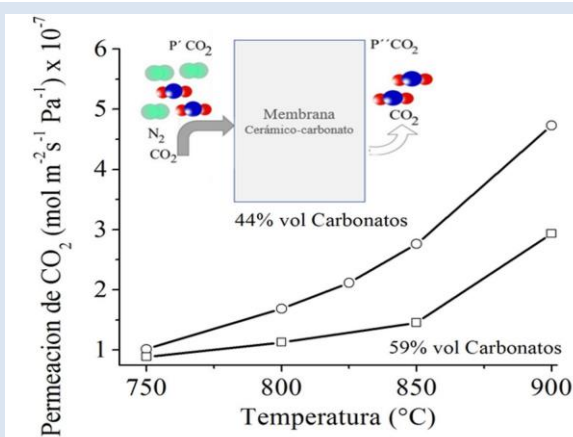
PROCESAMIENTO DE MEMBRANAS CERÁMICO-CARBONATO DENSAS PARA LA SEPARACIÓN DE CO₂

C.G. Mendoza-Serrato¹, M.J. Ramírez-Moreno², A. Ezeta¹, J. Ortiz-Landeros^{1*}

1: Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESIQIE-IPN, UPALM Av. Instituto Politécnico Nacional S/N CP 07738, Ciudad de México, México.

2: School for Engineering of Matter, Transport and Energy, Arizona State University, Tempe, AZ 85260, USA.

*e-mail: jortizla@ipn.mx



RESUMEN

Se fabricaron y evaluaron membranas bifásicas cerámico-carbonato basadas en óxido de cerio co-dopado con samario y cobre (Ce_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.01}O_{2-δ}) con potencial aplicación para la separación de CO₂ a temperaturas elevadas. Se analizó el efecto del uso de grafito como formador de poro en la fabricación de los soportes de membrana, así como las características microestructurales y la estabilidad de las membranas fabricadas. Los resultados obtenidos muestran la obtención de membranas bifásicas libres de defectos microestructurales con excelentes propiedades de permeación y selectividad de CO₂ a alta temperatura (700-900°C).

Palabras Claves: membranas cerámico-carbonato, permeación de CO₂, formador de poro.

PROCESSING OF DENSE CERAMIC-CARBONATE MEMBRANES FOR CO₂ SEPARATION

ABSTRACT

It is reported the fabrication and subsequent evaluation of ceramic-carbonate dual-phase membranes for potential application on CO₂ separation. Membranes are made of samarium and copper co-doped cerium oxide-based materials (Ce_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.01}O_{2-δ}). The research involves the study of the use of graphite powders as pore former during the membrane support fabrication as well as the study of the obtained microstructural features on the permeation properties of the prepared membranes. Results show the obtaining of defects free dual-phase membranes exhibiting excellent perm-selectivity properties for the CO₂ separation at high temperatures (700- 900°C).

Keywords: ceramic-carbonate membranes, CO₂ permeation, perm-selectivity, pore former.

1. INTRODUCCIÓN

Las cantidades de dióxido de carbono de origen antropogénico en la atmósfera han aumentado dramáticamente, debido principalmente a la combustión de los diferentes materiales carbonosos usados en la producción de energía eléctrica, combustibles para el transporte y otras industrias importantes como la producción de cemento y fabricación de acero [1,2]. En este sentido, se han propuesto varias alternativas de remediación [3]. Una de las opciones más prometedoras para la reducción de emisiones de CO₂ es la separación y/o captura y concentración de este gas mediante el uso de membranas o absorbentes, para posteriormente transformarlo químicamente. Entre los diversos materiales que han sido estudiados como potenciales absorbentes de CO₂, se encuentra una gran variedad de materiales cerámicos los cuales contienen óxidos alcalinos y/o alcalinotérreos [4]. Estos materiales presentan buenas propiedades de selectividad y capacidad de captura a través de procesos de adsorción y quimisorción [4]. Algunos ejemplos de estos absorbentes son los cerámicos de litio, sodio-potasio, calcio y magnesio [4,5].

Por otro lado, y a diferencia del uso de absorbentes, la separación de CO₂ con base en el uso de membranas ofrece la posibilidad de capturar y concentrar de manera selectiva el CO₂ en un proceso continuo [5,6]. Aunado a lo anterior, se tiene la posibilidad de fabricar reactores de membrana en donde el proceso de separación se acople con el proceso de transformación para la obtención de productos de valor agregado [7].

Recientemente se ha reportado la fabricación de un tipo específico de membranas bifásicas densas las cuales están compuestas de una fase de carbonato y un conductor iónico [7-10]. El mecanismo de separación en estas membranas se basa en el transporte simultáneo de especies iónicas de CO₃²⁻ y O²⁻ a través de la fase de carbonato fundido y del conductor iónico respectivamente (Figura 1). La formación de iones carbonato tiene lugar por la reacción entre el CO₂ alimentado al sistema y los iones oxígeno provenientes del conductor iónico; al tratarse de una reacción reversible, en el permeado se libera CO₂ (reacción 1).

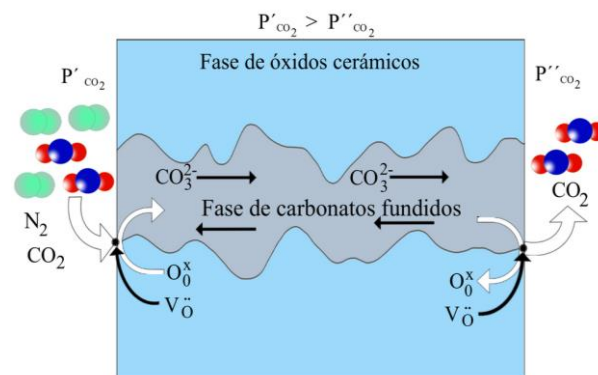
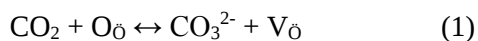
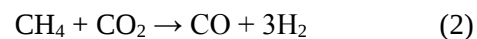


Figura 1. Mecanismo de formación y transporte de especies a través de una membrana bifásica cerámico-carbonatos fundidos. La permeación de CO₂ se lleva a cabo mediante el transporte de iones carbonato.

El concepto de separación selectiva de CO₂ a altas temperaturas (500-1000 °C) a través de una membrana cerámico-carbonato es novedoso, y constituye un tópico de estudio vigente. Los resultados de permeación y selectividad de CO₂/N₂ reportados hasta el momento son prometedores, sin embargo, aún existen diversos problemas por resolver y elucidar, como es el caso del efecto de las características microestructurales de las membranas en sus propiedades de permeación, la fabricación de membranas con base en materiales con mejores propiedades de conducción iónica, mejor estabilidad química en atmósferas ricas en CO₂ y la fabricación de membranas delgadas. Además, cabe mencionarse que a la fecha solo se han reportado un reducido número de trabajos de investigación relacionados al uso de este tipo de membranas en la fabricación de reactores de membrana, los cuales pueden acoplarse a reacciones tales como el reformado de metano con CO₂ (reacción 2). El CO₂ involucrado en la reacción proviene del proceso de separación por membrana, consiguiéndose así, su transformación a productos de valor agregado, en este ejemplo específico en gas de síntesis (CO+H₂) [11].

Reformado de Metano con CO₂:



En el presente trabajo estableció por objetivo la fabricación de membranas bifásicas para separar CO₂ a altas temperaturas. Se pone especial énfasis en el establecimiento de las condiciones de procesamiento para la obtención de soportes de membrana porosos

mediante el uso de grafito como formador de poro y el posterior uso de dichos soportes para la obtención, por infiltración con carbonatos fundidos, de membranas libres de defectos, que expongan alta selectividad y estabilidad térmica y química. Los materiales estudiados para fungir como la fase conductora iónica de oxígeno en la membrana bifásica fueron óxidos de cerio (CeO_2) co-dopado con Sm^{+4} y Cu^{2+} . La fase de carbonatos utilizada fue una mezcla ternaria de K_2CO_3 - Na_2CO_3 - Li_2CO_3 . Se eligió este sistema de estudio con base en las propiedades de estabilidad química y alta conductividad iónica de oxígeno ampliamente reportados para los materiales basados en CeO_2 [12-14]. Además, de manera específica, se ha reportado que el uso de co-dopajes de CuO , aun en pequeñas concentraciones (1% mol), promueve la obtención de microestructuras con tamaño de grano refinado, así como la densificación en materiales basados en CeO_2 , y consecuentemente mejora sus propiedades de conductividad [15].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los polvos por el método de combustión de citratos precursores y su caracterización

Se sintetizaron polvos cerámicos de composición $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ por el método de combustión de citratos precursores. Se usó ácido cítrico anhidro (Alyt, 99.98%), nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (SIGMA-ALDRICH 99.9%) , nitrato de samario hexahidratado ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) SIGMA-ALDRICH 99.9%, y nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (SIGMA-ALDRICH 99.98%), en una relación molar de cationes metálicos y ácido cítrico de 1:2, estos precursores fueron disueltos en 400 mL de agua desionizada aplicando agitación constante. Posteriormente se realizó la evaporación de la fase líquida a 85 °C, hasta que se obtuvo un precursor viscoso. Una vez obtenido este gel, se aumentó la temperatura del sistema a 350 °C para promover el proceso de auto ignición (*self-ignition*); el cual involucra la combustión del material orgánico presente en el precursor y la formación del óxido cerámico. El polvo cerámico obtenido, se calcinó a 650 °C durante 15 horas, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min para completar la eliminación de los componentes orgánicos remanentes, así como la cristalización del material.

La identificación de las fases obtenidas se realizó por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de polvos Bruker AXS modelo D8 Advance. El estudio de la microestructura y morfología de los polvos cerámicos obtenidos se realizó por la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para lo cual se utilizó un microscopio JEOL JSM-6701F. De igual manera se realizó el análisis por espectroscopía RAMAN para corroborar la obtención de la fase deseada y de manera específica para analizar la incorporación de los cationes dopantes de Sm^{4+} y Cu^{2+} en la estructura de la ceria.

2.2 Fabricación de los soportes de membrana porosos y su caracterización

Se fabricaron soportes de membrana porosos y con configuración de disco mediante prensado uniaxial y el uso de polvos de grafito como formador de poro. Para lo anterior, se mezclaron los polvos cerámicos previamente sintetizados con grafito marca NATIONAL (polvo espectroscópico), con relaciones de 5-95, 10-90 y 15-85 % peso de polvo de grafito y polvo cerámicos respectivamente. La mezcla se homogenizó en un molino de bolas marca Pascal modelo L9FS durante 15 horas usando una relación en peso de bolas de 1:15; ocupando un volumen de molienda de 40% del contenedor y adicionando un 30 % volumen de etanol para favorecer la molienda. La suspensión que se obtuvo de la molienda se calentó a 80 °C para la evaporación del etanol. Cabe mencionar, que no se observó contaminación significativa derivada de la abrasión del medio de molienda de alúmina. Con los polvos obtenidos se formaron por prensado, soportes de membrana de 30 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor, aplicando una presión uniaxial de 126 MPa en una prensa hidráulica. Los discos en verde obtenidos se sinterizaron en un horno de atmósfera controlada a 950 °C durante 60 horas en aire.

