

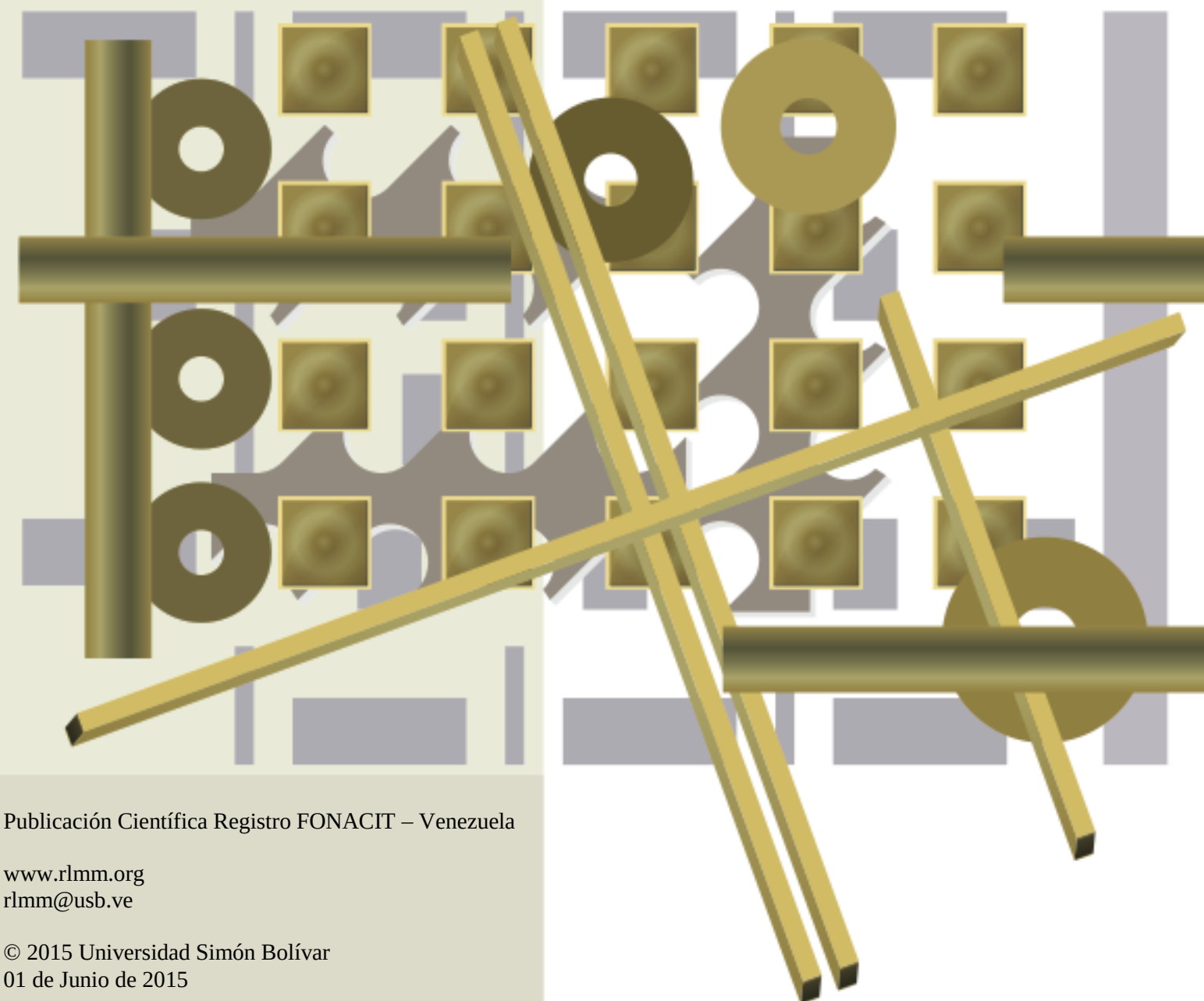


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 35 No. 2 (p. 150-365)



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

© 2015 Universidad Simón Bolívar
01 de Junio de 2015

COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe | Chief Editor

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

Editores de Área | Area Editors

Caracterización de Materiales (Materials Characterization)

Dr. Emilio Rayon Encinas
Universitat Politècnica de Valencia, España

Cerámicas (Ceramics)

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

Metales (Metals)

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

Nuevos Materiales y Procesos (New Materials and Processes)

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

Polímeros y Biomateriales (Polymers and Biomaterials)

Dr. Sebastián Muñoz-Guerra
Dpto. de Ingeniería Química, Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España
Dr. Arnaldo Lorenzo
The Dow Chemical Company, Freeport, Texas, USA

Metalurgia y Nanomateriales (Metallurgy and Nanomaterials)

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

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

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

Consejo Directivo / Directive Council

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

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Consejo Editorial | Editorial Board

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

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

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

Patrocinadores | Sponsors

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

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

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

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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

CONTENIDO: Volumen 35, No. 2 (2015)

CONTENTS: Volume 35 Nr. 2 (2015)

Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2): 1**

ARTÍCULOS REGULARES

[EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/Al₂O₃ SOPORTADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 316L Y SU RELACIÓN CON EL CARÁCTER BIOACTIVO DE LAS PELÍCULAS \(ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF BIOGLASS/Al₂O₃ COATINGS SUPPORTED ON AISI 316L STAINLESS STEEL AND ITS RELATIONSHIP WITH THE FILMS BIOACTIVITY\)](#)

Jhon H. Sierra Uribe, Oscar M. Bravo Molina, Próspero Acevedo Peña, Elcy M. Córdoba Tuta

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2): 151-164**

[THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF THE Sc_xCr_{1-x}N COMPOUND](#)

[\(ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRONICAS DE LOS COMPUESTOS Sc_xCr_{1-x}N\)](#)

Miguel J. Espitia R., John H. Díaz F., César Ortega López

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2): 165-172**

[ESTUDIO DE LA AGRESIVIDAD CORROSIVA DE LA ATMÓSFERA PARA EL ACERO DE REFUERZO EMBEBIDO EN EL HORMIGÓN ARMADO EN LA HABANA](#)

[\(STUDY OF THE ATMOSPHERIC CORROSION AGGRESIVITY TO REINFORCING STEEL IN THE REINFORCED CONCRETE IN HAVA CITY\)](#)

Abel Castañeda, Francisco Corvo, Juan J. Howland, Rigoberto Marrero

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2): 173-188**

[OBTENCIÓN DE FIBRAS DE ALGINATO MEDIANTE HILADO POR COAGULACIÓN CON SULFATOS DE METALES MULTIVALENTES](#)

[\(ALGINATE FIBERS OBTAINED BY COAGULATION SPINNING WITH MULTIVALENT METAL SULPHATES\)](#)

Borja Fernández-d'Arlas Bidegain, Cristian Castro, Arantxa Eceiza

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2): 189-200**

[APROXIMACIÓN DEL MÉTODO TAGUCHI PARA EL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDO DE CROMO APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA A LA LLAMA](#)

[\(APPROACHING OF TAGUCHI METHOD TO STUDY CHROMIUM OXIDE COATING APPLIED BY FLAME THERMAL SPRAY\)](#)

Luis Miguel Méndez, Jhon Jairo Olaya

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2): 201-212**

[EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS NbN/Nb MEDIANTE EIS
\(PRODUCTION AND CORROSION RESISTANCE OF NIOBIUM NITRIDE-NIOBIUM MULTILAYERS FILMS USING EIS\)](#)

Jhon J. Olaya F., Wilson H. Hernandez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2)**: 213-221

[SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS: GPTMS:APTES PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN AA2124-T4 Y SU MATERIAL COMPUESTO AA2124-T4/25%SiCp](#)

[\(SYNTHESIS OF HYBRID SOL-GEL COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF THE ALLOY AA2124-T4 AND ITS COMPOSITE AA2124-T4/25% SiCp\)](#)

Geraldine Andrea Contreras Gonzalez, Claudia Nieves Barrera, Érika Natalia Remolina, Carlos Andrés Hernández Barrios, Zhu Liu, Ana Emilse Coy Echeverría, Fernando Viejo Abrante

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2)**: 222-236

[STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF BI\(X\)SI\(Y\)O\(Z\) THIN FILMS PREPARED VIA UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING](#)

[\(PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MORFOLOGICAS DE PELICULAS DELGADAS DE BI\(X\)SI\(Y\)O\(Z\) PRODUCIDAS POR LA TECNICA DE UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING\)](#)

Giovany Orozco Hernández, Jhon Jairo Olaya Flórez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2)**: 237-241

[CINÉTICA DE ABSORCIÓN Y TRANSPORTE DEL AGUA EN HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE ACRILAMIDA Y ANHÍDRIDO MALEICO](#)

[\(KINETIC ABSORPTION AND TRANSPORT OF WATER ON SYNTHESIZED HYDROGELS FROM ACRYLAMIDE AND MALEIC ANHYDRIDE\)](#)

José Luis Benítez, Blanca Rojas de Gáscue, Cristóbal José Lárez Velásquez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2)**: 242-253

[EXCHANGE-BIASED Fe_{4.6}Co_{70.4}Si₁₅B₁₀/NiO BILAYERS](#)

[\(BICAPAS Fe_{4.6}Co_{70.4}Si₁₅B₁₀/NiO CON POLARIZACIÓN DE INTERCAMBIO\)](#)

Jose Rafael Fermin

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2)**: 254-258

[PREPARATION, CRYSTAL STRUCTURE, THERMAL ANALYSIS, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND OPTICAL BAND-GAPS OF Cu₂GeTe₄ AND Cu₂SnTe₄ ALLOYS](#)

[\(PREPARACION, ESTRUCTURA CRISTALINA, ANALISIS TERMICO, MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y BRECHA OPTICA DE ENERGIA DE LAS ALEACIONES Cu₂GeTe₄ Y Cu₂SnTe₄\)](#)

Pedro Grima Gallardo, Ricardo Peña, Luis Nieves, Gustavo Marciano, Miguel Quintero, Ekadink Moreno, Jacilynn Brant, Jennifer Aitken

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2)**: 259-268

[INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS Zn-7Al POR INMERSIÓN EN CALIENTE SOBRE ACERO](#)

[\(INFLUENCE OF COOLING RATE ON MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR OF COATINGS ZN-7AL HOT DIP ON STEEL\)](#)

Jeanette P. Hernández, Yraima Rico

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015**, **35(2)**: 269-275

[SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO POR LOS MÉTODOS PECHINI Y COMBUSTIÓN](#)

[\(SYNTHESIS OF STRONTIUM HEXAFERRITE POWDERS BY PECHINI AND COMBUSTION TECHNIQUES\)](#)

Norleth Jairo Solarte, Alfonso Enrique Ramírez Sanabria, Claudia Fernanda Villaquirán-Raigoza, Liliana Tirado, Sonia Gaona Jurado

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015**, **35(2)**: 276-284

[APLICACIÓN DE CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ OBTENIDA DE UN PROCESO AGRO-INDUSTRIAL PARA LA FABRICACION DE BLOQUES EN CONCRETO NO ESTRUCTURALES](#)

[\(APPLICATION OF RICE HUSK ASH OBTAINED FROM AGRO-INDUSTRIAL PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF NONSTRUCTURAL CONCRETE BLOCKS\)](#)

Pedro Enrique Matthey Centeno, Rafael Andres Robayo, Jherson Eveiro Diaz, Silvio Delvasto, Jose María Monzó

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015**, **35(2)**: 285-294

[EFFECTO DE TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y DE PLASMA DBD EN LAS PROPIEDADES DE FIBRAS DEL SEUDOTALLO DE PLÁTANO](#)

[\(EFFECT OF CHEMICAL AND PLASMA DBD TREATMENTS ON PSEUDOSTEM PLANTAIN FIBER PROPERTIES\)](#)

Lady Joana Rodríguez, Raul Fangueiro, Carlos Orrego

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015**, **35(2)**: 295-304

[ACTIVACIÓN DE LAS PROPIEDADES CEMENTICIAS DE LA CENIZA VOLANTE MEDIANTE ELECTROMUTAGÉNESIS QUÍMICA](#)

[\(CHEMICAL ELECTROMUTAGENIC ACTIVATION OF THE CEMENTITIOUS PROPERTIES OF FLY ASH\)](#)

Juan Lizarazo-Marriaga, Fredy Garcia, Camilo Higuera

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015**, **35(2)**: 305-314

[SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS: MgAl, MgFe, FeAl Y MgFeAl PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL CON FOTO-FENTON SOLAR](#)

[\(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OXIDES: MgAl, MgFe, FeAl AND MgFeAl FOR THE PHENOL DEGRADATION WITH PHOTO-FENTON SOLAR\)](#)

Katiuska Nair Ramos Jiménez, Ygmar Jiménez, Carlos Felipe Linares

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015**, **35(2)**: 315-325

[EVALUACIÓN DE POSIBLES MEJORAS EN LA CALIDAD DEL COQUE RETARDADO VENEZOLANO POR MEDIO DEL MANEJO DE LAS CONDICIONES DE DISEÑO Y OPERACIÓN DEL TAMBOR DE COQUIZACIÓN](#)
[\(EVALUATION OF POTENTIAL IMPROVEMENTS IN THE QUALITY OF THE VENEZUELAN DELAYED COKE THROUGH MANAGEMENT OF THE CONDITIONS OF DESIGN AND OPERATION OF THE DRUM OF COKING\)](#)

Sergio Salazar, Narciso Andrés Pérez, Rafael Urbina, Alejandra Meza

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2):** 326-333

[APROVECHAMIENTO DEL CATALIZADOR GASTADO DE FCC EN LA SINTESIS DE ZEOLITAS DE BAJO CONTENIDO DE SILICE](#)
[\(EXHAUSTED FLUID CATALYTIC CRACKING CATALYSTS AS RAW MATERIALS FOR LOW-SILICA ZEOLITE SYNTHESIS\)](#)

Mónica Alejandra Villaquirán, Ruby Mejía de Gutiérrez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2):** 334-343

[EL EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS: RADIACIÓN MICROONDAS Y CO-PRECIPITACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES CRISTALINAS EN HIDROTALCITAS DE Co-Al Y Ni-Al](#)
[\(THE EFFECT OF TREATMENT: MICROWAVE RADIATION AND CO-PRECIPITATION ON Co-Al AND Ni-Al HYDROTALCITES CRYSTAL PROPERTIES\)](#)

Viky Coromoto Mujica Figueredo, Carlos Felipe Linares, Ingrid Velásquez

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2):** 344-356

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Instrucciones para el Autor

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2):** 357-363

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Información del Revista

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2015, 35(2):** 364-365

EDITORIAL

Nos complace presentar el presente **número 2** (segundo semestre del **año 2015**) del **volumen 35** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. En este número se publican **por primera vez en la historia de la RLMM 20 artículos regulares** de autores iberoamericanos. Hemos decidido incrementar el número de artículos por número a petición de nuestros autores, para minimizar el tiempo de espera desde que el artículo es publicado como ASAP hasta que finalmente aparece con las páginas definitivas asignadas en un número de la revista.

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

www.rlmm.org

Específicamente nuestro archivo histórico que se puede consultar en:

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

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

Desde que se comenzó a utilizar el sistema automatizado en el año 2009 la RLMM ha procesado más de 330 artículos (entre artículos regulares y aquellos publicados en suplementos) y ***se han descargado desde nuestra página web los artículos publicados en versión pdf más de 800.000 veces.***

Queremos notificar que la política de cobro por página como manera de financiar la revista al estilo “open source” está funcionando satisfactoriamente. El monto recaudado está siendo utilizado para mantener al día el pago de nuestro servidor, nuestros costos de publicación digital y para financiar la publicación de la RLMM en la base de datos ScieLo (indispensable para mantener nuestra categoría de Revista tipo A en COLCIENCIAS).

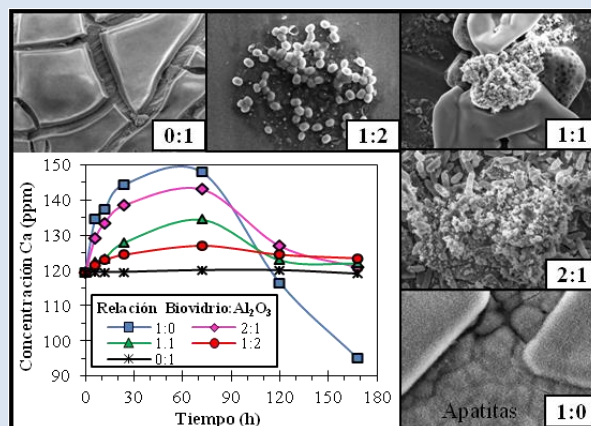
Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS DE BIOVIDRIO/ Al_2O_3 SOPORTADOS SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 316L Y SU RELACIÓN CON EL CARÁCTER BIOACTIVO DE LAS PELÍCULAS

Jhon H. Sierra Uribe, Oscar M. Bravo Molina, Próspero Acevedo Peña, Elcy M. Córdoba Tuta*

Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales. Universidad Industrial de Santander. Calle 9 Cra. 27, Código Postal 678. Bucaramanga (Santander). Colombia.

*e-mail: ecordoba@uis.edu.co



RESUMEN

Mediante el proceso sol-gel se sintetizaron polvos y recubrimientos de biovidrio/ Al_2O_3 en diferentes proporciones con el fin de evaluar el efecto de la alúmina en las características bioactivas y electroquímicas de las películas de biovidrio. Los polvos cerámicos fueron caracterizados estructuralmente con ayuda de las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia de infrarrojo, obteniéndose evidencia de que los iones aluminio reemplazan a los de calcio en el biovidrio, formándose el enlace Si-O-Al en los materiales compuestos. De los resultados de los ensayos de bioactividad *in vitro* en fluido fisiológico simulado se pudo inferir que el nuevo enlace disminuye las características bioactivas del biovidrio dado que el aluminio actúa como una barrera para la generación de los enlaces Si-OH, necesarios para la nucleación de las apatitas desde el fluido fisiológico simulado. La caracterización electroquímica mediante resistencia a la polarización lineal, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica, evidenció que el aumento del contenido de alúmina en el material compuesto biovidrio/ Al_2O_3 incrementa la resistencia a la polarización del sustrato de acero AISI 316L. No obstante que el recubrimiento de biovidrio es el que confiere menor carácter protector al sustrato contra la corrosión, por su alta reactividad en el fluido fisiológico simulado, tal comportamiento se invierte una vez se ha formado la capa de apatitas, que actúa como una barrera difusional a las especies electroactivas del medio.

Palabras Claves: Biorecubrimientos, biovidrio, Al_2O_3 , bioactividad, caracterización electroquímica.

ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF BIOGLASS/ Al_2O_3 COATINGS SUPPORTED ON AISI 316L STAINLESS STEEL AND ITS RELATIONSHIP WITH THE FILMS BIOACTIVITY

ABSTRACT

Bioglass/ Al_2O_3 powders and coatings at different ratios were synthesized by sol-gel process in order to evaluate the effect of alumina in the bioactive and electrochemical properties of the bioglass coatings. The ceramic powders were structurally characterized using the x-ray diffraction and Infrared spectroscopy techniques, which evidenced that aluminum ions replace calcium ions in the bioglass and that Si-O-Al bond is formed in the composites. From *in vitro* bioactivity tests in simulated body fluid could be inferred that the new bonds decrease the bioglass bioactivity because aluminum acts as a barrier to the generation of Si-OH bonds, which are necessary for nucleation of apatites from the simulated body fluid. The electrochemical characterization performed through linear polarization resistance, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy testing showed that the increasing of the alumina content of the bioglass/ Al_2O_3 composite promotes the AISI 316L steel substrate polarization resistance. Although bioglass coating provides a lower protection to the substrate against corrosion, because of its high reactivity in the simulated body fluid, such behavior is reversed once the apatite layer has been formed, since it acts as a diffusional barrier to medium electroactive species.

Keywords: Bio-coatings, bioglass, Al_2O_3 , bioactivity, electrochemical characterization.

1. INTRODUCCIÓN

Materiales metálicos como el acero inoxidable AISI 316L, las aleaciones Co-Cr y de Mg, el titanio y sus aleaciones, son algunos de los más empleados en la fabricación de implantes ortopédicos para la sustitución o fijación de los huesos o articulaciones [1], debido a su alta resistencia a la tensión, a la fatiga y al desgaste, además de la tenacidad a la fractura en comparación a materiales orgánicos (polímeros) e inorgánicos no metálicos (cerámicos) [1, 2].

En el pasado, el acero inoxidable AISI 316L fue utilizado para la fabricación de implantes ortopédicos permanentes debido a su bajo costo, disponibilidad, facilidad de maquinado y a su aceptable biocompatibilidad [2]. Sin embargo, en la actualidad el uso de éste acero en ortopedia está limitado a la fabricación de implantes temporales, dado que al ser expuesto por largos periodos de tiempo a los fluidos corporales, se degrada por el efecto corrosivo de tales fluidos [3].

El proceso de corrosión del acero inoxidable AISI 316L es promovido por especies como Cl^- , H_2O y O_2 , presentes en los fluidos corporales [4], liberando productos de corrosión tales como Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} y Mo^{6+} [3, 1], los cuales producen efectos sistemáticos indeseados como alergias e infecciones, afectando negativamente la biocompatibilidad y la integridad mecánica del implante [5, 6]. Altas concentraciones de cationes metálicos en el cuerpo humano puede resultar en reacciones biológicas adversas [7] y puede conducir al deterioro de la prótesis [3], haciéndose necesario una segunda intervención para la remoción del implante.

Teniendo lo anterior como precedente, es evidente que la biocompatibilidad del acero inoxidable está directamente afectada por la corrosión del mismo [3]. Una manera de abordar dicha problemática es recubriendo el metal con materiales cerámicos, entre los que sobresalen los bioactivos, los cuales, además de ser biocompatibles, funcionan como barrera a la liberación de iones por parte del metal [4, 8], al formar una capa de apatitas, cuya composición es similar a la del componente mineral del tejido óseo, lo cual favorece el enlace entre el implante y el hueso [1]. Entre los cerámicos bioactivos que pueden usarse como recubrimientos de los implantes se destacan la hidroxiapatita y los biovidrios, no obstante las cinéticas de disolución de estos

materiales en los fluidos fisiológicos no son las más adecuadas para asegurar la fijación del implante [9]. Aunque la hidroxiapatita es bioactiva, su cinética de disolución es muy retardada bajo condiciones fisiológicas normales. Caso contrario ocurre con los biovidrios, que se caracterizan por una acelerada cinética de disolución que puede conllevar a la desaparición del recubrimiento antes de iniciarse la formación de la capa de apatitas.

El trabajo de Pourhashem y Afshar [10] evidencia algunas de las ventajas que ofrecen los biorecubrimientos. Estos investigadores desarrollaron, por el método sol-gel, recubrimientos de biovidrio-sílice sobre sustratos de acero AISI 316L, encontrando que durante la exposición de los mismos al fluido fisiológico simulado se genera una película compuesta de apatita amorfa, hidroxiapatita y CaSiO_3 . Los estudios electroquímicos de este trabajo demostraron que los productos de la reacción del recubrimiento con el fluido, favorecen la resistencia a la corrosión del sustrato, aumentándose en un orden magnitud la resistencia a la polarización, al pasar de 1,23 a 12,96 $\text{M}\Omega \text{ cm}^2$, por la inmersión del recubrimiento en SBF durante 30 días.

Por lo anterior, en la presente investigación se evaluó el efecto de la alúmina sobre la cinética de reacción de recubrimientos de biovidrio. Adicionalmente, el sistema compuesto por el acero quirúrgico AISI 316L y recubrimientos de biovidrio/ Al_2O_3 , en diferentes relaciones molares, se caracterizó mediante técnicas electroquímicas con el objetivo de establecer el carácter protector que ofrecen los recubrimientos al sustrato metálico, cuando dicho sistema está expuesto a un fluido fisiológico simulado. Igualmente se pudo relacionar el carácter protector de los recubrimientos con sus características bioactivas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Obtención de soles de Biovidrio/ Al_2O_3

La composición del biovidrio deseado era de 64 % SiO_2 , 31 % CaO y 5 % P_2O_5 , el cual es reconocido por su alta bioactividad [11]. Como precursores de tales óxidos se usó tetraetilortosilicato (TEOS), nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y trietil fosfito (TEP). La relación molar entre reactivos fue $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{TEP}:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ igual a 1:13,02:0,076:0,161:0,465. La preparación del sol

inició con la mezcla de agua y ácido nítrico, a tal mezcla se le adicionó el TEOS, posteriormente el TEP y por último se agregó $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Toda la preparación del sol se realizó bajo agitación constante a 400 rpm. Finalmente, el sol se sometió a tres etapas de envejecimiento, la primera a temperatura ambiente (27 °C) durante 860 min, la segunda a 30 °C durante 330 min y la tercera a 47 °C durante 180 min.

Por su parte, el sol de alúmina se obtuvo modificando el procedimiento propuesto por Kobayashi *et al.* [12], utilizando como precursor tetraisopropóxido de aluminio (AIP), además se usó acetil acetona (AcAc) como agente quelante para favorecer la estabilidad del sol. La relación molar de los componentes del sol fue AIP:H₂O:HNO₃:AcAc:2-propanol igual a 1:134,69:2,92:4:21,39. Inicialmente se mezcló AcAc en 2-propanol, a esta solución se le agregó el AIP, posteriormente el agua de hidrólisis y por último se adiciona el ácido empleado como catalizador. El sol se preparó en baño María a una temperatura de 70 °C. El sol así obtenido se envejeció durante 120 min a una temperatura de 50°C. Los soles mixtos fueron obtenidos a partir de la mezcla de los soles puros en diferentes proporciones, con el fin de obtener las siguientes relaciones molares Biovidrio/Alúmina: 1/0, 2/1, 1/1, 1/2 y 0/1. Cada mezcla de soles se dejó bajo agitación durante una hora.

2.2 Obtención y caracterización de polvos y películas de Biovidrio/Al₂O₃

Mediante el secado de los soles de biovidrio/alúmina a 70 °C durante 12 h se obtuvieron xerogeles, los cuales fueron calcinados a 700 °C, bajo condiciones de velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹ y 1 hora de tiempo de sostenimiento a la máxima temperatura. Los polvos cerámicos así obtenidos, fueron caracterizados con ayuda de las técnicas de FT-IR (Espectrómetro de infrarrojos SHIMADZU FTIR-8400S) y DRX (Difractómetro de rayos X Bruker modelo D8 ADVANCE, usando radiación CuK α , producida a 40 kV y 30 mA, en el rango de ángulos difracción 2 θ de 10° a 70°.

A partir de los soles de Biovidrio/Alúmina con diferentes composiciones y con ayuda de la técnica dip-coating, se depositaron películas biocerámicas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L con

dimensiones de 25 mm × 25 mm × 3 mm. Previamente, los sustratos fueron desbastados con lijas de SiC, números 80, 120, 180 y 240, con el fin de activar la superficie y favorecer la adherencia de los recubrimientos. Posteriormente, se limpiaron en un baño de ultrasonido con etanol y luego con acetona durante 15 min a 30°C cada uno, finalizando con un secado en aire caliente. Para la obtención de los recubrimiento se empleó un equipo inmersor de velocidad variable, operado con una velocidad de 6 cm/min. Luego se secaron a temperatura ambiente y se sinterizaron a 700 °C, bajo las mismas condiciones de calentamiento utilizadas para los polvos. Las diferencias morfológicas y composicionales de las películas se analizaron mediante la técnica MEB-EDS (Microscopio electrónico de barrido FEI modelo QUANTA FEG 650).

2.3 Bioactividad de los recubrimientos

Las probetas con los diferentes recubrimientos fueron inmersas durante siete días en el fluido corporal simulado (SBF) a 37°C, siguiendo el protocolo establecido por Kokubo [13]. En la Tabla 1 se compara la composición del SBF empleado con la del plasma sanguíneo. Durante el tiempo de inmersión se hizo seguimiento a las variaciones de las concentraciones de calcio y fósforo en el SBF, para lo cual se utilizaron, respectivamente, las técnicas de espectroscopia de absorción atómica (Espectrofotómetro de absorción atómica Buck Scientific 210 VGP) y colorimétrica del método del ácido vanadomolibdofosfórico (Espectrofotómetro Ultravioleta Visible THERMO SCIENTIFIC modelo GENESYS 10S Vis).

Tabla 1. Composición iónica del SBF en comparación con la del plasma sanguíneo humano [13].

Ión	Plasma (mM)	SBF (mM)
Na ⁺	142,0	142,0
K ⁺	5,0	5,0
Mg ²⁺	1,5	1,5
Ca ²⁺	2,5	2,5
Cl ⁻	103,0	147,8
HCO ₃ ⁻	27,0	4,2
HPO ₄ ²⁻	1,0	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5	0,5
pH	7,2-7,4	7,4

2.4 Caracterización electroquímica

Con el fin de evaluar el carácter protector contra la corrosión de los sustratos de acero AISI 316L y el efecto sobre el mismo de la reactividad química (bioactividad) de los diferentes recubrimientos, se realizaron pruebas electroquímicas mediante las técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Polarización Potenciodinámica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), antes y después de exponer las probetas al fluido fisiológico simulado durante 7 días.

Todas las mediciones electroquímicas fueron llevadas a cabo con ayuda de un potenciostato Gamry 600, en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y grafito como contraelectrodo. El área de trabajo fue 1 cm^2 del sustrato recubierto. Como electrolito se utilizó la solución SBF, la cual se mantuvo a una temperatura constante de 37°C . Para las pruebas RPL se realizó un barrido de potencial de $\pm 20 \text{ mV}$ desde el potencial de circuito abierto (PCA), a una velocidad de $0,2 \text{ mV/s}$. Por su parte, para los ensayos de polarización potenciodinámica se trabajó en el rango de potencial entre $-0,1 \text{ V}$ y $1,8 \text{ V}$ vs. SCE a una velocidad de barrido de $0,35 \text{ mV/s}$. Finalmente, las pruebas EIS se llevaron a cabo en el intervalo de frecuencia entre 100 KHz y 100 mHz , con una amplitud del potencial de perturbación sinusoidal de $\pm 10 \text{ mV}$ y densidad de 10 puntos de frecuencia por década. Los resultados fueron representados en los diagramas de Bode, para obtener los parámetros cinéticos característicos de los procesos de corrosión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los polvos de Biovidrio/Alúmina

Siguiendo la metodología descrita en el apartado 2.1, se obtuvieron los soles de biovidrio y alúmina con las siguientes especificaciones: Para el sol de biovidrio, se obtuvo un volumen final de 8 mL con concentración $2,5 \text{ M}$ de SiO_2 , $\text{pH } 1$ y viscosidad de $4,78 \text{ cP}$. Por su parte, el volumen final del sol de alúmina fue $5,31 \text{ mL}$, con concentración $0,44 \text{ M}$, $\text{pH } 2,0$ y viscosidad de 5 cP . A partir de tales soles se sintetizaron todos los biocerámicos dentro del sistema biovidrio- Al_2O_3 .

En la Figura 1 se presentan los difractogramas obtenidos para los diferentes polvos cerámicos, la

ausencia de picos relevantes en éstos, demuestra el carácter amorfo, tanto de los materiales puros como de los compuestos biovidrio/alúmina, lo cual está relacionado con las condiciones utilizadas para el tratamiento térmico (700°C y 1 hora de sostenimiento). No se trabajó con condiciones de calcinación más agresivas para evitar el daño del acero AISI 316L durante la sinterización de las películas.

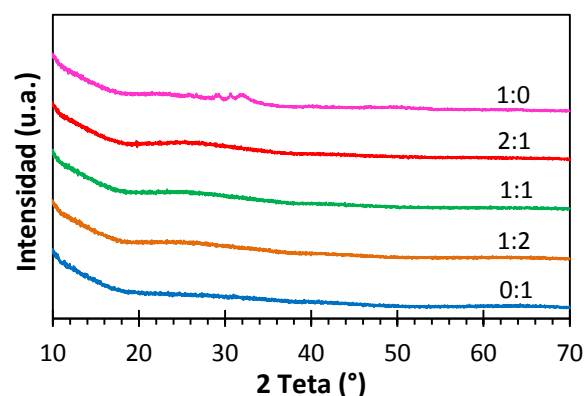


Figura 1. Difractogramas de rayos x de los polvos de biovidrio/ Al_2O_3 calcinados a 700°C .

En la Figura 2 se presentan los espectros FTIR de los cerámicos en estudio calcinados a 700°C . Para la muestra de biovidrio (relación 1:0) se distinguen las bandas típicas de dicho cerámico en los modos de vibración: $1040 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente al estiramiento asimétrico Si-O-Si (s, asym) [14, 15], 719 y 800 cm^{-1} para la banda con modo de vibración similar a la anterior, pero representativa del enlace Si-O simétrico (s, sym) [16]. La vibración basculante del enlace Si-O-Si (r) es identificada a 450 cm^{-1} , mientras que el pico ubicado a 936 cm^{-1} se relaciona con el enlace sin puente de oxígeno (NBO) Si-O-NBO o Si-O-Ca [14]. La banda en las longitud de onda $562-603 \text{ cm}^{-1}$ es asignada al modo de vibración de flexión del grupo P-O [14], como también corresponde a este enlace el pico a 1140 cm^{-1} [15]. Por su parte, en el espectro de la muestra de Al_2O_3 (relación 0:1) se observa una gran banda en el rango de 400 a 900 cm^{-1} aproximadamente, dentro de la cual se distinguen dos zonas asociadas a los enlaces Al-O en la alúmina: la primera entre 500 y 750 cm^{-1} , corresponde al modo de estiramiento de los enlaces Al-O con coordinación octaédrica

(AlO_6), mientras que la segunda, ubicada a $750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con la coordinación tetraédrica (AlO_4) [17]. La ausencia de estructura fina en la región de $400\text{ a }900\text{ cm}^{-1}$ podría indicar la presencia de Al_2O_3 nano-estructurado en el estado amorfo [17].

Aunque en los espectros de los materiales compuestos biovidrio/ Al_2O_3 (relaciones 1:2, 1:1 y 2:1) es posible diferenciar las principales bandas de los compuestos puros, las intensidades de tales bandas están apreciablemente disminuidas. La gran banda del biovidrio, relacionada con los enlaces Si-O-Si, Si-O-Ca y P-O y centrada a 1030 cm^{-1} , además de atenuarse, es desplazada hacia valores de longitud de onda mayores, lo cual se relacionaría con la formación del enlace Si-O-Al [18]. Adicionalmente, la interrelación biovidrio- Al_2O_3 parece favorecer la adsorción de humedad en la superficie del material compuesto, dado que las dos bandas asociadas al agua adsorbida (ubicadas alrededor de 3400 y 1600 cm^{-1}) se intensifican de manera conjunta en los espectros de los materiales mixtos.

A partir de los resultados obtenidos por FTIR para las diferentes relaciones biovidrio/ Al_2O_3 , se puede inferir la reorganización de la estructura interna del material compuesto por efecto de la formación del enlace Al-O-Si, en el cual los átomos de aluminio reemplazan a los de calcio. Es de esperarse que tal modificación afecte las características reactivas y bioactivas del biovidrio [19].

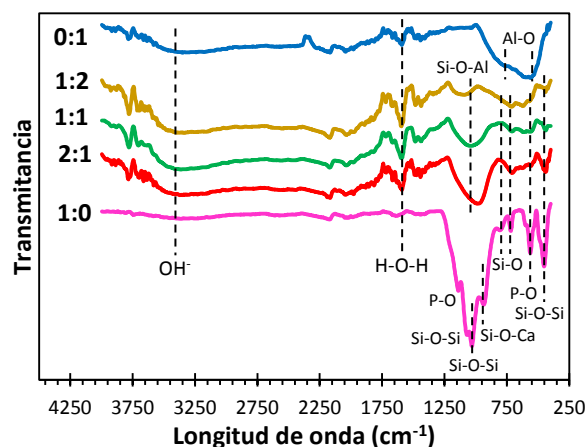


Figura 2. Espectros FT-IR de los polvos de biovidrio/ Al_2O_3 calcinados a 700°C .

3.2 Evaluación de la bioactividad

3.2.1 Evolución con el tiempo del pH y de las concentraciones de calcio y fósforo en el SBF

En la Figura 3 se muestra la variación del pH durante el ensayo de bioactividad para las diferentes películas. Es característico que en la prueba de bioactividad *in vitro* de materiales bioactivos, el SBF incrementa el pH hacia valores básicos, mostrando que hay un intercambio entre el ión H_3O^+ en el SBF y el Ca^{2+} del recubrimiento (Reacción (1)), lo cual conduce a la saturación del medio en Ca^{2+} y a su posterior precipitación. Por el contrario, la disminución del pH a valores menos básicos, indica que hay consumo de iones OH^- , los cuales son adsorbidos en la superficie y atraen a los iones Ca^{2+} , que junto con los iones PO_4^{3-} forman la hidroxiapatita (HA) (reacción (2)). En principio, las curvas de pH para todas las muestras indicarían la ocurrencia de las dos etapas antes mencionadas, es decir: disolución del recubrimiento (Reacción (1)) y precipitación de apatitas (Reacción (2)), las cuales están relacionadas con el aumento y disminución del pH, respectivamente. No obstante, en la práctica las medidas de pH realizadas en el seno del fluido fisiológico simulado no reflejan los verdaderos cambios de pH del fluido adyacente al biomaterial. Por lo anterior, resulta difícil relacionar el carácter bioactivo de los recubrimientos sólo con las medidas de pH en el SBF. Sin embargo, las curvas de pH parecen indicar que el recubrimiento de biovidrio es más bioactivo que los demás, debido a la marcada disminución del pH de la solución durante los dos últimos días.

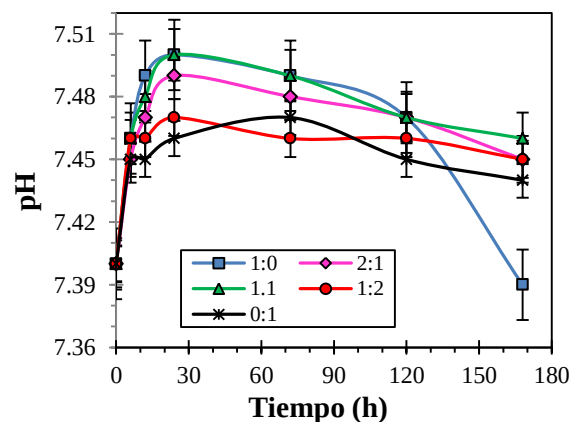
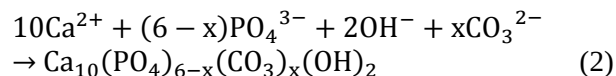
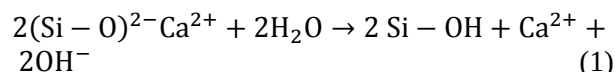


Figura 3. Evolución con el tiempo del pH del SBF.



En la Figura 4 se presentan las curvas de variación de las concentraciones de calcio y fósforo en solución, durante los 7 días de inmersión de las probetas recubiertas en el fluido fisiológico simulado (SBF). Siendo las incertidumbres máximas para las medidas de Ca y P de 0,7 ppm y 0,5 ppm, respectivamente. Para el calcio (Figura 4a) se observa que las curvas presentaron un máximo común a los 3 días. Sin embargo, en el ensayo con la película de biovidrio (relación 1:0) se presentó el mayor valor de concentración de calcio ($144,5 \pm 0,2$ ppm), mostrando que es la más reactiva. A medida que se aumenta el contenido de alúmina en el material compuesto, se disminuye el valor de la máxima concentración de calcio en solución, pudiéndose inferir que la reactividad química del biorecubrimiento disminuye al aumentar su contenido en alúmina, resultados similares han sido reportados por otros autores, tales como Gross y Strunz [20] y Jallot *et al.* [21]. En este mismo sentido, la curva para la película de Al_2O_3 (relación 0:1) no mostró variación en la concentración de Ca, indicando su carácter inerte en el SBF. El decaimiento en la concentración de calcio después del máximo, es un indicativo de que posiblemente se ha presentado la precipitación de apatitas, al consumirse iones Ca^{2+} para su formación (Reacción (2)).

La variación en la concentración de fósforo se muestra en la Figura 4b, la cual también puede ser empleada para evaluar la bioactividad de los recubrimientos. Se observa, al igual que para la curva de Ca, que disminuye la disolución y precipitación de P al aumentarse el porcentaje de alúmina en el material compuesto. La máxima disolución de fósforo se presentó a diferentes tiempos para las diferentes películas, alcanzándose el mayor valor ($74,35 \pm 0,14$ ppm P) para en el ensayo con la película de biovidrio (relación 1:0) luego de 24 h, mientras que para los recubrimientos mixtos (relaciones 2:1, 1:1 y 1:2) la máxima disolución se obtuvo a las 72 h. Nuevamente el

comportamiento del recubrimiento de Al_2O_3 es el de un material bioinerte, dado que la concentración de fósforo en el SBF se mantuvo constante.

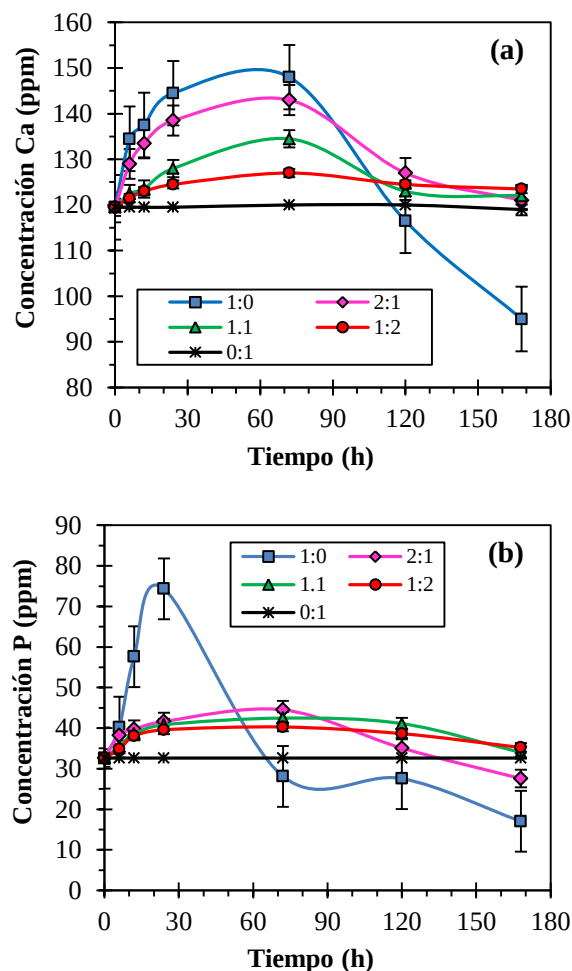


Figura 4. Variación con el tiempo de las concentraciones de calcio (a) y fósforo (b) en el SBF.

Al comparar las variaciones, con el tiempo, de las concentraciones de calcio y fósforo en el SBF en contacto con el biovidrio, es evidente que la etapa de disolución de calcio (72 h) es más prolongada que la del fósforo (24 h), lo cual puede relacionarse con el hecho de que se alcanza más rápido el nivel de saturación del P que del Ca en el SBF, lo que da lugar a la formación inicial de una capa rica en fósforo sobre el biovidrio [22], la cual se enriquece en calcio a medida que éste se precipita por efecto de la saturación de la solución en dicho elemento. Diversos investigadores [22, 23, 24] también han reportado la acelerada precipitación del fósforo en comparación con la de calcio, la cual es favorecida por la fuerte adsorción de los iones fósforo sobre la

superficie del biovidrio [23], motivo por el cual Hench [25] considera que el fosfato no es crítico en el biovidrio para la formación de las apatitas, dado que para ello bastaría con los iones fósforo adsorbidos desde la solución.

De estos resultados se concluye que el biovidrio es el cerámico más bioactivo de los estudiados, mientras que el de alúmina es bioinerte. Por su parte, los recubrimientos en composiciones intermedias parecen tener un carácter bioactivo intermedio, mostrando que la presencia de alúmina en la película de biovidrio puede llegar a controlar la cinética de formación de apatitas sobre el sustrato metálico.

3.2.2 Cambios morfológicos de los recubrimientos por su exposición al fluido fisiológico

En la Figura 5 se comparan las fotomicrografías MEB de los diferentes recubrimientos antes (lado izquierdo) y después (lado derecho) de su inmersión en el fluido fisiológico simulado durante 7 días, también se presentan algunos resultados de los micro-análisis EDS realizados sobre las zonas indicadas con un cuadro en cada fotomicrografía. Las fotomicrografías de las películas originales evidencian el agrietamiento de las mismas, defecto común en los recubrimientos obtenidos por la técnica sol-gel y originado por la evaporación de solventes y la contracción del cerámico durante su sinterización. No fue posible medir con precisión los espesores de los recubrimientos, pero de las fotomicrografías MEB es evidente que éstos son menores a 1 μm .

Las diferencias en el carácter bioactivo de los recubrimientos se ve reflejado en la morfología de los precipitados formados sobre las películas durante su exposición al fluido fisiológico simulado. En primer lugar, la película de biovidrio (Figura 5a) fue completamente recubierta de una capa de fosfato de calcio con la morfología de "coral", típica de las apatitas deficientes en calcio [26], esto demuestra el carácter bioactivo del material, tal como se dedujo del análisis del SBF (Figura 4). De acuerdo con los micro-análisis EDS del nuevo recubrimiento, se determinó que la relación Ca/P es de aproximadamente 1,46, siendo este valor menor al estequiométrico para la hidroxiapatita (1,67), lo cual indicaría la amorficidad de las apatitas formadas [27]. Por su parte, sobre los recubrimientos

biovidrio/ Al_2O_3 de 2:1, 1:1 y 1:2 (figuras 5 b-d) sólo se observan acumulaciones aisladas de precipitados globulares, además, fue evidente que la cantidad de precipitados fue menor con el aumento de la cantidad Al_2O_3 en la película, lo cual se relaciona con una cinética de formación de apatitas más lenta. A pesar de las limitaciones de la técnica EDS, los micro-análisis realizados sobre los precipitados de las tres películas mixtas, indicarían que la cinética de precipitación de calcio se ralentiza con el aumento del contenido de alúmina en el recubrimiento, dado que las relaciones Ca/P de los precipitados fueron 1,69, 1,50 y 0,41 para las películas biovidrio/alúmina de 2:1, 1:1 y 1:2, respectivamente. Tales resultados son coherentes con las cinéticas de disolución de calcio (Figura 4a), teniendo en cuenta que a mayor disolución de calcio, es de esperarse una cinética de precipitación de tal elemento más rápida. La menor bioactividad de estos recubrimientos estaría relacionada con el reemplazo parcial de los enlaces Si-O-Ca por los Si-O-Al; actuando el aluminio como una barrera para la generación de los enlaces Si-OH, disminuyéndose así los sitios de nucleación disponibles. De esta forma el aluminio controla la bioactividad de los recubrimientos [9].

Finalmente, los análisis EDS para el recubrimiento de Al_2O_3 (Figura 5e) no evidenciaron su enriquecimiento en Ca o P por su exposición al SBF, ni cambios morfológicos importantes en éste, lo que comprueba el carácter bioinerte del mismo.

3.3 Caracterización electroquímica de los recubrimientos

Al poner en contacto el acero AISI 316L con el SBF ocurren procesos electroquímicos, como la disolución del metal y pasivación del mismo, por lo cual es importante conocer el efecto que tienen los recubrimientos sobre la resistencia a la corrosión de dicho material. A continuación se presentan los resultados de la caracterización electroquímica de las probetas por tres técnicas: Resistencia a la polarización lineal, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los ensayos se realizaron antes y después de la inmersión de las probetas en SBF durante 7 días.

3.3.1 Resistencia a la polarización lineal (RPL)

Las curvas RPL para las diferentes probetas (Figura 6) mostraron, de forma general, que los sustratos

recubiertos presentaron mayores valores de potencial a circuito abierto PCA en comparación al acero desnudo, es decir, se desplazaron hacia potenciales más nobles, indicando que hay un carácter protector por parte de la película frente a la corrosión del metal. Sin embargo, la probeta recubierta con biovidrio (Relación 1:0) presentó un

valor de PCA más negativo respecto al acero desnudo, ocasionado por la acelerada disolución del recubrimiento, dejando zonas libres por donde el SBF penetra hasta llegar a la superficie del metal, oxidándolo y haciendo que éste presente potenciales en una zona activa.

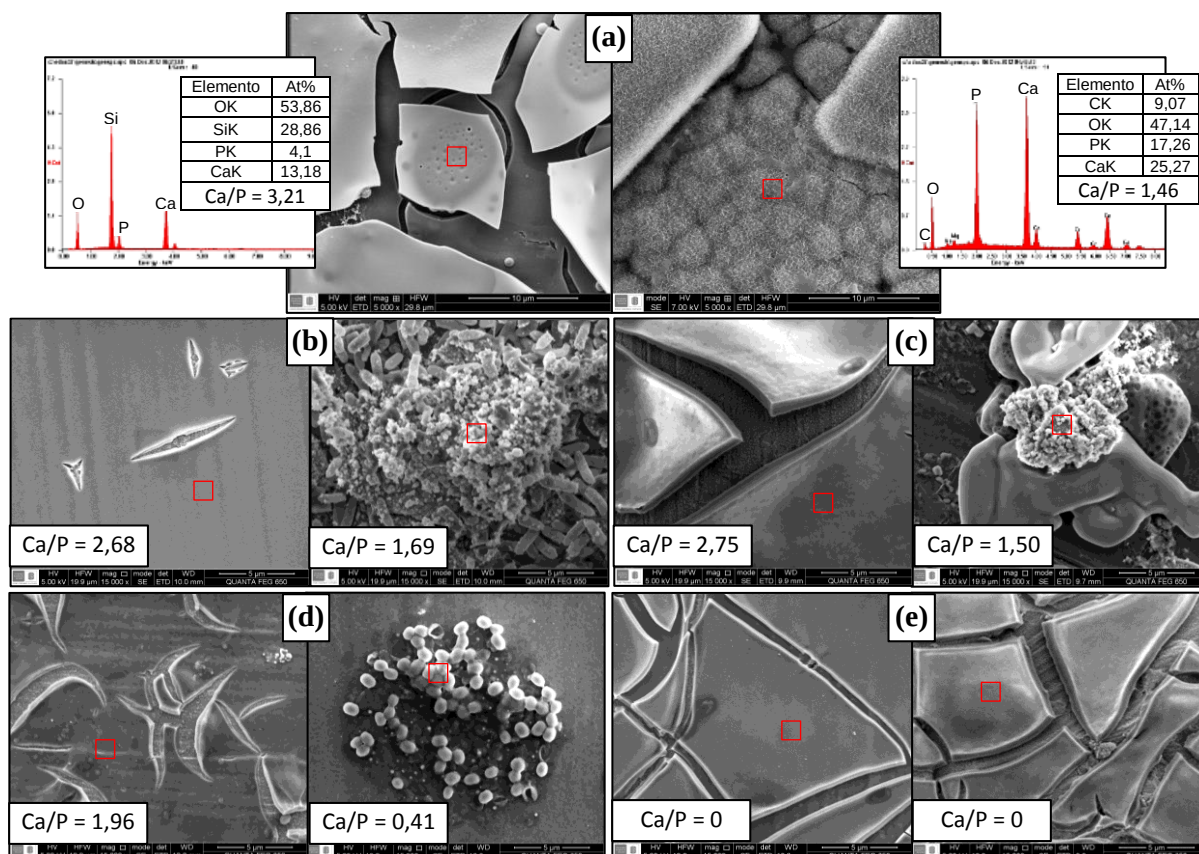


Figura 5. Fotomicrografías MEB de las muestras originales (izquierda) y luego de exponerlas al SBF (derecha). Relaciones biovidrio/alúmina: 1:0 (a), 2:1 (b), 1:1 (c), 1:2 (d) y 0:1 (e).

Se observa que las curvas con mayor pendiente corresponden a las probetas recubiertas con los materiales compuestos Biovidrio:Al₂O₃ 1:1, 1:2 y 0:1, evidenciándose mayores valores de resistencia a la polarización (R_p) con respecto al acero desnudo, es decir, dichas películas hacen que el acero 316L presente menores velocidades de corrosión, al ser una propiedad inversa al R_p . Mientras que las curvas de las películas de la relación 1:0 y 2:1 tuvieron pendientes menores a la del acero descubierto, lo que indica menor valor de R_p . Tal comportamiento está relacionado con la alta reactividad del biovidrio. Por tanto, tales recubrimientos permiten

que haya mayor degradación del acero AISI 316L, en comparación a las demás relaciones, ya que al disolverse llevan a un incremento de iones en la interfase película/electrolito.

En la Figura 7, se observan las curvas de RPL para las muestras luego de siete días de inmersión. El cambio más llamativo de las curvas con relación a las obtenidas para las películas originales, ocurre para la probeta recubierta con biovidrio (Relación 1:0), encontrándose que su PCA se desplazó hacia una zona más noble o a un valor más positivo respecto a las demás relaciones. Es decir, dicha

película tuvo un comportamiento más protector, característica proporcionada por la formación de una capa homogénea de apatitas después de los siete días de inmersión en SBF.

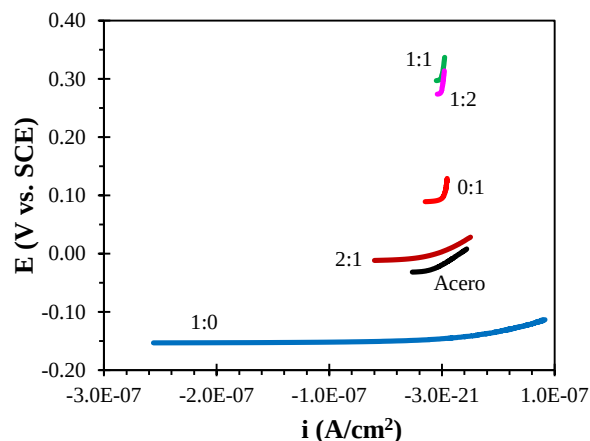


Figura 6. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos originales.

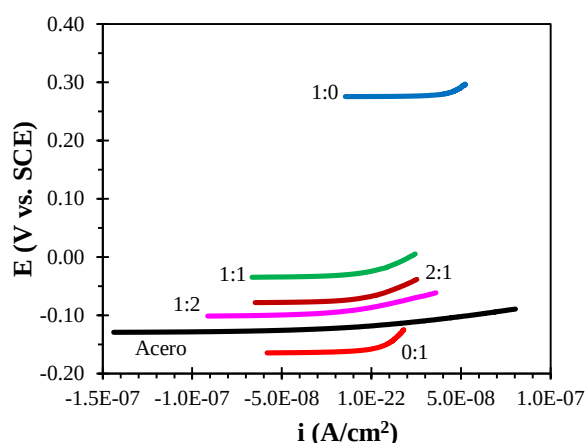


Figura 7. Curvas de resistencia a la polarización lineal para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.

Cabe resaltar que en la Figura 7 también se observa que la pendiente de todas las curvas de las probetas recubiertas es mayor a la del acero descubierto, lo cual indica mayor resistencia a la polarización, es decir, que le confieren al acero, en mayor o menor medida, protección contra la corrosión.

3.3.2 Curvas de polarización potenciodinámica

En la Figura 8 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos originales, así mismo en la Tabla 2 se resumen los parámetros electroquímicos

determinados a partir de tales curvas y teniendo en cuenta la norma ASTM G102-89 [28].

Estos resultados (Figura 8 y Tabla 2) confirman las observaciones hechas de las curvas de RPL para las muestras antes de inmersión, es decir que el recubrimiento de biovidrio presenta un potencial de corrosión menor respecto a las demás muestras y una mayor i_{corr} que la obtenida para el acero desnudo, indicando que este recubrimiento es el que reacciona en mayor medida con el SBF, como se demostró anteriormente con el estudio de bioactividad. En este proceso ocurre la liberación de iones Ca^{2+} y P^{4+} por parte del recubrimiento y Fe^{2+} por parte del acero AISI 316L, correspondientes a los fenómenos de reactividad del recubrimiento y corrosión del sustrato[29].

