

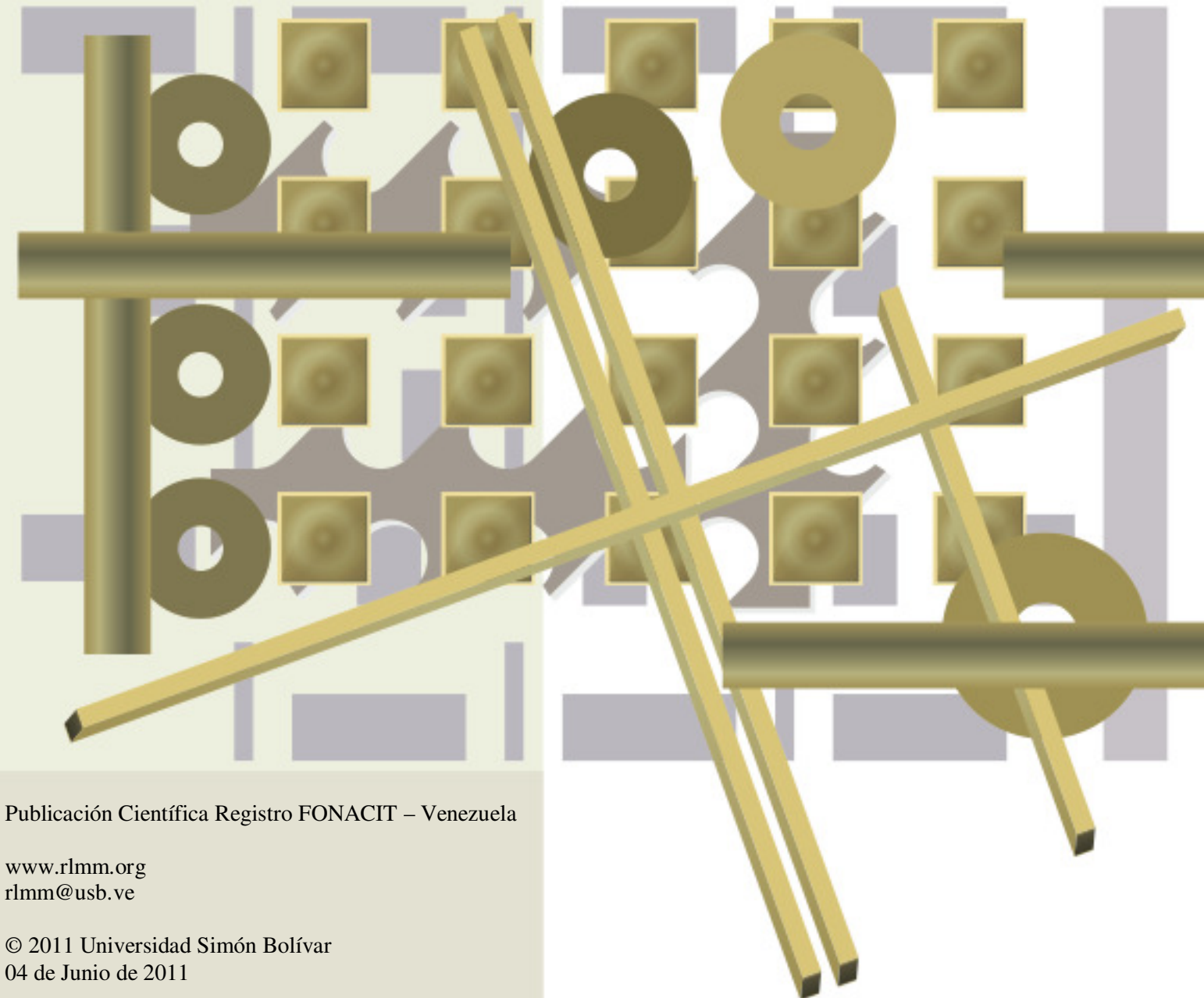


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. S3 (p. 1-59)



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

© 2011 Universidad Simón Bolívar
04 de Junio de 2011

COMITÉ EDITORIAL / EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe / Chief Editor

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

Editores de Área / Area Editors

Cerámicas (Ceramics):

Dr. Norberto Labrador
Dpto. de Ciencia de los Materiales
Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Metales (Metals):

Dra. Marta López
Dpto. de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Concepción
Concepción, Chile

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

Nuevos Materiales y Procesos (New Materials and Processes):

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

Polímeros y Biomateriales (Polymers and Biomaterials):

Dra. María Luisa Arnal
Dpto. de Ciencia de los Materiales
Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Dr. Sebastián Muñoz-Guerra
Dpto. de Ingeniería Química
Universidad Politécnica de Cataluña
Barcelona, España

Asistente del Editor en Jefe / Chief Editor's Assistant

Dr. Arnaldo T. Lorenzo L.
Houston (TX), USA

Consejo Editorial / Editorial Board

Alfonso, Bencomo (Venezuela)
Arenas, Freddy (Venezuela)
Ballester Pérez, Antonio (España)
Briceño, J. Mauro (Venezuela)
Burgos Sola, José (Cuba)
Caballero, Armando (Venezuela)
Camero, Sonia (Venezuela)
Carda Castelló, Juan B. (España)

Castillo, Rudy (Venezuela)
Codaro, Eduardo N. (Brasil)
de Arenas, Irene (Venezuela)
Gandini, Alessandro (Portugal)
González, Gema (Venezuela)
Hidalgo, Benjamín (Venezuela)
Hilders, Oswaldo (Venezuela)
Lira Olivares, Joaquín (Venezuela)

Manero, Octavio (México)
Manrique, Milton (Venezuela)
Quintero, Omar (Venezuela)
Prieto, Pedro (Colombia)
Rojas de Gáscue, Blanca (Venezuela)
Urbina de N., Caribay (Venezuela)
Vallés, Enrique (Argentina)
Vélez, Mariano (EE.UU.)

Consejo Directivo / Directive Council

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

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Patrocinadores:

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.

EDITORIAL

La serie de suplementos tiene por objetivo divulgar proceedings o memorias de eventos de interés en áreas relacionadas a la Ingeniería y Ciencia de los Materiales en Iberoamerica.

En esta oportunidad, el SUPLEMENTO constituye las memorias del evento: XIV COLOQUIO VENEZOLANO DE POLÍMEROS celebrado en Abril de 2011 en el Club Puerto Azul, en Naiguatá, Estado Vargas, Venezuela.

Este SUPLEMENTO reúne los resúmenes de dos páginas sometidos a la consideración del Comité Organizador del XIV CVP. La selección y revisión de estos trabajos fue realizada por el Comité Organizador del CVP. El CVP es un evento científico y tecnológico que se celebra cada dos años y donde se divulgan los resultados de las principales investigaciones científicas y de desarrollo tecnológico realizadas en Venezuela en el ámbito de los materiales poliméricos.

Les invitamos a visitar nuestra página web:

www.rlmm.org

donde podrán encontrar la versión digital correspondiente a este SUPLEMENTO número 3 de la RLMM.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

EDITORIAL INVITADO

En este Suplemento de la RLMM, se recogen los resúmenes del conjunto de trabajos enviados al XIV Coloquio Venezolano de Polímeros en modalidad invitada, oral y cartel. El Coloquio Venezolano de Polímeros tuvo lugar los días 11 y 12 de abril de 2011 en la sede del Litoral de la Universidad Simón Bolívar en Naiguatá Estado Vargas y se celebró de manera conjunta con el X Congreso Venezolano de Química.

En este conjunto de resúmenes se presentan resultados en las áreas de síntesis, propiedades físico-químicas, caracterización y procesamiento de polímeros y son un reflejo de la actividad académica que se realiza en Venezuela en el área de materiales de alto peso molecular.

Finalmente agradecemos a los ponentes su participación, a la directiva de ASOVENP por permitir el uso de su página WEB para alojar este archivo y a los organizadores del X Congreso Venezolano de Química por la compilación de los trabajos recibidos.

Prof. María Luisa Arnal
Presidente Comité Organizador
XIV Coloquio Venezolano de Polímeros

CONTENIDO: Volumen Suplemento S3 (2011)

CONTENTS: Supplement Issue S3 (2011)

Editorial RLMM	1
ARTÍCULOS SUPLEMENTO:	
PERCOLACIÓN, UNIVERSALIDAD Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE NANOCOMPUESTOS POLÍMEROS/NANOTUBOS DE CARBÓN, PCL/PLA/NTC <i>Estrella Laredo, Alfredo Bello, Mario Grima, Defeng Wu</i>	2
MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE YUCA CON ANHÍDRIDO MALEICO VÍA MICROONDAS <i>Sasha Solorzano, Vittoria Balsamo, Elena Ehrmann</i>	4
MORFOLOGÍA Y CRISTALIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DIBLOQUE A BASE DE POLILACTIDE Y POLIETILENO CON UNO O AMBOS BLOQUES CRISTALIZABLES <i>Alejandro J. Müller, Ming-Champ Lin, Hsin-Lung Chen</i>	6
ESTUDIO TERMOXIDATIVO EN SISTEMA NO ISOTERMICO POR DSC <i>Irama Piña, Juan Chirinos, Fredy Ysambertt, Mónica Arias</i>	8
POTENCIAL USO COMO ANTIOXIDANTE DE LA LIGNINA EN FORMULACIONES DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD <i>Irama Piña, Fredy Ysambertt, Mónica Arias, Juan Chirinos</i>	10
EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y TÉRMICAS DE DIFERENTES COMPOSICIONES DE CHOCOLATE <i>Vanessa Fernandes, Alejandro J. Müller, Aleida J. Sandoval</i>	12
FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN E AEROGEL DE ARCILLA/POLÍMERO <i>Laura Montalbán, Miguel Sánchez - Soto, María V. Candal</i>	14
ETIQUETADO EN EL MOLDE DE PIEZAS DE PP EMPLEANDO PELÍCULAS DE BOPP <i>Gabriela Sar, María V. Candal, Magda Castillo, Agustín Torres</i>	16
DISEÑO DE MOLDES DE INYECCIÓN PARA SISTEMA VÁLVULA FLOTADOR USANDO BOTELLAS DE PET COMO FLOTANTE <i>Mariangel Berroterán, María V. Candal, Nelson Colls, Magda Castillo, Luis Marín</i>	18
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIOS BIODEGRADABLES A PARTIR DE MEZCLAS DE POLICAPROLACTONA / ZEÍNA <i>Jaime R. Salazar, Veluska Arias, Marcos Sabino</i>	20

OBTENCIÓN DE ANDAMIOS BIODEGRADABLES MEDIANTE BIOEXTRUSIÓN <i>Marielys C. Loaiza, Marcos A. Sabino, Paulo Jorge Bártolo, Marco Domingo, Alejandro J. Müller</i>	22
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES INTERPENETRADOS EN BASE A ACRILAMIDA USANDO LIGNINA COMO FASE INTERPENETRADA <i>Carolina Chacón, Marcos A. Sabino, Narciso Pérez</i>	24
DESARROLLO DE MEZCLAS BIODEGRADABLES Y COMPOSTABLES UTILIZANDO POLICAPROLACTONA Y ALMIDÓN DE YUCA <i>Freddys Beltrán, María L. Arnal, Alejandro J. Müller</i>	26
OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS TIPO ANDAMIO DE POLI(ÁCIDO) LÁCTICO PARA BIOINGENIERÍA MEDIANTE ELECTROSPINNING <i>Idalba A. Hidalgo, Jorge Ramírez, Marcos A. Sabino, Alejandro J. Müller</i>	28
SÍNTESIS Y APLICACIONES DE HIDROGELES SUPERABSORBENTES DE POLI(ACRILAMIDA-Co-MONOITACONATO DE METOXIETILO) <i>Amal El Halah, Jesús Contreras, Francisco López Carrasquero</i>	30
ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y FORMACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS DE LOS COPOLÍMEROS EN BLOQUE PLA-B-PDMAEMA <i>Rose Mary Michell, Alejandro J. Müller, Philippe Dubois, Ian W. Hamley, Amir Fahmi</i>	32
SÍNTESIS ACUOSA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA <i>Guery Saenz, María Cristina Hernández, Luis Alfredo Martínez</i>	34
MORFOLOGÍA DE UNIONES ADHESIVAS PP-TPV ENSAYADAS BAJO TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA INTERFACIAL <i>María V. Candal, Johan J. Sánchez, Orlando O. Santana</i>	36
MECANIZADO DE UN PROTOTIPO DE PRÓTESIS DE PIE DINÁMICO EMPLEANDO POLIOXIDO DE METILENO <i>Alexander Núñez, Orlando Pelliccioni, María V. Candal, Carmen Müller-Karger</i>	38
INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO SOBRE EL COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE UN HOMOPOLÍMERO DE POLIPROPILENO Y UN COPOLÍMERO ETILENO-POLIPROPILENO MOLDEADOS POR INYECCIÓN <i>Daniela C. Santaella, Patricia M. Frontini, Valeria Pettarin, Laura Fasce, María V. Candal</i>	40
ESTUDIO DE DIFERENTES VÍAS PARA MODIFICAR LAS PROPIEDADES DEL POLÍMERO BIODEGRADABLE PHB Y AUMENTAR SU CAMPO DE APLICACIÓN <i>Blanca Rojas de Gascue, José L. Prin, Rosberi Lorenzo, Haidetty Villarroel, Nicolino Bracho, Luisa Rojas, Adnaloj Duben, Pedro Lopez, Genaro Bolívar, Marvelis Ramírez</i>	42

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE

Juan López, Alejandro J. Müller, Carmen Albano

44

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLICAPROLACTONAS CÍCLICAS Y LINEALES

Miguel E. Córdova, Arnaldo T. Lorenzo, Alejandro J. Müller, Jessica Hoskin, Scott M. Grayson

46

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE UN ADITIVO “OXO” EN UN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD GRADO PELÍCULA

Ana G. Gallo, Mayrim N. Avila, María L. Arnal, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

48

INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE UN ADITIVO “OXO” EN UN POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD GRADO PELÍCULA

Mayrim N. Avila, Ana G. Gallo, María L. Arnal, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

50

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE ADITIVOS “OXO” EN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD Y POLIPROPILENO REPROCESADOS

Evelyn G. Salazar, Johan J. Sánchez, María L. Arnal, Alejandro J. Müller

52

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA DE NANOCOMPUESTOS POLICAPROLACTONA/ NANOTUBOS DE CARBÓN DE PARED MULTIPLE

María L. Arnal, Mayra Mujica, Mariselis Trujillo, Caribay Urbina de Navarro, Alejandro J. Müller, Stephan Bredeau, Daniel Bonduel, Phillipe Dubois

54

NUEVOS FLUIDOS ESTRUCTURADOS BASADOS EN MEZCLAS DE POLÍMEROS DENDRONIZADOS Y UN SURFACTANTE CATIÓNICO CAPAZ DE FORMAR MICELAS GUSANO

Karolaine N. Silva, Evis K. Penott-Chang, Alejandro J. Müller, Julio C. Cuggino, Marcelo Calderón, Cecilia I. Alvarez, Miriam C. Strumia

56

Información sobre la Revista

58

PERCOLACIÓN, UNIVERSALIDAD Y PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE NANOCOMPUESTOS POLÍMEROS/NANOTUBOS DE CARBÓN, PCL/PLA/NTC

Estrella Laredo^{1}, Alfredo Bello¹, Mario Grima², Defeng Wu³*

1: Departamento de Física, Grupo FIMAC, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

2: Departamento de Ciencia de los Materiales Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

3: School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Jiangsu, China

* e-mail: elaredo@usb.ve

RESUMEN

El reforzamiento de la mezcla de polímeros biodegradables poli(ϵ -caprolactona)/polilactida, PCL/PLA 70/30 con nanotubos de carbón multi-pared, permite modificar y mejorar las propiedades mecánicas, dieléctricas y eléctricas de esos nanocompuestos; las concentraciones en peso de NTC, p , estudiadas variaron de 0 a 4% y el rango de frecuencia de 10^{-3} a 10^7 Hz y variando la temperatura de 143 a 313 K. La morfología de la mezcla inmiscible es de tipo mar-isla y se pudo evidenciar que los NTC están excluidos de la fase minoritaria, PLA, y que además se colocan selectivamente en las interfases. La variación de la conductividad DC en función de p varía de 10 órdenes de magnitud a temperatura ambiente, evidenciando así que existe un mecanismo de percolación de los portadores de carga para una concentración crítica de 0.98% de NTC. Se determinaron los exponentes críticos, la existencia de tuneo y la universalidad del comportamiento eléctrico de los nanocompuestos.

Palabras Claves: nanocompuestos, mezclas nanomodificadas, biopolímeros, percolación

ABSTRACT

The reinforcement of the blend poly(ϵ -caprolactone)/polylactide, PCL/PLA, 70/30, with multiwall carbon nanotubes, leads to the improvement of the mechanical, dielectric and electrical properties of these nanocomposites; the CNT weight concentrations studied, p , ranged from 0 to 4% and the frequencies varied from 10^{-3} to 10^7 Hz and temperatures from 143 up to 313 K. The sea-island morphology of the immiscible blend was observed together with the selective location of the CNT. The nanofiller was dispersed in the PCL phase, some of the CNT were selectively being located at the PLA interphase. The DC conductivity as a function of p varied 10 orders of magnitude at room temperature, thus evidencing the existence of a percolation mechanism for the charge carriers in the insulating matrix at a critical CNT concentration of 0.98%. The critical exponents, the tunneling among CNT not yet in physical contact, the behavior with temperature and the universality of the electrical behavior of the nanocomposites were also studied.

Keywords: nanocomposites, nanomodified blends, biopolymers, percolation

1. INTRODUCCIÓN

La sensibilización mundial hacia el deterioro ambiental ha promovido el estudio multi-disciplinario de materiales capaces de sustituir los polímeros derivados del petróleo por polímeros biodegradables como la poli(ϵ -caprolactona) que es termoplástico y biocompatible. Al mezclarla con un biopolímero como la polilactida, proveniente del maíz, que tiene un alto grado de biodegradabilidad y distintas propiedades mecánicas y eléctricas, se espera poder diseñar materiales que ofrezcan un rango más amplio de aplicaciones para la mezcla PCL/PLA [1]. Al reforzar esta mezcla aislante e inmiscible con nanotubos de carbono multipared, NTC, se obtienen nanocompuestos biodegradables con propiedades mecánicas mejoradas [2] y propiedades eléctricas y dieléctricas características de procesos de percolación para el transporte de carga.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La PCL es un producto de Solvay Ltd Bélgica, (CAPA 6500, $M_n = 50000$ g/mol). La polilactida proviene de Natural Works Co. Ltd. EE.UU (2002 D, $M_n = 100000$ g/mol). El nanorelleno está formado por NTC multipared suministrados por Chengdu Organic Chemistry Co. Ltd., tienen un diámetro externo de 10 a 20 nm, interno de 5 a 10 nm y un largo de 10 a 30 μ m. Son 95% puros y están funcionalizados con grupos $-\text{COOH}$ en una concentración de 1 a 6%. La composición de la mezcla PCL/PLA es 70/30 en peso, y los nanocompuestos tienen concentraciones en peso de NTC, $0 \leq p \leq 4\%$. La mezcla fue realizada en un reómetro a 170 °C y 50 rpm

por 6 minutos y luego moldeadas en placas de 1 mm de espesor por compresión a 180°C. Estudios de difracción de rayos X ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) a ángulo grande se realizaron a temperatura ambiente en un difractómetro automático X'Pert-Pro de Panalytical. La conductividad y constante dieléctrica de los nanocompuestos se estudió en un espectrómetro dieléctrico de banda ancha, marca Novocontrol en un rango de frecuencia de $10^{-3} \leq f \leq 10^7 \text{ Hz}$ y de temperatura de 143 a 313 K. De esta forma las muestras no alcanzaron la temperatura de fusión de las lamelas en la PCL.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de Difracción de Rayos X mostraron que la polilactida en la mezcla es 100% amorfa mientras que la PCL conserva su estructura cristalina (ortorrómbica $P2_12_12_1$) y que el grado de cristalinidad es invariante con la concentración de NTC, $X_{c-PCL} = (55 \pm 4) \%$. Las micrografías por transmisión y por barrido mostraron que los NTC estaban dispersos en la fase mayoritaria, PCL, y algunos colocados en la interfase con la PLA lo que aumentó la adhesión de los 2 componentes. Las propiedades mecánicas mostraron unas mejoras sustanciales comparadas con las de la PCL pura.

La variación de la conductividad DC, σ_{DC} , muestra las características de un mecanismo de percolación de los portadores de carga con una concentración umbral de 0.98 % lo que asegura que existe una buena dispersión de los NTC carboxílicos en la PCL. Se determinó el exponente crítico de la ley de escalamiento como $t = 2.2$ lo que está muy cerca del valor teórico computado por métodos de Monte Carlo para un cluster infinito tridimensional [3].

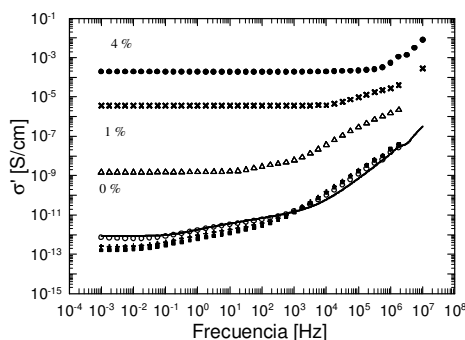


Figura 1. Variación de la conductividad vs. la frecuencia, a temperatura ambiente.

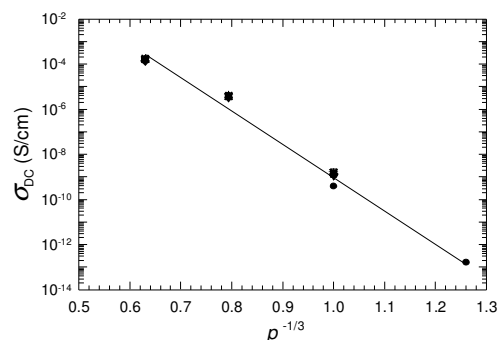


Figura 2. Evidencia de efecto túnel convencional a todas las temperaturas.

La variación de $\sigma_{DC} \propto \exp(kp^{-1/3})$ graficada en la Fig. 2, demuestra la existencia de conducción por efecto túnel a través de NTC que todavía no están en contacto. Este efecto es independiente de la temperatura lo que indica que no hay variación con la temperatura de la barrera a franquear y que estamos en presencia de un efecto túnel convencional. Igualmente se demostró que estos nanocompuestos ternarios cumplen con la respuesta dinámica universal que se aplica a portadores iónicos o electrónicos en sólidos desordenados y que no depende de los detalles del desorden. Adicionalmente, se trazó la curva maestra que muestra la superposición frecuencia concentración en estos materiales.

4. AGRADECIMIENTOS

En este trabajo se han usado los equipos adquiridos con el financiamiento de FONACIT-Venezuela a los Proyectos G-2005-000776 y F-2005-000284, por lo que le expresamos nuestro agradecimiento.

5. REFERENCIAS

- [1]. Newman D., Laredo E., Bello A., Grillo A., Feijoo J. L., Müller A. J., *Macromolecules*, 2009; 42: 5219-5225.
- [2]. Wu D., Zhang Y., Zhang M., Yu W., *Biomacromolecules*, 2009; 10: 417-424.
- [3]. Laredo E., Grima M., Bello A., Wu, D.F., Zhang Y.S., Lin D.P., *Biomacromolecules*, 2010; 11: 1330-1447.

MODIFICACIÓN QUÍMICA DEL ALMIDÓN DE YUCA CON ANHÍDRIDO MALEICO VÍA MICROONDAS

Sasha Solorzano^{*1}, Vittoria Balsamo², Elena Ehrmann¹

1: Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Nalco Company, Oil Field Chemicals Division, Production Maximization, Sugar Land, TX 77478, USA.

^{*} e-mail: sashacarolina@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se compara la eficiencia de la reacción de esterificación de almidón de yuca con anhídrido maleico (AM) en medio acuoso, por medio de síntesis convencional a temperatura ambiente convencional y utilizando radiación microondas. Después de 24 h de reacción bajo calentamiento convencional y empleando una relación molar de anhídrido maleico: unidad de anhídrido glucosa (AM/UAG) de 3:1, se obtuvo un grado de sustitución (GS) de 0.31 ± 0.04 . Por otro lado, utilizando la misma relación molar, pero bajo radiación microondas, en sólo 8 minutos se obtuvo un GS de 1.4 ± 0.4 .

Palabras Claves: almidón de yuca, esterificación, radiación microondas.

ABSTRACT

This work compares the efficiency of cassava starch esterification with maleic anhydride in aqueous medium using conventional synthesis at ambient temperature and a microwave radiation. After 24 hours of reaction, under conventional heating, and employing a 3:1 molar ratio of maleic anhydride:anhydroglucose unit, the final degree of substitution (DS) was 0.31 ± 0.04 . On the other hand, for the same reagent ratio, and after only 8 minutes of microwave assisted reaction, a DS of 1.4 ± 0.4 was achieved

Keywords: cassava starch, esterification, microwave radiation.

1. INTRODUCCIÓN

El almidón es un polisacárido formado principalmente por amilosa y amilopectina, el cual puede modificarse fácilmente a través de reacciones químicas asociadas a sus grupos hidroxílicos para mejorar así sus propiedades fisicoquímicas. Actualmente, el almidón modificado químicamente es utilizado en la industria textil, papelería, como recubrimiento, absorbente y encapsulante, entre otros [1]. La esterificación del almidón mediante el uso de anhídridos succínicos, maleico y acetilados se encuentra bien documentada. También se ha reportado el uso de anhídrido maleico como agente modificante en reacciones llevadas a cabo en suspensión bajo condiciones alcalinas [2]; esto con el fin de emplear el producto obtenido como suavizante del pan e inhibir la retrogradación del almidón. Para determinar la eficiencia de este tipo de reacciones se calcula el grado de sustitución (GS), ya que éste es determinante en las propiedades fisicoquímicas del producto [1]. En el presente trabajo se llevó a cabo la modificación química del almidón de yuca en medio acuoso tanto por el método convencional como por radiación microondas, empleando una relación molar fija de anhídrido maleico por unidad de anhidroglucosa.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis por convencional se preparó una dispersión acuosa al 10% del almidón suministrado por Industrias Mandioca C.A previamente pregelatinizado y liofilizado, en un reactor de 1L. Se ajustó el pH a 9 por adición de una solución 1M de NaOH, se añadió lentamente el anhídrido maleico (AM) marca Sharlau grado síntesis hasta alcanzar una de 3 moles de anhídrido maleico por cada mol de unidades de anhidroglucosa y se dejó reaccionar bajo reflujo por 20 h a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte y agitación. Para la síntesis asistida por radiación de microonda igualmente se preparó una dispersión al 10% de almidón en agua, en este caso previamente activado y liofilizado. Se añadió suficiente anhídrido maleico en polvo para alcanzar la misma relación molar que en caso anterior, y se mantuvo el pH en 9 mediante la adición de una solución 1M de NaOH. Esta dispersión, trasvasada a un envase de Teflon de 50 mL equipado con una válvula de presión, se

introdujo en el reactor microondas Ethos MicroSYNTH 1600, y se sometió a reacción en cuatro etapas de calentamiento de 2 minutos cada una, con un minuto sin radiación al final de cada etapa, para un tiempo total de reacción de 12 minutos (35 a 50°C, 50 a 70°C, 70 a 85°C y 85 a 105°C).

En ambos casos los productos se precipitaron en una mezcla etanol/agua 80/20 para purificarlos. Posteriormente se congelaron y liofilizaron en un equipo Lebconco Freezone 2.5. El Grado de Sustitución (GS), se determinó mediante retrotitulación, luego de acidificar con HCl y lavar el exceso de ácido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El primer paso para llevar a cabo la modificación química del almidón consistió, como se mencionó en la parte experimental, en su pregelatinación y activación a un pH de 9. Esto se lleva a cabo para destruir la estructura granular del almidón nativo y activar los grupos hidroxílicos del almidón para formar el alcóxido y así promover el ataque nucleofílico al anhídrido maleico. Se ha demostrado que a pH más altos se favorece la reacción de hidrólisis del anhídrido y que a su vez se degrada el almidón [3]. En la Figura 1 se reproducen los espectros FTIR del almidón modificado por el método convencional y con asistencia de radiación microondas. En el almidón nativo, las bandas de 575, 765 y 862 cm^{-1} corresponden al estiramiento de C-C y a la vibración de C-H en la estructura del almidón. En la zona entre 900 y 1500 cm^{-1} se encuentran las bandas de 930, 1014, 1082 y 1159 cm^{-1} correspondientes a los enlaces -C-O-C- de la unidad de anhidroglucosa [4]. La banda en 1648 cm^{-1} se debe al agua asociada al almidón y las observadas en 2923 y 3421 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de los enlaces C-H y -OH. Las nuevas bandas en el espectro del almidón modificado con anhídrido maleico son las correspondiente al éster conjugado -C=C-CO-O- en 1720 cm^{-1} , que aparece como un hombro sobre la banda de agua asociada, y al grupo ácido -COOH con bandas características que absorben en 1710, 1420, 1300-1200 y 920 cm^{-1} . Al comparar los espectros normalizados se observa que la señal característica del grupo carbonilo conjugado es más intensa para el producto obtenido por la reacción asistida con radiación de microondas. La retrotitulación de ambos productos para determinar el grado de sustitución arrojó valores de $0,31 \pm 0,04$ y $1,4 \pm 0,4$ para el método convencional y el de microondas, respectivamente. Estos valores son coherentes con las observaciones cualitativas de los espectros IR y demuestran la efectividad de la energía de la radiación de microondas para promover la reacción de esterificación del almidón en su forma básica (activada).