Los soportes porosos obtenidos fueron caracterizados por DRX, MEB, mediciones de porosidad aparente por la técnica de inmersión en nitrógeno líquido (método de Arquímedes), y mediciones de permeación de gas He a temperatura ambiente.

2.3 Fabricación de las membranas bifásicas cerámico-carbonato y su caracterización

Las membranas densas cerámico-carbonato se fabricaron por el método de infiltración directa. El

cual consiste en llenado por capilaridad de los soportes porosos con una mezcla ternaria de carbonatos con composición 42.5, 25 y 32.5%mol de Li_2CO_3 , K_2CO_3 y Na_2CO_3 respectivamente. Dicha composición corresponde a un eutéctico con temperatura de fusión baja (399 °C). A la temperatura de infiltración usada (650°C), la mezcla de carbonatos se encuentra en estado líquido y la viscosidad permite la fácil infiltración del soporte.

2.4 Pruebas de permeación de CO_2

Para realizar las pruebas de permeación de CO_2 se usó el dispositivo experimental que se muestra en la figura 2. La membrana con configuración de disco se fijó con un sello cerámico que tiene la finalidad de evitar el paso directo de los gases de lado de alimentación al lado del permeado. El sello cerámico se compone de 40% peso del compuesto cerámico base $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$, 50% peso de vidrio PyrexTM, 10% peso de óxido de sodio-aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$). La formación del sello se logra al aumentar la temperatura del sistema a 900°C, temperatura a la cual se funde la fase vítrea del mismo [9]. El sellado de la membrana se lleva a cabo por uno de las caras del disco; en este caso en el lado de alimentación, (ver detalle en figura 2). El sistema de permeación se alimentó con una mezcla de gases con composición 90%, 5% y 5 % de N_2 , He y CO_2 respectivamente. En la cámara externa del arreglo, se alimentó N_2 como gas de arrastre. El gas permeado se analizó mediante cromatografía de gases con el uso de un cromatógrafo de gases marca Shimadzu modelo GC-2014 equipado con una columna Carboxen 1010 PLOT.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Caracterización de los polvos de ceria codopada ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$)

En lo que respecta a la morfología de los polvos, en la figura 3a se muestran las imágenes del análisis por MEB. Se observa que los polvos están constituidos por agregados de partículas con tamaños de entre 50 y 140 μm . Una característica muy distintiva de los polvos obtenidos por métodos de síntesis química por combustión es la presencia de agregados con alta porosidad abierta y aparentemente interconectada la cual es el resultado de la expulsión de un alto volumen de gases durante la combustión de los precursores. Por otro lado, en la figura 3b se muestra

el difractograma de rayos-X del polvo. Solo se identifican las reflexiones características de la estructura tipo fluorita de la CeO_2 ; es decir, el análisis sugiere la obtención de materiales cristalinos tras su calcinación a 650 °C, así como la formación de la solución sólida base CeO_2 para la composición estudiada. La estructura cristalina fue identificada e indexada con la base de datos JCPDS carta no. 34-394.

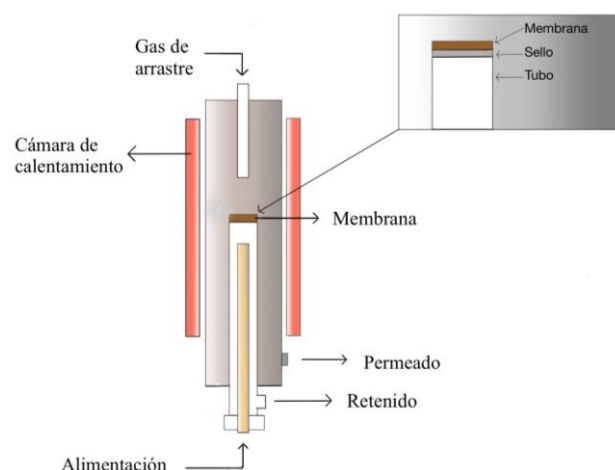


Figura 2. Esquema del arreglo instrumental para evaluación de las propiedades de permeación de gases a alta temperatura. Se muestra en detalle, el sellado de la membrana.

Aunado a lo anterior, en la figura 4, se muestra el espectro Raman de la muestra. El espectro obtenido presenta dos bandas ubicadas a aproximadamente 460 y 570 cm^{-1} . La banda a 460 cm^{-1} corresponde al modo de vibración simétrico F_{2g} de los átomos de oxígeno que rodean los átomos de Ce en la estructura tipo fluorita de la ceria [16]. Por su parte, las bandas alrededor de 570 cm^{-1} son atribuidas a la presencia de vacancias de oxígeno en el material [16]. Dichas vacancias pueden ser intrínsecas debido al conocido comportamiento redox del catión cerio y su transición reversible entre sus estados $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ y por supuesto la contribución por vacancias extrínsecas formadas por el dopaje (ecuaciones 3-4). Dado que el espectro no presenta otras bandas características; por ejemplo, la del Sm_2O_3 (~360 cm^{-1}) o la del óxido de cobre (~292, 335, 622 cm^{-1}) [17] los resultados obtenidos sugieren que los cationes dopantes se han incorporado a la estructura cristalina del solvente.

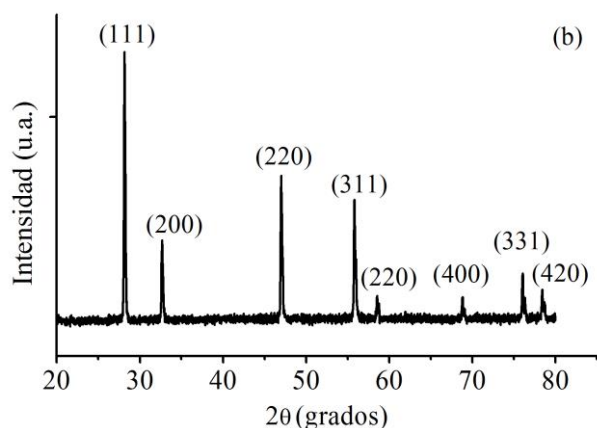
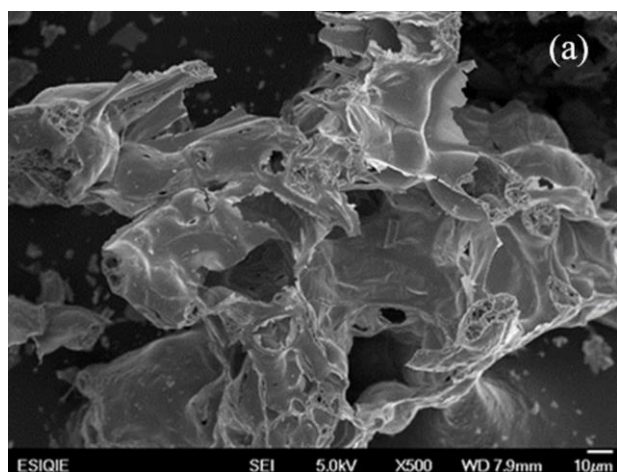


Figura 3. a) Imágenes de MEB de los polvos $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados por combustión y calcinados a 650°C por 15h y b) difractograma de rayos-X de los polvos cerámicos calcinados a 650°C por 15 h.

La incorporación de los cationes dopantes en la red se describe por las siguientes reacciones de defectos usando la notación de Kroger Vink:

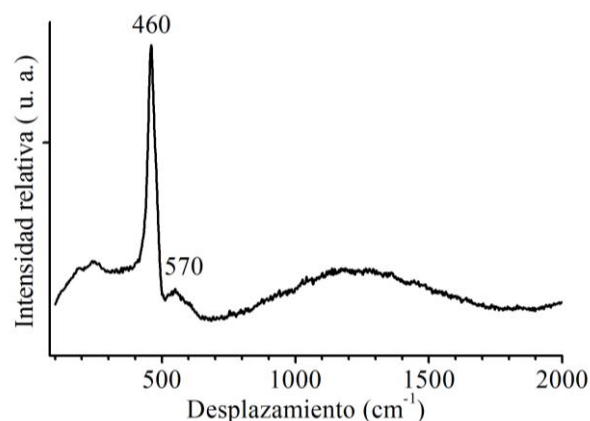
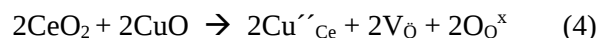
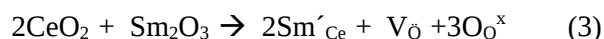


Figura 4. Espectro Raman de los polvos cerámicos $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$.

3.2 Preparación, caracterización microestructural y estabilidad térmica de los soportes de membrana

La preparación de las membranas implica en una primera etapa, el prensado de los polvos sintéticos y su posterior sinterización incipiente para la obtención de discos porosos. Dichos discos serán de aquí en adelante denominados como soportes de membrana, teniendo en mente que la fabricación de la membrana densa final requiere de la infiltración de los discos porosos con los carbonatos fundidos.

Es importante mencionar que los materiales basados en CeO_2 presentan dificultades para su sinterización, por lo tanto, como parte del análisis del comportamiento de los soportes durante su densificación, es importante establecer correctamente la temperatura y tiempos de sinterización requeridos para la fabricación de los soportes de membrana con microestructura porosa. En la figura 5 se muestran las curvas de porcentaje de contracción lineal contra temperatura obtenidas del análisis de las muestras en verde fabricadas por prensado uniaxial de polvos. El estudio se realizó en atmósfera de aire y en CO_2 . Primeramente, en lo que respecta a la curva de dilatometría obtenidas en atmósfera de aire, la muestra presenta una contracción significativa como resultado del proceso de densificación y la consecuente eliminación de la porosidad. La muestra presentó un porcentaje de contracción máxima de aproximadamente 17.2% al término de la prueba a los 1200°C . Por otra parte, el comportamiento del material durante su densificación presenta ciertas diferencias al llevarse a cabo en atmósfera de CO_2 . Algunos estudios

realizados sobre materiales isoestructurales de la CeO_2 tales como el UO_2 , han mostrado efectos benéficos al usar una atmósfera parcialmente oxidante de CO_2 durante la densificación a baja temperatura [18,19]. En el presente trabajo, los resultados muestran cambios en la cinética de densificación especialmente a temperaturas de sinterización mayores de 950°C ; por debajo de esta temperatura, ambas muestras presentan el mismo nivel de contracción (densificación) a aproximadamente 720°C . A temperaturas mayores de 950°C , el proceso de densificación se ve favorecido en el caso de usar la atmósfera oxidante de aire; es decir, estos resultados no sugieren un efecto favorable de la atmósfera de CO_2 para modificar las condiciones de tratamiento térmico de la muestra.