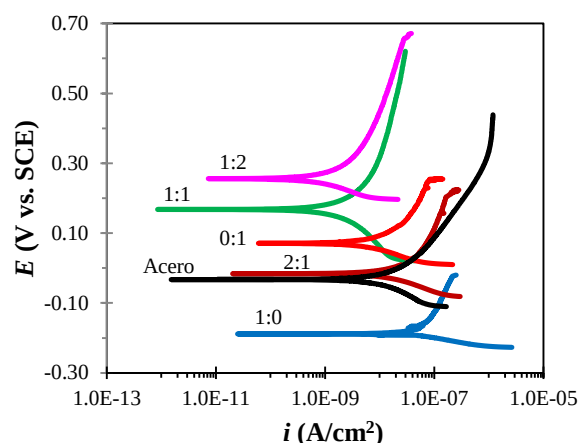


Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos originales.

También se observa en la Tabla 2 que los recubrimientos 2:1, 1:1, 1:2 y 0:1 presentaron menores valores de i_{corr} en comparación con el acero desnudo, por lo tanto estos presentan carácter protector ante la disolución del metal. Con base en los resultados obtenidos por esta técnica, se puede decir que las películas 1:2 y 1:1, son las que presentan mayor protección del acero AISI 316L, para un corto periodo de exposición en SBF.

Las curvas de polarización potenciodinámica para las películas expuestas al SBF durante 7 días, son mostradas en la Figura 9. Los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de tales curvas son presentados en el Tabla3, incluyendo los valores de R_p derivados de la Figura 7.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de los recubrimientos originales.

Material	E_{corr} (mV)	B_c (mV/Década)	B_a (mV/Década)	R_p ($M\Omega\text{-cm}^2$)	$10^3 \times i_{corr}$ ($\mu\text{A/cm}^2$)	$10^3 \times V_{corr}$ (mpy)
1:0	-189	-27	45	0,25	28,70	11,89
2:1	-16	-49	78	1,28	10,20	4,23
1:1	168	-130	78	13,23	1,60	0,66
1:2	26	-47	83	18,46	0,71	0,29
0:1	71	-46	77	2,23	5,61	2,33
Acero desnudo	-33	-75	74	1,99	8,11	3,36

Tabla 3. Parámetros electroquímicos para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.

Material	E_{corr} (mV)	B_c (mV/Década)	B_a (mV/Década)	R_p ($M\Omega\text{-cm}^2$)	$10^3 \times i_{corr}$ ($\mu\text{A/cm}^2$)	$10^3 \times V_{corr}$ (mpy)
1:0	-34	-20	77	2,22	3,08	1,28
2:1	-95	-48	82	1,42	9,29	3,85
1:1	-56	-38	96	1,31	9,07	3,76
1:2	-102	-50	79	0,93	14,30	5,93
0:1	-206	-20	13	0,97	7,67	3,18
Acero desnudo	-139	-42	76	0,60	19,70	8,16

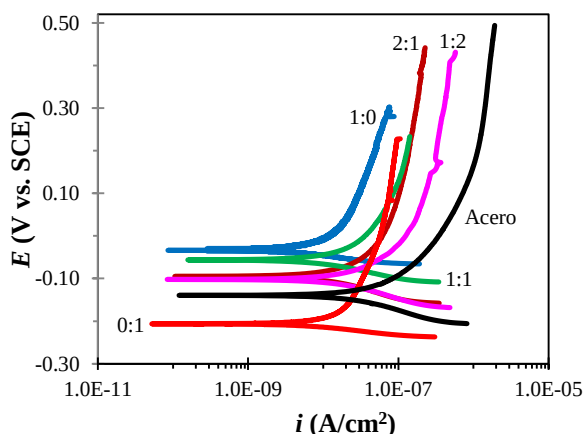


Figura 9. Curvas de polarización potenciodinámica para los recubrimientos luego de su inmersión en SBF durante 7 días.

De estos resultados (Figura 9 y Tabla 3), se evidencia la menor velocidad de corrosión ($1,28 \times 10^{-3}$ mpy) para la película 1:0 (Biovidrio) en comparación con las demás muestras, teniendo ésta mayor carácter protector. Por otro lado, al comparar los parámetros electroquímicos de cada película

antes y después de inmersión en SBF durante 7 días, es evidente que el recubrimiento de biovidrio fue el único que aumentó de manera notable la resistencia a la polarización, pasando de $0,25 M\Omega\text{-cm}^2$ a $2,22 M\Omega\text{-cm}^2$. Tales resultados permiten concluir que la capa de producto del fenómeno de bioactividad (apatitas) aumenta el carácter protector de la película sobre el sustrato.

En cuanto a los recubrimientos con relaciones Biovidrio/ Al_2O_3 intermedias, los resultados de la Tabla 3 indican que al aumentar el contenido de Al_2O_3 , la resistencia a la polarización aumenta, lo que podría estar relacionado con una mayor densificación de los compites. Luego de la exposición prolongada en SBF (Tabla 3), sólo el material compuesto con mayor contenido de biovidrio (Relación 2:1) aumentó su R_p , lo cual se puede explicar por el hecho de que al contener mayor cantidad de biovidrio es más reactiva que las otras y los precipitados formados sellan en algún grado las porosidades originales del recubrimiento. Por su parte, en los otros dos recubrimientos, con menor contenido de biovidrio (Relaciones 1:1 y

1:2), la R_p se ve afectada por la exposición al SBF, lo cual puede estar relacionado con la disolución parcial de la película y poca formación de precipitados. Es decir, la liberación de iones calcio y fósforo (ver Figura 4) o disolución de la película, es la responsable de la disminución del carácter protector. Estos resultados llevan a proponer que el biovidrio parece estar reaccionando, pero debido a su baja concentración en la película, o quizá a la baja cinética con la que lo hace, no alcanza una concentración crítica de iones (Ca^{2+} y PO_4^{2-}) en la interfase que lleve a la formación de la película de apatitas.

Por su parte, las propiedades protectoras del recubrimiento de Al_2O_3 también se ven disminuidas, seguramente por efecto de su disolución e hidratación. Esto teniendo en cuenta que la disolución del material conlleva a una disminución de la densidad o aumento de la porosidad. Finalmente, se observa que luego del contacto con el SBF, todos los recubrimientos presentan mayor resistencia a la corrosión que el acero desnudo, justificando su uso como material protector ante la degradación del metal.

3.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la Figura 10 se presentan los diagramas de Bode para todos los recubrimientos antes y después de su exposición al SBF durante 7 días. Los valores de impedancia mostrados en esta figura son empleados para describir el comportamiento protector de los recubrimientos desarrollados. Adicionalmente, también permite el estudio de las constantes de tiempo relacionadas con la resistencia a la transferencia de carga empleada para conocer la degradación del acero inoxidable 316L, la porosidad de las películas y el comportamiento bioactivo de los recubrimientos.

Los espectros de EIS en la Figura 10 indican que los recubrimientos aumentan la resistencia a la degradación del acero, al obtenerse mayores valores de impedancia a bajas frecuencias que el correspondiente al acero desnudo, tanto en los ensayos realizados a pocas horas de inmersión en SBF, como en aquellos llevados a cabo luego de siete días de inmersión. En la Figura 10a se puede observar que la película de biovidrio (relación 1:0) fue la única que presentó menor impedancia en el rango de 0,01-0,1 Hz, mostrando que para estas

frecuencias la alta reactividad del biovidrio en pocas horas de exposición permite el mayor deterioro del acero 316L. Pero posteriormente ocurre la protección del metal al irse depositando la película de apatitas, funcionando ésta como una barrera a la difusión de especies electro-activas y al ataque de las especies químicas, Cl^- , O_2 y H_2O , presentes en el SBF, al sellarse los poros y defectos superficiales del recubrimiento. Sin embargo, los valores de impedancia medidos después de 7 días de exposición continúan siendo menores que los del acero desnudo, contradiciendo lo observado en la caracterización con corriente directa, donde se observó un mayor valor de R_p y una menor i_{corr} , en comparación con el acero desnudo, Figuras 7 y 9, respectivamente. Esta controversia radica en la diferente perturbación empleada para la medición, mientras que las técnicas de corriente directa no permiten diferenciar la contribución hecha por la película de óxido sobre la resistencia a la transferencia de carga, la perturbación hecha con corriente alterna, a diferentes frecuencias, permite diferenciar los procesos involucrados en el proceso corrosivo que ocurren a diferente velocidad. Por lo que, aunque con las técnicas de corriente directa se observa que el recubrimiento de biovidrio lleva a un incremento en el carácter protector con el tiempo de exposición, por la precipitación de apatitas en la superficie del electrodo, la caracterización mediante EIS muestra que el proceso corrosivo continúa presentándose a través de los poros de la película formada durante la exposición, y que es necesario incluir un material adicional, como la alúmina en este caso, para brindarle al recubrimiento un carácter protector contra la corrosión del acero.

Por otra parte, el acero desnudo (Figura 10a) sólo presentó una constante de tiempo, relacionada con la transferencia de carga involucrada en el proceso corrosivo del mismo. Los altos valores de impedancia registrados indican que el acero se protege debido a la formación de una película de óxido pasiva. La disminución en el ángulo de fase y en la impedancia para el acero luego de 7 días de inmersión (Figura 10a), evidencian la degradación de la película pasiva con el tiempo de inmersión en el SBF.

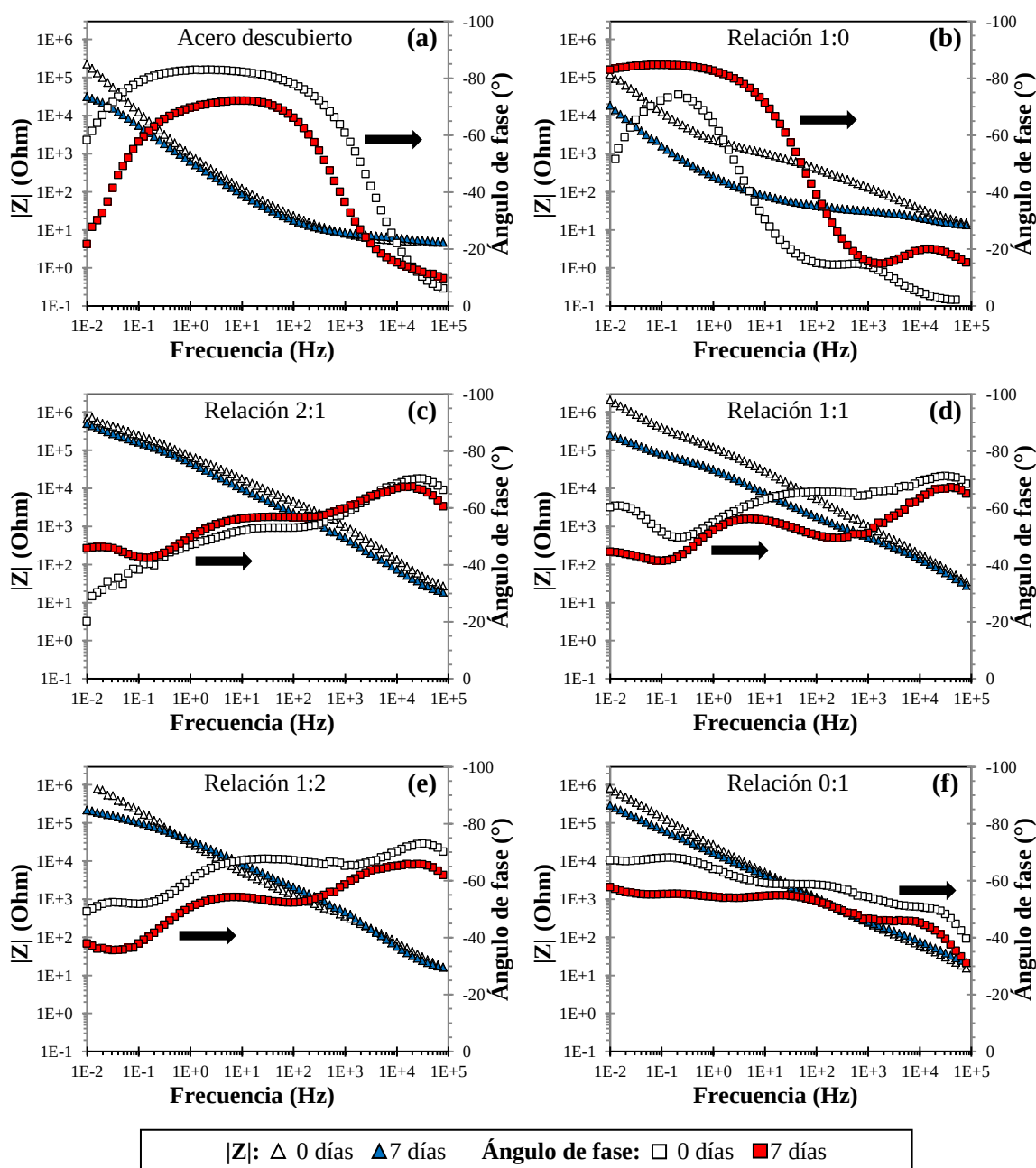


Figura 10. Diagramas de Bode para las probetas antes y después de su inmersión en SBF durante 7 días.

Para la película original de biovidrio (Figura 10b), se presentaron dos constantes de tiempo, una asociada al comportamiento a bajas frecuencias (0,1-10Hz), en donde el ángulo de fase aproximadamente de -74° , indica alta resistencia a la transferencia de carga en el corto tiempo de exposición, demostrando que hay protección del acero por parte del recubrimiento. La segunda constante de tiempo se asocia al comportamiento a altas frecuencias (1-100KHz), allí se observa que el

recubrimiento para esta relación fue poroso, al ser pequeños los ángulos de fase. Luego de 7 días en inmersión en SBF, se observa el aumento de la impedancia a baja frecuencia, lo que indica un aumento en la resistencia a la transferencia de carga (R_c), incrementando el carácter protector del recubrimiento para con el metal. Lo anterior es respaldado con las impedancias mostradas para estas frecuencias (Figura 10b), evidenciándose mayor resistencia a la transferencia de carga a los siete días

de inmersión. Para la misma muestra, el aumento del ángulo de fase a alta frecuencia, estaría relacionado con el carácter bioactivo de la película, teniendo en cuenta que la deposición de apatitas contribuye a la densificación de la película, al bloquear los poros generados durante la disolución del recubrimiento, concordando estos resultados con los obtenidos en el ensayo de bioactividad.

Los diagramas para las películas con composición intermedia y sólo Al_2O_3 , relaciones 2:1, 1:1, 1:2 y 0:1 (figuras 10 c-e), presentaron tres constantes de tiempo: una a bajas frecuencias, donde se evidencia que la resistencia a la transferencia de carga fue alta, produciéndose baja corrosión del metal. Otra constante se presenta a altas frecuencias, en donde se muestra que los recubrimientos fueron más densos que el recubrimiento 1:0 (Biovidrio), alcanzando valores mayores de ángulo de fase. Adicionalmente aparece, una tercera constante de tiempo, que no ha sido informada en la literatura, pero parece estar relacionada con el recubrimiento de alúmina sobre la superficie de acero, ya que esta constante de tiempo, sólo se presenta al incorporar la alúmina a la película. Luego de la inmersión en SBF durante 7 días, se observa que con respecto a la constante a bajas frecuencias, hubo disminución del carácter protector al aumentar la transferencia de carga. Para la constante a altas frecuencias, se observó un leve aumento en la porosidad, probablemente asociado a la disolución del biovidrio en la película. Tal hecho demuestra que el empleo de alúmina no sólo permite controlar la reactividad de los recubrimientos y por consiguiente su bioactividad, disminuyéndose la cantidad de apatitas depositadas en diferente medida según la cantidad de alúmina agregada al compuesto; sino que además, permite obtener recubrimientos con mayor carácter protector contra la corrosión del sustrato, superando así dos problemas principales del empleo de biovidrio como recubrimiento para implantes, es decir su acelerada reactividad con los fluidos fisiológicos que puede llevar a su desaparición antes que se inicie la formación de apatitas y la poca protección a la corrosión del sustrato metálico. En nuestro laboratorio seguimos llevando estudios enfocados en el control de la cinética de reactividad del recubrimiento y el mejoramiento de su carácter protector, mediante la formación de compuestos con materiales bioinertes [30, 31].

4. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo permiten concluir que es posible controlar la reactividad del biovidrio en los fluidos fisiológicos mediante la adición controlada de un cerámico bioinerte, como alúmina, de tal forma que durante su aplicación como recubrimiento de implantes ortopédicos, este permita la fijación del implante al hueso en todo momento, es decir antes y después del inicio de la formación de apatitas y hueso nuevo. En los materiales compuestos Biovidrio/ Al_2O_3 , los átomos de aluminio sustituyen a los de calcio en el enlace Si-O-Ca, formándose el enlace Si-O-Al, que limita la generación de los enlaces Si-OH, necesarios para la nucleación de las apatitas desde el fluido fisiológico simulado. Adicionalmente, por su baja reactividad, la adición de alúmina a los recubrimientos de biovidrio aumenta la protección contra la corrosión del sustrato metálico.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por la financiación de esta investigación, a través del proyecto 5441 “Obtención por sol-gel de recubrimientos de biovidrio reforzado con Al_2O_3 y TiO_2 sobre Ti6Al4V y acero inoxidable AISI 316L para su uso en implantes ortopédicos”.

6. REFERENCIAS

- [1]. Vijayalakshmi U, Rajeswari S. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012; 43 (12): 4907-4919.
- [2]. Tiwari SK, Mishra T, Gunjan MK, Bhattacharyya AS, Singh TB, Singh R, Surface and Coatings Technology. 2007; 201 (16-17): 7582-7588.
- [3]. Gurappa I. Surface and Coatings Technology, 2002; 161 (1): 70-78.
- [4]. García C, Mendoza E. Dyna, 2007; 153: 101-110.
- [5]. García JL, Hernando de Larrarnendi C, Muñoz D, Gastaminza G. Patología del Aparato Locomotor, 2004; 2 (2): 114-125.
- [6]. Geringer J, Pellier J, Taylor ML, Macdonald DD, Tribology International, 2013; 68: 67-76.
- [7]. Souto RA, Laz MM, Reis RL. *Biomaterials*, 2003; 24 (23): 4213-4221.
- [8]. Wang D, Bierwagen GP. Progress in Organic Coatings, 2009; 64 (4): 327-338.
- [9]. De Aza PN, De Aza S, “Biocerámicas”. En: Sastre

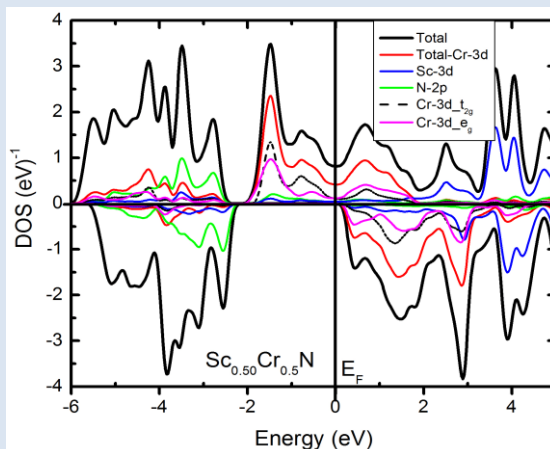
- R, De Aza S, San Román J (eds.), Biomateriales. Faenza (Italia): Faenza Editrice Iberica, 2004, p. 41-64.
- [10]. Pourhashem S, Afshar A. *Ceramics International*, 2014; 40: 993-1000.
- [11]. Ravarian R, Moztarzadeh F, Solati Hashjin M, Rabiee SM, Khoshakhlagh P, Tahriri M. *Ceramics International*, 2010; 36 (1): 291-297.
- [12]. Kobayashi Y, Ishizaka T, Kurokawa Y. *Journal of Materials Science*, 2005; 40 (2): 263-283.
- [13]. Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*, 2006; 27 (15): 2907-2915.
- [14]. Ma J, Chen CZ, Wang DG, Hu JH. *Ceramics International*, 2011; 37 (5): 1637-1644.
- [15]. Pappas GS, Liatsi P, Kartsonakis IA, Danilidis I, Kordas G. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008; 354 (2-9): 755-760.
- [16]. ElBatal HA, Azooz MA, Khalil EMA, Soltan Monem A, Hamdy YM. *Materials Chemistry and Physics*, 2003; 80 (3): 599-609.
- [17]. Padmaja P, Anilkumar GM, Mukundan P, Aruldas G, Warriar KGK. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001; 3 (7): 693-698.
- [18]. Niu X, Zhang H, Hu X, Han W. *Applied Surface Science*, 2013; 268: 265-269.
- [19]. Chatzistavrou X, Kantiranis N, Kontonasaki E, Chrissafis K, Papadopoulou L, Koidis P, Boccaccini AR, Paraskevopoulos KM. *Materials Characterization*, 2011; 62 (1): 118-129.
- [20]. Gross U, Strunz V. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1985; 19 (3): 251-271.
- [21]. Jallot E, Benhayoune H, Kilian L, Irigaray J L, Barbotteau Y, Balossier G, Bonhomme P. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001; 233: 83-90.
- [22]. Saboori A, Rabiee M, Moztarzadeh F, Sheikhi M, Tahriri M, Karimi M. *Materials Science and Engineering C*, 2009; 29: 335-340.
- [23]. Plewinski M, Schickle K, Lindner M, Kirsten A, Weber M, Fischer H. *Dental Materials*, 2013; 29: 1256-1264.
- [24]. Souza M, Crovace M, Schröder C, Eckert H, Peitl O, Zanotto E. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2013; 382: 57-65.
- [25]. Hench LL, Andersson Ö. En: Hench LL, Wilson J (eds.) *An Introduction to Bioceramics*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993. p. 1-24.
- [26]. Berbecaru C, Stan G E, Pina S, Tulyaganov D U, Ferreira J M F. *Applied Surface Science*, 2012; 258: 9840-9848.
- [27]. Kim HM, Himeno T, Kokubo T, Nakamura T. *Biomaterials*, 2005; 26 (21): 4366-4373.
- [28]. Norma ASTM G102-89, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, Vol. 03.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2010.
- [29]. Galliano P, De Damborenea J, Dúran A. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1988; 13: 723-727.
- [30]. Cárdenas DC, Acevedo P, Córdoba EM. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2013; 33 (2): 214-224.
- [31]. Niño AC, Mogollón MJ, Acevedo P, Córdoba EM. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2014; 34 (2): 240-250.

THEORETICAL STUDY OF THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF THE $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ COMPOUNDMiguel J. Espitia ^{R1}, John H. Díaz ^{F1}, César Ortega López^{2*}

1: Grupo GEFEM, Universidad Distrital Francisco José de Caldas, Bogotá Colombia.

2: Grupo Avanzado de Materiales y Sistemas Complejos GAMASCO, Departamento de Física, Universidad de Córdoba, Montería Colombia.

*e-mail: cortegal@sinu.unicordoba.edu.co



ABSTRACT

First principles calculations based on density functional theory were employed to investigate the structural, electronic, and magnetic properties of the $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1.0) compound, in the wurtzite structure. We applied the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the Wien2k code. The analysis of the structural properties revealed that the lattice constant increases linearly with the increment of the Sc atoms in the structure, in accord with Vegard's law, whereas the bulk modulus decreases. The studies of the electronic density showed that the ternary compounds of $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) exhibit a half-metallic behavior with magnetic spin polarization of 100% and a magnetic moment of $3 \mu_B/\text{Cr-atom}$. The ferromagnetic behavior comes from a double exchange mechanism and hybridization of the Cr-d and N-p states that cross the Fermi level. These compounds are good candidates for applications in spintronics.

Keywords: DFT, structural properties, half-metallic ferromagnetism.

ESTUDIO TEORICO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRONICAS DE LOS COMPUESTOS $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$

RESUMEN

En este trabajo se realizaron cálculos por primeros principios para investigar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de los compuestos $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$ y 1.0) en la estructura wurtzita. Se utilizó el método Ondas Plana Aumentadas y Linealizadas Potencial Completo (FP-LAPW), tal como está implementado en el código Wien2k. El análisis de las propiedades estructurales muestra que la constante de red aumenta linealmente acorde a la ley de Vegard's, con el incremento de la concentración de escandio Sc en la estructura, mientras que el módulo de volumen disminuye. Los estudios de la densidad electrónica muestran que los compuestos $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$ y 0.75) poseen un comportamiento semimetálicos con polarización de espín magnético del 100%, y un momento magnético de $3 \mu_B/\text{átomo-Cr}$, el estado ferromagnético proviene de un mecanismo de doble intercambio y de la hibridación de los estados Cr-d y N-p que atraviesan el nivel de Fermi. Estos compuestos son buenos candidatos para aplicaciones en espintrónica.

Palabras Claves: DFT, propiedades estructurales, ferromagnetismo semimetálico.

1. INTRODUCTION

Spintronics is a new branch of microelectronics in which essentially the spin of the charge carriers is used [1]. The expected advantages of spintronic devices over conventional electronic ones are nonvolatility, increased data processing speed, increased transistor density, and decreased power consumption [2]. The study of half-metallic ferromagnetism in semiconductors doped with transition metals is a topic of much current research, because of the promising applications of these materials in the field of spintronics [1, 3, 4] and spin injectors [5]. In recent years, the indirect gap semiconductor ScN [6] has begun to be studied for possible applications in diluted magnetic semiconductors, spintronic devices, and spin injectors. Al-Brithen et al. [7] grew $\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ via the molecular beam epitaxial technique, while A. Alsaad et al. [8] carried out studies of the structural and magnetic properties of the diluted magnetic $\text{Mn}_x\text{Sc}_{1-x}\text{N}$ semiconductors using density functional theory (DFT). Additionally, Birch J. et al. [9] grew ScN/CrN multilayers epitaxially via the magnetron sputtering technique.

In the present paper, a theoretical study of the structural, electronic, and magnetic properties of $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) was carried out, due to its potential applications in spintronic devices and spin injectors.

2. COMPUTATIONAL METHOD

The calculations were performed within the framework of density functional theory (DFT), and the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method was used as implemented in the Wien2k software package [10]. The exchange and correlation effects of the electrons were dealt with using the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) [11]. In the LAPW method, the cell is divided into two types of regions, namely spheres centered at the atomic nuclear sites and an interstitial region between non-overlapping areas. Within the atomic spheres, wave functions are replaced by atomic functions; whereas in the interstitial region, the function is expanded in the form of plane waves. The charge density and potential expand to form spherical harmonics up to $l_{\text{max}} = 10$ inside the atomic spheres, and the wave function in the interstitial region expands in the form of plane

waves with a cutoff parameter of $R_{\text{MT}} K_{\text{max}} = 8$, where R_{MT} is the smallest radius of the atomic level within the unit cell and K_{max} is the magnitude of the largest k vector of the reciprocal lattice. To ensure convergence in the integration of the first Brillouin zone, 1600 points were used, which corresponds to 140 k -points at the irreducible part of the first Brillouin. The integrals over the Brillouin zone were solved using the special approximation of k points provided by the Monkhorst-Pack method. Self-consistency was achieved by requiring that the convergence of the total energy be less than 10^{-4} Ry. To achieve expansion of the potential in the interstitial region, it was considered that $G_{\text{max}} = 12$. The corresponding muffin-tin radii were 1.6 bohr for N, 1.85 bohr for Sc, and 1.95 bohr for Cr. Calculations were performed considering the spin polarization caused by the presence of Cr in the compounds. To calculate the lattice constant, the minimum volume, the bulk modulus, and the cohesive energy of the two structures studied, calculations were fit to the Murnaghan equation of state [12] Eq (1)

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

Where B_0 is the bulk modulus, its first derivative is B'_0 , V_0 is equilibrium volume of the cell, and E_0 represents the cohesive energy.

In order to study the relative stability of $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compounds in concentration of x ScN molecules and $1-x$ CrN molecules, the energy of formation was calculated. For the ternary compound, the energy of formation is defined as the difference between the total energy of the ternary phase $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ and the total energy of the binary compounds in their ground state, GaN wurtzite and CrN zincblende, $E_{\text{GaN}}^{\text{wurtzite}}$ and $E_{\text{CrN}}^{\text{zincblende}}$, respectively. Therefore, the energy of formation is given by Eq. (1) [13, 14]

$$\Delta E_f = E_{\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}} - (1-x)E_{\text{CrN}}^{\text{zincblende}} - xE_{\text{GaN}}^{\text{wurtzite}} \quad (2)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Structural properties

To determine the structural properties in the ground state, such as the lattice constant (a_0), the bulk

modulus (B_0), and the total energy (E_0) of ScN and CrN binary compounds and allowed ternary $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compounds in the wurtzite structure, the variation of total energies and equilibrium volumes were fit to Murnaghan's equation of state, Equation (1). Additionally, in order to investigate the magnetic phase most favorable of compounds ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75), the total energies of different compounds as functions of volume have been calculated in both ferromagnetic phase (FM) and antiferromagnetic phase (AFM) states. Figure 1 shows the energy-volume curves of $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ compounds for $x = 0.25, 0.50$ and 0.75 in the FM and AFM states.

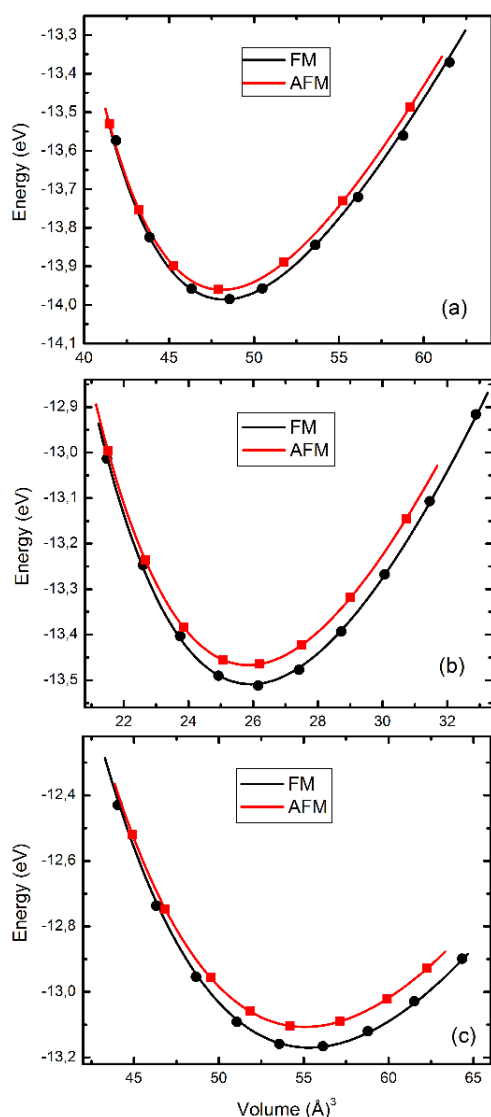


Figure 1. Total energy as a function of volume for the allowed ternary compounds of $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.50$ and (c) $x = 0.75$ in both FM and AFM states.

The calculated total energy differences between the FM and AFM states are about -0.025 , -0.042 and -0.063 eV for $x = 0.25, 0.5$ and 0.75 , respectively. For all cases, FM states are more favorable in energy than AFM states, so the FM phase is a stable ground state for $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$. Our results and various theoretical data are listed in Table 1

Table 1. Structural parameters

Compound	Crystal system		In this work	Other calculation
CrN	Hexagonal P6 ₃ mc N° 186	a_0 (Å)	3,21	3,142 ^a
		B_0 (GPa)	192,80	-
		E_0 (eV)	-14,85	-
		$\mu_B/\text{Cr-atom}$		
ScN	Hexagonal P6 ₃ mc N° 186	a_0 (Å)	3,52	3,49 ^b -3,58 ^c
		B_0 (GPa)	156,06	156 ^b -148,3 ^c
		E_0 (eV)	-13,56	-13,35 ^b / 13,75 ^c
		$\mu_B/\text{Cr-atom}$	0	
$\text{Sc}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}$	Trigonal P3m1 N° 156	a_0 (Å)	3,217	
		B_0 (GPa)	183,90	-
		E_0 (eV)	-13,98	
		$\mu_B/\text{Cr-atom}$	3,0	
$\text{Sc}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{N}$	Trigonal P3m1 N° 156	a_0 (Å)	3,32	
		B_0 (GPa)	175,0	-
		E_0 (eV)	-13,81	
		$\mu_B/\text{Cr-atom}$	3,0	
$\text{Sc}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$	Trigonal P3m1 N° 156	a_0 (Å)	4.408	
		B_0 (GPa)	165,40	-
		E_0 (eV)	-13,17	
		$\mu_B/\text{Cr-atom}$	3,0	

a [15] Theoretical GGA

b [16] Theoretical GGA

c [17] Theoretical GGA

The ground state structural properties (a_0 , B_0 , E_0) for the wurtzite structure of the binary compounds ScN and CrN are very close to the theoretical results [15-17]. For the allowed ternary $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25$,

0.50, and 0.75) compounds, structures are obtained by replacing Cr atoms with Sc atoms in the supercell. For $x = 0.25$ and $x = 0.50$, a Cr atom is replaced by a Sc atom in a supercell of 8 and 4 atoms, respectively. For $x = 0.75$, three Cr atoms are replaced by three Sc atoms in the supercell of 8 atoms. The figure 2 shows the crystal structure of the allowed ternary $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compound obtained after structural relaxation. In all cases, the space group obtained is the same, the tetragonal structure P3m1 (N° 156). As we can see in Table 1, the values of the bulk modulus of the allowed ternary $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compounds are larger, and therefore they are quite rigid, making them good candidates for possible applications in devices that must operate at high temperatures and high power, and in hard coatings.

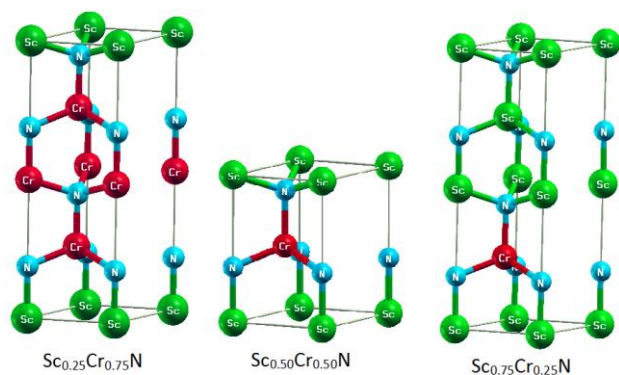


Figure 2. Unit cell of the allowed ternary $\text{Sc}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}$, $\text{Sc}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{N}$ and $\text{Sc}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$ compound after structural relaxation.

Figure 3 shows the variation of the lattice constant as a function of the concentration of Sc. It can be observed that the lattice constant equilibrium increases with increasing concentration (x) of Sc atoms. This can be attributed to the fact that the atomic radius of Sc $r_{\text{Sc}} = 1.62 \text{ \AA}$ is much larger than the atomic radius of Cr $r_{\text{Cr}} = 1.27 \text{ \AA}$. On the other hand, Figure 4 shows that the modulus decreases with an increasing amount (x) of the concentration of Sc atoms in all compounds. A similar result obtained was by López W. et al. [17] in their study of the structural properties of the $\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ compound in the wurtzite structure.

Figure 3 shows that the lattice constant increases linearly with the concentration of Sc atoms. Conventionally, the lattice constant $a(x)$ of the ternary $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ compound is described by

Vegard's law [18], which expresses the lattice constant of each ternary compound $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) as a linear combination of the lattice constants of the two binary compounds, as follows: $a(x) = xa_{\text{ScN}} + (1-x)a_{\text{CrN}}$. However, there is a small upward deviation of the linear behavior of the lattice constant of the allowed $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ compounds with respect to Vegard's law. We calculated the value of the deviation λ_a , with the equation $a(x) = xa_{\text{ScN}} + (1-x)a_{\text{CrN}} + \lambda_a x(1-x)$ [19]. We found a small value, $\lambda_a = -0.0405 \text{ \AA}$, for the lattice constant deviation of allowed $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ compounds in the wurtzite structure. The small value of the deviation can be attributed to the fact that the lattice constants of ScN and CrN compounds are similar. The lattice constant of ScN is 11.3% larger than the lattice constant of CrN. In this case, the ternary compound $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) satisfies Vegard's law because interactions between inoes (Sc, Cr and N) which form the ternary compounds are weak.

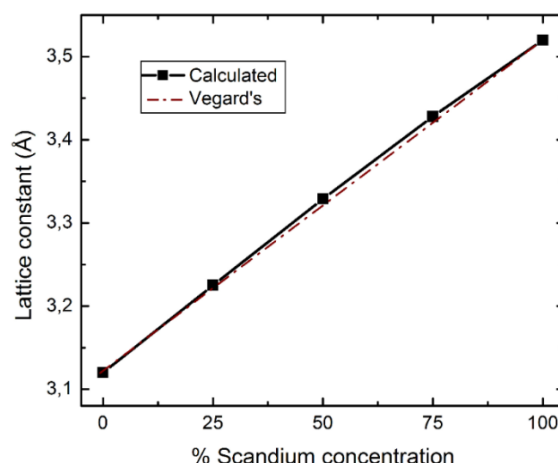


Figure 3. Lattice constant as a function of the scandium concentration for the allowed $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ compounds in the wurtzite phase. The calculations (square dots) are compared with the linear trend of Vegard's law.

Table 2 shows the energy formation values of the allowed ternary $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compounds, which we calculated using Equation 2. We can see in Table 1 that the energy of binary compounds in their ground state is negative, whereas, according to the results of Table 2, the value of the energy of formation of each ternary compound is positive; therefore, the $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compounds are metastable.

This implies that a ternary compound can't grow under equilibrium conditions, so to grow them it is necessary to supply power to the system [12, 13]. The result that we found for the energy of formation is very important, because these values will improve the growth conditions and will therefore produce $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compounds of excellent quality.

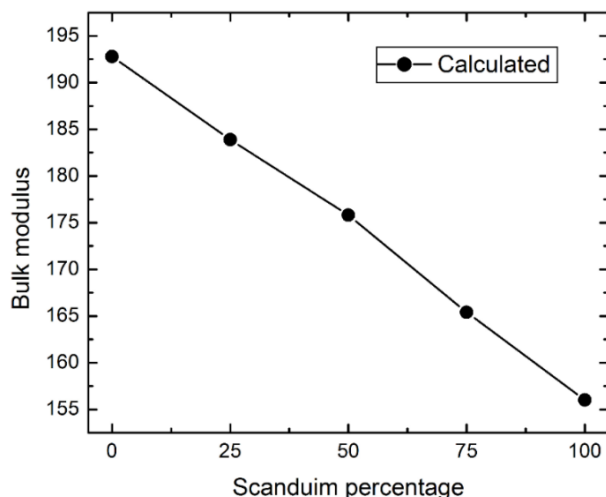


Figure 4. Bulk modulus as a function of the concentration of Sc atoms for the $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ compound in the wurtzite phase.

Table 2. Energy of formation of the allowed ternary $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compound.

Compound	ΔE_0 (eV)
$\text{Sc}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}$	0.225
$\text{Sc}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{N}$	0.395
$\text{Sc}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$	1.035

According to Table 2, the $\text{Sc}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}$ compound has the smallest value by far of the energy of formation, and therefore it is the most energetically stable.

3.2 Electronic properties

The theoretical lattice constants of the allowed $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compounds shown in Table 1 were used to calculate the spin-polarized density of states (DOS) and the band

structure along the high symmetry direction in the first Brillouin zone.

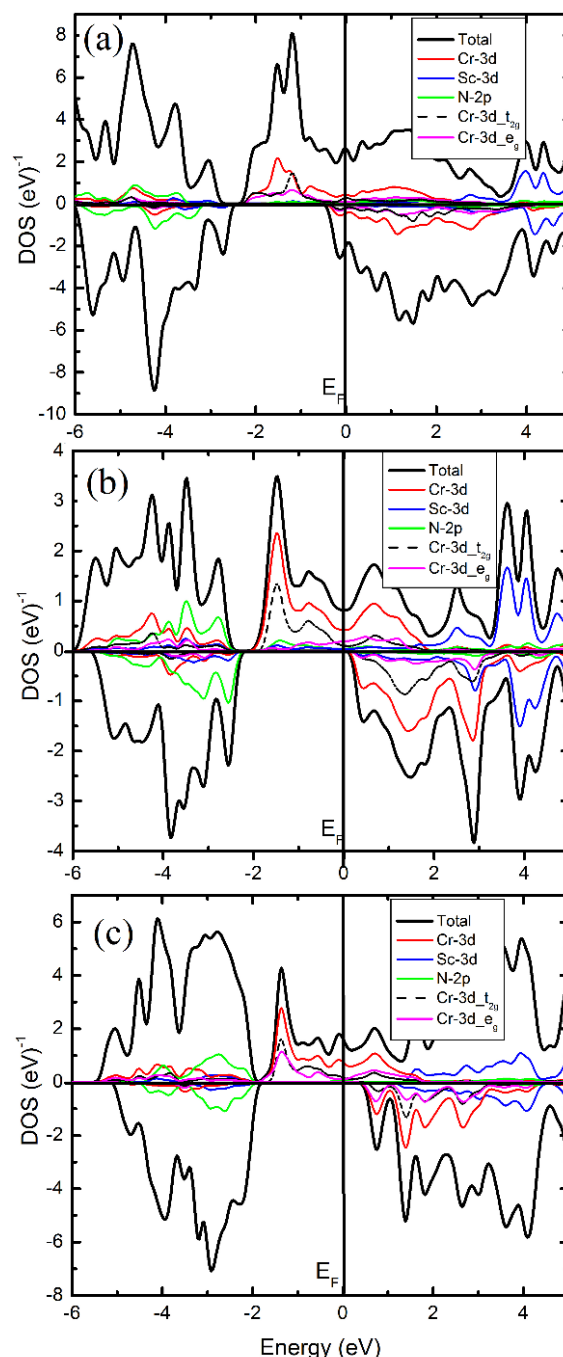


Figure 5. Partial and total density of states for the allowed ternary compounds of $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ (a) $x = 0.25$ (b) $x = 0.50$ and (c) $x = 0.75$

The total spin-polarized density of states (TDOS) and partial spin-polarized density of states (PDOS)

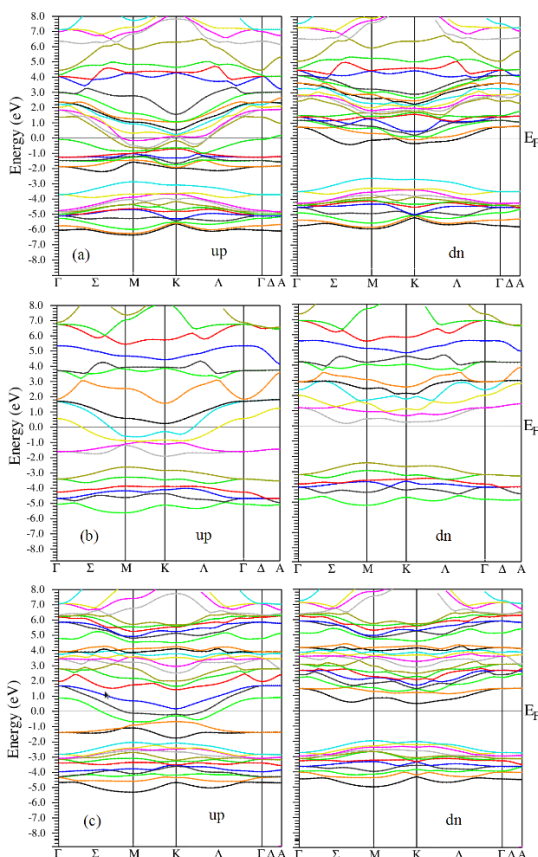


Figure 7. Band structure of allowed ternary compounds (a) $\text{Sc}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}$, (b) $\text{Sc}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{N}$ and (c) $\text{Sc}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{N}$.

4. CONCLUSIONS

We reported theoretical investigations of the structural and electronic properties of $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ compounds, with concentrations $x = 0.0, 0.25, 0.50, 0.75$, and 1.0 of Sc atoms, using first principles calculations with the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory and the generalized gradient approximation (GGA). We found that the variation of the lattice constant of $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ as a function of the concentration x Sc atoms is in agreement with Vegard's law, with a very small deviation, where the sizes of the lattices constant (ScN and CrN) of binary compounds are the determining factor for this deviation. Furthermore, we found that the bulk modulus diminishes with an increase of Sc atoms. However, the values of the bulk modulus of ternary $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$ and 0.75) compounds are high, and therefore the compounds are rigid, making them good candidates for possible applications in devices that must

operate at high temperatures and high power, and in hard coatings.

Additionally, we found that $\text{Sc}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0.25, 0.50$, and 0.75) compounds exhibit a half-metallic behavior with a magnetic moment of $3 \mu_B/\text{Cr-atom}$. The ferromagnetic behavior in the ground state comes from a double exchange mechanism and the hybridization of the Cr-3d and N-2p orbitals that cross the Fermi level. These compounds are good candidates for applications in spintronics.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the *Research Center of the University of Cordoba CUIC* for its financial support.

6. REFERENCIAS

- [1]. Wolf, S.A., et al.: Science 294, 1488 (2001)
- [2]. Kaminska, M., Twardowski, A., Wasik, D.: J. Mater. Sci., Mater. Electron. 19, 828 (2008)
- [3]. Ohno, H.: Science 281, 951 (1998)
- [4]. Žutić, I., Fabian, J., Das Sarma, S.: Rev. Mod. Phys. 76, 323 (2004)
- [5]. A. Houari a, S.F. Matar b,*, M.A. Belkhir. Stability and magnetic properties of Mn-substituted ScN semiconductor from first principles. Computational Materials Science 43 (2008) 392–398.
- [6]. H.A. Al-Brithen, A.R. Smith, D. Gall, Phys. Rev. B 70 (2004) 045303
- [7]. H.A. Al-Brithen, H. Yang, A.R. Smith, J. Appl. Phys. 96 (2004) 3787.
- [8]. A. Alsaad, M.Bani-Yassein, I. A. Qattan , A. Ahmad and S. R. Malkawi. Structural and magnetic properties of MnN and ScN binaries and their ScN:Mn diluted magnetic semiconductors and $\text{MnxSc}_{1-x}\text{N}$ alloys. Physica B 405 (2010) 1408–1414
- [9]. J. Birch, T. Joelsson, F. Eriksson, N. Ghafoor and L. Hultman Single crystal CrN/ScN superlattice soft X-ray mirrors: Epitaxial growth, structure, and properties. Thin Solid Films 514 (2006) 10–19
- [10]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Techn. Universitat Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [11]. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. *Generalized Gradient Approximation Made*

- Simple: Physical Review Letter, ISSN 1079-7114, 77 (18), 3865-3868 (1996).
- [12]. F.D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy Science 30 (1944) 244.
- [13]. R. F. Zhang and S. Veprek. "Phase stabilities and spinodal decomposition in the $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ system studied by ab initio LDA and thermodynamic modeling: Comparison with the $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ and $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ systems", *Acta Materialia*. vol. 55 pp. 4615-4619, apr. 2007.
- [14]. S. H. Sheng, R. F. Zhang and S. Veprek. "Phase stabilities and thermal decomposition in the $\text{Zr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ system studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling". *Acta Materialia*. Vol. 56, pp. 968-976, oct. 2008.
- [15]. G. Casiano Jiménez, W. López Pérez, C. Ortega López, J. A. Rodríguez Martínez. Relative Stability of Compound CrN. Journal Colombian Physics. vol. 41, No. 3, Oct. 2009 pp. 580-583
- [16]. Takeichi Noboru. First principles calculations of the ground state and stability of ScN. Physical Review B. volumen 65 045204, january 2002.
- [17]. William López Pérez, Jairo Arbey Rodríguez M. and María G. Moreno-Armenta. First-principles calculations of structural properties of $\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ compound. Physica B 398 (2007) 385-388
- [18]. Vegard, L.: Z. Phys. 5, 17 (1921)
- [19]. Y.-K. Kuo, B.-T. Liou, S.-H. Yen, H.-Y. Chu, Opt. Commun. 237 (2004) 363.
- [20]. H. Heddar, A. Zaoui and M. Ferhat. Magnetic behavior of $(\text{MnN})_1/(\text{AlN})_1$, $(\text{MnN})_1/(\text{GaN})_1$ and $(\text{MnN})_1/(\text{InN})_1$ superlattices. Superlattices and Microstructures 53 (2013) 16-23
- [21]. Cui, X.Y., Delley, B., Freeman, A.J., Stampfl, C.: Phys. Rev. Lett. 97, 016402 (2006)
- [22]. H. X. Liu, Stephen Y. Wu, R.K. Singh, Lin Gu, David J. Smith, N.R. Dilley, L. Montes, M.B. Simmonds, N. Newman. Appl. Phys. Lett. 2004; **85** (18): 4076-4078
- [23]. S.-H. Jhi, J. Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen, Nature 399 (1999) 132-134.
- [24]. K. Sato, P.H. Dederich, H. Katayama-Yoshida, J. Kudrnovsky, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) S5491.
- [25]. S.J. Luo, K.L. Yao, Z.L. Liu, J. Magn. Magn. Mater 265 (2003) 167. [41] H. Akai, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3002.
- [26]. H. Akai, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 3002

ESTUDIO DE LA AGRESIVIDAD CORROSIVA DE LA ATMÓSFERA PARA EL ACERO DE REFUERZO EMBEBIDO EN EL HORMIGÓN ARMADO EN LA HABANA

Abel Castañeda^{1*}, Francisco Corvo², Juan. J. Howland³, Rigoberto Marrero⁴

1: Centro Nacional de Investigaciones Científicas. Avenida 25 y 158. Apartado Postal 6414. Playa. La Habana Cuba. 2: Universidad Autónoma de Campeche. Centro de Investigaciones de Corrosión. San Francisco de Campeche. Campeche. México. 3: Facultad de Ingeniería Civil. Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echeverría”. CUJAE. Marianao. La Habana. Cuba. 4: Facultad de Ingeniería Química. Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echeverría”. CUJAE. Marianao. La Habana. Cuba.

*e-mail: abel.castaneda@cnic.edu.cu



RESUMEN

En el presente estudio fueron establecidos los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo en diferentes calidades de hormigón armado y con diferentes espesores de recubrimiento. Se demostró que el nivel de agresividad corrosiva de la atmósfera de muy elevado (C5), estimado para los principales materiales metálicos más usados en la industria de la construcción, puede ser tenido en cuenta también para el acero de refuerzo en dependencia de la calidad del hormigón armado y el espesor de recubrimiento. Por otra parte, el efecto del apantallamiento artificial y natural en una ciudad costera como La Habana, influye en el comportamiento de la deposición de las sales de iones cloruro, siendo representativo en la disminución de la extensión del nivel de agresividad corrosiva de la atmósfera de muy elevado, no solo para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado, sino también para los principales materiales metálicos más usados en la industria de la construcción.

Palabras Claves: apantallamiento, agresividad corrosiva, acero de refuerzo, hormigón armado

STUDY OF THE ATMOSPHERIC CORROSION AGGRESSIVITY TO REINFORCING STEEL IN THE REINFORCED CONCRETE IN HAVA CITY

ABSTRACT

The corrosion aggressivity levels of the atmosphere to reinforced steel in different quality of reinforced concrete and recovering thickness were set in this study. It was demonstrated that, the atmospheric corrosion aggressivity level very high (C5) estimated for the main metallic materials commonly used in construction industry can be considered to the reinforcing steel too, depending on the reinforced concrete quality and the recovering thickness. On the other hand, the artificial and natural screening effect in a coastal city as Havana, influence in the chloride deposition performance, being representative in the extension decrease of the atmospheric corrosion aggressivity level very high, not only for the reinforcing steel in the reinforced concrete, but also to mains metallic material more used in the construction industry.

Keywords: screening, corrosion aggressivity, reinforcing steel, reinforced concrete.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo embebido en el hormigón armado, ocurre de forma espontánea y es de naturaleza electroquímica, al igual que en los materiales metálicos de la construcción expuestos directamente a la atmósfera. Son diversos los factores que influyen en el inicio y propagación del fenómeno. Los factores han sido demostrados en muchos estudios en probetas de armado. Sin embargo, los estudios han sido ejecutados bajo ensayos acelerados de exposición a la intemperie y en cámaras salinas, así como en trabajos de diagnóstico a pie de obra una vez que las estructuras presentan un deterioro muy avanzado. Los resultados obtenidos no han conducido a la obtención de una herramienta segura y eficaz que permita prevenir el fenómeno. Esta herramienta se basa en el establecimiento de los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado.

La normativa que establece los criterios de durabilidad y vida útil para las estructuras de hormigón armado en Cuba, fue elaborada a partir del estudio de que conllevó a la elaboración del Mapa de Agresividad Corrosiva de la Atmósfera [1]. El mapa, tiene establecido los niveles de agresividad para los principales materiales metálicos más usados en la industria de la construcción pero no, para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado. Estos materiales son el acero al carbono, cobre, cinc y aluminio. La influencia del apantallamiento artificial originado por las propias estructuras sobre el comportamiento de la deposición de las sales de iones cloruro, no fue considerada durante la ejecución del estudio.

De ahí, a que los resultados obtenidos en el presente estudio contribuyeron a la modificación de dicha normativa, con el propósito de incrementar la durabilidad y vida útil de proyecto en las estructuras de hormigón armado. Esto traerá como resultado la extensión en el tiempo de los trabajos costosos de reparación que se realizan actualmente no solo en La Habana, sino también en otras ciudades costeras del país de elevado potencial constructivo. Estas zonas están ubicadas principalmente en la costa norte. Se tuvo en cuenta también una evaluación más profunda en la calidad del hormigón armado.

A nivel mundial, los escasos estudios de corrosión

atmosférica del acero de refuerzo en función de la calidad del hormigón armado, han sido ejecutados a tiempos de exposición de un año [2, 3]. Estos estudios no valoraron otros factores que influyen directamente en el fenómeno, con el fin de establecer los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en diferentes calidades de hormigón armado. Estos factores son, el comportamiento de la deposición de las sales de iones cloruro, la concentración de este peligroso agente agresivo en el interior del hormigón y la intensidad de corriente corrosión. Este último como un indicador de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo. Los tres factores fueron estudiados en función de la distancia desde el mar en una ciudad costera como La Habana. La ciudad se caracteriza por el apantallamiento artificial producto de las edificaciones construidas muy cerca del mar, y el natural debido a la vegetación existente de gran altura.

Por otra parte, el análisis del comportamiento de la deposición de las sales de iones cloruro en función del incremento de la distancia desde el mar, ha sido valorado en varias zonas costeras del mundo no caracterizadas por el efecto del apantallamiento. Estas investigaciones, no se ejecutaron con el propósito de establecer los niveles de agresividad corrosiva o corrosividad de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en diferentes calidades de hormigón armado y espesores de recubrimiento.

Los estudios relacionados con el establecimiento de los niveles de agresividad corrosiva o corrosividad de la atmósfera para los principales materiales metálicos más usados en la construcción, han sido ejecutados en varios países. Los resultados obtenidos han permitido la elaboración de los respectivos mapas [4]. Se destaca la confección del Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica (MICAT). En este estudio estuvieron involucrados varios países de la región incluyendo a Cuba [5, 6]. Recientemente fue dado a conocer el Mapa de la Agresividad Corrosiva de la Atmósfera de Chile [7]. Por lo que sería de suma importancia, demostrar si los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera obtenidos en la Habana, pueden ser tenidos en cuenta también para el acero de refuerzo en función de la calidad del hormigón armado y el espesor de recubrimiento [8]. Como bien se conoce, no existe normativa o quizás metodología alguna que permita establecer los niveles de agresividad corrosiva de la

atmósfera para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Selección y colocación de los sitios de exposición

Se seleccionaron siete sitios de exposición a diferentes distancias desde el mar en La Habana (figura 1). Solamente el sitio número uno, ubicado a 20 metros desde el mar, no presentó el efecto del apantallamiento artificial. La distancia desde el mar fue medida haciendo uso del software Google Earth, tomando como referencia la dirección norte desde cada sitio de exposición.