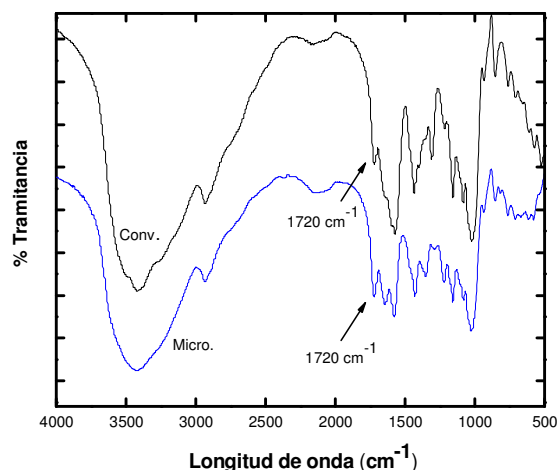


Figura 1. Espectro FTIR del almidón modificado con anhídrido maleico vía microondas y convencional.

4. REFERENCIAS

- [1]. Chong C.K., Xing J., Phillips D.L., Corke H., *J. Agric. Food Chem.*, 2001, 2702-2708.
- [2]. Wurzburg, O.B., "Introduction in Modified Starches: Properties and Uses Methods". Boca Raton (EE.UU), CRC Press, Inc USA, 1986.
- [3]. Rivero, I.E., Balsamo, V., Müller, A.J., *Carbohydrate Polymers*, 2009; 75, 343-350.
- [4]. Biswas, A., Shogren, R.L., Kim, S., Willet, J.L., *Carbohydrate Polymers*, 2006; 64, 484-487.

MORFOLOGÍA Y CRISTALIZACIÓN DE COPOLÍMEROS DIBLOQUE A BASE DE POLILACTIDE Y POLIETILENO CON UNO O AMBOS BLOQUES CRISTALIZABLES

Alejandro J. Müller^{1,*}, Ming-Champ Lin², Hsin-Lung Chen²

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Tsing Hua, Hsinchu, 30013, Taiwan

* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo, se estudió la cristalización de copolímeros dibloque de PE-*b*-PLDA (polietileno-*b*-poli(L,D-lactida)) y PE-*b*-PLLA (polietileno-*b*-poli(L-lactida)) de composición simétrica. Ambos sistemas resultaron ser fuertemente segregados en nanofases lamelares en el fundido. La cristalización por tanto procede dentro de las lamelas pre-establecidas. Se encontró que el comportamiento de cristalización de los bloques depende fuertemente de la historia térmica aplicada. Se logró determinar la orientación de las cadenas dentro de los cristales mediante experimentos de difracción de rayos X de ángulos grandes y pequeños en tres dimensiones (orientando la muestra previamente por un flujo de corte simple en el estado fundido). La orientación preferencial de las cadenas de PLLA es perpendicular a los microdominios lamelares mientras que en PE es paralela. Este sistema es el primero reportado en la literatura en donde se obtiene una orientación molecular ortogonal de las cadenas que constituyen los bloques. Se cree que el origen de este fenómeno es por causas cinéticas.

Palabras Claves: copolímeros en bloque, cristalización, materiales nanoestructurados.

ABSTRACT

In this work, the crystallization of PE-*b*-PLDA (polyethylene-*b*-poly(L,D-lactide) and PE-*b*-PLLA (polyethylen-*b*-poly(L-lactide) diblock copolymers of symmetric composition was studied. Both systems turned out to be strongly segregated within lamellar nanodomains in the melt. Therefore, the crystallization proceeds within the pre-established lamellae. It was found that the crystallization behavior of the blocks strongly depends on the thermal history. The chain orientation within the crystals formed was determined by wide and low angle X-ray diffraction experiments in three dimensions (the sample was previously shear oriented in the melt). The preferential orientation of the PLLA chains was found to be perpendicular to the lamellar microdomains while that of PE was parallel. This system is the first reported in the literature where orthogonal molecular chain orientation of the constituent blocks is found.

Keywords: block copolymers, crystallization, nanostructured materials.

1. INTRODUCCIÓN

En copolímeros dibloques inmiscibles la micro o nano separación de fases permite la formación de microdominios regulares, los cuales pueden ser utilizados como patrones en diversas aplicaciones como la nanolitografía y; en el caso de sistemas bioestables, pueden ser utilizados para la creación de matrices porosas para la ingeniería de tejidos. Los copolímeros doblemente cristalinos son materiales novedosos y cuyo estudio data de sólo unos pocos años [1]. En este trabajo, se estudiaron copolímeros dibloque de PE-*b*-PLDA (polietileno-*b*-poli(L,D-lactida)) y PE-*b*-PLLA (polietileno-*b*-poli(L-lactida)), siendo el bloque de PLDA amorfo mientras que los bloques de PLLA y PE son ambos semi-cristalinos. Estos sistemas fueron empleados con el fin de evaluar la influencia de la naturaleza del segundo bloque en la cristalización del bloque del PLLA. Otro objetivo importante fue evaluar la orientación de las cadenas dentro de las microfases.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis de los copolímeros en bloque PE-*b*-PLDA, PE-*b*-PLLA ha sido ya reportada en la literatura [2]. La nomenclatura de los copolímeros dibloque empleada en este trabajo denota al bloque PLLA como L, al bloque

PLDA como LD y al bloque PE como E. Adicionalmente, los subíndices indican la composición aproximada en % en peso, y los superíndices el peso molecular promedio en número del copolímero en kg/mol. SAXS y WAXS. Los experimentos de dispersión de rayos X a ángulo pequeño y grande se realizaron en el sincrotrón de la Universidad Nacional de Tsing Hua en Taiwán. DSC. Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido Perkin-Elmer DSC-7. Las muestras (de peso aproximado 5 mg) fueron encapsuladas en crisoles de aluminio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La cristalización de los bloques con capacidad de cristalizar se encontró que dependía fuertemente de la historia térmica aplicada. Las muestras no forman superestructuras esferulíticas en vista del fuerte confinamiento molecular (para mayores detalles ver la Ref. 3). La figura 1 indica esquemáticamente como se realizaron los experimentos de difracción de rayos X en tres direcciones en el espacio a muestras cuyas lamelas estaban perfectamente orientadas, gracias al proceso previo de corte simple en el estado fundido. A partir del análisis de los resultados se logró encontrar de manera determinante la orientación molecular de las cadenas dentro de los cristales. La figura 1(b) muestra un esquema representativo de la orientación ortogonal que se encontró para los copolímeros de PLLA-*b*-PE en donde ambos bloques son capaces de cristalizar. En la parte superior se representa al PLLA que cristaliza con las cadenas perpendiculares a la interfase mientras que en la parte inferior está el PE con las cadenas paralelas a la interfase. En el caso de los copolímeros de PDLA-*b*-PE, el bloque de PE también cristalizó con sus cadenas paralelas a los dominios lamelares. Esta orientación peculiar se debe muy probablemente a las diferencias en cinética de nucleación de ambos bloques [4].

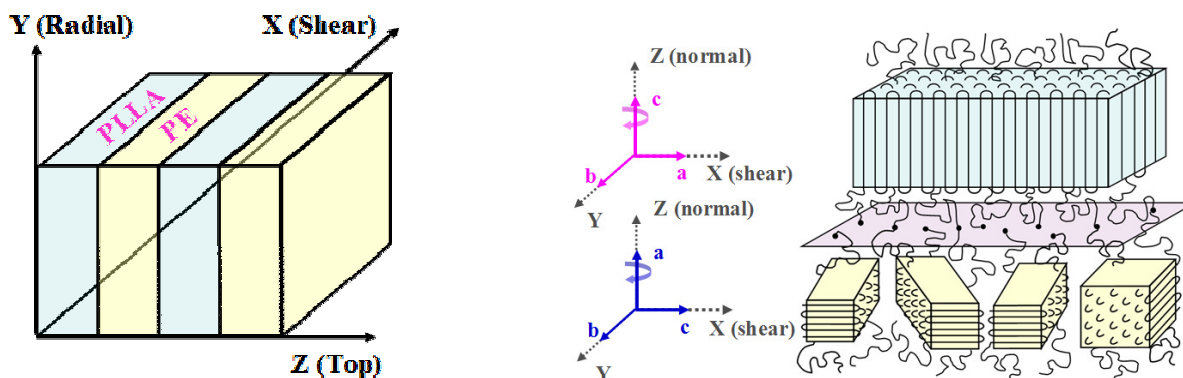


Figura 1. (Izq.) Esquema indicativo de la geometría utilizada para los experimentos de difracción de rayos X. (Der.) Ilustración representativa de la orientación molecular de los cristales dentro de los nanodominios lamelares. El espesor de cada lamela tiene un tamaño promedio de 70-80 Å. Lateralmente las dimensiones son de varios micrones debido al orden alcanzado (por corte simple).

4. REFERENCIAS

- [1]. Müller, A. J.; Balsamo, V.; Arnal, M. L. *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 190, 1-63. Müller, A. J.; Arnal, M.; Balsamo, V. "Crystallization in Block Copolymers with More than One Crystallizable Block". pp. 229 - 259. "Progress in Understanding of Polymer Crystallization". Editores: Günter Reiter and Gert R. Strobl. Springer-Verlag Berlin Serie del libros Lecture Notes in Physics ISSN 1616-6361. Vol 714/2007. Castillo, R. V.; Müller, A. J. *Prog. Polym. Sci.*, 2009, 34, 516-560.
- [2]. Wang, Y.; Hillmyer, M. A., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2001, 39, 2755. Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A., *Polymer* 2004, 45, 8809.
- [3]. Müller, A.J.; Castillo, R.V.; Hillmyer, M. *Macromol. Symp.*, 2006, 242, 174-181. Müller, A.J.; Lorenzo, A.T.; Castillo, R.V.; Arnal, M.L.; Boschetti-de-Fierro, A.; Abetz, V. *Macromol. Symp.*, 2006, 245-246, 154-160. Castillo, R. V.; Müller, A. J.; Lin, M.-C.; Chen, H.-L.; Jeng, U.-S.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* 2008, 41, 6154-6164
- [4]. Lin, M. C.; Chen, H. L.; Müller, A.J. *J. Chem. Phys. B.* 2011, 115, 2494-2502.

ESTUDIO TERMOXIDATIVO EN SISTEMA NO ISOTERMICO POR DSC

Irama Piña^{1*}; Juan Chirinos²; Fredy Ysambert²; Mónica Arias²;

1: Dpto. de Química, Escuela de Bioanálisis. Facultad Medicina, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

2: Dpto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

* e-mail: iramasaenz@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se empleó un método no isotérmico basado en la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras bajo estudio se sometieron al tratamiento térmico a diferentes velocidades de barrido y en presencia de oxígeno para favorecer la termo-oxidación del material. A partir de las temperaturas de inicio de la oxidación (Ti) a diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$ °C/min) y el ajuste de un modelo de predicción tipo Arrhenius se determinó la capacidad antioxidante de diferentes aditivos en la resina polimérica. Los resultados indican que bajo las formulaciones estudiadas se predice la capacidad antioxidante de los aditivos, presentado una buena reproducibilidad de los resultados de Ti por DSC y demostrando una buena exactitud en este valor según el modelo de predicción tipo Arrhenius.

Palabras Claves: termoxidación, DSC, polímero, aditivos.

ABSTRACT

In this work a non isothermal method was used based on Differential Scanning Calorimetry (DSC). The samples under study underwent the thermal treatment to different sweeping speeds and in oxygen presence to favor the water heater-oxidation of the material. Starting from the beginning temperatures of the oxidation (Ti) to different heating ($\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$ °C / min) and based on the adjustment of a model of prediction type Arrhenius antioxidant capacity of different preservatives was determined in the resin polymeric. The results indicate that I lower the studied formulations the antioxidant capacity of the preservatives it is predicted, presented a good reproducibility of the results of Ti for DSC and demonstrating a good accuracy in this value according to the pattern of prediction type Arrhenius.

Keywords: termoxidation, DSC, polymer, preservatives.

1. INTRODUCCIÓN

De los diferentes métodos de análisis térmico existentes, la más utilizadas para medir la degradación es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en la cual se determina para una resina o bien para el sistema resina y estabilizante el tiempo de inducción oxidativa. Varios autores [1-4] han demostrado evaluar la efectividad del antioxidante en la matriz polimérica a través de un estudio termoxidativo en condiciones no isotérmico por DSC. Este estudio está relacionado con la dependencia de la temperatura y el periodo de inducción (IP), la cual puede depender de la ecuación de Arrhenius [1-2]:

$$t_i = A \exp[B/T] \quad (1)$$

donde t_i es el periodo de inducción (IP), A y B son constante y T es la temperatura absoluta. En el caso lineal, al incrementar la temperatura los parámetros A y B se obtienen por la siguiente ecuación:

$$\beta = \int_0^{T_i} \frac{dT}{A} \exp[B/T] \quad (2)$$

donde T_i es la temperatura de inicio del pico de oxidación y β es la velocidad de calentamiento. Al determinar el tiempo de inducción se calcula el factor de protección (PF) por la siguiente ecuación:

$$PF = t_i(P_{stab.}) / (t_i(P)) \quad (3)$$

donde t_i ($P_{stab.}$) y t_i (P) son el periodo de inducción de polímero estabilizado y no-estabilizado, respectivamente. Por todo lo antes expuesto, en este trabajo se empleó un método no isotérmico basado en DSC. Las muestras bajo estudio se sometieron al tratamiento térmico a diferentes velocidades de barrido y en presencia de oxígeno para favorecer la termo-oxidación del material.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) Marca Rheometric Scientific. Las muestras (aprox. 4 mg) bajo estudio se sometieron al tratamiento térmico a diferentes velocidades de barrido ($\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$ °C/min) en presencia de oxígeno (10 mL/min) para favorecer la termo-oxidación del material, la resina polimérica utilizada es polietileno de baja densidad (PEBD). A partir del T_i obtenidos por DSC a diferentes β y con el ajuste de un modelo de predicción tipo Arrhenius, se determinó el factor de protección según la ecuación 3 [1-4].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los resultados estadísticos de repetitividad en la determinación de T_i para las diferentes muestras analizadas por DSC a 10°C/min. El estudio estadístico muestra que el análisis es repetitivo, con una buena precisión en la determinación de la T_i , ya que presenta una baja desviación estándar y un porcentaje de coeficiente de varianza menor a 1,1 %.

Tabla 1. Resultados estadísticos de repetitividad del T_i para las diferentes muestras a $\beta = 10$ °C/min por DSC.

Muestras	No. de Replicas del T_i (°C)			T_i del PEBD (°C)	
	n1	n2	n3	$X \pm DS^a$	CV (%) ^b
PEBD sin aditivo	214,97	215,55	215,78	$215,43 \pm 0,417$	0,194
PEBD + LLN a 800 ppm	217,46	217,48	217,51	$217,48 \pm 0,020$	0,009
PEBD + LLN a 2000 ppm	224,11	223,89	219,87	$222,62 \pm 2,021$	1,072
PEBD + I1010 a 800 ppm	241,12	241,15	240,28	$240,85 \pm 0,494$	0,205
PEBD + I1076 a 800 ppm	234,52	234,55	235,74	$234,95 \pm 0,695$	0,296
PEBD + LLN:I1010 a 800ppm (1:1)	238,93	239,01	238,87	$238,93 \pm 0,070$	0,029

^a X = promedio; DS = desviación estándar; ^b CV = coeficiente de varianza (%).

En la Figura 1 se muestran la variación del T_i vs la velocidad de calentamiento (A) y factor de protección vs la temperatura (B) para las diferentes formulaciones de PEBD en estudio.

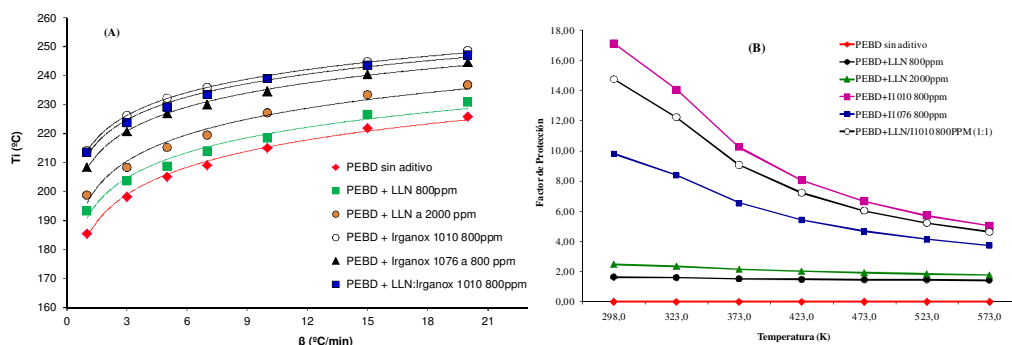


Figura 1. Variación del T_i vs la velocidad de calentamiento (A) y factor de protección vs la temperatura (B) para las diferentes formulaciones de PEBD en estudio.

Se observa que el aditivo LLN presenta un bajo efecto como antioxidante en comparación con los aditivos comerciales. Asimismo se muestra que al mezclar los aditivos LLN/Irganox1010 el efecto es bastante alto en comparación con el PEBD sin aditivo y aproximadamente el efecto es similar al obtenido si se utiliza el Irganox1010 puro en la formulación.

4. REFERENCIAS

- [1] Simon, P., Hynek, D., Malíková, M., Cibulková, Z. J. Therm. Anal. And Calorim., 2008; 93(3): 817–821.
- [2] Simon, P. J. Therm. Anal. And Calorim., 2006; 84(1): 263–270.
- [3] Simon, P., Thomas, P.S., Okuliar, J., Ray, A.S. J. Therm. Anal. And Calorim., 2003; 72: 867-874.
- [4] Simon, P.; Kolman, L. J. Therm. Anal. And Calorim., 2001; 64: 813 – 820

POTENCIAL USO COMO ANTIOXIDANTE DE LA LIGNINA EN FORMULACIONES DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

Irama Piña^{1}; Fredy Ysambert²; Mónica Arias²; Juan Chirinos²*

1: Dpto. de Química, Escuela de Bioanálisis. Facultad Medicina, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

2: Dpto. de Química, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

* e-mail: iramasaenz@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudia la capacidad antioxidante de la lignina en una muestra de polietileno de baja densidad (PEBD). Los resultados de índice de carbonilos, índice de fluidez y estudios viscosimétricos revelaron que a una concentración de 800 a 2000 ppm la lignina presenta capacidad antioxidante en el PEBD, de igual manera, presenta también una mayor resistencia a la tensión en comparación con el polímero sin aditivo y con el aditivo comercial. Igualmente, se observó que estos productos liginicos en comparación con los aditivos comerciales presentan un bajo efecto como antioxidante, más sin embargo, en las formulaciones con mezclas de lignina/antioxidante comercial los productos liginicos promovieron un efecto sinérgico en la capacidad antioxidante.

Palabras Claves: PEBD, lignina, antioxidante.

ABSTRACT

In this work it is studied the antioxidant capacity of the lignin in a sample of low density polyethylene (LDPE). The results of carbonyl index and flow index revealed that to a concentration of 800 to 2000 ppm lignin presents antioxidant capacity in the LDPE; in a same way, it also presents a bigger resistance to the tensile strength in comparison with the polymer without additive and with the commercial additives. Equally, it was observed that these lignin products in comparison with the commercial additives present a low effect like antioxidant, more however, in the formulations with mixtures of lignin/commercial antioxidant the lignin products promoted a synergistic effect in the antioxidant capacity.

Keywords: LDPE, lignin, antioxidant.

1. INTRODUCCIÓN

El polietileno de baja densidad (PEBD), está sujeto a la degradación oxidativa durante todas las etapas de su ciclo útil, desde su síntesis, almacenamiento, procesamiento hasta su uso final. Los sistemas estabilizantes antioxidante que incluyen fenoles impedidos y atrapadores de radicales se utilizan ampliamente en la industria de los plásticos para la fotoestabilización de poliolefinas [1-3]. Debido a la presencia de grupos fenólicos en la estructura de la lignina, se puede asumir que esta macromolécula presente un comportamiento como agente antioxidante. Este biopolímero natural representa entre un 16 % hasta un 33% del peso de la madera, según el tipo de esta. Industrialmente, en la fabricación del papel y otros productos derivados, es necesario retirar la lignina de la madera, por ello, lo atractivo de su evaluación para su potencial uso como antioxidante en formulaciones de PEBD, utilizando diferentes pruebas de análisis para la evaluación del índice de carbonilos, índice de fluidez, prueba de tensión y estudios viscosimétricos en las diferentes formulaciones, con la finalidad de estudiar la capacidad antioxidante de la lignina en el PEBD y comparar su efecto con los aditivos comerciales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

La lignina (LLN) utilizada fue obtenida a través del licor negro proveniente de la Industria Papelera Smurfit – Mocarpel Cartón de Venezuela S. A., y como matriz polimérica se utilizó el polietileno de baja densidad (PEBD) sin aditivos, producido por Polinter-Venezuela. Se utilizaron dos tipos de aditivos antioxidantes comerciales como el Irganox 1010 e Irganox 1076 de Ciba-Brasil.

Para estudiar la capacidad antioxidante del material liginico, se empleó la prueba de extrusión múltiple para inducir el proceso de degradación en la matriz polimérica; Posteriormente se evaluó la capacidad antioxidante de la lignina y los antioxidantes comerciales mediante las siguientes pruebas: 1) Índice de carbonilo ($I_{C=O}$), se

midio la altura de la banda asignada del grupo carboxílico proveniente de la reacción de oxidación [4]. 2) Índice de fluidez, según el procedimiento operativo de acuerdo con las especificaciones contenidas en la norma ASTM D-1238 [5]. 3) Pruebas de tensión, según el procedimiento operativo de acuerdo con las especificaciones contenidas en la norma ASTM D-638-02 [6]. 4) Estudios Viscosimétricos [7].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 1 se muestran los diferentes estudios realizados para evaluar el potencial uso como antioxidante de la lignina en diferentes formulaciones de PEBD.

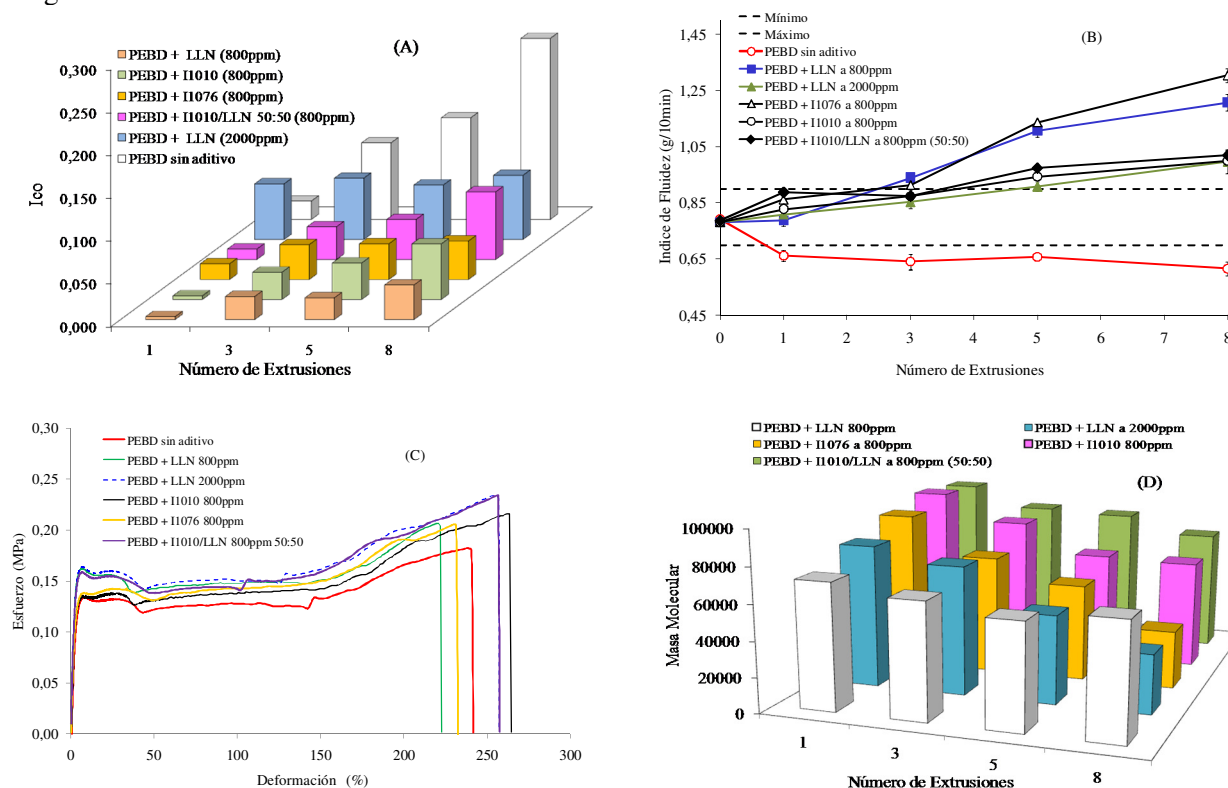


Figura 1. Estudio realizado para evaluar la capacidad antioxidante de lignina a través de: (A) Índice de carbonilo. (B) Índice de fluidez. (C) Prueba de Tensión. (D) Estudio Viscosimétricos en las diferentes formulaciones de PEBD.

Se puede observar en la Figura 1A que a concentración de 800 ppm la lignina presenta un comportamiento como antioxidante en el PEBD, ya que su $I_{C=O}$ es menor en comparación que el PEBD sin aditivo, a medida que se incrementa la extrusión en las muestras el $I_{C=O}$ va aumentando. Las Muestras de PEBD formuladas con ligninas mantienen el valor de IF similar a las muestras de PEBD formuladas con los aditivos comerciales (Figura 1B), observando un aumento del IF a medida que se incrementa la extrusión lo cual nos indica un cambio en la masa molecular del PEBD, tal como se corrobora en la Figura 1D. Según las pruebas tensión las muestras formuladas con lignina presentan gran resistencia a la deformación, ya que no pierda fácilmente sus propiedades si se usa como material reciclado.

4. REFERENCIAS

- [1]. Arjen, B. Polym. Degrad. Stab. 2006; 91: 472-478.
- [2]. Jansson, K.D., Zawodny, P., Wampler, T. 2007. J. Anal. Appl. Pyrol. 79: 353-361.
- [3]. Heiserman, W. H., Can, S.Z., Walker, R. A., Begley, H.T., Limm, W. 2007. J. Coll. Interf. Sci. 311: 587-594.
- [4]. Fechine G.; Christensen P.; Egerton T.; White J. 2009. Polym. Degrad. and Stab. 94: 234-239.
- [5]. ASTM-D1238. American Society for Testing and Materials. 04c. 2005.
- [6]. ASTM-D638-02. American Society for Testing and Materials. 2002.
- [7]. Biswas, A.; Adhvaray, A.; Stevenson, D.; Sharma, K.; Willet, J.L.; Erhan, S. 2007. Ind. Crops and Prod. 25: 1-7.

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y TÉRMICAS DE DIFERENTES COMPOSICIONES DE CHOCOLATE

Vanessa Fernandes¹, Alejandro J. Müller*¹ y Aleida J. Sandoval²

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, GPUSB, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Departamento de Procesos Biológicos y Bioquímicos, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

* e-mail: amuller@usb.com

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto que produce el porcentaje de cacao en las propiedades reológicas y en la cinética de cristalización de un chocolate artesanal. De igual forma, se estudió el efecto de la temperatura en el proceso de cristalización y la viscosidad. Las muestras empleadas fueron de chocolate artesanal *Mis Poemas* con distintos porcentajes de cacao (60%, 70% y 75%). El estudio térmico se realizó por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se encontró que a diferentes temperaturas y tiempos de cristalización, el chocolate presenta un proceso de cristalización en donde los cristales formados van reacomodándose con el tiempo, cambiando entre seis morfologías posibles. De igual forma, se encontró un comportamiento viscoelástico en el chocolate, en donde la incorporación de partículas sólidas en el sistema, causa un aumento de viscosidad de la muestra.

Palabras Claves: Chocolate, viscosidad, reología, calorimetría, morfología

ABSTRACT

In this work, the effect produced by the percentage of cocoa and sugar on the rheological properties and crystallization kinetics of an artisanal chocolate was studied. The effect of temperature on the crystallization process and viscosity was also studied. The sample used was the traditional chocolate *Mis Poemas* with different percentages of cacao (60%, 70% and 75%) and also the pure butter and cocoa liquor. The thermal study was performed using differential scanning calorimetry (DSC). It was found that with different crystallization temperatures and times the chocolate has a crystallization process where crystals formed are rearranged over time, changing in between six possible morphologies. Similarly, viscoelastic behavior is found in chocolate, where the incorporation of solid particles in the system (sugar), causes an increased viscosity.

Keywords: Chocolate, viscosity, rheology, calorimetry, morphology.