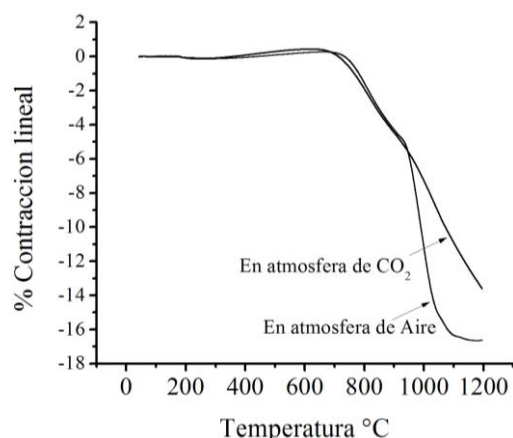


Figura 5. Curvas de dilatación de los soportes de membrana. Se muestra comparativamente el efecto de las atmósferas de aire y CO_2 en la densificación de la muestra.

Aunado a lo anterior, con la finalidad de fabricar soportes con una fracción de volumen de poros adecuada para contener de 30 - 40% volumen de carbonatos fundidos, así como la obtención de características de porosidad abierta e interconectada; los soportes de membrana fueron obtenidos usando diferentes cantidades de grafito como agente formador de poro. Dichas características de la porosidad son de gran importancia ya que de ello depende la correcta incorporación de la fase de carbonatos fundidos, así como el transporte de las especies CO_3^{2-} a través de la membrana. En este sentido el grafito y otros materiales carbonáceos tal como el negro de humo ha sido usados de manera efectiva como formadores de poro para la

fabricación de materiales con porosidades de entre 30-80 % en volumen [20, 21]. De hecho, se ha reportado recientemente, el uso de partículas de grafito esferoidal para la fabricación de soportes macroporosos para membranas de permeación de oxígeno; en donde se observó una mejora significativa de las propiedades de permeación de dichos soportes de membrana como resultado de la obtención de porosidad altamente interconectada y tamaños de poro de 5- 20 μm [22]. En el presente trabajo se adicionaron cantidades del 5, 10 y 15 % en peso de grafito. En la figura 6a, se muestra una imagen de MEB de las partículas de grafito usadas, las cuales presentan una distribución de tamaños amplia constituida por partículas individuales que van desde el orden de 1 μm hasta tamaños mayores a los 40 μm . Al observar lo anterior y con la finalidad de obtener soportes con una microestructura porosa homogénea y con una distribución de tamaños de poro más estrecha, los polvos cerámicos fueron mezclados con las diferentes cantidades del formador de poro y subsecuentemente procesados por molienda convencional en húmedo (sección 2.2). En la figura 6b se muestra la imagen de MEB de la mezcla de polvos $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.19}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{2-\delta}$ con 5% peso de grafito después del proceso de molienda. Como puede observarse, el proceso de molienda garantiza la distribución homogénea de ambos componentes en la mezcla, así como la reducción en tamaño de las partículas gruesas que inicialmente estaban presentes en los polvos de grafito. La mezcla de polvos obtenidos por molienda se usó para el prensado de discos.

Con base en el análisis de los datos de dilatación, se diseñó el proceso de sinterización incipiente de los soportes porosos. El proceso incluye tiempos de permanencia como se esquematiza en la figura 7. Los tiempos de permanencia a 300 y 575°C se establecieron con la finalidad de evitar que se fracturaran las membranas por la rápida eliminación de los aditivos y del formador de poro respectivamente. La tercera etapa de permanencia corresponde a la temperatura de sinterización (950°C) por 60 horas. Estos periodos prolongados garantizan la completa remoción del formador de poro y la coalescencia entre las partículas cerámicas que constituyen el soporte poroso. Finalmente, se utilizó una rampa de enfriamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

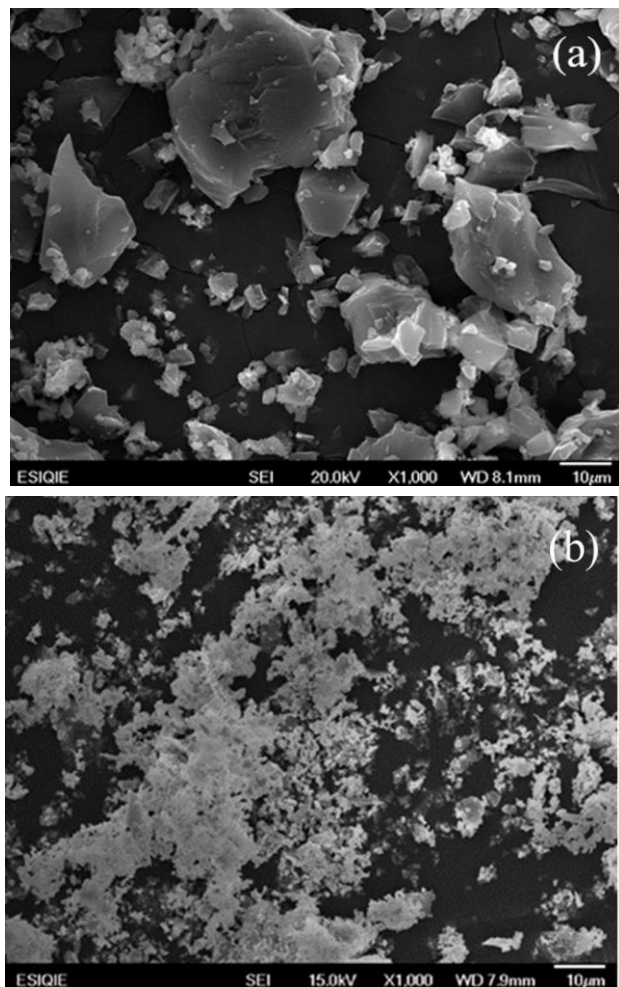


Figura 6. Imágenes de MEB de a) el polvo de grafito utilizado como formador de poro y b) mezcla del cerámico y grafito para la fase sólida obtenida por molienda.

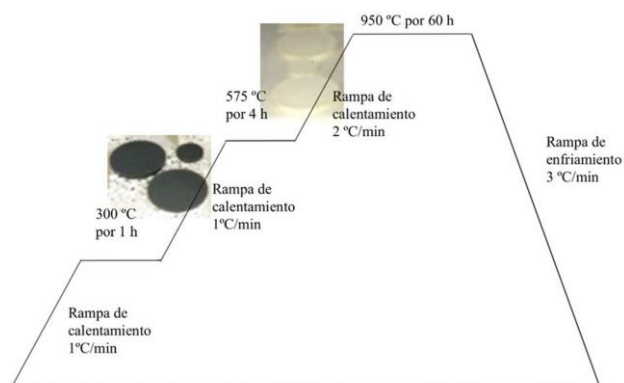


Figura 7. Ciclo de calentamiento para la obtención de los soportes porosos mediante sinterización incipiente y el uso de grafito como formador de poro.

En la figura 8 se presentan las microestructuras de los soportes obtenidos. Como se esperaba, los diferentes contenidos de formador de poros dan lugar a la obtención de una microestructura altamente porosa. Dicha microestructura es imperativa para la fabricación de las membranas bifásicas pues como se mencionó, la porosidad permite la incorporación de la fase de carbonatos. El volumen de porosidad aparente calculado por el método de Arquímedes [23] (sección 2.2) fue de 44, 59 y 68 % en volumen con las adiciones de 5, 10 y 15% en peso de grafito respectivamente. El cálculo de porosidad obtenidos para los soportes de membrana, son congruentes con las características microestructurales observadas en las imágenes de MEB. Considerando dichas microestructuras porosas, puede considerarse que el volumen de poro (en su mayoría porosidad abierta) presente en los soportes corresponde al volumen de la fracción de carbonatos en la membrana obtenida después de la infiltración.

Ortiz et al. [9] realizaron un estudio sistemático sobre el efecto de la microestructura porosa de los soportes en las propiedades de permeación de una serie de membranas bifásicas de perovskita (LSF)-Li-Na-K-CO₃. Los resultados de dicho estudio muestran la importancia que tiene la fracción de porosidad y también las características microestructurales como la interconectividad y tortuosidad de poros. Con base en lo anterior se realizaron adicionalmente pruebas de permeación de gas helio en los soportes fabricados. Los valores de permeación calculados en condiciones de estado no estacionario a 200KPa de presión de alimentación fueron de 5.95×10^{-7} , $1.65 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ al usar adiciones de 5 y 10% en peso de grafito respectivamente. Estos resultados sugieren que la porosidad obtenida es altamente interconectada y entonces los poros constituyen canales para el transporte efectivo de los iones carbonato una vez que se obtenga la membrana infiltrada.

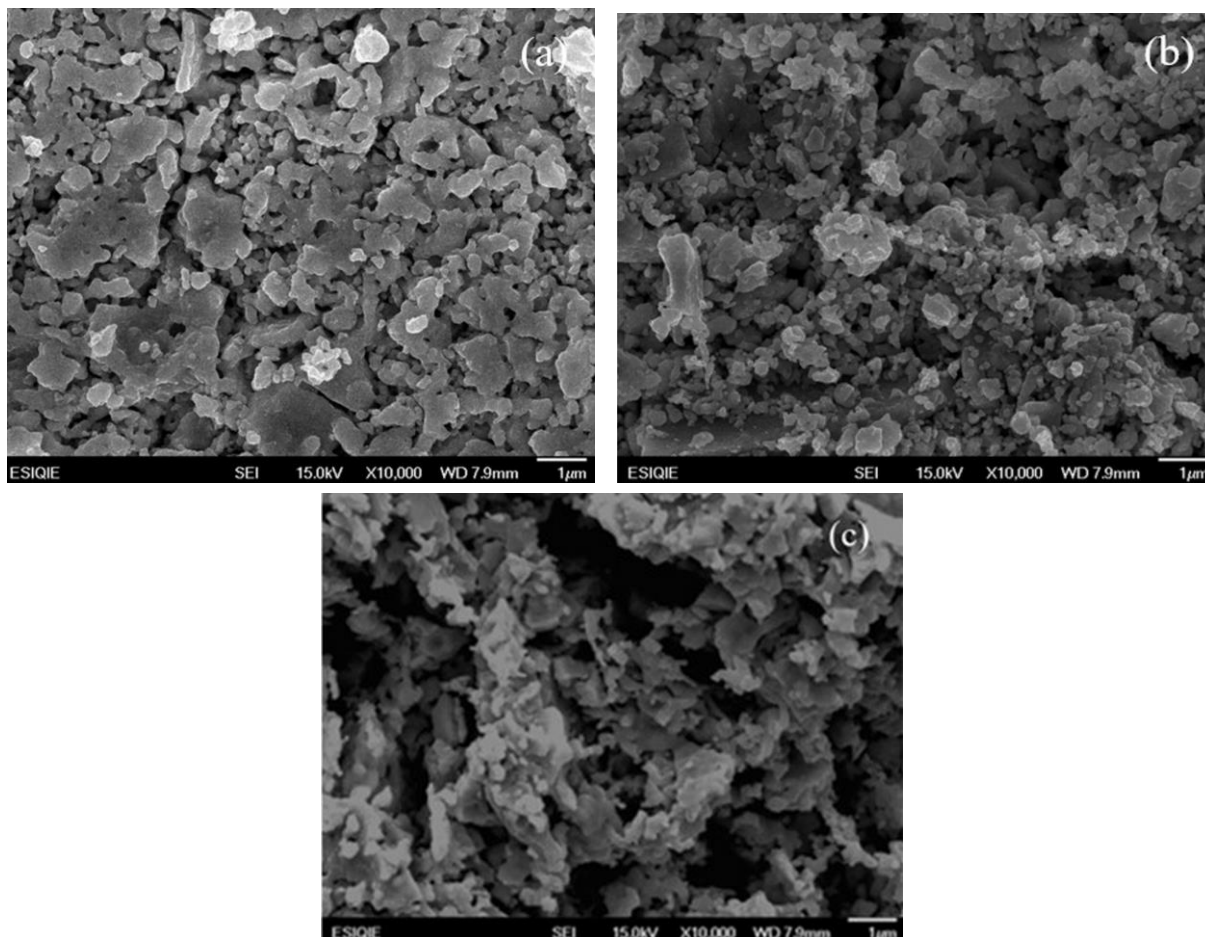


Figura 8. Imágenes MEB de los soportes de membrana sinterizados a 950°C con: a) 5% peso de grafito, b) 10% peso de grafito y c) 15% peso de grafito.