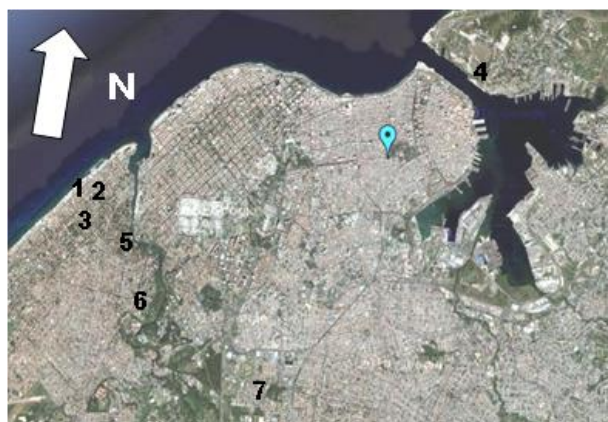


Figura 1. Mapa de la Habana donde se muestran los sitios de exposición seleccionados a diferentes distancias desde el mar.

En cada sitio de exposición se colocaron:

- Un soporte de madera con captadores de contaminantes atmosféricos. Paños secos (320 x 220 mm) para la determinación de la deposición de las sales de iones cloruro. Placas filtrantes de celulosa (150 x 100 mm) para la determinación de la deposición de compuestos de azufre durante el primer año de estudio (figura 2). Los soportes fueron colocados en lugares techados para evitar el efecto de lavados de los contaminantes debido a la lluvia a una altura no menor de tres metros desde el suelo.
- Tres probetas de hormigón armado (200 x 200 x 200 mm) de relaciones agua/cemento 0,4; 0,5 y 0,6; con aceros de refuerzos embebidos a 20 y 40 mm de espesor de recubrimiento. Las probetas permanecieron

por un tiempo de exposición de tres años (figura 3).

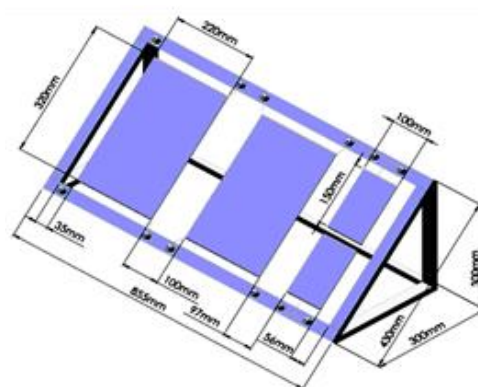


Figura 2. Esquema del soporte de madera donde se colocaron los captadores para la determinación de la deposición de contaminantes.



Figura 3. Tipo de probeta de hormigón armado para las tres relaciones agua/cemento.

Las relaciones agua/cemento 0,5 y 0,6, así como el espesor de recubrimiento de 20 mm, se corresponden con una de las condiciones de diseño más usadas en la construcción de las estructuras en Cuba. Otras tres probetas de cada relación agua/cemento, permanecieron en el laboratorio. Estas probetas fueron tomadas como referencias para el análisis comparativo de los resultados.

2.2 Determinación y evaluación de la deposición de contaminantes atmosféricos

La determinación de la deposición de iones cloruro (Cl^- en $\text{mg/m}^2\text{d}$, $\text{d} = \text{días}$) se realizó de acuerdo con la metodología establecida en la normativa cubana [9]. Los dos captadores de paño seco se posicionaron en el soporte hacia la dirección norte con un ángulo de inclinación de 45° con respecto a la horizontal. El cambio de captadores se realizó de

manera mensual. Se determinaron dos valores de deposición mensual. Los valores medios mensuales y el valor promedio anual para cada sitio de exposición, fueron graficados en función de la distancia desde el mar.

La determinación de la deposición de compuestos de azufre o sales de iones sulfato (DSO_x en $\text{mg/m}^2\text{d}$, d = días) se ejecutó de acuerdo con las especificaciones establecidas en la normativa cubana [10]. Los dos captadores de placa filtrante de celulosa fueron colocados con el mismo ángulo de inclinación. Se determinaron también dos valores de deposición por cada mes de exposición. El valor promedio anual de deposición para ambos contaminantes atmosféricos, sirvió para la estimación de la agresividad corrosiva de la atmósfera en cada uno de los sitios.

2.3 Elaboración de las probetas de hormigón armado

El hormigón utilizado para la elaboración de las probetas fue dosificado teniendo en cuenta en su diseño el logro de un porcentaje mínimo de vacío entre los agregados finos y gruesos. La dosificación base utilizada para la mezcla fue la siguiente: Cemento Pórtland: 365 kg; Arena calcárea de La Habana: 750 kg; gravilla de caliza dura: 1 030 kg. Se utilizó también un aditivo superfluidificante a base de Naftalen Formaldehído Sulfonato (NFS). Esto permitió obtener una mezcla de consistencia fluida y de esta forma garantizar una buena compacidad. (Tabla 1).

Tabla 1. Volumen de agua y por ciento de aditivo usado en la elaboración de las probetas de hormigón armado

Relación agua/cemento	Asentamiento (cm)	Volumen de agua (l)	Aditivo (%)
0,4	15	148	1,7
0,5	17	186	1,2
0,6	18	222	1,0

Las probetas de hormigón armado elaboradas fueron sometidas posteriormente al proceso de curado a inmersión completa en agua por un tiempo de 28 días a temperatura ambiente [11]. Los parámetros que permitieron establecer la calidad de hormigón armado fueron determinados (Tabla 2).

Los aceros de refuerzo al carbono (con diámetro=12 mm y longitud =200 mm), antes de ser embebidos

en el hormigón para las tres relaciones agua/cemento, fueron sometidos a un decapado químico en una solución de ácido clorhídrico al 36%. Este decapado se realizó con el propósito de eliminar el poco producto de corrosión existente [15]. De su longitud total, 160 mm fueron embebidos en la mezcla de hormigón. Otros 40 mm permanecieron en el exterior con el propósito de establecer la conexión con el equipo medidor de la intensidad de corriente de corrosión. Dicha zona fue recubierta con una cinta adhesiva como medio protector contra la corrosión atmosférica.

Tabla 2. Parámetros que establecieron la calidad del hormigón armado.

Parámetros del hormigón	Condiciones de ensayo	Relación agua/cemento		
		0,4	0,5	0,6
Resistencia a la compresión f_{ck} (MPa)	Probetas cilíndricas de hormigón simple (h=30 cm y d=15 cm) [12].	35	30	26
Porcentaje de porosidad capilar efectiva. (%)	Método de absorción del flujo capilar de agua en muestras cilíndricas de d=62 mm y h=20 mm [13].	8,0	13,3	19,6
Velocidad de la onda ultrasónica. (m/s)	Probetas cúbicas de hormigón simple en forma de paralelepípedos de las mismas dimensiones [14].	4 241	4 082	3 921

2.4 Evaluación y determinación de la concentración de iones cloruro totales en el interior del hormigón

La determinación de la concentración de iones cloruro totales en porcentaje en masa de hormigón, se realizó anualmente al primero, segundo y tercer año de estudio. De acuerdo con la normativa de la especialidad, se utilizó el método de la extracción de muestras de polvo basado en la valoración

potenciométrica [16]. Se determinaron ocho valores de concentración en la superficie y a profundidades de 10, 20, 30 y 40 mm en las tres probetas de hormigón armado. Estos resultados se utilizaron para la determinación de la concentración promedio de iones cloruro totales (C_{tot}) en toda la masa de hormigón. Esta concentración, fue graficada en función de la distancia desde el mar al igual que la deposición de las sales de iones cloruro.

2.5 Evaluación y determinación de la intensidad de corriente de corrosión

La determinación de la intensidad de corriente de corrosión, como un indicador de la corrosión atmosférica, se efectuó a partir del equipo corrosímetro GECOR-8TM marca GEOCISA de fabricación española (figura 4). Este equipo es muy utilizado en la ejecución de los estudios de diagnóstico a pie de obra.

Primeramente, se humedeció bien la zona de medición de la probeta de hormigón armado, la cual permaneció de frente a la dirección del mar. Se colocó un paño húmedo entre la superficie y el sensor con el propósito de mejorar la electroconductividad del sistema de medición. El sensor se colocó presionándolo con la mano encima de la probeta en la parte donde se encontraban embebidos los aceros de refuerzo a 20 y 40 mm de espesor de recubrimiento (figura 4). El área de polarización del acero de refuerzo embebido fue de 65,25 cm².



Figura 4. Sistema de medición empleado en las mediciones de intensidad de corrosión.

Se determinaron cuatro valores de intensidad de corriente de corrosión por cada uno de los aceros de

refuerzo embebidos a 20 y 40 mm de espesor de recubrimiento en las tres probetas de relación agua/cemento 0,4; 0,5 y 0,6. De esta forma, se obtuvieron ocho valores de intensidad de corriente de corrosión para cada espesor de recubrimiento de hormigón en cada sitio de exposición durante el tercer año de estudio. El valor promedio para este tercer año de exposición, fue graficado en función de la distancia desde el mar.

La clasificación de los valores promedios de intensidad de corriente de corrosión se realizó a partir de los intervalos establecidos en la RED DURAR del CyTED en términos de vida útil de proyecto para las estructuras [17].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis del comportamiento de la deposición de las sales de iones cloruro en La Habana

Para una mejor comprensión en la discusión de los resultados, fue necesario tener en cuenta por separado el análisis del comportamiento de la deposición de las sales de iones cloruro a diferentes distancias desde el mar durante los meses de la etapa invernal y de verano (figura 5). Es de notar como a partir del sitio de exposición ubicado a 170 m, donde ya existen las condiciones del apantallamiento en la ciudad, la deposición durante la etapa invernal permaneció invariable.

Los valores mayores de deposición se obtuvieron como era de esperar, en el sitio ubicado a 20 m al no presentar el efecto del apantallamiento artificial y natural característicos de la ciudad. Se observa que estos valores presentaron una gran variación en dependencia del período estacional. Los valores más elevados fueron obtenidos durante los meses más invernales en Cuba, es decir entre Noviembre y Marzo (figura 5).

De acuerdo con datos de interés obtenidos en el Instituto de Meteorología de La Habana, donde precisamente se encuentra ubicado el sitio de exposición cuatro. Es válido destacar que en la temporada invernal para el primer año de estudio, penetraron en La Habana un total de 17 sistemas frontales (frentes fríos). De estos, siete fueron clasificados como de moderada intensidad. La velocidad máxima del flujo de viento sostenido fue superior a los 9 m/s, precisamente durante los meses más invernales referidos anteriormente.

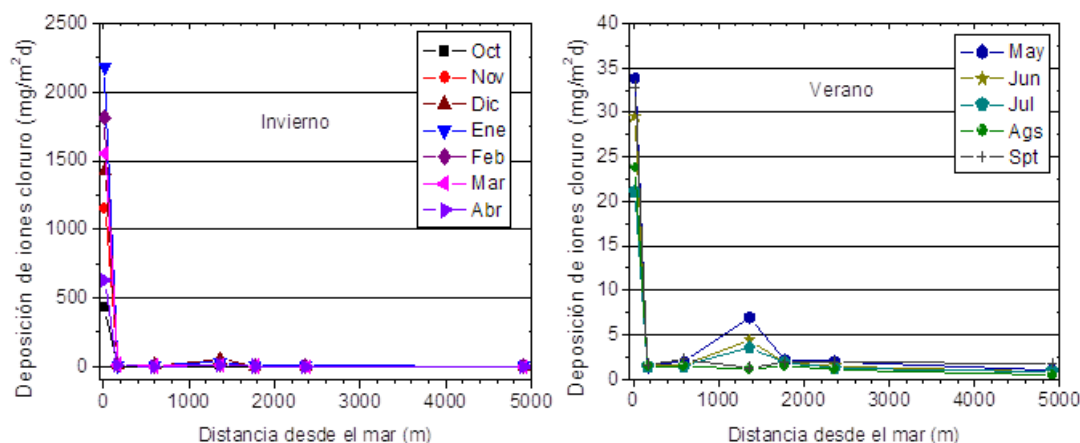


Figura 5. Comportamiento de la deposición de las sales de iones cloruro durante la etapa invernal y de verano.

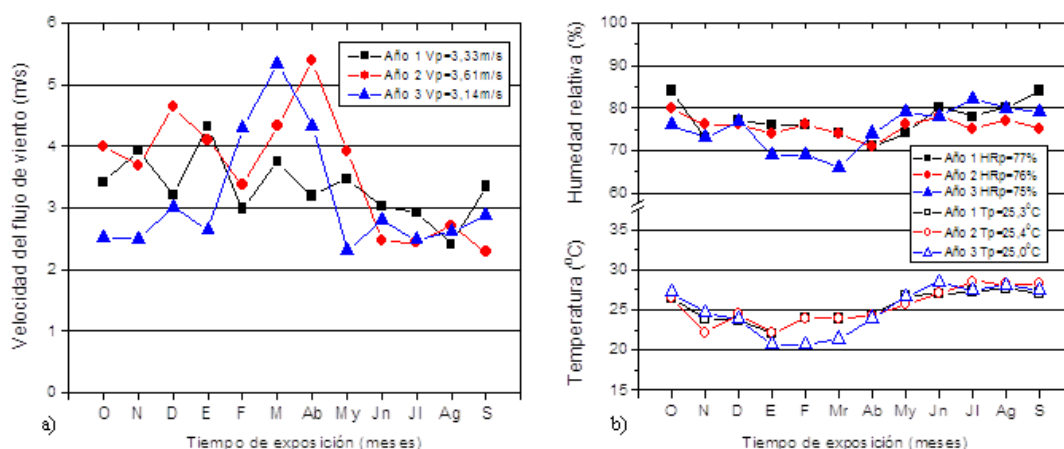


Figura 6. Comportamiento de los valores promedios anuales de velocidad del flujo de viento, humedad relativa y temperatura.

Se nota como los valores promedios anuales de velocidad del flujo de viento (V_p) fueron bastante similares para cada año de estudio. Los valores promedios mensuales fueron mayores en los meses de la etapa invernal en Cuba, en comparación con los meses de verano durante los tres años de estudio (figura 6 a)). Esto confirma la razón por la cual se obtuvieron los valores mayores de deposición de las sales de iones cloruro en el sitio de exposición más cercano al mar durante los meses más invernales.

Por otro lado, al analizar el comportamiento mensual de la humedad relativa (HR) y la temperatura (T) obtenidos del propio instituto. Se

aprecia como para los meses correspondientes a la etapa invernal, fueron registrados los valores menores en ambos parámetros (figura 6 b)). Al observar los valores promedios mensuales y anuales de temperatura (T_p) y humedad relativa (HR_p) durante los tres años de estudios, estos últimos se encuentran por encima del 65%. Este comportamiento representa que la deposición de las sales de iones cloruro ocurre en forma de solución salina (deposición húmeda) y no en forma de cristales de sales (deposición seca). Esto hace que la atmósfera sea más agresiva en la ciudad, no solo para las estructuras de hormigón armado, sino

también para las construidas de cualquier material metálico de la construcción expuesto directamente a la atmósfera.

Al tener en cuenta la relación lineal establecida por Corvo *et al* [18], la cual establece que a partir de la deposición de las sales de iones cloruro obtenida por el captador del paño seco $[DCI^-]_{ps}$ se puede estimar la deposición por el captador de la vela húmeda $[DCI^-]_{vh}$

$$[DCI^-]_{vh} = -54,5 + 1,6[DCI^-]_{ps}$$

$$r = 0,98 \quad p = 0,00 \quad (1)$$

Los valores promedios de deposición estimados por el captador de la vela húmeda serían entonces 1 161,58 mg/m²d y 1 191,59 mg/m²d respectivamente para un valor promedio total de 1 176,58 mg/m²d. Se tuvo en cuenta que, los valores promedios anuales de deposición de las sales de iones cloruro para cada captador del paño seco fueron 760,05 mg/m²d y 778,81 mg/m²d en el sitio ubicado a 20 m desde el mar. Por lo que para ambos captadores, las deposiciones promedio se encuentran en el intervalo entre $300 < S_3 \leq 1\,500$ de acuerdo con la categoría de clasificación exigida en la norma ISO 9223.

El método del captador de la vela húmeda, consiste en una gaza de área conocida enrollada sobre un tapón de goma introducido en un erlenmeyer con agua destilada, donde la gaza hace contacto con el agua. Esta agua al ascender por capilaridad, hace que la gaza humedecida en contacto con el viento propicie una mayor deposición de las sales de iones cloruro. La desventaja de este método se basa en la rápida evaporación del agua en el interior del erlenmeyer debido a las elevadas temperaturas de la atmósfera. Es por eso que en Cuba, tiende a utilizarse mucho el captador del paño seco, siempre y cuando el cambio se realice de forma mensual como bien dice la normativa.

Por otra parte, se demuestra también a partir de la relación lineal, que la deposición húmeda de las sales de iones cloruro durante los meses más invernales de Cuba en ese sitio fue superior a 1 500 mg/m²d teniendo en cuenta ambos captadores (figura 5).

Este resultado permite corroborar la existencia de un nivel de agresividad corrosiva de la atmósfera de muy elevado en zonas de la ciudad muy próximas al mar, sin la presencia del apantallamiento artificial y

natural. Esto influye en el deterioro anticipado en las estructuras de hormigón armado producto de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo, así como de cualquier otro material metálico de la construcción expuesto directamente a la atmósfera.

Los modelos estadísticos, confirman la disminución de la deposición mensual de las sales de iones cloruro con el incremento de la distancia desde el mar (x). Este aspecto ha sido tenido en cuenta en otros estudios investigativos realizados en la costa norte de Suecia [19], en las de Corea del Sur [20], así como en una zona costera al este de Brasil [21], sin valorar la comparación entre los modelos. Se aprecia como los valores mensuales de invierno y verano, se ajustaron mucho mejor para el modelo basado en la función exponencial decreciente, en comparación con el modelo basado en una función lineal bilogarítmica decreciente para una zona caracterizada por el apantallamiento (Tabla 3).

Este resultado se confirma según la comparación entre el ajuste de ambos modelos de acuerdo con el comportamiento de los valores promedios anuales de deposición de las sales de iones cloruro con el incremento de la distancia desde el mar (figura 7).

El resultado de esta comparación demuestra que, hasta una corta distancia desde el mar inferior a 170 m, ocurre la deposición de las sales de iones cloruro de mayores pesos y tamaños procedentes del aerosol marino. Estas sales son formadas principalmente en la zona del rompiente de las olas, siendo más significativo durante la etapa invernal. El mejor ajuste del modelo basado en una función exponencial decreciente demuestra que, tanto para la etapa invernal como la de verano, el efecto del apantallamiento en la ciudad, origina la considerable disminución de la deposición a cortas distancias desde el mar. Esto propicia que las partículas húmedas salinas de menores pesos y tamaños formadas principalmente en el interior del océano, se depositen a mayores distancias desde el mar.

La interpretación del coeficiente estadístico b del modelo basado en una función exponencial decreciente, permite obtener precisamente la distancia desde el mar a la cual cesó la deposición de las sales de iones cloruro de mayor peso y tamaño es decir, la distancia desde el mar hasta la cual se puede clasificar la atmósfera como costera. Este aspecto no fue valorado en las investigaciones ejecutadas en las zonas costeras citadas anteriormente.

Tabla 3. Ajustes de los modelos que indican la disminución de la deposición de las sales de iones cloruro.

Meses	Modelo $DCI^- = ax^{-b}$	p ($< 0,01$)	r	R ² (%)	Modelo $DCI^- = ae^{(-bx)}$	R ² (%)
Oct.	$DCI^- = 2\,291x^{-0,85}$	0,007	-0,88	74	$DCI^- = 754e^{(-0,028x)}$	99
Nov.	$DCI^- = 9\,449x^{-1,01}$	0,004	-0,91	80	$DCI^- = 2\,117e^{(-0,030x)}$	99
Dic.	$DCI^- = 7\,799x^{-0,92}$	0,013	-0,85	73	$DCI^- = 2\,660e^{(-0,032x)}$	99
Ene.	$DCI^- = 13\,610x^{-1,04}$	0,014	-0,85	72	$DCI^- = 4\,400e^{(-0,035x)}$	99
Feb.	$DCI^- = 8\,746x^{-1,03}$	0,016	-0,84	71	$DCI^- = 3\,434e^{(-0,031x)}$	99
Mar.	$DCI^- = 10\,410x^{-1,08}$	0,013	-0,85	73	$DCI^- = 2\,880e^{(-0,030x)}$	99
Abr.	$DCI^- = 3\,997x^{-0,98}$	0,009	-0,87	76	$DCI^- = 1\,208e^{(-0,032x)}$	99
May.	$DCI^- = 61x^{-0,45}$	0,069	-0,71	51	$DCI^- = 58e^{(-0,021x)}$	94
Jun.	$DCI^- = 67x^{-0,50}$	0,030	-0,80	64	$DCI^- = 41e^{(-0,018x)}$	96
Jul.	$DCI^- = 43x^{-0,45}$	0,031	-0,79	63	$DCI^- = 51e^{(-0,021x)}$	97
Ags.	$DCI^- = 82x^{-0,59}$	0,004	-0,90	82	$DCI^- = 32e^{(-0,017x)}$	98
Spt.	$DCI^- = 61x^{-0,48}$	0,026	-0,81	66	$DCI^- = 47e^{(-0,020x)}$	97

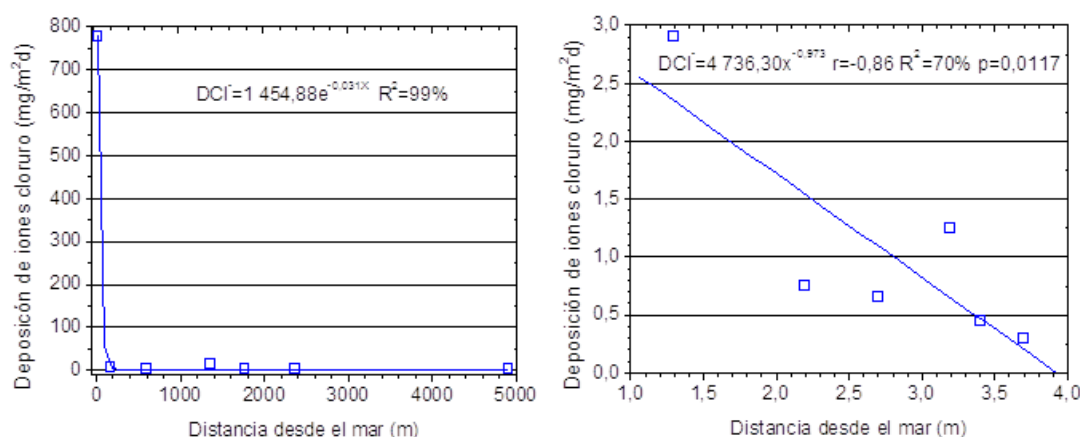


Figura 7. Ajuste del modelo basado en una función exponencial decreciente a partir del comportamiento de los valores promedios anuales de la deposición de las sales de iones cloruro.

De acuerdo con las consideraciones matemáticas del modelo, el inverso del coeficiente estadístico b permite obtener el parámetro t ($t = 1/b$). De esta forma, el modelo estadístico se transforma en $DCI^- = ae^{-x/t}$. Los valores de t pueden ser tomados como la distancia desde el mar hasta la cual finalizó la

deposición de las sales de iones cloruro de mayores pesos y tamaños. Se observa, cómo estos valores de t para ambos captadores fueron menores durante la etapa invernal, en comparación con la de verano durante el primer año de estudio (figura 8).

Este comportamiento demuestra que, durante la

etapa invernal la deposición húmeda de las sales de iones cloruro de mayores pesos y tamaños, finalizó hasta una distancia promedio desde el mar entre 32 y 34 m. Esta distancia se incrementó entre los valores de 51 y 53 m para el período comprendido en los meses de verano. Por tanto, es de considerar que la distancia promedio anual desde el mar hasta la cual ocurrió la deposición de las sales de mayores pesos y tamaños debe estar entre 33 y 52 m. Al tomar el valor medio, dicha distancia puede ser considerada alrededor de los 42 m es decir, muy inferior a 170 m donde ya existen las condiciones de apantallamiento en la ciudad.

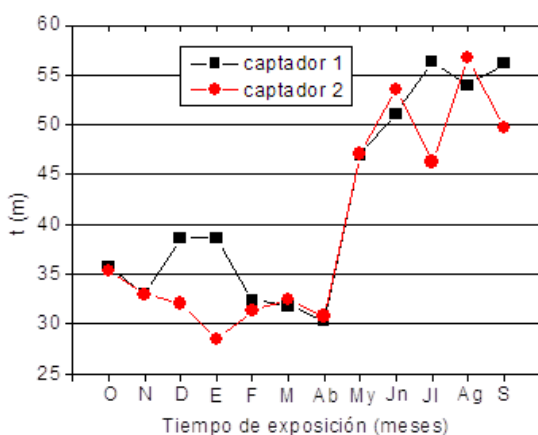


Figura 8. Comportamiento de la distancia desde el mar a la cual finalizó la deposición de las sales de iones cloruro de mayores pesos y tamaños.

La diferencia en la distancia entre ambos períodos confirma que, debido a la entrada de los sistemas frontales durante la etapa invernal, se transportan en el flujo horizontal del aerosol marino las partículas de sales de iones cloruro de mayores pesos y tamaños. Estas partículas que tienden a depositarse a menores distancias desde el mar, su origen en el flujo horizontal en el aerosol marino es causado por el efecto del rompiente de las olas en las orillas de la costa, debido a la fuerte influencia de la velocidad del flujo de viento. No siendo así durante la etapa de verano. La no ocurrencia y entrada de los sistemas frontales, origina que las partículas salinas que se transportan en la masa del aerosol marino de menor peso y tamaño, se depositen a distancias desde el mar ligeramente mayores.

La distancia desde el mar estimada (42 m), puede ser tomada también como un parámetro crítico a

utilizar en el establecimiento de los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado. Esto se debe a que para mayores distancias, puede ocurrir la deposición de las partículas salinas de iones cloruro provenientes desde el interior del océano, siendo indicativo en la clasificación de otro tipo de atmósfera. Para menores distancias ocurre entonces la deposición de las sales formadas en la zona del rompiente de las olas característica de una atmósfera costera o costera-industrial. Se demuestra además, que la considerable disminución de la deposición de las sales de iones cloruro ocurrió hasta una distancia desde el mar mucho menor a la establecida (entre 150 y 250 m) en los estudios investigativos realizados en Cuba por Corvo *et al* [22] y en España llevados a cabo por Morcillo *et al* [23] en zonas costeras no caracterizadas por el apantallamiento respectivamente. Por tanto, se demuestra cuantitativamente lo planteado por Feliu *et al* [24] y Cole [25] que, en zonas no caracterizadas por el apantallamiento artificial y natural, las sales de iones cloruro tienden a recorrer y depositarse a mayores distancias hacia el interior de la tierra.

3.2 Estimación de los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera

Todo lo referido anteriormente, permitió estimar los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera sobre los materiales metálicos más usados en la industria de la construcción, de acuerdo con la primera variante referida en la norma ISO 9223 durante el primer año de estudio (Tabla 4). Esta estimación se tuvo en cuenta, con el propósito de demostrar su influencia sobre el acero de refuerzo embebido en diferentes calidades de hormigón armado, en una zona costera caracterizada por el apantallamiento artificial y natural.

En el sitio de exposición ubicado a 20 m desde el mar, se estiman los valores de deposición de las sales de iones cloruro (DCI) por el método de la vela húmeda (vh), al hacer uso de la ecuación (1). Es de notar como el nivel de agresividad corrosiva resultó muy elevado (C5). Sin embargo, para los sitios de exposición ubicados a 170 m desde el mar, el nivel fue medio (C3). Para estos sitios, no se tuvo en cuenta la deposición estimada por el método de la vela húmeda a partir de los valores promedios anuales de deposición de este peligroso agente agresivo (Tabla 4).

Para la clasificación de los valores promedios anuales de deposición de las sales de iones cloruro (S) y compuestos de azufre (P) obtenidos entre los dos captadores, se tuvieron en cuenta las categorías establecidas en la norma ISO 9223 para cada agente agresivo (Iones cloruro: S_0 =insignificante, S_1 =moderada, S_2 =elevada, S_3 =muy elevada. Compuestos de azufre: P_0 =insignificante, P_1 =moderada, P_2 =elevada, P_3 =muy elevada)

A pesar de que la norma considera que la deposición de las sales de iones cloruro para su clasificación debe ser obtenida haciendo uso del captador de la

vela húmeda. Corvo [21] demostró, la no existencia de una gran diferencia entre los valores de deposición obtenidos por ambos tipos de captadores, en sitios de exposición alejados del mar en Cuba y no afectados por el apantallamiento artificial y natural en zonas urbanas. De ahí, a que los valores mostrados a partir de una distancia de 170 m desde el mar determinados por el método del captador del paño seco, puedan ser tenidos en cuenta para la clasificación de la agresividad corrosiva de la atmósfera (Tabla 4).

Tabla 4. Niveles de agresividad corrosiva establecidos en la zona de estudio en La Habana.

Sitios (m)	Th (h/a)	DCl ⁻ (mg/m ² d)	DSO _x (mg/m ² d)	Niveles de agresividad corrosiva			
				Acero al carbono	Cobre	Cinc	Aluminio
20		769,43 [1 176,58] _{v,h} (S_3)	57,66(P_2)	C5	C5	C5	C5
170		5,51(S_1)	21,59(P_1)	C3	C3	C3	C3
600		4,17(S_1)	20,51(P_1)	C3	C3	C3	C3
1 365	3 408	13,02(S_1)	27,41(P_1)	C3	C3	C3	C3
1 772		2,89(S_0)	18,45(P_1)	C3	C3	C3	C3
2 365		2,68(S_0)	15,05(P_1)	C3	C3	C3	C3
4 911		1,90(S_0)	18,24(P_1)	C3	C3	C3	C3

Se demuestra de forma cuantitativa que, el nivel C5 tiene un alcance mucho menor en comparación con el establecido en zonas no apantalladas, llegando hasta una distancia desde el mar de 1 km por la costa norte según el Mapa Regional de la Agresividad Corrosiva de la Atmósfera de Cuba. Incluso, se planteó en aquella investigación que el nivel elevado de agresividad corrosiva (C4), el cual no se obtuvo en la zona de estudio seleccionada en La Habana, presentó un alcance hasta de 3 km por la costa norte sin valorar el efecto del apantallamiento.

La no obtención de un nivel elevado de agresividad corrosiva de la atmósfera (C4) para una zona caracterizada por el apantallamiento tanto artificial como natural, difiere también de los estudios de corrosión atmosférica realizados en zonas costeras. Estos estudios permitieron la elaboración de sus correspondientes mapas. Como ejemplos se tienen el Mapa de Agresividad Corrosiva de la Atmósfera de Sudáfrica y el de Chile. En este último caso para el acero al carbono durante un año de exposición. En ambos estudios, no se tuvieron en cuenta la

influencia del apantallamiento artificial y natural sobre la obtención de los niveles de corrosividad de la atmósfera. Todo parece indicar que el efecto del apantallamiento influye de manera positiva en la disminución de los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera. Este efecto no solo influye para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado, sino también para cualquier material metálico de la construcción.

Al tener en cuenta la influencia del apantallamiento sobre el comportamiento de la deposición húmeda de las sales de iones cloruro en función del incremento de la distancia desde el mar. El nivel de agresividad corrosiva de muy elevado (C5) puede tener un alcance hasta una distancia desde el mar entre 33 y 52 m. Se demuestra que a distancias mayores donde comienza la influencia del apantallamiento en la ciudad, ocurre un cambio en la clasificación del tipo de atmósfera.

Se nota, como a partir de 170 m desde el mar, la deposición de compuestos de azufre o iones sulfato, fue mayor en comparación con la deposición

húmeda de las sales de iones cloruro (Tabla 4). Esto confirma un predominio de la atmósfera urbana en la zona de estudio seleccionada en La Habana. Sin embargo, para el sitio de exposición ubicado a 20 m desde, a pesar de que la deposición de compuestos de azufre o sales de iones sulfato resultó mucho menor, la atmósfera puede ser clasificada como costera-industrial. El valor promedio determinado se clasifica como elevado (P_2).

Los compuestos de azufre, además de depositarse a mayores distancias desde el mar producto a que sus partículas salinas presentan un menor peso y tamaño. El hecho de que su deposición sea superior a la de las sales de iones cloruro a partir de 170 m, se debe a que su fuente de procedencia no solo es el aerosol marino, sino también la propia actividad humana producto del constante flujo del transporte automotor y de la actividad industrial que se ejecuta y desarrolla en los interiores y exteriores de la propia ciudad. La razón por la cual en el sitio ubicado a 20 m desde el mar haya presentado un valor promedio anual mayor de deposición se debe a que, el aerosol marino es un gran portador de partículas salinas de iones sulfato.

Dadas las condiciones de Cuba es de suponer, aunque no se ha determinado, que en las cercanías del mar los valores de deposición de compuestos de azufre correspondan en su mayoría a sales de iones sulfato del aerosol marino, aunque deben existir también determinadas concentraciones de SO_2 en el aire producto también de la actividad humana como es el transporte marítimo. Mientras nos alejamos del mar, supuestamente deben disminuir los sulfatos del aerosol marino y aumentar el SO_2 en la ciudad. Aunque estos tipos de estudio son llevados a cabo en zonas costeras, cabe pensar que si la única fuente de compuestos de azufre sería la actividad humana y no el agua de mar. La deposición de estos peligrosos agentes agresivos, para los principales materiales metálicos más usados en la industria de la construcción, pudiera presentar un comportamiento diferente en función de la distancia desde el mar.

Para que los compuestos de azufre influyan en la corrosión atmosférica del acero de refuerzo, su deposición debe ser mayor que $250 \text{ mg/m}^2\text{d}$, valor máximo establecido en la norma ISO 9223. Este criterio fue demostrado en estudios realizados por Al-amoudi [26] y Lorente *et al* [27] bajo condiciones aceleradas de exposición.

El valor del tiempo de humectación (Th)

determinado del complejo humedad relativa-temperatura ($HR \geq 80\%$ y $T > 0^\circ\text{C}$) para el primer año de estudio (figura 6 b), indica la existencia de un clima húmedo para condiciones exteriores, de acuerdo con sus rangos de clasificación establecidos en la norma ISO 9223 ($2\,500 < Th \leq 5\,500$). Este valor puede ser debido a que, además de la vegetación existente en la ciudad, las sales de iones cloruro por su carácter higroscópico pueden experimentar un substancial incremento del tiempo de humectación.

3.3 Comportamiento de la concentración promedio de iones cloruro totales

De acuerdo con el comportamiento de la concentración promedio de iones cloruro totales en toda la masa del hormigón, a diferentes distancias desde el mar durante los tres años de exposición de las probetas en los siete sitios. Se aprecia como a partir del sitio de exposición a 170 m desde el mar, la concentración de este peligroso agente agresivo presentó una variación menos significativa en función de la distancia desde el mar y la relación agua/cemento (figura 9). Este comportamiento se confirma de acuerdo con el buen ajuste que presentaron los modelos estadísticos basados en la función exponencial decreciente, como mismo sucedió para los comportamientos mensuales y anuales de la deposición de las sales de iones cloruro.

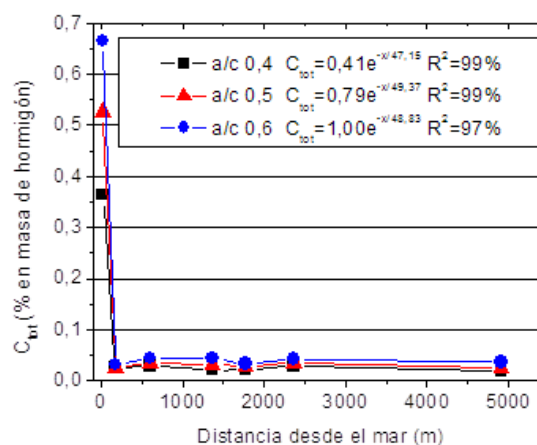


Figura 9. Comportamiento de la concentración promedio de iones cloruro totales con el incremento de la distancia desde el mar.

Lo más interesante del ajuste de los modelos, es ver como los valores del parámetro estadístico t cayeron

en el intervalo obtenido según el comportamiento de la deposición a diferentes distancias desde el mar ($33 < t < 52$). Estos valores son similares a 42 m. Se demuestra que, para menores distancias desde el mar a la obtenida como crítica en la zona de estudio, ocurre en el hormigón armado la penetración y acumulación de este peligroso agente agresivo procedente de la zona del rompiente de las olas es decir las partículas salinas de mayores pesos y tamaño. Esto origina la rápida iniciación y propagación del fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo.

A mayores distancias, donde las sales de este peligroso agente agresivo provienen desde el interior del océano, la penetración y acumulación resultó mucho menor a punto que no se llegó a un umbral concentración de iones cloruro totales capaz de iniciar el fenómeno. Incluso, hasta para las probetas de relaciones agua/cemento 0,5 y 0,6 donde el hormigón se caracterizó por presentar un elevado porcentaje de porosidad capilar (Tabla 2). Este resultado continúa confirmando, que el efecto del apantallamiento en la ciudad influye en la disminución de la agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en diferentes calidades de hormigón armado y espesores de recubrimiento.

3.4 Análisis del comportamiento de la corrosión atmosférica a diferentes distancias desde el mar

Los valores promedios de intensidad de corriente de corrosión presentaron un comportamiento muy similar al de la deposición de las sales iones cloruro, así como de la concentración promedio de iones cloruro totales en el interior del hormigón. Se observa, como hubo una considerable disminución de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo. Esta disminución resultó más significativa en las probetas de hormigón armado de relación agua/cemento 0,5 y 0,6 al tercer año de exposición para ambos espesores de recubrimiento de hormigón (figura 10). Este comportamiento permite seguir confirmado que, a partir de una cierta distancia desde el mar, el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado mantiene su estado pasivo.

Para un espesor de recubrimiento de 40 mm en la probeta de relación agua/cemento 0,4; la intensidad de corriente de corrosión a partir de su valor promedio se mantuvo por debajo de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

para todos los sitios de exposición durante el tercer año. Lo mismo sucedió para los valores de referencia obtenidos de las probetas que no fueron expuestas a la atmósfera (figura 10).

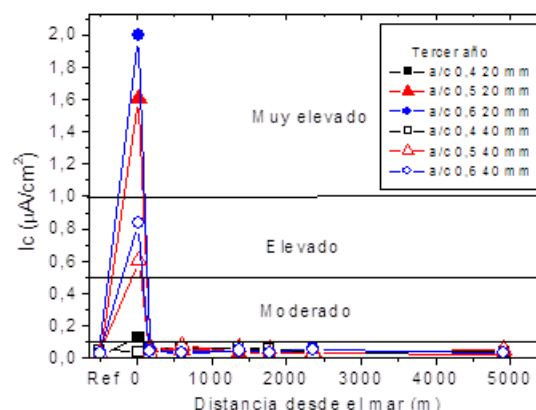


Figura 10. Comportamiento de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo con el incremento de la distancia desde el mar.

Se demuestra que la colocación de los aceros de refuerzo a partir de 40 mm de espesor de recubrimiento de hormigón, elaborado con una relación agua/cemento igual o inferior a 0,4, garantiza una mejor protección primaria contra la corrosión atmosférica bajo condiciones de elevada y muy elevada agresividad corrosiva de la atmósfera. En este caso para sitios costeros no caracterizados por el apantallamiento artificial y natural.

Al presentar la cinética del fenómeno un comportamiento muy similar durante el tercer año de estudio al de la deposición de las sales de iones cloruro y su concentración promedio total en el interior del hormigón con el incremento de la distancia desde el mar. Se confirma que, el agente agresivo que más influye en la corrosión atmosférica del acero de refuerzo son los iones cloruro en forma de sus correspondientes sales húmedas. Al hacer uso nuevamente del modelo estadístico basado en una función exponencial decreciente. Se aprecia como el modelo solamente no se ajustó para los valores de intensidad de corriente de corrosión obtenidos en la probeta de relación agua/cemento 0,4 a un espesor de recubrimiento de hormigón de 40 mm en el tercer año de estudio. Esto confirma la no disminución de la intensidad de corriente de corrosión en función del incremento de la distancia desde el mar (Tabla 5). Por tanto, a partir del tercer año de exposición, es

posible definir también la distancia crítica hasta la cual cesó la disminución de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo, principalmente para las probetas de relación agua/cemento 0,5 y 0,6 para ambos espesores de recubrimiento de hormigón.

Se observa a partir de los valores del parámetro t en los modelos, como la distancia cayó en el intervalo $33 < t < 52$ a la hora de establecer los niveles de

agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado. Esta distancia resultó ligeramente mayor para un espesor de recubrimiento de 40 mm. Se continúa confirmando que, el efecto del apantallamiento sobre todo el artificial originado por las edificaciones, influye en la disminución de la agresividad corrosiva de la atmósfera en la ciudad.

Tabla 5. Modelos estadísticos ajustados al comportamiento de los valores de intensidad de corriente de corrosión con el incremento de la distancia desde el mar.

Relación agua/cemento	Espesor 20 mm		Espesor 40 mm	
	Modelo	R^2	Modelo	R^2
	$I_c = ae^{-x/t}$	(%)	$I_c = ae^{-x/t}$	(%)
0,4	$I_c = 0,02 + 0,07e^{-x/1312,8}$	72	-	-
0,5	$I_c = 2,41e^{-x/47,2}$	99	$I_c = 0,89e^{-x/51,5}$	96
0,6	$I_c = 3,19e^{-x/42,4}$	99	$I_c = 1,23e^{-x/51,3}$	98

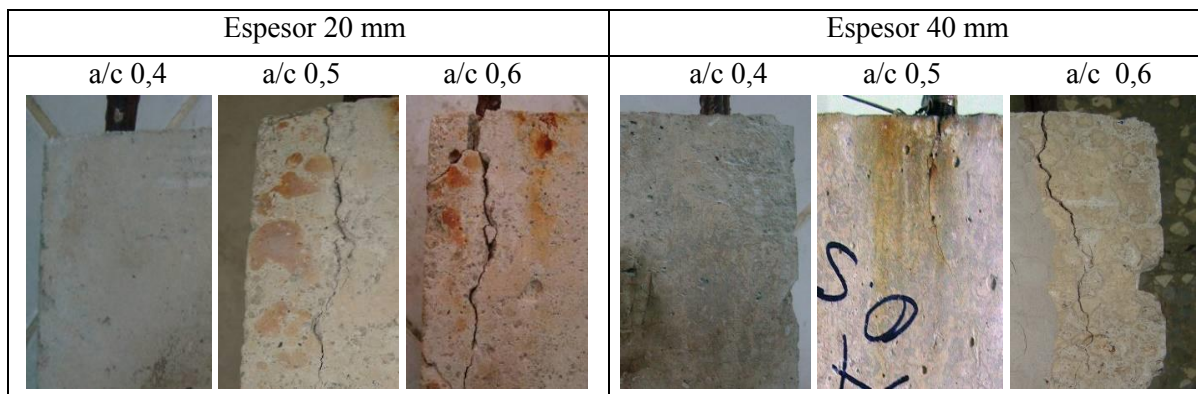


Figura.11. Observación visual de las probetas de hormigón armado. Se observa la presencia de las grietas para las relaciones agua/cemento 0,5 y 0,6 a ambos espesores de recubrimiento de hormigón.

El ajuste del modelo permite seguir demostrando que, las sales de iones cloruro procedentes del interior del océano, al viajar hasta mayores distancias desde el mar debido a su menor peso y tamaño, su penetración en el hormigón armado no propicia el inicio y desarrollo de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo. Esto se debe que no existe un valor de umbral de concentración total de iones cloruro capaz de iniciar el fenómeno. De ahí, a que no deben conducir a un deterioro intenso en las estructuras ubicadas en la ciudad a mayores distancias desde el mar.

Para la probeta de hormigón armado de relación

agua/cemento 0,4 con un espesor de recubrimiento de 20 mm, el modelo ajustado resultó diferente (Tabla 5). Este resultado permite seguir confirmando que el hormigón armado de relación agua/cemento 0,4 resiste mucho más la penetración de las sales húmedas de iones cloruro, principalmente las procedentes de la zona del rompiente de las olas.

3.5 Establecimiento de los niveles de agresividad corrosiva para el acero de refuerzo

Al tener en cuenta el comportamiento de la

deposición de las sales de iones cloruro durante el primer año de estudio. De la corrosión atmosférica del acero de refuerzo y la concentración promedio total en el interior del hormigón durante los tres años de estudio. Es posible demostrar si los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera para los principales materiales metálicos pueden ser tenidos en cuenta para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado en la Habana.

El nivel de agresividad corrosiva de la atmósfera de muy elevado (C5) en el sitio ubicado a 20 m desde el mar, estimado a un año para los principales materiales metálicos más usados en la industria de la construcción, puede ser considerado también para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado durante un tiempo de exposición de tres años de las probetas (Tabla 6). En este caso para las probetas de relación agua/cemento 0,5 y 0,6 a ambos espesores de recubrimiento de hormigón. Lo planteado, es confirmado con la observación visual de las probetas en dicho sitio (Figura 11).

El agrietamiento formado origina una mayor penetración de las sales húmedas de iones cloruro. Esto hace que se intensifique mucho más el fenómeno de la corrosión atmosférica. Es de notar además como el agrietamiento resultó más intenso para 20 mm de espesor de recubrimiento.

Este nivel C5 debe tenerse en cuenta también para la probeta de relación agua/cemento 0,4 donde los aceros de refuerzo fueron colocados a 20 mm de espesor. La corrosión atmosférica se encontró en un nivel moderado (figura 10) a pesar de no notarse la formación de fisuras y grietas al tercer año de exposición. No obstante, se demostró en previos estudios que, para un tiempo de exposición alrededor de 20 años, los modelos de pronósticos indicaron la posible existencia del agrietamiento. La presencia del agrietamiento es un indicador muy confiable del fin de la vida útil de proyecto de las estructuras bajo condiciones de muy elevada agresividad corrosiva de la atmósfera [27]

Con relación a la probeta de hormigón armado de relación agua/cemento 0,4 a un espesor de 40 mm de recubrimiento de hormigón, el nivel de agresividad corrosiva en el sitio puede considerarse bajo (C2). Esto se debe a que los valores de intensidad de corriente de corrosión resultaron inferiores a $0,1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ es decir, despreciable según los términos utilizados en la RED DURAR del CyTED, indicativo del estado pasivo del acero de

refuerzo.

En el resto de los sitios de exposición es decir, a partir de una distancia de 170 m desde el mar, es de esperarse también un nivel bajo de agresividad corrosiva de la atmósfera (C2) para ambos espesores de recubrimiento de hormigón en las tres probetas de relaciones agua/cemento 0,4; 0,5 y 0,6 (Tabla 6). Estos niveles difieren totalmente de los obtenidos para los principales materiales metálicos más usados en la industria de la construcción. En este caso, el nivel de agresividad corrosiva de la atmósfera fue medio (C3). Para un nivel medio de agresividad corrosiva de la atmósfera sobre principales materiales metálicos, el hormigón armado garantiza una adecuada protección primaria a los aceros de refuerzo.

Tabla 6. Niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en diferentes calidades de hormigón armado y espesores de recubrimiento.

Sitios (m)	Relación agua/cemento					
	a/c 0,4		a/c 0,5		a/c 0,6	
	Espesor de recubrimiento (mm)					
	20	40	20	40	20	40
20	C5	C2	C5	C5	C5	C5
170	C2	C2	C2	C2	C2	C2
600	C2	C2	C2	C2	C2	C2
1 365	C2	C2	C2	C2	C2	C2
1 772	C2	C2	C2	C2	C2	C2
2 365	C2	C2	C2	C2	C2	C2
4 911	C2	C2	C2	C2	C2	C2

Todo lo referido anteriormente permitió entonces la elaboración del Mapa Regional de la Agresividad Corrosiva de la Atmósfera en La Habana para el acero de refuerzo embebido en diferentes calidades de hormigón y espesores de recubrimiento (figura 10).

Este mapa constituye una herramienta segura y eficaz para la prevención del fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo. Es válido destacar que para su elaboración, solo se tuvo en cuenta el comportamiento de las sales de iones cloruro provenientes desde el mar como principal agente agresivo.

El nivel muy elevado de agresividad corrosiva de la

atmósfera de la atmósfera, se exceptúa para un hormigón armado de relación agua/cemento menor o igual a 0,4 a un espesor de recubrimiento de 40 mm.



Figura 10. Mapa Regional de la Agresividad Corrosiva de la Atmósfera en La Habana obtenido durante los tres años de estudio.

4. CONCLUSIONES

Se establecieron los niveles de agresividad corrosiva de la atmósfera para el acero de refuerzo embebido en diferentes calidades de hormigón armado y espesores de recubrimiento, como una herramienta segura y eficaz que permita prevenir el deterioro muy avanzado de las estructuras que se pretenden construir a una corta distancia desde el mar, sin la presencia del apantallamiento artificial y natural en litoral norte de La Habana.

El nivel de agresividad corrosiva de la atmósfera de muy elevado (C5) establecido en la norma ISO 9223 para los principales materiales metálicos más usados en la industria de la construcción, puede ser tenido en cuenta también para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado de relaciones agua/cemento 0,5 y 0,6 a espesores de recubrimiento de 20 y 40 mm y para 0,4 a un espesor de 20 mm. Este resultado fue confirmado con la observación visual de las probetas.

El efecto del apantallamiento artificial y natural en una ciudad costera como La Habana, influye en el comportamiento de la deposición de las sales de iones cloruro, siendo representativo en la disminución de la extensión del nivel de agresividad corrosiva de la atmósfera para los principales materiales metálicos más usados en la industria de la construcción y para el acero de refuerzo embebido en el hormigón armado.

El ajuste del modelo estadístico basado en una función exponencial decreciente a partir del comportamiento a diferentes distancias desde el mar de los valores mensuales de deposición de las sales de iones cloruro, la concentración promedio de iones cloruro totales y la intensidad promedio de corriente de corrosión, permitió estimar la distancia crítica a partir de la cual puede existir un cambio en la clasificación del tipo de atmósfera en una ciudad costera apantallada como La Habana.

5. REFERENCIAS

- [1]. Corvo F, Betancourt N, Lariot C, Díaz J C. Segunda variante de Mapa Regional de Agresividad Corrosiva de la atmósfera de Cuba. Proceedings. Primer Taller Internacional de Corrosión, CONACYT-CINVESTAV". Mérida, Yucatán, México, 23-28 marzo, 1992.
- [2]. Trocónis O, Sánchez M, Villano V, Fernández R. Corr. Sci. 2006; 41 (7): 952–962.
- [3]. Trocónis O, Sánchez M, Villano V, Fernández R. Build. Environ. 2007; 49 (13): 2832–2 843.
- [4]. Pierre R. Handbook of Corrosion Engineering. New York. United State. Año 1999.
- [5]. Corvo F, Haces C, Betancourt N, Maldonado L, Veleza L, Echeverría M, De Rincón O T, Rincón A. Corr. Sci. 1997; 39 (5): 823-833, 1997.
- [6]. Morcillo M, Almeida M, Fragata F, Panssian Zehbour. Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte II- Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica (Red Temática Patina, XV.D/CYTED). Capítulo: Fundamento sobre la protección anticorrosiva de metales en la atmósfera. Madrid España. Año 2002.
- [7]. Vera R, Delgado D, Araya R, Puentes M. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; 32 (2): 269-276.
- [8]. Norma ISO 9223:1992. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Classification.
- [9]. Norma Cubana NC 12-01-09: 1988. Determinación del contenido de cloruro en la atmósfera.
- [10]. Norma Cubana NC 12-01-09: 1989. Determinación de compuestos de azufre en la atmósfera.
- [11]. Norma Cubana NC ISO-1920-3 2010. Ensayos de hormigón. Parte 3. Elaboración y curado de probetas para ensayos.
- [12]. Norma Cubana NC-724:2009. Ensayos al hormigón. Resistencia del hormigón endurecido.

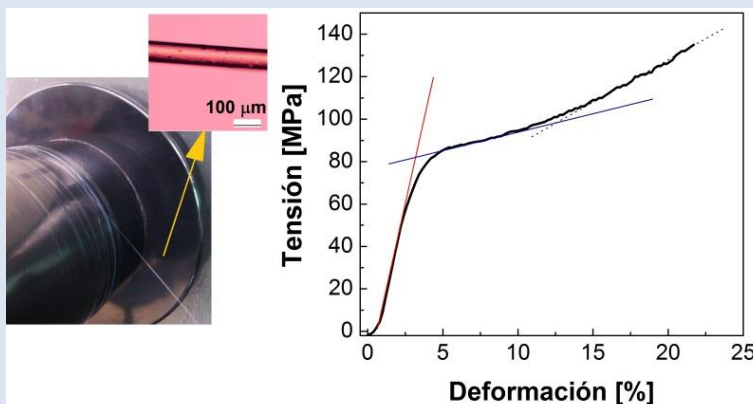
- [13]. Norma Cubana NC 345:2005. Hormigón endurecido. Determinación de la absorción de agua por capilaridad.
- [14]. Norma Cubana NC 231:2002. Determinación, interpretación y aplicación de la velocidad de pulso ultrasónico en el hormigón.
- [15]. Norma ISO 9226: 1992. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity.
- [16]. Norma Cubana NC 272-2003. Hormigón endurecido, cemento y áridos. Determinación del cloruro total por valoración potenciométrica.
- [17]. Trocónis O. Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado. CYTED, Red Temática XV. B. Durabilidad de la armadura, Río de Janeiro, Brasil, 1997.
- [18]. Corvo F, Pérez T, Dzib L R, Martín Y, Castañeda A, González E, Pérez J. Corro. Sci; 2008 50 (4): 220 – 230.
- [19]. Gustafsson E R, Franzén G. Atmos. Environ. 2000; 34 (7): 313-325.
- [20]. Lee J, Moon H, Building and Environment. Build. Environ. 2006; 41 (18): 1447–1453.
- [21]. Meira G R, Andrade C, Alonso C, Padaratz I J, Borba J C. Corr. Sci. 2008; 50 (13): 2724–2731.
- [22]. Corvo F, Betancourt N, Mendoza A. Corr. Sci. 1995; 37 (11): 1889-1901.
- [23]. Morcillo M, Chico B, Mariaca M, Otero E. Corr. Sci. 2000; 42 (3): 91-104.
- [24]. Feliu S, Morcillo M, Chico B. Corr. NACE. 1999; 55 (9): 883–891.
- [25]. Cole I S, Paterson D A, Ganther W D. Corr. Eng. Sci. Tech. 2003; 3 (2): 129–134.
- [26]. Al-amoudi O. Build. Environ. 1998; 33 (): 53-61.
- [27]. Lorente S, Yssorche M, Auger J. Cem. Conc. Comp. 2011; 33 (5): 735–741.
- [28]. Castañeda A, Corvo F, Howland J J, Marrero R. Rev. Const. Chile. 2014; 13 (1): 32-40.

OBTENCIÓN DE FIBRAS DE ALGINATO MEDIANTE HILADO POR COAGULACIÓN CON SULFATOS DE METALES MULTIVALENTES

Borja Fernández-d'Arlas^{1,†}, Cristian Castro^{2,y}, Arantxa Eceiza^{1,*}

1: Grupo "Materiales+Tecnologías" (GMT), Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente, Escuela Politécnica. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Pza. Europa 1, 20018 Donostia-San Sebastián, España. 2: Departamento de Química, Universidad de Tarapacá (UTA), Avenida General Velásquez 1775 Arica, Chile.