1. INTRODUCCIÓN

El chocolate presenta una estructura morfológica que depende de la composición, de los ingredientes utilizados y del proceso de producción. Los cambios en los ingredientes empleados generan modificaciones en la viscosidad que son de alta importancia en el empaquetado final del chocolate para su venta. En el proceso de manufactura del chocolate, la composición del mismo y la cristalización de la manteca de cacao son vitales para la formación de un buen producto. Dependiendo del proceso de cristalización y la composición de triglicéridos durante la producción del chocolate es posible obtener seis (6) polimorfismos (γ , α , β_2' , β_1' , β_2 y β_1), en donde la estructura más adecuada dentro de la industria del chocolates es la β_2 [1,2]. De igual forma, cada paso del procesamiento del chocolate puede generar cambios en las propiedades del producto final, principalmente en la viscosidad y el acabado final del chocolate [3,4]. Dependiendo del proceso de manufactura se ejerce un esfuerzo o deformación determinado, por lo que se necesita una viscosidad adecuada que facilite el procesamiento del mismo y se impida la posible ruptura de la estructura del chocolate.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron muestras comerciales del chocolate artesanal *Mis Poemas* (60%, 70% y 75% cacao). Para el análisis mediante DSC (Perkin-Elmer, DSC-7) se encapsularon (en cápsulas herméticas de aluminio) alrededor de 5 mg de muestra las cuales fueron calentadas hasta 50 °C por 3 minutos. Posteriormente, se enfrió desde 50°C hasta la temperatura de cristalización (T_c) estudiada (20°C, 10°C y 0°C) a 60 °C/min y finalmente se dejó

a la T_c a diferentes tiempos para luego registrar barridos de calentamiento desde la T_c . Para el estudio reológico se empleó un reómetro (Physica modelo MCR301) con geometría Couette y se realizaron ensayos continuos tanto a esfuerzo de corte como a velocidad de corte controlado a cuatro temperaturas distintas (35°C, 40°C, 45°C y 50°C).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los barridos de calentamiento se pudo observar un cambio significativo en la temperatura de fusión con respecto al tiempo a una temperatura de cristalización fija. Este cambio se ha atribuido a cambios en la estructura cristalina del chocolate [1,2]. A medida que el tiempo aumenta, el cristal se va modificando hasta llegar a una estructura más estable llamada β_2 . De igual forma, la temperatura de cristalización también influye en el tipo de cristal que se genera en la muestra. A medida que la temperatura de cristalización es más alta, se obtiene una temperatura de fusión mayor, por lo que es posible llegar a la estructura más estable del chocolate a un menor tiempo de cristalización. En las Figuras 1 (a) y (b) se observa el cambio experimentado en una muestra con 75% cacao a una temperatura de cristalización de 20°C y 10°C. A temperaturas de cristalización de 0°C, la estructura es muy poco estable, presentando temperaturas de fusión por debajo de los 25°C. Esto se debe a que a bajas temperaturas, la poca movilidad en el sistema impide la modificación de los cristales. En cuanto al porcentaje de cacao de la muestra, a medida que se aumenta el porcentaje del mismo, la energía de fusión es mayor, por lo que se obtiene mayor cristalización. Esto se puede atribuir a que el cacao contiene la manteca de cacao, el cual es responsable del proceso de cristalización. En cuanto al estudio reológico, se pudo observar la influencia de la temperatura en la viscosidad de las muestras, mostrando una reducción de la misma a medida que se aumenta la temperatura de trabajo. De igual forma, la incorporación de cacao al sistema, aumenta la cantidad de elementos grasos por lo que se genera una disminución de la viscosidad como lo muestra la Figura 1 (c).

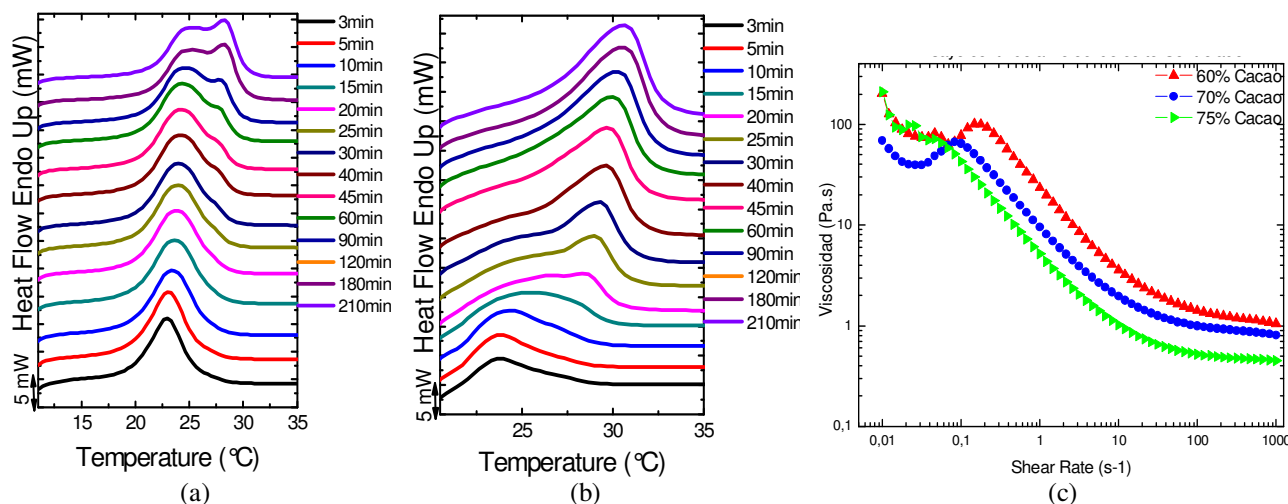


Figura 1. Barridos de calentamiento (DSC) a diferentes tiempos de cristalización para una muestra de chocolate con 75% de cacao a (a) $T_c=20^\circ\text{C}$ y (b) $T_c=10^\circ\text{C}$. (c) Ensayo reológico continuo a velocidad de corte controlada a 45°C para chocolates a diferentes porcentajes de cacao.

4. REFERENCIAS

- [1]. Marangoni A., McGauley S. "Relationship between Crystallization Behavior and Structure in Cocoa Butter". *Crystal Growth and Design* 2003; 3 (1): 95-108
- [2]. Dewettinck K., Foubert I., Basiura M., Goderis B. "Phase Behavior of Cocoa Butter in a Two-Step Isothermal Crystallization". *Crystal Growth and Design* 2004; 4 (6): 1295-1302
- [3]. Taylor J., Van Danne I., Jonne M., Routh S., Wilson D. "Shear Rheology of Molten Crumb Chocolate". *Journal Of Food Science* 2009; 74 (2): 55-61
- [4]. Afoakwa E., Paterson A., Fowler M. "Factors influencing rheological and textural qualities in chocolate". *Trends in Food Science and Technology* 2007; 18: 290-298

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN E AEROGEL DE ARCILLA/POLÍMERO

Laura Montalbán^{1,2}, Miguel Sánchez - Soto^{1}, María Virginia Candal²*

1: Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, c/ Colom 114, 08222-Terrassa, Barcelona, España.

2: Universidad Simón Bolívar, Departamento de Mecánica, Sección de Polímeros, Apartado 89000,

Caracas 1080-A, Venezuela.

* e-mail: m.sanchez-soto@upc.edu

RESUMEN

El principal objetivo de este estudio fue la fabricación de aerogel de arcilla/polímero a partir de montmorillonita (MMT-Na⁺) y un polímero biodegradable (Polivinil alcohol PVOH) los cuales se esperan que puedan sustituir en el mercado a las espumas poliméricas convencionales (Poliestireno (PS) expandido o Poliuretano (PU)) en aplicaciones para aislamiento térmico, resistencia mecánica al impacto (embalajes) y construcción. Se estudió, además, el efecto de agregar agentes retardantes a la llama sobre las formulaciones preparadas. Los aerogel de MMT-Na⁺/PVOH poseen propiedades mecánicas (compresión e impacto) y térmicas similares a las del PUR.

Palabras Claves: Aerogel, arcilla, Polivinil alcohol, Montmorillonita.

ABSTRACT

The major objective of this the study was the fabrication of clay/polymer aerogel from montmorillonite (MMT-Na⁺) and a biodegradable polymer (Polyvinyl alcohol PVOH) which are expected to be replaced in the market for conventional polymeric foams (expanded Polystyrene (PS) or Polyurethane (PU)) in thermal isolation, impact resistance (packaging) and construction applications. Moreover, the effect of adding flame retardant agents for the formulations prepared were studied. MMT-Na⁺/PVOH aerogel have mechanical properties (compression and impact) and thermal properties similar to PUR.

Keywords: Aerogel, Clay, Polyvinyl alcohol, Montmorillonite.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, ha crecido la preocupación por el impacto producido por las actividades industriales y los polímeros en el ecosistema. Debido a esto, se están buscando formas de producir nuevos materiales poliméricos de baja densidad que sean amigables con el medio ambiente, a través de procesos limpios y más ecológicos. Una novedosa alternativa, basada en los nanocompuestos, la constituyen los aerogel de arcilla/polímero, producidos a partir de la liofilización de geles de arcilla esmécticas y cuyas densidades se encuentran entre los 0,01 – 0,15 g/cm³.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales empleados fueron montmorillonita (MMT-Na⁺) grado polímero de Nanocor Inc, PVOH hidrolizado (98 – 99%) de Sigma Aldrich de Mw = 31000 – 50000 g/mol y retardantes a la llama: polifosfatos de amonio (APP), hidróxido de aluminio (Al(OH)₃) y permanganato de potasio (KMnO₄).

Se realizaron mezclas arcilla/PVOH (2,5/5, 2,5/2,5, 5/2,5, 5/5) modificando las composiciones porcentuales de los mismos; posteriormente, se agregaron compuestos retardantes a la llama realizando mezclas con las siguientes proporciones: PVOH=5%, MMT=3-5%, KMnO₄=0,5%, Al(OH)₃=2-3-5%, Budit 3079=2% y Budit 3167=2%. El primer paso para la fabricación de los aerogel consistió en la disolución de PVOH en agua a 80°C. Simultáneamente, se preparó un gel de arcilla mediante la dispersión de la MMT-Na⁺ en agua con un agitador de alta velocidad. Luego, se incorporó la solución acuosa de PVOH en el gel de arcilla agitando a baja velocidad. La mezcla se transfirió a los moldes correspondientes donde se enfriaron en un baño de etanol a - 80°C y se liofilizó por 4 días. Las probetas obtenidas fueron caracterizadas a través de microscopía electrónica de barrido y se sometieron a ensayos de compresión, impacto instrumentado y análisis termogravimétrico (TGA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

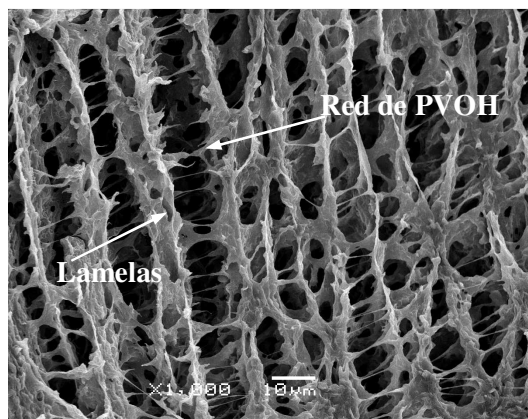


Figura 1. Microestructura de aerogel de arcilla/PVOH.

Los aerogeles de arcilla/PVOH presentaron una morfología lamelar producto del apilamiento de las láminas de MMT y su posterior orientación en dirección del crecimiento de los cristales de hielo. Estas lamelas se encuentran organizadas en una estructura de casa de cartas recubierta por una extensa red de polímero. Esto es posible, debido a la alta interacción del PVOH con la MMT mediante la formación de puentes de hidrógeno (Figura 1) ^[1]. Al medir las propiedades mecánicas de las mezclas se encontró que a mayores cantidades de PVOH se reportó un aumento en el módulo a compresión de hasta un 580%, debido a la acción reforzante de la extensa red de polímero, la cual permite transferir de una manera más eficiente el esfuerzo aplicado ^[2]. A mayor cantidad de arcilla se registró un aumento en el módulo de hasta un 470% producto del incremento de las interacciones interfaciales entre el PVOH y la MMT y la disminución de la movilidad de las cadenas ^[3].

Los aerogeles de arcilla/PVOH sometidos a impacto registraron una mayor absorción de energía con el aumento en la cantidad de PVOH, debido a la disipación cooperativa entre la red interconectada de polímero y la MMT. De la misma manera, para las composiciones con menores contenidos en polímero, el aumento de arcilla no afectó considerablemente las propiedades mecánicas al impacto. Sin embargo, a mayores concentraciones de PVOH, el aumento en la cantidad de MMT incrementó la resistencia al impacto de los aerogeles.

Finalmente, se pudo fabricar una composición de aerogel de arcilla/PVOH con un módulo a compresión (2 MPa) y energía absorbida similar al del PS expandido. No obstante, la diferencia entre la densidad del aerogel ($0,16 \text{ g/cm}^3$) y el PS expandido ($0,02 \text{ g/cm}^3$) limita su uso en aplicaciones como embalajes. A pesar de esto, las propiedades de los aerogeles de arcilla/PVOH pueden ser comparadas con las del PU rígido cuya densidad puede llegar a los $0,16 \text{ g/cm}^3$ y posee una resistencia a la compresión similar a las de estos materiales compuestos (880 KPa). Los aerogeles de arcilla/PVOH podrían sustituir al PUR. Por otro lado, la pérdida en peso de los aerogeles de arcilla/PVOH modificados con APP es más lenta en comparación con los aerogeles puros correspondientes. Esto se debe al efecto físico de intumescencia, el cual se caracteriza por la formación de una capa carbonizada, la cual se infla y protege al polímero de los gases que puedan alimentar la llama. Las composiciones modificadas con $\text{Al}(\text{OH})_3$ también mejoraron su estabilidad térmica hasta 600°C producto de la descomposición de este compuesto en H_2O y Al_2O_3 , los cuales diluyeron los gases combustibles y formaron una barrera para evitar la degradación del polímero.

Sin embargo, las formulaciones que contenían KMnO_4 no presentaron un cambio considerable en cuanto a su descomposición térmica con respecto a los aerogeles sin agentes retardantes a la llama ^[4]. Los aerogeles modificados con BUDIT presentaron un proceso de combustión más lento que se extiende hasta 700°C , en comparación con el del PS expandido (450°C). Finalmente, la pérdida en peso de estos materiales compuestos es comparable con la del PUR.

4. REFERENCIAS

- [1]. Gawryla M, Schiraldi D. *Macromolecular Journals*. 2009; 24: 1383–1393.
- [2]. Tjong SC. *Materials Science and Engineering*. 2006; 53: 73–197.
- [3]. Johnson J, Spikowsky J, Schiraldi D. *Applied Materials and Interfaces*. 2009; 1(6): 1305 – 1309.
- [4]. Troitzsht J. *Plastics flammability handbook*, Hanser Publishers., 2004, p. 133 – 137.

ETIQUETADO EN EL MOLDE DE PIEZAS DE PP EMPLEANDO PELÍCULAS DE BOPP

Gabriela Sar¹, María Virginia Candal^{1}, Magda Castillo², Agustín Torres²*

1: Universidad Simón Bolívar, Departamento de Mecánica, Sección de Polímeros, Apartado 89000,
Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Departamento de Aplicaciones, Indesca. Complejo Petroquímico "Ana María Campos", Municipio Miranda 4036,
Estado Zulia, Venezuela

* e-mail: mcandal@usb.ve

RESUMEN

Este trabajo pretende simular la técnica de etiquetado en el molde utilizando PP nacional con el fin de estudiar la influencia de las variables del proceso de moldeo por sobreinyección sobre la fuerza de adherencia producida entre una película de BOPP y una resina sobreinyectada (Propilven PP J600). Se encontró que una mayor temperatura de inyección del PP puede ocasionar tanto un aumento como una disminución en la resistencia de la unión adhesiva. El aumento de la temperatura del molde causa un incremento en la fuerza de adherencia, mientras que al aumentar la velocidad de inyección se observó lo opuesto. El efecto de la presión sostenida fue en la mayoría de los casos muy reducido. Estos resultados fueron coherentes, en gran medida, con los obtenidos mediante la predicción de un modelo creado al usar un programa computacional de diseño de experimentos (DOE). Este trabajo posee gran aplicación en la industria del envase.

Palabras Claves: etiquetado en el molde, diseño de experimentos, sobreinyección, moldeo por inyección.

ABSTRACT

The objective of this work was to simulate in-mold labeling technique using Venezuelan PP to study the influence of overmoulding over the adherence strength between BOPP film and PP resin (Propilven grade J600). It was found that the increase of the injection temperature can generate either an increment or a decrease of the adherence strength. Increasing mold temperature causes an increment in the adherence strength of the interphase, and increasing injection velocity produces a decrease of the adherence strength. The effect of the holding/packing pressure was not relevant. These results were coherent with those obtained by a model created using the design of experiments (DOE) software program. This work has an enormous application in the packaging industries.

Keywords: in-mold labeling technique, design of experiments, overmoulding, injection molding.

1. INTRODUCCIÓN

El etiquetado en el molde es una tecnología sumamente novedosa que permite decorar piezas plásticas brindando un excelente acabado a las mismas sin la necesidad de emplear pegamentos. El gran atractivo de esta técnica es la reducción en el tiempo de producción de la pieza, ya que la decoración se realiza en ese mismo paso. La etiqueta es colocada en el molde por un robot, posteriormente, se cierra el molde y se procede a la inyección del polímero. Por afinidad entre los materiales y variables del proceso de sobreinyección, ambos materiales (etiqueta y polímero inyectado) se adhieren. Se ha encontrado un amplio rango de aplicaciones, particularmente, en el campo de envases y empaques.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon una película biorientada de polipropileno (BOPP) y un polipropileno (PP J600) de Propilven (MFI=7 g/10 min). Se estudió la influencia de las variables del moldeo por inyección ($T_{\text{inyección}}$, T_{molde} , V_{iny} y $P_{\text{sostenida}}$) en la medición de la fuerza de adherencia resultante entre una película de BOPP y PP, simulando el proceso de etiquetado en el molde. Se utilizó un diseño de experimentos (DOE) para establecer los límites de las variables del proceso y generar un modelo estadístico de interacción que redujera la cantidad de condiciones necesarias para lograr el objetivo principal. El rango de estudio fue el siguiente: $T_{\text{inyección}}$ =220-250°C, T_{molde} =24-40°C, V_{iny} =25-150mm/s y $P_{\text{sostenida}}$ =5-20MPa.

En cuanto al proceso de sobreinyección, se tomó en cuenta la dimensión de la cavidad del molde (placas cuadradas de 60x60x1mm), para obtener muestras de la película de BOPP con un área de 55x50mm, las cuales fueron forradas con papel de aluminio cubriendo un área de 35x50mm. Se situó la película dentro de la cavidad

y fue fijada con cinta adhesiva. Se procedió a inyectar la resina de PP obteniéndose la placa con la película adherida. Se realizaron ensayos de pelado a 180° (“peeling”) en una máquina de ensayos universales (Instron 5500R) a una velocidad de mordazas de 35 mm/min. Se determinó la fuerza máxima de adherencia y se crearon las curvas de tendencia respectivas para cada uno de los parámetros modificados. Al analizar los resultados en un programa de análisis estadístico (E-Chip), se obtuvieron los parámetros característicos del sistema y las graficas de superficie de respuesta.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Todos los títulos de las secciones principales (títulos de 1 nivel) serán numerados con números arábigos, a saber: La adhesión entre los materiales se estaría alcanzando exitosamente gracias a la interdifusión del material fundido con la película, cumpliéndose la Teoría de la Difusión⁽¹⁾. Se encontró que al aumentar la T_{molde} se incrementa la fuerza de adherencia (figura 1), lo cual ocurre con muy altas o muy bajas $T_{\text{inyección}}$. Este comportamiento ocurre porque al incrementar la temperatura, se promueve el contacto íntimo entre el polímero fundido (PP) y la superficie del sustrato (película de BOPP), mejorando la mojabilidad y por consiguiente, la fusión e interdifusión del PP a través del BOPP, creando una interfase de interpenetración de cadenas⁽²⁾. A mayores T_{molde} y $T_{\text{inyección}}$, el tiempo de solidificación de la interfase es mayor, dando oportunidad a que el proceso de interdifusión ocurra por más tiempo conllevando a una unión adhesiva más fuerte⁽³⁾.

El aumento de la V_{iny} genera la disminución de la fuerza de adherencia (figura 2); esto sugiere que altas V_{iny} generan una orientación excesiva de las cadenas del fundido (PP), lo cual desfavorece el mojado de la superficie y la difusión final. Finalmente, al variar la $P_{\text{sostenida}}$ se encontró que los cambios eran mínimos. Estos resultados fueron coherentes a los obtenidos mediante la predicción de un modelo creado al usar el diseño de experimentos (DOE) con el programa computacional E-Chip.

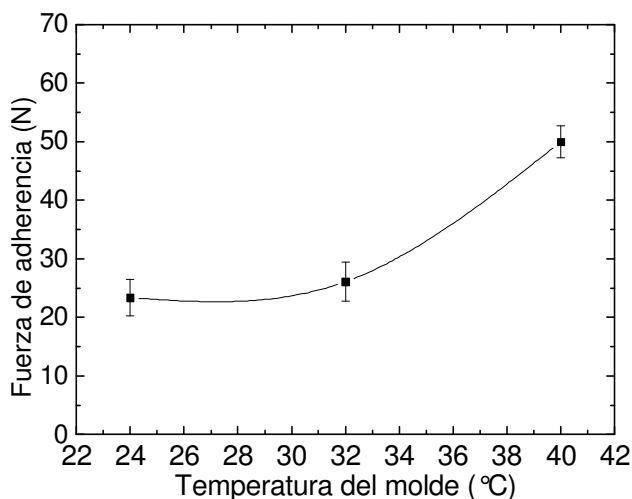


Fig. 1: T_{molde} vs. Fuerza de adherencia ($T_{\text{fundido}}=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{iny}}=150\text{ mm/seg}$ y $P_{\text{sostenida}}=5\text{ MPa}$).

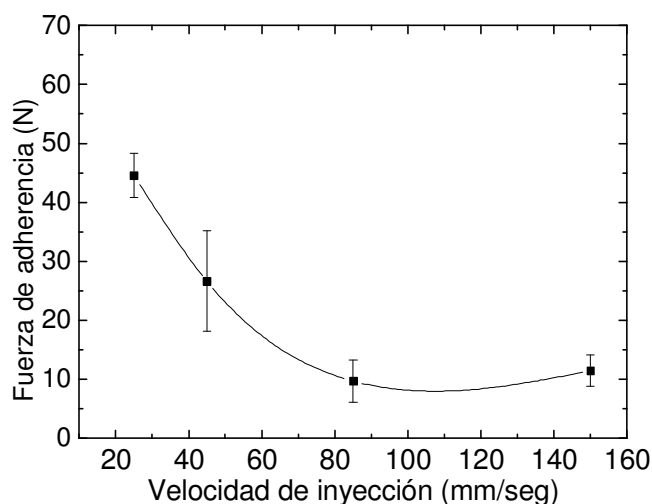


Fig. 2 V_{iny} vs. Fuerza de adherencia. ($T_{\text{fundido}}=220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{molde}}=24\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{sostenida}}=20\text{ MPa}$).

4. REFERENCIAS

- [1]. D.Weng,, J.Andriues, P.Morin, K.Saunders y J.Politis, *J Injection Technology* 2000; 4 (1), 22-
- [2]. M. V. Candal, A. Gordillo, G. Terife, O.O. Santana, *SPE's ANTEC 2007*, Cincinnati, Mayo 2007, s/p.
- [3]. A. Pocius, “*Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction*”, Hanser Publishers, Munich (2002).

DISEÑO DE MOLDES DE INYECCIÓN PARA SISTEMA VÁLVULA FLOTADOR USANDO BOTELLAS DE PET COMO FLOTANTE

Mariangel Berroterán¹, María Virginia Candal^{1}, Nelson Colls², Magda Castillo³ y Luis Marín³*

1: Universidad Simón Bolívar, Departamento de Mecánica, Sección de Polímeros, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Industrias Q`Productos, Zona Industrial Santa Cruz, Galpón Q'tanque, Santa Cruz de Aragua, Edo Aragua, Venezuela.

3: Departamento de Aplicaciones, Indesca. Complejo Petroquímico "Ana María Campos", Municipio Miranda 4036, Edo. Zulia, Venezuela

*e-mail: mcandal@usb.ve

RESUMEN

Se diseñaron las piezas plásticas que conforma el sistema base de válvula flotador considerando el uso de una botella de PET como flotante, en lugar de las esferas comúnmente utilizadas. Ésta idea surgió con el fin de promover el reuso de las botellas plásticas y disminuir los desechos plásticos en el ambiente. Adicionalmente, se redujeron los espesores de las piezas para disminuir la cantidad de plástico utilizada en las piezas y acortar los tiempos de ciclo. A partir de dichas piezas, se diseñaron los moldes respectivos y se determinaron las condiciones óptimas de inyección para cada una. Para la válvula, el espesor máximo fue 2 mm con tiempo de ciclo de 8 s; para el conector roscado y el brazo del flotante, dicho espesor fue 2,5 mm y los tiempos de ciclo fueron 16 y 13 s, respectivamente. Los tres moldes diseñados son de dos platos y dos cavidades, mecanizadas en postizos individuales. Los sistemas de refrigeración propuestos para los tres moldes fueron canales en forma de "u" y el sistema de expulsión está compuesto por pines. El molde del conector roscado es el más complejo por ser de doble apertura.

Palabras claves: *válvula flotador, reuso, botellas de PET, moldes de inyección.*

ABSTRACT

The plastic parts for a float-valve-base system were designed. In the design was considered the use of PET bottles as floating device instead of the regular spheres. This was done to promote the reuse of this plastic container and to decrease plastics residues in the environment. Additionally, the part thickness was reduced to use less plastic on the parts, and to decrease cycle times. Each mold was designed and the optimum injection molding conditions were determined for each piece. For the valve, the minimum thickness was 2 mm with an eight-second cycle time; for the threaded connector and floating arm, the thickness was 2,5 mm, for both pieces. Their cycles times were 16 s and 13 s, respectively. All molds are two-plate, with two cavities, using inserts for the each individual cavity. The refrigerating system proposed uses u-shape channel, and the expulsion system is composed by ejector pins. Threaded connector's mold is more complex due to the expulsion system, which requires two-step opening.

Keywords: *float valve, reuse, pet bottles, injection molds.*

1. INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, los sistemas de válvula flotador para tanques de agua se fabrican con metales como latón o cobre. Sin embargo, para disminuir costos y hacerlos más resistentes a la corrosión, se han empleado algunos polímeros para la elaboración de las piezas que los conforman, la cuales se fabrican por moldeo por inyección. Por ello, es preciso diseñar los moldes considerando todos los detalles que sean necesarios para lograr que su ensamblaje y funcionamiento sean los correctos y, al mismo tiempo, de manufactura sencilla. Para ello, se utilizan los programas computacionales diseño, ingeniería y manufactura asistidos por computadora (CAD/CAE/CAM). En este proyecto, se busca diseñar los moldes para un sistema válvula flotador, donde su principal característica será el uso de botellas de PET (de 1; 1,5 o 2 L) como flotante, con el fin de concientizar

a la población sobre el reuso de desechos y contribuir con el cuidado ambiental ⁽¹⁾.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se diseñaron las piezas y sus respectivos moldes empleando herramientas CAD (Solidworks® y Proengineer®) y para las simulaciones del proceso de inyección se empleó un programa CAE (Autodesk Moldflow Insight 2010). Se propuso como material de fabricación de las piezas al polietileno de alta densidad (PEAD), grado Venelene® 2908APUV (MFI = 10,5 g/10 min). En primer lugar, se diseñaron las piezas plásticas: válvula, conector roscado y brazo del flotante, a partir de otras ya existentes en el mercado, optimizando espesores y formas. Una vez definido los modelos, se diseñaron los moldes de inyección considerando el sistema de alimentación, refrigeración y expulsión. Las distintas propuestas fueron evaluadas con el programa Moldflow® y, a partir de esos resultados, se definieron los moldes y las condiciones óptimas para la inyección de las piezas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El diseño para el sistema válvula flotador quedó definido como se muestra en la figura 1. La válvula es un tubo central con tres discos y una punta cónica formada por cuatro nervios entrecruzados. El conector roscado es la pieza más compleja, donde un extremo tiene rosca externa e internamente tiene tres diámetros distintos, siendo el más pequeño en donde ocurre el sello con la válvula que controla el paso del agua durante el llenado del tanque. El brazo del flotante es una pieza larga con un extremo plano donde se ubica la punta cónica que será ensamblada con la botella de PET. Para el sistema de alimentación de los moldes, se diseñaron canales con forma trapezoidal modificada ⁽¹⁾ y para el de refrigeración, canales circulares en forma de “U”.

Al evaluar cada uno de los moldes se obtuvo que dichos diseños fueron eficientes ya que, de acuerdo a los resultados en las fases de llenado, enfriamiento y compactación, se observó que las piezas son inyectadas sin inconvenientes y se obtienen sin defectos de rechupes, alabeo ni esfuerzos residuales. En cuanto a los tiempos de ciclo, para la válvula se logró 8 s, para el conector roscado (figura 2), 16 s, y para el brazo del flotante, 13 s; esto indica que la producción deseada de estas piezas por la empresa es fácilmente alcanzada, ya que cubre el total de tanques producidos mensualmente. Los tres moldes son de dos platos y dos cavidades; dos de ellos son de apertura simple (para la válvula y el brazo del flotante) y para el conector roscado es de doble apertura debido a la complejidad de la pieza. Se seleccionaron placas estándares de la compañía DME para los tres casos. Para el molde de doble apertura, se diseñaron dos correderas diferentes entre sí por pieza y se seleccionaron pines diagonales (trinquetes) DME con 20° de inclinación ⁽²⁾.

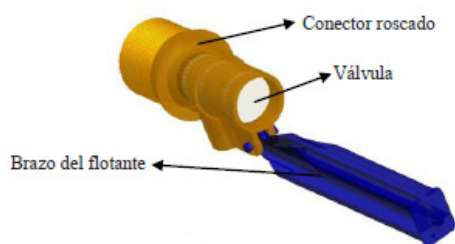


Figura 1. Piezas que conforman el sistema válvula flotador.

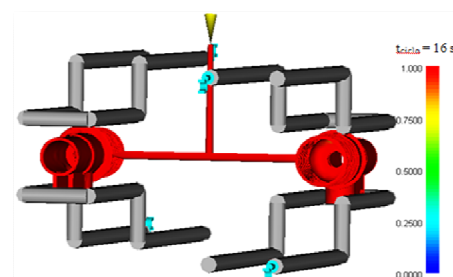


Figura 2. Formación de capa sólida (tiempo de ciclo) en el conector roscado.

4. REFERENCIAS

- [1]. González, J., Ichazo, M., Perera, R. y Velarde, A., Manual de Reciclaje de Residuos Plásticos, FUNVEPLAS, Universidad Simón Bolívar (Venezuela), Cap. 3.
- [2]. Menges, G., Michaeli, W. y Mohren, P., *How to Make Injection Molds*, Ed. Hanser Publishers (Alemania), 2001, Cap. 4 - 10.
- [3]. Gordon, M. J., Total Quality Process Control for Injection Molding, Ed. John Wiley & Sons, Inc. (USA), 2010, Cap. 8.