3.3 Caracterización de las membranas bifásicas y su evaluación en la separación de CO₂

Posteriormente a las pruebas de permeación se realizó la impregnación de los soportes porosos con los carbonatos fundidos, para la cual se utilizó una mezcla eutéctica compuesta por carbonatos de Li₂CO₃, Na₂CO₃ y K₂CO₃. Ésta mezcla se calentó a 650 °C para tener los carbonatos en fase líquida, después se puso en contacto una cara del soporte cerámico con los carbonatos fundidos los cuales llenan la microestructura porosa abierta por medio de las fuerzas capilares. Al finalizar la impregnación, la membrana bifásica se enfrió lentamente para solidificar los carbonatos y remover el exceso de los mismos de la superficie de la membrana mediante pulido.

Es importante mencionar que el soporte de 68 % volumen de porosidad, el cual fue obtenido con la adición de 15% de grafito presentó resistencia

mecánica muy baja lo cual impide la fabricación de la membrana bifásica por infiltración, debido a la formación de grietas durante la solidificación de los carbonatos fundidos una vez incorporados a dicho soporte. Con base en lo anterior, únicamente fueron preparadas y evaluadas las membranas bifásicas a con los soportes de 44 y 59 % volumen de porosidad.

En la Figura 9 se muestra la microestructura de una membrana bifásica infiltrada; la parte clara corresponde a la fase cerámica, mientras que la fase oscura a los carbonatos. La imagen de MEB fue tomada usando la técnica de electrones retrodispersados. El contraste de fases observado se debe a la diferencia en pesos atómicos de los elementos constituyentes de ambas fases; es decir, de la fase sólida con elementos pesados (Ce, Sm, Cu) es la fase más clara o brillante, mientras que la fase oscura corresponde a la fase de carbonatos constituida por elementos más ligeros. Las membranas infiltradas presentaron valores de

permeación del orden de $3\text{--}8 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, es decir la permeación disminuye en alrededor de 4 órdenes de magnitud con respecto a los valores de permeación observados en los soportes. Lo anterior es un indicativo de la obtención de membranas densas por infiltración directa de los carbonatos con un correcto llenado de la porosidad abierta con los carbonatos.

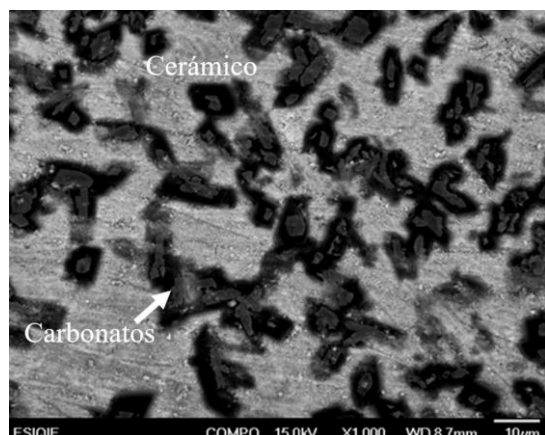


Figura 9. Imagen de MEB de la membrana densa cerámico-carbonato.

En la figura 10a se presentan las curvas de permeación contra temperatura de las membranas fabricadas. Se puede observar que, en ambos casos, las membranas presentan un aumento del flujo de permeación en función de la temperatura de operación. Los valores de permeación se encuentran en el intervalo de 0.8×10^{-7} a $5 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$; los cuales son significativamente grandes considerando que la evaluación de las membranas se realizó a presiones parciales de CO_2 bajas ($P_{\text{CO}_2} = 0.05$). Además, los valores de permeación son mayores en el caso de las membranas preparadas con soportes a su vez preparados con adiciones de 5% grafito (44 % volumen de poros infiltrados con carbonatos). El hecho de que la membrana fabricada con el soporte de menor fracción en volumen de poros presentara el mejor desempeño, es congruente con el hecho de que éste, debe presentar una mayor conducción iónica en el material y que por lo tanto se promueve el transporte de CO_2 . Cabe enfatizar que ambas membranas evaluadas presentaron valores de selectividad muy altos ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{He}} = 332$) los cuales sugieren la obtención de membranas altamente densas y libres de defectos (grietas). Es importante mencionar, que los valores de permeación de He se determinaron de manera simultánea en las pruebas de permeación de CO_2 para monitorear la calidad del

sello y de la membrana y de ser necesario corregir los valores de permeación del gas de interés (CO_2). La permeación de He fue mínima a pesar de que esta molécula de gas tiene un diámetro cinético mucho menor que el CO_2 . Nuevamente estos resultados garantizan las propiedades de permeación selectiva observada en las membranas. No se observaron variaciones en los flujos de permeación de CO_2 al monitorearlos por un periodo total de 7 horas.

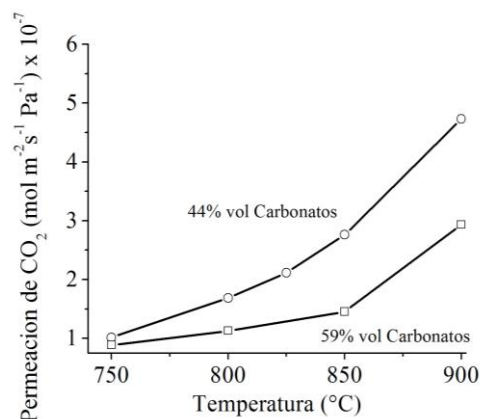


Figura 10. a) Curvas de permeación de CO_2 en función de la temperatura.

Finalmente, en la tabla 2 se presentan las características generales, los valores de permeación y los datos de selectividad de diversas membranas cerámico-carbonatos estudiadas para la separación selectiva de CO_2 a temperaturas de entre 650- 900°C. Se incluyen los datos de membranas fabricadas a base de materiales tipo fluorita basados en CeO_2 similares al sistema de estudio usado en el presente trabajo. Es importante hacer notar la magnitud de los valores de permeación obtenidos en este estudio, así como los valores del factor de separación, los cuales son superiores a los previamente reportados para otros sistemas similares. Con base en los resultados obtenidos, la mejora en el desempeño de las membranas podría atribuirse a la obtención de los soportes con porosidad abierta e interconectada al usar grafito como formador de poro. Dichas características de la porosidad permiten por un lado la completa incorporación de la fase de carbonatos fundidos, pero además el transporte efectivo de las especies iónicas de CO_3^{2-} a través del volumen de la membrana. De igual manera, los valores altos de selectividad se pueden atribuir a la obtención de membranas libres de defectos microestructurales como resultado del correcto procesamiento de las membranas.

Tabla 2. Tabla comparativa entre los valores de permeación de diferentes sistemas de membrana cerámico-carbonatos.

Fase Cerámica	Composición de la fase de Carbonatos fundidos	Características de la membrana	Método de preparación	Permeación (mol.s. ⁻¹ m. ⁻² Pa. ⁻¹)	Factor de separación α (CO ₂ /N ₂)	Referencia y año
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	Membrana en forma de disco (0.35-1.5 mm)	Prensado uniaxial e infiltración directa	4.77 x 10 ⁻⁸ (a 900 °C)	225	[24] (2010)
Ceria dopada con 10 mol% de Gadolinia (GDC)	Li-Na-K ₂ CO ₃	Membrana delgada (200-400 μ m)	Vaciado de Cintas e infiltración <i>in situ</i>	3.0 x10 ⁻⁸ (a 800 °C)	> 2	[25] (2011)
	Li-Na ₂ CO ₃					
Bi _{1.5} Y _{0.3} Sm _{0.2} O ₃	Li-Na-K ₂ CO ₃	Membrana delgada soportada (50 μ m)	Membrana delgada soportada obtenida por técnica de Deposito por immersion (<i>Dip coating</i>)	1.1 x 10 ⁻⁸ (a 650°C)	2	[26] (2012)
Zirconia estabilizada con 8mol% de Ytria (YSZ)	Li-Na-K ₂ CO ₃	Membrana delgada soportada 10 μ m)	Membrana delgada soportada obtenida por técnica Deposito por immersion (Dip coating)	~ 7.8x10 ⁻⁸	---	[27] (2013)
La _{0.85} Ce _{0.1} Ga _{0.3} Fe _{0.65} Al _{0.05} O _{3-δ}		Membrana de 750 μ m	Prensado uniaxial	0.6 x 10 ⁻⁸	---	28 2014
Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	Membrana en forma de disco	Prensado uniaxial y sinterización convencional	0.7 mL/min cm ² 700°C	---	29 (2017)
Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{1.95}	Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	Membrana tubular	Procesamiento coloidal	0.3 mL/min cm ² a 700°C	---	30 (2017)
Ce _{0.8} Sm _{0.19} Cu _{0.01} O _{1.9}	Li-Na-K ₂ CO ₃	Membrana en forma de disco 1.5 mm	Prensado uniaxial y uso de formador de poro	5 x 10 ⁻⁷ (a 900 °C)	332	(2017) El presente estudio.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron soportes de membrana porosos por prensado uniaxial a partir de polvos cerámicos con composición Ce_{0.8}Sm_{0.19}Cu_{0.01}O_{2- δ} sintetizados por el método de combustión de citratos precursores. El uso de grafito como formador de poro permite la obtención de soportes de membrana con microestructuras altamente porosas e interconectadas. Las adiciones de dicho formador de

poro en cantidades de 5 y 10% peso son adecuadas para la obtención de los soportes. Estos materiales son estables en atmósferas ricas en CO₂ y temperaturas de entre 700- 900 °C. Se lograron preparar membranas bifásicas cerámico-carbonato densas y libres de defectos microestructurales por el método de infiltración directa con carbonatos fundidos. Las membranas fabricadas son altamente selectivas (α CO₂/He) =332) y presentan valores de permeación considerablemente altos (0.8-5 x 10⁻⁷

mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹) en las condiciones de evaluación estudiadas de presión parcial de CO₂ (P_{CO2}=0.05) y temperatura (700-900°C).

5. AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de este trabajo ha sido financiado por el Instituto Politécnico Nacional IPN-México a través del programa de Proyectos de Investigación Científica y Desarrollo Tecnológico de la SIP-IPN No. 20181055. J. Ortiz-Landeros agradece además el apoyo recibido mediante los programas SIBE-IPN y EDI-IPN.

6. REFERENCIAS

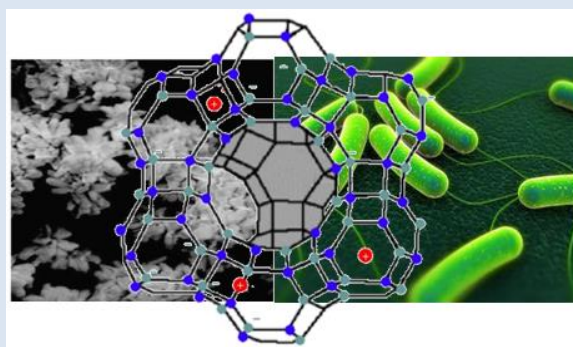
- [1]. Bains P, Psarras P, Wilcox J. Progress in Energy and Combustion Science. 2017; 63, 146-172.
- [2]. Leeson D, Fennell P, Shah N, Petit C, Mac Dowell N. Energy Procedia. 2017; 114, 6297-6302.
- [3]. Wang Y, Zhao L, Otto A, Robinius M, Stolten D. Energy Procedia. 2017; 114, 650-665.
- [4]. Alonso A, Moral-Vico J, Ahmad-Abo M, Busquets-Fité M, Komilis D, Puentes V, Sánchez A, Font X. Science of The Total Environment. 2017; 595, 51-62.
- [5]. Seul-Yi L, Soo-Jin P. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015; 23, 1-11.
- [6]. Vinoba M, Bhagiyalakshmi M, Alqaheem Y, Alomair A, Pérez A, Rana M. Separation and Purification Technology. 2017; 188, 431-450.
- [7]. Dong X, Lin Y.S. Journal of Membrane Science. 2016; 520, 907-913.
- [8]. Yang Z, Zhu Y, Han M. Journal of Alloys and Compounds. 2017; 723, 70-74.
- [9]. Ortiz-Landeros J, Norton T, Lin Y.S. Chemical Engineering Science. 2013; 104, 891-898.
- [10]. Chen T, Yu B, Zhao Y, Li Y, Lin Y.S. Journal of Membrane Science. 2017; 540, 477-48.
- [11]. Anderson M, Lin Y.S. American Institute of Chemical Engineers AIChE J. 2013; 59 (6) 2207-2218.
- [12]. Babu A S, Bauri R, Reddy S. Electrochimica Acta. 2016; 209, 541-550.
- [13]. Gihyun K, Naesung L, Ki-Beum K, Byung-Kook K, Jun-Young P. International Journal of Hydrogen Energy. 2013; 38 (3) 1571-1587.
- [14]. Lu Z, Yang Z, He B, Castleton C, Hermansson K. Chemical Physics Letters. 2011; 510 (1-3) 60-66.
- [15]. Dong Y, Hampshire S, Zhou J, Dong X, Lin B, Meng G. Journal of the European Ceramic Society. 2011; 31, 2365-2376.
- [16]. Murugan R, Kashinath L, Subash R, Sakthivel P, Byrappa K, Rajendran S, Ravi G. Materials Research Bulletin. 2018; 97, 319-325.
- [17]. Hagemanna H, Bill H, Sadowski W, Walker E, François M. Solid State Communications. 1990; 73, 447-451.
- [18]. Anantharaman B A, Bauri R. Ceramic International. 2013; 39, 9421-9428.
- [19]. Amato I, Colombo R L, Protti A M. Nuclear Science and Engineering. 1963; 16 (1) 137-138.
- [20]. Prestat M, Morandi A, Heel A, Holzer L, Holtappels P, Graule T.J. Electrochemistry Communications. 2010; 12, 292-295.
- [21]. Liu J, Li Y, Li Y, Sang S, Li S. Ceramics International. 2016; 42, 8221-8228.
- [22]. Haugen A, Gurauskis J, Kaiser A, Sogaard M. Journal of the European Ceramic Society. 2017; 37, 1039-1047.
- [23]. Harry K, Jhonson A. Journal of Archaeological Science. 2004; 31, 1567-1570.
- [24]. Anderson M, Lin Y.S. Journal of Membrane Science. 2010; 357, 122-129.
- [25]. Wade J. L, Lee C, West A. C, Lackner K. S. Journal of Membrane Science. 2011; 369, 20-29.
- [26]. Rui Z, Anderson M, Li Y, Lin Y.S. Journal of Membrane Science. 2012; 417-418, 174-182.
- [27]. Lu B, Lin Y.S. Journal of Membrane Science. 2013; 444, 402-411.
- [28]. Norton T T, Lin Y.S. Solid State Ionics. 2014; 263, 172-179.
- [29]. Chen T, Yua B, Zhao Y, Lin Y.S. Journal of Membrane Science. 2017; 540, 477-484.
- [30]. Yang Z, Zhu A, Han M. Journal of Alloys and Compounds. 2017; 723, 70-74.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS TIPO CANCRINITAS MODIFICADAS CON Ag CONTRA BACTERIAS ENTEROPATÓGENAS (*Escherichia coli*, *Shigella spp* Y *Salmonella spp*)

Perera Agdalis¹, Montilla Gerardith¹, Medina Milagro¹, Rondón Celia¹, Álvarez Ruth¹, Linares Carlos², Mobili Davide³

1: Facultad de Ciencias de la Salud. Escuela de Ciencias Biomédicas. Departamento de Bioquímica. Universidad de Carabobo. 2: Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Departamento de Química. Universidad de Carabobo. 3: Universidad Arturo Michelena. Departamento de Bioquímica.

email: ralvarez1982@gmail.com



RESUMEN

Las infecciones gastrointestinales, ocasionadas por bacterias enteropatógenas tales como: *Escherichia coli*, *Shigella spp* y *Salmonella spp*, pueden producir diarrea aguda inflamatoria o disenteria, que se caracteriza por la presencia de evacuaciones frecuentes con sangre y moco, acompañado de síntomas como fiebre, dolor abdominal y tenesmo rectal. Por otra parte, la zeolita tipo cancrinita es una red abierta que permite el intercambio de especies catiónicas que pueden tener efecto farmacológico. En el presente trabajo, se sintetizó una zeolita tipo cancrinita bajo la mezcla aniónica nitrato/carbonato usando como fuente de silicio y aluminio zeolita X comercial a 80°C, 24 h de cristalización y presión autógena. Posteriormente, esta zeolita fue intercambiada con Ag en condiciones anaeróbicas y bajo reflujo. Las zeolitas fueron caracterizadas por las técnicas de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (DRX). Finalmente, el efecto antibacteriano de la cancrinita modificada se ensayó en una población de bacterias enteropatógenas perteneciente a la familia *Enterobacteriaceae*, eligiéndose como muestras *Escherichia coli*, *Shigella spp* y *Salmonella spp*. Los ensayos se realizaron en presencia de caldo Mueller-Hinton suplementado con cantidades variables (1,0-5,0) mg de la cancrinita intercambiada con Ag a 37 °C durante un período de 24 h de incubación. Un sistema con cancrinita sódica-nitrada fue incubado como control positivo de crecimiento. Los resultados indicaron que este sólido con Ag es capaz de ejercer un efecto bactericida frente a *Escherichia coli* y bacteriostático ante *Shigella spp.*, y *Salmonella spp*.

Palabras Claves: zeolita, cancrinita, bacteria, bacteriostático, Ag.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CANCRINITE-TYPE ZEOLITES MODIFIED WITH Ag AGAINST ENTEROPATHOGENIC BACTERIAS (*Escherichia coli*, *Shigella spp* and *Salmonella spp*)

ABSTRACT

Gastrointestinal infections, caused by enteropathogenic bacteria such as *Escherichia coli*, *Shigella spp* and *Salmonella spp*, can produce acute inflammatory or dysenteric diarrhea, characterized by the presence of frequent stools with blood and mucus, accompanied by symptoms such as fever, abdominal pain and rectal tenesmus. On the other hand, cancrinite type zeolite is an open network that allows the exchange of cationic species that can have a pharmacological effect. In the present work, a cancrinite-type zeolite was synthesized under the nitrate / carbonate anionic mixture using commercial zeolite X at 80 °C, silicon and aluminum, 24 hours of crystallization and autogenous pressure. Subsequently, this zeolite was exchanged with Ag under anaerobic conditions and under reflux. The zeolites were characterized by the techniques of infrared spectroscopy with Fourier transform (FT-IR) and X-ray diffraction (XRD). Finally, the antibacterial effect of the modified cancrinite was tested in a population of enteropathogenic bacteria belonging to the family *Enterobacteriaceae*, with *Escherichia coli*, *Shigella spp* and *Salmonella spp* being chosen as samples. The tests were carried out in the presence of Mueller-Hinton broth supplemented with variable amounts (1.0-5.0) mg of the cancrinite exchanged with Ag at 37 °C during a period of 24 h of incubation. A system with sodium-nitrated cancrinite was incubated as a positive growth control. The results indicated that this solid with Ag is able to exert a bactericidal effect against *Escherichia coli* and bacteriostatic against *Shigella spp.*, And *Salmonella spp*.

Keywords: ceramic zeolite, cancrinite, bacterium, bacteriostatic, silver.

1. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, las enfermedades diarreicas son la segunda mayor causa de muerte en niños menores de cinco años capaces de provocar el descenso de 525 000 niños cada año. A pesar de lo mortal de esta enfermedad, ella es prevenible y tratable [1]. Estas infecciones gastrointestinales pueden ser ocasionadas por bacterias enteropatógenas tales como: *Escherichia coli*, *Shigella spp* y *Salmonella spp*, produciendo diarreas agudas inflamatorias o disenterías, que se caracterizan por la presencia de evacuaciones frecuentes con sangre y moco, acompañada de síntomas como fiebre, dolor abdominal y tenesmo rectal [2].

Por su parte, la zeolita tipo cancrinita es un mineral que funciona como tamiz molecular permitiendo el intercambio iónico y reversibilidad de deshidratación [3], esta propiedad zeolítica determina y justifica la recuperación del equilibrio hidroelectrolítico y ácido-base en su estructura. La cancrinita, puede actuar como protector de la mucosa gastroentérica, al neutralizar los desequilibrios del medio interno mejorando la respuesta inmunológica del paciente [3]. Estas zeolitas logran el intercambio con cationes como la plata (Ag^+), haciéndola atractiva para ser empleada como agente antibacteriano [4,5]. Las partículas de plata coloidal dañan las paredes celulares y las membranas de las bacterias patógenas, inhibiendo la actividad enzimática y la replicación bacteriana. Asimismo, la plata coloidal para los humanos, tiene una toxicidad prácticamente nula, no destruye la flora intestinal benéfica y fortalece el sistema de defensa del organismo ante agentes infecciosos, ya que incrementa el número de glóbulos blancos [4].