*e-mail: †borja.fernandezdarlas@ehu.es; bortx_bidegain@hotmail.com; *arantxa.eceiza@ehu.es; ycicastror@uta.cl



RESUMEN

Se ha preparado mediante hilado fibras de alginato a partir de la coagulación de una disolución de alginato empleando como baños precipitantes soluciones de sulfatos de metales divalentes. Se ha estudiado el impacto de la naturaleza del catión, de la concentración de ZnSO_4 en la capacidad coagulante, y capacidad de hilado, así como en la morfología de la fibra y sus propiedades mecánicas. Se ha estudiado también el ratio de post-estirado en las propiedades finales. Las fibras se han caracterizado mediante microscopía óptica, espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, difracción de rayos X y mediante ensayos mecánicos de tracción uniaxial.

Palabras Claves: Alginato, fibras, hilado por coagulación, propiedades mecánicas

ALGINATE FIBERS OBTAINED BY COAGULATION SPINNING WITH MULTIVALENT METAL SULPHATES

ABSTRACT

Alginate fibers have been prepared through the coagulation-spinning method using different multivalent metal sulfate salts as coagulating agents. The impact of the nature of the cation, ZnSO_4 concentration on the coagulating capacity, as well as on resulting fibers morphology and mechanical properties has been studied. The impact of the drawing ratio on the mechanical properties of the fibers has also been studied. The fibers have been analyzed by optical microscopy, Fourier transformed infrared spectroscopy, X-ray diffraction and mechanically through uniaxial stretching.

Keywords: Alginate, fibers, coagulation-spinning, mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

Los alginatos son una familia de polisacáridos sintetizados principalmente por algunas especies de algas y bacterias con creciente interés industrial [1]. Las fibras de alginato pueden ser empleadas en apósitos para heridas o como suturas para asistir cirugías de trasplante, mallas quirúrgicas o sistemas de administración controlada de fármacos, debido al carácter bioabsorbible del polímero alginato [2,3]. Por otro lado disoluciones de alginato de sodio han sido estudiadas como posibles agentes de extracción de coloides cargados positivamente tales como hidróxidos de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) [4], para la eliminación de cationes como el Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+} [5], como agente floculante en el tratamiento de aguas [6,7], como aditivos alimentarios [8] y ahora también en las esferificaciones, normal o inversa, y en encapsulaciones culinarias desarrolladas en el restaurante El Bulli [9].

Los alginatos son una familia de polisacáridos copolímeros lineales del ácido D-manurónico (M) unidos por enlaces $1\beta \rightarrow 4$, y su epímero (C5) el ácido L-glucorónico (G), que está enlazado mediante enlaces $1\alpha \rightarrow 4$. Las diadas MG y GM se encuentran unidas por enlaces $1\beta \rightarrow 4$ y $1\alpha \rightarrow 4$, respectivamente. Los alginatos se componen de bloques ricos en M y G alternados por bloques que contienen ambos monómeros MG (Figura 1a) [10]. La proporción entre M y G varía entre las distintas especies de algas de donde se extrae y determina algunas de las propiedades de los alginatos. La proporción entre monómeros y secuencias MM, GG, MG/GM o incluso de triadas GGG, MGG o MGM (y por lo tanto la tendencia a formar bloques y su grado de polimerización medio) puede determinarse mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN [11]. Una propiedad dependiente del ratio M/G es la capacidad de gelificar con cationes divalentes como el Ca^{2+} [12]. Es aceptado que los cationes divalentes como el calcio se unen, mediante coordinación con los oxígenos, a los epímeros $^1\text{C}_4$ de las fracciones GG (Figura 1b,c), por lo que bajo las mismas condiciones de procesamiento a mayor contenido de GG mayor será la resistencia del gel [12]. En su estado natural los alginatos se encuentran formando geles con Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} [13]. Industrialmente, tras la extracción, lavado, y conversión a ácido alginico, éste se neutraliza a alginato de sodio [1].

En la mayoría de los trabajos revisados en relación con la formación de fibras de alginato, el calcio es el catión divalente empleado para la coagulación debido, principalmente a su disponibilidad, su precio y su baja toxicidad [12]. El modelo considerado para explicar la gelificación inducida por el catión calcio es el conocido como modelo de caja de huevos [14] en el que cuatro unidades de G interaccionan con un catión Ca^{2+} de la manera ilustrada en la Figura 1c. Aunque existen discrepancias [15] sobre la configuración exacta de las cadenas poliméricas en relación al calcio, se ha confirmado que el ratio entre unidades G y el Ca^{2+} es de aproximadamente 4:1 [16] convirtiendo este modelo en útil para explicar el proceso. También se conoce que mientras el zinc (Zn^{2+}), el bario (Ba^{2+}) y el estroncio (Sr^{2+}) producen la gelación del alginato el magnesio (Mg^{2+}) no da lugar a una coagulación óptima [11].

Mientras en otros trabajos se han estudiado la morfología y propiedades mecánicas de fibras de alginato coaguladas con iones Ca^{2+} en distintas condiciones [12,17,18], a conocimiento de los autores, no se ha realizado un estudio comparativo del impacto de la naturaleza de los cationes multivalentes empleados en la morfología y propiedades mecánicas de las fibras resultantes. En este trabajo se ha estudiado la capacidad de formación de fibras de disoluciones de alginato sódico en disoluciones coagulantes formadas por NiSO_4 , ZnSO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y se han caracterizado morfológicamente y mecánicamente las fibras resultantes. Las diferencias observadas se relacionan a la distinta capacidad de los cationes Ni^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+} de coordinarse con los grupos éter, hidroxilo y carboxi de unidades GG del alginato. Las fibras han sido caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier, calorimetría diferencial de barrido, microscopia óptica y ensayos de tracción uniaxial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Obtención de fibras de alginato

El fluido para el hilado (“dope”) se ha preparado disolviendo a temperatura ambiente el alginato sódico (Sigma-Aldrich) al 6 %masa en agua desionizada. Esta disolución se ha cargado en una jeringuilla dispuesta verticalmente y con abertura superior para inyectar nitrógeno gas a la presión de 1070 ± 5 mbar, controlado mediante un manómetro

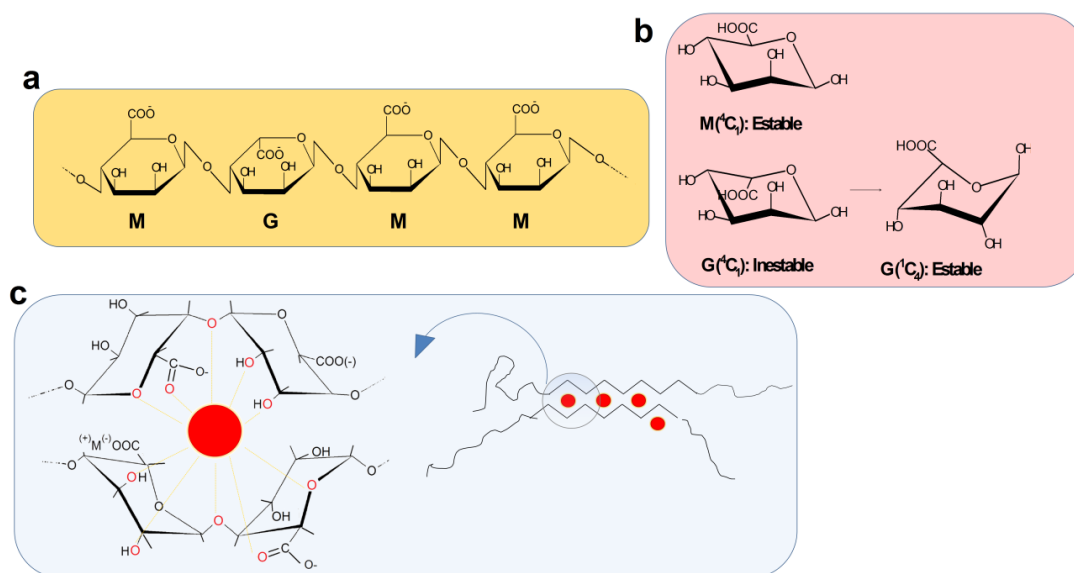


Figura 1. (a) Estructura de un segmento de cadena de alginato (MGMM), (b) estructura de los epímeros más estables de cada monómero y (c) modelo de caja de huevos de interacción entre unidades GG y un cation metálico (rojo).

digital (Vacuubrand DVR2), propulsando la solución que se ha dirigido a través de un tubo de nailon ($\phi = 2$ mm) y finalmente a través de un cabezal de micro-pipeteado sumergido en el baño, cuyo diámetro pasa de 2 mm hasta 450 μ m en 49 mm (Figura 2c), hasta el baño coagulante (Figura 2a-c). Los baños coagulantes se han preparado disolviendo a temperatura ambiente y con agitación NiSO_4 , ZnSO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (Daesder, Barcelona, España) en agua desionizada. Como baño coagulante se han empleado distintas concentraciones (2, 3, 4 y 5 %masa) de sales pero siempre un volumen total de 1,5 L. El pH de las disoluciones se ha caracterizado con tiras indicadoras (Panreac 0-14, 524164.1826).

Tras la coagulación a lo largo de en torno a 10 cm en el baño (Figura 2c) las fibras han sido guiadas a través de un sistema de hilado casero formado por dos rodillos hechos girar en sentido opuesto. Los rodillos han sido operados por dos motores engranados (Bitron, 24 V DC 12W, ref. 94527) de corriente continua alimentados con dos fuentes de alimentación independientes (HQ-Power 0-15V DC/3A), facilitando el control de su velocidad por separado y así el ratio de estirado de la fibra. El rodillo 1 ha sido alimentado constantemente a 3,5 V mientras que el rodillo dos ha sido alimentado a distintos potenciales (5,0; 6,0 y 6,5 V). Siendo la

velocidad de rotación de los rodillos aproximadamente proporcional al voltaje empleado el ratio de estirado será proporcional al ratio entre voltajes empleados en cada rotor, $\approx V_2/V_1$ (1,4; 1,7 y 1,8). Las fibras han sido recogidas en el rodillo 2 (Figura 2d). Las características de formación de cada una de las fibras obtenidas se recogen en la Tabla 1.

2.2 - Caracterización

2.2.1 Microscopía óptica

Las fibras se han caracterizado mediante luz transmitida, entre polarizadores cruzados y mediante epifluorescencia. El microscopio empleado ha sido un Nikon Eclipse 80i (Japon). Mediante las imágenes adquiridas se ha determinado el diámetro de las fibras empleando el programa NIS-Elements D. Las imágenes han sido adquiridas mediante una cámara Nikon DS-Fi1. Las imágenes de fluorescencia se han tomado exitando las muestras con una lámpara de mercurio de alta presión Nikon C-SHG1 y se han analizado empleando un filtro de FITC de excitación a 482-535 nm y emisión a 536-540. Es por ello que las fibras con Rodamina no han sido analizadas en su máximo de emisión y las imágenes aparecen de color verde.

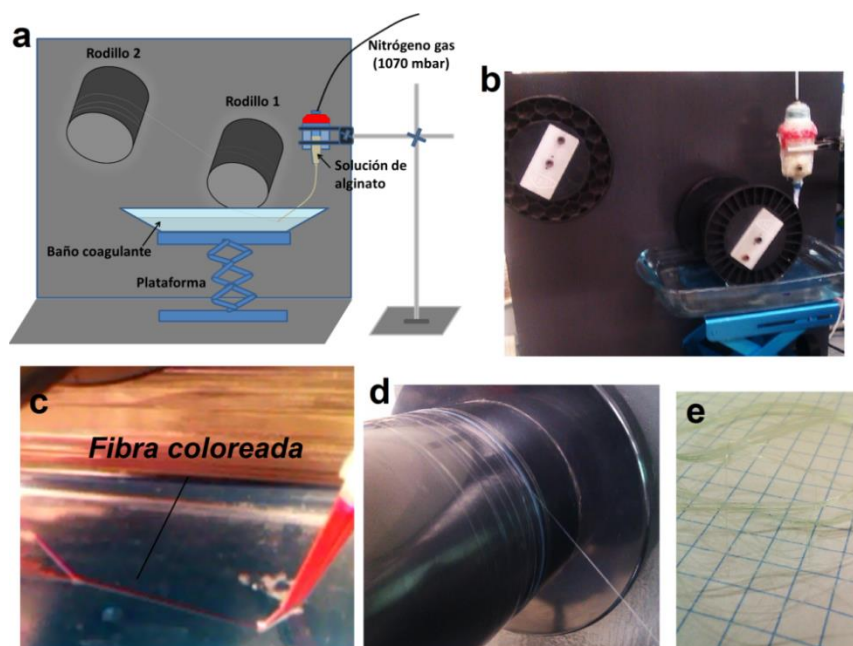


Figura 2. Hilado de fibras de alginato. a) Esquema del montaje empleado para la coagulación e hilado de fibras de alginato. b) Fotografía del montaje. c) Coagulación de una solución de alginato a 6 %masa con 6 %masa de rodamina B en un baño con 4 %masa de ZnSO_4 . d) Recogida de fibras de alginato en el segundo rodillo. e) Fibras coaguladas con NiSO_4 en las que se aprecia el color verdoso proporcionado por el catión Ni^{2+} .

2.2.2 Espectroscopia infrarroja

Las fibras se han caracterizado mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR-Nexus) utilizando un dispositivo de reflectancia atenuada (ATR, Golden Gate), promediando un total de 20 barridos con una resolución de 2 cm^{-1} en el rango del infrarrojo medio desde 4000 a 400 cm^{-1} . Para obtener un buen espectro se ha colocado un manojito de fibras sobre la apertura del detector, que se ha aprisionado con el cabezal hasta lograr una buena relación señal/ruido.

2.2.3 Difracción de rayos-X.

Los ensayos de difracción de rayos-X de bajo ángulo se han llevado a cabo en la Línea de Luz de Difracción No Cristalina (BL11-NCD) del Síntrotrón ALBA (Cerdanyola del Vallès, Barcelona, España). Se ha empleado una distancia muestra-detector de $\sim 6\text{ m}$ y una longitud de onda de $1,0\text{ Å}$. El detector de 2D empleado ha sido ADSC (Quantum 210r CCD) con un número total de píxeles de 4096×4096 y una capacidad de muestreo de 1 marco/segundo.

2.2.4 Ensayos de tracción uniaxial

Los ensayos de tracción uniaxial se han llevado a cabo en un equipo para pequeñas muestras MiniMat 2000 (Rhemetric Scientific) empleando un célula de carga de 20 N , una velocidad de cruceta de $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ y una distancia inicial entre mordazas de $8,0\text{ mm}$. Antes de ser ensayadas las fibras han sido secadas a temperatura ambiente durante un mínimo de 6 días. Los ensayos han sido llevados a cabo en un rango de temperaturas y humedad relativa de $25\text{--}27\text{ °C}$ y $55\text{--}70\%$, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Coagulación, hilado y morfología de las fibras

Se ha observado cualitativamente para soluciones con la misma concentración de las sales (%masa) que el impacto en la celeridad de la coagulación sigue el orden $\text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Se ha apreciado que mientras que la velocidad de coagulación de las sales de cinc y de níquel es adecuada a una concentración de sal del 2 %masa, obteniéndose fibras homogéneas en un proceso quasi-continuo, con la sal de Al^{3+} se obtenían fibras más serpenteantes y que en algunos casos se cortaban,

Tabla 1. Características del baño coagulante y del ratio de estirado de cada fibra.

<i>Fibra</i>	<i>Sal coagulante</i>	<i>[Sal] (%masa)</i>	<i>V₁ (V)</i>	<i>V₂ (V)</i>	<i>V₂/V₁</i>
1	ZnSO ₄	2	3,5	5,0	1,4
2		2	3,5	6,0	1,7
3		4	3,5	6,0	1,7
4		4	3,5	6,5	1,8
5		4	3,5	5,0	1,4
6		3	3,5	6,0	1,7
7		5	3,5	6,0	1,7
8	Al ₂ (SO ₄) ₃	4	3,5	6,0	1,7
9		2	3,5	6,0	1,7
10	NiSO ₄	2	3,5	6,0	1,7

debido a fenómenos de concentración de tensiones, impidiéndose la continuidad del proceso de hilado. En el caso del níquel, además se ha apreciado su inclusión dentro de la fibra de alginato debido a la coloración impartida por el ión Ni²⁺ (Figura 2e). Este fenómeno observado puede estar relacionada con la tendencia descrita por Haug y Smidsrød en la que la concentración catiónica necesaria para la coagulación de alginato sódico sigue el orden: Ba < Pb < Cu < Sr < Cd < Ca < Zn < Ni < Co < Mn, Fe < Mg [19].

La morfología de las fibras ha sido estudiada por microscopía óptica y algunas de las imágenes obtenidas se recogen en la Figura 3. Como se puede observar en las Figuras 3a,d y 3b,e de las fibras obtenidas en baños de Ni²⁺ y Zn²⁺ respectivamente, presentan mayor uniformidad, en comparación con las fibras obtenidas en Al³⁺ que son serpenteantes (Figura 3c) presentando incluso pliegues (Figura 3f) debido al apilamiento del material atribuible a una cinética de coagulación demasiado rápida para las condiciones de trabajo empleadas. La Figura 3g muestra una imagen de una fibra Alg-Ni²⁺ observada entre polarizadores cruzados, apreciándose una mayor birrefringencia en la superficie de la fibra, atribuible a una mayor tensión en esta región durante el proceso de hilado y una mayor orientación molecular. Las Figuras 3h y 3i muestran una imagen de una fibra Alg-Zn²⁺ en cuyo seno se ha encapsulado la rodamina-B, un colorante fluorescente, demostrando de esta manera el potencial de este tipo de procesado en la obtención de fibras de alginato con distinta funcionalidad proporcionada por otros aditivos moleculares.

La orientación molecular de las fibras ha sido determinada mediante difracción de rayos X de bajo

ángulo. Las Figura 4a y 4b muestran los difractogramas bidimensionales de la muestra pulverulenta del material de partida y de un ramillete de fibras coagulados en Zn²⁺, cuya orientación es horizontal. La presencia de un anillo de difracción en bajo ángulo suele atribuirse a la presencia de dominios separados por distancias del orden de 10-100 nm [20,21]. Esta estructura puede venir dada por la naturaleza en bloque del copolímero de alginato en la que algunos de sus bloques forman dominios de distinta densidad electrónica. Espectros típicos de difracción de bajo ángulo presentan abombamiento perpendicular al estirado cuando las regiones amorfas se orientan paralelamente a la dirección de la carga [21] por lo que el patrón de difracción mostrado en la Figura 4b podría deberse a una orientación de cadenas amorfas en dirección axial de la fibra (horizontal). Cabe mencionar que simultáneamente se han obtenido difractogramas de alto ángulo para ambas muestras pero no se han detectado líneas de difracción, lo cual sugiere un carácter muy amorfo tanto del material de partida como de las fibras.

3.2 Interacción alginato-metal

Los espectros infrarrojo de grupos funcionales concretos son susceptibles a desplazamientos químicos debidos a entornos químicos distintos. De esta manera se han podido caracterizar separaciones de fases de poliuretanos siguiendo la asociación por puentes de hidrógeno de los grupos carbonilo (1690-1730 cm⁻¹) [20,22], o las interacciones del quitosano con otros polímeros como el polivinil alcohol [23] o el poli (4-sulfonato de sodio) estireno [24]. En este último trabajo citado los desplazamientos químicos observados se han atribuidos a la interacción iónica entre distintas proporciones de grupos sulfonato

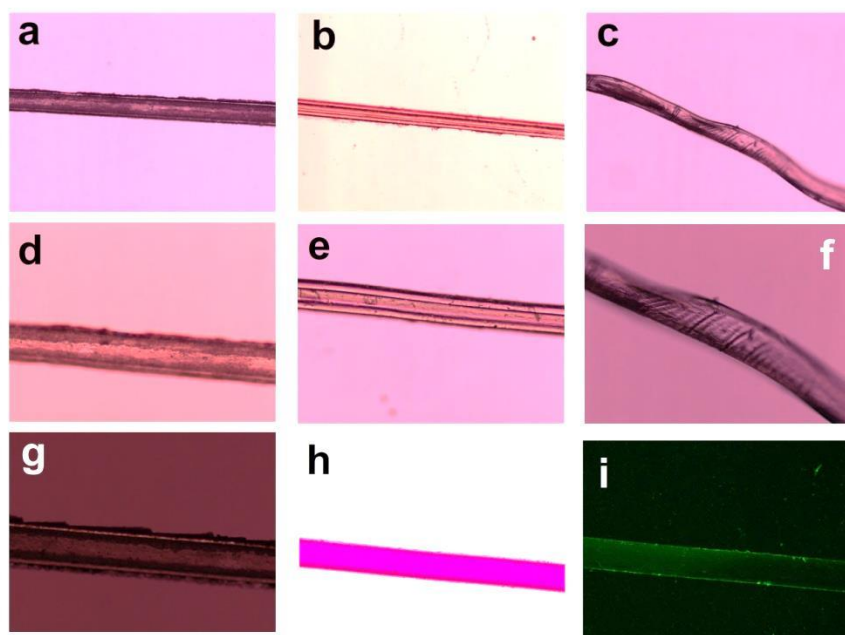


Figura 3. Microscopía óptica. Imágenes de x5 de fibras de alginato coaguladas en 2% masa de a) NiSO_4 ; b) ZnSO_4 y c) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Imágenes de x10 de fibras de alginato coaguladas en 2% masa de d) NiSO_4 ; e) ZnSO_4 y f) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Imágenes de x10 g) fibra coagulada con 2% NiSO_4 adquirida con polarizadores cruzados; h) una fibra de alginato cargada con rodamina B coagulada con 2% masa de ZnSO_4 tomada mediante transmisión y i) mediante epifluorescencia.

($-\text{SO}_3^-$) y grupos amino ($-\text{NH}_3^+$) del quitosano, que sustituyen el Na^+ del polisulfonato nativo. Es de esperar que de igual manera en el presente caso las bandas asociadas a grupos funcionales oxigenados, partícipes en la coordinación con el catión metálico en la coagulación, se vean desplazadas en función del entorno químico. En la Figura 5 se muestran los espectros de IR de la muestra de alginato sódico nativo junto con los espectros de las fibras obtenidas mediante coagulación en baños con 2 % masa de NiSO_4 , ZnSO_4 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Puede observarse a simple vista que todos presentan las mismas bandas características. Para el alginato nativo estas bandas se pueden asociar a la vibración de tensión O-H (3250 cm^{-1}), vibración de tensión asimétrica del COO^- (1593 cm^{-1}), ajustándose al valor reportado en literatura para el alginato de sodio [25], vibración simétrica del COO^- (1404 cm^{-1}) [26] y la banda de tensión C-O-C y plegamiento O-H ($960-1100 \text{ cm}^{-1}$). Las frecuencias del máximo de las bandas características de los materiales analizados se recogen en la Tabla 2.

La interacción carboxilato-metal ha sido estudiada por Nakamoto [27] y más recientemente las interacciones metal-alginato han sido estudiadas por distintos investigadores mediante espectroscopia

infrarroja [28,29]. Las distintas maneras de asociación metal-carboxilato se representan en la Figura 6 [30]. La estructura (I) representa la asociación iónica sin formación de complejo; (II) representa la formación de una coordinación monodentada; (III) la formación de un quelato coordinado bidentado y (IV) la formación de un puente coordinado bidentado. Palacios et al. han determinado que los espectros infrarrojo de las estructuras (I, III y IV) presentan ciertas similitudes pero difieren respecto a los de estructuras de tipo (II) [30]. La frecuencia de las bandas $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ son sensibles al tipo de asociación metal-carboxilato, al tipo de metal y al entorno químico y pueden ser empleadas para estimar la naturaleza de la complejación [27-30]. Así por ejemplo el desplazamiento a altas frecuencias de la banda $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y el desplazamiento a bajas frecuencias de $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ suele ser indicativo de formación de complejos monodentados del tipo (II), debido a la inequidad de los carbonilos formados tras la complejación respecto a los de partida, de tipo (I) [31]. También se ha sugerido que $\Delta\nu$ es generalmente menor para complejos quelados (III) que para complejos puente (IV) bajo la premisa de que el ángulo O-C-O sería mejor en los quelatos

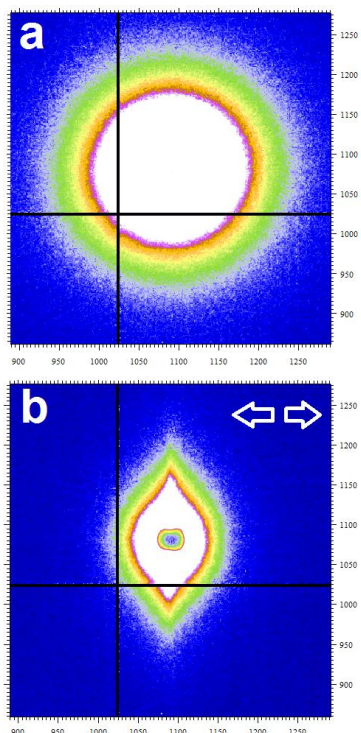


Figura 4. Difracción de rayos X de bajo ángulo de a) polvos de alginato nativo y b) de fibras de alginato coaguladas con 2% de ZnSO_4 (La orientación de las fibras es horizontal).

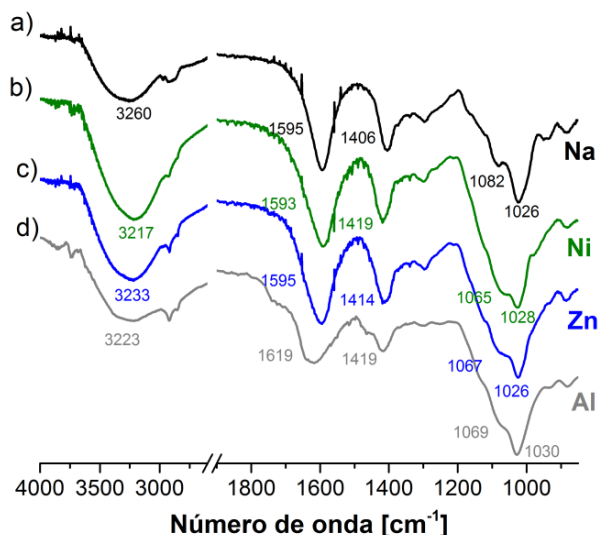


Figura 5. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier de a) alginato de sodio nativo y de fibras obtenidas tras la coagulación en soluciones de 2 %masa de b) NiSO_4 ; c) ZnSO_4 y d) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ con $R_2 = 6,0$ V.

menor en los quelatos que en los complejos puente [32]. De manera generalizada, la diferencias entre las posiciones de las bandas $\Delta\nu = \nu(\text{COO})_{\text{asim}} - \nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ puede ser indicativa de la estructura dada por un par metal-carboxilato [27-30]. De manera generalizada, de acuerdo con Nakamoto se considera que en comparación con la sal sódica:

$$(a) \Delta\nu_{\text{complejo}} \ll \Delta\nu_{\text{Na}}$$

el complejo formado es de carácter quelante bidentado,

$$(b) \Delta\nu_{\text{complejo}} \approx \Delta\nu_{\text{Na}}$$

El complejo formado es bidentado puente, y

$$(c) \Delta\nu_{\text{complejo}} \gg \Delta\nu_{\text{Na}}$$

El complejo es de carácter monodentado.

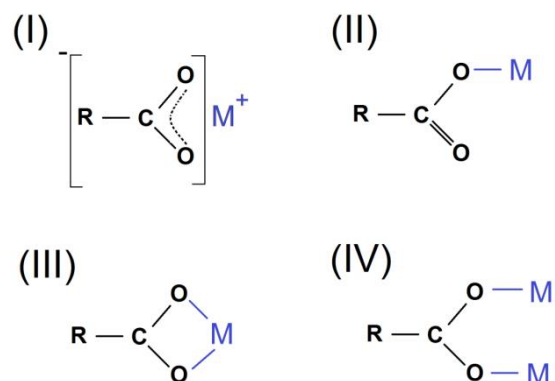


Figura 6. Resumen de los posibles ligandos de los carboxilatos. (I) Interacción iónica no coordinada, (II) coordinación monodentada, (III) quelato coordinado bidentado y (IV) puente coordinato bidentado.

Los valores de $\Delta\nu$ del Alg-Na^+ (189 cm^{-1}) y de las fibras Alg-Ni^{2+} (174 cm^{-1}) y Alg-Zn^{2+} (181 cm^{-1}) se corresponden muy bien con los valores reportados por otros autores de 192,0; 173,8 y 181,5, respectivamente [29]. En el caso presente Alg-Al^{3+} es la fibra que presenta un menor $\Delta\nu$, desplazándose las frecuencias $\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$ y $\nu(\text{COO})_{\text{sim}}$ hacia valores mayores y con $\Delta\nu_{\text{complejo}} \gg \Delta\nu_{\text{Na}}$. En el espectro IR de la fibra Alg-Al^{3+} también se aprecia un hombro a 1725 cm^{-1} lo cual puede asociarse a la vibración asimétrica del grupo ácido [28,29]. La formación del ácido algínico podría estar promovida

Tabla 2. Frecuencias de los máximos de absorción de las bandas observadas en el IR para los distintos sistemas.

Asignación	Alg-Na ⁽⁺⁾ [cm ⁻¹]	Alg-Ni ⁽²⁺⁾ [cm ⁻¹]	Alg-Zn ⁽²⁺⁾ [cm ⁻¹]	Alg-Al ⁽³⁺⁾ [cm ⁻¹]
$\nu(\text{OH})$	3260	3217	3233	3223
$\nu(\text{CH})_{\text{anómero-}\alpha}$	2926	2920	2916	2922
$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sim.}}$	-	-	-	1725
$\nu(\text{COO})_{\text{asim}}$	1595	1593	1595	1619
$\nu(\text{COO})_{\text{sim.}}$	1406	1419	1414	1419
	$\Delta\nu = 189 \text{ cm}^{-1}$		$\Delta\nu = 181 \text{ cm}^{-1}$	
$\delta(\text{CCH}) + \delta(\text{COH})$	1296	1297	1295	1298
$\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CCC})$	1082	1065	1067	1069
$\nu(\text{CO}) + \delta(\text{CCO}) + \delta(\text{CC})$	1026	1028	1026	1030

por el descenso del pH observado en el baño coagulante de la sal $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hasta $\text{pH} = 2-3$, debido al carácter ácido del catión Al^{3+} con tendencia a hidroxilarse liberando protones al medio. El ácido algínico presenta un pK_a que oscila, según la proporción de monómeros, normalmente entre 1-4, por debajo del comienzo de la protonación de los carboxilatos [33,34]. Es por ello que posiblemente las condiciones de pH proporcionadas por la hidroxilación del Al^{3+} sean favorables a una protonación parcial de los carboxilatos a grupos ácido. La combinación de ambos fenómenos sugiere la formación de un ligando monodentado del alginato con el Al^{3+} el cual a su vez puede presentarse parcialmente hidroxilado.

3.3 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las fibras han sido determinadas mediante ensayos de tracción uniaxial. Las curvas de tensión-deformación para las fibras analizadas se muestran en la Figura 7. Como ha sido observado en cómputo medio y a excepción de la fibra Alg-Al³⁺ las fibras rompen con una fuerza de $\leq 0,5 \text{ N}$ y con unas deformaciones comprendidas entre 10-25 %. Las curvas mostradas en la Figura 7 corresponden a distintos ensayos del mismo sistema. Como puede observarse para algunos casos (Fibra 2 y Fibra 9) solo se han podido ensayar dos especímenes. Entre la mayoría de los sistemas ensayados existe cierta dispersión de datos asociada a la inhomogeneidad de fibras así como a ligeras variaciones en sus propiedades como podrían ser fenómenos de concentración de tensiones generados durante el procesado y estirado de las fibras, bien

entre el orificio de coagulación y el rodillo 1 o bien entre este último y el rodillo 2. Los diámetros de las fibras (o anchura y espesor de las cintas) han sido determinados mediante microscopía óptica y empleados para la estimación de las curvas tensión-deformación que se muestran en la Figura 8. En esta figura se incluyen también los valores medios de tensión y deformación a rotura y su correspondiente desviación estándar. Se puede observar que para la mayoría de los casos, a excepción de las fibras Alg-Al³⁺ que resultaron ser muy frágiles, la rotura ocurría en un intervalo comprendido entre los 50 y 150 MPa lo cual supone un material con resistencias superiores a materiales sin orientar como el polipropileno (28-41 MPa), poliestireno (22-55 MPa), policloruro de vinilo (34-62 MPa), o copolímeros acrilonitrilo-butadieno-estireno (38 MPa) [35,36]. Las propiedades mecánicas medias han sido recogidas en la Tabla 3. Se observa que en la mayoría de los casos, a excepción de las fibras Alg-Al³⁺ (Fibra 9) los módulos elásticos medios son superiores a 1 GPa, con algunos especímenes superando los 2-3 GPa. Estos valores son superiores los de muchos termoplásticos como por ejemplo poliuretanos (0,02 GPa sin orientar, 0,1 GPa orientado) [20], polietilenos de baja (0,1-0,3 GPa) y alta densidad (0,4-1,2 GPa) y polipropileno (1,1-1,5 GPa) sin orientar, Politetrafluor-etileno (0,4-0,5 GPa), del orden de la celulosa regenerada tipo rayón o celofán (1,4-1,7 GPa) y ligeramente inferior a materiales como el nailon (2,8-3,4 GPa), el polietileno tereftalato (2,8-4,1 GPa), sulfuro de polifenileno (3,8 GPa) o la seda ampulácea mayor de algunas arañas (3-7 GPa) [25,37,38]. Las

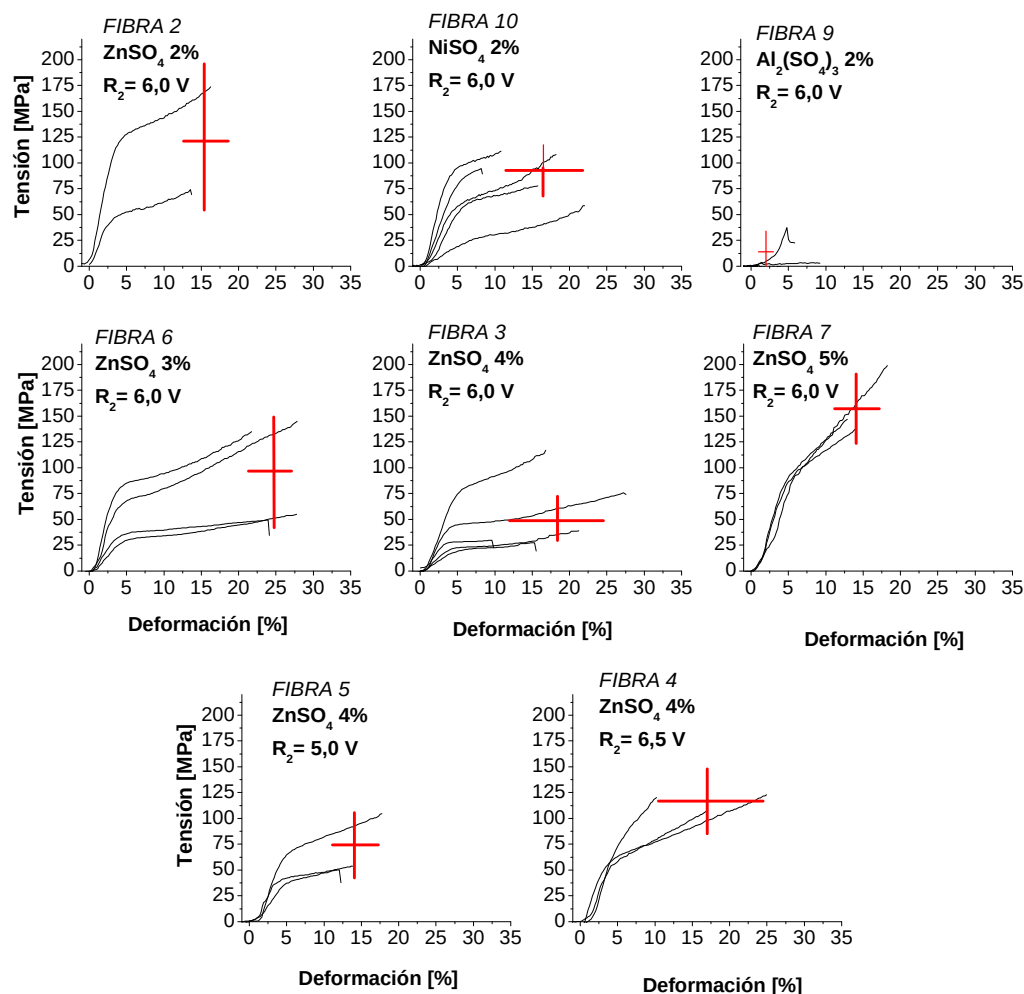


Figura 7. Curvas Tensión-deformación de las fibras obtenidas mediante coagulación en distintas condiciones. Las cruces rojas indican los valores promedios y de desviación estándar de tensión y deformación a rotura de cada sistema.

propiedades mecánicas obtenidas en este trabajo son comparables a algunas de las obtenidas por Deanne et al. empleando 5 %masa de BaCl_2 como agente coagulante [39]. En comparativa con otras fibras naturales tales como el Algodón, Lino, Sisal o Yute [40,41], compuestas de alta proporción de celulosa, el módulo elástico de las fibras de alginato es de entorno a un orden de magnitud inferior ($\sim 1 \text{ GPa}$ vs 10 GPa) mientras que su deformabilidad es aproximadamente un orden de magnitud superior ($\sim 20\%$ vs $1\text{-}5\%$).

En cuanto al resto de propiedades mecánicas cabría destacar el carácter plástico observado en los ensayos de tensión-deformación (Figura 9), con 3 regiones diferenciadas (I) región elástica, (II) región plástica tras la fluencia y (III) región de

rigidificación inducida por procesos de orientación macromolecular tales como cristalización inducida por deformación. Como combinación de la resistencia y deformabilidad presentadas, como puede observarse en la Tabla 2, las fibras poseen tenacidades, T , superiores en algunos casos a $10 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Cabría mencionar que en comparación con otros materiales poliméricos como el nailon ($80 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$), el kevlar ($50 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) o las fibras de carbono ($25 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) el carácter de estas fibras de alginato es relativamente frágil, y muy frágil en comparación con la seda de araña ($100\text{-}300 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) [42] o los poliuretanos ($70\text{-}400 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$, dependiendo de la composición y procesado) [20,22], aunque aun así superior a materiales como el acero ($6 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$) [42].

Tabla 3. Resumen de las propiedades mecánicas de las fibras obtenidas en las distintas condiciones.

Fibra	Fluencia				Rotura		
	E (GPa)	σ_f (MPa)	ε (%)	R (MJ·m ⁻³)	σ_{max} (MPa)	ε (%)	T (MJ·m ⁻³)
2	2,9 ± 1,3	85 ± 55	4 ± 1	2 ± 1	123 ± 70	15 ± 2	14 ± 9
3	1,2 ± 0,7	38 ± 23	5 ± 1	1 ± 1	43 ± 22	18 ± 7	6 ± 5
4	2,4 ± 0,2	62 ± 6	4 ± 1	1 ± 1	117 ± 8	17 ± 7	13 ± 7
5	1,6 ± 0,7	48 ± 15	5 ± 1	1 ± 1	70 ± 30	14 ± 3	7 ± 4
6	1,9 ± 1,2	52 ± 24	4 ± 1	1 ± 1	96 ± 50	25 ± 3	16 ± 8
7	2,2 ± 1,9	90 ± 3	5 ± 1	2 ± 1	160 ± 32	15 ± 3	14 ± 5
9	0,9 ± 0,7	14 ± 20	2 ± 1	<1	-	-	<1
10	1,8 ± 1,0	58 ± 25	6 ± 1	1 ± 1	89 ± 25	17 ± 5	9 ± 2
Algodón*	4-10	-	-	-	260-650	3-7	-
Lino*	24	-	-	-	300-900	2-3	-
Sisal*	10	-	-	-	440-550	2,0-2,5	-
Yute*	44	-	-	-	340-670	1,7-1,8	-

*Ver referencias 40 y 41

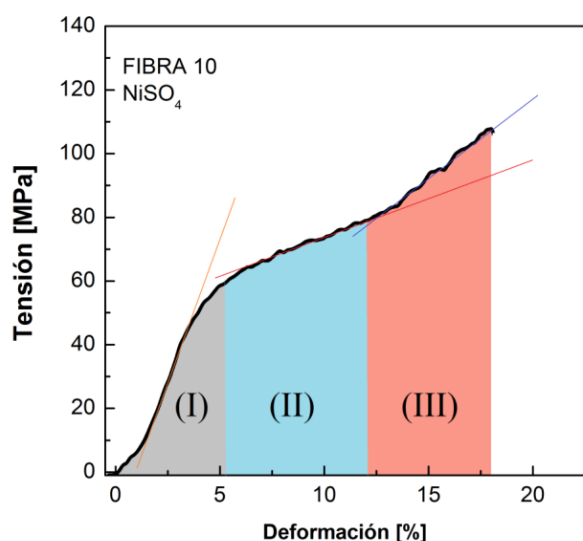


Figura 8. Conducta mecánico de las fibras. Curva de Tensión-deformación de una fibra obtenida mediante coagulación en un baño con 2 %masa de NiSO₄. Se indica las tres distintas regiones características (I) región elástica, (II) región plástica y (III) región de cristalización inducida por deformación.

Como se deriva de las curvas de tensión no pueden sacarse conclusiones concluyentes respecto a la influencia de iones como Ni²⁺ o Zn²⁺, su concentración o condiciones de estirado en el rango

estudiado. Esto puede deberse a que en el rango de concentraciones trabajadas (> 2 %masa) tiene lugar la saturación total de los grupos quelantes [17] del alginato no produciéndose mejoras relativas con el aumento de la concentración de catión. Sin embargo en el caso de las fibras Alg-Al³⁺ se han observado un comportamiento mecánico significativamente distinto a las fibras formadas por Ni²⁺ y Zn²⁺, caracterizándose por su baja deformabilidad, baja resistencia y gran fragilidad ($T < 1$ MJ·m⁻³). El comportamiento mecánico observado podría estar relacionado con las diferencias estructurales observadas mediante IR y probablemente influenciadas por la presencia de una mayor proporción de grupos carboxílicos en lugar de complejos metal-carboxilato con capacidad reticulante y por ende de transferencia de carga.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado fibras de alginato con diámetros ($\phi < 150$ μm) mediante hilado por coagulación inducida por cationes multivalentes proporcionados por sales sulfato (NiSO₄, ZnSO₄ y Al₂(SO₄)₃). Mediante difracción de rayos X de bajo ángulo se ha observado que las fibras presentan orientación macromolecular de carácter amorfo. Se han encontrado diferencias en la capacidad quelante de

los distintos cationes tal y como ha sido estudiada mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier. Las fibras formadas con Al^{3+} han presentado el espectro más diferente, relacionándose con un carácter monodentado del ligando metal-alginato. Las propiedades mecánicas de las fibras formadas por cationes Ni^{2+} y Zn^{2+} son del orden de los reportados en bibliografía para cationes como el Ca^{2+} [12,43], mientras que las formadas por Al^{3+} han resultado ser extremadamente frágiles en comparación con las anteriores. Esto se ha relacionado con la diferente naturaleza de los ligandos metal-alginato.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno Vasco en el marco del Grupo Consolidado IT-776-13 y al Ministerio de Economía y Competitividad del Gobierno de España (MINECO) por su financiación. También agradecen a la unidad SGiker "Macroconducta-Mesoestructura-Nanotecnología" de la UPV/EHU por su apoyo técnico. Los autores también agradecen al Consorcio para la Construcción, Equipamiento y Explotación del Laboratorio de Luz Sincrotrón ALBA en el marco de la propuesta 2013100593-"Caracterización estructural de poliuretanos elastómeros con estructura bioinspirada" y a todo el personal de la línea de difracción no cristalina (BL11-NCD) por su apoyo. Cristian Castro agradece a proyecto FONDECYT 1130676 por financiar la estadia de investigación en la Universidad del País Vasco, Donostia - San Sebastián, así como la invitación del Dr. Galder Kortaberria.

6. REFERENCIAS

- [1]. Hernández-Carmona G, Reyes-Tisnado R, Rodríguez-Montesinos Y, Murillo-Álvarez J, Arvizu-Higuera D, Moñoz-Ochoa M. *Avances tecnológicos en la producción de alginatos en México*. Ingen., Invest. y Tecn. 2012; 8(2): 155-168.
- [2]. Mahoney P, Walker K. *Fibras de alginato, su preparación y su uso*. Patente Europea 95926887.1. ES 2 196 071 T3 (1997)
- [3]. Apósito de Alginato de Calcio. Tegaderm™. 3M. Ficha Técnica (2010).
- [4]. Tapia H, Abanto J, Rojas P, Yarango R, Reyes M. *Estudio de la cinética de coagulación del sistema coloidal de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por influencia del alginato de sodio*. Rev. Per. Ing. Quim. 2009; 12(1): 66-70.
- [5]. Díaz de Apodaca E, Villarán-Velasco M, Río-Pérez F, Ramírez-López A, Lorenzo-Ibarreta L. *Utilización de adsorbentes basados en quitosano y alginato sódico para la eliminación de iones metálicos: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} y Co^{2+}* . Rev. Iberoam. Pol. 2007; 8(1): 20-37.
- [6]. Sancha-Fernández A. *Alginato de sodio como ayudante de coagulación*. Universidad de Chile, Publicación-40 1976; 63.
- [7]. Kirchmer C, Arboleda J, Castro M. *Polímeros naturales y su aplicación como ayudantes de floculación*. Cepis Biblioteca, Lima, Peru (1975).
- [8]. Avendaño-Romero G, López-Malo A, Paolu E. *Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos*. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos 2013; 7(1): 87-96.
- [9]. Mans C, Castells P. *La nueva cocina científica*. Investigación y Ciencia 2011; 421: 56-63.
- [10]. Draget K, Smidsrod O, Skjak-Braek G. "Alginates from Algae" en "Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry. Properties, Production and Patents" Ed. Steinbuchel A y Rhee S. Wiley-Verlag (2005).
- [11]. Bjorn E Christensen. Curso de Biopolímeros, *Biopolymerkjemi*, NTNT (2004).
- [12]. Qin Y. *Alginate fibres: an overview of the production processes and applications in wound management*. Polym. Int. 2008; 57(2): 171-180.
- [13]. Haug A. *Composition and properties of alginates*. Report 30, 123 Norwegian Institute of Seaweed Research, Trondheim, Noruega (1963).
- [14]. Grant GT, Morris ER, Rees DA, Smith PJC, Thom D. *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model*. FEBS Lett. 1973; 32(1):195-198.
- [15]. Li L, Fang Y, Vreeker R, Appelqvist I. *Reexamining the Egg-Box Model in Calcium-Alginate Gels with X-ray Diffraction*. Biomacromolecules 2007; 8(2): 464-468.
- [16]. Morris E, Rees D, Thom D. *Chiroptical and stoichiometric evidence of a specific, primary dimerisation process in alginate gelation*. Carbohydr. Res. 1978; 66(1): 145-154.
- [17]. Cuadros T, Skurtys O, Aguilera J. *Mechanical properties of calcium alginate fibers produced with a microfluidic device*. Carbohydrate Polymers 2012; 89(4): 1198-1206.
- [18]. Fan L, Du y, Huang R, Wang Q, Wang X, Zhang L. *Preparation and Characterization of Alginate/Gelatin Blend Fibers*. J. Appl. Polym. Sci. 2005; 96(5): 1625-1629.
- [19]. Haug A, Smidrød O. *The effect of divalent metals*

- on the properties of alginate solutions. *Acta Chem. Scand.* 1965; 19(2): 341-351.
- [20]. Fernandez-d'Arlas, B.; Corcuera, M.; Runt, J.; Eceiza, A. *Block architecture influence on the structure and mechanical performance of drawn polyurethane elastomers.* *Polym. Int.* 2013; 63(7): 1278-1287.
- [21]. Romo-Urbe A, Manzur A, Olayo R. *Synchrotron small-angle x-ray scattering study of linear low density polyethylene under uniaxial deformation.* *J. Mater. Res.*, 27, 1351-1359 (2012).
- [22]. Fernández-d'Arlas B, González I, Eceiza A. *Hacia la mimesis de la seda de araña a partir de poliuretanos con segmentos cortos de unidades rígidas y semiflexibles.* *Rev. Lat. Met. Mat.* 2014, pISSN: 0255-6952.
- [23]. Sandoval C, Castro C, Gargallo L, Radic D, Freire J. *Specific interactions in blends containing Chitosan and functionalized polymers. Molecular dynamics simulations.* *Polymer* 2005; 46(23): 10437-10442.
- [24]. Castro C, Gargallo L, Radic D, Kortaberria G, Mondragon I. *Blends containing chitosan and poly(sodium-4-styrene sulphonate). Compatibility behavior.* *Carbohydr. Polym.* 2011; 83(1): 81-87.
- [25]. Valdés O, Agüero L, Zaldivar D, Solís Y, Katime I. *Obtención de un complejo interpolimérico entre el poli(cloruro de acrilóiloxietil- trimetilamonio - co - metacrilato de 2-hidroxietilo) y el alginato de sodio.* *Rev. Iberoam. Pol.* 2005; 6(3): 287-298.
- [26]. Van Hoogmoed C, Busscher H, Vos P. *Fourier transform infrared spectroscopy studies of alginate-PLL capsules with varying compositions.* *J. Biomed. Mater. Res.* 2003; 67A(1): 172-178.
- [27]. Nakamoto K. *In Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed.; Wiley Interscience: Nueva York, EE.UU, 1978; p 233.
- [28]. Fuks L, Filipiuk D, Mjdan M. *Transition metal complexes with alginate biosorbent.* *Journal of Molecular Structure* 2006; 792-793: 104-109.
- [29]. Papageorgiou S, Kouvelos E, Favvas E, Sapalidis A, Romanos G, Katsaros F. *Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy.* *Carbohydrate Research* 2010; 345(4): 469-473.
- [30]. Palacios E, Juárez-López G, Monhemius A. *Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions.* *Hydrometallurgy* 2004; 72(1-2): 139-148.
- [31]. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^{ra} ed. Academic Press, Boston, EE.UU (1990).
- [32]. Mehrotra C, Bohra R. *Metal Carboxylates.* Academic Press, Londres, R.U (1983).
- [33]. Saiz F. *Un método acidimétrico para el ácido algínico.* *Invest. Pesquera* 1966; 30: 541-560.
- [34]. Barros-Santos R. *Estudo dos fatores que influenciam os atributos de esferas de alginato.* Tesis Doctoral, Universidad de Aveiro, Portugal (2012).
- [35]. Polímeros Termoplásticos. Universidad Politécnica de Valencia (UPV). Curso Fundamentos de Ciencia de Materiales, Unidad 15, (2014).
- [36]. Garrido C, Torres J, Celentano D. *Caracterización mecánica de materiales termoplásticos de uso en componentes de refrigeradores.* Jornadas SAM/CONAMET, 04-36, 298-301, Bariloche, Argentina (2003).
- [37]. Denny M. J. Exp. Biol. *The physical properties of spider's silk and their role in the design of orb-webs.* 1976; 65: 483-506.
- [38]. Pérez Rigueiro, J., Elices, M., Antón, J. y Guinea, G. V. *Resistencia mecánica de la seda de araña Argiope lobata obtenida mediante hilado forzoso.* *Anal. Mecán. Fract.* 2003; 20: 421-425.
- [39]. Deanne J, Pradeep K, yahya E, Lisa C, Viness P. *Modulation of the nano-tensile mechanical properties of co-blended amphiphilic alginate fibers as oradurable biomaterials for specialized biomedical application.* *J. Mech. Behav. Biomed. Mat.* 2013; 23: 80-102.
- [40]. Salvador M, Amigó V, Nuez A, Sahuquillo O, Llorens R, Marti F. *Caracterización de fibras vegetales utilizadas como refuerzo en matrices termoplásticas.* En X-Congreso nacional de Materiales. Mondragón Unibertsitatea-Kursaal. Donostia-San Sebastián, España (Junio 2008).
- [41]. Joseph, P, Joseph, K, Thomas, S. *Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites.* *Comp. Sci. Techno.* 1999; 59: 1625-1640.
- [42]. Gosline JM, Guerette PA, Ortlepp CS, Savage KN. *The mechanical design of spider silks: from fibroin sequence to mechanical function.* *J. Exp. Biol.* 1999; 202: 3295-3303.
- [43]. He Y, Zhang N, Gong Q, Qiu H, Wang W, Liu Y, Gao J. *Alginate/graphene oxide fibers with enhanced mechanical strength prepared by wet spinning.* *Carbohydr. Pol.* 2012; 88(3): 1100-1108.

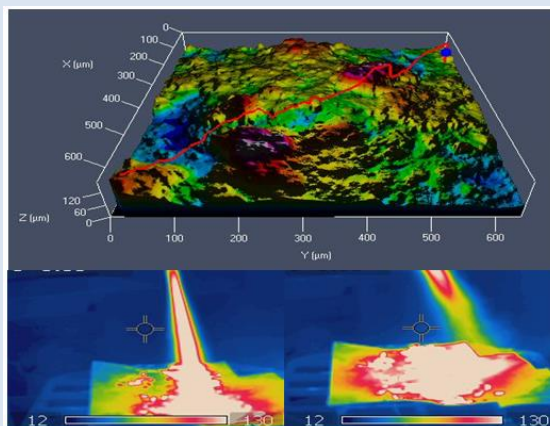
APROXIMACIÓN DEL MÉTODO TAGUCHI PARA EL ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDO DE CROMO APLICADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA A LA LLAMA

Luis Miguel Méndez¹, Jhon Jairo Olaya²

1: Estudiante de Doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Cra 30 N°45-03 Ed. 411 Of. 205

2: Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia, Cra 30 N°45-03 Ed. 407 Of. 208

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



RESUMEN

En este trabajo se utilizó un diseño experimental de Taguchi de arreglo ortogonal L9 con tres réplicas R1, R2 y R3, que definió la combinación de parámetros a utilizar para aplicar recubrimientos de óxido de cromo y evaluar cual combinación de parámetros es mejor en la obtención de bajos coeficientes de fricción y bajas corrientes de corrosión, con el fin de utilizar estos parámetros en la aplicación de recubrimientos que sean útiles para la recuperación de piezas de la industria naval. Los parámetros seleccionados para este estudio, corresponden a las presiones de los gases precursores: oxígeno, acetileno y aire, cada uno con tres niveles (bajo, medio y alto). Los parámetros de respuesta están en el coeficiente de fricción (CDF) y la corriente de corrosión (I_{CORR}). Estos parámetros fueron analizados a través de un análisis de varianza (ANOVA), de los datos obtenidos y de la relación S/R (Señal / Ruido). Dentro de los experimentos se lograron mínimos de los parámetros de respuesta como: CDF=0,03613 en el experimento E3 e I_{CORR} =4,10E-6 A para el experimento E7. La obtención de combinaciones optimizadas se fundamentó en el análisis de la relación S/R recomendado por el método Taguchi, del cual se establecieron las siguientes combinaciones de parámetros: presión de oxígeno en 3,65 Bar, presión del acetileno en 0,83 Bar y presión de aire en 7 psi, para obtener bajos CDF y oxígeno en 3,65 Bar, presión del acetileno en 0,55 Bar y presión de aire en 15 psi, para obtener bajas I_{CORR} . Se determinó también que el parámetro que tiene mayor influencia en los parámetros de respuesta es el acetileno.