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ANDAMIOS BIODEGRADABLES A PARTIR DE MEZCLAS DE POLICAPROLACTONA / ZEÍNA

Jaime R. Salazar¹, Veluska Arias¹, Marcos Sabino^{1*}¹: Grupo B5IDA, Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

* e-mail: msabino@usb.ve

RESUMEN

En el presente trabajo se elaboraron estructuras tipo andamios biodegradables a partir de mezclas de policaprolactona (PCL)/ Zeína a concentraciones (50/50, 75/25 % p/p); siendo la zeína una proteína de origen vegetal. Las mezclas se prepararon en solución y se consiguieron láminas delgadas por evaporación de solvente. Luego se hidrataron en agua destilada por 24 y 48 h a 25°C, se sometieron a secado lento durante 3 días y a la acción de microondas (ciclo total: 3 min, repartidos en intervalos de 1 min a 625W y 30 seg a 0 W). El proceso térmico mediante microondas permitió la expansión de los laminados generando estructuras porosas. Las muestras fueron caracterizadas preliminarmente utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Actualmente se encuentran en un proceso de hidrólisis en una solución de cloruro de sodio al 0,9% (suero fisiológico) a una temperatura entre (35-38) °C durante 6 meses. El análisis térmico DSC muestra inmiscibilidad en el sistema lo cual fue además verificado mediante FTIR, y no se observaron mayores cambios en dichos resultados luego de aplicar la radiación microonda. Por otra parte, las imágenes obtenidas por MEB evidencian la obtención de una morfología interna de microporos interconectados, siendo la mezcla 50/50 p/p la de mayor interés. Esto demuestra la alta potencialidad de estas mezclas para obtener andamios para aplicaciones biomédicas.

Palabras Claves: Andamios biodegradables, Policaprolactona, Zeína, degradación hidrolítica.

ABSTRACT

The aim of this research work is to study a biodegradable scaffold from PCL/zein blends (50/50, 75/25 % w/w); zein being a vegetable protein. Blends were achieved in solution and thin laminates were obtained by solvent casting. After that they were hydrated in distilled water for 24 to 48 h at room temperature for a subsequent slow drying during 3 days. After that, subjected to the action of microwave (total cycle: 3 min, divided into intervals of 1 min at 625W and 30 seconds at 0 W). The microwave thermal process led to the expansion of generating rolled porous structures. The samples were preliminarily characterized using differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). They are currently in the process of digestion in a solution of sodium chloride 0.9% at a temperature (35-38) ° C for 6 months. DSC thermal analysis show immiscibility in the system which was also verified by FTIR, and were not major changes in these results after applying microwave radiation. On the other hand, the SEM images obtained evidence an internal morphology of interconnected micropores, being the most interesting blend 50/50. This demonstrates the high potential of these mixtures to obtain biodegradable scaffolds for biomedical applications.

Keywords: Biodegradable Scaffold, Polycaprolactone, Zein, hydrolytic degradation.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de los andamios poliméricos en la regeneración de tejidos se produjo en la década de 1980, y desde ese momento ha desempeñado un papel fundamental en la ingeniería de tejidos. Un andamio biodegradable se refiere a una matriz de apoyo temporal colocada para regenerar células y mejorar, mantener o restablecer un tejido en particular¹. En el presente trabajo se emplearán mezclas de un polímero natural, la zeína, proteína globular presente en cereales como el maíz, la cual es atóxica y resulta altamente biocompatible²; y una matriz sintética de policaprolactona un poliéster alifático ampliamente conocido en este tipo de aplicaciones biomédicas. A partir de estos polímeros se elaboraron los andamios donde la porosidad, la biocompatibilidad y la biodegradabilidad son los factores a considerar para determinar la aplicación final de las estructuras obtenidas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para preparar las mezclas se utilizaron como solventes cloroformo para la PCL y acetona para la zeína. Estos se evaporaron luego del mezclado y se logró formar láminas delgadas, que fueron hidratadas con agua destilada por 24 y 48 h a temperatura de 25°C. Las muestras se secaron lentamente por tres días al colocarlas entre láminas de vidrio

y se sometieron a la acción de un microondas a una potencia de 625 W. De esta manera se obtuvieron estructuras porosas que fueron caracterizadas por MEB (JEOL JSM- 6390, 25kV, muestras fracturadas criogénicamente); DSC (Perkin Elmer, DSC-7, 5 mg de muestra, N₂(g), 20°C/min) e IR (FTIR Nicolet, 32 barridos, 4cm⁻¹).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de las mediciones por DSC se presentan en la tabla 1 (por razones de espacio sólo se muestran los resultados de la hidratación a 48 h). Se observa que las mezclas hidratadas y sometidas a microondas son inmiscibles e incompatibles, ya que tienden a mantener la temperatura de fusión pico de la PCL, mientras que aumenta sutilmente la temperatura de cristalización pico, se aprecia una cierta disminución en el ΔH_f (antes de la hidratación) que está asociado a la cristalinidad de las mezclas, pero ningún cambios apreciable en el ΔH_f después de la acción microondas. Los resultados obtenidos por DSC fueron ratificados por FTIR debido a que no se apreciaron cambios en las bandas y modos de vibraciones de la PCL.

Tabla 1. Propiedades de la fase PCL en las mezclas PCL/Zéina obtenidas mediante DSC, 2do calentamiento.

Sin microondas ni hidratación				Con microondas e hidratación			
Muestra	Tfp (°C)	Tcp(°C)	ΔH_f (J/g)*	Muestra	Tfp (°C)	Tcp(°C)	ΔH_f (J/g)*
100/0	57,67	21,33	70,00	100/0	57,40	22,93	70,74
75/25	57,00	29,33	63,58	75/25	58,40	30,44	69,00
50/50	56,34	28,66	58,00	50/50	57,70	27,71	72,00

* valores normalizados

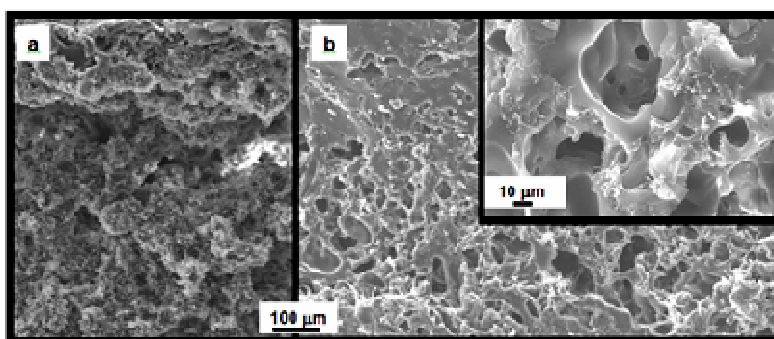


Figura 1. Micrografías de la mezcla 50/50. (a) sin microondas. (b) con microondas.

Por otra parte, en la figura 1 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de la sección transversal de la mezcla 50/50 por ser la más representativa en cuanto a la morfología presentada. En la figura 1a se aprecia claramente las dos fases correspondientes a la PCL y zeína, fractura continua. En la imagen 1.b se observa la aparición de una gran cantidad de poros en la estructura producto de la acción del microondas que se aprecia mejor en el detalle de la esquina superior, donde se evidencian claramente microporos interconectados con tamaños alrededor de 30-40 μm , lo cual es una característica esperada en los andamios. Es posible que la proteína y el agua retenida en la estructura sean responsables de dicha expansión inducida por la radiación microondas.

4. AGRADECIMIENTOS

Al Grupo de Polímeros-USB por el uso del DSC y FTIR, al Centro de Ingeniería de Superficies Lab. E- USB por los análisis MEB.

5. REFERENCIAS

- [1]. X. Ma Peter, Elisseeff Jennifer. Scaffolding in Tissue Engineering. Londres: Taylor & Francis Group. 2006.
- [2]. J. Dong, Q. Sun, J. Wang., Biomaterials 25 (2004) 4691–4697.

OBTENCIÓN DE ANDAMIOS BIODEGRADABLES MEDIANTE BIOEXTRUSIÓN

Marielys C. Loaiza^{1,2}, Marcos A. Sabino^{1*}, Paulo Jorge Bártolo³, Marco Domingos³, Alejandro J. Müller⁴

1: Dpto. de Química, Grupo B5IDA, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Dpto. de Química, Universidad Nacional Experimental Francisco de Miranda. Falcón, Venezuela

3: Center for Rapid and Sustainable Product Development, Polytechnic Institute of Leiria (IPL). Leiria, Portugal

4: Dpto. de Ciencia de los Materiales, GPUSB, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

* e-mail: msabino@usb.ve

RESUMEN

En esta investigación se obtuvieron andamios biodegradables de mezclas de poli-(ácido láctico)/poli-(ε-caprolactona) (PLA/PCL) obtenidas en solución, cuyas proporciones en peso/peso (p/p) fueron 100/0, 90/10, 80/20, 0/100, mediante la técnica de bioextrusión conocida como bioextrusión. Todas las mezclas fueron caracterizadas por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), observándose la variación en la morfología y la cristalinidad cuando el material se encontraba orientado (andamios) y sin orientar (mezclas iniciales). Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se observó la distribución de orientación, porosidad e interconectividad, características de un andamio biodegradable.

Palabras Claves: Andamios biodegradables, bioextrusión, polimezcla poli-(ácido láctico)/poli-(ε-caprolactona)

ABSTRACT

In this investigation biodegradable scaffolds were obtained from mixtures of poly-(lactic acid)/poly-(ε-caprolactone) (PLA/PCL) obtained in solution, whose proportions in weight/weight (w/w) were 100/0, 90/10, 80/20, 0/100, using the technique known as bioextrusion. All blends were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC), showing the variation in the morphology and crystallinity when the material was oriented (scaffolds) and unoriented (original mixtures). By Scanning Electron Microscopy (SEM) the distribution of orientation, porosity and interconnectivity were observed, these are characteristics of a biodegradable scaffold.

Keywords: Biodegradable scaffolds, bioextrusion, Polyblends Poly-(lactic acid)/poly-(ε-caprolactone).

1. INTRODUCCIÓN

Los andamios biodegradables son estructuras tridimensionales utilizadas en la ingeniería de tejidos para el crecimiento celular de manera organizada. Una de la técnicas usadas para la fabricación de éstos, es la bioextrusión, la cual es un proceso de fabricación aditiva, cuyas principales ventajas son producir rápidamente estructuras tridimensionales complejas, utilizar diferentes materias primas y con alta reproducibilidad, de allí que se puedan obtener andamios con forma y morfología interna predefinidas, permitiendo un control en el tamaño y la distribución de los poros. [1]

Para la fabricación de los andamios biodegradables, es necesario utilizar materiales con características de biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad y con velocidades de degradación aceptables, tales como el PLA y la PCL. Es por ello que en esta investigación se trabajó con mezclas de dichos materiales y se evaluaron como variaron la morfología y la cristalinidad al fabricar los andamios (obtención de fibras), lo cual debe ser considerado cuando su aplicación final sea la biomedicina.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los polímeros utilizados fueron: PLA, de NatureWorks®, grado 2002D y PCL, marca P-787 (Union Carbide). Para la obtención de las mezclas en solución se utilizó Cloroformo de Sigma Aldrich, como solvente, y mediante agitación mecánica y/o magnética, a temperatura ambiente, se obtuvieron mezclas de proporciones PLA/PCL (p/p): 100/0, 90/10, 80/20, 0/100. Con dichas mezclas, se obtuvieron láminas, las cuales fueron cortadas en trozos muy pequeños para alimentar la bioextrusora, desarrollada por el Instituto Politécnico de Leiria de Portugal (I.P.L., Pt) usando temperaturas de 180°C para las mezclas con PLA y 70°C para la mezcla 0/100. Para este trabajo, la caracterización de las mezclas y de los andamios, se realizó mediante Calorimetría

Diferencial de Barrido (DSC), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para así verificar la orientación en las fibras obtenidas mediante el proceso de bioextrusión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A partir de las mezclas de PLA/PCL se obtuvieron andamios biodegradables, cuya geometría es de un prisma rectangular de dimensiones 30,6 mm de ancho, 30,6 mm de largo y 3,5 mm de alto. En la figura 1, se observa una vista general y un detalle (MEB) de un andamio de PLA/PCL (80/20), donde se tienen poros cuadrados interconectados de 450 μm . Las fibras que los conforman son de formas cilíndricas de 300 μm de diámetro, las cuales presentan una buena sinterización, hecho que además puede apreciarse en las marcas de las fibras superficiales de la micrografía. Por otro lado, los análisis por FTIR mostraron las bandas características de cada homopolímero en las mezclas, sin mostrar evidencias de ningún tipo de compatibilización.

En la figura 2 se presentan los barridos del primer calentamiento en el DSC de la mezcla inicial de PLA/PCL (80/20) y su andamio (scaffold). La primera endoterma de fusión corresponde en ambos casos a la PCL (cerca a los 55 $^{\circ}\text{C}$). La muestra del andamio presenta una cristalización en frío para el componente de PLA bastante pronunciada que indica una mayor propensión a la cristalización que la mezcla no bioextruída, posiblemente debida a una mayor densidad de núcleos, inducida por la orientación impartida durante la bioextrusión. Pero en cambio el componente de PLA en la mezcla no orientada, cristaliza muy poco en frío y presenta una entalpía latente de fusión de magnitud muy inferior a la de la muestra bioextruída.

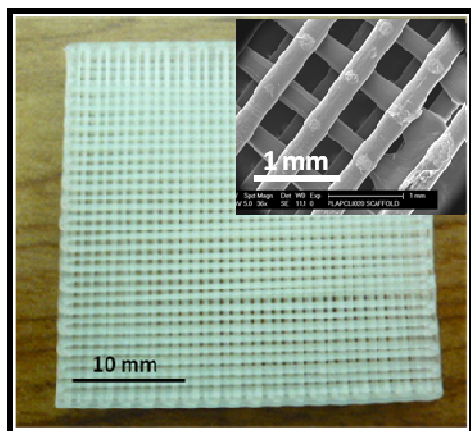


Figura 1. Andamios biodegradables de PLA/PCL (80/20), vista general y detalle observado por MEB

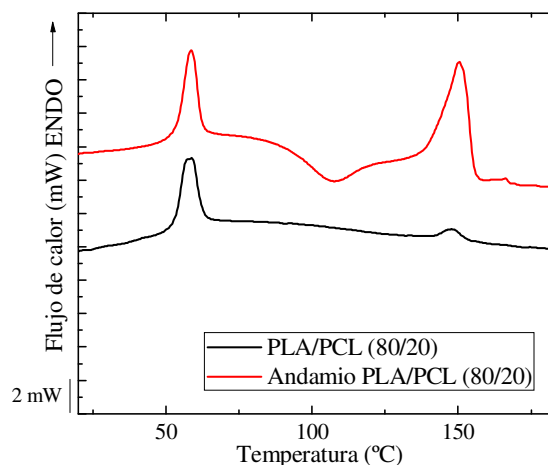


Figura 2. Corrida de DSC del primer calentamiento de la mezcla inicial y el andamio de PLA/PCL (80/20)

4. REFERENCIAS

- [1]. Domingos, M., Dinucci, D., Cometa, S., Alderighi, M., Bártolo, P.J., Chiellini, F. Intern. J. Biomaterials. 2009; article ID 239643, doi:10.1155/2009/239643.
- [2]. Brito, Y., Sabino, M., Ronca, G., Albuerne, J., Müller, A.J. Rev. Latinoamer. Met. y Mat. 2006; 26 (2): 61-75.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE HIDROGELES INTERPENETRADOS EN BASE A ACRILAMIDA USANDO LIGNINA COMO FASE INTERPENETRADA

Carolina Chacón¹, Marcos Sabino^{1*}, Narciso Pérez²

1: Grupo B5IDA, Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Departamento de Procesos y Sistemas, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

* e-mail: msabino@usb.ve

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron hidrogeles interpenetrados de acrilamida (AAM)/anhídrido maleico (AM), en presencia de peroxidisulfato de Amonio como iniciador y N,N'-metilen-bis-acrilamida como monómero entrecruzante (AE), utilizando como fase interpenetrada lignina Indulin AT (LN) carbonizada y sin carbonizar. Se estudió la influencia del grado de entrecruzamiento y la composición de los hidrogeles sintetizados sobre el proceso de hinchamiento. La caracterización se llevó a cabo mediante las técnicas de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y del estudio del proceso de hinchamiento y desorción a temperatura ambiente. Se comprobó que la incorporación de lignina a los sistemas y las diferentes proporciones de AAM/AM/AE en los mismos, afecta la capacidad de hinchamiento de los geles. Se alcanzaron capacidades de hinchamiento de 13343% y se comprobó que el tipo de lignina utilizada influye directamente en las propiedades de hinchamiento, reportándose una disminución del contenido de agua del hidrogel en el equilibrio alrededor de un 25% cuando la fase interpenetrada está compuesta por lignina carbón-activada en comparación con la lignina Indulin AT.

Palabras Claves: Hidrogel, Polímero de Red Interpenetrada, Acrilamida, lignina.

ABSTRACT

In this paper it was studied the synthesis of interpenetrated hydrogels of acrylamide (AAM)/maleic anhydride (AM) using ammonium peroxydisulfate as initiator and N,N'-methylene-bis-acrylamide as crosslinking monomer (AE), and as interpenetrated phase, Indulin AT lignin (LN) without charring and lignin-activated carbon. The influence of the degree of crosslinking and the composition of the hydrogels synthesized on the swelling process was studied. The characterization of the hydrogels was carried out by Spectroscopic Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and the study of swelling and desorption process at room temperature. It was found that the addition of lignin to the systems and the different proportions of AAM/AM/AE affects the swelling capacity of gels. Swelling capacities were achieved by 13343% and it was found that the kind of lignin used have influences in the swelling properties, since the presence of lignin-activated carbon decreased the water content of the hydrogel at equilibrium in about 25% compared with Indulin AT lignin.

Keywords: Hydrogel, Interpenetrated Polymer Network (IPN), Acrylamide, lignin.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha incrementado el interés en desarrollar diferentes tipos de geles para ser usados en diversas áreas, entre ellas la farmacéutica, biotecnología y más recientemente la contaminación ambiental¹. Entre ellos, los hidrogeles de redes interpenetradas (IPN) están siendo estudiados actualmente por su potencial aplicación en la descontaminación de aguas. Entre estas redes interpenetradas, resulta bastante interesante estudiar el efecto del uso de polímeros orgánicos naturales como la lignina, la cual tiene un reconocido potencial en la absorción de metales pesados, debido a la variedad de grupos funcionales presentes en su estructura².

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la síntesis de los hidrogeles, se emplearon Acrilamida (Grado Biología Molecular), Anhídrido Maléico, Peroxisulfato de Amonio, N,N'-metilen-bis-acrilamida, lignina Indulin AT sin carbonizar y carbón-activada, utilizando fase acuosa como medio para homogenizar y calentamiento convencional. Los hidrogeles interpenetrados con diferentes composiciones monoméricas fueron sintetizados mediante polimerización vía radical en solución. El grado de hinchamiento se determinó empleando el método gravimétrico, mientras que la caracterización de los hidrogeles se llevó a cabo mediante las técnicas de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 1, se observa que el mayor porcentaje de hinchamiento lo obtuvo la formulación 12 (F12) con 13343%. Los resultados indican que a menor contenido de AE (1%) y con contenidos bajos de lignina (0,25 g) se obtienen índices de hinchamiento más elevados. En la Figura 2 y en la tabla 1, se muestra como se ve afectado el hinchamiento de los hidrogeles en comparación con la cantidad y tipo de fase interpenetrada presente. En la Figura 3, se muestran las diferencias físicas entre el estado deshidratado (izquierda) y el estado de hidratación hasta alcanzarse el equilibrio en agua destilada de los hidrogeles sintetizados (derecha). Se alcanzaron capacidades de hinchamiento bastante considerables con buena estabilidad dimensional.

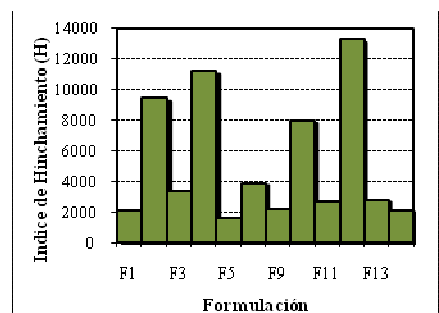


Figura 1. Índice de hinchamiento en peso en el equilibrio de las diferentes formulaciones

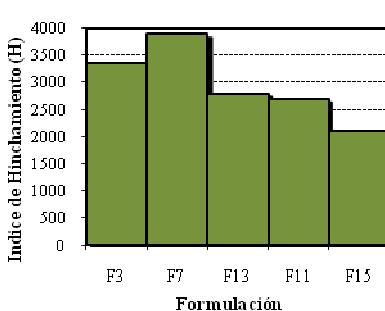


Figura 2. Índice de hinchamiento en peso en el equilibrio según el tipo y cantidad de fase interpenetrada

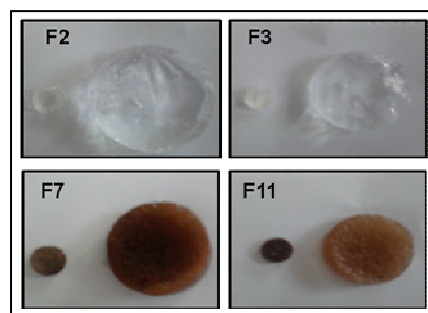


Figura 3. Apariencia física de los hidrogeles antes y después del proceso de absorción de agua

Tabla 1. Hinchamiento en peso en el equilibrio según el tipo y cantidad de fase interpenetrada

Formulación	H	LN (Tipo)	LN (g)
F3	3374	-	0
F7	3903	AT	1
F13	2801	ATc	1
F11	2695	AT	0,25
F15	2105	ATc	0,25

F3 = Formulación patrón, H = Índice de hinchamiento, AT = Indulin AT, ATc = Indulin AT carbon-activada

En la Figura 4a, se muestran las micrografías de MEB de una formulación patrón (Hidrogel de AAm y AM, sin la presencia de lignina), se aprecia una superficie continua por la formación de una red sintética homogénea. En la Figura 4b, se observa la presencia de la lignina anclada en la superficie del hidrogel, cuya morfología se muestra en la Figura 4c. Mientras que en la Figura 4d, es notoria la presencia de una estructura altamente porosa que corresponde a la lignina.

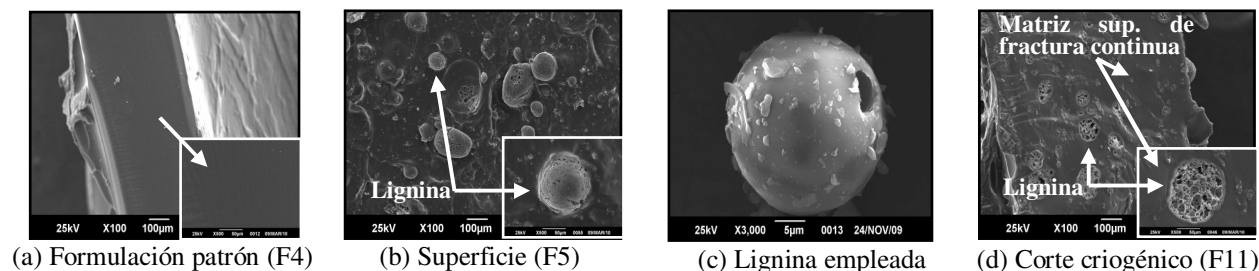


Figura 4. Índice Micrografías MEB de la superficie de fractura de diversas formulaciones

4. REFERENCIAS

- [1]. Bajpai, S.K. J. Appl. Polym. Sci., 2000; 50, 2729.
- [2]. Parajuli, D., Inoue, K., Ohto, K., Oshima, T., Murota, A., and Makino, K. Reactive & Functional Polymers, 2005; 62, pp 129-139.

DESARROLLO DE MEZCLAS BIODEGRADABLES Y COMPOSTABLES UTILIZANDO POLICAPROLACTONA Y ALMIDÓN DE YUCA

Freddys Beltrán, María L. Arnal*¹, Alejandro J. Müller*¹.

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, GPUSB, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

* e-mail: marnal@usb.ve, amuller@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio de la degradación en compost de mezclas de policaprolactona y almidón de yuca termoplástico de diferentes composiciones, durante un período de 12 semanas. Se estableció, a partir de las medidas de pérdida en peso y TGA, que el almidón es atacado de manera preferencial en las mezclas. A partir de ensayos tensiles se determinó que la adición de almidón disminuye las propiedades mecánicas de las mezclas. Se encontró también que las mezclas PCL/Almidón termoplástico forman dos fases inmiscibles entre sí, y que el tamaño de la fase dispersa aumenta conforme se incrementa el contenido de almidón. Finalmente, tanto la PCL pura como las diferentes mezclas estudiadas representan una potencial alternativa biodegradable a otros polímeros de uso convencional en algunas aplicaciones.

Palabras Claves: Biodegradación, almidón termoplástico, policaprolactona, compost.

ABSTRACT

This work presents a study of the degradation of polycaprolactone (PCL) and polycaprolactone / thermoplastic cassava starch blends under composting conditions, during 12 weeks time period. It was established, from weight loss and thermogravimetric analysis (TGA), that starch is preferentially attacked in the blends. The tensile tests showed that the addition of starch decreases the mechanic properties of the polycaprolactone. It was found that, the PCL/thermoplastic starch blends form an immiscible two phase system, where the disperse phase size becomes larger as the starch content increases. Finally, both the PCL and the blends studied represent a potential biodegradable alternative to conventionally employed polymers for specific applications.

Keywords: Biodegradation, thermoplastic starch, polycaprolactone, composting.

1. INTRODUCCIÓN

Ante la incapacidad por disminuir los efectos negativos sobre el ambiente de los polímeros convencionales, los esfuerzos se centran en el desarrollo de nuevos materiales, con la habilidad para degradarse, en condiciones naturales, para transformarse en sustancias que se incorporan de manera armoniosa al medio ambiente. Estos materiales son llamados polímeros biodegradables ^[1]. Uno de los polímeros biodegradables con mayor proyección es la policaprolactona (PCL), la cual es un poliéster alifático, con un baja temperatura de transición vítrea, alrededor de -60 °C y una temperatura de fusión de alrededor de 60 °C ^[2], además es un polímero muy flexible. Eliminó biodegradable porque se repite ^[3]. Otro polímero biodegradable es el almidón, el cual es una macromolécula, compuesta principalmente por amilosa y amilopectina, y es considerado uno de los biopolímeros más prometedores debido a su bajo costo y a su alta disponibilidad. El almidón ha sido utilizado recientemente en mezclas con plásticos tradicionales, para acelerar el proceso de degradación de los últimos ^[4].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon mezclas de PCL/Almidón termoplástico en las siguientes proporciones: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30. Dichas mezclas se prepararon mediante extrusión en fundido, utilizando una extrusora de doble tornillo corrotante. Posteriormente las muestras fueron enterradas en un medio de compostaje durante 12 semanas, durante las cuales se realizaron pruebas de: Microscopía electrónica de barrido (MEB), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), ensayos tensiles y pruebas de pérdida en peso.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los ensayos de MEB, a tiempo cero, se pudo apreciar la formación de una fase continua de PCL y de una fase dispersa formada por las partículas esféricas de almidón termoplástico. Las propiedades mecánicas de las

mezclas PCL/Alm indican que la incorporación del almidón reduce en la mayoría de los casos los esfuerzos y deformaciones obtenidos en fluencia y ruptura ^[5,6,7]. Por otra parte, el material muestra un comportamiento dúctil inclusive para altas cantidades de almidón (30 % p/p). Además la incorporación del almidón termoplástico a la PCL en proporciones bajas (10 %), no varía de manera significativa las propiedades mecánicas del material, por lo que la mezcla PCL/Alm 90/10 puede ser considerada como un sustituto de menor costo para la PCL pura.

Los ensayos de TGA mostraron que para el homopolímero existe un solo proceso de degradación, correspondiente a la PCL, que comienza a una temperatura alrededor de 370 °C, mientras que para las mezclas se puede observar la presencia de dos procesos degradativos, el primero ocurre entre 270 °C y 350 °C aproximadamente y corresponde a la fase almidón (A1), como ya fue reportado por otros autores; el segundo proceso degradativo ocurre por encima de 370 °C y corresponde, como se mencionó anteriormente a la pirolisis de la fracción de PCL presente en las mezclas (A2) ^[8,9]. Los resultados presentados anteriormente permiten establecer que al agregar almidón termoplástico a la matriz de PCL, el material es térmicamente menos estable ^[8], a que inicia su proceso de degradación a una temperatura menor.

En la figura 1 se puede apreciar cómo evolucionan las señales atribuidas al almidón termoplástico y a la policaprolactona en función del tiempo de degradación en compost. Se observa como el pico correspondiente a la degradación del almidón va desapareciendo a medida que aumenta el tiempo de degradación en compost, lo que permite concluir que el almidón es extraído selectivamente durante el proceso degradativo.

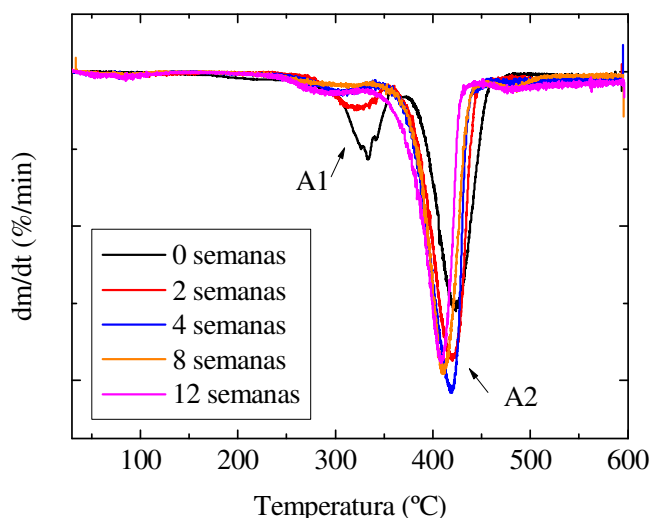


Figura 1. Termogravimetría derivada de la mezcla PCL/Alm tp 70/30 para diferentes tiempos de degradación.