Brikgi M. et al [5] sintetizó zeolitas tipo cancrinita intercambiadas con Cu^{2+} a fin de evaluar el efecto antibacteriano en una población heterogénea proveniente del suelo. Los resultados indicaron que este sólido es capaz de inducir un efecto bacteriostático en los primeros tiempos de reacción. Por su parte, López, E. [7] estudió la posible eliminación de *Salmonella* en agua potable y de riego, usando plata iónica soportada en materiales mesoporosos. Los resultados demostraron la efectividad bactericida contra *Salmonella typhi* reduciéndola significativamente o completamente eliminada a pocos tiempos de contacto. Asimismo, Ocanto, F. [6], evaluó el efecto antimicrobiano de una zeolita A y una zeolita tipo cancrinita nitrada

intercambiada con cationes plata, cobre y una mezcla de estos dos metales. La acción microbicida se probó ante *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*. Los resultados demostraron que estos sólidos intercambiados con Ag y Ag/Cu presentaron acción bactericida, siendo los iones plata los que arrojaron la mejor actividad bactericida ante los microorganismos estudiados. En tanto, el cobre actuó como oligoelemento [6].

Bajo esta serie de argumentos y propiedades, la finalidad del presente estudio fue sintetizar zeolitas cancrinitas intercambiadas con Ag para demostrar su efectividad frente a diferentes bacterias enteropatógenas (*Escherichia coli*, *Shigella spp* y *Salmonella spp*).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de la zeolita cancrinita sódica nitrada

La zeolita tipo cancrinita sódica nitrada fue sintetizada empleando 0,5 g zeolita X (Linde Division of Union Carbide) ($\text{Si}/\text{Al} = 1,3$) como fuente de Si y Al, y 0,6 mL de una solución de NaNO_3 (Seelze-Hannover) e NaOH (Scharlau SO0425) 1,33 y 4,63 M respectivamente. La zeolita impregnada fue colocada en un recipiente de teflón sin agitación a presión autógena y en un horno de convección a 80°C por 27 h. Después de ese tiempo, la zeolita cancrinita fue lavada con abundante agua destilada hasta llegar a pH=7 [5, 8-9].

2.2 Intercambio catiónico de la zeolita cancrinita

La zeolita cancrinita sintetizada fue intercambiada con una solución 0,02M de iones Ag^+ (AgNO_3), (99%p/p; Reagents Chemicals) usando un balón bajo de reflujo con una relación de 15 mL de la solución metálica/g de zeolita durante 3 horas y en ausencia de oxígeno. Culminado el intercambio, la zeolita fue lavada hasta obtener resultados negativos de los iones plata en las aguas de lavado. Finalmente, fue secada en estufa a 80 °C por 18 horas. El sólido fue etiquetado como “CanAg” [5].

2.3 Caracterización de la zeolita

Una vez obtenida la zeolita cancrinita sódica-nitrada y la intercambiada con plata, se procedió a su caracterización mediante las técnicas instrumentales de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos X (DRX). En los análisis de FT-IR, la muestra se preparó

homogeneizando el sólido en KBr para formar una pastilla. Una vez obtenida la pastilla, se colocó en un espectrofotómetro de infrarrojo Shimadzu modelo FTIR-8400S con transformador de Fourier. La muestra se dejó correr entre 4000 y 400 cm^{-1} . Para la identificación de las fases cristalinas presentes en el sólido y los posibles cambios en el patrón de difracción de los sólidos modificados se utilizó la DRX por el método de polvo, colocando la zeolita finamente dividida en un portamuestra adecuado e irradiada por rayos X proveniente de un tubo de cobre. Para ello, se utilizó un difractómetro Phillips, operado en las siguientes condiciones: CuK (α) longitud de rayos X, λ : 1.5406 Å; voltaje: 30 kV; intensidad de corriente: 20mA; velocidad de goniómetro: 2° (20/ min.). Los difractogramas se tomaron entre 5° y 80° (2 θ) [8].

2.4 Evaluación microbiológica

Se utilizaron bacterias enteropatógenas pertenecientes a la familia *Enterobacteriaceae* eligiéndose como muestras *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Shigella spp* y, *Salmonella spp*.

2.5 Efecto antibacteriano de las zeolitas cancrinitas intercambiadas con Ag

Para la preparación del caldo de infusión cerebro-corazón (caldo BHI), se suspendieron 37 g del medio de cultivo en polvo en un litro de agua destilada, se calentó a ebullición hasta disolverlo. Por su parte, para el agar de Muller-Hinton se suspendieron 37 g del medio deshidratado en un litro de agua destilada, dejándose embeber por 15 minutos, luego se calentó hasta ebullición con agitación frecuente por 1 minuto. Una vez preparados los medios de cultivos se distribuyeron en tubos de ensayos de vidrio y se procedió a su esterilización por autoclave a 121 °C por 20 minutos, dando como resultado la preparación de tres (3) medios de cultivos, dos (2) de cerebro-corazón y uno (1) de Muller Hinton [10].

Seguidamente, se procedió a inocular los microorganismos a 37 °C por 24 horas en caldo cerebro-corazón (caldo BHI) hasta alcanzar la turbidez del patrón de 0,5% Mc. Farland equivalente a $1,5 \times 10^8$ UFC/mL [10].

Posteriormente, se tomaron alícuotas de 5 μL de la suspensión bacteriana y se agregó en seis tubos de ensayo con 9995 μL de caldo Mueller-Hinton, para así obtener una dilución de 1/2000. Se pesaron diferentes cantidades de la zeolita modificada 1; 1.5;

2; 2.5; 3 y 5 mg, y se agregaron a los seis tubos de ensayo respectivamente. Las muestras se agitaron en sentido horizontal, luego de transcurrido el tiempo establecido se sacaron del agitador, se separó el sólido del líquido y se plaquearon en medio Mueller-Hinton, mediante la técnica de extensión, empleando una espátula de Drigalski, inoculando 50 μL directamente en la placa y extendiéndola con la espátula. Seguidamente las placas fueron incubadas en estufa a 37 °C por 24 h [10].

Se determinó el número de unidades formadoras de colonias (UFC) para evaluar el efecto bactericida y bacteriostático de la zeolita CanAg, ante cepas de bacterias enteropatógenas *Escherichia coli*, *Shigella spp* y *Salmonella spp*. Paralelamente, para evaluar la vialidad de la población bacteriana usada en este experimento, se estableció un sistema control constituido por medio de cultivo de zeolita cancrinita sódica-nitrada con inóculo bacteriano. Se usaron las mismas condiciones de incubación antes mencionada [5].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Síntesis de la zeolita cancrinita nitrada a partir de la zeolita X

En la Figura 1, se muestran los FT-IR de la zeolita X de partida, y de las zeolitas cancrinita sódica-nitrada e intercambiada con cationes Ag. Para todas las muestras se observaron bandas comunes: la banda ancha alrededor de 3496 y 1640 cm^{-1} pueden ser asignadas a moléculas de aguas fisisorbidas en las zeolitas. La banda estrecha alrededor de 1426 cm^{-1} determinada en las cancrinitas intercambiadas con Ag, son signos inequívocos de aniones nitratos y carbonatos los cuales se encuentran ubicados en los canales de las zeolitas cancrinitas. Estos aniones suelen aparecer en la misma región de los espectros de FT-IR. Esta banda no es observada en la zeolita X ya que la misma no presenta este tipo de aniones. La serie de bandas ubicadas entre 700 y 400 cm^{-1} se corresponde con los enlaces Al-O-Si presentes tanto en las zeolitas X como en las zeolitas tipo cancrinita [5,11].

La ubicación e intensidad de estas bandas es característico de la “huella digital” de cada una de las zeolitas. Por lo tanto, se puede observar, que la forma de este grupo de bandas es diferente en la zeolita X en comparación con ese mismo grupo de bandas observadas en las zeolitas tipo cancrinita, esto da cuenta de la transformación de la zeolita X a

zeolita tipo cancrinita. Por otra parte, no se observaron diferencias significativas entre la cancrinita nitrada sódica y la intercambiada con iones plata. En general, el intercambio catiónico en zeolitas no afecta los espectros de infrarrojo, tal como es mencionado en la literatura [5,11].

Seguidamente, en la Figura 2, se muestra los patrones de DRX de la cancrinita nitrada y aquella intercambiada con Ag. Picos intensos a: 14,11; 19,05; 24,40; 27,65; 32,74 y 37,17 2 θ son característicos de las zeolitas tipo cancrinita (PDF:

46-1332) [8,12]. Por otra parte, se observaron pocas fases adicionales a la previamente reportada, lo que da cuenta del oportuno intercambio catiónico, dichas fases corresponden a la zeolita X, sólido de partida. Adicionalmente, no se observaron diferencias significativas entre la cancrinita sódica-nitrada y la intercambiada con plata, lo cual implica que el proceso de intercambio catiónico no afecta la estructura de este sólido [11].

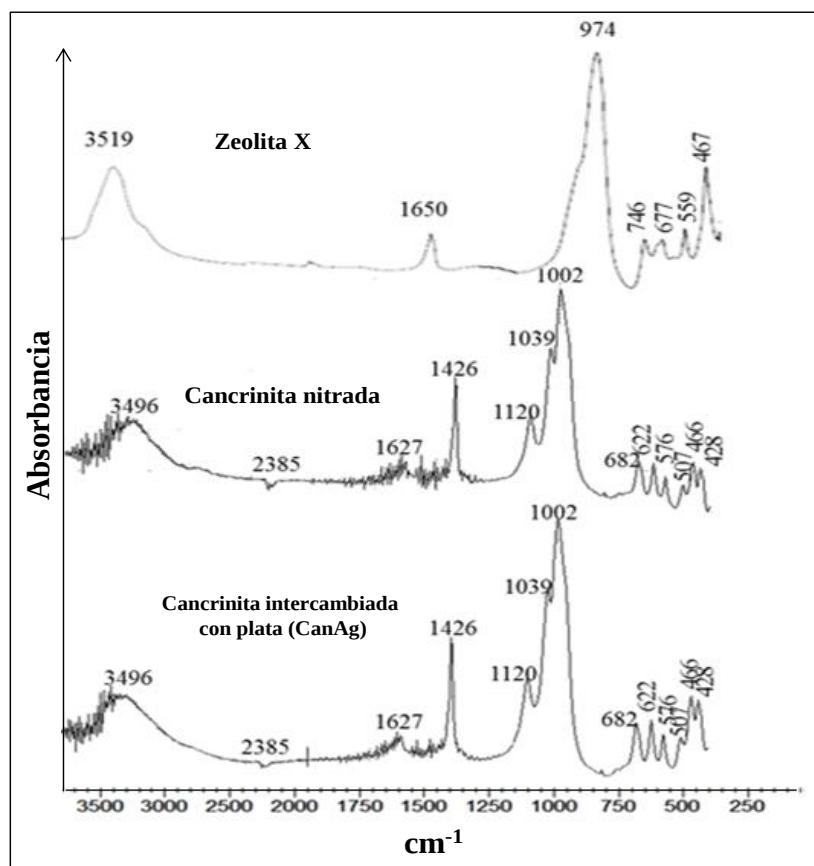


Figura 1. Espectros de IR de la zeolita X, cancrinita sódica-nitrada y (CanAg).