Palabras Claves: Proyección Térmica, Óxido de Cromo, Diseño Robusto, Método Taguchi, Corrosión, Coeficiente de Fricción

APPROACHING OF TAGUCHI METHOD TO STUDY CHROMIUM OXIDE COATING APPLIED BY FLAME THERMAL SPRAY

ABSTRACT

In this article, Taguchi design of experiments L9 orthogonal array with three replica R1, R2 and R3, have been used to define the parameter combination that can be used to produce chromium oxide coatings and evaluate which parameter selection was the better to obtain low coefficient of friction and low corrosion current, with the purpose to use this parameters to produce coatings useful to recovery of naval pieces. Process parameters selected for these studies are: gases process pressure: oxygen, acetylene and air, all of them with three level (low, medium and high levels). The response parameters of flame thermal spray coating produced are coefficient of friction (COF) and corrosion current (I_{CORR}). The analyses of the raw data and Signal-to-Noise (S/N) ratio of the response parameters have been performed using analysis of variance (ANOVA). Experimental minimum results are: E3 experiment with CDF value of 0,03613 and E7 experiment with I_{CORR} value of 4,10E-6 A. The optimal process parameters are predicted on the basis of analyses of S/N ratio recommended by Taguchi method, with this obtain that a combination of parameters: 3,65 Bar pressure of oxygen, 0,83 Bar pressure of acetylene and 7 psi pressure of air, produce the lower coefficient of friction (COF) and 3,65 Bar pressure of oxygen, 0,55 Bar pressure of acetylene and 15 psi pressure of air, produce the lower corrosion current (I_{CORR}). The significant process parameter is the acetylene pressure.

Keywords: Thermal Spray, Chromium oxide, Robust Design, Taguchi Method, Corrosion, Friction coefficient

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos por proyección térmica a la llama han sido utilizados e investigados hace varias décadas y se han venido desarrollando a través de la implementación, la optimización y la experimentación de diversas técnicas de proyección [1-4], de hecho, una gran variedad de materiales han sido utilizados para recubrir a otros, dentro de estos están: metales, cerámicos, plásticos y compuestos, sobre diversos sustratos [5,6].

Aunque con el tiempo, el desarrollo de nuevas técnicas de proyección térmica ha sido importante, hoy en día se utiliza la proyección térmica a la llama en un alto porcentaje, posiblemente por el elevado capital de trabajo que se requiere en la implementación de técnicas de más alta tecnología o a los costos de la capacitación necesaria para el personal de planta y supervisores, en el uso de equipos de mayor complejidad tecnológica [2,3 y 7].

La industria naval Colombiana ha llegado a adquirir equipos de proyección térmica a la llama, dadas las expectativas de utilizar esta tecnología en la recuperación de partes, que responden a diferentes procedencias de fabricación y que en muchos casos ya están obsoletas o discontinuadas, en el caso de que aún existan los fabricantes. Con esta perspectiva, resulta importante saber cómo aplicar recubrimientos con esta técnica, para la recuperación de piezas de la industria naval, que están sometidas a ambientes corrosivos, a desgaste abrasivo y erosivo y a temperaturas elevadas, según el servicio que presten dentro de la embarcación y el ambiente al que estén sometidas, durante su desempeño.

Dentro de los recubrimientos que podrían ser utilizados con los propósitos mencionados, los recubrimientos cerámicos proveen buena resistencia al desgaste, a la corrosión, a la erosión y al calor, aunque su capacidad de adherencia sobre metales dependa del perfil de anclaje dado por la textura y rugosidad superficial y por la acomodación de la pareja sustrato – recubrimiento, en sus coeficientes de expansión térmica, como lo mencionan Saravana et al. [1] y González et al. [6]. Para entender el comportamiento de los recubrimientos ante el desgaste y a procesos de corrosión, se determinaron el coeficiente de fricción (CDF), el cual está relacionado con los fenómenos de contacto, por lo que establece las condiciones de los fenómenos de

desgaste abrasivo, mientras que la corriente de corrosión está directamente ligada con la tasa o velocidad de corrosión, que es uno de los indicadores de la resistencia de un material a la corrosión. Es por esto, que un bajo CDF y una baja I_{CORR} son importantes para las propiedades tribológicas y de resistencia a la corrosión del material con el recubrimiento aplicado [6-11].

Diferentes autores han trabajado con recubrimientos de óxido de cromo, aplicado como película delgada o gruesa, sobre una gran variedad de sustratos. Liu et al [11], trabajaron con este recubrimiento sobre acero inoxidable austenítico 316L, a través de una técnica mezclada de cromado y oxidación por plasma, con la cual lograron propiedades como la formación de óxidos con planos cristalinos preferenciales como (1 1 0), (2 0 2), (3 0 0) y (3 1 2) y una estructura de coliflor. Estos planos también son corroborados por Cellard et al [12]. Liu et al [11] quienes también encontraron propiedades como una E_{corr} de -137 mV y corrosión por picadura en potenciales entre 651 y 892mV, según sus experimentos, así como i_{corr} de $0,0132\mu A/cm^2$. También obtuvieron coeficientes de fricción entre 0,1 y 0,6, a través de ensayos de bola sobre disco, mientras que Ahn y Kwon [13], obtuvieron coeficientes de 0,12 en una prueba recíprocante en seco.

En la búsqueda de poder aplicar recubrimientos, con un buen desempeño en las propiedades mencionadas, usar la técnica de diseño robusto de Taguchi puede permitir encontrar la influencia de algunos parámetros controlables durante el proceso, por lo que el análisis realizado sobre las presiones de los gases precursores del proceso de proyección térmica a la llama en el coeficiente de fricción superficial del recubrimiento y en la velocidad de corrosión que este permite, será útil en la construcción de un proceso adecuado para la recuperación de las piezas navales y el desempeño posterior de la misma, ya que los estudios previos en proyección térmica se enfocan en las técnicas de rociado por plasma y rociado de alta velocidad oxígeno combustible (HVOF), principalmente, sobre las que se han estudiado los efectos de la distancia de proyección y la relación aire-combustible, por lo que se vislumbró un camino para trabajar en este estudio [14].

El método de diseño robusto que propuso Taguchi en los años 60 del siglo pasado, nació como una

filosofía de calidad, para el mejoramiento de productos y procesos, cuando la misma se enfoca en las necesidades del cliente para mejorar estándares de fabricación de productos o de procesos y se lograba una mejor calidad [15]. Su enfoque está en diseñar un producto o proceso con la determinación de los niveles óptimos de los factores de diseño que produzcan el mejor desempeño de uno o más requerimientos, con la condición de que produzca el mínimo efecto del ruido, por lo que resulta ser una técnica ampliamente utilizada en diversas áreas [15]. La técnica es un proceso de múltiples etapas, el cual sigue cierta secuencia de experimentos para lograr mejorar el entendimiento del producto o proceso. Los arreglos ortogonales que utiliza, resultan ser un diseño factorial altamente fraccionado, sobre el cual se utiliza un ANOVA como técnica matemática de análisis, la cual se basa en mínimos cuadrados y la cual permitirá entender la influencia de cada factor, sobre la respuesta que se está estudiando [14,15].

El objetivo de este trabajo es determinar una combinación optimizada de parámetros del proceso: presiones de los gases precursores (oxígeno, acetileno y aire), que permitirá unas propiedades adecuadas para la recuperación geométrica y dimensional de las piezas en la industria naval, con el uso de la técnica de proyección térmica a la llama. Para llevar a cabo este estudio se prepararon cupones de material según un diseño experimental que se apoyó en las indicaciones del diseño robusto de Taguchi, con el que se orientaron los recubrimientos a experimentar (E1 a E9), con tres réplicas del experimento (R1, R2 y R3). Sobre estos recubrimientos producidos se realizó una caracterización estructural y una evaluación de la resistencia al desgaste y a la corrosión, con lo que se pudo determinar la influencia de los parámetros escogidos en las propiedades del estudio y combinaciones adecuadas para producir este tipo de aplicaciones.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para este estudio se emplearon sustratos de bronce naval SAE 622 Tipo M (Cu 88,5%, Sn 6%, Zn 3,9%, Pb 1,1%, P, Nb, Cl, Fe y S), configurado en cupones de 25,4 mm de diámetro y 6mm de espesor. Para la producción del recubrimiento se utilizó polvo de óxido de cromo (99% óxido de cromo). La Figura 1 a) muestra el patrón de difracción de rayos

X (DRX) de los polvos de óxido de cromo y se aprecia una orientación mixta en los planos (1 0 4), (1 1 0), (2 0 2), (0 2 4), (1 1 6), (3 0 0) y (3 1 2) que hacen parte de la estructura romboédrica de acuerdo a la carta 00-038-1479. Estos resultados son coherentes con los trabajos de Cellard et al [12] y Liu et al. [11] quienes produjeron recubrimientos con óxido de cromo de composición estequiométrica Cr_2O_3 y en estructura cristalina romboédrica. El polvo presenta un tamaño promedio de partícula de 45 μm de diámetro, antes de ser proyectado y su denominación comercial es Metaceram 25050®. Se utilizó una capa intermedia que recomienda el fabricante del polvo, como capa liga, la cual se utiliza en aquellos recubrimientos que no son auto-adherentes y cuya composición reportada por el fabricante es de Ni+11%(Al, Mo) y su denominación comercial es Proxon 21021®. La Figura 1 b) presenta el espectro de DRX y se observan la fase de AlNi_3 , estructura cristalina CCC según la carta de referencia 03-065-0430 y la fase del Ni, que de acuerdo con la carta de referencia 00-004-0850, sus picos se encuentran ligeramente desplazados hacia la derecha con respecto a la fase AlNi_3 .

2.2 Equipos y pruebas

La composición química se determinó mediante fluorescencia de Rayos X (FRX) con un equipo marca Philips modelo MagixPro 2440, equipado con tubo de rodio a una potencia máxima de 4 KW y sensibilidad de 200 ppm, haciendo 11 barridos, para determinar la composición química del recubrimiento. La caracterización microestructural se realizó mediante difracción de rayos X (DRX) en un equipo Panalytical X'Pert PRO MPD con Cu K_α de 1,540998 Å, trabajando a 45 KV y 40 mA, con un rango de barrido entre 5° y 80° (para los polvos) y entre 5° y 120° (para los recubrimientos), con paso de 0,02° en modo continuo, en la configuración Bragg Brentano. Para establecer la morfología del recubrimiento, se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) FEI QUANTA 200, con emisión por filamento de tungsteno y a 25 KV, analizando las imágenes producidas con electrones secundarios, con el mismo equipo se realizaron análisis de composición química elemental mediante espectroscopía de energía dispersiva (EED). Los ensayos de desgaste se realizaron con la técnica de bola sobre disco, con un Tribómetro marca Bruker modelo CETR-Apex usando una carga de 400 g a

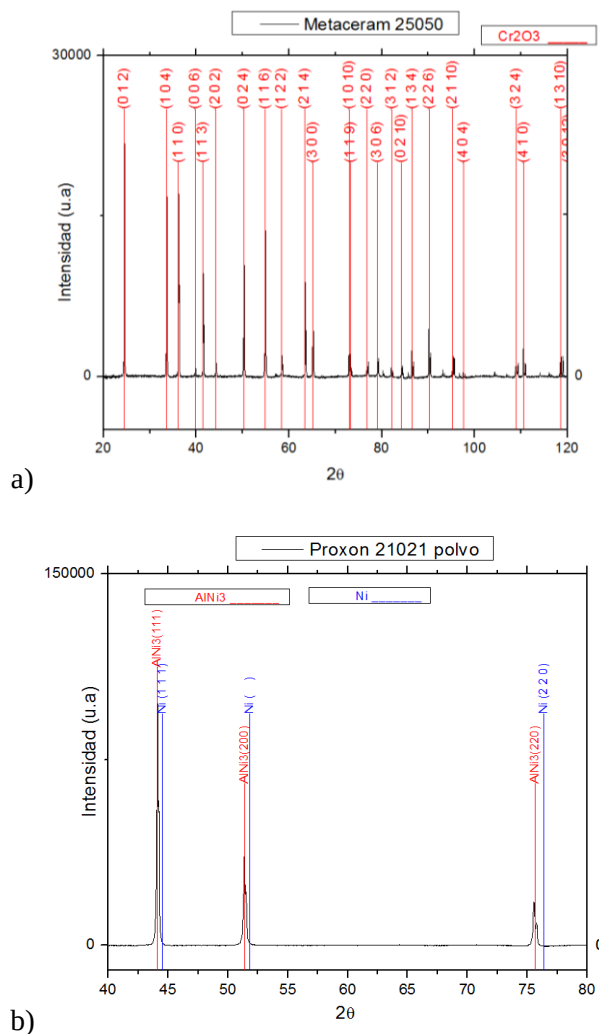


Figura 1. a) Difracción de Rayos X obtenida del polvo de óxido de cromo comercial, denominado Metaceram 25050® y b) del polvo de la capa liga, denominado Proxon 21021®.

una velocidad de rotación de 800 r.p.m. durante 8 minutos. Las pruebas de corrosión se realizaron mediante la técnica de polarización potenciodinámica con un potenciostato GAMRY 600 utilizando platino como contra-electrodo y calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G5. Se usó un área de trabajo de 0,178 cm² que estuvo en contacto con un electrolito de NaCl al 3,5%. Las pruebas se realizaron con un barrido entre -0,3 y 0,4 V con respecto al potencial de reposo y con una variación de 0,5 mV/s, para la medición de la corriente de corrosión (I_{CORR}) y el potencial de corrosión (E_{CORR}). Las huellas de desgaste, del ensayo de bola sobre disco fueron analizadas mediante microscopía laser confocal

(MLC), con un equipo marca Zeiss referencia LSM 700, para establecer la morfología superficial del material depositado y los efectos de la fricción por contacto y posterior abrasión del material, durante el ensayo. Este equipo trabaja con un laser de estado sólido de 455 nm y 550 nm, con una potencia máxima de 2mW, resolución horizontal de 667 nm y resolución vertical de 290 nm. Con este equipo se calculó el parámetro de rugosidad promedio superficial (RSa) que corresponde a la altura promedio de todos los picos de la superficie examinada con láser.

2.3 Determinación de factores y sus niveles

Las variables independientes escogidas para este estudio fueron las presiones de los gases precursores (oxígeno, acetileno y aire), los cuales responden al fenómeno de combustión, aceleración de partículas, transferencia de energía y protección del proceso. Las variables dependientes para observación y estudio fueron el coeficiente de fricción y la densidad de corriente de corrosión. Se determinó que para evaluar las tendencias de manera confiable, los parámetros experimentales o variables independientes, tendrían tres niveles, los cuales se derivan de los valores recomendados por el fabricante para la aplicación de estos recubrimientos. La Tabla N°1 presenta los niveles de los factores y la Tabla N°2 muestra las condiciones recomendadas por el fabricante.

Con estos parámetros y niveles, se determinó trabajar con un arreglo ortogonal L9 y en la Tabla N°3 se presenta la combinación de experimentos en este diseño.

Para poder aplicar estos recubrimientos según el diseño experimental, se preparó el perfil de anclaje sobre el material en blanco, el cual tenía una rugosidad dada por el mecanizado con que se prepararon las probetas de $R_a=4,5\text{ }\mu\text{m}$, ($R_z=19,44\text{ }\mu\text{m}$ y $R_t=21,08\text{ }\mu\text{m}$), las cuales fueron determinadas con un rugosímetro Hommel portátil. El perfil se modificó a través de una limpieza y un granallado con alúmina gruesa, según la experiencia, posterior a esto se revisó la rugosidad, la cual estaba en $R_a=8,34\text{ }\mu\text{m}$, ($R_z=50,54\text{ }\mu\text{m}$ y $R_t=58,66\text{ }\mu\text{m}$). Posteriormente se aplicó la capa de liga, con un espesor entre 150 y 200 μm , lograda con 2 pasadas de deposición y según los parámetros recomendados de la Tabla N° 4, Castolin-Eutectic [16], obteniéndose una rugosidad de $R_a=8,26\text{ }\mu\text{m}$,

(Rz=48,26 μ m y Rt=69,14 μ m). Esta capa liga es una aleación principalmente de níquel, que tiene un punto de fusión más bajo que el cerámico que se

depositará en los recubrimientos de esta investigación.

Tabla 1. Factores o parámetros y sus niveles para el diseño experimental.

Presión de Oxígeno [Bar]			Presión de Acetileno [Bar]			Presión de Aire Comprimido [PSI]		
Bajo	Medio	Alto	Bajo	Medio	Alto	Bajo	Medio	Alto
3,65	4	4,46	0,55	0,7	0,83	7	10	15

Tabla 2. Parámetros recomendados para la aplicación del polvo cerámico, según el fabricante.

Presión de Oxígeno [Bar]	Presión de Acetileno [Bar]	Presión de aire comprimido [Psi]	Módulo del sistema de proyección (SSM)	Distancia de proyección [mm]
4	0,7	7 -15	SSM 30	63 a 76

La presión de oxígeno se ajusta cuando está instalado el módulo que se utilizara, a través del uso de un manómetro calibrado al módulo utilizado. El módulo SSM 30 mejora la potencia calorífica del equipo y es recomendado para el depósito de recubrimientos cerámicos.

Tabla 3. Diseño de los experimentos realizados.

Presiones de los Gases Precursores [PSI]				
Experimento	Código	Oxígeno	Acetileno	Aire Comprimido
1	1 1 1	53	8	7
2	1 2 2	53	10	10
3	1 3 3	53	12	15
4	2 1 2	60	8	10
5	2 2 3	60	10	15
6	2 3 1	60	12	7
7	3 1 3	65	8	15
8	3 2 1	65	10	7
9	3 3 2	65	12	10

Tabla 4. Parámetros recomendados para la aplicación del polvo de la capa liga, según el fabricante [16].

Presión de Oxígeno [Bar]	Presión de Acetileno [Bar]	Presión de aire comprimido [PSI]	Módulo del sistema de proyección (SSM)	Distancia de proyección [mm]
4	0.7	7-15	SSM 10	150

La presión de oxígeno se ajusta después, cuando está instalado el módulo que se utilizara, a través del uso de un manómetro de succión calibrado al módulo utilizado. El módulo SSM 10 es recomendado para el depósito de recubrimientos metálicos o fusibles.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización estructural y química

La Figura 2 presenta los patrones de DRX para los diferentes recubrimientos depositados. Las señales corresponden a la estructura romboédrica del recubrimiento de óxido de cromo, la fase CCC del níquel y la fase CCC del compuesto AlNi_3 de la capa liga y la fase CCC del cobre del sustrato. Esta

figura además se corrobora con lo presentado en la Figura N°1, donde se muestran los análisis de los polvos utilizados para los recubrimientos y la capa liga y aunque no se presenta en la Figura N°1, el pico en $92,947^\circ$ coincide con un pico de la carta 00-004-0850 de Ni CCC, que estaba fuera del rango de la gráfica en la Figura N°1 b) y que en el recubrimiento se corre en 2θ por los esfuerzos residuales resultantes del proceso.

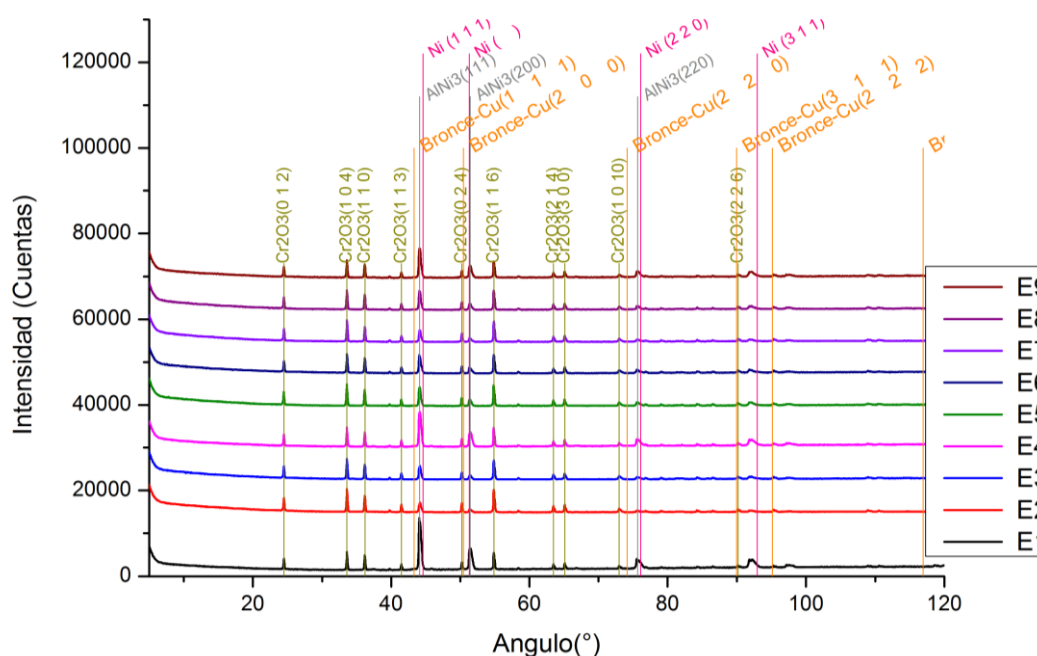


Figura 2. Difracción de rayos X obtenida para los diferentes experimentos llevados a cabo, con el recubrimiento de óxido de cromo, con capa liga, sobre bronce naval.

Los resultados de FRX mostraron que los elementos en mayor proporción fueron el Cr del recubrimiento que varía desde un 46,73% hasta un 70,74%, el Ni de la capa liga desde un 18,504% hasta un 60,964%, principalmente. También se encontraron porcentajes bajos de Mo y Al de la capa liga y Cu y Sn, que provienen del sustrato. Algunos de los recubrimientos evidencian mayor proporción de Cr lo que está relacionado con un mayor espesor de la capa, o lo que responde a los diferentes parámetros utilizados para la llama de la antorcha de acuerdo al diseño de experimentos utilizado. Los recubrimientos experimentales que tuvieron mayor proporción de Cr fueron en orden: E2, E3, E7 y E6.

La Figura N°3 a), presenta las fotomicrografías del recubrimiento E4, mediante MEB con electrones

retrodispersados, en donde se puede apreciar una región compacta con pocos defectos, que está relacionada con una composición química de cromo homogénea en el recubrimiento. En la Figura N°3 b), se observa la imagen del recubrimiento E4, mediante MEB con electrones secundarios, en la cual se hace un análisis de EED puntual, en el que se observa al cromo como elemento de mayor proporción con un 75,8%, acompañado de oxígeno con 14,6%, provenientes del recubrimiento, níquel con 7,1%, que revela la presencia de la capa ligante y carbono con 2,3% generado en la combustión del acetileno.

La Figura N° 4 presenta la morfología superficial de los recubrimientos E5, E3, E9 y E7, obtenida por MEB. De estas imágenes se puede observar una

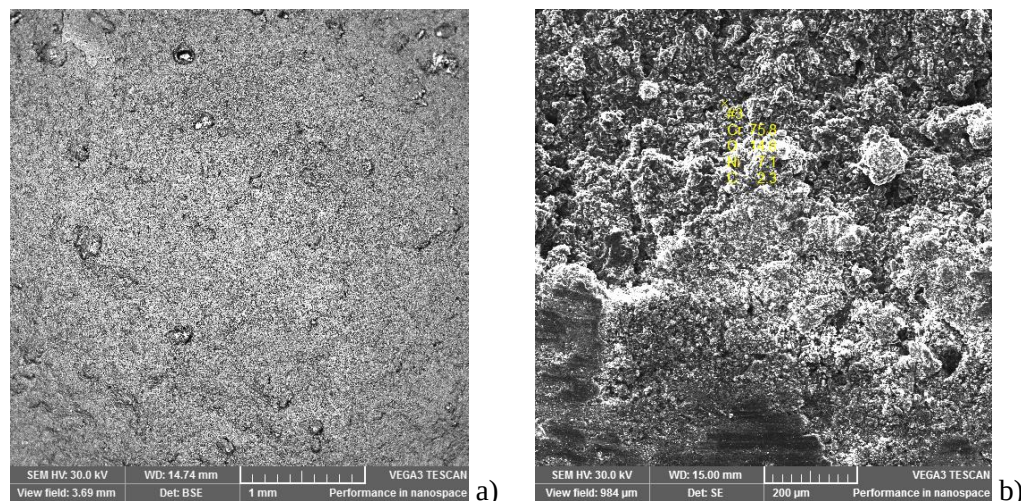


Figura 3. Fotomicrografías obtenidas a) Por Microscopía Electrónica de Barrido, con electrones retrodispersados 30 KV en modo de profundidad de campo. b) Por Microscopía Electrónica de Barrido, con electrones secundarios y análisis EED.

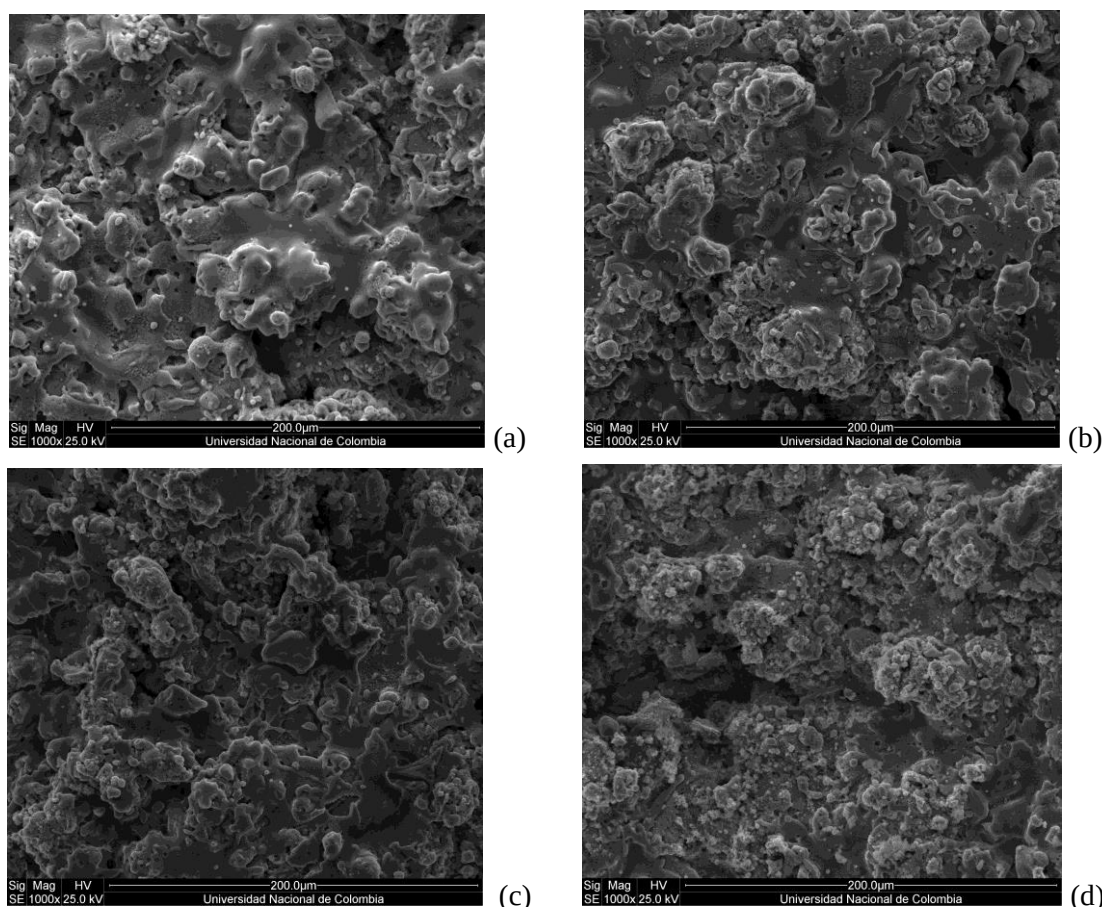


Figura 4. Fotomicrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido del recubrimiento del experimento (a) E3 (CDF bajo) (b) E5 (CDF alto) (c) E7 (I_{CORR} bajo) y (d) E9 (I_{CORR} alto), con el recubrimiento de óxido de cromo, sobre capa liga. Imágenes logradas con electrones secundarios, con 25 KV y 1000X.

morfología lenticular, con las partículas de óxido de cromo compactas y deformadas que se han embebido desde la capa liga hasta la superficie del recubrimiento. Estas partículas en forma dispersa se depositaron con una temperatura inferior a la de fusión que no permite una importante difusión superficial de los átomos depositados. También se pueden observar algunas zonas con porosidad que se forman por la formación lenticular y las condiciones de depósito de las partículas de la capa liga y del óxido de cromo, que han producido una acumulación aleatoria de este defecto. Con la

variación en los flujos de los gases precursores se cambian las temperaturas en la llama generando en los recubrimientos producidos cambios importantes en la concentración de las partículas embebidas, porosidad y óxidos.

3.2 Caracterización de las propiedades de respuesta

La Tabla N° 5 presenta los resultados experimentales de las pruebas realizadas según el diseño experimental de Taguchi, de las propiedades de respuesta CDF, I_{CORR} y RSa.

Tabla 5. Resultados experimentales de las propiedades de respuesta CDF e I_{CORR} , promedio con desviación estandar. Se presentan también los valores de rugosidad RSa promedio del recubrimiento depositado.

Exp.	Código	CDF		RSa[μm]		I_{CORR} [A]	
		PROM	DESV	PROM	PROM	DESV	
E1	1 1 1	0,04023	0,032876	37,874	4,6e-6	1,56e-6	
E2	1 2 2	0,05688	0,037663	37,738	7,1e-6	1,97e-6	
E3	1 3 3	0,03613	0,02573	31,6065	7,4e-6	1,80e-6	
E4	2 1 2	0,05169	0,034896	36,290	5,3e-6	1,57e-6	
E5	2 2 3	0,1558	0,029746	37,6135	5,9e-6	4,07e-7	
E6	2 3 1	0,05594	0,040056	33,208	9,1e-6	8,93e-6	
E7	3 1 3	0,05954	0,032563	33,9365	4,1e-6	1,85e-6	
E8	3 2 1	0,06378	0,043066	36,744	2,4e-5	1,79e-5	
E9	3 3 2	0,05482	0,0356	34,423	3,0e-5	4,56e-5	

Los resultados de corriente de corrosión resultan del análisis de las curvas de polarización con la técnica de extrapolación por Tafel. Algunas de estas gráficas se presentan en la Figura N°5 en donde se aprecian las densidades de corrosión desde $4,1 \text{ E-6}$ a $3,0 \text{ E-5 A/cm}^2$ y las menores densidades de corrosión promedio en la muestra E7 ($4,1 \text{ E-6 A/cm}^2$). Como podemos ver en la Tabla N°5, el valor mínimo promedio de I_{CORR} está en el rango de E7, aunque también se encontró el valor mínimo de I_{CORR} de $1,95 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ para la combinación experimental E6-R3, con un E_{CORR} de $-231,5 \text{ mV}$.

Respecto a las pruebas de bola sobre disco resulta particular que los recubrimientos logrados con mayor acetileno y menor oxígeno tengan menores valores de CDF con valores del orden de 0,03613 en promedio. La Figura N°6 muestra las imágenes MLC de las huellas de desgaste. Se puede observar que las partículas en el fenómeno de contacto se fueron separando y rodando en la intercara entre la

bola y el recubrimiento, produciendo un fenómeno de deformación plástica por la rodadura de las partículas bajo la carga leve que se impuso en el ensayo, se evidenció un fenómeno de aplastamiento en la zona de contacto, la cual se observa más plana en el plano de corte mostrado, debajo de la imagen 3D. En la Figura N°6, también se muestra que el recubrimiento tiene una variación superficial muy alta, ya que se hicieron contactos parciales de la bola, lo que hizo que la huella no fuera uniforme y continúa durante todo el trayecto que realizó y que se repite durante el ensayo. Ahora bien, en la Tabla N° 5 también se aprecian los valores de rugosidad promedio RSa, los cuales varían desde 31 a $37 \mu m$. Se aprecia que los menores valores de rugosidad ($31,6065 \mu m$) se relacionan bien con el recubrimiento depositado con el menor valor del coeficiente de fricción (muestra E3). Generalmente el coeficiente de fricción y las tasas de desgaste aumentan en presencia de superficies rugosas

debido a que las puntas de las crestas se convierten en concentradores de esfuerzos y se disminuye el

área de contacto de los dos materiales.

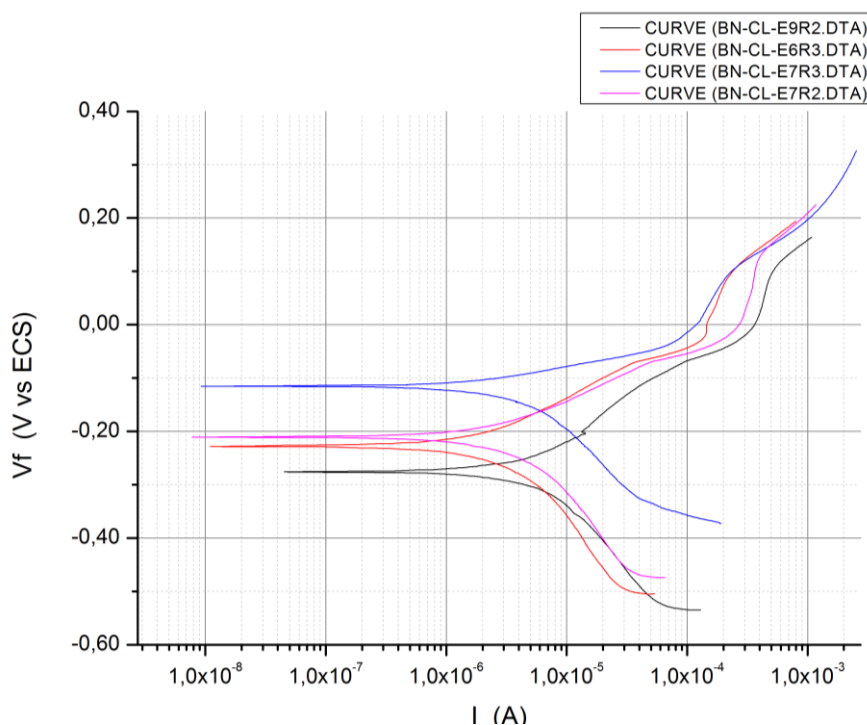


Figura 5. Gráficas de las pruebas de polarización sobre el recubrimiento de los experimentos E9 (MAX), E6, E7 y E7; (E7 mínimo promedio).

3.3 Análisis de resultados por el método de Taguchi

Para desarrollar el análisis de resultados por el método de Taguchi, se realizó el cálculo de la relación S/R, la cual determina el carácter de la desviación, se puede establecer cual tiene una mayor relación, ya que ésta indica menos influencia del ruido en la señal de respuesta. Para la respuesta en sí, sea la de CDF o I_{CORR} se determinó que la mejor respuesta es la de menor valor, ya que se desea obtener el mínimo coeficiente de fricción o la mínima velocidad de corrosión, (que está asociada a la corriente de corrosión: I_{CORR}), como el mejor desempeño del recubrimiento. Las respuestas obtenidas según los experimentos planteados y con los cálculos del método, se presentan en la Tabla N° 6.

Aunque la categoría de calidad sea el CDF o la I_{CORR} , el mayor valor de la relación S/R corresponde a la mejor calidad de la característica, resultando ser el nivel óptimo. Revisando los resultados de la

Tabla N°6, se observa que el experimento 3 es el nivel máximo para CDF, con una relación S/R=28,8264, el cual produce también el menor valor de CDF=0,03613. De esta misma forma, obtenemos para I_{CORR} , que el experimento 7 es el del nivel máximo, con una relación S/R=107,1948, el cual produce el menor valor de la I_{CORR} =4,10E-6 A. De esta misma forma, podríamos decir que el experimento 1 tiene la tendencia mezclada de buscar a la vez el menor CDF y la menor I_{CORR} , con valores altos de la relación S/R.

El resultado de los cálculos en búsqueda de obtener el efecto de cada uno de los factores sobre la relación S/R, se puede observar en las Tablas N°7 y N°8, donde se presenta el promedio de la relación, según el nivel de cada factor. De esta Tabla podemos mencionar que de acuerdo con la diferencia entre el máximo y el mínimo del promedio de la relación S/R según el nivel, estará la influencia de cada factor en la relación S/R.

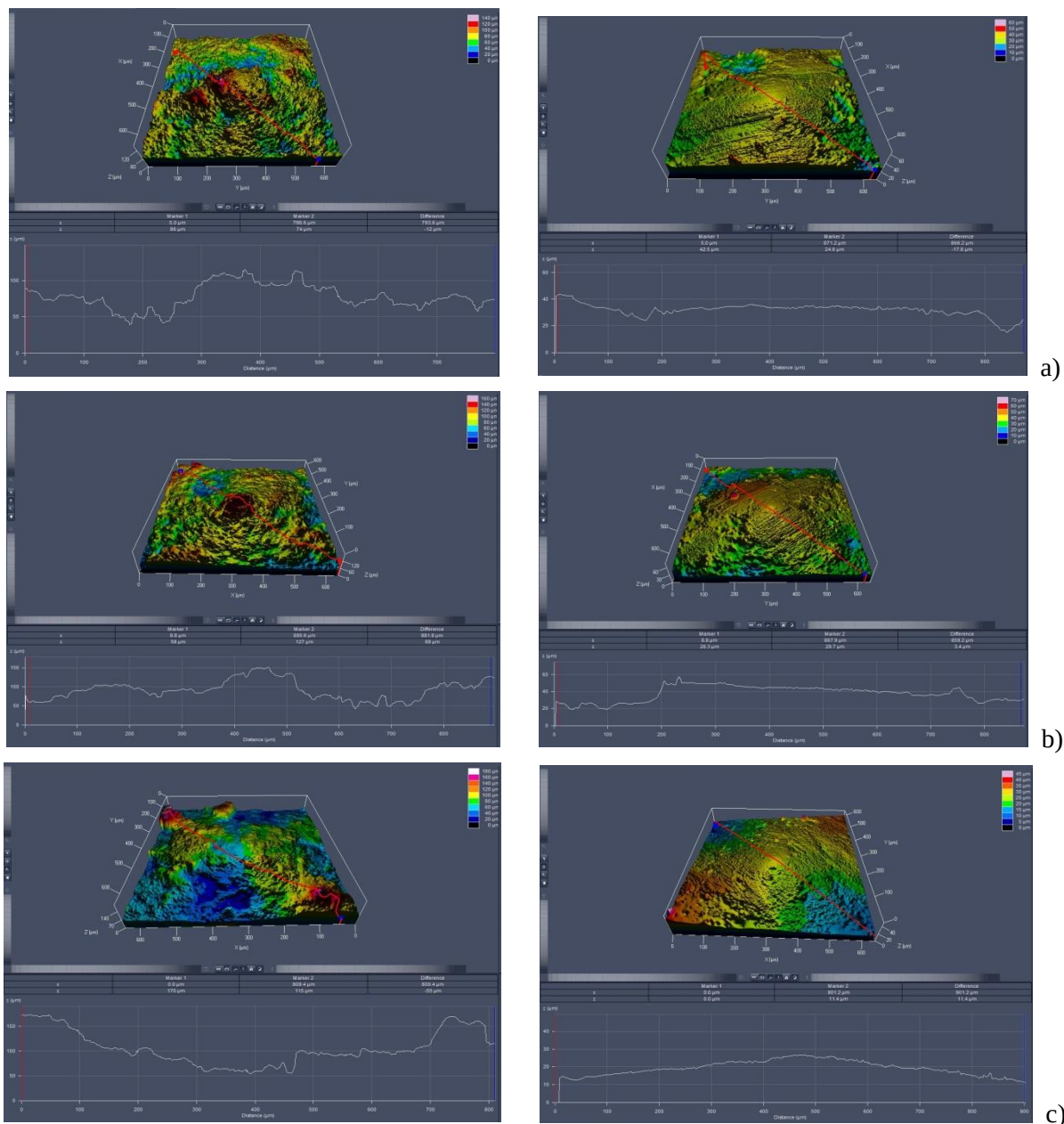


Figura 6. Imágenes por Microscopía Laser Confocal obtenidas sobre el recubrimiento del experimento a) E1, con las huellas de los ensayos de desgaste POD realizados, a la derecha b) E3, con las huellas de los ensayos de desgaste POD realizados, a la derecha c) E7, con las huellas de los ensayos de desgaste POD realizados, a la derecha

De las Tablas N°7 y N°8, podemos decir entonces que el factor de la presión de acetileno es el que tiene mayor influencia en el valor óptimo del CDF obtenido del recubrimiento y en el óptimo de la I_{CORR} , seguido de la presión de oxígeno, como factor de influencia. Los valores promedio también nos permiten encontrar una combinación de parámetros que será optimizada, respecto a los niveles de los factores analizados en este trabajo. Corresponde al valor máximo por fila que encontremos en el

promedio de la respuesta S/R, que está asociado a cada factor. Por lo que de la Tabla N°7 podemos encontrar que el óptimo Nivel de oxígeno es el Nivel 1, el del acetileno, el nivel 3 y el del aire, el nivel 1, con lo que se obtiene la combinación de parámetros con código 1 3 1. De la Tabla N°7, podemos observar que esta combinación no fue utilizada durante las pruebas realizadas, dado esto por el fraccionamiento que el método Taguchi hace del diseño Factorial del experimento, pero el

método nos predice que redundará en el mejor desempeño de la característica explorada CDF, con los niveles de los factores utilizados, cuando se llevan a los niveles establecidos según el código

experimental 1 3 1 o nivel bajo de la presión de oxígeno, nivel alto de la presión del acetileno y nivel bajo de presión de aire.

Tabla 6. Resultados experimentales y relación S/R, para el Coeficiente de fricción (CDF) y para la Corriente de Corrosión (I_{CORR}).

Exp.	Código	Oxígeno	Acetileno	Aire Comprimido	CDF	S/R_{CDF}	I_{CORR} [A]	$S/R_{I_{CORR}}$
1	1 1 1	53	8	7	0,04023	27,8134	4,6e-6	106,401
2	1 2 2	53	10	10	0,05688	24,5643	7,1e-6	102,789
3	1 3 3	53	12	15	0,03613	28,8264	7,4e-6	102,415
4	2 1 2	60	8	10	0,05169	25,6139	5,3e-6	105,239
5	2 2 3	60	10	15	0,1558	12,8353	5,9e-6	104,507
6	2 3 1	60	12	7	0,05594	24,9219	9,1e-6	98,6387
7	3 1 3	65	8	15	0,05954	24,2331	4,1e-6	107,195
8	3 2 1	65	10	7	0,06378	23,4965	2,4e-5	91,0369
9	3 3 2	65	12	10	0,05482	25,1221	3,0e-5	86,3941

Tabla 7. Respuesta S/R para Coeficiente de Fricción (CDF).

Factor	S/R Promedio [dB]			
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Max-min
Oxígeno	27,0680	21,1237	24,2839	5,9443
Acetileno	25,8868	20,2987	26,2901	5,9914
Aire comprimido	25,4106	25,1001	21,9649	3,4457

Tabla 8. Respuesta S/R para Corriente de corrosión (I_{CORR}).

Factor	S/R Promedio [dB]			
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3	Max-min
Oxígeno	103,8681	102,7949	94,8753	8,9928
Acetileno	106,2781	99,4443	95,8158	10,4623
Aire comprimido	98,6921	98,1406	104,7055	6,5649

Para la característica de I_{CORR} , se realiza el mismo análisis y se obtiene que el óptimo nivel de oxígeno es el nivel 1, el del acetileno, el nivel 1 y el del aire, el nivel 3, con lo que se obtiene la combinación de parámetros con código 1 1 3. De la Tabla N°6, podemos darnos cuenta que esta combinación tampoco fue utilizada durante las pruebas realizadas y nuevamente el método nos predice que redundará en el mejor desempeño de la característica explorada I_{CORR} , con los niveles de los factores utilizados, cuando se llevan a los niveles establecidos según el código experimental 1 1 3 o nivel bajo de la presión

de oxígeno, nivel bajo de la presión del acetileno y nivel alto de presión de aire.

Otra capacidad que ofrece el método Taguchi, está en determinar si existe interacción de los factores utilizados en el experimento realizado, lo que nos puede determinar si se necesita experimentación adicional para lograr mejores resultados en el diseño de experimentos, así como el valor de la propiedad al realizar el cálculo del valor de la misma para ese óptimo con la combinación de parámetros encontrada. Después de realizar el análisis de interacción se encontró que existe interacción entre

todos los factores, por lo que no se puede predecir el valor final de ninguna de las propiedades optimas encontradas por combinación de parámetros, con el análisis que se hizo por Taguchi. Sabemos que las combinaciones aquí determinadas producirán la mejor respuesta CDF o I_{CORR} , pero no podemos predecir el valor que asumirán, tan solo que serán menores que $CDF < 0,03613$ o de $I_{CORR} < 4,10E-6$ A.

4. CONCLUSIONES

Se produjeron recubrimientos de óxido de cromo sobre sustratos de bronce utilizando la técnica de proyección térmica con llama en frío, se varían las presiones de gases siguiendo las recomendaciones de un diseño de experimentos Taguchi de arreglo ortogonal L9.

En los recubrimientos producidos, el experimento 3 logró el nivel máximo de la relación $S/R=28,8264$ para el coeficiente de fricción, el cual produce el menor valor de $CDF=0,03613$. Por otro lado, los recubrimientos producidos en el experimento 7 se destacan por tener el nivel máximo de la relación $S/R=107,1948$ para la densidad de corriente de corrosión, el cual produce el menor valor de la $I_{CORR}=4,10E-6$ A.

Con el análisis de influencia de factores desarrollado dentro del método Taguchi, podemos asegurar que el mejor desempeño de la característica CDF, con los niveles de los factores utilizados en el experimento, cuando se llevan a los niveles establecidos según el código experimental 1 3 1 o presión de oxígeno en 3,65 Bar, presión del acetileno en 0,83 Bar y presión de aire en 7 psi, producirán un recubrimiento que tendrá un CDF mucho menor que el definido por el experimento 3. Ahora bien bajos valores de I_{CORR} se apreciaron cuando se alcanzan los niveles establecidos según el código experimental 1 1 3 o presión de oxígeno en 3,65 Bar, presión del acetileno en 0,55 Bar y presión de aire en 15 psi, que producirán un recubrimiento que tendrá un valor de I_{CORR} mucho menor que el definido por el experimento 7. La teoría soporte de Taguchi indica que aunque estas combinaciones de factores no fueron de experimentos realizados, producirá el óptimo buscado para cada propiedad de respuesta analizada.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos nuestro agradecimiento a COTECMAR, por el apoyo recibido con los equipos

y las instalaciones, a COLCIENCIAS a través del proyecto Resistencia a la corrosión y al desgaste de recubrimientos para aplicaciones en la industria naval aplicados por la técnica de proyección térmica, con código 1101-502-27024 y a los laboratorios y operarios de la Unidad de materiales y procesos y a los laboratorios de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, por el apoyo recibido para los diversos análisis y experimentación realizada.

6. REFERENCIAS

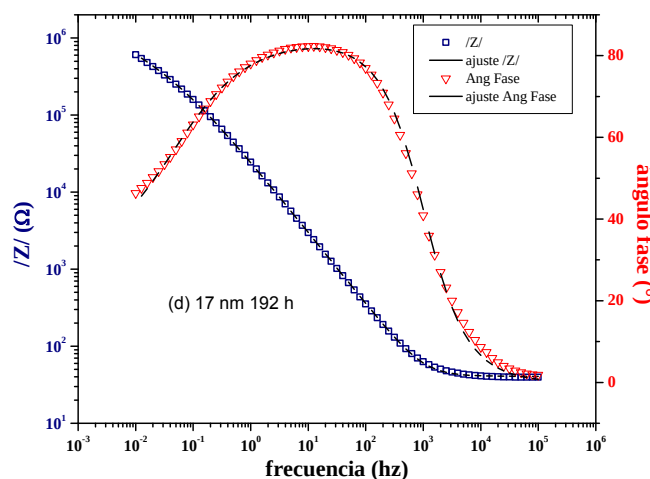
- [1]. Saravanan P, Selvarajan V, Srinivasa R. D, Joshi S, Sundararajan G. Mater. Manuf. Process, 2000; 15 (1): 139-153.
- [2]. Shamim T, Xia C, Mohanty P. Int. J. Therm. Sci. 2007; 46: 755-767.
- [3]. Mostaghimi J, Chandra S, Ghafouri-Azar R, Dolatabadi A. Surf. Coat. Tech., 2003; 163-164: 1-11.
- [4]. Chien T, Jean M, Lu M, Huang W. J. Chin. Inst. Journal Ind. eng., 2010; 27(2): 90-102.
- [5]. Ouyang J, Sasaki S. Wear, 2001; 249:56-67.
- [6]. González A, Henao J, Díaz A, López E, Vargas F. Rev. Latinam. Metal. Mater, 2012; 33 (2): 272-281.
- [7]. Gök M, Küçük Y, Gencel O, Koç V, Brostow W. Mech. Adv. Mater. Struc., 2011; 18: 389-395.
- [8]. Rao R, Das S: Mater. Design, 2010; 31: 3227-3233.
- [9]. Li C, Zhao H, Takahashi T, Matsumura M. Mat. Sci. Eng. A - Struct, 2001; 308: 268-276.
- [10]. Li C, Zhao H, Matsumura M, Takahashi T, Asahara M, Yamaguchi H. Surf. Coat. Tech., 2000; 124: 53-60.
- [11]. Liu H, Tao J, Xu J, Chen Z, Gao O. Surf. Coat. Tech., 2009; 204: 28-36.
- [12]. Cellard A, Zenati R, Garnier V, Fantozzi G, Baret G. J. Eur. Ceram. Soc., 2007; 27: 1017-1021.
- [13]. Ahn H-S, Kwon O-K. Wear, 1999; 225-229: 814-824.
- [14]. Goyal T, Singh R, Sidhu T. Mater. Manuf. Process, 2012; 27: 185-192.
- [15]. Phadke M S, Quality Engineering Using Robust Design, Prentice Hall (USA). AT&T Bell Laboratories. 1989. Cap. 1-4.
- [16]. Manual de Funcionamiento y Piezas de repuesto. CastoDyn DS 8000. Castolin-Eutectic. 2011.

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS NbN/Nb MEDIANTE EIS

Jhon J. Olaya¹ F.* y Wilson Hernández

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia

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



RESUMEN

En este trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión de los multicapas nanométricas de NbN/Nb producidas por el sistema de sputtering con magnetron desbalanceado. Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos AISI 304 y silicio (100) variando el valor del periodo de la bicapa desde 17 a 500 nm. Se determinó la resistencia a la corrosión usando técnica de espectroscopía electroquímica de impedancia empleando una solución de NaCl al 3%. La microestructura de recubrimientos producidos fueron caracterizados con difracción de rayos X (DRX) y microscopia de barrido electrónico (MEB). Las multicapas con periodos a escala nanométrica presentaron la mejor resistencia a la corrosión que el sustrato y su mecanismo de corrosión se discute en esta investigación.

Palabras Claves: multicapas, nitruro niobio, impedancia

PRODUCTION AND CORROSION RESISTANCE OF NIOBIUM NITRIDE-NIOBIUM MULTILAYERS FILMS USING EIS

ABSTRACT

Through this research will evaluate the corrosion resistance of the NbN/Nb nanometric multilayers produced by unbalanced magnetron sputtering. The coatings were deposited upon steel AISI 304 and silicon (100) varied the bilayer period between 15 and 500 nm. The corrosion resistance was established through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using a 3% NaCl solution. These results are complemented by structural characterization techniques such as X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The multilayers with lower bilayer period shown the best corrosion resistance than the substrate and the corrosion mechanism is discussed in this research.

Keywords: multilayers, niobium nitride, impedance

1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable austenítico AISI 304 se caracteriza por ser uno de los materiales más usados en la industria debido a su buena resistencia a la corrosión, tonalidad brillante y su bajo precio relativo. Sin embargo, su durabilidad puede estar influenciada por el pH del medio corrosivo en contacto con la superficie y la presencia de iones Cloro [1]. Por ejemplo la industria de procesamiento de alimentos que hace uso de procesos de desinfección de la maquinaria y contenedores con agentes desinfectantes, a base de hipoclorito de sodio que contiene iones Cl^- , pueden generar corrosión por picadura en los aceros inoxidables [1].

Para ello, una alternativa eficiente y ambientalmente limpia para mejorar la resistencia a la corrosión en aceros es el uso de recubrimientos que sean inertes a ambientes con iones de cloruro. Actualmente es factible producir recubrimientos de distintos compuestos como óxidos, carburos o nitruros, siendo estos últimos muy interesantes por su excelente combinación de propiedades debido a su alta dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión.

En los últimos años se ha estado investigando en la síntesis y propiedades de películas delgadas de nitruros de niobio (NbN) [2-5]. Este nitruto metálico despertó interés por sus propiedades superconductoras, pero recientemente se han descubierto nuevas características como su dureza, resistencia al desgaste [2] y a la corrosión [6-9]. También se han mostrado que las películas de NbN en forma de multicapa con otros nitruros mejoran notablemente la resistencia a la corrosión y desgaste de los aceros [6,10], sin embargo hay poca información científica sobre la síntesis y la evaluación de la resistencia a la corrosión en materiales con arquitectura de multicapas de nitruto de niobio-niobio depositadas sobre acero AISI 304 [11], existe así un vacío al respecto y se presenta una oportunidad de investigar sobre el particular.

Las multicapas son materiales compuestos que tienen capas con espesor individual para cada componente; el espesor para el cual se repite la composición de la multicapa es conocido como periodo. Este tipo de estructura, y en especial las del tipo metal/nitruto metálico, ha sido aplicada durante varios años en campos como el óptico, el magnético y el electrónico [12-15]. Estos materiales han centrado un importante esfuerzo en ciencias básicas

e ingeniería debido al incremento de la densidad que mejora las propiedades mecánicas del sistema.

El objetivo del presente estudio es evaluar el comportamiento a la corrosión mediante espectroscopia de impedancia electroquímica de multicapas de NbN/Nb a escala nanométrica, depositadas mediante el sistema de magnetron desbalanceado, y correlacionar los resultados con el número de bicapas y un acero inoxidable AISI 304.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de NbN/Nb fueron producidos mediante el sistema de sputtering con magnetron desbalanceado, empleando un blanco de niobio (99,99 % de pureza) de 10 cm de diámetro y una distancia blanco-sustrato de 5 cm. En el depósito de películas de Nb se empleó un flujo de argón de 9 sccm y para la producción de NbN se activó el nitrógeno con flujo de 3 sccm. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 5×10^{-1} Pa, con el sustrato a temperatura ambiente y con corriente de descarga de 170 mA y potencia de descarga de ~340W.

Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y silicio (100) con 99,99 % de pureza. Previo al depósito, los sustratos de acero fueron pulidos hasta obtener acabado de brillo espejo, posteriormente fueron limpiados mediante ultrasonido con baños de acetona e isopropanol sucesivamente durante 2 minutos cada uno.

Se depositaron ocho multicapas con una micra de espesor total y variando el periodo total en 1000 nm (1 bicapa), 500 nm (2 bicapas), 100 nm (5 bicapas), 50 nm (10 bicapas), 33 nm (15 bicapas), 25 (20 bicapas) nm y 17 nm (30 bicapas) (ver tabla 1).

La resistencia a la corrosión de las multicapas de NbN/Nb se evaluó mediante ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica. Un electrodo de calomel saturado (SCE) y un electrodo de grafito de alta pureza se emplearon como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Para evitar caída de diferencia óhmica los electrodos fueron ubicados en posiciones fijas en la celda. El área de exposición de la muestra fue de $0,79 \text{ cm}^2$. Se usó una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente. Se empleó un voltaje AC de 10 mV con una frecuencia inicial de 100 mHz y final de 0.01 kHz. A fin de evaluar el comportamiento a la corrosión de los diferentes

recubrimientos las mediciones se realizaron después de 1, 24, 48, 72 y 168 horas de estar inmersa las muestras en la solución. Las pruebas se realizaron con un potenciostato-galvanostato marca GAMRY Instruments referencia 600. El equipo tiene una resolución de voltaje de 20V y de corriente de 1fA.