4. REFERENCIAS

- [1]. S. Sinha Ray, M. Bousmina, Prog. Mater. Sci., 2005; 50: 962-1079.
- [2]. L. Nair, C. Laurencin, Prog. Polym. Sci., 2007; 32: 762-798.
- [3]. D.S. Rosa, D.R. Lopes, M.R. Calil, Polym. Test., 2005; 24: 756-761.
- [4]. A.R. Rahmat, W. Aizan, W.A. Rahman, L.T. Sin, Mat. Sci. Eng. C, 2009; 29:2370-2377.
- [5]. O.S. Odusanya, D.M.A. Manan, U.S. Ishiaku, B.M.N. Azemi, J Appl. Polym Sci., 2003; 87:877-884.
- [6]. U.S. Ishiaku, K.W. Pang, W.S. Lee, Z.A.M. Ishak, Eur. Polym. J., 2002; 38: 393-401.
- [7]. M.F. Koenig, S.J. Huang, Polymer, 1995; 36: 1877-1882.
- [8]. J.F. Mano, D. Koniarova, R.L. Reis, J Mater. Sci.-Mater. M., 2003; 14: 127-135.
- [9]. V. Chiono, G. Vozzi, M. D'Acunto, S. Brinzi, C. Domenici, F. Vozzi, A. Ahluwalia, N. Barbani, P. Giusti, G. Ciardelli, Mater. Sci. Eng. C, 2009; 29: 2174-2187.

OBTENCIÓN DE ESTRUCTURAS TIPO ANDAMIO DE POLI(ÁCIDO) LÁCTICO PARA BIOINGENIERÍA MEDIANTE *ELECTROSPINNING*Idalba A. Hidalgo¹, Jorge Ramírez³, Marcos A. Sabino^{1*}, Alejandro Müller²¹Grupo B⁵IDA, Departamento de Química,²GPUSB, Departamento de Ciencia de los Materiales,³Laboratorio de Alta Tensión, Departamento de Ingeniería Eléctrica.

Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

*e-mail: msabino@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron estructuras tridimensionales tipo andamio a partir de una solución poli(ácido láctico) (PLA) en cloroformo, mediante la técnica de *electrospinning*. Se estudiaron distintos valores de potencial eléctrico y de concentración de la solución hasta encontrar los parámetros apropiados para la formación del andamio con las características morfológicas deseadas. En base a eso se obtuvieron los siguientes parámetros: [12,5%] m/v, 11 kV, y 13 cm distancia punta-colector. Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se verificó la formación de una red de fibras interconectadas, porosas, y sinterizadas, con diámetros en la escala micrométrica. Luego, las muestras obtenidas bajo estas condiciones fueron sometidas a impregnación en una solución 1% de quitosano (3, 5 min, y 24 h), y también se observaron a través de MEB, viéndose que el tiempo adecuado de impregnación era de 24 h. Los resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), sugieren que el *electrospinning* origina una orientación molecular que puede ser detectada mediante ensayos de barrido estándar. Se comprobó la influencia predominante de los parámetros de concentración de la solución, voltaje inducido y distancia punta-colector en el proceso de *electrospinning* en la formación de andamios para fines biomédicos.

Palabras clave: andamio, poliácido láctico, *electrospinning*.

ABSTRACT

In this research tridimensional scaffolds by electrospinning were obtained, using a poly(lactic acid)/chloroform solution. Different values of electric potential and solution concentration were studied, until the right parameters were found, and the desired morphological characteristics of the scaffolds were observed. The following parameters were thus obtained: [12,5%] m/v, 11 kV, and 13 cm (needle-collector distance). Using Scanning Electron Microscopy (SEM), the presence of interconnected porous and sinterized network was verified, with micrometrical fiber diameters. Samples obtained under these conditions were impregnated in a chitosan solution (1%) for 3,5 min and 24 h. They were observed by SEM realizing that 24 h was the best impregnation time. Results from standard Differential Scanning Calorimetry (DSC), suggest that electrospinning generates molecular orientation. The predominant influence of the following parameters on the electrospinning process was confirmed: concentration of the polymer solution, voltage and distance tip-collector; in order to obtain scaffolds for biomedical applications.

Key words: scaffold, polylactic acid, *electrospinning*.

1. INTRODUCCIÓN

La ingeniería de tejidos se encarga de la solución a problemas referentes a defectos y reparación de tejidos y órganos, desarrollando sustitutos biológicos que sean capaces de permitir la regeneración, mantenimiento y aumento de las funciones tisulares. Recientemente, se han obtenido andamios a partir del método denominado *electrospinning*; donde ocurre la extrusión ejercida por fuerzas electrostáticas de un polímero en solución o fundido, resultando hilos poliméricos eléctricamente cargados, generando micro o nanofibras formando una red o malla porosa de fibras interconectadas de dicho material ^[1,2].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se prepararon soluciones de PLA en cloroformo (C%). Se evaluaron diferentes valores de energía (6, 8, 10, 11, 12,5, 15 kV) y de distancias punta-colector metálico (13, 16, 19 y 22 cm). La caracterización de los andamios se realizó mediante MEB (25 kV y muestras metalizadas en oro) para estudiar la sinterización de las fibras analizadas, la morfología de la malla y su porosidad. Se realizaron barridos de calentamiento por DSC (DSC-7

Perkin Elmer) a las muestras preparadas. Se sumergieron andamios (12,5% m/v, 11kV, 13cm) en una solución de quitosano (QN) 1% m/v para la formación de estructuras biodegradables compuestas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 1 se muestran fotomicrografías de MEB del andamio obtenido con la solución al 12,5% m/v de PLA, bajo 11 kV y 13 cm de distancia punta-colector. Es posible observar la morfología deseada, una red de fibras interconectadas, porosas, diámetros (6,5 μm) uniformes en promedio, y fibras sinterizadas.

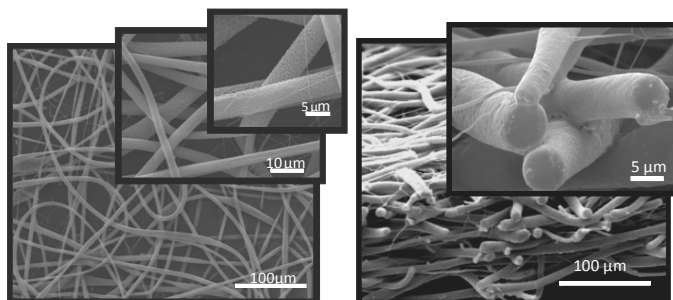


Figura 1. Microfotografías MEB de PLA (11 Kv, 13cm) se muestran detalles vista superior y lateral del andamio.

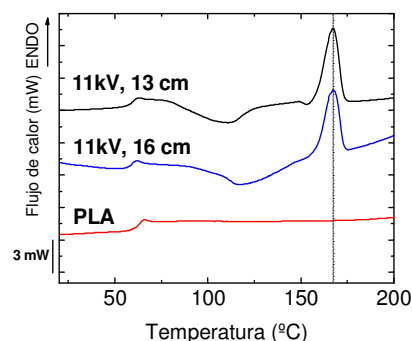


Figura 2. Barridos de 1er calentamiento por DSC de las fibras obtenidas mediante *electrospinning*.

En la figura 2, se muestra el barrido de calentamiento por DSC de películas obtenidas por electrospinning bajo las condiciones constantes de concentración 12,5% m/v y de voltaje 11 kV, variando la distancia punta-colector: 13 y 16 cm. El PLA no orientado no cristaliza durante el barrido. Por el contrario, las fibras producidas mediante electrospinning sí logran cristalizar posiblemente por la mayor densidad de núcleos inducida por la orientación molecular impartida durante el proceso de creación de las fibras.

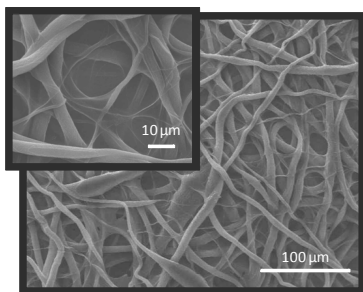


Figura 3. Micrografía MEB Andamio (24 h en QN 1%).

En la figura 3, se observa la fotomicrografía MEB de una muestra luego de la inmersión por 24 h en la solución 1% QN. Se aprecia la incorporación del quitosano a la matriz de PLA, envolviendo a las fibras del andamio, formando una bio-película continua.

Es posible obtener andamios a través de PLA mediante *electrospinning*, obteniendo una red de fibras porosas, interconectadas, y con uniformidad aproximada de diámetros y tamaños de poros. El *electrospinning* pareciera inducir orientación molecular del PLA, según sugieren los resultados de DSC. Los parámetros eléctricos (voltaje y distancia punta-colector) y concentración de la solución fueron determinantes en la búsqueda de las fibras con la morfología esperada para la obtención de andamios.

4. REFERENCIAS

- [1]. Seeram, R. *et al.* "An Introduction to Electrospinning and Nanofibers". World Scientific Publishing Co. Singapur. 2005.
- [2]. Huang, Z., Zhang, Y-Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. Composites Science and Technology 63 (2223). 2003.

SÍNTESIS Y APLICACIONES DE HIDROGELES SUPERABSORBENTES DE POLI(ACRILAMIDA-Co-MONOITACONATO DE METOXIETILO)

Amal El Halah., Jesús Contreras y Francisco López Carrasquero*

Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela.

* e-mail: flopezc@ula.ve

RESUMEN

Se sintetizaron dos series de hidrogeles: poli(acrilamida-co-monoitaconato de metoxietilo) (AAm/MMOEI) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (AAm/AI), este último para fines comparativos, empleando proporciones molares de 70/30, 80/20, 90/10 y 100/0, con el objeto de estudiar el efecto de la composición y el porcentaje de agente entrecruzante en el hinchamiento y la capacidad de absorción de iones Cu^{+2} en soluciones acuosas. Los hidrogeles fueron caracterizados por espectroscopía FTIR y su estabilidad térmica y proceso de degradación mediante TGA y TVA. En todos los casos, los hidrogeles de AAm/MMOEI absorbieron mayor cantidad de agua en comparación con los hidrogeles de PAAm y de AAm/AI, además dicha absorción aumentó con el incremento de la proporción de MMOEI en el material. Como era de esperar, cuando se varió la cantidad de entrecruzante de 1 a 3% en los hidrogeles AAm/MMOEI, el índice de hinchamiento disminuyó de manera significativa. Al colocar los hidrogeles de AAm/MMOEI en soluciones acuosas de sulfato de cobre, estos retienen los iones de Cu^{+2} . Por último el empleo de estos materiales permite la germinación de semillas de pepino y no muestran señales de fitotoxicidad en esta etapa del crecimiento de las plántulas.

Palabras Claves: Hidrogeles, monoitaconato de metoxietilo, absorción de iones metálicos, germinación de semillas.

ABSTRACT

In this work were synthesized two series of hydrogels: poly (acrylamide-co-methoxyethyl monoitaconate) (AAm/MMOEI) and poly (acrylamide-co-itaconic acid) (AAm/AI), the latter for comparative purposes, using molar ratios of 70/30, 80/20, 90/10 and 100 /0, in order to study the effect of the composition and the percentage of crosslinking agent on swelling, and their capacity of absorption of Cu^{+2} ions in watery solutions. The hydrogels were characterized by FTIR spectroscopy and thermal stability and degradation by TGA and TVA. In all cases, the hydrogels AAm/MMOEI absorbed more water compared with PAAm and AAm/AI hydrogels, this absorption increased with increasing proportion of MMOEI in the material. When the amount of crosslinking was increase from 1 to 3% in the hydrogels AAm/MMOEI, the rate of swelling decreased significantly. AAm/MMOEI hydrogels retain Cu^{+2} ions from watery solutions of copper sulfate. Finally these materials allow the cucumber seeds growing not showing phytotoxicity in the germination stage.

Keywords: Hydrogels, methoxyethyl monoitaconate, metal ion absorption, seed germination.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles (HG) son estructuras poliméricas entrecruzadas que tienen la propiedad de hincharse cuando entran en contacto con agua o soluciones acuosas, alcanzando un equilibrio fisicoquímico, y al deshincharse (estado de xerogel) vuelven a adquirir su forma original. El grado de hinchamiento (H_p) que logran alcanzar estos materiales juega un papel muy importante desde el punto de vista de sus propiedades y aplicaciones. Así se tienen hidrogeles súper absorbentes, de hinchamiento alto, medio o bajo^[1]. En la literatura se han reportado diversas aplicaciones para estos materiales entre las que destacan, lentes de contacto, absorción de iones metálicos, biomedicina y en la agricultura, entre otras^[2,3]. En este trabajo se sintetizaron hidrogeles a partir de acrilamida y monoitaconato de metoxietilo, monómero que se prepara a partir del ácido itacónico que es un producto de origen natural; esta combinación tiene como objetivo obtener materiales que puedan ser empleados en la agricultura y como agentes depuradores de aguas y que además sean amigables con el medio ambiente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los hidrogeles se prepararon utilizando proporciones molares 70/30, 80/20, 90/10 y 100/0 tanto de AAm/MMOEI como de AAm/AI, a una temperatura de 60°C, por 24 horas, utilizando como iniciador persulfato de amonio 1% molar, como entrecruzante N,N'-metilenbisacrilamida al 1% y 3% molar, y como solvente una mezcla agua/etanol 60/40 molar. Los estudios de hinchamiento, tanto en agua como en soluciones de sulfato de cobre, se realizaron de acuerdo al método gravimétrico reportado en la literatura^[1,2]. Los estudios de germinación se llevaron a cabo colocando semillas de pepino sobre el hidrogel hinchado en capsulas de

Petri, empleando tres réplicas de cada una, con quince (15) semillas sobre la superficie de cada hidrogel. Las placas se sellan y se llevan a las cámaras de crecimiento por ocho días. Transcurrido este tiempo las cápsulas se sacan de la cámara de crecimiento se congelan por una noche y al día siguiente se cuantifican.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Todos los hidrogeles se obtuvieron con rendimientos cuantitativos y los espectros de FTIR confirmaron su estructura. Los estudios de TGA y TVA indicaron que los hidrogeles comienzan a perder peso a los 150°C y que la degradación ocurre en dos etapas, donde en la primera de ellas se pierde la cadena lateral del itaconato en forma de alcohol. Una vez caracterizados, los HG se sometieron a las pruebas de hinchamiento en agua destilada y en una solución de CuSO_4 . Los hidrogeles AAm/MMOEI absorbieron mayor cantidad de agua en comparación con los hidrogeles de PAAm y AAm/AI, además dicha absorción aumentó con el incremento de la proporción de MMOEI en el material, siendo el hidrogel AAm/MMOEI 70/30 el que obtuvo el Hp más alto: 43.387 (ver Figura 1A y Tabla 1). Por otra parte, cuando se utilizó un 3% de agente entrecruzante el índice de hinchamiento disminuyó significativamente (ver Figura 1B). Cuando los hidrogeles con un 1% de entrecruzante se introdujeron en soluciones de CuSO_4 el hinchamiento fue hasta 100 veces menor que en agua pura y el material tomó un color azul verdoso que no se pierde aún después de hincharlo nuevamente en agua (ver Figura 1C), esto sugiere que estos materiales forman interacciones fuertes con los iones Cu^{2+} . Por otra parte, el hinchamiento del hidrogel de PAAm es similar tanto en agua pura como en la solución de CuSO_4 y al secarse mostró el mismo color de la solución lo que sugiere que el de PAAm absorbe la sal físicamente. Finalmente se realizó un estudio preliminar de la germinación de semillas de pepino sobre el hidrogel donde se encontró que en todos los hidrogeles hubo germinación y en la mayoría de las muestras los valores son comparables con el de la referencia (soportes de agar) dentro del intervalo de $\pm 20\%$. Los resultados obtenidos indican que los hidrogeles no son fitotóxicos en esta primera etapa del crecimiento de las semillas. Sin embargo, se requieren realizar más estudios para demostrar la completa validez de este hecho.

Tabla 1. Porcentajes de agua en peso e índices de hinchamiento en el equilibrio de los hidrogeles con MMOEI al 1 y 3% de entrecruzante y AI.

MMOEI 1%				MMOEI 3%			AI 1%			MMOEI 1% en sol. CuSO_4	
AAm/I	Hp	Wp	Tipo	Hp	Wp	Tipo	Hp	Wp	Tipo	Hp	
70/30	43.387*	99,8	SD	12.059	99,2	Alto	37.400	997	SD	344	
80/20	30.329	99,8	SD	8.973	98,9	Alto	20.330	995	Alto	380	
90/10	18.735	99,5	Alto	2.926	96,6	Alto	11.122	991	Alto	915	
100/0	2.534	96,2	Alto	2.378	95,7	Alto	2.534	962	Alto	1.919	

I: MMOEI o AI. Tipo: Clasificación de acuerdo al Wp. SD: superdesecante. *se rompió poco antes de alcanzar el equilibrio de hinchamiento.

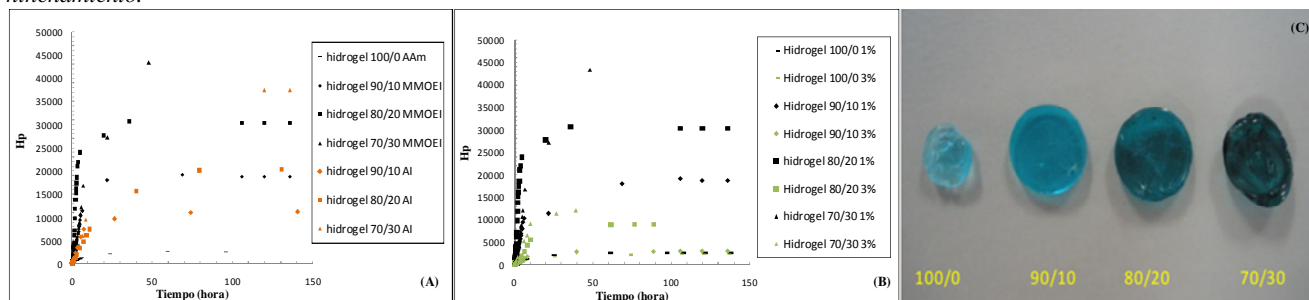


Figura 1. Curvas de hinchamiento de hidrogeles: (A) AAm/MMOEI y AAm/AI con 1% de entrecruzante. (B) AAm/MMOEI 1 y 3% de entrecruzante. (C) Xerogel AAm/MMOEI 1% luego de hinchado en solución de CuSO_4 .

4. REFERENCIAS

- [1]. Katime, I., Katime, O., Katime, D. "Los Materiales Inteligentes de este Milenio". Ed. UPV, Bilbao, 2004.
- [2]. Katime, I., Rodríguez, E. J. Macromol. Sci. A: Pure and Applied Chem. 2001; A38 (56): 543-558.
- [3]. Karadag, E., Baris, O., Saraydin, D. Eur. Polym. J. 2002; 38: 2133-2141.

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN Y FORMACIÓN DE ESTEREOCOMPLEJOS DE LOS COPOLÍMEROS EN BLOQUE PLA-B-PDMAEMA

Rose Mary Michell¹, Alejandro J. Müller^{1*}, Philippe Dubois², Ian W. Hamley³, Amir Fahmi⁴

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), University of Mons-Hainaut, Place du Parc 20, Mons B-7000, Belgium.

3: Department of Chemistry, University of Reading, Reading RG6 6AD, United Kingdom.

4: Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, University of Nottingham, University Park, NG7 2RD Nottingham, UK

* e-mail: amüller@usb.ve

RESUMEN

Los copolímeros estudiados presentaron temperaturas de fusión menores que los homopolímeros. La cinética de cristalización del bloque de PLA fue retardada por la presencia del bloque PDMAEMA. Los copolímeros estudiados eran miscibles en el fundido. El evento de cristalización del PLA se ve afectado por la presencia del bloque de PDMAEMA. Los puntos de fusión de los estereocomplejos formados por PLDA/PLLA y PLA/PLA-b-PDMAEMA son más altos que los formados por la mezcla de copolímeros. Este comportamiento indica que la presencia del bloque de PDMAEMA dificulta la estabilidad de la estructura del estereocomplejo. En cuanto a la morfología de los estereocomplejos obtenidos se encontró que los estereocomplejos de bajo peso molecular exhibían una estructura típica en forma de disco, mientras que los estereocomplejos mostraban una forma inusual semejante a una estrella.

Palabras Claves: Copolímeros de poli(ácido láctico), cinética de cristalización isotérmica, estereocomplejos, cristalización en copolímeros en bloque.

ABSTRACT

The copolymers employed here exhibited a lower melting temperature than the homopolymers. The crystallization kinetics of the PLA blocks was retarded by the presence of the PDMAEMA block. The copolymers were miscible in the melt. The presence of the PDMAEMA block disturbs the PLA crystallization. On the other hand, the melting point of PLDA/PLLA and PLA/PLA-b-PDMAEMA stereocomplexes were higher than those formed by copolymer mixtures. This indicates that the PDMAEMA block had a disturbing effect on the stereocomplex structure stability. For the low molecular weight stereocomplexes the particles exhibited a conventional disk-shape, on the other hand for high molecular weight samples, the particles displayed unusual star-like shapes.

Keywords: Poly(lactic acid) (PLA) copolymers, isothermal crystallization kinetics, stereocomplexes, crystallization in block copolymers.

1. INTRODUCCIÓN

El poli(ácido láctico) (PLA) es un polímero biodegradable y biocompatible.¹ Se ha reportado que al mezclar el poli(L-ácido láctico) con el poli(D-ácido láctico) se forma un estereocomplejo, estos poseen mayor resistencia mecánica y temperatura de fusión.² Por otra parte el PDMAEMA homopolímero es amorfo y es ampliamente empleado en biomedicina. Es por ello que la síntesis y caracterización de los copolímeros de PLA-b-PDMAEMA y sus respectivos estereocomplejos es atractiva. En este trabajo se estudió la cristalización y la formación de estereocomplejos para varios copolímeros en bloque PLA-b-PDMAEMA y los correspondientes homopolímeros.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales empleados fueron sintetizados según se indica en la referencia 1, La nomenclatura empleada es la siguiente: D(L)L_{xx}-b-PDMAEMA_{yy}^{zz} donde xx y yy representan el contenido de PLA y PDMAEMA respectivamente. El superíndice zz representa el peso molecular en Kg/mol. Los estereocomplejos se prepararon en soluciones equimolares al 1% en peso. Se realizaron diversos pares: homopolímero/homopolímero, homopolímero/copolímero y copolímero/copolímero.

Para el estudio de la cristalización se empleó un DSC marca Perkin Elmer modelo Pyris 1. Los ensayos se realizaron en atmosfera inerte y la masa fue de aproximadamente 5 mg. Los ensayos estándar se realizaron a 20°C/min. Los estudios de rayos X se realizaron en la estación BM28B (DUBBLE), ESRF, Grenoble, Francia. Las muestras se calentaron hasta 175 °C, después de 5 min la muestras fueron enfriadas a 5 °C/min hasta 25 °C. Finalmente las muestras fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) empleando Tapping ModeTM en un Dimension IVa Nanoscope (Digital Instruments).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante SAXS los copolímeros de PLA-b-PDMAEMA poseen un fundido homogéneo. La temperatura de fusión de los copolímeros es inferior a la de los homopolímeros, esto puede ser atribuido a dos factores, el primero es el efecto diluyente del bloque de PDMAEMA, el cual actúa como un macrosolvente que rodea a los cristales de PLA al momento de fundir. El segundo efecto es el enlace covalente que une a los bloques de PLA y PDMAEMA el cual inevitablemente ocasiona una disminución en la temperatura de cristalización. La presencia del bloque de PDMAEMA no solo disminuye la temperatura de fusión y cristalización sino que además disminuye la velocidad de cristalización. Los homopolímeros cristalizan más rápido que los copolímeros y a unos subenfriamientos menores.

La formación de los estero complejos fue corroborada mediante ensayos estándar de DSC, se encontró que para todos los estero complejos formados la temperatura de fusión era superior a 200 °C, la cual es mucho mayor a la encontrada para los homopolímeros y copolímeros (menores a 165°C). Se encontró que la temperatura de fusión era menor para los estero complejos obtenidos a partir de los pares copolímero/copolímero, indicando que el bloque de PDMAEMA reduce la estabilidad de la partícula formada. Adicionalmente, los estero complejos de bajo peso molecular forman partículas en forma de disco, mientras que para los estero complejos de alto peso molecular se encontraron partículas en forma de estrella. (ver figura 1)

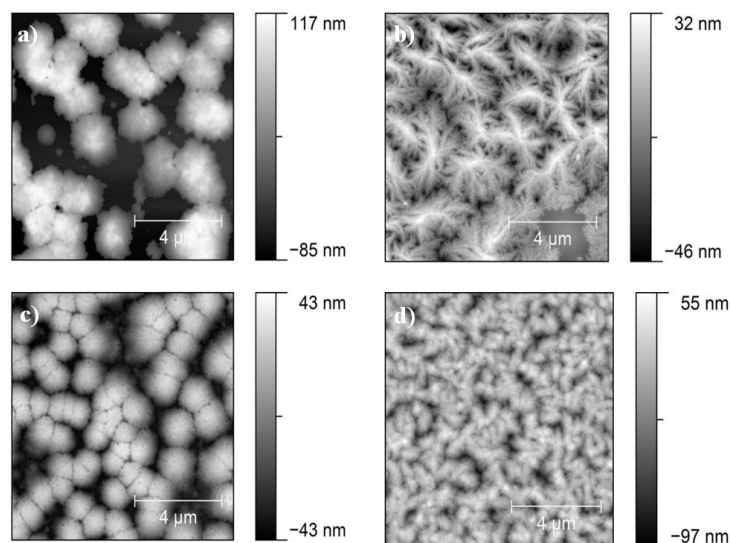


Figura 1. Imágenes de AFM en modo altura “height” para los estero complejos obtenidos a través de una solución de cloroformo 1mg/ml a) $LL_{100}^{4,2}/DL_{100}^{4,2}$; b) $LL_{100}^{10,5}/DL_{100}^{10,4}$; c) $LL_{44}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{56}^{9,7}/DL_{45}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{55}^{9,2}$; d) $LL_{64}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{36}^{16,5}/DL_{65}\text{-}b\text{-PDMAEMA}_{35}^{15,9}$

4. REFERENCIAS

- [1]. Spasova M, Mespouille L, Coulembier O, Paneva D, Manolova N, Rashkov I, Dubois, P, *Biomacromolecules* 2009; 10 (5): 1217-1223.
- [2]. Ikada Y, Jamshidi K, Tsuji H, Hyon, S, *Macromolecules*, 1987; 20(4): 904-906.
- [3]. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics Volumen 2: Crystal nucleation, Growth, Annealing*; Academic Press: New York, 1976.

SÍNTESIS ACUOSA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Guery Saenz¹, María Cristina Hernández^{2*}, Luis Alfredo Martínez²

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

2: Dpto. de Física, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela

* e-mail: mahernan@usb.ve

RESUMEN

Se reporta la síntesis de las nanopartículas de plata a través del método de reducción química del nitrato de plata (AgNO_3) en agua, empleando como agente reductor y para la estabilización y control del tamaño de partícula la poli(vinilpirrolidona). Las nanopartículas de plata obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El diámetro de las nanopartículas de plata es de alrededor de 30 nm.

Palabras Claves: Síntesis Química, Nanopartículas de Plata, Poli(vinilpirrolidona).

ABSTRACT

Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method of silver nitrate (AgNO_3) in water, using poly(vinyl pyrrolidone) as reducing agent and for stabilization and control of particle size, was reported. Silver nanoparticles obtained were characterized by transmission electron microscopy (TEM). The diameter of silver nanoparticles is about 30 nm.

Keywords: Chemical Reduction, Silver Nanoparticles, Poly(vinyl pyrrolidone).

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente la síntesis de nanopartículas de plata (Ag NPs) ha atraído una considerable atención. Las nanopartículas de plata, han sido un buen candidato para su uso en optoelectrónica, dispersión raman de superficie realzada (SERS) y fluorescencia de superficie realzada, catálisis, electrónica, fotónica, almacenamiento de información, etiquetamiento biológico, entre otros campos [1–2]. En la síntesis de nanopartículas metálicas, se ha dispuesto mucho énfasis en el control de su tamaño, forma, composición, cristalinidad y estructura [2], puesto que las propiedades intrínsecas de las nanoestructuras metálicas dependen de estas variables. Sin embargo, la síntesis de nanopartículas de plata por medio de la reducción química de soluciones acuosas de sales de plata usando PVP no ha sido completamente explorada [3–4]. En este trabajo se reporta la síntesis de Ag NPs a través de la reducción química en fase acuosa del nitrato de plata (AgNO_3). La caracterización morfológica de Ag NPs se realizó por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM). El diámetro de las nanopartículas de plata sintetizadas fue del orden de 30 nm.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El nitrato de plata (AgNO_3) y la poli(vinilpirrolidona) (PVP, $M_w = 55000$ g/mol) se adquirieron de Sigma–Aldrich. Se usó agua desionizada con 18.2 M Ω -cm de resistividad.

Para la síntesis de nanopartículas de plata, se disolvió el PVP en 100 ml de una solución acuosa 12 mM de AgNO_3 , manteniendo la relación molar entre la unidad repetitiva del PVP y Ag igual a 34. La mezcla se agitó en ultrasonido a temperatura ambiente durante 30 min. Luego, se calentó a razón de 2 °C/min y se mantuvo durante 2h a 85 °C.

El tamaño y la morfología de las nanopartículas de plata se determinó usando un microscopio electrónico de transmisión JEOL JEM 1220F, operado a 100 kV. Cada muestra coloidal se deposita sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono amorfo, y se dejó secar al ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 1 se muestra el resultado por TEM de las nanopartículas de plata sintetizadas por el método de reducción química en agua, para una relación molar PVP/Ag = 34. De la Figura 1 se observa que el diámetro de las nanopartículas de plata es del orden de 30 nm para la relación molar estudiada.