3.2 Evaluación del efecto antimicrobiano de los sólidos obtenidos, ante cepas de bacterias enteropatógenas

Varios metales pesados, como la plata, pueden ser germicidas o antisépticos. Los cationes de plata son microbicidas a bajas concentraciones, y no tienen efectos colaterales importantes en los humanos [13]. La capacidad de cantidades muy pequeñas de Ag^+ , se conoce como acción oligodinámica [13]. La plata posee un fuerte campo electrostático, el cual origina

intensas interacciones con los átomos de azufre muy polarizables de los grupos tioles presentes en las enzimas, inactivándolas, y en menor cuantía, con algunos grupos del nitrógeno o del oxígeno presentes en las estructuras de las proteínas, lo cual induce a la precipitación de éstas y al rompimiento de las membranas celulares, conduciendo a la formación de compuestos irreversibles y a la desactivación de enzimas, generando consecuentemente la muerte del organismo. Este metal, también interacciona con la

pirimidina del ADN de las bacterias no permitiendo la duplicación del mismo [7]. Además, las bajas concentraciones de plata no entran en la célula, y estos iones de plata inmovilizan la deshidrogenación,

porque la respiración ocurre a través de membranas celulares en las bacterias y no en la membrana mitocondrial como en las células eucariotas [7].

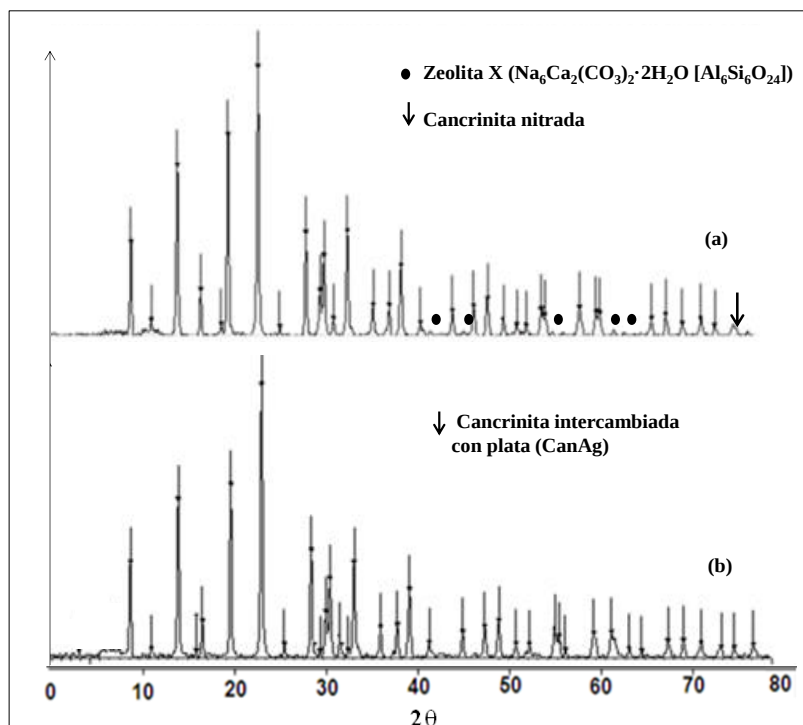


Figura 2. DRX de la cancrinita sódica-nitrada (a) y CanAg. (b).

En cuanto al caso específico de la CanAg, el metal se intercambia de la matriz zeolítica hacia el microorganismo. Se forman especies oxigenadas reactivas en el interior de la zeolita las cuales luego salen de ellas, y el oxígeno disuelto en el medio es necesario para formar las especies con actividad bactericida [5,15]. Se ha establecido que el mecanismo de acción fundamental de este microbicida zeolítico es el intercambio iónico de la Ag^+ por los iones Na^+ generalmente presentes en el medio biológico [5,15].

Por lo antes expuesto, un suministro constante de plata, garantiza una toxicidad letal para *Escherichia coli*. En la Figura 3, puede apreciarse que la zeolita CanAg disminuye considerablemente la población bacteriana, alcanzando su eliminación por completo con una concentración de 5 mg, en este sentido se encontró que los iones plata presentan una fuerte acción bactericida ante *Escherichia coli* a bajas concentraciones del catión [5].

En el caso de *Salmonella spp*, bacteria aerobia y

anaerobia facultativa, no se observó el efecto bactericida reportado por López [7], debido principalmente a que la concentración de plata empleada en el sólido zeolítico juega un papel esencial en las propiedades biocidas del mismo y posiblemente por la presencia de genes plasmídicos como SilP, el cual es un ATPasa de membrana del tipo P que bombea Ag^+ desde la célula y es muy similar a las ATPasas de eflujo de Cu^+ y de Cd^{2+} [13]. Sin embargo, en la Figura 4, se observó una disminución de la población bacteriana, pudiéndose catalogar el efecto de la zeolita CanAg como bacteriostático, ya que las UFC son incontables tanto para el control como para los sólidos estudiados en el mismo tiempo establecido.

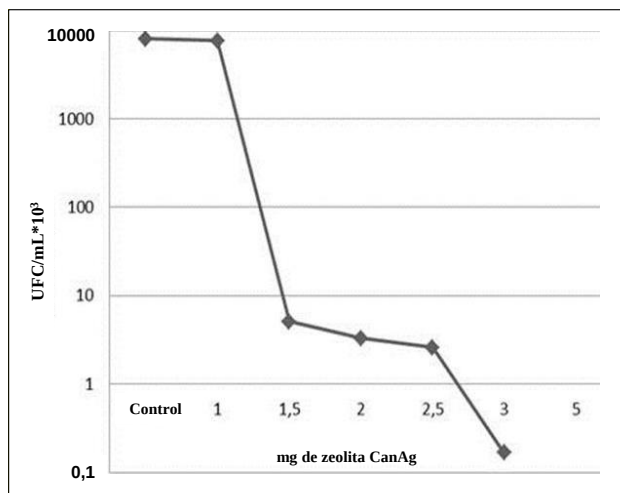


Figura 3. Efecto antimicrobiano de la CanAg frente a *Escherichia coli*.

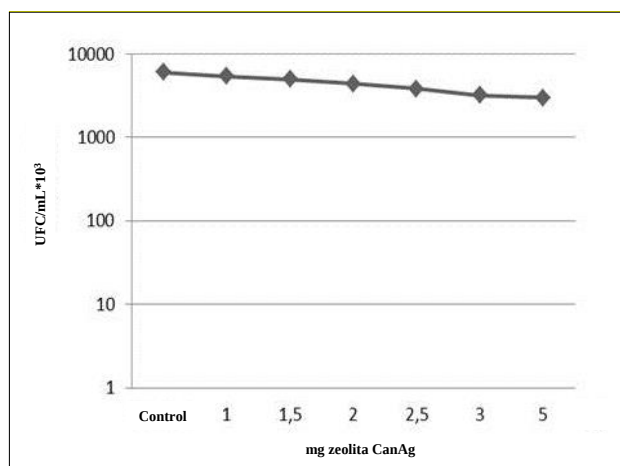


Figura 4. Efecto antimicrobiano de la CanAg frente a *Salmonella spp.*

Al igual que el microorganismo anterior, la CanAg ejerció un efecto bacteriostático frente a *Shigella spp.* Según estudios, ésta tiene la capacidad de producir membranas proteicas que expelen los antibióticos de la célula y alteran el sitio blanco del mismo, pudiendo ejercer, de esta forma, resistencia ante los iones plata [14,15]. En la Figura 5, puede apreciarse que las UFC iniciales son incontables, pero a medida que se aumenta la concentración de la CanAg éstas van disminuyendo considerablemente, sin embargo, no ejerce un efecto letal frente a este microorganismo.

En la Tabla 1, se muestran los resultados obtenidos del efecto antimicrobiano del sólido zeolítico ante cepas de bacterias enteropatógenas. Este resultado indica que la plata ejerce una fuerte acción

bactericida frente a *Escherichia coli*, y una acción bacteriostática frente a *Salmonella spp* y *Shigella spp*, representando su efecto esquemáticamente en la Figura 6.

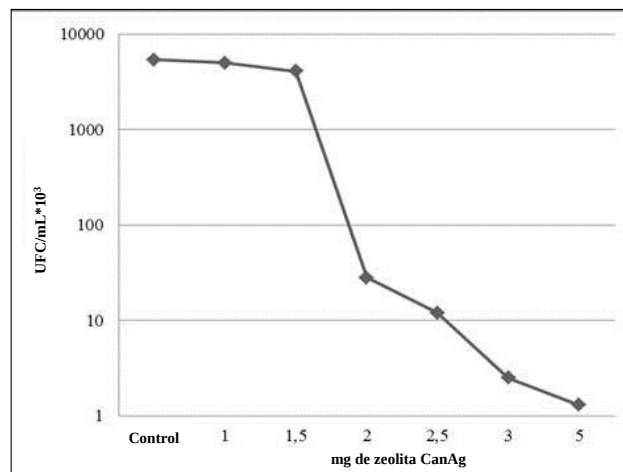


Figura 5. Efecto antimicrobiano de la CanAg frente a *Shigella spp.*

Tabla 1. Efecto antimicrobiano de los sólidos zeolíticos ante cepas de bacterias enteropatógenas.

Bacterias	mg del sólido	UFC/mL (24h)
<i>Escherichia coli</i> ATTC 25922	Control	$8,0 \times 10^6$
	1	$7,6 \times 10^6$
	1,5	$5,1 \times 10^3$
	2	$3,3 \times 10^3$
	2,5	$2,6 \times 10^3$
	3	1680
	5	0
<i>Salmonella spp.</i>	Control	$6,0 \times 10^6$
	1	$5,4 \times 10^6$
	1,5	$5,0 \times 10^6$
	2	$4,4 \times 10^6$
	2,5	$3,8 \times 10^6$
	3	$3,2 \times 10^6$
	5	$3,0 \times 10^6$
<i>Shigella spp.</i>	Control	$5,4 \times 10^6$
	1	$5,0 \times 10^6$
	1,5	$4,1 \times 10^6$
	2	$2,8 \times 10^4$
	2,5	$1,2 \times 10^4$
	3	$2,5 \times 10^3$
	5	$1,3 \times 10^3$

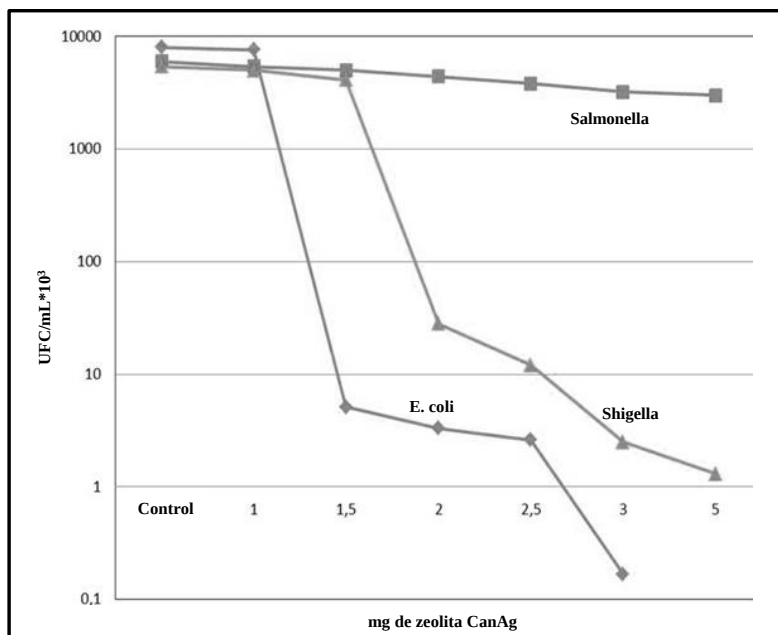


Figura 6. Efecto antimicrobiano de la CanAg frente a bacterias enteropatógenas.