La estructura de las multicapas de NbN/Nb se estudió mediante DRX en un equipo X-pertPro Panalytical con línea monocromática $\alpha\alpha$ del cobre ($1,540998\text{\AA}$) trabajando a 40 kV y 30 mA, con un tiempo por paso de 0,50 s y un tamaño de paso de $0,020^\circ$ (2θ) en modo continuo y usando la configuración geométrica Bragg-Brentano. El estudio morfológico superficial de los recubrimientos depositados sobre AISI 304 y la sección transversal sobre sustratos de silicio se observó mediante SEM, con un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y un voltaje de 30 kV. Los espesores de las películas fueron medidos con un perfilómetro DEKTAK 150.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los espectros de DRX para las multicapas de NbN-Nb producidas. Se puede observar una mayor intensidad en los picos del niobio en la dirección (111) y la presencia de la fase FCC del NbN en las orientaciones (111) en $34,7^\circ$, (200) en $41,1^\circ$ y $67,9^\circ$ (311) empleando la tarjeta JCPDS No. 010882404. Nótese que la orientación (111) es mayor con el incremento del número de interfaces. Esto puede ser explicado por la geometría de la estructura FCC del NbN la cual tiene sobre la superficie (111) la menor difusividad debido que el catión tiene tres ligaduras, mientras que la superficie (200) presenta la mayor difusividad debido a que el catión tiene solo una ligadura. Esto significa que hay una evolución de la textura [111] debido a la alta difusión de los átomos adsorbidos de Nb en las superficies (200) [16].

La Figura 2 presenta la sección transversal de la multicapa con periodo 100 nm, se puede observar una estructura densa, compacta, con un espesor constante y homogéneo, con un crecimiento columnar interrumpido por un proceso de renucleación en la formación de las interfaces [16]. Las zonas claras son las películas de niobio y las oscuras el nitruro de niobio. Esta morfología se ajusta bien a la zona T del modelo de crecimiento descrito por Thornton [17].

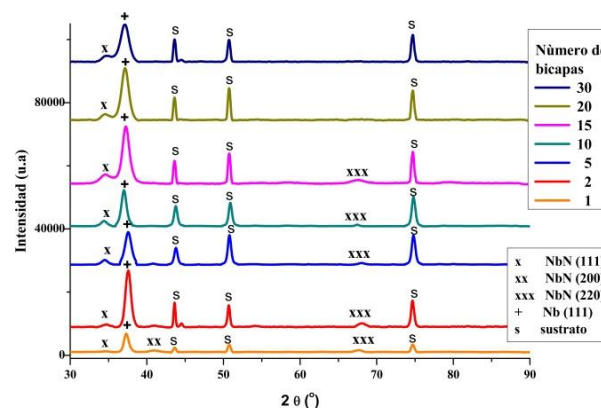


Figura 1. Espectros DRX de las multicapas de NbN/Nb en función del número de bicapas.

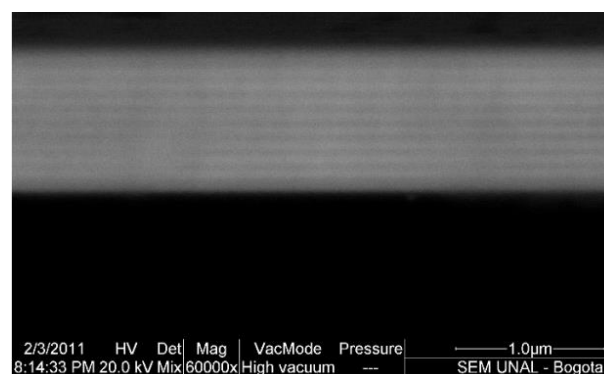


Figura 2. Sección transversal de la multicapa de 100 nm de periodo, tomada a 60000X [16].

En la Figura 3 se muestran los diagramas de Bode para las distintas multicapas, los cuales fueron tomados para un tiempo de inmersión de 192 horas. Se debe tener en cuenta que el módulo de la impedancia ($|Z|$) de las multicapas a bajas frecuencias presenta un valor de aproximadamente un orden de magnitud más elevado que el del acero AISI 304, esto indica que la resistencia a la polarización de estos recubrimientos se incrementó al cabo del citado lapso de inmersión en el electrolito y por ende su resistencia a la corrosión aumentó.

De otro lado se observa que el período de la multicapa tiene influencia en el módulo de la impedancia, pues al variar aquel, éste también lo hace, aunque no en relación directa; a bajas frecuencias $|Z|$ oscila alrededor de $5 \times 10^5 \Omega$ (período 1000 nm) presentando un máximo de $7,5 \times 10^5 \Omega$

(período =100 nm) y un mínimo de $4 \times 10^5 \Omega$ (período= 25 nm).

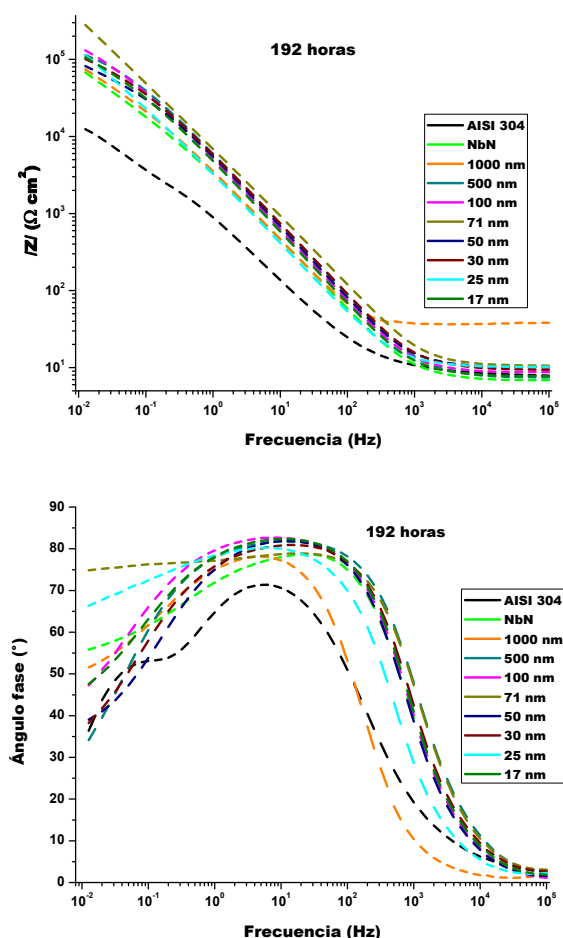


Figura 3. Diagramas de Bode en función del período de las multicapas para tiempos de inmersión de 192 horas.

En relación con el ángulo de fase, el comportamiento de las multicapas presenta una meseta, cuya altura es muy cercana a 90° , demostrando que las multicapas permanecen constantes durante dicho lapso y que su respuesta es de índole capacitiva [18]. En estos resultados también se puede apreciar una meseta que puede ser explicada por la formación de una película pasiva de óxido cromo y de óxido de niobio producidas con el tiempo de ensayo y porque los poros de dichas multicapas se taponaron. Ahora bien, cuando varía el período de las multicapas el ángulo de fase también hace lo propio, sin embargo, este cambio no es directamente proporcional sino que la variación se hace alrededor del espectro de la multicapa de 100 nm de período.

El circuito equivalente propuesto para modelar el comportamiento de las multicapas se ha esquematizado en la Figura 4c. Este modelo considera que la corrosión de las películas depositadas mediante sputtering generalmente se localiza en los poros permeables donde el electrolito corrosivo penetra hacia el sustrato (Figura 4a), por lo tanto el recubrimiento cerámico puede considerarse como un capacitor con fugas [19]. El circuito eléctrico de la Figura 4c ha sido empleado en varios estudios [19-20] para representar recubrimientos porosos y está integrado por los siguientes elementos:

- R.E: electrodo de referencia
- W.E: electrodo de trabajo
- R_{soln} : resistencia de la solución [$\Omega \cdot cm^2$]
- R_{po} : resistencia a la transferencia de carga de la porosidad [$\Omega \cdot cm^2$]
- C_c : Capacitancia del recubrimiento [F/cm^2]
- C_2 : capacitancia del metal expuesto [F/cm^2]
- R_{cor} : resistencia a la transferencia de carga de la interfaz sustrato-recubrimiento [$\Omega \cdot cm^2$]

Como se puede apreciar en la Figura 4c dos elementos conectados en paralelo C_2 y R_{cor} describen la transferencia de carga eléctrica a la interface sustrato-recubrimiento a través de los poros. R_{po} y C_c representan las propiedades de las multicapas. R_{po} puede calcularse mediante la siguiente ecuación [21]:

$$R_{po} = \frac{\rho l}{PA} \quad (1)$$

Siendo ρ la resistividad del electrolito en los poros, “ l ” es la longitud de los poros, “ A ” el área expuesta y “ P ” la porosidad del recubrimiento. Como se puede deducir de esta relación matemática, R_{po} y P son inversamente proporcionales.

Por su parte C_c representa la capacitancia del recubrimiento y está determinada por la composición y estructura del material de las multicapas. Puede calcularse mediante la siguiente ecuación [20]:

$$C_c = \frac{\epsilon \epsilon_0 (1-P)A}{d} \quad (2)$$

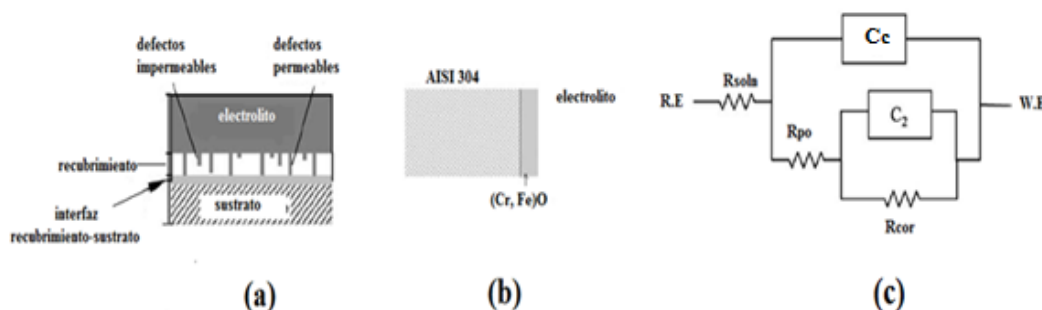


Figura 4. (a) Esquematización de un recubrimiento sumergido en un electrolito [21]. (b) Circuito equivalente usado para modelar el comportamiento electroquímico de las multicapas de NbN/Nb. (c) circuito eléctrico usado para modelar las multicapas.

Donde “r” es el factor de rugosidad del recubrimiento, ϵ es la constante dieléctrica de la película delgada, ϵ_0 es la constante de permitividad en el espacio libre ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m) y “d” el espesor del recubrimiento.

Al realizar el modelamiento mediante el circuito propuesto el porcentaje de error estuvo entre el 0.08 % y 2%, luego se puede afirmar que el modelo propuesto simula bastante bien el comportamiento de las multicapas de NbN/Nb. Para corroborar esto se presenta en la Figura 5 algunos diagramas de Bode (módulo de impedancia y ángulo) junto con sus respectivas curvas ajustadas mediante la simulación; obsérvese el buen ajuste entre las curvas reales (trazos de colores) y las curvas logradas mediante el modelamiento.

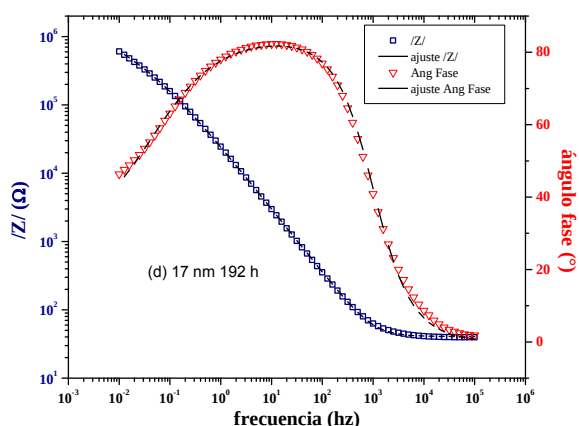


Figura 5. Diagramas de Bode y sus curvas de ajuste mediante circuitos eléctricos correspondientes a las multicapas de período: 1000 nm (a), 100 nm (b), 50 nm y 17 nm. El tiempo de inmersión para todas fue 192 horas.

En estos espectros se puede observar que la resistencia de la solución (R_{sol}) presenta valores bajos ($5-19 \Omega \cdot \text{cm}^2$), esto se debe a la contribución realizada por el electrolito [22]. Los valores de impedancia a bajas frecuencias (0.01 Hz) del acero AISI 304 son menores si se comparan con los valores calculados para las multicapas (aproximadamente 1 orden de magnitud), según Merl et al. [23] dicho parámetro demuestra que la película posee buenas propiedades protectoras anticorrosivas frente al ataque del electrolito.

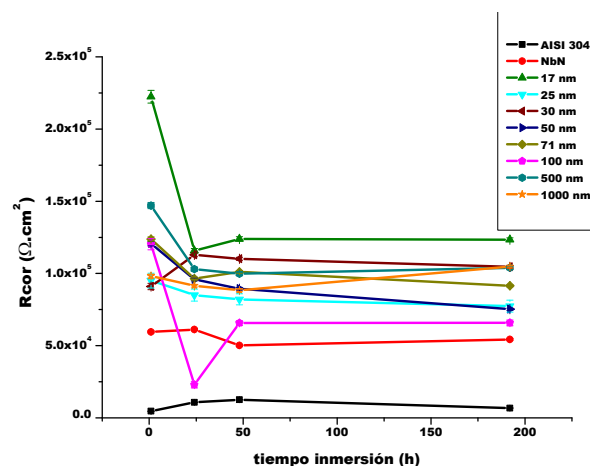


Figura 6. Variación de la resistencia a la polarización de la interface sustrato-recubrimiento (R_{cor}) en función del tiempo de inmersión y del período de las multicapas

La Figura 6 muestra cómo cambia R_{cor} en función del tiempo de inmersión para las distintas multicapas. En la gran mayoría de las multicapas se observa una disminución de la resistencia en las primeras 48 horas de prueba, que puede atribuirse a la formación de corrosión localizada generada por el paso del electrolito a través de la porosidad de las

multicapas desde la superficie del recubrimiento hasta la interface, sin embargo con el aumento del tiempo de ensayo hasta 168 horas se aprecia que el valor R_{cor} se mantiene casi constante posiblemente atribuido a que los productos de corrosión han taponado los poros que tiene el recubrimiento [24].

Ahora bien, según algunos autores [23,25-27] un mejor indicador de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos es la resistencia a la polarización (R_{pol}). Con valores elevados de R_{pol} , se logra mayor protección contra la corrosión y menos defectos se presentan en las películas delgadas. Además, es inversamente proporcional a la tasa de corrosión [22]. Para calcular R_{pol} se recurre a la siguiente relación matemática:

$$R_{pol} = R_{po} + R_{cor} \quad (3)$$

La figura 7 presenta el comportamiento de R_{pol} frente al tiempo de inmersión y al período de la multicapa. Se observa que este parámetro toma valores más elevados en las multicapas que la capa de NbN y el acero AISI 304 confirmando que estos recubrimientos ofrecen mejor protección contra la corrosión.

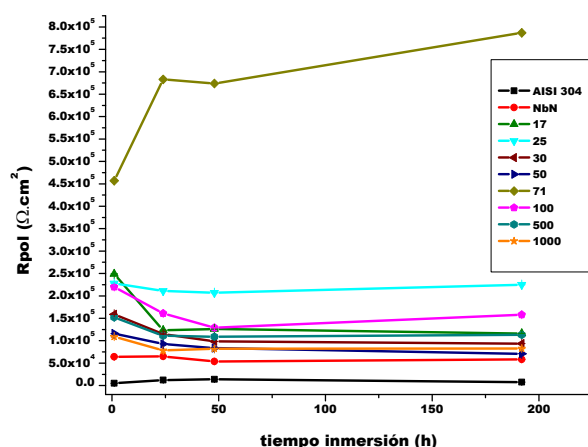


Figura 7. Variación de la resistencia a la polarización (R_{pol}) en función del tiempo de inmersión y del período de la multicapa

En relación con el cambio que experimenta R_{pol} a través del tiempo se aprecia que para la mayoría de las multicapas en la primera hora de inmersión la resistencia a la polarización presenta un valor elevado, sin embargo, a 48 horas se aprecia una caída de R_{pol} , finalmente permanece constante hasta las 192 horas. Un aumento en la resistencia a

la polarización y por ende la disminución de la porosidad, indica una combinación de dos fenómenos: acumulación de productos de corrosión en dichos defectos (cerrando los poros), y pasivación del sustrato y de las capas del recubrimiento [28-29].

Otro parámetro obtenido mediante modelamiento de los circuitos eléctricos y que sirve para analizar la resistencia a la corrosión es la capacitancia del recubrimiento (C_c), la disminución de este parámetro indica que el recubrimiento aumenta su porosidad, a su vez una mayor cantidad de poros permite que el electrolito penetre y afecte el sustrato [30]. Es pertinente aclarar que para el acero AISI 304 el significado que tiene C_c es la pasivación de su superficie formando una película de óxido, dicha capa posee mejores propiedades capacitivas que las multicapas de NbN/Nb, para explicar esta afirmación primero hay que definir la capacitancia de la capa a través de la siguiente ecuación [31]:

$$C_c = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d_{ox}} \quad (4)$$

Siendo “A” el área efectiva, d_{ox} el espesor de la capa de óxido, “ ϵ ” es la constante dieléctrica de la capa y “ ϵ_0 ” es la constante de permitividad en el espacio libre ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m). Esta ecuación es análoga a la ecuación 2; asumiendo que tanto los espesores como las áreas permanecen constantes, un menor valor de la capacitancia en las multicapas es explicado porque ϵ es menor en estas respecto del valor que esta constante tiene en el acero.

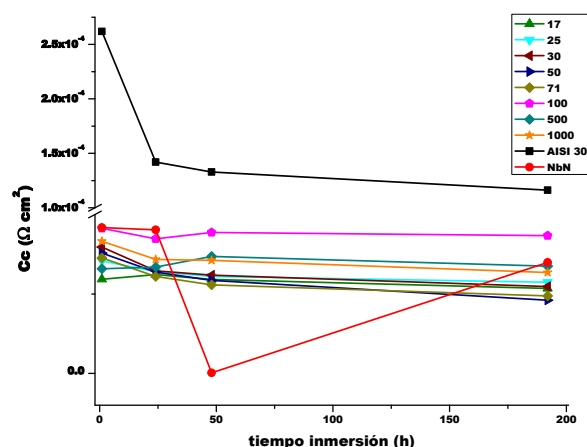


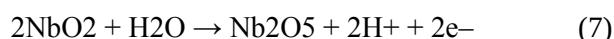
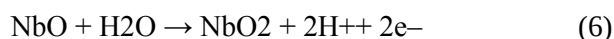
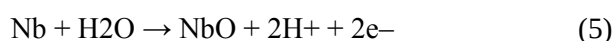
Figura 8. Variación de C_c con respecto al tiempo de inmersión y al período de la multicapa.

La Figura 8 muestra la variación de la capacitancia de las multicapas de NbN/Nb en función del tiempo de inmersión y del período de bicapa. También se ha incluido los resultados para el acero AISI 304. En general, se puede apreciar que Cc de las multicapas presenta una disminución durante las 192 horas de inmersión en el electrolito, esto posiblemente es debido a la formación o aumento del área de los microporos y penetración del electrolito en la sección transversal del recubrimiento [32].

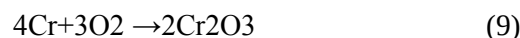
Adicionalmente, en la Figura 8 se aprecia que las multicapas con períodos mayores (1000, 500 y 100 nm) durante todo el tiempo de inmersión mostraron una elevada capacitancia respecto de las demás multicapas, este hecho muestra que dichos recubrimientos presentaron menor porosidad y por lo tanto fueron menos permeables al paso del electrolito. Por otro lado las multicapas de períodos menores (71, 50, 25 y 17 nm) en general exhibieron los valores más bajos de capacitancia de todas las multicapas, lo cual permite concluir que fueron más propensas al paso del electrolito.

Estos resultados electroquímicos se pueden utilizar para describir el modo de falla de corrosión en el material de estudio. Para esto se debe considerar que los recubrimientos producidos por PVD se caracterizan por presentar un contenido crecer con una estructura columnar con cierta cantidad de poros que constituyen un camino para que el electrolito ataque el sustrato, por ende la porosidad en los recubrimientos va en detrimento de la resistencia a la corrosión de los mismos. Sin embargo, cuando el recubrimiento posee una estructura en forma de multicapa se produce una cantidad de interfaces entre las distintas capas individuales que actúan como barreras restringiendo el paso del electrolito, por lo tanto estas arquitecturas poseen mayor resistencia a la corrosión.

Ahora bien, en el proceso de corrosión se produce una reacción anódica del NbN y Nb que favorece la formación una película pasiva de óxidos de niobio; las ecuaciones mediante los cuales estos compuestos se pueden resumir como:



Por otro lado, una vez el electrolito entra en contacto con el sustrato se puede dar el fenómeno de pasivación en la superficie del acero, es decir, se genera sobre su superficie una película de óxido de cromo mediante las siguientes ecuaciones:



La acumulación de estos óxidos protectores causa que en los diagramas de Bode (ángulo fase vs. frecuencia) registrados a 192 horas solo se identifique un solo pico. Simultáneamente cuando el electrolito alcanza la interfase sustrato-recubrimiento se genera la siguiente reacción electroquímica:



También se forman productos de corrosión constituidos por la oxidación del Fe del sustrato de acero AISI 304 según la siguiente reacción:



La reacción anódica de iones Cl^- y Fe^{2+} genera la acidificación del electrolito en defectos y poros a partir de la reducción del cloro presente en el electrolito y la oxidación del sustrato:



Estos productos de corrosión se pueden acumular en los poros taponándolos, luego la porosidad de la multicapas disminuirá con el tiempo.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se depositaron nanomulticapas de NbN/Nb sobre sustratos de AISI 304 con espesores de 1 μm , variando el valor del periodo de la bicapa entre 17 y 1000 nm.

De acuerdo con los resultados de DRX, se observó en las multicapas de NbN/Nb, la fase FCC para el NbN con una orientación mixta de (111) y (200) y BCC para el Nb en la dirección (111). Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se confirmó la obtención de la estructura en multicapa, siendo densa, compacta y sin delaminación o defectos visibles. Las multicapas NbN/Nb mejoraron la resistencia a la corrosión del acero AISI 304 debido a la formación de interfaces y la

pasivación de las superficies metálicas del recubrimiento y el sustrato. La mejor resistencia a la corrosión se observaron en las multicapas de menor periodo posiblemente por la mayor densidad de interfaces. En las multicapas de mayor periodo se observó una mejora de la resistencia a la corrosión con el tiempo de ensayo posiblemente debido al taponamiento de defectos como microporos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dirección de Investigación y Bienestar sede Bogotá, y a la Coordinación Curricular de la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo económico.

6. REFERENCIAS

- [1]. D. Talbot. Corrosion Science and Technology. Toronto, CRC Press, 1998.
- [2]. Sandu C.S, Benkahoul M, Parlinska-Wojtan M, Sanjinés R, Lévy F, Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. 2006, Surface & Coatings, Vol. 200,6544-6548.
- [3]. Cansever N, Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition. 2007, Thin Solid Films, Vol. 515, 3670-3674.
- [4]. Fenker M, Balzer M, Büchi R.V, Jehn H.A, Kappl H, LeeJ, Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications 2003, Surface and Coatings, Vols. 163-164,169-175.
- [5]. Du Xin-kang, Wang Tian-Min, Wang Cong, Chen Bu-liang, Zhou Long ,Microstructure and Optical Characterization of Magnetron Sputtered NbN Thin Films, 2007; Chinese Journal of Aeronautics 20, 140-144
- [6]. Espinoza, B.F.J y Gonzalez, J.H.Nuevos materiales superduros. 1999, Avance y Perspectiva, 21.
- [7]. Kim, S.K, Cha, B.C y Yoo, J.S, Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process. 2003, Surf. Coat. Techno, Vol. 434, págs. 177-178.
- [8]. Havey, K.S., Zabinski, J.S y Walck, S.D. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films, 1997, Thin Solid Films, 303, 238-243.
- [9]. Benkahoul M, Martinez E, Karimi A, Sanjinés R, Lévy F ,Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. 2004, Surf. Coat. Technol, 180-181,178-183.
- [10]. Hovsepianet P Low temperature CrN/NbN superlattice coatings deposited by combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique for applications in cutlery industry, in , Antibes-Juan-. Antibes-Juan-les-Pins, 1999, Proceedings of 12th International Colloquium on plasma processes, 130.
- [11]. Fenker M, Balzer M, Kappl H., Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications, 2003, Surface and Coatings Technology, 163-164, 169–175.
- [12]. Zhang Q, Leng Y.X, Qi F, Tao T, Huang N. Mechanical and corrosive behavior of Ti/TiN multilayer films with different modulation periods, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 257 (2007) 411–415
- [13]. Savisalo T, Lewis D.B, Hovsepian P.Eh, Munz W.D, Influence of ion bombardment on the properties and microstructure of unbalanced magnetron deposited niobium coatings, Thin Solid Films 460 (2004) 94–100
- [14]. Balaceanu M, Braic M, Pavelescu G, Properties of arc plasma deposited TiCN/ZrCN superlattice coatings, Surface and Coatings Technology, 200, 2005, 1084-1087
- [15]. Kakayama, T., Yamamoto, K. y Hiroshi, S. 1995, Materials Science & Engineering, 198, 19-24.
- [16]. Hernández W., J.J. Olaya, Producción y resistencia a la corrosión de multicapas de nitruro de niobio-niobio, Rev. LatinAm. Met. 2013, 33[1], 66-73.
- [17]. Thornton J. A, The microstructure of sputter-deposition coatings, Journa of Vacuum Science and Technology, (1986) 3059-3065.
- [18]. Chipatecua Y, Hernandez W. Olaya J.J. Multicapas nanometricas producidas por PVD: Tecnología eficiente y ambientalmente limpia, Bogotá, Ed. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013.pp 73
- [19]. Lin, C.H. y Duh, J.G, Electrochemical impedande spectroscopy (EIS)study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5% wt. % NaCl solution. 2009, Surface & Coatings Technology, 204, 784-787.
- [20]. Liu C, Bi Q, Matthews A, EIS comparasion on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution. 2001, Corrosion Science, 43, 1953-1961.
- [21]. Liu C, Leyland A Matthews A, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in

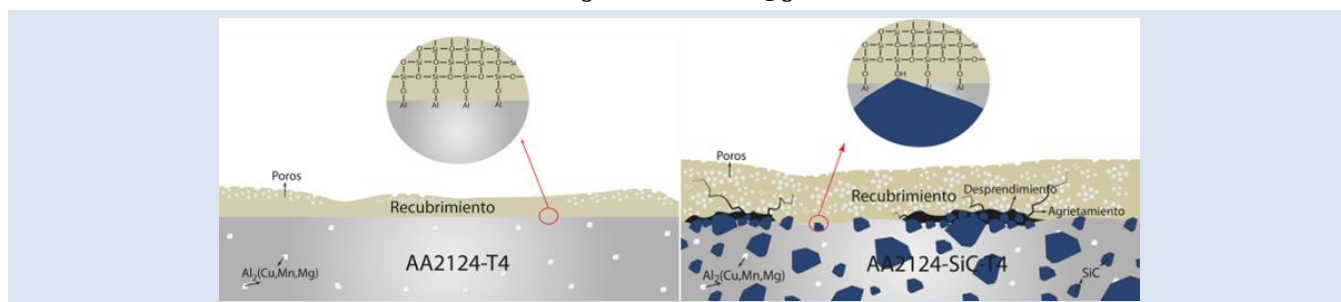
- 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of circuits for EIS data modelling. 2003, Corrosion Science, 445, 1243-1256.
- [22] Ahn, S.H, Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. 2004, Surf. Coat. Technol., 177-178, págs. 638-644.
- [23] Merl D.K, Panjan P, y Macek, M, The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates. 2004, Electrochimica Acta, 49, 1527-1533.
- [24] Wang H.W, The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings. 2000, Surface and Coatings Technology, 126, 279-287.
- [25] Ahn, S.H, Choi YS, Y.S, Kim, J.G, Han, J.G, A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method, 2002, Surface and Coatings Technology, 2-3, 319-326.
- [26] Chang K.L, HanS, Lin, J, Hus J.W, Shih H.C, The effect of MEVVA implanted Cr on the corrosion resistance of CrN coated low alloy steel by cathodic arc plasma deposition, 2003, Surface and Coatings Technology, 172, 72-73.
- [27] A study on the quantitative determination of through-coating porosity in PVD-grown coatings. Ahn, S.H, y otros. 2004, Applied Surface Science, Vol. 233, págs. 105-114.
- [28] Tomlinson M, Lyon S.B, Hovsepian P, Munz W.D M, Corrosion performance of CrN/NbN superlattice coatings deposited by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique, 1999, Vacuum, 53, 117-121.
- [29] Kocijan A, Merl D.K, Jenko, M, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, 2006, Thin Solid films, 514, 204-211.
- [30] Grips W.V.K, Barshilia H.C, Selvi, E.V, Valatavi K, Rajam K.S, Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared and reactive direct current magnetron sputtering. 2006, Thin Solid Films, 514, 204-211.
- [31] Chang Y.Y, Wang D.Y, Corrosion behavior of CrN coatings enhanced by niobium ion implantation 2004, Surface & Coatings Technology, 188-189, 478-483.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HÍBRIDOS SOL-GEL BASE TEOS:GPTMS:APTES PARA LA PROTECCIÓN CONTRA LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN AA2124-T4 Y SU MATERIAL COMPUESTO AA2124-T4/25%SiCp

Geraldine A. Contreras¹, Claudia Nieves-Barrera^{2*}, Érika N. Remolina³, Carlos A. Hernández-Barrios³, Zhu Liu⁴, Ana E. Coy³, Fernando Viejo²

1: Coordinación de Ingeniería de Materiales, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. 2: Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 3: Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. 4: Corrosion and Protection Centre, School of Materials, University of Manchester, Reino Unido.

*e-mail: ingclaudiabarrera@gmail.com



RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron recubrimientos híbridos sol-gel sobre la aleación AA2124-T4 y su material compuesto de matriz metálica (MMC, por sus siglas en inglés) AA2124-T4/25%SiCp, empleando para la formación del sol tetraetoxisilano (TEOS), glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES). Como variable de síntesis se analizó la influencia de la relación molar APTES:GPTMS que se modificó entre 0,15:1 y 0,25:1. Los soles fueron analizados mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y análisis reológico, y los recubrimientos obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica barrido (MEB). Así mismo, con objeto de evaluar su resistencia a la corrosión, se llevaron a cabo ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica. Los resultados obtenidos mostraron un aumento significativo de la resistencia a la corrosión en ambos materiales recubiertos; los mejores resultados se evidenciaron para la aleación AA2124-T4, presentando una disminución de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) alrededor de tres órdenes de magnitud y un incremento del rango de pasivación de hasta dos veces el presentado por la aleación base. Por otro lado, la presencia de partículas de refuerzo de SiC ejerció una influencia negativa en las características morfológicas de los recubrimientos obtenidos sobre el material compuesto, presentando así un menor grado de protección con relación a la aleación base. Por otra parte, con relación al efecto de la relación molar APTES:GPTMS, se apreció que a medida que se incrementaba dicha relación, se aceleraba el proceso de gelificación y, por tanto, la viscosidad del sol, alterando significativamente las características morfológicas del recubrimiento en función del tiempo de envejecimiento evaluado.

Palabras Claves: Corrosión, Recubrimientos Sol-Gel, Aleaciones de aluminio, Materiales compuestos

SYNTHESIS OF HYBRID SOL-GEL COATINGS FOR CORROSION PROTECTION OF THE ALLOY AA2124-T4 AND ITS COMPOSITE AA2124-T4/25% SiCp

ABSTRACT

In the present work the corrosion protection of hybrid sol-gel coatings applied on the AA2124-T4 aluminium alloy and its composite AA2124-T4/25%SiCp was evaluated. For this purpose, hybrid sols were synthesized combining tetraethylorthosilicate (TEOS), glycidoxypropyltriethoxysilane (GPTMS) and 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES). In this regard, its influence was studied varying the APTES:GPTMS molar ratio from 0.15:1 to 0.25:1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and rheological tests were used to analyze the sol properties, while coatings were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM); further their corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic anodic polarization test in aerated 0.1 M NaCl solution. Under some specific experimental conditions, it was possible to obtain relatively homogeneous and uniform hybrid sol-gel coatings with improved electrochemical properties on both materials, the parent alloy AA2124-T4 and its composite AA2124-T4/25%SiCp. In this sense, the alloy AA2124-T4 experienced a reduction of the corrosion current density (i_{corr}) of about three orders of magnitude, which was combined with better passivation behaviour. However, the presence of SiC particles within the composite damaged the morphological characteristics of the sol-gel coatings obtained and reduced their corrosion protection properties, with regard to the parent alloy. Concerning the influence of the APTES precursor in the gelation process, the experimental results showed that an increase of the APTES:GPTMS molar ratio modified the kinetic of the gelation process and, subsequently, the viscosity of the sol synthesized. The latter resulted in coatings with more porous structure and reduced corrosion protection depending on the aging time established for the coating deposition.

Keywords: Corrosion, Sol-Gel coatings, Aluminium alloys, Metal matrix composites

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales retos actuales de las industrias automotriz y aeroespacial es la reducción de emisiones de dióxido de carbono, gas de efecto invernadero responsable del calentamiento global de la tierra. En la actualidad, gran parte de las innovaciones tecnológicas implementadas dentro de dichas industrias está orientada al desarrollo de materiales cada vez más ligeros que permitan reducir el peso muerto del vehículo y, por tanto, el consumo de combustible requerido para llevar a cabo un determinado trayecto [1].

Dentro de estos materiales se destacan el aluminio y sus aleaciones, por ser materiales ligeros con una excelente relación resistencia/peso [2]. El aluminio se caracteriza por su baja densidad ($2,7\text{g/cm}^3$) con relación a otros materiales metálicos, algo que lo convierte en un material estructural idóneo para la fabricación de componentes aeronáuticos y automotrices [3]. Entre las aleaciones de aluminio empleadas actualmente se encuentran las aleaciones de la serie AA2XXX (aleaciones Al-Cu) que, al ser tratables térmicamente, logran alcanzar altos valores en resistencia mecánica, manteniendo una ductilidad aceptable. Además, la presencia de elementos aleantes como el magnesio, mejoran dicha resistencia mecánica así como la templabilidad del material que, en conjunto, conducen a una mejora significativa de la tolerancia al daño de la aleación [4]. Dentro de esta serie se destaca la aleación AA2024, que posee contenidos en cobre de 3,8-4,9% y magnesio de 1,2-1,8%, y que comúnmente es empleada para la fabricación de componentes aeronáuticos. Sin embargo, con el fin de mejorar la resistencia a la fractura y la ductilidad, en la actualidad se han diseñado nuevas aleaciones tales como las aleaciones AA2124 y AA2048 en las cuales se reduce el contenido en impurezas de hierro y silicio por debajo de 0,2% y 0,3% respectivamente en comparación con los niveles presentes de estos elementos en la aleación, ya que son elementos que favorecen la formación de fases intermetálicas cuya morfología acicular induce fragilidad dentro del material [3-5].

Por otro lado, paralelamente, se han venido desarrollando materiales compuestos de matriz metálica (MMC) empleando refuerzos cerámicos como óxidos (SiO_2 , MgO , TiO_2 , Al_2O_3), carburos (SiC , TiC) y nitruros (BN , TiN) [6], ya que

presentan importantes ventajas en comparación a sus respectivas aleaciones no reforzadas a saber, el incremento del límite elástico y del módulo de Young específicos, así como de su resistencia al desgaste [7,8]. Particularmente, los materiales compuestos de matriz de aleación de aluminio reforzados con partículas cerámicas han traído la atención de los investigadores debido a su relativo bajo costo y sus propiedades isotrópicas.

Sin embargo, tanto las aleaciones de aluminio como sus materiales compuestos son materiales activos que sufren de procesos de corrosión a través de distintos mecanismos cuando son expuestos a un medio agresivo. En el caso particular de las aleaciones de aluminio, su resistencia a la corrosión se ve afectada por la presencia de fases intermetálicas que aparecen durante los diferentes tratamientos térmicos y que, al ser normalmente de distinta naturaleza catódica, pueden generar pares galvánicos con la matriz favoreciendo procesos de corrosión galvánica y localizada de la aleación [9,10]; un claro ejemplo de ello es el caso de las aleaciones Al-Cu, donde es común encontrar fases intermetálicas del tipo Al_2CuMg , Al_2Cu , Al_7CuFe_2 , Al_6MnFe_2 , $(\text{Al,Cu})_6\text{Mn}$ y $\text{Al}_6(\text{Cu,Fe,Mn})$ que, en conjunto, actúan como zonas anódicas o catódicas en donde se origina el proceso de corrosión [11].

Por otra parte, con relación a los materiales compuestos, es bien sabido que la introducción de partículas de refuerzo en aleaciones de aluminio impide la formación de películas de óxido estables y protectoras, reduciendo de forma considerable la resistencia a la corrosión y oxidación del material [8,12,13]. Así mismo, su presencia induce la precipitación de fases intermetálicas en la intercara matriz/refuerzo, convirtiendo dichas regiones en zonas con mayor susceptibilidad a la corrosión galvánica [8,14]. Finalmente, hay que tener en cuenta la propia naturaleza electroquímica del refuerzo empleado, ya que puede actuar como cátodo que sirve como soporte para la reducción de oxígeno favoreciendo el proceso de corrosión. Tal es el caso de refuerzos de grafito y SiC en forma tanto de fibras como de partículas [14].

Es por ello que el diseño de aleaciones de aluminio y sus materiales compuestos viene acompañado normalmente del desarrollo de recubrimientos que permitan brindar protección contra la corrosión y obtener materiales con mayor versatilidad en la industria actual del transporte [15]. Dentro de las

alternativas que se plantean en la actualidad destaca el diseño de recubrimientos protectores vía sol-gel, debido a que esta técnica permite la obtención de películas cerámicas a la medida del sustrato y de composición flexible que, además de ser resistentes al desgaste y a la oxidación, también poseen una elevada estabilidad química al estar en contacto con medios acuosos agresivos. Por otra parte, la síntesis sol-gel presenta otras ventajas adicionales como son el empleo de equipamiento relativamente sencillo, el uso de reactivos de baja toxicidad, y la posibilidad de recubrir piezas de cualquier dimensión y complejidad [15,16].

El proceso sol-gel ocurre a través de reacciones químicas progresivas de hidrólisis y condensación de moléculas de precursores en un medio líquido (alcohol u otro solvente orgánico de bajo peso molecular), solución denominada “sol”, a partir de la cual se da la obtención de una red tridimensional (gel) [17,18]. Entre los precursores más utilizados en la síntesis de recubrimientos sol-gel se encuentran los alcóxidos metálicos de fórmula química general $M(OR)_n$, donde M es un metal o metaloide como Si, Ti, Zr, Al, Fe, B (entre otros), O un átomo de oxígeno; R un grupo alquilo de la forma (C_nH_{2n-1}) ; y n es la valencia del átomo metálico. Normalmente los alcóxidos empleados suelen ser base sílicio ($Si(OR)_n$), gracias a su reactividad moderada comparada con otros metales, que hace más controlable el proceso de síntesis, dentro de los cuales se destaca el tetraetoxisilano ($Si(OEt)_4$, TEOS), convencionalmente empleado en la síntesis de estructuras de sílice (SiO_2) para catalizadores, membranas y fármacos [19,20]. Los recubrimientos obtenidos mediante el uso de este tipo de precursores se caracterizan por su elevado grado de adhesión al sustrato metálico, y excelentes propiedades mecánicas y térmicas. Sin embargo, presentan el riesgo de sufrir agrietamiento durante la etapa de secado, por lo que convencionalmente no es posible obtener recubrimientos de adecuada calidad con espesores superiores a un micrómetro.

Por otro lado, se encuentran los alquilalcóxidos ($R'M(OR)_{n-1}$), normalmente también base silano ($R'Si(OR)_{n-1}$ organoalcóxidosilano), donde un grupo alcóxido (RO) es sustituido por un grupo funcional orgánico R' , del tipo amino, epoxi, vinilo, metacrilato, fenilo, etc. [6,21]. Este tipo de precursores, suelen actuar como agentes de acoplamiento, reaccionando entre sí y con otros

precursores incrementando el grado de entrecruzamiento del gel, lo que permite reducir drásticamente la temperatura y tiempo de curado. Es por ello que son idóneos para el diseño de recubrimientos sol-gel sobre materiales que presentan tratamiento térmico, como es el caso de muchas de las aleaciones de aluminio. Así mismo, su presencia incrementa la flexibilidad de la red polimérica, algo que se traduce en espesores de recubrimiento superiores a los alcanzados con los precursores metalalcóxidos. El 3-glicidiloxipropil-trimetoxisilano ($C_9H_{20}O_5Si$, GPTMS), el 3-aminopropil-trietoxisilano ($C_9H_{23}NO_3Si$, APTES), son algunos de los organoalcóxidos más comúnmente empleados, donde sus grupos funcionales corresponden a los grupos epoxi y amino, respectivamente [22]. Actualmente, se está investigando la posibilidad de producir “recubrimientos híbridos”, basados en la mezcla en diferentes proporciones de ambos tipos de precursores con objeto de favorecer la producción de películas con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión [20,23-25]. Además, la porosidad inherente que presentan las películas sol-gel puede ser empleada para alojar diferentes tipos de especies y modificar su actividad superficial [26,27].

Con base en las anteriores premisas, el objetivo del presente trabajo fue evaluar el grado de protección contra la corrosión que ofrecen diferentes recubrimientos sol-gel híbridos sobre la aleación de aluminio AA2124-T4 (Al-Cu-Mg) y el material compuesto de matriz AA2124-T4 reforzado con partículas de SiCp (25% vol.) y establecer una comparación entre ambos materiales con relación a su mecanismo de protección.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales objeto de estudio

Los materiales objeto de estudio fueron la aleación de aluminio AA2124-T4 (Al-Cu-Mg) cuya composición nominal se muestra en la Tabla 1, y el material compuesto que tiene como matriz la aleación AA2124-T4, reforzada con 25% en volumen de partículas de carburo de silicio (AA2124/25%SiCp). Ambos materiales fueron conformados por extrusión y proporcionados por la compañía Aerospace Metal Composites (AMC, Reino Unido).

Tabla 1. Composición nominal (% en masa) de la aleación AA2124-T4.

Designación	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Otros
AA2124-T4	0,20	0,30	3,8-4,9	0,30-0,9	1,2-1,8	0,25	0,10	0,15	0,20 (Zr+Ti)

2.2 Caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio

Se prepararon superficialmente muestras de ambos materiales de geometría rectangular con dimensiones de 1,5 cm x 2 cm, mediante desbaste gradual con papel de carburo de silicio, SiC, hasta granulometría 600, seguido de un pulido con pasta de diamante de 1 μ m hasta obtener una superficie especular. Posteriormente, con el fin de revelar la microestructura general de ambos materiales, las muestras fueron atacadas ligeramente con solución Keller (2,5% HNO₃, 1,5% HCl y 0,5% HF (%vol.)), según la norma ASTM E-407 “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”[28]. Para la caracterización microestructural se empleó el microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL30 equipado con detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y para obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE).

2.3 Preparación de recubrimientos sol-gel híbridos

Los recubrimientos híbridos sol-gel fueron preparados a partir de los precursores tetraetoxisilano (TEOS), glicidiltrimetoxisilano (GPTMS) y 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES). Los precursores TEOS y GPTMS tienen la función de suministrar una estructura polimérica tridimensional base sílice mediante un proceso de hidrólisis y condensación, mientras el precursor APTES cumple el objetivo de aumentar el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas por medio de la reacción entre los grupos epoxi (GPTMS) y amino (APTES), acelerando el proceso de gelificación del sol.

2.3.1 Preparación de los soles

En una primera etapa se preparó una mezcla de los precursores TEOS (Alfa Aesar, 98%) y GPTMS (Aldrich, 98%) en una proporción molar 3:1, utilizando etanol como solvente, a temperatura ambiente y agitación constante. A continuación, se adicionó ácido acético diluido (0,5%vol.) que actuó

como iniciador de las reacciones de hidrólisis y condensación. Se fijó una relación en volumen 1:1 de etanol y 0,5:1 de solución de ácido acético, ambos con respecto a la mezcla TEOS-GPTMS. El sol preparado de esta forma se denominó “sol base”, que fue caracterizado para tiempos de envejecimiento de hasta 24 horas.

En una segunda etapa, se agregó el precursor APTES (Alfa Aesar, 97%) sobre el sol base que, por su elevada reactividad, se añadió lentamente para permitir un proceso de envejecimiento homogéneo y uniforme. Se tomó como una variable de estudio la variación de la relación molar APTES:GPTMS entre 0,15:1 y 0,25:1. Con objeto de poder evaluar de forma aislada el efecto del APTES en el proceso de gelificación, se fijó un tiempo de envejecimiento inicial del sol base de 15 min antes de la adición del mismo. Los soles resultantes fueron también analizados para diferentes tiempos de envejecimiento de hasta 60 minutos. Dichos tiempos fueron establecidos desde el momento en el que se agregó el precursor APTES.

2.3.2 Aplicación de recubrimientos sol-gel mediante la técnica Dip-coating

Previo a la deposición del recubrimiento, las muestras de aleación y material compuesto fueron desbastadas con papel abrasivo hasta granulometría 600 y, posteriormente, secadas con etanol y aire caliente.

La deposición del sol sobre la superficie metálica se realizó mediante la técnica de dip-coating. Se sumergieron muestras verticalmente de cada aleación en soles con distintos tiempos de envejecimiento, a una velocidad de inmersión constante de 6cm/min, donde permanecieron sumergidas por 2 minutos a fin de garantizar la mojabilidad y adhesión del recubrimiento sobre la superficie de las muestras [29]. Cumplido dicho tiempo, las muestras fueron retiradas conservando la misma velocidad empleada en el proceso de inmersión.

2.3.3 Tratamiento térmico de secado

Una vez recubiertas las muestras, éstas se dejaron secar durante 30 minutos al aire libre a temperatura ambiente (25°C) con el fin de permitir la evaporación masiva del solvente sin necesidad de calentamiento. Posteriormente, fueron sometidas a un tratamiento térmico de secado-curado donde permanecieron 4 horas a 60°C para evaporar el etanol casi en su totalidad y después a 120°C, durante 2 horas, donde el resto de etanol y agua fueron retirados del recubrimiento. Este tratamiento de aumento gradual de la temperatura se realizó con el objetivo de minimizar la formación de grietas.

2.4 Caracterización de los soles híbridos

Los soles fueron caracterizados mediante ensayos reológicos en función de las proporciones molares APTES:GPTMS previamente establecidas. Para ello se utilizó el reómetro digital BROOKFIELD modelo DV.III + RHEOMETER V5.0. Dichas pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando una aguja ULA 0.0. Las medidas de viscosidad se registraron cada 5 minutos por tiempos máximos de 60 minutos. Así mismo, con objeto de estudiar las reacciones de hidrólisis y condensación de los precursores durante el proceso de gelificación, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopía infrarroja de los precursores moleculares y de los soles a diferentes tiempos de envejecimiento de hasta 24 horas. Para ello, se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) SHIMADZU modelo 84005.

2.5 Caracterización de los recubrimientos sol-gel híbridos

Con el fin de estudiar características superficiales tales como continuidad, espesor, uniformidad, composición y rugosidad, los diferentes recubrimientos obtenidos mediante dip-coating fueron examinados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con el mismo equipo empleado en la caracterización microestructural de la aleación y el material compuesto.

2.6 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

La evaluación de la resistencia a la corrosión por picadura de los materiales base (AA2124-T4 y AA2124-T4/SiCp) y las muestras recubiertas bajo diferentes condiciones de síntesis, se llevó a cabo mediante ensayos electroquímicos de polarización

anódica potenciodinámica en una solución aireada 0,1M de NaCl. Para ello se empleó el potenciostato ACM Instruments. Se diseñó una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de calomelanos, como electrodo auxiliar se utilizó platino y el electrodo de trabajo fue la propia muestra evaluada. Todas las muestras ensayadas presentaron un área aproximada de 1cm² de exposición al medio agresivo.

Para llevar a cabo los ensayos acelerados de polarización anódica potenciodinámica, inicialmente se sumergieron las muestras en la solución salina por 30 minutos con objeto de permitir la estabilización del sistema. Una vez alcanzado dicho tiempo, se procedió a realizar el ensayo de polarización anódica en el que se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100mV hasta 2000mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3mV/s y una densidad de corriente límite de 1mA/cm². A partir de las curvas de polarización obtenidas se determinaron los parámetros electroquímicos característicos de un proceso de corrosión por picadura: densidad de corriente de corrosión y pasivación (i_{corr} e i_{pas}), potencial de corrosión (E_{corr}), potencial de picadura (E_{pic}), y rango de pasivación ($E_{pic}-E_{corr}$).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización microestructural de los materiales objeto de estudio

La microestructura tanto de la aleación AA2124-T4 como de su material compuesto se muestran en las micrográficas electrónicas de la Figura 1, donde se observa que la aleación presenta finas partículas intermetálicas precipitadas en la matriz, con tamaño variable de hasta 2 µm, correspondientes a la fase Al(Cu,Mn,Mg) [30], (Figura 1(a)). Por otro lado, en la microestructura del material compuesto se observa que las partículas de refuerzo están distribuidas de manera relativamente uniforme en la matriz de la aleación, con tamaños aproximados entre 2 y 5µm (Figura 1(b)).

3.2 Caracterización de los soles híbridos

En la Figura 2 se muestra las curvas de viscosidad del sol base así como de los soles con APTES para tiempos finales de envejecimiento de 60 min. En general, la cinética de gelificación de los soles fue de tipo exponencial. No obstante, se puede observar

que el sol base no presenta modificación en su grado de viscosidad pasado dicho tiempo, manteniendo su viscosidad en un valor constante de 2,4 cP. Sin embargo, la adición y el aumento de la proporción de APTES en el sol acelera de forma acusada la velocidad de gelificación, de manera que la viscosidad final del sol alcanza valores de 3,0, 8,1 y 32,7 cP para los soles con proporciones APTES:GPTMS de 0,15, 0,20 y 0,25, respectivamente.

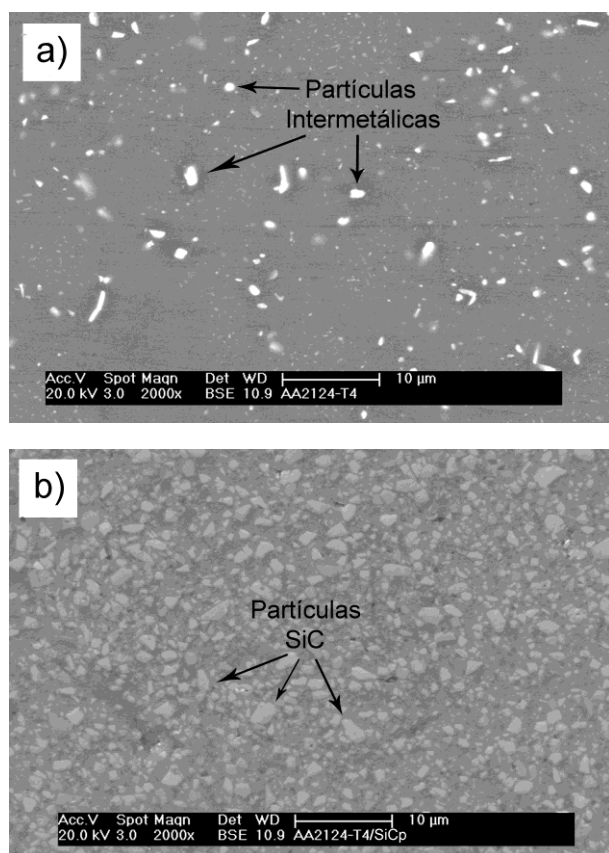


Figura 1. Micrográficas electrónicas de los materiales objeto de estudio: (a) AA2124-T4 y (b) AA2124-T4/25%SiCp.

Por otra parte, en la Figura 3 se presenta el análisis por FTIR en la región comprendida entre 1300 y 925 cm^{-1} , donde se presentan los modos de vibración representativos del enlace Si-O y que se encuentran relacionados con el proceso de gelificación del sol. El análisis FTIR se realizó para el sol base hasta tiempos de 24 horas de hidrólisis, y del sol con precursor APTES (0,25:1), para tiempos de hasta 60 minutos de envejecimiento.

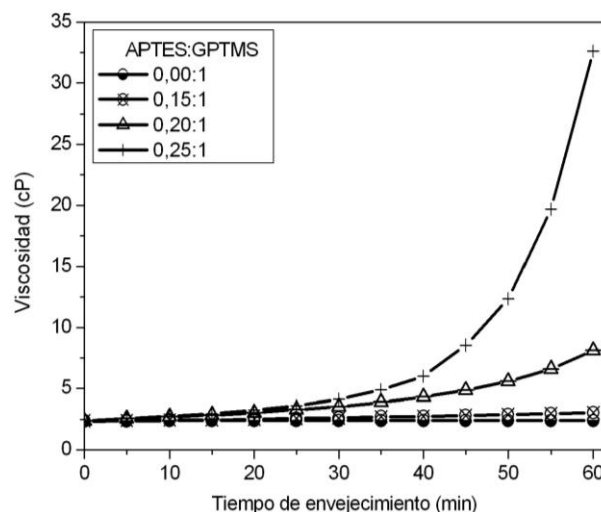


Figura 2. Evolución de la viscosidad de los soles para diferentes tiempos de envejecimiento en función de la relación molar APTES:GPTMS.

Los espectros FTIR de compuestos base sílice son de gran complejidad debido al solapamiento de la mayoría de sus modos de vibración que hacen que se observe exclusivamente una banda muy ancha centrada en torno a 1100-1050 cm^{-1} . No obstante, se pueden apreciar varios hechos con relación al proceso de gelificación de los soles analizados. Con respecto al sol base, el espectro IR se ve apenas modificado con la evolución del tiempo de envejecimiento para los primeros 60 minutos, algo que está de acuerdo con lo observado en el ensayo de viscosidad. Se puede observar la presencia de la banda ubicada a 965 cm^{-1} relacionada con la vibración de los enlaces del grupo silanol (Si-OH), evidencia de que el proceso de hidrólisis de los precursores comienza para tiempos iniciales de envejecimiento y se mantiene durante todo el proceso de gelificación (Figura 3(a)).