4. CONCLUSIONES

En una síntesis de una etapa y empleando como medio de reducción agua, un solvente económico y amigable con el ambiente, se sintetizaron nanopartículas de plata con una polidispersidad muy baja y un tamaño de partícula de 30 nm de diámetro, por medio del método de reducción química de AgNO_3 , empleando como agente reductor y protector PVP.

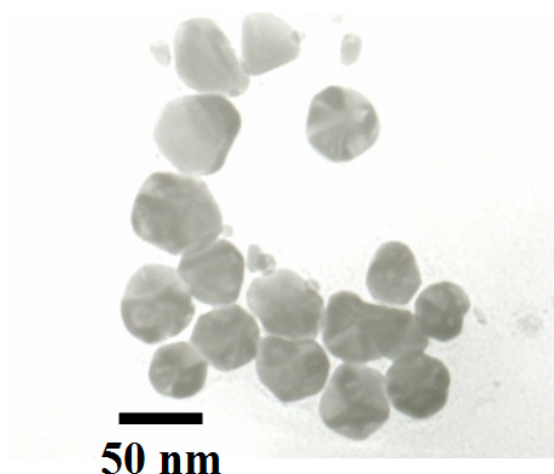


Figura 1. Micrográficas de TEM de las nanopartículas de plata obtenidas por el método de reducción química de AgNO_3 en agua, empleando como agente reductor y protector PVP. La relación molar es de $\text{PVP/Ag} = 34$.

5. REFERENCIAS

- [1]. Travan A, Marsich E, Donati I, Paoletti S. "Silver Nanocomposites and Their Biomedical Applications". En: Kumar CSSR. (ed.), Nanocomposites (Nanomaterials for Life Sciences (VCH)). Weinheim: Wiley-VCH, 2010, Cap. 3.
- [2]. Ledwith DM, Aherne D, Kelly JM. "Approaches to the Synthesis and Characterization of Spherical and Anisotropic Silver Nanomaterial". En: Kumar CSSR. (ed.), Metallic Nanomaterials (Nanomaterials for Life Sciences (VCH)). Weinheim: Wiley-VCH, 2009, Cap. 3.
- [3]. Hoppe CE, Lazzari M, Pardiñas-Blanco I, López-Quintela MA. *Lagmuir*. 2006; 22 (16): 7027–7034.
- [4]. Washio I, Xiong Y, Yin Y, Xia Y. *Adv. Mater.* 2006; 18 (13): 1745–1749.

MORFOLOGIA DE UNIONES ADHESIVAS PP-TPV ENSAYADAS BAJO TRABAJO ESENCIAL DE FRACTURA INTERFACIAL

María Virginia Candal^{1*}, Johan J. Sánchez² y Orlando O. Santana³.

1: Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000. Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000. Caracas 1080-A, Venezuela.

3: Centre Català del Plàstic, Universitat Politècnica de Catalunya, c/ Colom 114, 08222-Terrassa, Barcelona, España.

* e-mail: mcandal@usb.ve

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar la resistencia de la unión adhesiva presente entre un elastómero termoplástico vulcanizado y un polipropileno (TPV y PP, respectivamente), los cuales han sido unidos mediante sobreinyección. Se estudió la morfología y el tipo de falla generada mediante la modificación de la temperatura de fundido del TPV sobre el PP. Se encontró que a mayores temperaturas de fundido se obtiene la mayor resistencia de la unión adhesiva con una falla de tipo adhesiva. La resistencia de la unión adhesiva fue medida aplicando el concepto de EWIF. Además, se encontró que parte del plastificante existente en el TPV migra a través de la interfase hacia el PP.

Palabras Claves: Polipropileno, elastómero termoplástico vulcanizado, sobreinyección

ABSTRACT

The objective of this work was to study the adherence strength between TPV and PP, which have been overmoulding. The morphology and the type of rupture generated by modifying the melt temperature of the overmoulded TPV on the PP substrate were studied. It was found that higher melt temperature produce the best adherence strength generating an adhesive rupture. The adherence strength was tested by applying the concept of EWIF. Furthermore, the authors found that some plasticizer of the TPV formulation migrates through the interface to the PP.

Keywords: Polypropylene, dynamically vulcanized thermoplastic elastomer, overmoulding.

1. INTRODUCCIÓN

Las uniones adhesivas rígido-suave entre polímeros revisten una gran importancia para la industria automotriz, donde se ha encontrado una gran participación del moldeo por sobreinyección. Antes se inyectaban dos partes por separado y se ensamblaban con uniones mecánicas o adhesivos. Hoy en día, se inyectan resinas de propiedades diferentes que se adhieren entre sí con variables de proceso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó en el estudio un elastómero termoplástico vulcanizado (TPV) Santoprene 8211-55 y Polipropileno (PP) Moplen HP501H. Para el estudio se utilizó una inyectora con un molde de cavidades cuadradas de 100 x 100 x 1 mm. Usando un inserto en la cavidad, primero se inyectaron placas de PP de 100 x 50 mm a una $T_{\text{molde}} = 40^{\circ}\text{C}$. Luego, en el mismo molde se colocaron como insertos las placas de PP, envueltas en papel de aluminio de forma tal de dejar expuesta una sección lateral de la cara a ser sobreinyectada con TPV. Así, se preparon 14 probetas tipo “Single Edge-Notched Tension” (SENT) con longitudes de ligamento (L) entre 3 y 16 mm para cada condición de inyección considerada para el TPV. Se evaluó el efecto sobre la adhesión de la T_{fundido} (190, 210 y 230°C) del TPV sobre el PP, empleando una $P_{\text{sostenida}} = 35 \text{ MPa}$, $V_{\text{iny}} = 11 \text{ g/s}$ y $T_{\text{molde}} = 40^{\circ}\text{C}$. Para medir la resistencia de la unión adhesiva aplicando el concepto de trabajo esencial de fractura interfacial (EWIF),⁽¹⁾ se utilizó una máquina de ensayos universales a una velocidad de 20 mm/min. Se empleó un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido para observar la interfase TPV-PP, realizando la sobreinyección de un TPV de color negro (Santoprene 101-55) para ciertas verificaciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Candal et al. [1,2] determinaron que la mejor forma de evaluar la resistencia de la unión rígido-suave es empleando EWIF con geometría SENT, obteniendo que a medida que aumenta la T_{fundido} se produce un incremento del trabajo esencial específico de fractura interfacial (w_{IF}), es decir, de la resistencia de la unión

adhesiva ⁽¹⁾. Partiendo de lo explicado por Weng et al. [3], debido a que el TPV y el PP poseen parámetros de solubilidad similares, son “mutuamente solubles” por lo que se podría formar entre ellos una perfecta unión. Cuando el TPV fundido entra en contacto con la superficie del PP, el TPV puede difundir a través de la intercara formada con el PP sólido. Una vez que el TPV se solidifica, se forma una interfase TPV/PP creándose una fuerte resistencia de la unión adhesiva. Adicionalmente, se obtuvieron indicios de que el plastificante presente en el TPV pasa a través de la intercara hacia el PP, lo que podría estar generando una mejor adhesión entre ellos (Figura 1).

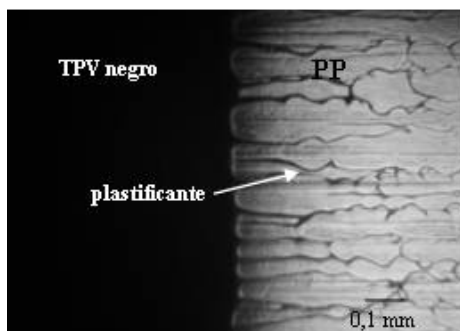


Figura 1. Fotografía de la interfase PP/TPV negro, con el TPV inyectado a una $T_{\text{fundido}} = 230^{\circ}\text{C}$

Es importante resaltar que, la falla generada es del tipo adhesiva (Figura 2), debido a que ocurre la separación de la intercara, quedando pequeños restos de TPV sobre la superficie del PP. Cabe acotar que, para ninguno de los casos evaluados se generó fractura del tipo cohesiva, puesto a que nunca rompió el TPV antes que la unión adhesiva PP/TPV. Se nota en la Figura 2 (izquierda) que la superficie de PP luego del despegue del TPV es rugosa, posiblemente porque la misma no quedó completamente lisa antes de la sobreinyección, a pesar de haberse tenido mucho cuidado durante su preparación o por el ligero hundimiento del papel de aluminio entrar en contacto con el TPV fundido.

La primera hipótesis parece ser la que se cumple ya que al observar la Figura 2, en la zona de PP sin sobreinyectar, se presenta un patrón de rugosidad ordenado. Se observan partículas de pequeño tamaño que sobresalen de la superficie del PP que corresponden a pedazos del TPV que quedan en la superficie del PP luego de aplicar el concepto de EWIF (Figura 2, derecha).

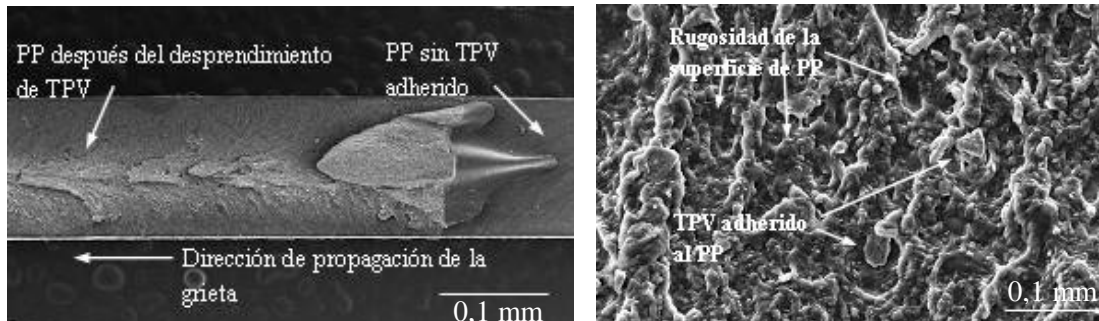


Figura 2. Microfotografías de zona de fractura en el PP de una probetas SENT de PP/TPV (L=16) luego de ser ensayada. TPV inyectado a una $T_{\text{fundido}} = 230^{\circ}\text{C}$ (visión general: izquierda; y detalle: derecha).

4. CONCLUSIONES

La teoría que permite explicar como ocurre la adhesión entre PP/TPV es la difusión. El TPV difunde en el PP formando un gradiente PP/TPV, además el plastificante del TPV difunde a través de la intercara, formando hilos en el sustrato, que posiblemente colaboren con la mejora de la resistencia de la unión adhesiva. Ésta se incrementa con un aumento de la T_{fundido} . La falla generada durante la aplicación del concepto de EWIF con geometría SENT en uniones adhesivas PP/TPV es del tipo adhesiva.

5. REFERENCIAS

- [1]. Candal M.V., Gordillo A., Santana O.O., Sánchez J.J., J. Mater. Sci. 2008; 43 (15): 5052-5060.
- [2]. Candal M.V., Santana O.O., Terife G., Sánchez J.J., Gordillo A., “Comparison of methods for the study of the adhesion strength between two overmoulded plastic materials”, Remitido para su evaluación a Polym. Test. (2011).
- [3]. Weng D., Andriues J., Morin P., Saunders K., Politis J., J. Inject. Technol. 2000; 4 (1): 22-28.

MECANIZADO DE UN PROTOTIPO DE PRÓTESIS DE PIE DINÁMICO EMPLEANDO POLIOXIDO DE METILENO

Alexander Núñez¹, Orlando Pelliccioni^{1}, María Virginia Candal^{1,2} y Carmen Müller-Karger¹*

1: Grupo de Biomecánica USB, Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela

2: Sección de Polímeros, Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, Venezuela

* e-mail: orlandop@usb.ve

RESUMEN

El objetivo principal de este trabajo fue el mecanizado de un prototipo de prótesis de pie dinámico sin articulaciones fabricado en material polimérico. El dispositivo busca satisfacer las necesidades de personas con discapacidad dentro del Nivel 2 de Movilidad, de acuerdo al perfil del protocolo de la Agencia del Financiamiento para el Cuidado de la Salud (HCFA). La pieza fue mecanizada en un Centro de Control Numérico de 4 ejes debido a su complejidad, y se fabricó tanto en polioxido de metileno (POM) como en poliamida (PA). Al final del estudio se decidió que la prótesis de POM poseía un mejor acabado superficial.

Palabras Claves: Prótesis, Polioxido de metileno, Poliamida, mecanizado

ABSTRACT

This study aimed to machining of prototyping dynamic foot prosthesis without joints, made of polymeric material. The prosthesis is aimed at satisfying the needs of people with disabilities within the Mobility Level 2, according to the profile of the protocol of the Health Care Financing Administration (HCFA). The piece was machined into a Center of Numerical Control 4-axis due to its complexity, and manufactured both in Polyoxymethylene (POM) and polyamide (PA). At the end of the study was decided that the machined prosthesis with POM had a better finish.

Keywords: Prosthesis, Methylene polyoxide, Polyamide, machining

1. INTRODUCCIÓN

El principal objetivo de una prótesis es sustituir una parte del cuerpo que haya sido perdida por una amputación o que no exista a causa de agenesia, cumpliendo las mismas funciones que la parte faltante, como las piernas artificiales [1]. El pie protésico tipo SAFE, acrónimo de Stationary Attachment Flexible Endoskeletal, fue seleccionado para un primer diseño de prototipo de prótesis por ser el modelo típico de personas que caminan dentro de su comunidad [2]. Catalogados con un nivel 2 de movilidad por la HCFA, tienen la habilidad o potencial para caminar, con capacidad para atravesar barreras como curvas, escaleras o superficies irregulares.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Esta prótesis fue desarrollada por el Grupo de Biomecánica de la Universidad Simón Bolívar ^[2], empleando herramientas computacionales de CAD/CAE (Solidworks® y SolidWorks Simulation®). Para su manufactura se decidió utilizar el mecanizado en un Centro de Control Numérico (CNC) de 4 ejes Fadal VMC 3116 - controlador Fanuc 18iMb debido a su capacidad para reproducir geometrías complejas a bajos costos de producción. La herramienta CAM (Surfcam® Velocity) permitió desarrollar el programa que gobernaría al CNC y lograr producir de manera eficiente la geometría deseada. Además, ésta permitió planificar y simular todos los procesos y verificar la trayectoria de la herramienta durante el mecanizado y el tiempo del proceso. Los materiales empleados para mecanizar la prótesis fueron: Polioxido de metileno (POM) de Basf ($\sigma_y = 65$ MPa, $E = 2900$ MPa y $\rho = 1,41$ g/cm³) y Poliamida (PA) de DuPont ($\sigma_y = 78$ MPa, $E = 2850$ MPa y $\rho = 1,14$ g/cm³), ambos en barras de 400 cm³ de diámetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Uno de los procesos más utilizados para el procesamiento de los polímeros es el moldeo por inyección. En trabajo previo, Candal et al.[3] diseñaron un molde para fabricar el prototipo por inyección; sin embargo, al calcular la factibilidad económica se observó un alto costo de fabricación del producto, así como de la máquina

de inyección, lo que incrementaría el costo para un prototipo inicial. Considerando además que por los momentos no se estima una fabricación masiva, se estudió su posible fabricación por mecanizado por CNC. Los materiales empleados son candidatos factibles para la producción de la prótesis porque ofrecen propiedades mecánicas similares, son fácilmente mecanizables y muy utilizados en este mercado. Como primera prueba se mecanizó la prótesis en madera (Fig. 1) para comprobar el correcto funcionamiento de la rutina programada y la compatibilidad entre el CAM, el post-procesador y el controlador del equipo. Para la determinación de los parámetros de corte para el mecanizado, se realizaron pruebas empleando los escasos datos de rangos encontrados en la bibliografía para polímeros [4], en las cuales se modificaron cada uno de ellos por cada material. Los datos reportados en la bibliografía son los siguientes: profundidad de corte = 0,381 a 1,27 mm, velocidad de corte = 152 a 304 m/min y avance = 0,01 a 0,5 mm/diente [1]. De estas pruebas, se obtuvieron las condiciones que minimizaban el tiempo de mecanizado durante el proceso de desbaste y maximizaban la calidad superficial de la pieza.

Posteriormente, se mecanizó el prototipo en PA y por último, en POM. A medida que se avanzaba durante el mecanizado de la PA y del POM se fueron solventando problemas del código para el CNC relacionados con el tiempo de mecanizado y choque de la herramienta con la pieza plástica. Cabe mencionar consideraciones como:

- Los polímeros, en general, no conducen bien el calor de la fricción del corte, por lo que se suele producir un sobrecalentamiento del material y fundirse.
- Los polímeros son menos duros que los metales, por lo tanto, más difíciles de fijar firmemente y más propensos a flexionar por las fuerzas de corte.
- Los polímeros tienen un coeficiente térmico de expansión 10 veces mayor que la mayoría de los metales, por lo que se suelen distorsionar por el calor por fricción generado durante el mecanizado.
- La PA se debía mecanizar a velocidades de corte menores que el POM debido a su fusión y posterior, “delaminado” de su superficie, generando peores acabados superficiales y precisión dimensional.

Específicamente, las zonas donde hubo mayor dificultad de mecanizado las cavidades semicirculares pues se observó un sobrecalentamiento del material. El tiempo de mecanizado de la prótesis de madera fue de 14 horas debido a eventuales interrupciones para corregir errores en el programa inicialmente desarrollado, y también por la selección de parámetros de mecanizado más conservadores que los recomendados para polímeros. El tiempo del mecanizado en la PA (Fig. 2) fue de 1 hora y media, pero considerando su ruptura en algunos lugares de la pieza. También se observó que debido a la gran flexibilidad del polímero, el proceso se vio afectado por importantes deflexiones y vibraciones de la pieza durante el mecanizado. Esto se confirmó en el acabado superficial de las zonas más esbeltas del pie. Los resultados obtenidos fueron considerados en la preparación del programa final, mecanizando las zonas críticas al principio antes de debilitar la estructura completa. El prototipo fabricado en POM tardó poco más de 2 horas de mecanizado.



Figura 1: Prototipo de prótesis de pie en madera.



Figura 2: Prototipo de prótesis de pie en PA.

4. REFERENCIAS

- [1]. Rihs, D. y Pollitzi I., “Prosthetic Foot Design”, Australia’s International University, Australia, Proyecto Final (2001).
- [2]. Figueroa, R., y Müller-Karger, C., CLAIB IFMBE Proceedings 18, 732–735 (2007).
- [3]. Candal, M., Romero, J., Müller-Karger, C. y Pelliccioni, O., MECOM, Mec. Comp. Vol. XXIX, 6441-6454 (2010).
- [4]. Machining data handbook, 2nd Edition, Machinability Data Center, USA (1972), p. 186.

INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PROCESAMIENTO SOBRE EL COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE UN HOMOPOLÍMERO DE POLIPROPILENO Y UN COPOLÍMERO ETILENO-POLIPROPILENO MOLDEADOS POR INYECCIÓN

Daniela C. Santaella^{1,2}, Patricia M. Frontini^{1*}, Valeria Pettarin¹, Laura Fasce¹, María V. Candal²

1: Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de Mar del Plata, B7608FDQ, Mar del Plata, Argentina

2: Universidad Simón Bolívar, Dept. Mecánica, Sección de Polímeros, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

*e-mail: pmfronti@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

El estudio se basa en la influencia de los parámetros de procesamiento (inyección) en el comportamiento a fractura de dos tipos de polipropileno (PP). Se aplicó el método integral J para determinar la resistencia a la fractura de los polímeros; se determinó, además, la micro-estructura ya que es un factor influyente en el comportamiento a fractura. Para ello se calcularon índices termo-mecánicos a partir de simulaciones de flujo para establecer una relación directa entre propiedades termo-mecánicas variables de la fractura. Referente al diseño se usó la metodología de Taguchi, para así minimizar el número de experimentos. Finalmente, se obtuvo que la resistencia a la fractura era, principalmente, influenciada por la temperatura de fundido (T_f). A bajo valor de T_f la morfología se caracteriza por tener mayor espesor de piel y por ende, el núcleo es más pequeño, lo que implica una menor cristalinidad y mayores valores de J_c .

Palabras Claves: Mecánica de la Fractura, Taguchi, morfología.

ABSTRACT

The influence of injection process conditions over the fracture behavior of two types of polypropylene (PP) was studied. The J integral to determine the fracture toughness of polymers was applied; also the micro-structure as an influential factor over the fracture behavior was determined. For this, the thermo-mechanical indexes were calculated using flow simulations, to establish a relationship between thermo-mechanical properties. The Taguchi methodology design was used to reduce the number of experiments applied. The injection temperature (T_f) is a process conditions that affects the tensile strength of the polymers. At low T_f , the morphology is characterized by increased skin thickness and thus, the core is smaller, implying a lower crystallinity and higher values of J_c .

Keywords: Fracture Mechanics, Taguchi, morphology.

1. INTRODUCCIÓN

El moldeo por inyección está dividido en cuatro etapas: plastificación, inyección del fundido, presurización del material y enfriamiento, durante las mismas el material sufre transformaciones sucesivas, siendo sometido a un ambiente termo-mecánico que determina la microestructura final de la pieza. Éste puede ser cuantificado a partir de los índices termo-mecánicos [1-3]. Por otro lado, la tenacidad a la fractura es una propiedad relevante cuando se requiere diseñar materiales para usos estructurales. Ésta se puede determinar en base a parámetros definidos en el marco de la teoría de mecánica de fractura. Los parámetros de fractura basados en esta teoría separan la propiedad intrínseca del material del efecto de la geometría de ensayo, en contraste con ensayos convencionales como impacto Charpy [4]. Karger-Kocsis [4] menciona que esta teoría lo que busca es determinar el comportamiento de un material fisurado bajo un estado dado de sollicitación. Matemáticamente, J puede considerarse como la tasa de liberación de energía elástica no lineal [5].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los polímeros estudiados fueron un homopolímero PP (PPH) Profax SF6100 y un copolímero de propileno-etileno (PPC) Hifax BA 238 A/G9, producidos por la petroquímica PETROKEN. Se elaboró la ventana de moldeo para determinar el rango de trabajo de los materiales; a partir de la misma se determinó los niveles de Taguchi para los siete (7) parámetros de inyección en estudio: T_f , temperatura de molde (T_m), Presión de inyección (P_i), Velocidad de inyección (V_i), tiempo de pistón en posición adelantada (t_{ppa}) y tiempo de enfriamiento (t_e). Se construyó la matriz ortogonal L(8) de Taguchi.

Con las condiciones establecidas se inyectaron las probetas y se le realizaron ensayos mecánicos convencionales: Flexión en 3 puntos (ASTM D-790-93), Tracción uniaxial (ASTM D-638-03), Impacto Charpy (ASTM 6110-06). Los ensayos de fractura [4] se realizaron con probetas con geometría SENB. Dependiendo

del tipo de fractura se estableció el modelo de estudio para el PPH y se calculó J en la inestabilidad. Se aplicó el método estadístico de Weibull [6] para determinar el valor de J umbral. Para el PPC presentó propagación estable de fisura por lo que se realizó la curva JR y se determinó el valor J_{IQ} . Simultáneamente, se realizó la simulación en Moldflow de las 8 corridas, para determinar los índices termo-mecánicos y medir la piel de las probetas, así poder obtener la relación (S_a).

Tabla 1. Matriz de Taguchi L(8) [3] usada para el PPC y PPH, respectivamente .

PPC Condición	T_f [°C]	T_m [°C]	P_i [%]	V_i [%]	t_{ppa} [s]	t_e [s]
1	210	50	30	25	7	20
2	210	50	30	35	10	14
3	210	30	45	25	10	14
4	210	30	45	35	7	20
5	170	50	45	25	7	14
6	170	50	45	35	10	20
7	170	30	30	25	10	20
8	170	30	30	35	7	14

PPH Condición	T_f [°C]	T_m [°C]	P_i [%]	V_i [%]	t_{ppa} [s]	t_e [s]
1	230	25	40	25	7	20
2	230	25	40	35	10	14
3	230	50	30	25	10	14
4	230	50	30	35	7	20
5	210	25	30	25	7	14
6	210	25	30	35	10	20
7	210	50	40	25	10	20
8	210	50	40	35	7	14

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Anova reveló que la T_f influye inversamente sobre la tenacidad umbral, lo que guarda relación con el estudio morfológico que mostró que a medida que disminuye la T_m , aumenta la relación piel núcleo (S_a), es decir, que a menor cristalinidad la tenacidad aumenta. Referente al PPC no se observa variación entre las diferentes condiciones de procesamiento, su curva de resistencia es muy poco creciente. Debido a que no se cumplen los requerimientos de tamaño para la condición de deformación plana $B' > 25J_{IQ}/\sigma_y$. J_{IQ} no es J_{IC} .

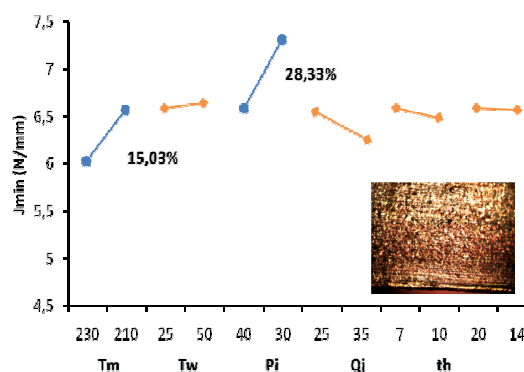


Figura 1. Influencia de los parametros en J_{umb} para el PPH.
Foto probeta uno para medir la piel.

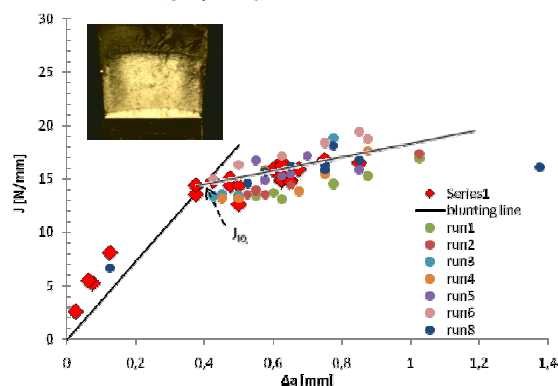


Figura 2. Curva J-R del PPC, foto de crecimiento estable de fisura de la corrida 7.

4. REFERENCIAS

- [1]. Viana, J.C., Cunha, A.M., Billon, N., Proceed. 10th Int. Conf. Deformation, Yield and Fracture of Polymers, Cambridge, U.K., 1997.
- [2]. Viana, J.C., Billon, B, Cunha, A.M., "The Thermomechanical Environment and the Mechanical Properties of Injection Moldings".
- [3]. De Micco, S.; Frontini, P.M., Viana, J.C. - Fracture Behaviour of Injection Moulded Polypropylene: the Effect of Processing Conditions. in Pouzada, A.S; Frontini, P.M.; Martin, P.J. (Eds.) – Engineering with Polymers: an Europe – Latin America Research Experience. Guimarães: Plastinet network, 2007.
- [4]. Fasce, L. A., Comportamiento mecánico modificado con una poliolefina elastomérica, Argentina, (2002).
- [5]. Anderson, T.; In: Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, 2nd Edition, Ch. 2: Linear Elastic Fracture Mechanics, CRC Press, (1995).
- [6]. Mc Cabe, D., A comparison of Weibull and Bic Analysis of Transition Range Data, Fracture mechanics, 23, ASTM STP (1993).

ESTUDIO DE DIFERENTES VÍAS PARA MODIFICAR LAS PROPIEDADES DEL POLÍMERO BIODEGRADABLE PHB Y AUMENTAR SU CAMPO DE APLICACIÓN

Blanca Rojas de Gascue^{1*}, José Luis Prin¹, Rosberi Lorenzo¹, Haidetty Villarroel¹, Nicolino Bracho², Luisa Rojas¹, Adnaloj Duben³, Pedro Lopez³, Genaro Bolívar⁴ y Marvelis Ramírez⁴

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas "Dra. Susan Tai" (IIBCAUDO). Av Universidad. Cerro del Medio. Cumaná. Estado Sucre, Venezuela

2: Propilven, Polipropilenos de Venezuela, Sector El Tablazo. Estado Zulia, Venezuela

3: Universidad de Oriente. Centro Regional de Investigaciones Ambientales (CRIAUDO). Guatamare, Isla de Margarita, Estado Nueva Esparta, Venezuela

4: Universidad de Los Andes. Grupo de Polímeros. Facultad de Ciencias. La Hechicera, Mérida, Venezuela

*e-mail: blanca_gascue@yahoo.com

RESUMEN

En este trabajo se investigaron diferentes sistemas y reacciones químicas con el polímero biodegradable poli(3-hidroxibutirato), PHB, que permitieran proponer mejoras en sus potenciales aplicaciones. Se obtuvieron mezclas con el polipropileno funcionalizado, habiendo hidrolizado previamente el PHB. En las mezclas se detectaron nuevas interacciones. Se sintetizaron hidrogeles de PHB con acrilamida, los cuales son de interés para la remediación de aguas industriales. Se inició también el estudio de la degradabilidad del PHB en sedimentos tomados de la Laguna la Restinga.

Palabras Claves: PHB, degradabilidad, mezclas, polipropileno, hidrogeles, acrilamida.

ABSTRACT

In this work different systems and chemical reactions using the biodegradable polymer poly(3-hydroxybutyrate), PHB, were investigated, that allowed to propose improvements in their potential applications. Blends with the of grafted polypropylene were obtained, being the PHB previously modified. In the blends, new interactions were detected. PHB hydrogels were synthesized with acrylamide, which are of interest for the industrial waters treatment. Also, the study of the PHB degradation in sediments from of the La Restinga lagoon was started.