El efecto antimicrobiano frente a las cepas enteropatógenas, fue considerado de tipo bacteriostático cuando se evidenció disminución del número de UFC/mL lo que indica que la sustancia, a esa concentración determinada, tiene la capacidad de inhibir el crecimiento bacteriano. Por su parte, cuando la sustancia es capaz de destruir completamente las bacterias y la cantidad de UFC/mL decae a cero el efecto es considerado bactericida.

En base a los resultados obtenidos se recomienda realizar un análisis químico para determinar la cantidad de plata presente en el sólido y realizar estudios con concentraciones mayores a 5 mg del sólido, para determinar la concentración mínima inhibitoria para *Salmonella spp.*, y *Shigella spp.*

4. CONCLUSIONES

Los iones plata desempeñaron una acción lítica ante *Escherichia coli* resultando la muerte de la población bacteriana, ejerciendo un efecto bactericida. Además, se encontró que la masa mínima de la matriz zeolítica estudiada, que presenta acción bactericida ante *Escherichia coli* fue de 5 mg. Por otra parte, los iones plata inhibieron el crecimiento de *Salmonella spp* y *Shigella spp*, más no las destruyeron, provocando así una reducción en la población bacteriana, evidenciándose solo un efecto bacteriostático. *Salmonella spp*, fue el microorganismo más resistente de las cepas estudiadas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CDCH-UC y al FONACIT por el financiamiento recibido.

6. REFERENCIAS

- [1]. Organización Mundial de la Salud. Enfermedades diarreicas. (2009). Nota descriptiva N°330. [En línea]. [Consultada en marzo de 2016]. Disponible en: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs330/es/>.
- [2]. Silver, S., Lo, Jeng-Fan, Gupta, Amit., (2000). Los cationes de plata como agentes antimicrobianos: usos clínicos y resistencia bacteriana. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología*. 20 (3): 1-5.
- [3]. Mazorra M y Silveira E. (2007). Tratamiento oral del síndrome diarreico en terneros con zeolita natural (Oral treatment of the diarrhea syndrome in calves with natural zeolite). *Revista electrónica de Veterinaria. (REDVET)*.1695-75042007., 8 (3): 1-9.
- [4]. Ramírez, R., (2009). El uso de la plata en los antibióticos del futuro. *Revista Digital Universitaria*. 10 (10). ISBN 1067-6079.
- [5]. Brikgi. M, Ocanto. F, Palacios M, Valbuena. O, Linares. C. (2009). Actividad bacteriostática de zeolitas tipo cancrinita intercambiada con Cu. *FARAUTE Ciencias y Tecnología*., 4(1): 15 -20.
- [6]. Ocanto, F., (2009). Síntesis y caracterización de zeolitas tipo cancrinita con aplicaciones

- farmacéuticas y ambientales. Tesis Doctoral en Ciencias, Universidad Central de Venezuela UCV, mención Química.
- [7]. López, A. Elizabeth. (2012). Alternativa para la eliminación de Salmonella en agua potable y de riego, mediante plata iónica soportada en materiales mesoporos. Tesis de Pregrado de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMICH). México.
- [8]. Linares C., Sánchez S., Urbina de Navarro C., Rodríguez K., Goldwasser M. Study of cancrinite-type zeolites as possible antacid agents. *Microporous and Mesoporous Materials* 77 (2005) 215–221
- [9]. Linares C., Goldwasser M. S., M.R. Urbina de Navarro C., (2001). *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135. 331.
- [10]. Koneman E. W; Winn W. C.; Allen S. D.; Janda W. M.; Procop G. W.; Schrenkenberger P. C.; Woods G. L.; (2008). Diagnóstico Microbiológico. Inserto de la casa comercial de medio de cultivos. Edición: 6a. Editorial la Panamericana. Capítulo I-II.
- [11]. Ocanto, F., Linares, C., Urbina, C., Figueredo, E., García, R., (2012). Síntesis de zeolitas tipo cancrinitas nitradas, a partir de materia prima no convencional, utilizando un diseño estadístico factorial 23. *Revista Ingeniería, UC.* Vol. 19 (3).
- [12]. JCPDS PDF: Joint Committe on Powder Difrraction Standards Powder Difrraction files, (1977). International Centre for Difrraction Data: Newton Square, PA.
- [13]. Silver, S., Lo, Jeng-Fan., Gupta Amit. (2013). Los cationes de plata como agentes antimicrobianos: usos clínicos y resistencia bacteriana. *Enfermedades infecciosas y Microbiología.* 2000. 20(3):102-6.
- [14]. Mejía, S. (2007). Educación Médica Continua. Opciones de tratamiento en Shigelosis. *Revista de la Sociedad Bolivariana de Pediatría.* 46 (1): 80-84.
- [15]. Matsumura, Y., Yoshikata K., Kunisaki, S., and Tsuchido T., (2003). Mode of Bactericidal Action of Silver Zeolite and Its Comparison with That of Silver Nitrate. *Applied and Environmental Microbiology.* Vol. 69. (7). p. 4278–4281.

TITULO DEL MANUSCRITO

NombreA ApellidoA¹, NombreB ApellidoB^{1*}, NombreC ApellidoC²

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

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

* e-mail: nombre@correo.com (*colocar la dirección email del autor de correspondencia*)

RESUMEN

El presente documento establece las instrucciones detalladas para la preparación del manuscrito para arbitraje en la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). El Resumen no debe ser mayor a 300 palabras.

Palabras Claves: Instrucciones para autor, Formato, Plantilla MS-Word, Estilos.

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

The present document presents the detailed instructions for the edition of the manuscripts submitted to the Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM). The abstract should be no longer than 300 words.

Keywords: Guide for Authors, Format, MS-Word Template, Styles.

1.- INTRODUCCIÓN

Los trabajos remitidos a la RLMM son manejados bajo estricta confidencialidad durante su revisión, y deben ser trabajos de investigación "originales" que no hayan sido publicados previamente y que no se encuentren en un proceso de revisión por alguna otra revista. Si el trabajo es aceptado, éste no debe ser publicado en otra revista en la misma forma, ni en cualquier otro idioma diferente al usado en la preparación del artículo, sin la expresa autorización de la RLMM.

Desde el año 2006, el Comité Editorial de la RLMM asume el reto de lograr reducir los tiempos asociados al proceso de revisión de los trabajos remitidos, planteándose como objetivo inicial que la fase de arbitraje no supere un lapso de seis (6) meses para notificar a los autores de la aceptación o no de sus artículos remitidos.

El proceso de arbitraje es realizado por al menos por dos (2) especialistas en el área de pertinencia del trabajo remitido (aunque usualmente se remite a 3 árbitros), quienes evaluarán el trabajo sobre la base de originalidad y mérito. Los árbitros pueden ser nacionales o internacionales, y no estarán adscritos a la o las instituciones a las que se encuentran afiliados los autores del trabajo.

Si se establece que se requiere una revisión del manuscrito remitido, se le brindará a los autores un lapso máximo de dos (2) meses a partir de la fecha en la cual reciban los comentarios de los árbitros o evaluadores, para realizar la revisión del manuscrito y concretar su re- envío online, a través del portal www.rlmm.org, a la RLMM para su consideración final. Un manuscrito revisado pero remitido por los autores luego de los tres (3) meses establecidos, podrá ser considerado como un nuevo artículo.

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

versión final (revisada).

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

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

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

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

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

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

2.- PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.- Texto principal

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

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

2.1.1.- Títulos

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

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

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

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

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

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

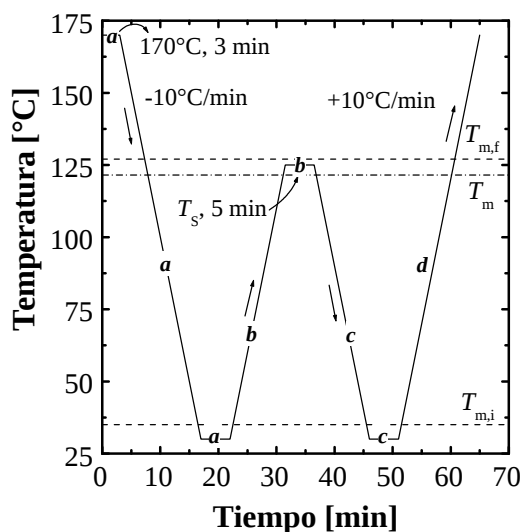


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

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

3.2.1.- Ecuaciones

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

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

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

sea superior a 11 ptos.

4.- CONCLUSIONES

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

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- 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).

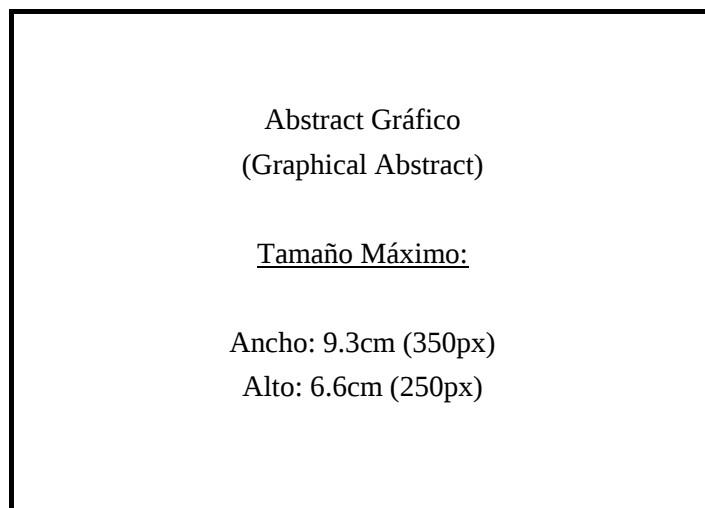
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el 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 (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.