Además, el análisis por deconvolución del espectro IR permitió identificar las bandas ubicadas a 1170 y 1110 cm^{-1} asociadas con las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica, respectivamente, de los enlaces Si-O(Et) del precursor, así como la banda centrada a 1080 cm^{-1} correspondiente a la vibración de enlaces C-C-O del grupo etoxi (OEt) del precursor y del solvente (EtOH) (Figura 3(b)). La presencia de esta última banda es un hecho indicativo de que el precursor todavía se encuentra parcialmente hidrolizado en el sol. Sin embargo, para mayores tiempos de envejecimiento la intensidad de dicha banda comienza a disminuir, debido a la progresiva hidrólisis de los precursores,

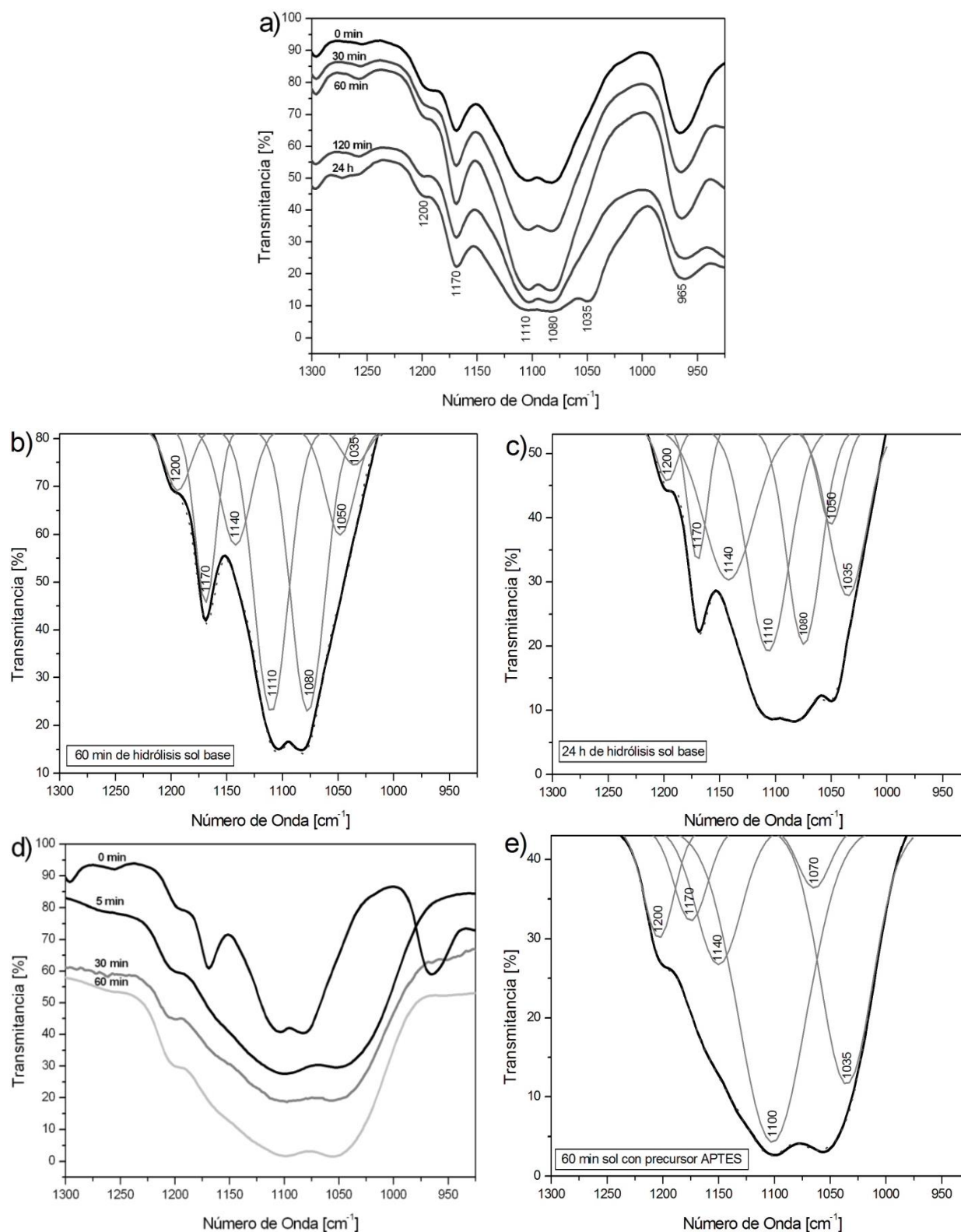


Figura 3. Análisis mediante FTIR de: (a-c) sol base antes de agregar el precursor APTES y (d-e) sol con precursor APTES (0,25:1), para diferentes tiempos de envejecimiento.

a la vez que aparecen nuevas bandas a 1200, 1140 y 1035 cm^{-1} , todas ellas asociadas a la formación de enlaces Si-O-Si durante el proceso de condensación. Estas bandas son apreciables para 120 minutos de envejecimiento y evidentes después de 24 horas (principalmente la banda a 1035 cm^{-1}), indicio de que el proceso de condensación del sol es cada vez más significativo [31-34] (Figura 3(c)).

Finalmente, con relación a los soles con APTES, el cambio del espectro IR es mucho más evidente. En primer lugar, se puede observar que la banda a 1080 cm^{-1} (ligeramente desplazada hacia menores números de onda (1070 cm^{-1})) presenta muy baja intensidad desde tiempos iniciales de envejecimiento, indicio de que el precursor se hidroliza de forma prácticamente inmediata. En segundo lugar, se resalta la desaparición de la banda a 960 cm^{-1} relacionada con la presencia de grupos silanol y el incremento de intensidad de la banda

localizada a 1035 cm^{-1} asociada al proceso de condensación (Figuras 3(d) y (e)). De lo anterior se concluye que tanto el proceso de hidrólisis como de condensación del sol en presencia de APTES se encuentran altamente favorecidos, de tal forma que los grupos silanol se liberan rápidamente durante el proceso de hidrólisis y, seguidamente, reaccionan entre sí de forma prácticamente inmediata desde los primeros estados del proceso de envejecimiento acelerando el proceso de gelificación.

3.3 Caracterización de los recubrimientos sol-gel híbridos

Las micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos sobre la aleación AA2124-T4 para diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones molares APTES:GPTMS se presentan en la Figura 4.

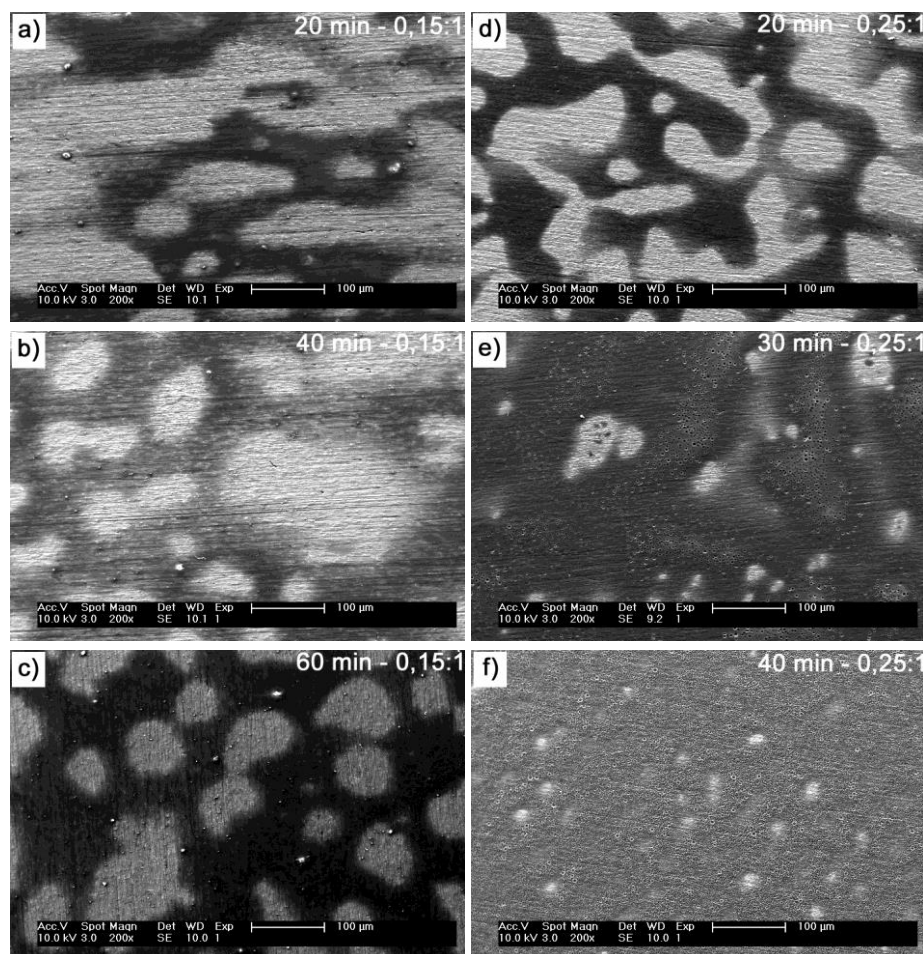


Figura 4. Micrografías de los recubrimientos sol-gel obtenidos sobre la aleación AA2124-T4 con diferentes tiempos de envejecimiento y relaciones APTES:GPTMS.

Se pueden observar claras diferencias entre los recubrimientos obtenidos, asociadas tanto a la variación de la viscosidad como al grado de hidrólisis del sol, características que dependen del tiempo de envejecimiento y del contenido del precursor APTES. En líneas generales, un aumento en el tiempo de envejecimiento permite la obtención de recubrimientos con mayor uniformidad. Este hecho está asociado al mayor grado de hidrólisis del sol que mejora su mojabilidad, ya que permite la formación de grupos silanol (Si-OH) imprescindibles para que se lleve a cabo la unión covalente Si-O-Al entre el recubrimiento-sustrato metálico. Sin embargo, tiempos de envejecimiento de 60 minutos, para proporciones de APTES:GPTMS de 0,15:1, no son suficientes para conseguir una adecuada uniformidad del recubrimiento sobre de la superficie del sustrato, observándose recubrimientos no homogéneos en forma de islas que otorgan apariencia discontinua a la superficie (Figs. 4(a)-(c)). Mientras que, un aumento de la relación APTES:GPTMS hasta 0,25:1 favorece el mayor grado de hidrólisis del sol, y permite la obtención de recubrimientos más uniformes (Figs. 4(d)-(f)).

Por otro lado, en la Figura 5 se presentan las micrografías electrónicas de los detalles para mayores tiempos de envejecimiento a diferentes relaciones molares, junto con la sección transversal del recubrimiento obtenido sobre la aleación, con una relación molar APTES:GPTMS de 0,25:1 y un tiempo intermedio de envejecimiento de 30 min.

Con relación al recubrimiento sintetizado bajo la relación molar APTES:GPTMS de 0,15:1 y tiempo de envejecimiento de 60 minutos es posible identificar dos regiones de diferente tonalidad (Figura 5(a)) relacionadas con la variación de espesores de la película, de tal forma que las regiones más oscuras corresponden a áreas donde el espesor obtenido de recubrimiento es mayor. Así mismo, los recubrimientos sintetizados con mayores relaciones molares APTES:GPTMS (0,25:1) y tiempo de envejecimiento de 40 min (Figura 5(b)) presentan una característica morfológica similar a la observada para la relación 0,15:1. Sin embargo, es posible apreciar que la zona de mayor espesor tiene un alto grado de porosidad. Este hecho está asociado a las elevadas velocidades de gelificación del sol que incrementa la viscosidad del mismo y favorece la retención de solvente libre en la red del gel. Dicho

solvente posteriormente es eliminado durante las etapas de extracción y secado creando una estructura porosa en el recubrimiento.

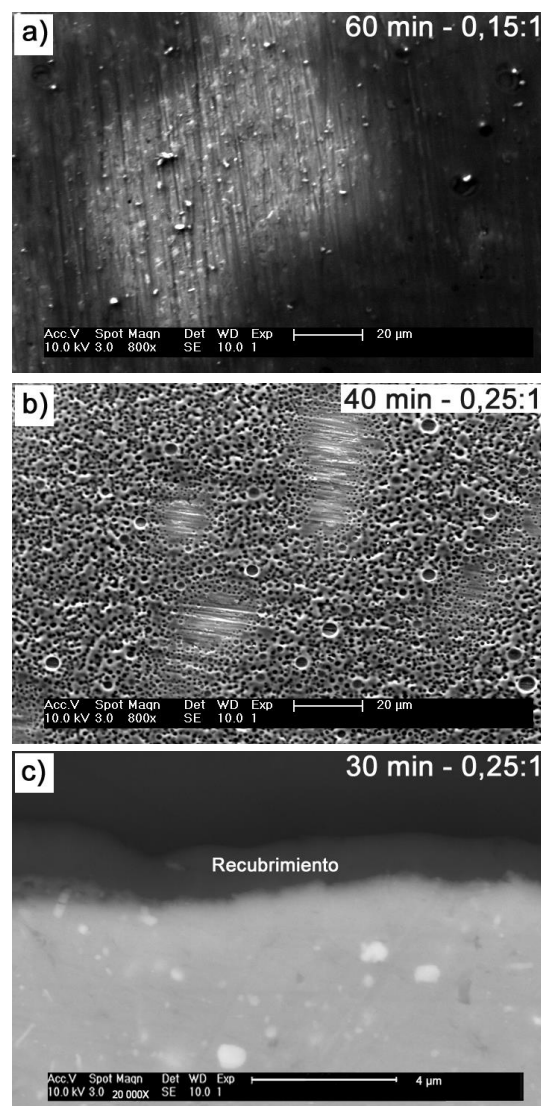


Figura 5. Detalles de las micrografías correspondientes a los recubrimientos obtenidos sobre la aleación AA2124-T4: a) condición 60 min-0,15:1; b) condición 40 min-0,25:1; c) sección transversal condición 30 min-0,25:1.

La micrografía correspondiente a la sección transversal de los recubrimientos, tomada en la zona de menor espesor (sin porosidad), para relaciones molares APTES:GPTMS (0,25:1) y un tiempo de envejecimiento intermedio de 30 minutos se muestra la Figura 5(c). Se puede observar que el recubrimiento presenta un espesor que oscila entre 1,5 y 2 y 2 μm, sin evidencia de agrietamiento interno.

Con relación al material compuesto, en la Figura 6 se presentan las micrografías correspondientes de dicho material recubierto bajo las mismas condiciones experimentales que la aleación AA2124-T4. En general, para todos los tiempos de envejecimiento y para las diferentes relaciones molares estudiadas se obtuvieron recubrimientos aparentemente más homogéneos y continuos

comparados con los de la aleación, observándose en menor extensión las zonas claras, que son menos evidentes para altas proporciones de APTES:GPTMS (Figs. 6(a)-(b)). Igualmente, a mayores aumentos es posible observar que se mantiene el alto grado de porosidad característico de este tipo de recubrimientos (Figura 6(c)).

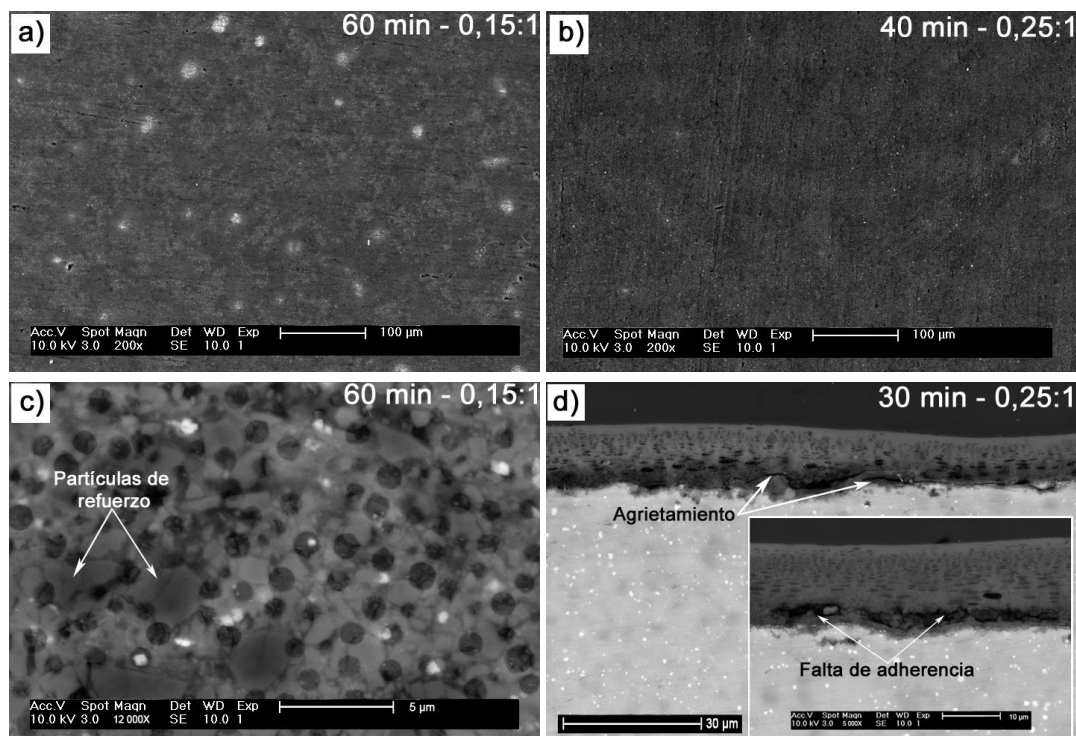


Figura 6. Micrografías de los recubrimientos sol-gel obtenidos sobre el material compuesto AA2124-T4/25%SiCp con diferentes tiempos de envejecimiento y proporciones molares APTES:GPTMS: a) condición 60 min-0,15:1; b) 40 min-0,25:1; c) detalle condición 60 min-0,15:1; d) sección transversal condición 30 min-0,25:1.

Por otro lado, el análisis de la sección transversal muestra que el espesor del recubrimiento es significativamente mayor comparado con las películas obtenidas sobre la aleación AA2124-T4, alcanzando valores hasta de 12 μm . Dicho efecto puede estar relacionado con la elevada rugosidad que confiere la presencia de partículas de carburo de silicio sobre la superficie del material, que proporciona un mayor grado de anclaje físico al recubrimiento y favorece la formación de películas de elevado espesor y porosidad, con un aspecto superficial aparentemente más homogéneo. Sin embargo, el carácter inerte de dichas partículas impide la formación de un enlace químico, que sumado a la elevada porosidad incrementan la aparición de fallas de adherencia y agrietamiento en

la interfase recubrimiento-sustrato (Figura 6(d)).

3.4 Mecanismo de formación del recubrimiento para los materiales estudiados

La Figura 7 muestra el mecanismo de formación del recubrimiento propuesto para la aleación AA2124-T4 y el material compuesto AA2124-T4/25%SiCp. La diferencia de comportamiento de los materiales estudiados se basa en la formación de enlaces del tipo Al-O-Si entre el sustrato y el recubrimiento. En este sentido, en el caso de la aleación de aluminio, la formación de los enlaces Al-O-Si se genera gracias a la presencia de grupos hidroxilos (OH), procedentes de la película de hidróxido de aluminio que se forma de manera natural sobre la superficie del sustrato y los grupos OH procedentes de la

hidrólisis del sol, generándose la unión sustrato-recubrimiento de forma homogénea y continua (Figura 7(a)).

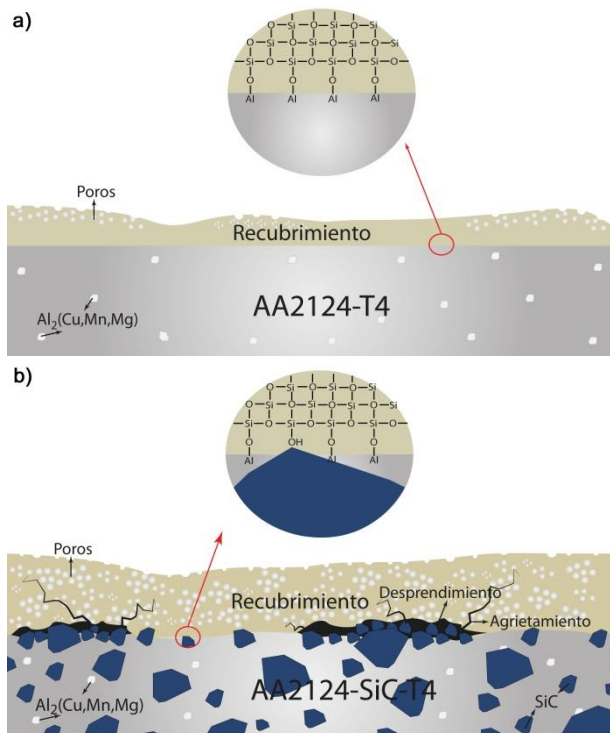


Figura 7. Mecanismo propuesto para la formación de los recubrimientos híbridos sol-gel sobre: a) AA2124-T4; b) AA2124-T4/25%SiCp.

Así mismo, los recubrimientos presentan diferentes características morfológicas: zonas de menor espesor con ausencia de porosidad y zonas de mayor espesor en las que la porosidad se hace evidente. Dicha porosidad se encuentra afectada por la presencia de APTES, de tal forma que a medida que se incrementa la relación molar APTES:GPTMS en el sol, se acelera de forma acusada el proceso de hidrólisis y condensación, dando lugar a estructuras más porosas y de mayor espesor. Con relación al material compuesto, las partículas de SiCp tienen una gran influencia al actuar como obstáculo en la formación de los enlaces químicos Al-O-Si, ya que, al ser inertes, sobre dichas partículas no se genera la película de hidróxido de aluminio, lo que se traduce en una disminución tanto de la mojabilidad de la superficie como del grado de adhesión del recubrimiento (Figura 7(b)). Además, las partículas de SiC generan un mayor grado de rugosidad del sustrato lo que favorece el anclaje mecánico recubrimiento-sustrato obteniéndose una película de

elevado espesor y porosidad. Todo ello finalmente, favorece la formación y propagación de grietas generando recubrimientos con propiedades protectoras muy deficientes.

3.5 Evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos

En la Figura 8 se muestran las curvas de polarización anódica de los materiales objeto de estudio después de 30 minutos de inmersión en solución aireada de 0,1M de NaCl. Como se puede observar, la aleación AA2124-T4 presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión que el material compuesto, con una ligera disminución del valor de la densidad de corriente de corrosión y con la aparición de una zona de pasivación de aproximadamente 70 mV, probablemente debido a la formación de una película de óxido superficial de carácter protector (alúmina). Por su parte, el material compuesto no presenta potencial de picadura y experimenta corrosión de forma espontánea al ser sumergido en el medio agresivo. Este hecho se asocia normalmente a la presencia de partículas de refuerzo de SiCp, que no permite la formación continua de una película superficial protectora e impide la protección del material. En este sentido, las zonas adyacentes a la interfase matriz/SiC se convierten en sitios preferenciales para la iniciación del proceso de corrosión localizada por picadura [6,35-38].

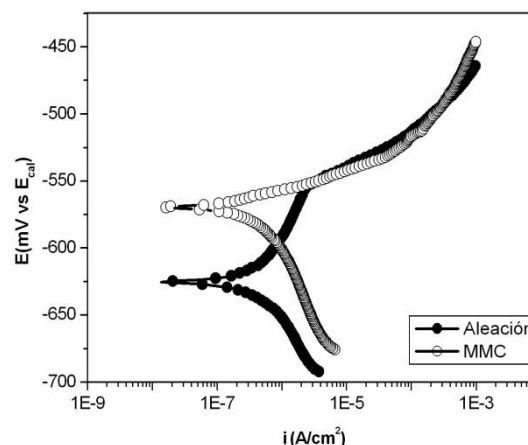


Figura 8. Curvas de polarización anódica de los materiales objeto de estudio.

De igual forma, en la Figura 9 se encuentran representadas las curvas de polarización anódica para ambos materiales estudiados, antes y después de ser recubiertos con diferentes proporciones de

APTES:GPTMS y tiempos de envejecimiento. En general, es posible observar una disminución de la densidad de corriente de corrosión para todas las películas sintetizadas independientemente de la variable aplicada (tiempo de envejecimiento o relación molar APTES:GTPMS) y del sustrato utilizado, lo que se traduce en una mejora de la resistencia a la corrosión de los materiales

recubiertos en comparación con los materiales base. Cabe resaltar el mejor comportamiento de los recubrimientos sintetizados sobre la aleación (Figs. 9(a)-(c)), en comparación con el material compuesto, ya que se observa una disminución de la densidad de corriente de corrosión de hasta tres órdenes de magnitud y un incremento máximo en el intervalo de pasivación de 120 mV.

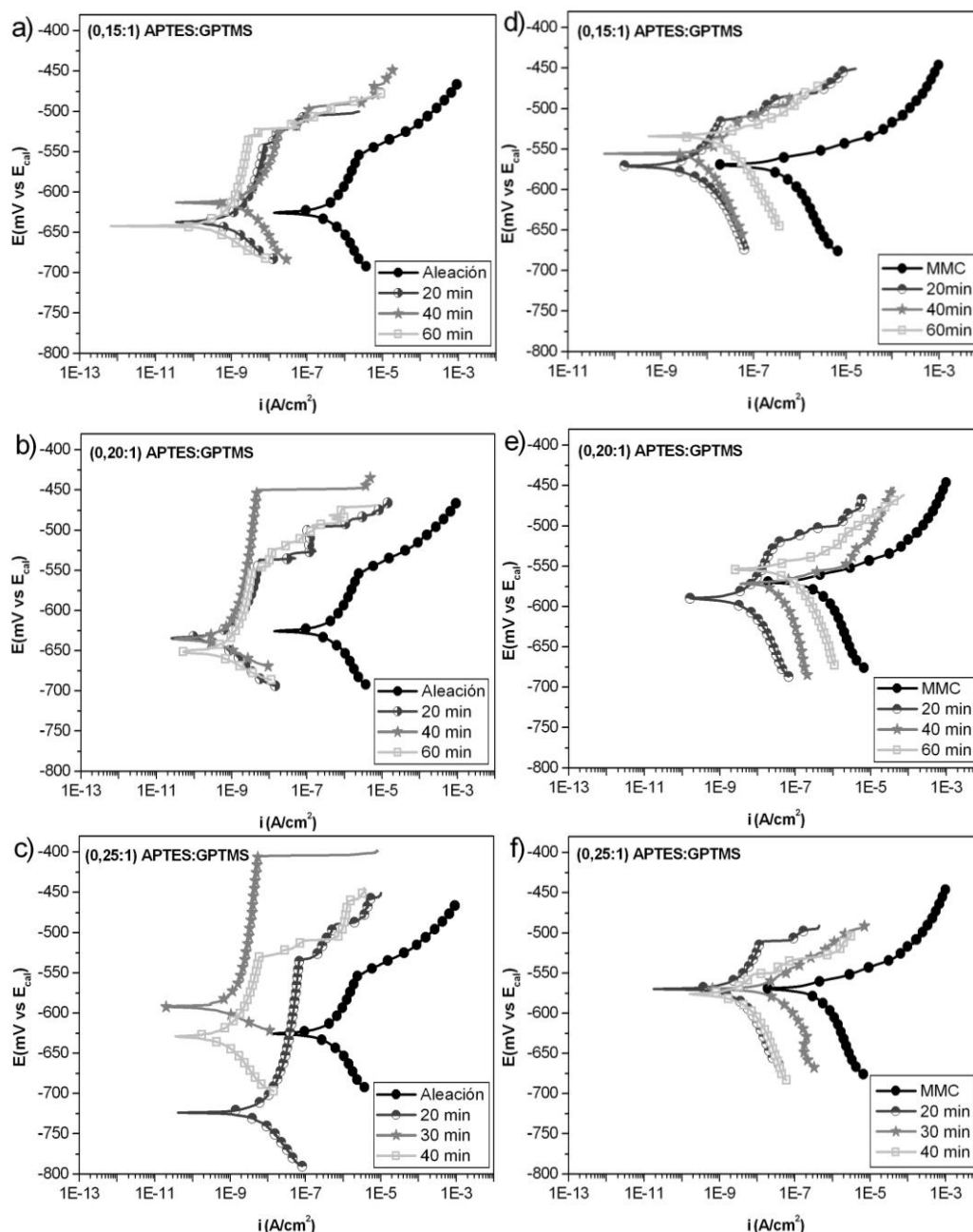


Figura 9. Curvas de polarización anódica de los materiales base y recubiertos con diferentes proporciones APTES:GPTMS y tiempos de envejecimiento: (a-c) AA2124-T4 y (d-f) AA2124-T4/25%SiCp.

Mientras, para el material compuesto (Figs. 9(d)-(f)) la densidad de corriente de corrosión disminuye en sólo 2 órdenes de magnitud, en el mejor de los casos. También es posible observar que para la mayoría de las condiciones estudiadas del material compuesto, los recubrimientos no muestran un rango de pasivación y aquéllas que lo presentan sólo alcanzan un valor máximo alrededor de 60 mV, lo

que podría estar relacionado con la porosidad, el agrietamiento y a la falta de adherencia del recubrimiento evidenciados en la caracterización microestructural (Figura 6(d)) y que permitiría el contacto entre el electrolito y el sustrato metálico. Los parámetros electroquímicos más importantes de dichas curvas hallados según la norma ASTM G3-89 [39] se reúnen en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos de las curvas de polarización anódica ilustradas en la Figura 8.

Relación Molar APTES:GPTMS	Tiempo Envejecimiento (min)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	E_{pic} (mV)	$E_{pic} - E_{corr}$ (mV)	i_{pas} (A/cm ²)
	BaseAA2124-T4	-625	1,8 E-07	-555	70	1,1E-06
0,15:1	20	-636	7,1E-10	-540	96	3,6E-09
	40	-613	2,2E-09	-524	89	8,4E-09
	60	-641	3,0E-10	-526	115	1,5E-09
0,20:1	20	-634	3,2E-10	-538	96	2,4E-09
	40	-635	2,8E-10	-451	184	2,5E-09
	60	-650	2,9E-10	-549	101	2,3E-09
0,25:1	20	-724	2,0E-09	-534	190	3,7E-08
	30	-590	2,6E-10	-407	183	3,0E-09
	40	-628	2,9E-10	-530	98	2,9E-09
	Base AA2124-T4/ 25%SiCp	-568	2,4E-07	-	-	-
0,15:1	20	-568	1,6E-09	-515	53	1,1E-08
	40	-554	6,0E-09	-510	44	2,3E-08
	60	-532	1,0E-08	-	-	-
0,20:1	20	-589	2,0E-09	-529	60	1,3E-08
	40	-573	1,6E-08	-	-	-
	60	-551	4,4E-08	-	-	-
0,25:1	20	-569	1,1E-09	-512	57	5,9E-09
	30	-568	1,1E-08	-	-	-
	40	-576	1,9E-09	-	-	-

4. CONCLUSIONES

En general, los recubrimientos sol-gel sintetizados sobre los materiales estudiados aumentaron considerablemente su resistencia a la corrosión, siendo este aumento más significativo para el caso de la aleación AA2124-T4.

La presencia de APTES en el sol acelera el proceso de hidrólisis y condensación, disminuyendo de forma significativa el tiempo de gelificación y obteniéndose recubrimientos más porosos y de mayor espesor.

La mayor homogeneidad microestructural de la aleación AA2124-T4 permite la formación de

recubrimientos continuos y uniformes, aparentemente libres de defectos. Como resultado, la resistencia a la corrosión se ve incrementada ostensiblemente, reduciendo hasta tres órdenes de magnitud la densidad de corriente de corrosión e incrementando el rango de pasividad.

La presencia de partículas de refuerzo en el material compuesto genera elevada rugosidad del sustrato, lo que favorece el anclaje físico obteniéndose recubrimientos aparentemente homogéneos, de elevado espesor y porosidad. Sin embargo, la naturaleza inerte de estas partículas y la presencia de porosidad favorecen el agrietamiento interno y reduce la adhesión recubrimiento-sustrato lo que limita de forma notoria las características protectoras del recubrimiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander (Colombia) por la financiación de este proyecto (Fabricación y Caracterización de Nanoestructuras: Primera Parte, Código 5716) y al Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de dicha universidad por su inestimable apoyo en la realización y asesoramiento de los ensayos de corrosión.

6. REFERENCIAS

- [1]. Patel H.A. *et al.* J. Alloys Compd. 2010; 496: 140-148.
- [2]. Morral F, Jimeno E. Metalurgia General. Tomo 1. Barcelona: Reverté, S.A, 2044, p.1213-1217.
- [3]. LI H.Y. *et al.* Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2008; 18: 778-783.
- [4]. Polmear L. Light alloys: from traditional alloys to nanocrystals. 4 Ed. Reino Unido: Butterworth-Heinemann. 2005.
- [5]. Badini C. *et al.* J. Mater. Process. Technol. 2001; 116: 289-297.
- [6]. Viejo F. Viejo F. Comportamiento de materiales compuestos A3XX.X/SiCp frente a la corrosión y oxidación. Influencia de la proporción de refuerzo y de la composición de la matriz, Tesis Ph.D. Madrid (España): Universidad Complutense de Madrid, 2004.
- [7]. Zhigang L. *et al.* Mater. Sci. Eng., A. 2002; 332: 330-342.
- [8]. Shettigar A. K. *et al.* Defence. Sci. J. 2013; 63: 429-434
- [9]. Caballero J.A. *et al.* Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 2005; 44: 393-398.
- [10]. Ureña A. *et al.* Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 2004; 43: 233-236.
- [11]. Boag A. *et al.* Corros. Sci. 2011; 53: 17-26.
- [12]. Rodríguez J. Martínez L. Procesos industriales para materiales metálicos. 2^{da} Ed. España: Ediciones Vision Net.
- [13]. Forn A. *et al.* Anal. Mec. Fractura. 2004; 21: 356-361.
- [14]. Bobić B. *et al.* Tribology in industry. 2010; 32: 3-11.
- [15]. Barry C. Grant M. Ceramic materials: science and engineering. New York: Springer. 2007; 400-409.
- [16]. Shunxing Z. Jinhuan L. J. Sol-gel Sci. Technol. 2010; 54: 174-187.
- [17]. Wang D. Bierwagen G.P. Prog. Org. Coat. 2009; 64: 327-338.
- [18]. Reyes J. Aplicación de la Técnica Sol-Gel, tesis de Maestría. México: Universidad de Colima.
- [19]. Bonekamp B.C. *et al.* Sol-Gel Methods for materials processing. 2008; 47-65.
- [20]. Zheng, S. *et al.* J. Sol-Gel Sci. Technol. 2010; 54, 2: 174-187.
- [21]. Han Y. *et al.* J. Non-Cryst. Solids. 2007; 353: 313-320.
- [22]. Hofacher S. *et al.* Prog. Org. Coat. 2002; 45: 159-164.
- [23]. Caselis J. *et al.* Superficies y Vacío. 2010; 23(S): 114-118.
- [24]. Hu J. *et al.* Thin Solid Films. 2010; 519: 1361-1366.
- [25]. Du Y.J. *et al.* Prog. Org. Coat. 2001; 41: 226-232.
- [26]. Krýsa J. *et al.* Catal. Today. 2014; 230: 2-7.
- [27]. Rosero-Navarro N.C. *et al.* Corros. Sci. 2008; 50: 1283-1291.
- [28]. Norma ASTM E407-07e1, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys, Vol 03.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 1999.
- [29]. Zheludkevich M. *et al.* Electrochim. Acta. 2005; 51: 208-217.
- [30]. Hernández C.A *et al.* Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014, 34(2): 251-261.
- [31]. Scott A.F. *et al.* J. Colloid Interface Sci. 2010; 343: 474-483.
- [32]. Chattopadhyay D.K. *et al.* Prog. Org. Coat. 2009; 64: 128-137.
- [33]. Peña R.*et al.* J. Mater. Sci. 2007; 42: 595-603.
- [34]. Jiang H.*et al.* Vib. Spectrosc. 2008; 46: 1-7.

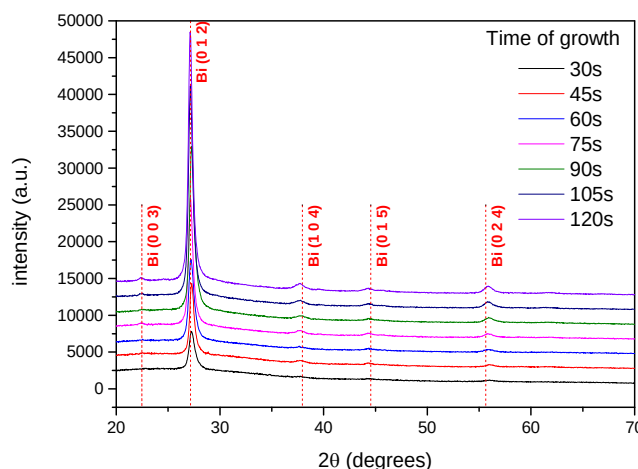
- [35]. Kiourtsidis G.E *et al.* Corros. Sci. 2007; 49: 2711–2725.
- [36]. Pardo A. *et al.* Corros. Eng., Sci. Technol. 2004; 39:82-88.
- [37]. Pardo A. *et al.* Corros. Sci. 2005; 47:1750-1764.
- [38]. Pardo A. *et al.* J. Electrochem. Soc. 2005; 152:B198-B204.
- [39]. Norma ASTM G3-89, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, Vol. 03.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 1999.

STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF BI(X)SI(Y)O(Z) THIN FILMS PREPARED VIA UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING

Giovany Orozco Hernandez*, Jhon Jairo Olaya Florez

Grupo AFIS, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 45 No. 26-85, Bogotá, Colombia.

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



ABSTRACT

Bismuth-silicon-oxygen-based thin films were prepared via an unbalanced magnetron sputtering system in a reactive atmosphere with a mixture of argon and oxygen at room temperature. It is clear that this technique is highly environmentally friendly and does not produce toxic products or gases during or after the process. These films exhibited high homogeneity and constant thickness around 200 nm. The structural properties of the films were analyzed by means of X-ray diffraction, which mainly showed the presence of bismuth and bismuth oxide. As for the morphological properties, con-focal microscopy measurements showed good homogeneity over the surface as well as low average roughness, which indicates good thickness uniformity.

Keywords: Bismuth-silicon-oxygen, UBM, X-ray diffraction, thin films.

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MORFOLOGICAS DE PELICULAS DELGADAS DE BI(X)SI(Y)O(Z) PRODUCIDAS POR LA TECNICA DE UNBALANCED MAGNETRON SPUTTERING

RESUMEN

Se produjeron películas delgadas de bismuto-silicio-oxígeno por medio de un sistema de deposición física de vapores asistido por plasma y con un magnetrón desbalanceado (UBM por sus siglas en inglés) con atmósfera reactiva de argón y oxígeno, y a temperatura ambiente. Las películas mostraron alta homogeneidad y espesor constante de aproximadamente 200 nm. Las propiedades estructurales de las películas fueron analizadas mediante difracción de rayos X en donde se evidencia la alta presencia de bismuto y óxido de bismuto. En cuanto a lo que tiene que ver con las propiedades morfológicas se hicieron medidas de microscopía con-focal donde se evidencia la buena homogeneidad de las películas sobre la superficie y la baja rugosidad promedio que a su vez indica buena uniformidad del espesor.

Palabras Claves: Bismuto-silicio-oxígeno, UBM, difracción de rayos X, películas delgadas.

1. INTRODUCTION

In recent years, the development of bismuth based compounds and the study of their properties has attracted interest because of the interesting behavior that they exhibit in different areas. Some gas sensors for combustion exhaust control, for which NO and NO₂ are the main components, are made with the commonly-used semiconductor oxides, but there is a problem related to lack of selectivity. Bismuth oxide Bi₂O₃ is a good alternative for selectively detecting NO [1]. The rapid determination of trace phenolic compounds is of great importance for evaluating the total toxicity of contaminated water, and the use of common electrochemical tyrosinase biosensors combined with bismuth nanoparticles for this kind of detection seems to be promising because of the low cost and the speed of response [2].

It is known that physical vapor deposition processes do not produce toxic residues. They involve very clean techniques, and not only do the results concerning homogeneity and thickness have very good reproducibility, but a variety of materials can be produced, especially in the shape of thin films [3, 4]. A magnetron is used to increase the rate of collisions near the target, and this enhances the homogeneity of the coatings, but in order to achieve high ion rates near the substrate, the magnetic field must be unbalanced, and thus some field lines pass through the substrate. This is called the unbalanced magnetron sputtering technique (UBM), and it achieves better performance than conventional sputtering systems [5]. The level of unbalance of a magnetron can be estimated using a coefficient of geometrical unbalance KG, according to [6]:

$$K_0 = \frac{Z(B_z=0)}{2R} \quad (1)$$

where R is the average radius of the erosion zone “race-track” and $Z(B_z=0)$ is the distance from the target surface to the point on the axis of the magnetron where the magnetic field changes its direction, that is where the B_z component is zero.

2. EXPERIMENTAL PART

Thin films of bismuth-silicon oxides were produced with an unbalanced magnetron sputtering system with a 4-inch-high pure (99.999%) bismuth target. This bismuth target was used as the source material, and it was deposited on glass substrates. Over the target is the “race-track”, a zone with a high rate of

erosion that functions in metallic mode (without oxides over the target [7,8]) on which squares of silicon were located in four different configurations, 1, 5, 9, and 17, as can be seen in Figure 1. The distance between the target and the substrates was kept at 50 mm. All the thin films were produced at room temperature.

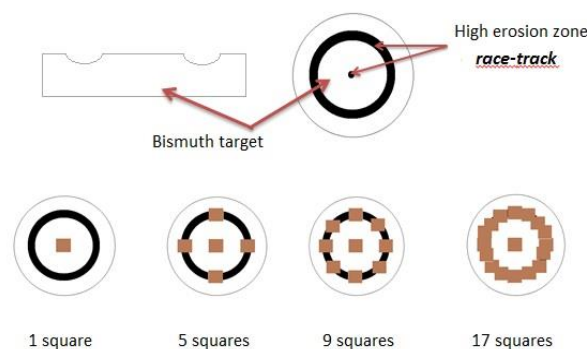


Figure 1. Location scheme of Si squares on the race-track.

Silicon squares of 7*7 mm and 3 mm in height were cleaned with isopropanol and acetone in an ultrasonic cleaner and then dried with pressurized air. The glass substrates were previously cleaned with water, then were immersed in a sulfochromic mixture (H₂CrO₄ + H₂SO₄) for one week [9-11] in order to eliminate insoluble organic residues, and after that were cleaned with doubly distilled de-ionized and de-mineralized water and rinsed with ultrasound for 10 minutes with isopropanol and finally with acetone. The sputtering process was carried out in a reactive atmosphere of 80% argon and 20% oxygen flowing at 9 sccm. The base pressure of the deposition chamber was below 9×10^{-4} Pa and the working pressure around 3.5×10^{-3} Pa. All the specimens were prepared with a sputtering power of 40 watts, and the time ranged from 30 to 120 seconds, which resulted in thicknesses around 100 to 200 nm.

The morphology of bismuth silicon oxide films was observed with a scanning electron microscope (FEI Quanta 200), and surface topographies were measured using a confocal microscope (Carl Zeiss LSM 700). The films' microstructure was determined with an X-ray diffraction system (Phillips X-Pert Pro Panalytical) in the conventional Bragg-Brentano (Θ - 2Θ) geometry and CuK α radiation with $\lambda=1.540998$. The X-ray diagrams were taken for a 2θ range between 10 and 90 degrees in

steps of $\Delta 2\theta = 0.02$.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The influence of sputtering time and quantity of Si over the target on crystalline structures of as-grown thin films was investigated by means of an X-ray diffraction system in Bragg-Brentano mode. The diffraction diagram shown in Figure 2 refers to thin

films produced with 1, 5, 9, and 17 squares of Si for 60 seconds of sputtering process, and they were analyzed by consulting the international center for diffraction data (ICSD) cards supported by the X'Pert High Score Plus software provided with a diffractometer, at the Universidad Nacional de Colombia.

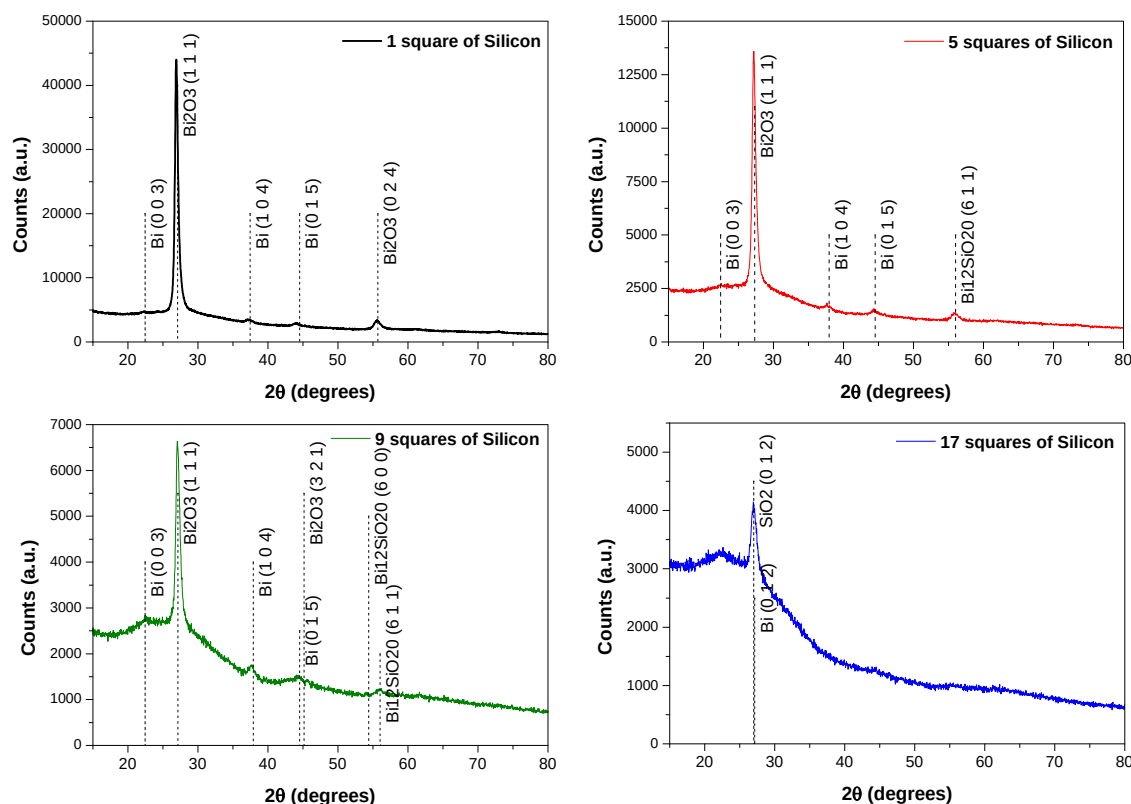


Figure 2. XRD diagrams for the specimens growth during 60 seconds

From the results of the XRD analysis, it is clear that the presence of different numbers of Si squares affects the structure of the thin films. The higher the number of Si squares, the greater the amorphous phase that appears. With 1 square of Si on the target, only Bi and BiO are present, and this is clearly shown by the 28.5° peak that is present in three of the four combinations [12,13]. When the amount of Si increases, the structure becomes amorphous, the Bi and BiO peaks disappear, and SiO begins to be dominant. To show the presence of silicon on the films, Auger electron spectroscopy measurements were done, and they are shown in Figure 3. Analyzing the auger electron energies, we found the existence of silicon with transition L3M1M1, bismuth with transition N7O4O4, and oxygen with

transitions KL1L1 and KL3L3. Moreover, there was evidence of Calcium at 245.8 eV, and this is due to the composition of the substrate. The transition for this element was L3M1M1.

Using the data obtained by means of Auger electron spectroscopy, it is easy to calculate the percentage by weight according to the equation:

$$X_i = \frac{Y_i/S_i}{\sum_{\alpha} Y_{\alpha}/S_{\alpha}} * 100 \% \quad (2)$$

In this equation, X_i refers to the percentage by weight of the i element, Y_i is the full peak intensity from the peak to the valley, and S_i signifies the sensitivity factor, which is different for each element and each transition. The denominator is

related to the sum of all the elements found in the spectrum and its sensitivities. According to this, in our specimen the percentages and elements exhibited are summed up in Table 1.

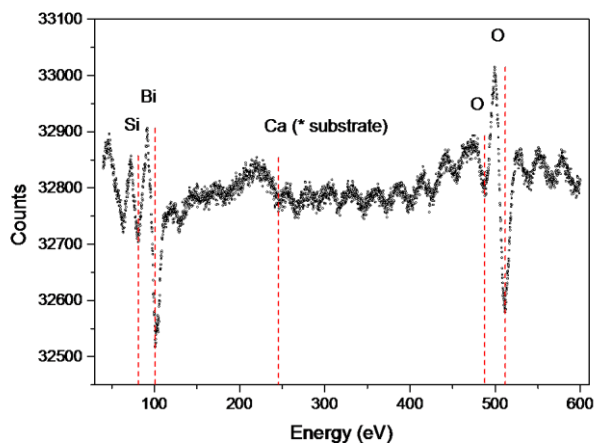


Figure 3. Auger electron spectroscopy diagram for a specimen produced with 9 squares of silicon and 60 seconds of sputtering.

Table 1. Percentage by weight for the elements present in the sample growth at 60 seconds and with 9 squares of silicon.

Element	Percentage by weight
Silicon	2.38
Bismuth	44.64
Oxygen	9.23
Calcium (substrate)	37.68
	6.1

In order to analyze the morphology of the thin films produced via the unbalanced magnetron sputtering system, scanning electron microscopy images were taken, and they are shown in Figure 4. From these micrographs, we can see the homogeneity of the thin films and some agglomerates with diameters less than $1\mu\text{m}$ (white points called droplets), which are exclusively made up of bismuth, according to the EDAX probe [14]. This kind of droplet is produced due to the high collision rates and the energy typical of UBM, as well as the low fusion temperature of bismuth. This enables the deposition of bismuth droplets that do not react with the reactive atmosphere [15, 16].

To measure the average roughness and the surface topography of the samples, confocal microscope images were taken, and they are shown in Figure 5.

In (a), the surface of a specimen is shown, as well as a line along which some measurements were made. The average roughness for this area of the sample ($250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$) is $0.131\mu\text{m}$, and along the red line it is $0.053\mu\text{m}$. In the same way, the analysis for the second area ($250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$) shows that the average roughness stays close to $0.121\mu\text{m}$ and $0.060\mu\text{m}$ along the red line. This analysis allows us to conclude that the thin films that were grown have a high degree of homogeneity.

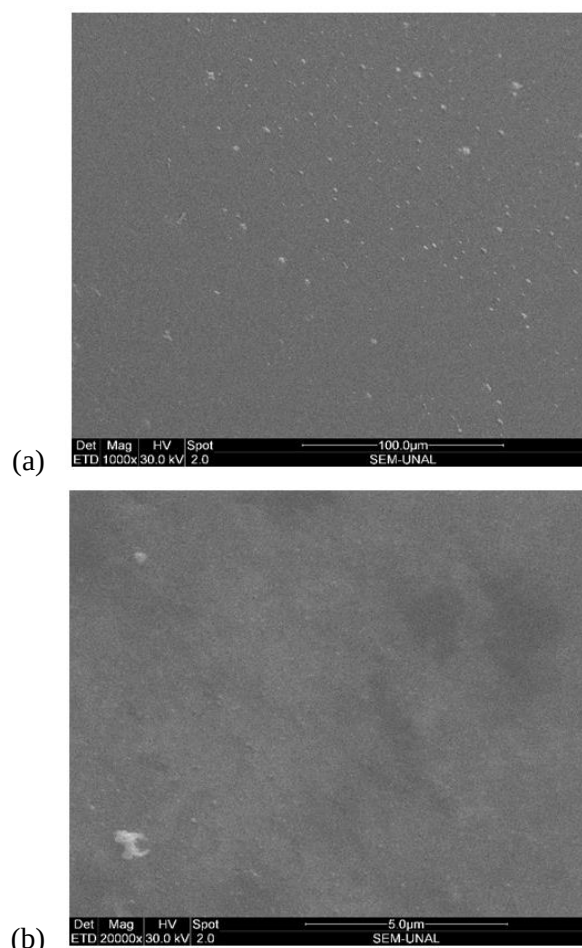


Figure 4. SEM images of 200 nm samples. (a) 1000X magnification and (b) 20000X magnification.

4. CONCLUSIONS

Bismuth silicon oxide thin films were grown with an unbalanced magnetron sputtering system with varying numbers of silicon squares on the target “race-track”. The homogeneity of the films was measured by means of a confocal microscope and confirmed through SEM analysis. Due to the high collision rates near the substrate inherent to the production technique and the low fusion

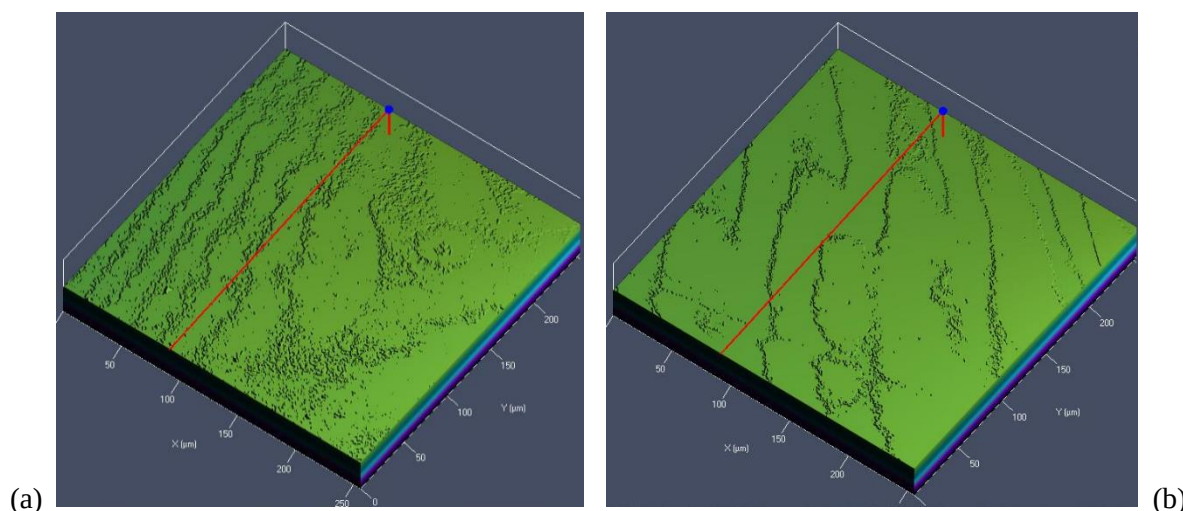


Figure 5. Confocal microscope images of the surface topography. (a) 100x magnification in area 1 and (b) 100x magnification in area 2.

temperature of bismuth, droplets of pure bismuth can be seen in the SEM images. The presence of silicon is demonstrated by the AES analysis and the XRD diagrams.

5. REFERENCIAS

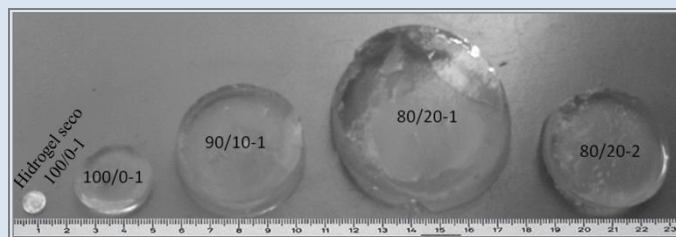
- [1]. Cabot A, Marsal, A, Arbiol J, Morante J.R. Sens. Actuators B. 2004; 99: 74.89.m. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Mayorga-Martinez C, Cadevall M, Guix M, Ros J, Merkoci A. Biosens. Bioelectron. 2013; 40: 57-62.
- [3]. Conde A, Navas C, Cristóbal A.B, Housden J, de Damborenea J, Surf. Coat. Technol. 2006; 201: 2690-2695.
- [4]. Gautier C, Moussaoui H, Elstner F, Machet J. Surf. and Coat. Technol. 1996; 86-87: 254-262.
- [5]. Olaya JJ, Rodil S.E, Muhl S, Sánchez E. Thin Solid Films. 2005; 474: 119- 126.
- [6]. Svadkovski I.V, Golosov D.A, Zavatskiy S.M. Vacuum. 2003; 68: 283-290.
- [7]. Belkin A, Zhao Z, Carter D, Mahoney L, Walde H. Pulsed-DC reactive sputtering of dielectrics: pulsing parameters effects. 43rd Annual Technical Conference Proceedings - Denver, April (2000).
- [8]. Welzel T, Ellmer K. Surf. Coat. Technol. 2011; 205: S294-S298.
- [9]. de Melo J.V, Soldaktin A.P, Martelet C, Jaffrezic-Renault N, Cosnier S. Biosens. Bioelectron. 2003; 18: 345-351.
- [10]. Pardo A, Torres J. Thin Solid Films. 2012; 520: 1709-1717.
- [11]. Daoud-Mahammed S, Ringard-Lefebvre C, Razzouq N, et. al. J. Colloid Interface Sci. 2007; 307: 83-93.
- [12]. Aytimur A, Kocygit S, Usu I, Durmusoglu S, Akdemir A. Current Applied Physics. 2013; 13: 581-586.
- [13]. Ji-yong X, Mo-tang T, Cui C, Sheng-ming C, Yong-ming C. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2012; 22: 2289-2294.
- [14]. Biswal J, Garje S, Nuwad J, Pillai C.G. J. Solid State Chem. 2013; 204: 348-355.
- [15]. Fauré J, Angelov Ch, Kalitzova M, Simov S. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. 1997; 132: 418-424.
- [16]. Kusz B, Trzebiatowski K, Gazda M, Murawski L. J. Non-Cryst. Solids 2003; 328: 137-145.