Keywords: PHB, degradation, polypropylene, hydrogels, acrylamide.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los retos que se plantea actualmente la mayoría de los grupos especializados dentro del campo de los polímeros, es la necesidad que existe en el área de proyectar soluciones al problema de los desechos plásticos. En este sentido el poliéster biodegradable poli(3-hidroxibutirato), PHB, desde que fuera descubierto por Lemoigne (1923) y caracterizado posteriormente por Barham (1984) ha generado interés en la comunidad científica e industrial. La estéreoregularidad del PHB lo hace ser un polímero termoplástico altamente cristalino con características físicas comparables a las de una poliolefina semicristalina comercial como el polipropileno. Sin embargo, el carácter quebradizo, su lenta cristalización, la dificultad para su procesamiento, la baja elongación a la ruptura, su alta cristalinidad y alto costo limitan el uso del PHB. En este trabajo se presentan diferentes sistemas y reacciones químicas estudiadas con el objetivo de modificar sus propiedades para solventar sus deficiencias, abaratarlo y ampliar su campo de aplicaciones.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El PHB (Mv: 380000 g/mol) fue suministrado por Copersucar, empresa agroindustrial brasileña. A partir del PHB se estudiaron varias vías: (A) Hidrólisis del PHB, (B) Mezclas del PHB hidrolizado con Polipropileno (PP) nacional suministrado por Propilven, (C) Hidrogeles de PHB con acrilamida. (D) El estudio inicial de la biodegradabilidad del PHB en muestras de sedimento tomadas de la Laguna la Restinga.

(A) *Hidrólisis del PHB*: En un sistema de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno y dispuesto de un balón de tres bocas, se disolvieron 0,5 g de PHB en 20 ml de cloroformo a una temperatura de 60°C. Una vez disuelto el polímero se añadieron 20 ml de HCl 19% V/V y se realizó la hidrólisis durante 2 h y 30 min. La reacción fue detenida por precipitación con la adición de 60 ml de metanol y el precipitado (PHB-OH) se colectó en un

embudo Büchner y fue lavado tres veces con 20 ml de metanol. (B) *Mezclas con PP*: Se prepararon y caracterizaron mezclas PP/PHB en presencia de los siguientes agentes compatibilizantes: polipropileno funcionalizado con anhídrido maleíco (PP-f-AHM) y poli(hidroxibutirato) hidrolizado (PHB-OH), en proporciones PP/PHB/AC 68/23/9. (C) *Hidrogeles con PHB*: Se sintetizaron y caracterizaron hidrogeles obtenidos a partir de proporciones alimentadas de AAm/PHB, desde 90/10 hasta 60/40, disolviendo el PHB en ácido acético y utilizando 1% de agente entrecruzante (N,N'-metilenbisacrilamida) e iniciador. (D) *Biodegradabilidad del PHB*: Se empleó una muestra de sedimento de la Laguna la Restinga, procediéndose a pesar 10 g de sedimento marino con el cual se realizó una dilución seriada: se diluyó en solución buffer Fosfato y se realizaron diluciones de 10^{-1} a 10^{-4} , luego se tomó 1 ml de la dilución 10^{-1} y se colocó en una placa de Petri a la cual se añadió el medio basal para bacterias degradadoras de PHB conteniendo el biopolímero. Se preparó un medio basal, al cual se le adicionó una suspensión diluida del biopolímero. El medio completo se vertió en placas de Petri de 50 mm, donde fueron inoculadas diluciones de suspensiones de sedimento marino. Se incubaron las placas a 35°C por 15 días, cuidando que no se secaran.

Los productos se caracterizaron por espectroscopia infrarroja (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los barridos de calentamiento realizados en el DSC del PHB-OH reflejaron la disminución de las temperaturas de fusión en las dos endotermas presentes. Esta reducción tiene su origen en la ruptura de las cadenas y la incorporación de los grupos O-H que se producen durante el proceso de hidrólisis (Figura 1).

Resultados similares se observaron en el DSC en las muestras degradadas en los sedimentos de La Restinga, evidenciando que las colonias de microorganismos formadas en la superficie del PHB (observadas por MEB), degradaban las cadenas del PHB generando un producto similar. Por otra parte, al mezclar el PHB con PP se encontró que era un sistema bifásico, sin embargo, se presentaron evidencias por espectroscopía FTIR de la presencia de interacciones entre el PHB-OH y el PP-f-AHM. En cuanto a los hidrogeles PHB/AAm estos presentaron diferencias significativas en el hinchamiento del gel cuando en el medio hay iones, lo cual tiene su origen en la mayor captación de estos, lo cual se comprobó mediante la absorción y la desorción llevada a cabo posteriormente, en solución de HNO_3 , y medida por espectroscopía ICP.

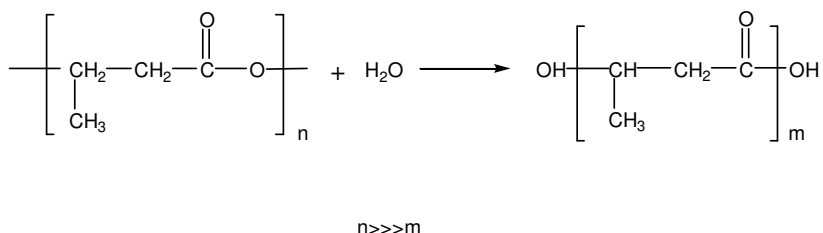


Figura 1. Reacción de hidrólisis del PHB.

4. REFERENCIAS

- [1]. Lenz R, Marchessault R Biomacromolecules, 2005; 6(1): 1-8
- [2]. Gomes E, Marize C, Oliveira F, Dias Marcos L. International Journal of Polymeric Materials, 2008; 57: 1-15
- [3]. Graebing D, Bataille P. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 1994; 33(3): 341-356.
- [4]. Villarroel H, Prin JL, Ramírez M, Bolívar G, Rojas de Astudillo L, Katime I, Laredo E, Rojas de Gáscue B. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2010; 11(7), 625-631
- [5]. Wang S, Song C, Mizuno W, Maki M, Yang C, Zhang B, Takeuchi S. Journal Polymers and the Environment. 2005; 13:39-45.

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) Y NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE

Juan López¹, Alejandro Müller^{1*}, Carmen Albano^{2,3}.

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencias de los Materiales, Universidad Simón Bolívar. Apartado 89000, Caracas, Venezuela. ²

2: Laboratorio de Polímeros, Centro de Química, IVIC, Caracas Venezuela.

3: Escuela de Ingeniería Química, Facultad de ingeniería, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

*e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto que produce la adición de nanotubos de carbono de pared múltiple (NTC) en la cinética de cristalización del poli(ácido láctico) (PLLA). Los porcentajes de NTC utilizados fueron de 1% y 3%. Las mezclas fueron preparadas en solución por evaporación de solvente. Los parámetros cinéticos fueron investigados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se encontró que los NTC actuaron como agentes nucleantes muy efectivos en la cristalización del PLLA, lo cual redundó en: (a) Un aumento en el porcentaje de cristalinidad del poli(ácido láctico) (PLA) con la adición de NTC. (b) La velocidad de cristalización global aumentó a medida que se incrementaba el porcentaje de nanotubos. Analizando los datos obtenidos con la teoría de Lauritzen y Hoffman se obtuvo que la barrera energética para la cristalización global disminuyó al aumentar el contenido de NTC. La teoría de Avrami logró ajustar los datos de cristalización isotérmica en todo el rango de conversión cristalina para el PLLA y los nanocompuestos.

Palabras Claves: Poli (ácido láctico); Nanotubos de carbono; Cinética de cristalización; Efecto nucleante

ABSTRACT

In this work, the effect of adding multiwall carbon nanotubes (NTC) on the crystallization kinetics of poly(lactic acid) was studied. NTC contents of 1 and 3% were employed. The blends were prepared in solution by solvent evaporation. The kinetic parameters were investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). It was found that the NTC were able to effectively nucleate PLLA, with the following consequences: (1) An increase in the crystallinity degree of PLLA with NTC addition and NTC content. (b) The overall crystallization rate increased with the increase of NTC content. When the data was analyzed with the Lauritzen and Hoffman theory, it was found that the energy barrier for the overall crystallization of PLLA decrease with NTC content. The Avrami theory was capable of fitting the isothermal crystallization data in the entire range of conversion to the crystalline state for PLLA and for the nanocomposites.

Keywords: Poly (lactic acid); Carbon nanotubes; Kinetics of crystallization; Nucleating effect

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes se ha tenido énfasis en materiales en el estudio de polímeros biodegradables y biocompatibles, en este sentido el PLA es uno de los candidatos más promisorios ya que tiene buenas propiedades mecánicas y presenta un amplio campo de aplicaciones finales. Sin embargo, algunas de sus debilidades tales como la fragilidad, pobre barrera a gases, etc., restringen su uso en un amplio rango de aplicaciones [1,2]. Las propiedades físicas y mecánicas del PLA cristalizable son fuertemente dependientes de su morfología en estado sólido y del nivel de cristalinidad [3-5]. Muchos métodos han sido usados para modificar las propiedades físicas y mecánicas del PLA por combinación con algunos aditivos relevantes y/o cargas. Las cargas en la matriz polimérica no sólo afectan sus propiedades mecánicas sino también su cristalización. En años recientes, la adición de nanocompuestos como carga a una matriz de PLA ha atraído gran interés debido a que se puede mejorar las propiedades físicas y el comportamiento de cristalización en comparación con el polímero matriz.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizó un PLLA de alto peso molecular (85.000-160.000 g/mol) y nanotubos de carbono de pared múltiple. Se prepararon los compuestos por evaporación de solvente y sonicación en cloroformo. Para el análisis mediante DSC se encapsularon alrededor de 5 mg de muestra las cuales fueron calentadas a 200 °C durante 3 minutos para borrar historia térmica. Luego se enfrió desde 200 °C hasta 10 °C a una velocidad de 10 °C/min

para posteriormente calentar desde 10 °C hasta 200 °C a la misma velocidad. Para el tratamiento isotérmico se calentó hasta 200 °C por 3 minutos. Se enfrió desde 200°C hasta la temperatura de cristalización (T_c) a 60 °C/min y finalmente se dejó en T_c durante un tiempo determinado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En los gráficos de enfriamiento se pudo notar que la temperatura de cristalización en las mezclas es mayor que la presentada por el PLLA puro lo que es indicativo de que los nanotubos de carbono están sirviendo como agente nucleante para la formación de cristales de PLLA. A medida que se aumenta el porcentaje de nanotubos la temperatura de cristalización se desplaza hacia valores mayores. En los gráficos de calentamiento se observan picos endotérmicos alrededor de 171°C, correspondientes al punto de fusión del material. También se observan exotermas alrededor de los 100°C en las 3 muestras las cuales indican que se está produciendo una cristalización en frío durante el calentamiento del material. Para el caso en particular del PLLA, se produce una segunda cristalización en frío cercana a los 150°C. También se observó que el porcentaje de cristalinidad en las muestras se favoreció con la adición de nanotubos. En las curvas de la cristalinidad relativa en función del tiempo a una temperatura de cristalización fija se observa que el PLLA puro necesita más tiempo para lograr conversión total relativa en comparación con las muestras que contienen nanotubos, igualmente se observa la tendencia de que a mayor porcentaje de nanotubos, más rápido se consigue la conversión total relativa al estado cristalino, es decir que la velocidad de cristalización se incrementa. En los análisis mediante la teoría de Avrami se observó un ajuste excelente en prácticamente todo el rango de conversión a cristal, lo cual es muy inusual para materiales poliméricos. El índice de Avrami obtenido fue de aproximadamente 3, lo cual implica una nucleación heterogénea y un crecimiento de tipo esférico. En la figura 1 se muestra la gráfica de $1/\tau_{1/2}$ (el inverso del tiempo medio de cristalización, que representa una medida de la velocidad de cristalización global) en función de la temperatura de cristalización. Si comparamos la velocidad de cristalización a una T_c fija se puede notar que dicha velocidad tiende a aumentar a medida que se incrementa el contenido de nanotubos de carbono, lo que quiere decir que la adición de nanotubos acelera la formación de cristales en el PLLA debido a su efecto nucleante. En el estudio mediante la teoría de Lauritzen-Hoffman se obtuvo que el valor de K_g (un parámetro proporcional a la barrera energética para la cristalización global) tiende a disminuir con la adición de nanotubos de carbono, dando otra medida del efecto favorable sobre la cinética de la adición de NTC. En la figura 1 se observa que los datos experimentales presentan un buen ajuste a la teoría de Lauritzen-Hoffman (línea sólida).

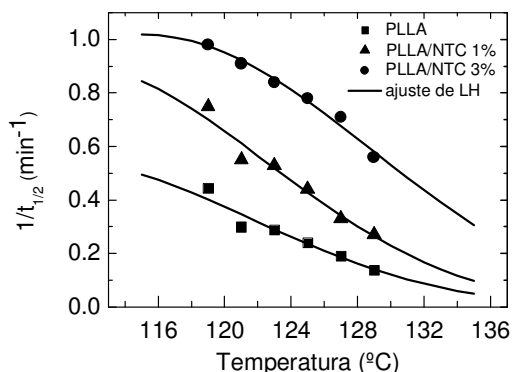


Figura 1. Velocidad de cristalización global en función de la temperatura de cristalización isotérmica (la línea sólida representa el ajuste de la teoría de Lauritzen y Hoffman)

4. REFERENCIAS.

- [1]. Ray SS, Bousmina M. *Prog Mater Sci* 2005;8:962.
- [2]. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ogami A, Ueda K. *Chem Mater* 2003;7:1456.
- [3]. Schmidt S C, Hillmyer M A. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 2001;39:300.
- [4]. Tsuji, H, Miyase T, Tezuca Y, saha S K. *Biomacromolecules* 2005;6:244.
- [5]. Baratian S, Hall E S, Lin J S, Xu R, Runt J. *Macromolecules* 2001;34: 4857.

CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLICAPROLACTONAS CÍCLICAS Y LINEALES

Miguel E. Córdova¹, Arnaldo T. Lorenzo¹, Alejandro J. Müller^{1*}, Jessica Hoskin², Scott M. Grayson²

1: Dpto. de Ciencia de los Materiales, GPUSB, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela.

2: Chemistry Department, Tulane University, New Orleans, USA.

* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

Se realizó la caracterización térmica de varios homopolímeros de Policaprolactona cíclica y lineal. Se realizaron corridas estándar de calorimetría diferencial de barrido y cristalizaciones isotérmicas. Las transiciones térmicas de las PCL cíclicas ocurrieron a valores mucho mayores que en las lineales de igual peso molecular, la cinética de cristalización aumentó con el peso molecular del homopolímero y con respecto a las PCL lineales presento una diferencia considerable. Existe un efecto importante en los polímeros cíclicos que, al no poseer extremos de cadena, sus enredos de cadena y por tanto su viscosidad se ve reducida considerablemente, aumentando su cinética de cristalización y finalmente permitiendo mayor facilidad para promover cristales mucho más estable.

Palabras Claves: Policaprolactona, Cíclicas, Caracterización Térmica, Cristalización.

ABSTRACT

In this work, we present the thermal characterization of homopolymers of cyclic and linear Polycaprolactone. Standard differential scanning calorimetry and isothermal crystallization were made. The crystallization and melting temperatures of cyclic PCL occurred values much higher than in linear PCL at same molecular weight, kinetics of crystallization increased with molecular weight homopolymer and with respect to linear PCL present a considerable difference. There is a significant effect on cyclic polymers, not having chain ends, its entanglements and therefore its viscosity is reduced significantly, increasing the crystallization kinetics, promoting thicker crystals.

Keywords: Polycaprolactone, Cyclic, Thermal Characterization, Crystallization.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han realizado una gran cantidad de estudios con polímeros cíclicos [1-7]. No muchas de ellos realizan comparaciones entre los polímeros lineales y cíclicos [1,5,7]. Hasta donde les concierne a los autores solo se encontró un estudio de comparación de cinéticas de cristalización realizado por Tezuka et al.[6] Donde se trabajó con Poli(Tetrahidrofurano) y se encontró que la cinética era mayor para los homopolímeros lineales que para los cíclicos. En este trabajo nosotros utilizamos PCL, sobre la cual no se encontró ningún estudio previo y cuya síntesis se muestra en otra publicación [8], para realizar un seguimiento de la cinética de cristalización y comportamiento térmico de las mismas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se utilizaron tres PCL cíclicas de 2, 4.9 y 7.5 Kg/mol y dos PCL lineales de 2 y 7.5 Kg/mol. Estas se caracterizaron térmicamente utilizando un DSC Perkin Elmer Pyris Diamond, en una atmosfera de Nitrógeno. Todas las corridas se realizaron a 20°C/min. Se realizaron calentamiento y enfriamiento estándar y cristalizaciones isotérmicas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 1 se presentan los resultados de los ensayos dinámicos de enfriamiento y calentamiento estándar obtenidos por DSC. Además se muestra como varia la velocidad de cristalización de las diferentes muestras en función de la temperatura a la que se realizó la cristalización isotérmica.

De los resultados de enfriamiento y calentamiento por DSC (Figura 1 a y b), se observa que los puntos de cristalización (T_c) y los puntos de fusión (T_m) de las PCL cíclicas son significativamente superiores a las presentadas por los homopolímero lineales, lo que implica que las PCL cíclicas son capaces de formar cristales

mucho más estables. Sin embargo, la variación entre las temperaturas de fusión encontradas para las PCL cíclicas no son importantes, es decir que no hay una gran dependencia de esta con el peso molecular. Esto ha sido reportado antes para POE cíclico por Cooke et al.[9] Además, las fusiones de las muestras presentan bimodalidad debido a un proceso de reorganización durante el calentamiento. Esto se comprobó realizando ensayos de calentamiento luego de cristalizaciones lentas a 5°C/min (resultados no mostrados).

La diferencia en las velocidades de cristalización para las muestras cíclicas con respecto a las lineales son grandes, como se puede observar en la figura 1(c). En este rango de pesos moleculares, la cristalización está gobernada por el proceso de nucleación primario y secundario, por lo que la velocidad de cristalización aumenta con el peso molecular.

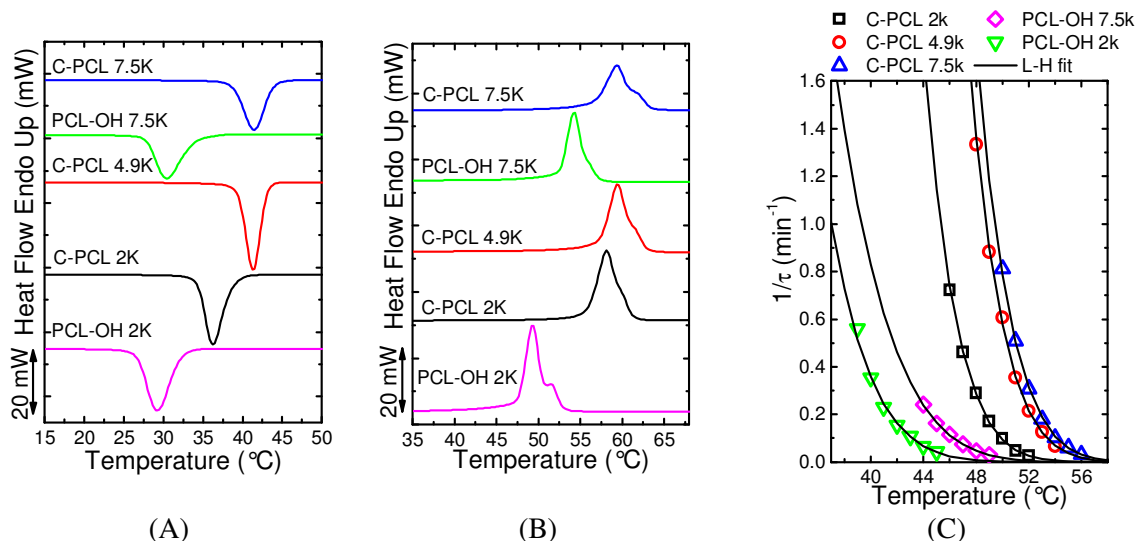


Figura 1. La caracterización térmica a través de DSC abarco corridas estándar (a) de enfriamiento y (b) calentamiento a una velocidad controlada de 20°C/min y a partir de los ensayos de cristalización isotérmicos se obtuvo la cinética de cristalización de todas las muestras (c).

Las diferencias en las T_c , T_m y velocidad de cristalización entre las PCL cíclicas y lineales creemos que se debe a la poca densidad de enredos moleculares presentes en la PCL cíclicas debido a la falta de extremos de cadena y la configuración colapsada de estas en el fundido [10,11]. Esta baja viscosidad permite que las cadenas tengan mayor movilidad en el fundido y puedan organizarse mas rápido y en configuraciones mas extendidas durante la cristalización.

4. REFERENCIAS

- [1]. Semlyen, J., Cyclic Polymers; 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers; York; 2002.
- [2]. Alberty, K. A., Hogen-Esch, T. E., Carlotti, S., Macromol. Chem. Phys. 2005; 205: 1035.
- [3]. Kricheldorf, H. R., J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2010; 48: 251.
- [4]. Cooke, J., Viras, K., Yu, G.-E., Sun, T., Yonemitsu, T., Ryan, A. J., Price, C., Booth, C., Macromolecules 1998; 31: 3030.
- [5]. Bielawski, C. W., Benitez, D., Grubbs, R. H., Science 2002; 297: 2041.
- [6]. Tezuka, Y., Ohtsuka, T., Adachi, K., Komiya, R., Ohno, N., Okui, N., Macrom. Rapid Comm. 2008; 29: 1237.
- [7]. Lee, K. S., Wegner, G., Hsu, S. L., Polymer 1987; 28: 889.
- [8]. Hoskins, J., Grayson, S., Macromolecules 2009; 42: 6406.
- [9]. Cooke, J.; Viras, K.; Yu, G.-E.; Sun, T.; Yonemitsu, T.; Ryan, A. J.; Price, C.; Booth, C. Macromolecules 1998, 31, 3030.
- [10]. Hur, K.; Winkler, R. G.; Yoon, D. Y. Macromolecules 2006, 39, 3975-3977.
- [11]. Suzuki, J.; Takano, A.; Matsushita, Y. J. Chem. Phys. 2008, 129, 034903.

EFECTO DE LA ADICIÓN DE UN ADITIVO “OXO” EN UN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD GRADO PELÍCULA

Ana G. Gallo, Mayrim N. Avila, María L. Arnal*, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

Grupo de Polímeros USB (GPUSB), Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

* email: marnal@usb.ve

RESUMEN

En este estudio se evaluó el efecto que tiene un aditivo pro-oxidante en el comportamiento físico-químico de un polietileno de baja densidad (PEBD) sin antioxidantes a diferentes tiempos de degradación en un horno. Se prepararon películas con contenidos de 0,5%, 1% y 2% de aditivo, respectivamente. Se realizaron ensayos mecánicos a tracción, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se encontró que el período de inducción para iniciar la degradación es afectado por la ausencia de antioxidantes en el polímero. Luego de este tiempo, crecen en forma gradual picos característicos del grupo carbonilo e hidroxilo. Estos grupos se forman a través de reacciones vía radicales libres que conllevan a escisiones de cadenas en las zonas amorfas. La cristalinidad de las muestras se incrementa con el tiempo de degradación a consecuencia de las reacciones de escisión. Los ensayos de autonucleación y recocidos sucesivos (SSA) permiten apreciar cambios en la distribución de espesores lamelares con el tiempo de degradación.

Palabras claves: Polietilenos, Termodegradación, Aditivo oxo, FTIR, DSC, propiedades tensiles.

ABSTRACT

In this study, the effect of a pro-oxidant additive on the physico-chemical behavior of a low density polyethylene (LDPE) without anti-oxidants at different degradation times in an oven was evaluated. The films were prepared with contents of 0.5%, 1% and 2% of the pro-oxidant additive. Tensile tests, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. It was found that the induction time to initiate the degradation is affected by the absence of antioxidants in the neat polymer. After this time, the amount of carbonyl and hydroxyl groups increases. These groups are formed through reactions via free radicals leading to chain scission in the amorphous regions. The crystallinity of the samples increases with time of degradation and after successive self-nucleation and annealing tests (SSA), changes in the distribution of lamellar thickness with time of degradation were observed.

Keywords: Polyethylenes, Thermodegradation, Oxo additive, FTIR, DSC, tensile properties.

1. INTRODUCCIÓN

La acumulación de desechos plásticos en el ambiente representa un problema ambiental. El estudio de la incorporación de aditivos pro-oxidantes (conocidos comercialmente como aditivos “oxo”) en termoplásticos de propósito general luce como una alternativa prometedora aun cuando la biodegradabilidad de este enfoque es objeto de controversia. En este trabajo se evaluaron los cambios físicos y químicos que se producen luego de la incorporación de aditivo pro-oxidantes en diferentes contenidos, en un polietileno de baja densidad, PEBD (que no poseía antioxidantes), al ser sometido a un envejecimiento térmico acelerado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se estudió un PEBD comercial grado película producido en Venezuela. En una extrusora monotornillo con cabezal de lámina, se extruyeron películas con un espesor de $70 \pm 5 \mu\text{m}$, con contenidos de aditivo pro-oxidante de 0,5%, 1% y 2%. De las películas, se troquelaron probetas halterio ASTM D638-08 tipo V, que se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado en un horno de convección a 60°C . A las muestras se le realizaron ensayos tensiles (a 50 mm/min), análisis de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para ocho tiempos de degradación; y análisis térmico por calorimetría diferencia de barrido (DSC) para dos tiempos de degradación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A medida que el material se envejece térmicamente comienzan a presentarse las bandas características del grupo carbonilo (1715 cm^{-1}) e hidroxilo (3400 cm^{-1}) como consecuencia de las reacciones de oxidación [1]¹. En la figura 1 se presenta la evolución del índice de carbonilo, considerado un indicador del proceso de degradación. El PEBD presentó un período de inducción de 19 horas para las formulaciones de 0,5 y 1% de aditivo oxo respecto a la formulación de 2% de aditivo cuyo período de inducción fue de 40 horas, esta

diferencia se debe a que el aditivo posee un paquete protector de antioxidantes para evitar la degradación durante el procesamiento y a su vez actúa como protector de la resina. Además, el incremento del índice de carbonilo es rápido debido a la posible presencia de ramificaciones largas y cortas.

La degradación (escisión de cadenas) ocurre primordialmente en la porción amorfa de la matriz del polímero, siendo esta zona más susceptible a la reorganización molecular, lo que se refleja en un aumento de la cristalinidad del material [2]. En la tabla 1 se presenta el porcentaje de cristalinidad de las formulaciones de PEBD a distintos tiempos de degradación y que permite apreciar los incrementos en este parámetro. Este efecto es más marcado a mayor contenido de aditivo oxo. Los análisis de DSC vía fraccionamiento térmico por Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA) [3] confirman esta tendencia ya que se aprecian cambios en la distribución de espesores lamelares. Los cambios en la estructura química detectados por FTIR y los cambios en cristalinidad determinados por DSC vienen acompañados de una importante reducción de la deformación a la ruptura medida en los ensayos tensiles, corroborando este comportamiento mecánico que en las regiones amorfas ocurre escisión de cadenas, lo que reduce la densidad de puentes interconectores entre cristales, favoreciendo la pronta propagación de grietas a través de las regiones intercristalinas que conducen al fallo mecánico del PEBD.

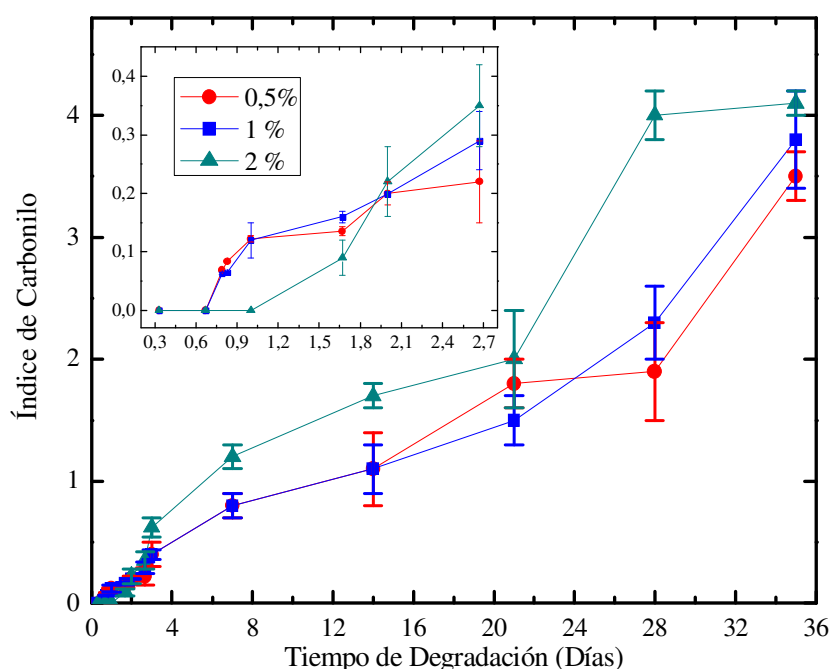


Figura 1. Curvas de Índice de Carbonilo para el PEBD a diferentes días de degradación.

Tabla 1. Cristalinidad del PEBD (en %) medida por DSC

Tiempo de Degradación	Contenido de aditivo oxo (%)			
	0	0,5	1	2
0 días	29 ± 3	26 ± 3	30 ± 3	31 ± 3
28 días	29 ± 3	34 ± 3	39 ± 4	38 ± 4

4. REFERENCIAS

- [1] Peacock A., Handbook of Polyethylene. Structures, properties, and applications. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [2] Roy P.K., Surekha P., Raman R., Rajagopal C., Polym. Degrad. Stabil., 2009; 94 (7): 1033–1039.
- [3] Müller A.J., Arnal M.L., Prog. Polym. Sci., 2005; 30 (5): 559–603.

INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE UN ADITIVO “OXO” EN UN POLIETILENO LINEAL DE BAJA DENSIDAD GRADO PELÍCULA

Mayrim N. Avila, Ana G. Gallo, María L. Arnal*, Johan J. Sánchez, Alejandro J. Müller

Grupo de Polímeros USB (GPUSB), Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

*e-mail: marnal@usb.ve

RESUMEN

En este estudio, se evaluó el comportamiento físico-químico de películas de polietileno lineal de baja densidad, con un aditivo pro-oxidante a distintas concentraciones 0,5%, 1% y 2%. Las películas fueron sometidas a distintos tiempos de envejecimiento acelerado en un horno. Las propiedades se estudiaron utilizando ensayos mecánicos, calorimetría diferencial de barrido (DSC), termogravimetría (TGA) y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Se encontró, que luego del período de inducción, se presentó la banda del grupo carbonilo. El índice de carbonilo aumentó con el porcentaje del aditivo y el tiempo de degradación, también se presentaron las bandas características del grupo hidroxilo e insaturaciones. La estabilidad térmica de las películas disminuyó en función del tiempo los cambios son más acentuados para mayores porcentajes de aditivo.

Palabras claves: Polietilenos, Termodegradación, Aditivo oxo, FTIR, DSC, propiedades tensiles.

ABSTRACT

In this study, the effect on the physico-chemical behavior of linear low density polyethylene (LLDPE) films of the addition of a pro-oxidant additive was evaluated. The concentrations of the additive employed were 0.5%, 1% and 2%. The films were subjected to accelerated aging in an oven. The properties were studied by tensile tests, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). It was found that after the induction period the carbonyl band was detected. The carbonyl index increased with the percentage of additive and with degradation time. The characteristic bands of the hydroxyl group and unsaturations were also detected. The thermal stability of the films decreased with the percentage of additive as a function of time.

Keywords: Polyethylenes, Thermodegradation, Oxo additive, FTIR, DSC, tensile properties.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de plástico se ha caracterizado desde sus inicios por extender la vida útil del producto final, esto a través del uso de ciertos aditivos tales como los antioxidantes. Sin embargo, existen muchos productos que tienen un tiempo de uso relativamente corto (semanas o meses), después que han cumplido su función ya no son necesarios y se desechan. Al considerar este punto, la durabilidad y persistencia de los polímeros sintéticos resultan muy inconvenientes. En este trabajo se evaluaron los cambios físicos y químicos que se producen luego de la incorporación de aditivo pro-oxidantes en diferentes contenidos, en un polietileno lineal de baja densidad, PELBD (que poseía antioxidantes), al ser sometido a un envejecimiento térmico acelerado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se estudió un PELBD comercial grado película producido en Venezuela. El material se procesó en una extrusora monotornillo con cabezal de lámina, los espesores obtenidos son de $70 \pm 5 \mu\text{m}$, con contenidos de aditivo pro-oxidante de 0,5%, 1% y 2%. Posteriormente, se troquelaron probetas halterio tipo V bajo la norma ASTM D638-08, que se sometieron a un proceso de envejecimiento acelerado en un horno de convección a 60°C. A las muestras se le realizaron ensayos tensiles (a 50 mm/min), análisis de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) para ocho tiempos de degradación; y análisis térmico por calorimetría diferencia de barrido y termogravimetría (DSC y TGA, respectivamente) para dos tiempos de degradación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El PELBD presenta un período de inducción para la aparición de grupos carbonilos de al menos 7 días (mezcla con 2% de aditivo pro-degradante). A partir de ese tiempo aparece un pico a 1720 cm^{-1} perteneciente al grupo carbonilo. A mayores tiempos de envejecimiento térmico aparecen nuevos picos, uno a 3400 cm^{-1} (grupos hidroxilos) y otro a 950 cm^{-1} (insaturaciones). La presencia de estos grupos químicos es importante ya que son productos de las reacciones que se llevan a cabo durante la degradación oxidativa del material

estudiado [1]. En la figura 1 se puede observar los espectros FTIR de las formulaciones luego de 28 días, destacándose los picos formados durante la degradación del PELBD, en donde el valor de índice de carbonilo (ic) es mayor para la formulación con el mayor contenido de aditivo pro-oxidante.

En la tabla 1 se presentan las temperaturas a las cuales se obtuvo una pérdida de peso al 10% por descomposición mediante TGA (termogravimetría). Se observa que el material puro luego del proceso de degradación experimenta una leve caída de temperatura, esto se debe a que dicha resina presenta puntos lábiles (ramificaciones) susceptibles a la degradación [2]. Mediante la técnica de termogravimetría los materiales degradados a 28 días exhibieron una disminución en su estabilidad térmica con respecto al material sin aditivo oxo, esto se puede deber a la formación de fracciones de bajo peso molecular que se generan al ocurrir la degradación termo-oxidativa del material (escisión de cadenas). Éstas se descomponen a más bajas temperaturas. A medida que aumenta el contenido de aditivo el fenómeno explicado se acentúa. La presencia del aditivo pro-degradante permite reducir la energía de activación necesaria para que se lleve a cabo el proceso de descomposición con respecto al material puro. Además, se observó que para tiempo cero el aditivo incrementa la estabilidad térmica del PELBD debido a la presencia de un paquete protector en la formulación del aditivo pro-oxidante para asegurar buen desempeño durante el período de inducción a la degradación [2,3].

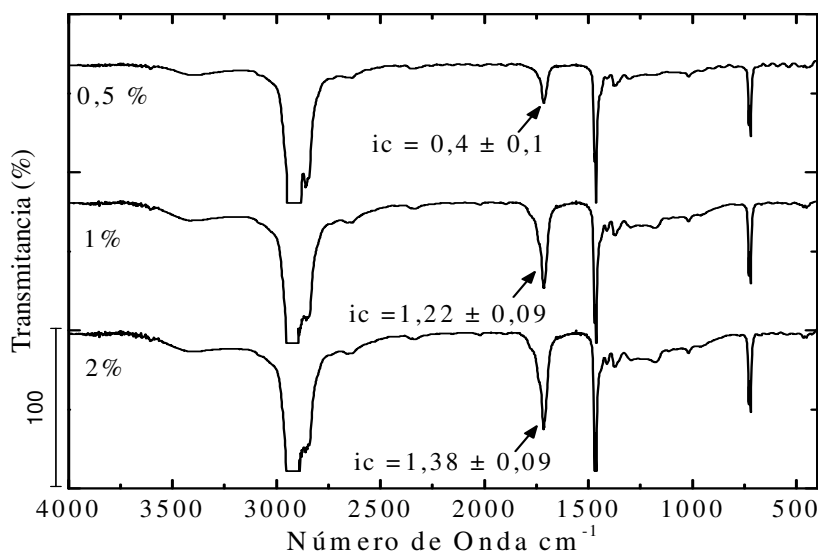


Figura 1. Espectros FTIR de PELBD con 28 días de degradación, destacándose la aparición de la señal de grupos C=O.

Tabla 1. Temperatura al 10% de descomposición térmica (en °C)

Tiempo de Degradación	Contenido de aditivo oxo (%)			
	0	0,5	1	2
0 días	440,0	439,9	444,4	518,5
28 días	421,2	417,1	392,1	383,2

4. REFERENCIAS

- [1] Peacock A., Handbook of Polyethylene. Structures, properties, and applications. Marcel Dekker, New York, 2000.
- [2] Contact-Rodrigo L., Ribes-Greus A., Imrie, C.T., J. Appl. Polym. Sci., 2002; 86 (3): 764-722.
- [3] Corti A., Sudhakar M., Vitali M., Iman S.H., Chiellini E., Polym. Degrad. Stabil. 2010; 95 (6): 1106–1114.

EFECTO DE LA ADICIÓN DE ADITIVOS “OXO” EN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD Y POLIPROPILENO REPROCESADOS

Evelyn G. Salazar, Johan J. Sánchez*, María L. Arnal, Alejandro J. Müller

Grupo de Polímeros USB (GPUSB), Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

* e-mail: jjsanchez@usb.ve

RESUMEN

En este estudio se evaluó la influencia del reprocesamiento y posterior envejecimiento térmico acelerado sobre polipropileno (PP) y polietileno de baja densidad (PEBD), en presencia de un aditivo pro-oxidante (“*oxo*”). Para el análisis se emplearon películas obtenidas de una primera, quinta y décima pasada por la extrusora, evaluándose sus propiedades por ensayos tensiles, espectroscopía infrarroja e índice de fluidez. Los resultados indican que en el caso de PP, cuando es reprocesado en presencia del aditivo *oxo*, con y sin envejecimiento térmico posterior, sus propiedades no se ven modificadas, sugiriendo que su reciclabilidad es posible. En el caso del reprocesamiento del PEBD, con y sin *oxo*, tampoco se observaron cambios apreciables que pudieran limitar su reciclabilidad en el ámbito industrial. Sin embargo, el PEBD envejecido térmicamente, muestra cambios importantes en propiedades tensiles en presencia del aditivo *oxo*; mientras que el reprocesamiento promueve una mayor tasa de formación de grupos carbonilos.

Palabras Claves: Polipropileno, Polietileno, Reprocesamiento, Envejecimiento térmico, Aditivos pro-oxidantes (*oxo*).

ABSTRACT

In this work, the influence of reprocessing and accelerated thermal aging of PP and LDPE in the presence of a pro-oxidant “*oxo*” additive were studied. Films obtained from a first, fifth and tenth extruded passes were employed and the following tests were performed: tensile tests, infrared spectroscopy and melt flow index. The results indicate that in the PP with *oxo* case, its properties are not modified by reprocessing or thermal aging suggesting that it can be recycled. In the case of the reprocessing of PEBD with and without *oxo* no appreciable changes that can limit recycling were obtained. Nevertheless, when this polymer is thermally aged in the presence of the *oxo* additive, it exhibited important changes in its tensile properties and reprocessing promoted the formation of carbonyl groups.

Keywords: Polypropylene, Polyethylene, Reprocessing, Thermal aging, pro-oxidative additives (*oxo*).

1. INTRODUCCIÓN

El problema de contaminación asociado a los desechos plásticos es bien conocido, en vista de que son usualmente no manejables (no es tarea sencilla su reciclaje post-consumo) y altamente visibles (por su baja densidad y colorido). En los últimos años se han desarrollado aditivos pro-oxidantes incorporados durante el procesamiento del polímero y conocidos como aditivos “*oxo*”, con los cuales se espera disminuir el problema de los desechos plásticos, al promover la biodegradación del polímero para que pueda ser asimilado por el medio ambiente. En tal sentido, los proveedores de estos aditivos afirman que el aditivo no interrumpe la cadena de reciclabilidad del polímero, puesto que no afectará ni hará que se degrade más rápido el polímero durante su reprocesamiento (reciclaje industrial), ni en la posterior vida útil del producto [1]. Sin embargo, cabe la posibilidad de que el reciclaje industrial, así como los planes de reciclado post-consumo pueden no estar preparados para aceptar productos que contengan estos aditivos, en donde es bien conocido que exponer el plástico a temperatura y cizalla reiteradamente promueve su degradación. Es por ello que en este trabajo se evaluó el efecto de la incorporación de aditivos *oxo* en polipropileno (PP) y polietileno de baja densidad (PEBD) reprocesados, principalmente en grados destinados a la elaboración de empaques.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon poliolefinas comerciales grado película: un PP homopolímero con antioxidantes y un PEBD sin estos aditivos. Estos polímeros se mezclaron con un aditivo *oxo* en diferentes contenidos: PP con 0, 1 y 3% y PEBD con 0 y 3%. El mezclado se realizó por extrusión monotornillo, obteniendo tanto filamentos como películas plana, estas últimas con un espesor promedio de 70 μm . A partir de los filamentos granulados, se reprocesaron los polímeros hasta un número de pasadas (*n*) prefijado para cada material: 10 para el PP y 5 para

el PEBD. En algunas pasadas se extruyeron nuevamente películas ($n = 5$ en ambos polímeros y $n = 10$ para el PP). Adicionalmente, se aplicó un envejecimiento térmico acelerado a 60°C a un grupo de probetas de tracción troqueladas de las películas extruídas en $n = 0, 5$ y 10 , para ser evaluadas en función del tiempo de exposición a 60°C . Para el estudio del efecto del aditivo sólo en términos de reprocesamiento (sin envejecimiento), se buscó identificar cambios en la coloración (amarillamiento), determinar el índice de fluidez (IF), evaluar muestras por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y determinar propiedades tensiles. Mientras que para evaluar el efecto combinado del reprocesamiento y envejecimiento térmico acelerado, se emplearon análisis FTIR y ensayos tensiles.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El PP puro presentó cambios en la coloración (amarillamiento) debido al reprocesamiento, que se acentuaba en presencia del aditivo *oxo*. El amarillamiento se atribuye a la formación de dobles enlaces C-C que imparten esta coloración como consecuencia del reprocesamiento [2]. Sin embargo, la determinación de IF y la evaluación mecánica no mostraron evidencias de una variación en el peso molecular, mientras que tampoco hay evidencias de la formación de grupos carbonilos por FTIR. Ello sugiere que el aditivo *oxo* no atacó de manera apreciable la resina a pesar del reprocesamiento. Posteriormente al someter el PP reprocesado a envejecimiento térmico, tampoco se observaron cambios. Aunque se esperaría que el PP fuese sensible a la termodegradación por su estructura en comparación a un PE (tiene mayor contenido de carbonos terciarios), la estabilidad exhibida por el PP estudiado se atribuye al paquete de antioxidantes que el productor añadió a este polímero comercial [2].

En el caso del PEBD no envejecido, no hay cambios importantes en las propiedades evaluadas por reprocesamiento, independientemente de la presencia del aditivo *oxo* (más allá de la coloración amarillenta impartida por el aditivo). Pero cuando el PEBD con aditivo *oxo*, reprocesado o no, es sometido al envejecimiento térmico, hay una reducción drástica en la deformación a la ruptura (ϵ_b), lo cual es indicativo de cambios en el peso molecular (ver Figura 1 y Tabla 1). También se detecta la formación e incremento del contenido de grupos carbonilos con el tiempo de envejecimiento, sugiriendo que efectivamente existe un proceso degradativo en el PEBD con aditivo *oxo* (estas variaciones no se manifiestan en el PEBD puro, reprocesado y envejecido). Por otro parte, destaca que el nivel de degradación visto en términos del índice de carbonilo (ver Tabla 1) parece ser algo mayor cuando el PEBD con *oxo* ha sido reprocesado, lo cual pudiera tener algún impacto durante el tiempo de vida media del material en uso. La mayor sensibilidad a la degradación que presenta el PEBD en comparación con el PP, se atribuye primero a que el PEBD no posee un sistema estabilizante incorporado desde su síntesis, y segundo, que el PEBD puede presentar una menor cristalinidad que un PP, siendo más fácil de atacar [3].

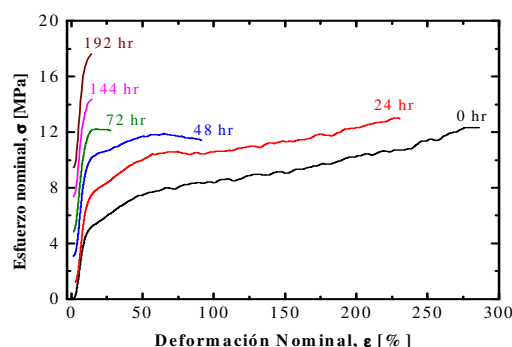


Figura 1. Curvas σ - ϵ del PEBD sin reprocesar con 3% *oxo* en función de tiempo de envejecimiento.

Tabla 1. Índice de carbonilo (ic) y deformación a la ruptura (ϵ_b) del PEBD, reprocesado y envejecido

Tiempo (horas)	ic		ϵ_b (%)	
	$n=1$	$n=5$	$n=1$	$n=5$
0	0,04	0,05	280±30	280±20
24	0,05	0,04	260±20	230±30
48	0,34	0,55	80±40	60±10
72	0,77	1,04	30±10	30±10
120	0,85	1,11	14±4	16±6
144	1,11	1,27	14±3	16±3
192	1,17	1,79	14±2	12±1

4. REFERENCIAS

- [1]. Demoustier T. "Tecnología del plástico con vida útil controlada", Presentación técnica d2w, Portugal, 2010.
- [2]. Pasquini N. Polypropylene handbook, 2da Ed. Munich (Alemania): Carl Hanser Verlag, 2005.
- [3]. Peacock AJ. Handbook of polyethylene. Structures, properties, and applications. New York (EE.UU.): Marcel Dekker, 2000.

ESTUDIO DE LA CRISTALIZACIÓN ISOTÉRMICA DE NANOCOMPUESTOS
POLICAPROLACTONA/ NANOTUBOS DE CARBÓN DE PARED MULTIPLE

María L. Arnal^{1*}, Mayra Mujica³, Mariselis Trujillo^{1,2}, Caribay Urbina de Navarro³, Alejandro J. Müller¹
Stephan Bredeau⁴, Daniel Bonduel⁴ y Phillipe. Dubois⁴

1: Grupo de Polímeros USB, Dpto. de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela

2: Departamento de Mecánica, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela;

3: Centro de Microscopia Electrónica, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela;

4: Service des Matériaux Polymerès et Composites SMPC, Center of Research and Innovation in Materials & Polymers
CIRMAP, Université de Mons-Hainaut, Place du Parc 20, B-7000 Mons, Belgium.

*e-mail: marnal@usb.ve

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de la cristalización isotérmica del sistema policaprolactona/nanotubos de carbón de pared múltiple, con contenidos de nanotubos que varían entre 0 y 5%. Se realizaron ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) que ajustan de manera satisfactoria a la teoría cinética de cristalización de Lauritzen y Hoffman.

Palabras Claves: Nanocompuestos, Cristalización isotérmica, Teoría de Lauritzen y Hoffman.

ABSTRACT

This paper presents an isothermal crystallization study of polycaprolactone/multi-wall carbon nanotube system with nanotube contents ranging between 0 and 5%. Tests were performed by differential scanning calorimetry (DSC). The results can be satisfactorily fitted to the kinetic theory of crystallization of Lauritzen and Hoffman.

Keywords: Nanocomposites, Isothermal crystallization, Lauritzen and Hoffman theory.

1. INTRODUCCIÓN

Los nanotubos de carbón son materiales de excelente desempeño físico, baja densidad y elevada relación de aspecto debido a que poseen diámetros en la escala de los nanómetros. Debido a la elevada área superficial que tienen exhiben además una fuerte acción nucleante sobre un conjunto de polímeros termoplásticos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los nanotubos de carbón utilizados son de pared múltiple su diámetro promedio es de 10 nm y la longitud promedio de 4 μ m con una pureza superior al 90%. La Poli(ϵ -caprolactona) utilizada exhibe un M_n de 50000 g/mol. Los nanocompuestos fueron obtenidos mediante mezclado en fundido en una mini-extrusora de doble tornillo co-rotante a una temperatura de 120 °C. Se prepararon nanocompuestos con contenidos de NTC de 0.3, 0.5, 0.7, 1 y 3 % que serán identificados como PCLxMy. Los ensayos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se hicieron en un equipo Perkin Elmer modelo Pyris 1. La observación de las muestras fue realizada en un microscopio electrónico de transmisión (MET) con un voltaje acelerador de 100 kV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La figura 1 muestra la variación de la velocidad de cristalización global en función de la temperatura y el contenido de nanotubos para el sistema PCLxMy; se aprecia en la figura que la velocidad de cristalización de la PCL pura es muy inferior a la de los nanocompuestos en todo el intervalo de temperaturas evaluado. En los sistemas cargados con nanotubos la velocidad de cristalización se incrementa con el contenido de nanotubos de carbón debido al efecto nucleante de éstos. Para una composición específica la velocidad de cristalización se hace mayor en la medida que el sobreenfriamiento es mayor. Este efecto es más evidente para los sistemas con contenidos de nanotubos iguales o superiores a 0,7 %.

La Figura 2 y la línea sólida de la Figura 1 corresponden al ajuste de los datos de cristalización isotérmica a la ecuación de Lauritzen y Hoffman modificada para ajustar cinéticas de cristalización global (nucleación y crecimiento) ya que los datos usados provienen de calorimetría diferencial de barrido. La ecuación analítica

para la teoría de Lauritzen y Hoffman (LH) es la siguiente [1,2]:

$$A(T) = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{Kg}{T_c \Delta T f}\right)$$

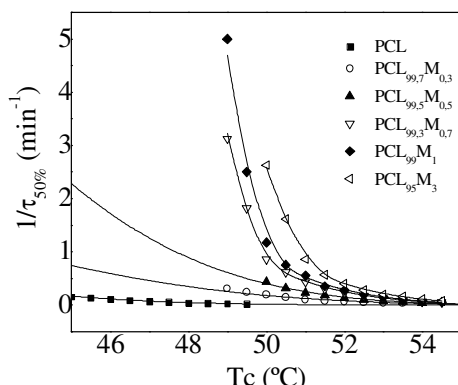


Figura 1. Velocidad de cristalización ($1/\tau_{50\%}$) en función de la temperatura de cristalización para el sistema PCL_xM_y .

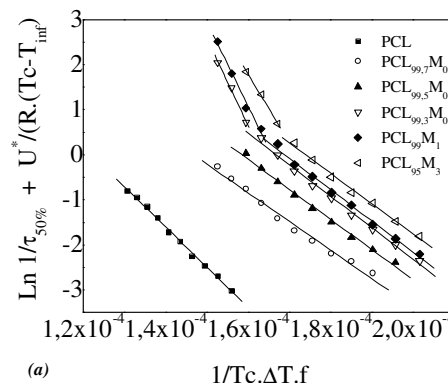


Figura 2. Ajuste de los datos de cristalización isotérmica a la teoría de Lauritzen-Hoffman para el sistema PCL_xM_y .

Las pendientes en la figura 2 representan el valor de Kg que de acuerdo a la teoría de LH están relacionadas con la barrera de energía para que ocurra la cristalización. En el caso del homopolímero y los nanocompuestos con contenidos de nanotubos de pared múltiple iguales o inferiores a 0,5 % se observa un valor único correspondiente a la pendiente en régimen de cristalización II donde se supone que la velocidad de nucleación (i) es igual o superior a la velocidad de crecimiento de la lamela cristalina (g) ($i \geq g$). En el caso de las composiciones con 0,7 % de NTC o más los datos ajustan a dos segmentos de líneas rectas cuyas pendientes son una aproximadamente el doble de la otra y se relacionan con la observación de los regímenes III y II de cristalización. En el régimen III el evento de nucleación está altamente favorecido y domina sobre la velocidad de crecimiento ($i \gg g$). Este comportamiento como es de esperar se aprecia a mayores sobreenfriamientos y mayores contenidos de nanotubos de carbón que además de tener una significativa acción nucleante pueden afectar el transporte de las cadenas al frente de cristalización. Los estudios por TEM muestran que las lamelas en presencia de los nanotubos de carbón se orientan perpendicularmente a éstos lo cual es una evidencia de la acción nucleante de estas estructuras.

4. CONCLUSIONES

La cristalización isotérmica del sistema PCL_xM_y puede ser ajustada a la teoría cinética de Lauritzen y Hoffman y para ciertas composiciones es posible apreciar la transición de dominio II a dominio III.

5. REFERENCIAS

- [1]. Mandelkern, L. In Physical Properties of Polymers, 3rd ed.; Mark, J. E., Ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- [2]. Lorenzo, A. T.; Müller, A. J. J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 46, 1478-1487, 2008.

NUEVOS FLUIDOS ESTRUCTURADOS BASADOS EN MEZCLAS DE POLÍMEROS DENDRONIZADOS Y UN SURFACTANTE CATIÓNICO CAPAZ DE FORMAR MICELAS GUSANO

Karolaine N. Silva¹, Evis K. Penott-Chang¹ and Alejandro J. Müller^{1*} Julio C. Cuggino², Marcelo Calderón³, Cecilia I. Alvarez², Miriam C. Strumia²

1: Departamento de Ciencias de los Materiales, GPUSB, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.

2: Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina.

3: Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustrasse 3, Berlin 14195, Germany.

* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

Dos nuevos polímeros dendronizados de diferente peso molecular (PLn) se sintetizaron a partir del acrilato de amina Behera. Resultados obtenidos por GPC y DLS indicaron que estos polímeros poseen una gran capacidad para formar agregados en solución. No obstante, soluciones acuosas de PLn muestran un comportamiento reológico idéntico al agua incluso a concentraciones de 1000ppm. Su interacción con un surfactante catiónico, CTAT se estudió por reología de corte simple en modos estacionario y oscilatorio. El PL1 mostró la mayor capacidad de interacción con el CTAT a la máxima concentración permitida antes de la separación de fases (100ppm) obteniéndose un aumento de un orden de magnitud en la viscosidad a bajas tasas de corte. La adición de 100ppm de PL1 a una solución de CTAT a 20mM conlleva a la formación de un fluido altamente estructurado con un comportamiento reológico pseudoplástico. Mezclas de PL1/CTAT mostraron mayor elasticidad y tixotropía. La interacción del PL2, el polímero con el mayor peso molecular teórico, con el CTAT produce un aumento extraordinario de la viscosidad al adicionar 0,25 ppm de polímero a la mezcla. Este efecto sinérgico solo es observado a bajas concentraciones de PL2 ocurriendo una saturación a 25 ppm de polímero.

Palabras Claves: Dendrones, polímeros dendronizados, fluidos estructurados, CTAT, micelas gusano

ABSTRACT

Two new water soluble dendronized polymers (PLn) from acrylate Behera amine monomer of different molecular weights were successfully synthesized. GPC and DLS results indicated that these PLn have a remarkable tendency to form aggregates in solution. However, the addition of any PLn to water did not cause any increase in viscosity up to concentrations of 1000 ppm. The possible interactions of PLn with the cationic surfactant CTAT were explored by solution rheometry. The highest association tendency with CTAT was found for PL1 at the maximum polymer concentration before phase separation (i.e., 100 ppm). The solution viscosity at low shear rates could be increased by an order of magnitude upon addition of 100 ppm of PL1 to a 20 mM CTAT solution. The fluid obtained was highly structured and exhibited shear thinning behavior. PL1/CTAT mixtures exhibited an improved elastic character and a pronounced thixotropic behavior. In the case of the polymer with a higher theoretical molecular weight, PL2, its association with CTAT leads to an extraordinary doubling of solution viscosity with just 0.25 ppm polymer addition to a 20 mM CTAT solution. However, such synergistic viscosity enhancement saturated at rather low concentrations (25 ppm).

Keywords: dendrons, dendronized polymers, structured fluids, CTAT, wormlike micelles.

1. INTRODUCCIÓN

La reciente aparición de los polímeros dendronizados como una nueva clase de polímeros ramificados con características estructurales únicas (arquitectura tridimensional, tamaño, forma globular, control de la posiciones de las unidades estructurales en la macromolécula) [1], sus peculiares propiedades (monodispersidad, solubilidad, homogeneidad, segregación de microfasas) y prometedoras aplicaciones [2] han despertado el interés de numerosos investigadores tanto en investigación básica como aplicada. Siendo tan atractivas las propiedades, características y aplicaciones de estos compuestos, el objetivo del presente trabajo es emplear dos polímeros dendronizados especialmente sintetizados y funcionalizados en combinación con un surfactante catiónico capaz de formar micelas gusano en solución, como el CTAT, para evaluar sus posibles

interacciones y el comportamiento reológico en solución bajo corte simple estacionario y oscilatorio para así desarrollar fluidos estructurados con propiedades reológicas sinérgicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se empleó Tosilato de Cetil Trimetil Amonio (CTAT), un surfactante catiónico capaz de formar micelas gusano, producto comercial (Aldrich) con 99% de pureza y dos polímeros dendronizados sintetizados en este trabajo, PLn, de diferentes pesos moleculares. Las pruebas reológicas se llevaron a cabo en un reómetro de deformación controlada modelo ARES 902-30004.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El polímero PL1 mostró una mayor interacción con el CTAT, obteniéndose un aumento en la viscosidad a bajas tasas de corte de hasta un orden de magnitud con respecto al CTAT al añadir la máxima concentración de polímero permitida (100ppm). Este efecto sinérgico en la viscosidad se observa claramente en la figura 1, donde a su vez es posible comparar el comportamiento reológico de la mezcla PL1 100ppm/CTAT 20mM y los componentes puros en solución. La solución de CTAT 20mM en ausencia de PL1, presenta una viscosificación por corte o “shear thickening” muy leve que desaparece al mezclarse con el PL1, dando lugar a un fluido mas estructurado con un comportamiento reológico pseudoplástico en casi todo el rango de tasas de deformación estudiado. El aumento en la viscosidad es considerablemente alto, tomando en cuenta que la cantidad de PL1 adicionada al sistema es relativamente baja y que además el PL1 aislado en solución presenta un comportamiento reológico idéntico al agua. No obstante, el PL1 es capaz de asociarse efectivamente con las micelas gusano de CTAT dando lugar a la formación de redes interconectadas entre el polímero y el surfactante responsables del comportamiento observado [3].

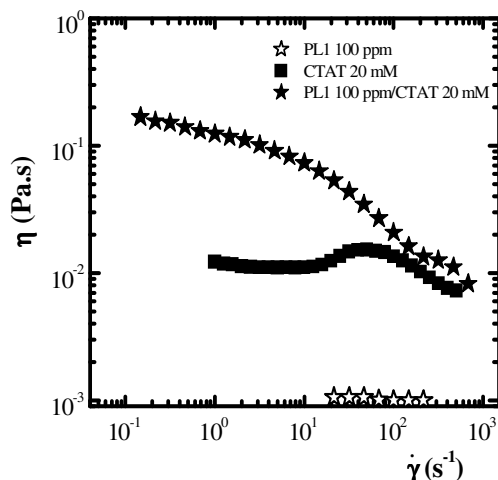


Figura 1. Perfil reológico de una solución de PL1/CTAT con respecto a los componentes puros en solución: CTAT 20mM, PL1 100 ppm. (T = 25 °C)

4. REFERENCIAS

- [1]. Schlüter A, Rabe J, Angew. Chem. Int. Ed. 2000; 39:864
- [2]. Li B, Fu Y, Han Y, Bo Z, Macromol. Rapid Comm. 2006; 27 :1355
- [3]. Cuggino JC, Calderón M, Alvarez CI, Strumia MC, Silva KN, Penott-Chang EK, Müller AJ, J. Colloid Interface Sci. en imprenta 2011.

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.