CINÉTICA DE ABSORCIÓN Y TRANSPORTE DEL AGUA EN HIDROGELES SINTETIZADOS A PARTIR DE ACRILAMIDA Y ANHÍDRIDO MALEICO

José Luis Benítez^{1,2*}, Cristóbal Lárez Velásquez³ y Blanca Rojas de Gáscue¹

1: Laboratorio de Polímeros, Departamento de Ciencia de los Materiales, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai”, IIBCAUDO, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 2: Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela. 3: Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101A, Venezuela.

*e-mail: jlbenitez@udo.edu.ve



RESUMEN

El transporte de moléculas de agua hacia el interior de los hidrogeles durante su hinchamiento tiene una importancia significativa en diferentes campos de la ciencia y la ingeniería, tales como medicina, medio ambiente y agricultura. Usando las definiciones dadas por Crank y Karadag et al. se estudió el mecanismo de penetración del agua hacia el interior de hidrogeles basados en acrilamida (AAm), anhídrido maleico (AnhM) y N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA). Se determinó que el índice de hinchamiento (H) y la velocidad de hinchamiento inicial (Vi) del hidrogel AAm/AnhM, con 1% de NNMBA, aumentaron significativamente de 27 a 676 y de 0,0331 a 0,3294 min⁻¹, respectivamente, con el aumento del contenido de AnhM en la mezcla de reacción inicial de 0 a 20%. Ello ocurre debido a la presencia creciente de grupos -COOH aportados por la hidrólisis del AnhM. Las mediciones de H como función de la fracción de grupos -COOH en las diferentes mezclas iniciales de polimerización estudiadas, claramente evidenciaron que su incorporación fue efectiva y que el comportamiento de hinchamiento resultante de la interacción agua/grupos amida (-CONH₂) en el hidrogel de poli(AAm) se desvía de la tendencia observada en los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM), donde las interacciones agua/grupos amida (-CONH₂) y agua/grupos carboxilos (-COOH) ocurren simultáneamente. Los valores experimentales obtenidos para el exponente difusional (n) están por encima de 0,5; implicando, de acuerdo con la segunda ley de Fick, que el mecanismo de transporte presenta un comportamiento anómalo, el cual surge de la contribución de dos procesos concomitantes: un proceso difusional acompañado simultáneamente por la relajación viscoelástica de las cadenas del polímero. Adicionalmente, mediante el uso de la ecuación combinada de Peppas y Sahlin, se demostró que para estos sistemas el proceso difusional del agua contribuye predominantemente sobre el proceso de relajación de las cadenas poliméricas en las etapas tempranas del hinchamiento.

Palabras claves: hidrogel; hinchamiento; difusión; relajación.

KINETIC ABSORPTION AND TRANSPORT OF WATER ON SYNTHESIZED HYDROGELS FROM ACRYLAMIDE AND MALEIC ANHYDRIDE

ABSTRACT

Transport of water molecules towards the interior of the hydrogels during swelling is of significant importance in different fields of science and engineering, such as medicine, environment and agriculture. By using definitions given by Crank and Karadag et al. the mechanism of water penetration into the interior hydrogels prepared from acrylamide (AAm), maleic anhydride (AnhM) and N,N'-methylenebisacrylamide (NNMBA) was studied. It was established that swelling index (H) and initial swelling speed (Vi) of the AAm/AnhM hydrogels with 1% NNMBA increased significantly from 27 to 676 and from 0.0331 to 0.3294 min⁻¹, respectively, when AnhM content in the initial reaction mixture was increased from 0 to 20%. It is postulated that this occurs due to the increasing presence of -COOH groups provided by the hydrolysis of AnhM. The H measurements as a function of the fraction of -COOH moieties in the different initial polymerization mixtures studied, clearly showed that their incorporation was effective and that the swelling behavior resulting from water/amide groups (-CONH₂) interactions in the hydrogel of poly (AAm) deviates from the observed trend on the hydrogels of poly (AAm-co-AnhM), where the water/amide groups (-CONH₂) and water/carboxyl groups (-COOH) interactions take place simultaneously. Obtained experimental values of the diffusional exponent (n) are above 0.5, implicating, according to Fick's second law, that water transport mechanism exhibits an anomalous behavior which emerge from the contribution of two concurrent processes: a diffusional process simultaneously accompanied by the viscoelastic relaxation of the polymer chains. Additionally, for these systems it was demonstrated by using the combined equation of Peppas and Sahlin that water diffusional process contributes predominantly upon the relaxation process of the polymer chains in the early stages of swelling.

Keywords: hydrogel; swelling; diffusion; relaxation.

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son polímeros hidrófilos que poseen una red tridimensional que los hace insolubles en agua; su suavidad y elasticidad en estado hidratado se asocian con la hidrofiliidad de los monómeros y la densidad de entrecruzamiento [1]. Su principal propiedad se encuentra en su capacidad de absorción, que se manifiesta visualmente como un “hinchamiento” del material y que ocurre cuando se ponen en contacto con un disolvente compatible termodinámicamente, debido a la presencia en su estructura molecular de grupos afines al agua (-OH, -COOH, -CONH₂, -CONH-, -SO₃H) [2].

Cuando el material seco se sumerge en agua, ésta se difunde dentro de la red tridimensional, resultando el hinchamiento del sistema [3]. Así, un incremento de grupos hidrófilos en la estructura favorece una mayor interacción del hidrogel con el agua [4]. Sin embargo, en una estructura más rígida, generada por una alta densidad de entrecruzamientos, disminuye el volumen libre entre las cadenas del hidrogel y la misma no podrá ser expandida ni mantener una gran cantidad de agua [5]. De tal manera que la penetración de las moléculas de agua dentro de las redes de un hidrogel es una función de la estructura de la red. Igualmente, tienen la capacidad de cambiar su comportamiento de hinchamiento, en respuesta a estímulos externos, tales como pequeños cambios en el pH, la fuerza iónica y la temperatura [6]. A medida que se difunde el agua dentro del hidrogel, la respuesta de las cadenas no es inmediata [7]. El hinchamiento implica el movimiento de grandes segmentos de las cadenas del polímero para permitir la incorporación de moléculas de agua, lo que genera una separación macro-molecular [8]. La difusión de pequeñas moléculas de agua a través de los hidrogeles tiene una importancia significativa en diferentes campos de la ciencia y la ingeniería [9], tales como la medicina [10-13], medio ambiente [14-17], agricultura [18-21], entre otros.

El mecanismo de difusión del agua hacia los hidrogeles se ha venido estudiando utilizando diversos enfoques [22], algunos de los cuales intentan explicar los comportamientos anómalos que no pueden ser representados por la ley de Fick [23]. Recientemente, Lárez *et al.* [22], estudiaron los mecanismos de absorción de hidrogeles de poli (acrilamida-co-ácido maleico). Los autores reportaron estudios basados en diferentes modelos, en función de la fracción de agua adsorbida: i) la

ecuación de Crank [24], ii) la ecuación de Karadag [7, 19], iii) la ecuación de Buckley [25] y iv) las ecuaciones combinadas de Peppas y Sahlin [26]. Sus resultados más relevantes indican [22], que aunque el fenómeno de absorción (hinchamiento) de estos hidrogeles está controlado principalmente por una difusión de tipo Fickiano del agua hacia el interior del hidrogel (como han reportado otros autores previamente para otro tipo de hidrogeles); la relajación de las cadenas del polímero dentro del hidrogel aportan también una contribución significativa al proceso, la cual pudo ser estimada.

En este trabajo se evaluaron hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida y anhídrido maleico en cuanto a la influencia de la composición y del agente de reticulación en el proceso de absorción. El tratamiento de los datos obtenidos del hinchamiento se enfocó en el estudio del mecanismo de transporte de agua en estos hidrogeles, para establecer las contribuciones procedentes del proceso de difusión del agua con respecto a la relajación viscoelástica de la red polimérica.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Acrilamida (AAM) al 99% (Promega), anhídrido maleico (AnhM) al 99% (Riedel de Haën), N,N'-metilenbisacrilamida (NNMBA) al 98% (Riedel de Haën), persulfato de amonio (NH₄)₂S₂O₈ al 98% (Riedel de Haën).

2.2 Síntesis de los hidrogeles

Los hidrogeles se preparan en solución acuosa mediante polimerización por radicales libres de monómeros con un monómero divinil (agente entrecruzante) [27, 28]. Para esto, las cantidades correspondientes de AAM, AnhM y NNMBA (ver Tabla 1), fueron colocadas en un beaker de 50 ml, donde se disolvieron en agua desionizada. Durante 10 minutos, se agitó la mezcla completamente para formar una solución homogénea y se purgó con N₂ gaseoso, para liberar el oxígeno disuelto en la solución. A continuación, se agregó 0,01 g del iniciador, (NH₄)₂S₂O₈ y se agitó. Finalmente, la mezcla de reacción se trasvasó a un tubo de ensayo de 15 cm x 1,5 cm y se colocó en un baño de aceite a 80°C durante 3 horas, para permitir la polimerización y formación del hidrogel. Terminada la reacción, el hidrogel obtenido se extrajo, se cortó en forma de pequeñas pastillas cilíndricas que se

sumergieron en agua desionizada, se realizaron lavados cada 48 h para eliminar los monómeros residuales solubles en agua y copolímeros lineales, hasta ajustar el pH del agua a aproximadamente 7. Posteriormente, se dejaron secar a temperatura ambiente hasta que se estableció un peso constante de la muestra (estado hidrogel seco).

Tabla 1. Proporciones de alimentación utilizadas para la síntesis de los hidrogeles a partir de AAm, AnhM y NNMBA.

Hidrogel	AAm/AnhM- NNMBA	AAm (g)	AnhM (g)	NNMBA (g)
Poli(AAm)	100/0-1	2,0	0,0	0,02
	95/5-1	1,9	0,1	0,02
Poli(AAm-co-AnhM)	90/10-1	1,8	0,2	0,02
	80/20-1	1,6	0,4	0,02
	80/20-2	1,6	0,4	0,04

2.3 Caracterización mediante FTIR.

Cada hidrogel seco obtenido se pulverizó y se colocó en una estufa a 60°C por 7 días, para eliminar los restos del agua ocluida. Posteriormente, se mezcló con bromuro de potasio (KBr) grado analítico y se compactó en forma de pastilla, la cual se analizó en un espectrofotómetro FTIR, marca Perkin Elmer, modelo Paragon 1000 PC. Los espectros fueron obtenidos después de 24 barridos con una resolución de 2 cm⁻¹.

2.4 Estudio de la absorción de agua y la cinética de hinchamiento

El estudio de absorción se llevó a cabo en agua desionizada (28°C, pH = 7,75), midiendo gravimétricamente la ganancia de agua, por parte del hidrogel seco, con el tiempo de inmersión. Se sumergió una pastilla cilíndrica de 0,1000 ± 0,0001 g en un recipiente con 50 ml de agua desionizada, a un tiempo determinado se extrajo la pastilla, se secó cuidadosamente sus superficies con un papel de filtro, se pesó y se devolvió nuevamente al recipiente. Este procedimiento se realizó hasta que no hubo más ganancia de agua por parte del hidrogel, es decir, hasta que se alcanzó el equilibrio fisicoquímico. Las experiencias se hicieron por triplicado, y los valores que se reportan son los valores promedio de las tres mediciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los hidrogeles por FTIR

La figura 1 muestra los espectros FTIR correspondiente a los monómeros de AAm y AnhM, y de los hidrogeles secos de poli(AAm) y poli(AAm-co-AnhM) sintetizados. Los espectros de los hidrogeles sintetizados muestran bandas muy amplias, lo cual es característico de los sistemas poliméricos debido principalmente a las diferentes conformaciones de la cadena que existen en la muestra. La polimerización avanzó sobre los dobles enlaces de la AAm, porque las bandas correspondientes a los enlaces N-H que presenta la acrilamida se aprecian intensas en los espectros de las estructuras reticuladas de los hidrogeles.

Igualmente se observa, en la Figura 1, que las señales de 1850 cm⁻¹ (tensión asimétrica) y 1780 cm⁻¹ (tensión simétrica), características de los grupos C=O correspondientes al anillo de cinco miembros del AnhM, desaparecen en los hidrogeles. Para Yang *et al.* [29] durante la reacción de copolimerización, las unidades anhídridas del AnhM logran ser hidrolizadas o esterificadas. Además, en los espectros de los hidrogeles se observan las siguientes bandas: La banda alrededor de 1650 cm⁻¹ es atribuida a grupos C=O provenientes de la hidrólisis del anillo anhídrido y de los grupos amida. La banda cerca de 1605 cm⁻¹ es debida a los movimientos de flexión de grupos N-H. Las bandas de absorción mucho más amplias en las regiones de 3200 y 3340 cm⁻¹ son bandas de estiramiento N-H y O-H. Las bandas débiles entre 1100 y 1200 cm⁻¹ son bandas de grupos C-O y C-N. Las tensiones C-H aparecen entre 2850 y 2925 cm⁻¹, mientras que las bandas entre 1300 y 1450 cm⁻¹ corresponden a las flexiones de los grupos C-H en las cadenas.

Los espectros FTIR de los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM), muestran las mismas bandas de absorción, que los espectros FTIR de los copolímeros hidrogeles obtenidos a partir de AAm y ácido maleico (AM), reportados por otros autores [22, 30]. El AM es un monómero que es fácilmente obtenido a partir de la hidrólisis del AnhM. Por lo tanto, estos resultados indican que las unidades de AnhM lograron ser plenamente hidrolizadas, tal como ha sido reportado (Figura 2), durante el proceso de síntesis de los hidrogeles de poli (AAm-co-AnhM).

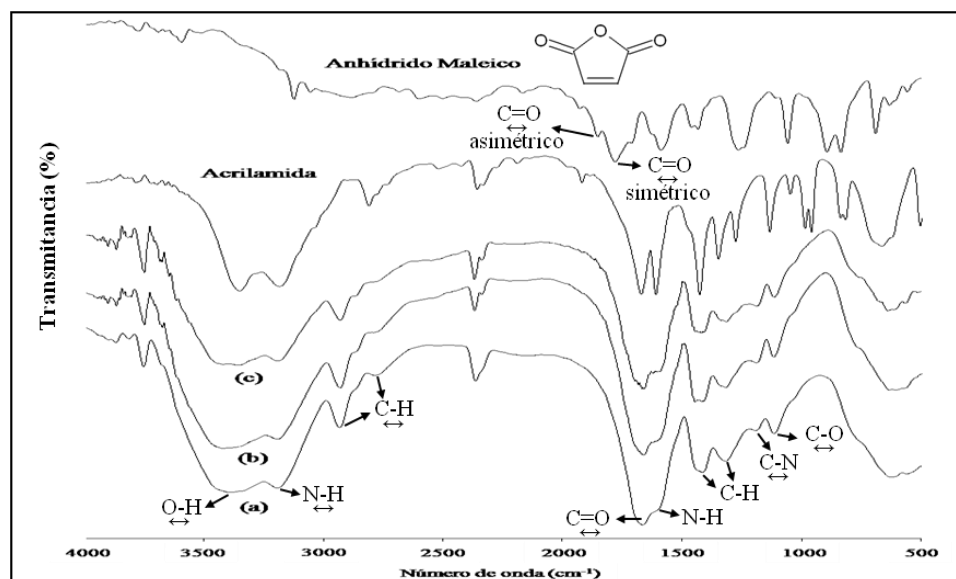


Figura 1. Espectros FTIR de AAm, AnhM, y de los hidrogeles secos de poli(AAm) y poli(AAm-co-AnhM) obtenidos a partir de una relación de alimentación de AAm/AnhM-NNMBA de: (a) 100/0-1, (b) 90/10-1 y (c) 80/20-1.

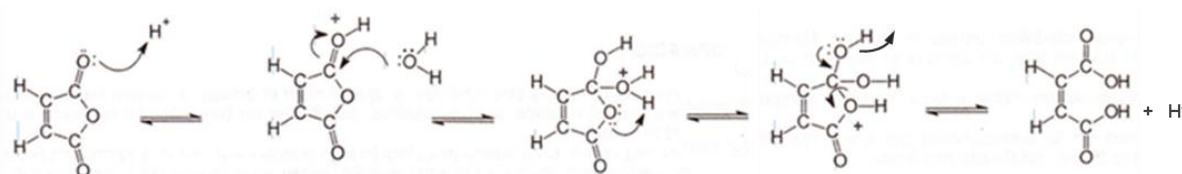


Figura 2. Mecanismo propuesto para la hidrólisis del AnhM por Bustos *et al.* 2000 [31].

De acuerdo con los resultados obtenidos de los espectros FTIR, en la Figura 3 se propone un esquema para la reacción de copolimerización entre la AAm y el AnhM.

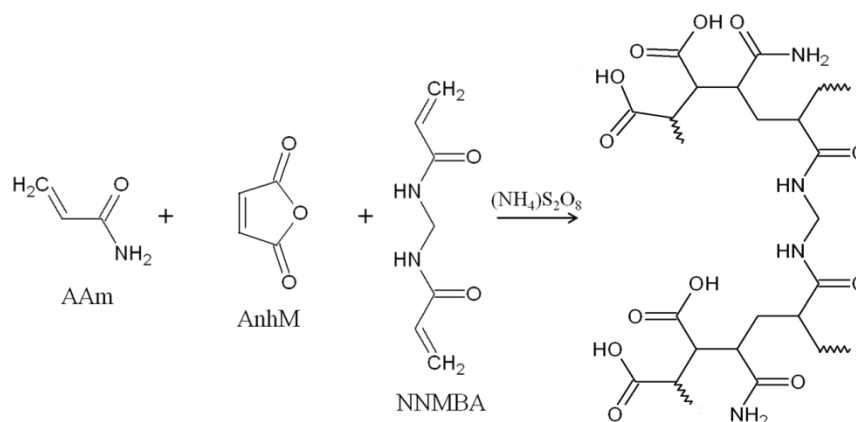


Figura 3. Esquema propuesto para la reacción de copolimerización entre la AAm y el AnhM en presencia de NNMBA.

3.2 Estudio de hinchamiento

El estudio de hinchamiento de los hidrogeles se llevó a cabo midiendo la cantidad de agua absorbida por el hidrogel con el tiempo (t), que se expresa como el índice de hinchamiento (H):

$$H = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} \quad (1)$$

donde m_0 y m_t son las masas del hidrogel seco y del hidrogel hinchado en el tiempo t , respectivamente.

Por su parte, la velocidad de hinchamiento inicial (V_i), es el máximo grado de hinchamiento alcanzado por el hidrogel durante su etapa inicial de hinchamiento lineal con el tiempo. Este parámetro está definido por la ecuación:

$$V_i = \frac{H_i}{t_i} \quad (2)$$

donde H_i es el máximo grado de hinchamiento alcanzado por el hidrogel durante su etapa inicial de hinchamiento lineal con el tiempo (t_i).

La Figura 4 muestra la fotografía del hidrogel seco y de los hidrogeles, hinchados en equilibrio, de poli(AAm) y poli (AAm-co-AnhM). En ella se observa, un incremento en la capacidad de absorción de agua por parte de los hidrogeles, cuando se aumentó la cantidad de AnhM en la mezcla de reacción de 0 a 20%, esto se manifiesta en el incremento del radio, la escala se coloca para dar una idea cualitativa del aumento que se exhibe. Sin embargo, cuando se incremento la cantidad de agente entrecruzante en la mezcla de reacción de 1 a

2%, la capacidad de absorción de agua decreció al igual que el radio.

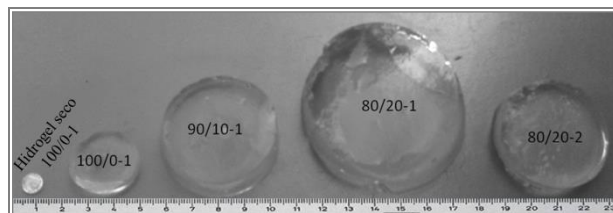


Figura 4. Fotografía del hidrogel seco y de los hidrogeles de AAm/AnhM-NNMBA, hinchados en equilibrio.

El índice de hinchamiento en equilibrio (H_{eq}) y la velocidad de hinchamiento inicial (V_i) de los hidrogeles de poli(AAm) y poli(AAm-co-AnhM) se muestran gráficamente en las Figuras 5a y 5b, respectivamente. En la Tabla 2 se observa que H_{eq} y V_i de los hidrogeles aumentaron de 27 a 676 y de 0,0331 a 0,3294 min^{-1} , respectivamente, con el aumento del contenido de AnhM en la mezcla de reacción de 0 a 20%, lo cual se atribuye a la presencia creciente de grupos carboxílicos aportados por la hidrólisis de los residuos de AnhM (ver Figura 2).

Por lo general, al incrementar la proporción de un monómero hidrófilo conduce a hidrogeles con mayor capacidad de absorción de agua. Es decir, al incrementar el contenido de monómero hidrófilo en la reacción de copolimerización, éste incorpora una mayor cantidad de grupos afines con las moléculas de agua a las cadenas del polímero, favoreciendo así una mayor interacción del hidrogel con el agua [32].

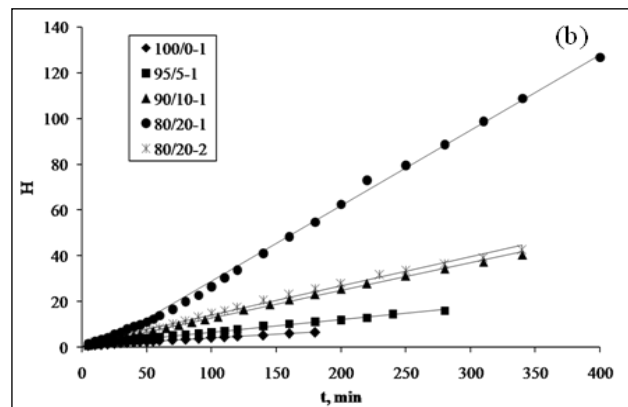
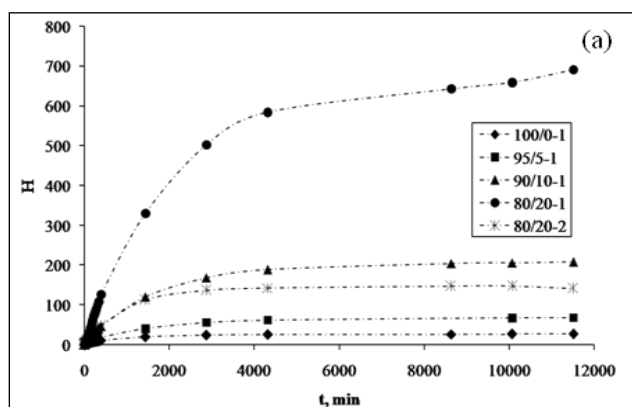


Figura 5. Curvas de hinchamiento en agua desionizada (28°C y pH = 7,75) de los hidrogeles AAm/AnhM-NNMBA. (a) Hinchamiento hasta el equilibrio, (b) Hinchamiento inicial (los primeros 400 min).

Tabla 2. Valores obtenidos de los datos de hinchamiento en agua desionizada (28°C y pH = 7,75) de los hidrogeles de AAm/AnhM-NNMBA.

Hidrogel	H_{eq}	V_i (min^{-1})	R^2
100/0-1	27	0,0331	0,9959
95/5-1	70	0,0555	0,9969
90/10-1	206	0,1203	0,9984
80/20-1	676	0,3294	0,9970
80/20-2	148	0,1537	0,9951

Por su parte, H_{eq} y V_i de los hidrogeles poli(AAm-co-AnhM) con 1 y 2% de NNMBA (Tabla 2), disminuyeron de 676 a 148 y de 0,3294 a 0,1537 min^{-1} , respectivamente, con el aumento del contenido de agente entrecruzante en la mezcla de reacción de 1 a 2%. Al incrementar la cantidad de agente entrecruzante en la mezcla de reacción inicial, la cantidad de puntos de entrecruzamiento aumenta. Es decir el hidrogel presenta poca elasticidad. Por lo que, una alta densidad de entrecruzamientos, disminuye los espacios entre las cadenas del hidrogel y la misma no podrá ser expandida, ni mantener una gran cantidad de agua. Lo hará menos flexible, y por consiguiente su capacidad para deformarse (y en consecuencia a hincharse) disminuye [1, 5-8, 33].

En la Figura 6 se presenta las mediciones de H_{eq} en función del número de grupos -COOH calculados a partir del AnhM alimentado (5, 10 y 20%), la tendencia evidencia que la incorporación de los grupos -COOH a la estructura del hidrogel fue efectiva, y la proporcionalidad obtenida para los últimos 3 puntos refleja la reproducibilidad de esta incorporación. El primer punto corresponde al hidrogel de poli(AAm) (Figura 7), donde sólo están presentes interacciones del agua con los grupos amida (-CONH₂). Es notable como este punto se desvía de la tendencia de los demás, que corresponden a interacciones simultáneas del agua con grupos amida (-CONH₂) y grupos carboxilos (-COOH) presentes en las cadenas de los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM) (Ver Figura 3).

Durante la reacción de copolimerización de los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM), existe la posibilidad de que no toda la concentración de AnhM alimentado en la reacción se incorpore completamente a la red polimérica. En este caso se

observa en la Figura 6, la tendencia clara de que al incrementar la cantidad de AnhM en la mezcla inicial de reacción, se incrementó la capacidad de hidrogel de absorber agua. De ello se infiere que los grupos carboxílicos obtenidos de la hidrólisis del AnhM efectivamente se incorporaron a la red polimérica.

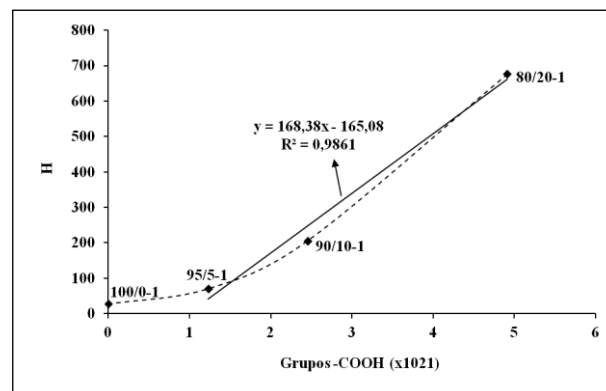


Figura 6. Índice de hinchamiento de los hidrogeles AAm/AnhM-NNMBA, en equilibrio, en función al número de grupos carboxilos (-COOH) presentes en la cantidad de AnhM utilizada en la alimentación.

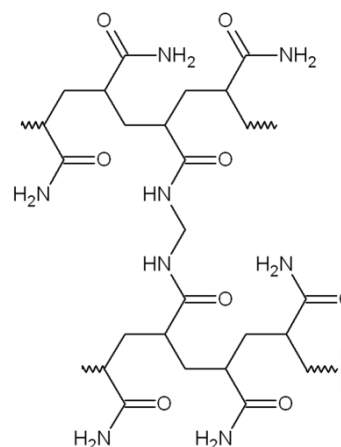


Figura 7. Representación esquemática del hidrogel de poli(AAm)

3.3 Estudio del mecanismo de penetración del agua en los hidrogeles

La difusión de pequeñas moléculas depende de las propiedades físicas de la red de polímero y las interacciones entre los segmentos de polímero y las moléculas pequeñas. De acuerdo con la segunda ley de Fick, la ecuación de la ley de potencia se puede usar para determinar el tipo de difusión del agua en

hidrogeles [25, 34].

$$F = kt^n \quad (3)$$

En donde F se expresa como una fracción relacionada con la cantidad de agua acumulada por el hidrogel en un momento dado, k es una constante relacionada con el sistema de red y el medio de hinchamiento y n es el exponente difusional, que rige el modo de transporte del agua.

Bajo esta perspectiva, y de acuerdo con las velocidades de difusión del agua con respecto a la velocidad de relajación de la matriz del polímero, el hinchamiento del sistema se analiza para establecer qué factores físicos determinan el mecanismo de penetración del agua en el hidrogel. Un valor de n cercano a 0,50 es indicativo de un mecanismo de transporte controlado por la difusión de Fick o caso I (la velocidad de difusión es mucho menor que la de relajación). Cuando $n = 1$, el mecanismo de transporte es controlado por una difusión caso II (la difusión es muy rápida en comparación con los procesos de relajación). Sin embargo, un valor de n entre 0,50 y 1,00 implica que el mecanismo de transporte presenta un comportamiento no Fickiano o anómalo, que surge de la contribución de los dos procesos concomitantes: el fenómeno de difusión simultáneamente acompañado por la relajación viscoelástica de las cadenas del polímero [35, 36]. La Ecuación 3 se aplica generalmente a las etapas iniciales del hinchamiento, es decir, hasta casi el 60% de aumento en la masa del hidrogel.

Se han reportado varias definiciones para F , entre las que más habitualmente se incluyen las definidas por Crank [24] y Karadag *et al.* [7, 19].

Para Crank [24], F_C viene dado por la siguiente expresión:

$$F_C = \frac{(m_t - m_0)}{m_\infty} = \frac{m_w}{m_\infty} \quad (4)$$

donde m_w indica la cantidad de agua que se difunde en el hidrogel en el tiempo t , y m_∞ la cantidad correspondiente, después de un tiempo infinito.

Para Karadag *et al.* [7, 19], F_K viene dada por:

$$F_K = \frac{(m_t - m_0)}{m_0} = \frac{m_w}{m_0} \quad (5)$$

Utilizando la forma logarítmica de la Ecuación 3, y tomando en cuenta las definiciones de Crank [24] y

Karadag *et al.* [7, 19] para el parámetro F , se obtienen las curvas mostradas en la Figura 8. Se observa que, las curvas obtenidas muestran una excelente correlación lineal para valores menores al 60% de aumento en la masa del hidrogel.

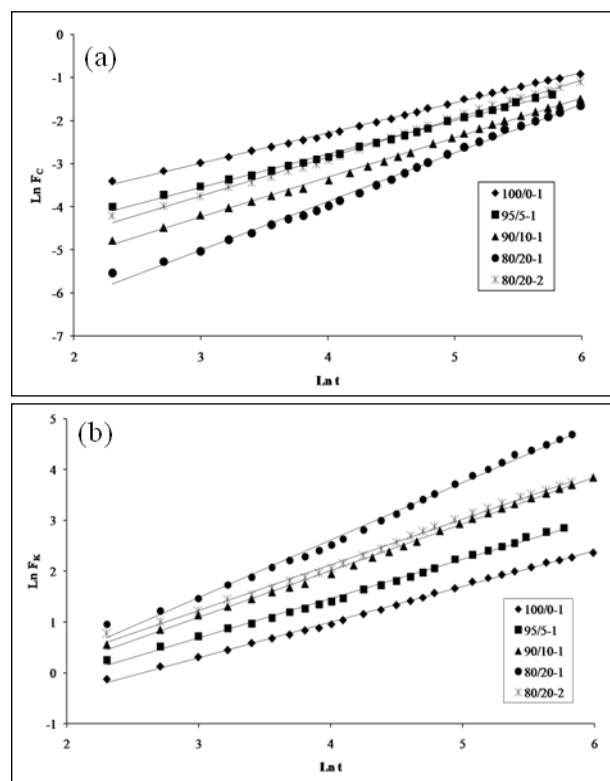


Figura 8. Región lineal para las curvas de $\ln F$ vs $\ln t$ obtenidas de los datos de hinchamiento de los hidrogeles AAm/AnhM-NNMBA. (a) Definición de Crank [24], (b) Definición de Karadag *et al.* [7, 19].

De acuerdo con los valores presentados en la Tabla 3, para todos los hidrogeles y para las definiciones de F dadas por Crank [24] y por Karadag *et al.* [7, 19], los valores obtenidos para n , están por encima de 0,5; lo que indica que el mecanismo de penetración de agua es del tipo no Fickiano o anómalo. Esto quiere decir que los procesos de difusión y relajación de tensiones de las cadenas tienen lugar en el mismo orden de tiempos, de forma tal que el predominio de un proceso sobre el otro esté relacionado cuanto mayor sea la desviación con respecto al comportamiento Fickiano [35-37]. Igualmente, se aprecia que el valor de n aumentó con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación, y disminuyó con el incremento de NNMBA. Por otro lado, de acuerdo a la definición de Crank [24], el valor obtenido para k

disminuyó con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación, y con la disminución del grado de reticulación de la red. Por su parte, de acuerdo a la definición de Karadag *et al.* [7, 19], el valor obtenido para k tiene una clara tendencia al aumento con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación. Sin embargo, el valor de este parámetro para la relación de alimentación 80/20-1 disminuyó, y luego aumentó con el aumento del grado de reticulación de la red. Estos valores indican que el proceso de absorción de agua, por el hidrogel, está siendo afectado a medida que se aumenta la cantidad de grupos hidrófilos y se aumenta el número de puntos de entrecruzamiento, similares resultados fueron reportados por otros autores [3, 37-39]. Para Caykara [40] la difusión de las moléculas de agua hacia el interior de un hidrogel es una función de la estructura de la red entrecruzada. Por consiguiente, los parámetros de difusión (n y k) se verán claramente afectados por cambios en la estructura del hidrogel.

Cuando un polímero es colocado en contacto con el

agua, éste sufre una transformación de un estado seco a uno más flexible, favoreciendo la movilidad de las cadenas y el hinchamiento del sistema [41]. Si las cadenas del polímero son muy flexibles, la penetración del disolvente es más fácil, sin embargo, si las cadenas del polímero no son suficientemente móviles, la penetración del disolvente en el polímero disminuye [34]. Por lo tanto, al incrementar el contenido de AnhM en la estructura del hidrogel de 0 a 20%, éste incorporó una mayor cantidad de grupos $-\text{COOH}$ (afines a las moléculas de agua) a las cadenas, haciéndolas más flexibles y favoreciendo así una mayor interacción con el agua, por lo que se observa un incremento en el valor de n . Sin embargo, al incrementar el contenido de NNMBA en la estructura del hidrogel, la cantidad de puntos de entrecruzamiento aumentan y disminuyen los espacios entre las cadenas. Esto lo hará menos flexible, y por consiguiente su capacidad para deformarse (y en consecuencia a hincharse) disminuye [1, 5-8, 33]. Observándose en este caso una disminución en el valor de n .

Tabla 3. Valores obtenidos mediante el uso de la ecuación de la ley de potencia y las definiciones de Crank [24] y Karadag *et al.* [19, 25] para F , para los datos de hinchamiento de los hidrogeles de AAm/AnhM-NNMBA.

Hidrogel	Crank [24]			Karadag <i>et al.</i> [19, 25]		
	n	$k(10^{-3} \text{ min}^{-n})$	R^2	n	$k(\text{min}^{-n})$	R^2
100/0-1	0,6994	6,1667	0,9983	0,6994	0,1653	0,9983
95/5-1	0,7744	2,7987	0,9964	0,7744	0,1949	0,9963
90/10-1	0,9193	0,9175	0,9981	0,9194	0,1893	0,9981
80/20-1	1,1275	0,2269	0,9953	1,1299	0,1484	0,9953
80/20-2	0,8953	1,6000	0,9962	0,8956	0,2325	0,9962

De acuerdo a las tendencias mostradas por los parámetros n y k , el proceso de difusión del agua hacia el interior de los hidrogeles se incrementa, debido al incremento de las interacciones entre los grupos funcionales hidrófilos que conforman el copolímero con el solvente, y al disminuir el grado de reticulación de la red.

3.4 Estudio del mecanismo de difusión anómalo

En un esfuerzo para cuantificar la contribución de los procesos de difusión y de relajación en el mecanismo de penetración del agua en el hidrogel,

los datos obtenidos del hinchamiento se analizaron mediante el uso de la ecuación:

$$F = k_1 t^{1/2} + k_2 t \quad (6)$$

La cual fue propuesta inicialmente por Peppas y Sahlin [26] para evaluar la contribución procedente de los procesos de difusión ($k_1 t^{1/2}$) y relajación ($k_2 t$) en el mecanismo global de liberación de un sistema medicamento/hidrogel.

De la Ecuación 6 se tiene que k_1 es una constante de proporcionalidad que está relacionada con la contribución del proceso de difusión del agua ($n =$

0,5) y k_2 es una constante de proporcionalidad relacionada con la contribución del proceso de relajación viscoelástica de las cadenas del polímero ($n = 1$). Para evaluar gráficamente la contribución de estos procesos, se transformó correctamente la Ecuación 6 dividiéndola por $t^{1/2}$:

$$\frac{F}{t^{1/2}} = k_1 + k_2 t^{1/2} \quad (7)$$

mediante el trazado de $F/t^{1/2}$ vs $t^{1/2}$ y tomando en

cuenta las definiciones de Crank [24] y Karadag *et al.* [7, 19] para el parámetro F, se obtienen las curvas mostradas en la Figura 9. Estas curvas, obtenidas para las definiciones de F dadas por Crank [24] (Figura 9a) y por Karadag *et al.* [7, 19] (Figura 9b), muestran una excelente correlación lineal para valores menores al 60% de aumento en la masa del hidrogel. Los principales resultados obtenidos de estas curvas se muestran en la Tabla 4.

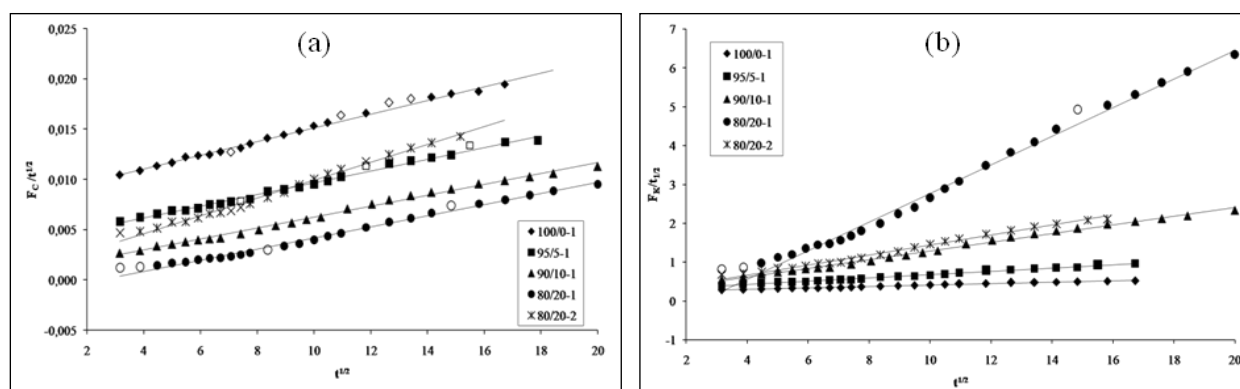


Figura 9. Región lineal para las curvas $F/t^{1/2}$ vs $t^{1/2}$ obtenidas de los datos de hinchamiento de los hidrogeles de AAm/AnhM-NNMBA. (a) Definición de Crank [24], (b) Definición de Karadag *et al.* [7, 19].

Tabla 4. Valores obtenidos para k_1 y k_2 mediante el uso de la ecuación propuesta por Peppas y Sahlin [26], y las definiciones de Crank [24] y Karadag *et al.* [7, 19] para el parámetro F, para los datos de hinchamiento de los hidrogeles AAm/AnhM-NNMBA.

Hidrogel	Crank [24]			Karadag <i>et al.</i> [19, 25]		
	k_1 (10^{-4} min^{-n})	k_2 (10^{-4} min^{-n})	R^2	k_1 (min^{-n})	k_2 (min^{-n})	R^2
100/0-1	83,28	6,80	0,9963	0,2239	0,0180	0,9956
95/5-1	38,61	5,81	0,9946	0,2613	0,0413	0,9939
90/10-1	8,14	5,42	0,9951	0,1677	0,1121	0,9951
80/20-1	13,47	5,54	0,9953	0,9231	0,3686	0,9948
80/20-2	10,66	8,88	0,9946	0,1540	0,1285	0,9925

Los valores obtenidos para k_1 y k_2 usando la definición de Crank [24] muestran una evidente tendencia a disminuir con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación y aumentan con el incremento del grado de reticulación de la red. Por otro lado, de acuerdo a la definición de Karadag *et al.* [7, 19], los valores obtenidos para k_1 y k_2 tienen una tendencia al aumento con el incremento del contenido de AnhM en la relación de alimentación, y disminuye al

aumentar el grado de reticulación de la red. Igualmente, se aprecia claramente, la preponderancia de la contribución del mecanismo de difusión de tipo Fickiano (k_1) sobre la contribución del mecanismo de relajación de las cadenas poliméricas (k_2). De esta forma, se demuestra que el mecanismo de difusión de tipo Fickiano es el que predomina y no el de relajación de las cadenas poliméricas, aunque es necesario tener en cuenta este proceso para obtener un ajuste adecuado. Por

otro lado, aunque las constantes k_1 son mucho mayores que k_2 en todos los casos (Tabla 4, no obstante los valores para el sistema 90/0-1 no parecen encuadrar en la tendencia general) la contribución de cada uno de los procesos también está afectada por su dependencia con el tiempo.

En la Figura 10 se representa gráficamente, de acuerdo a las definiciones de F dadas por Crank [24] (Figura 10a) y por Karadag *et al.* [7, 19] (Figura 10b), la contribución global (Ecuación 6), así como la procedente de los procesos de difusión ($k_1 t^{1/2}$ y $\%k_1 t^{1/2}$) y de relajación de las cadenas poliméricas ($k_2 t$) en las etapas iniciales del hinchamiento, para el hidrogel 80/20-1. En las figuras 10a y 10b, se observa claramente que la contribución del proceso de difusión del agua ($\%k_1 t^{1/2}$) hacia el interior del hidrogel es más importante en las etapas tempranas del proceso de hinchamiento.

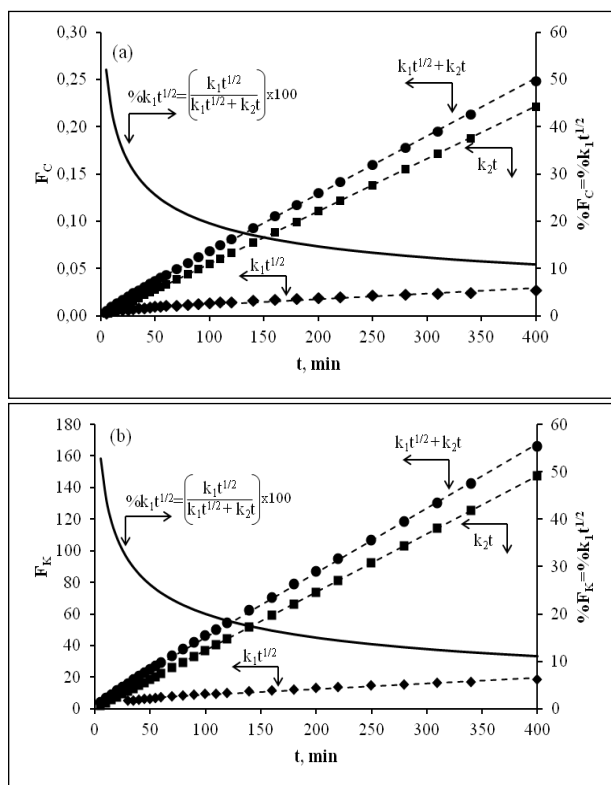


Figura 10. Contribución de los procesos involucrados en las etapas iniciales del hinchamiento, para el hidrogel 80/20-1, de acuerdo a las definiciones de F dadas por Crank [24] (Figura 10a) y por Karadag *et al.* [7, 19] (Figura 10b).

4. CONCLUSIONES

Las medidas del índice de hinchamiento en función del número de grupos $-\text{COOH}$ presentes en cada uno de los sistemas estudiados, evidenciaron que la incorporación e isomerización de las unidades de anhídrido maleico fue efectiva y que las interacciones del agua en la poli(acrilamida) se desvían de la tendencia de los hidrogeles copolímeros donde ocurren interacciones del agua con grupos amida y con grupos carboxilos presentes en las cadenas de los hidrogeles de poli(AAm-co-AnhM). El índice de hinchamiento y la velocidad de hinchamiento inicial de los hidrogeles aumentaron con el aumento del contenido de AnhM en la mezcla inicial de reacción y con la disminución del grado de reticulación de la red. El proceso de difusión está controlado por un mecanismo anómalo. Se demostró que para estos sistemas el proceso difusional del agua contribuye predominantemente sobre el proceso de relajación de las cadenas poliméricas en las etapas tempranas del hinchamiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al FONACIT por el apoyo financiero a través del proyecto F-2013000395 y al Consejo de Investigación de la UDO a través del Proyecto CI-2-040400-1673/10. También a la Fundación Polar por el Financiamiento No. 112686-2013 para adquirir el equipo FTIR-ATR.

6. REFERENCIAS

- [1]. Katime I, Katime O, Katime D. Los Materiales Inteligentes de este Milenio: Los Hidrogeles Macromoleculares. Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao, España. 2004, 334 p.
- [2]. Mihăilescu C, Dumitrescu A, Simionescu B, Bulacovschi V. Synthesis of Polyacrylamide - Based Hydrogels by Simultaneous Polymerization/Crosslinking. Rev. Roum. Chim., 2007, 52(11), 1071–1076.
- [3]. Benítez J, Contreras D, Guzmán P, Ramírez A, Prin J, Rojas de Gáscue B. Estudio de la Difusión y Cinética de Hinchamiento en Hidrogeles de Poli(acrilamida). Rev. Iberoam. Polim., 2011, 12(6), 292-299.
- [4]. González N, Prin J, Benítez J, Ramírez A, García A, Ramírez M, Sabino M, Rojas de Gáscue B. Estudio de la Cinética de Difusión en Hidrogeles Sintetizados a partir de Acrilamida-co-Ácido Acrílico con Turba y Almidón Vía Calentamiento

- Convencional y Bajo Radiación Microondas. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, 2012, 32(1): 136-144.
- [5]. Caykara T, Kiper S, Demirel G. Thermosensitive Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Acrylamide) Hydrogels: Synthesis, Swelling and Interaction with Ionic Surfactants. *Eur. Polym. J.*, 2006, 42: 348-355.
- [6]. Caykara T, Dogmus M. Effects of Temperature and Surfactants on the Equilibrium Swelling Behavior of Poly[Acrylamide-co-(Itaconic Acid)] Hydrogels. *Macromol. Mater. Eng.*, 2004, 289: 548-551.
- [7]. Karadag E, Saraydin D. Swelling of Superabsorbent Acrylamide/Sodium Acrylate Hydrogels Prepared Using Multifunctional Crosslinkers. *Turk. J. Chem.*, 2002, 26: 863 - 875.
- [8]. Katime I, Mendizábal E. Swelling Properties of New Hydrogels Based on the Dimethyl Amino Ethyl Acrylate Methyl Chloride Quaternary Salt with Acrylic Acid and 2-Methylene Butane-1,4-Dioic Acid Monomers in Aqueous Solutions. *Mater. Sci. Appl.*, 2010, 1: 162-167.
- [9]. Karimi M, Asadi F. Analyzing the Diffusion Process for Polymer Solution Using FTIR-ATR Technique: Special Considerations. *J. Text. Polym.*, 2013, 1(1): 1-8.
- [10]. Kosmidis K, Rinaki E, Argyrakakis P, Macheras P. Analysis of Case II Drug Transport with Radial and Axial Release from Cylinders. *Int. J. Pharm.*, 2003, 254(2), 183-188.
- [11]. Bajpai A, Shukla S, Bhanu S, Kankane S. Responsive Polymers in Controlled Drug Delivery. *Prog. Polym Sci.*, 2008, 549, 1-31.
- [12]. Martínez A, Sánchez J, Becerra F, Cruz L, González A. Swelling Characterization and Drug Delivery Kinetics of Polyacrylamide-co-Itaconic Acid/Chitosan Hydrogels, *eXPRESS Polym. Lett.*, 2009, 3(1): 25-32.
- [13]. Simões S, Figueiras A, Veiga F. Modular Hydrogels for Drug Delivery. *J. Biomater. Nanobiotechnol*, 2012, 3: 185-199.
- [14]. Kaşgöz H, Kaşgöz A, Şahin Ü, Yelda T, Bayat C. Hydrogels with Acid Groups for Removal of Copper(II) and Lead(II) Ions. *Polym-Plast. Technol. Eng.*, 2006, 45: 117-124
- [15]. Bejarano L, Rojas B, Prin J, Mohsin M, García A, Mostue M, Rojas L, Ramírez M, Katime I. Síntesis y Estudio de Hidrogeles Obtenidos a Partir de Acrilamida, Poli(Ácido Acrílico) y Ácido Maleico como Potenciales Remediadores de Contaminantes Metálicos en Aguas Residuales. *Rev. Iberoam. Polim.*, 2008, 9(3): 307-312.
- [16]. Solpan D, Duran S, Torun M. Removal of Cationic Dyes by Poly(Acrylamide-co-Acrylic Acid) Hydrogels in Aqueous Solutions. *Radiat. Phys. Chem.*, 2008, 77: 447-452.
- [17]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin J, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M, Katime I. Estudios en Copolímeros de Redes Expandibles (Hidrogeles) Obtenidos a Partir de Acrilamida y Su Potencial Aplicación como Remediadores de Aguas Residuales Industriales. *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, 2010, 30 (1): 28-39
- [18]. Kim S, Iyer G, Nadarajah A, Frantz J, Sponberg A. Polyacrylamide Hydrogel Properties for Horticultural Applications. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 2010, 15: 307-318.
- [19]. Karadag E, Saraydin D, Caldiran Y, Güven O. Swelling Studies of Copolymeric Acrylamide/Crotonic Acid Hydrogels as Carriers for Agricultural Uses. *Polym. Adv. Technol.*, 2000, 11: 59-68.
- [20]. Estrada R, Lemus D, Mendoza D, Rodríguez V. Hidrogeles Biopoliméricos Potencialmente Aplicables en Agricultura. *Rev. Iberoam. Polim.*, 2010, 12(2): 76-87.
- [21]. Abed M, Haddad A, Hassen A, Sultan S. Preparation and Evaluation of New Hydrogels as New Fertilizer Delivery System. *Basrah J. Sci.(C)*, 2006, 24(1): 103-114.
- [22]. Lárez C, Ramírez M, Millán E, Medina A. Swelling Studies and Adsorption of Safranin T by Acrylamide/Maleic Acid/Methylene-Bis-Acrylamide Based Hydrogels. *e-polym.* 2012, 1-15.
- [23]. Pinzón N, Espinosa A, Perilla J, Hernáez E, Katime I. Modelamiento del Hinchamiento y Difusión de Solutos en Hidrogeles. *Rev. Iberoam. Polim.*, 2002, 3(2): 38-54.
- [24]. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Segunda edición, Clarendon Press – Oxford. 1975, 411 p.
- [25]. Buckley D, Berger M. The Swelling of Polymer Systems in Solvents. II. Mathematics of Diffusion. *J. Polym. Sci.*, 1962, 56(163): 175-188.
- [26]. Peppas N, Sahlin J. A Simple Equation for Description of Solute Release. III. Coupling of Diffusion and Relaxation. *Inter. J. Pharm.*, 1989, 57: 169-172.
- [27]. Kuru E, Orakdogan N, Okay O. Preparation of Homogeneous Polyacrylamide Hydrogels by Free-Radical Crosslinking Copolymerization. *Eur. Polym. J.*, 2007, 43: 2913-2921.
- [28]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin J, Lias J, Torres C, Katime I. Hydrogels Obtained from Acrylamide, Maleic Acid, Acrylic Acid and Octylmonoisitaconate:

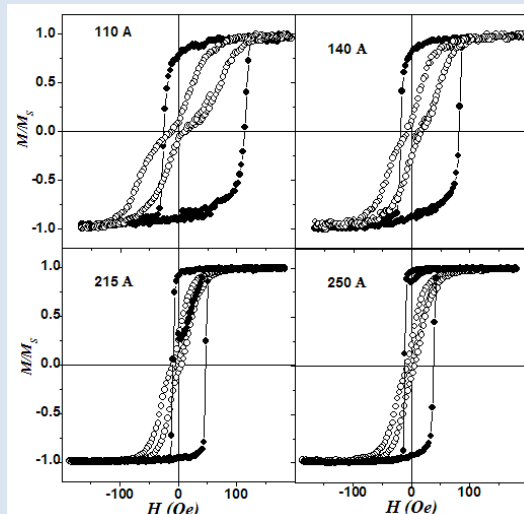
- Synthesis, Absorbent Capacity and pH Variations in Copper Sulfate Solutions. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*, 2007, 30 (1): 74 – 84.
- [29]. Yang M, Liu B, Gao G, Liu X, Liu F. Poly(Maleic Anhydride-co-Acrylic Acid) / Poly(Ethylene Glycol) Hydrogels with pH and Ionic-Strength-Responses. *Chinese J. Polym. Sci.*, 2010, 28(6): 951-959.
- [30]. Saraydin D, Karadag E, Guven, O. Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels. *Polym. Adv. Technol*, 1995, 6: 719-726.
- [31]. Bustos C, Salgado G, Martínez R, Carrière F. Determinacion de la Configuracion E-Z de los Ácidos Fumárico y Maleico. Un Experimento Orientado a Incentivar el Desarrollo de la Investigación Científica en Alumnos de Pregrado. *Quím. Nova*, 2000, 23 (4): 568-570.
- [32]. Caykara T, Özyürek C, Kantoglu Ö, Güven O. Equilibrium Swelling Behavior of pH- and Temperature-Sensitive Poly(N-Vinyl 2-Pyrrolidone-g-Citric Acid) Polyelectrolyte Hydrogels. *J. Polym. Sci. Pol. Phys*, 2000, 38: 2063–2071.
- [33]. Singh B, Sharma D, Gupta A. In Vitro Release Dynamics of Thiram Fungicide from Starch and Poly(Methacrylic Acid)-Based Hydrogels. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 154: 278–286.
- [34]. Masaro L, Zhu X. Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids. *Prog. Polym. Sci.*, 1999, 24(5): 731-775.
- [35]. Brazel C, Peppas N. Modeling of Drug Release from Swellable Polymers. *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2000, 49: 47-58.
- [36]. Ganji F, Vasheghani-Farahani E. Hydrogels in Controlled Drug Delivery Systems. *Iran Polym. J.*, 2009, 18(1): 63-88.
- [37]. García D, Escobar J, Bocourt M, Bada N, Zaldiviar D, Katime I. Influencia del Agente Entrecruzante y Composición de Geles de Poli(Ácidoitaconico-co-Ácido Metacrilico). *Rev. Iber. Pol.*, 2003, 4(1): 93-105.
- [38]. Bennour S, Fatma L. Study of Swelling Properties and Thermal Behavior of Poly(N,N-Dimethylacrylamide-co-Maleic Acid) Based Hydrogels. *Adv. Chem.*, 2014, Volume 2014: 1-9.
- [39]. Saraydin D, Koptagel E, Ünver-Saraydin S, Karadağ E, Güven O. In Vivo Biocompatibility of Radiation Induced Acrylamide and Acrylamide/Maleic Acid Hydrogels. *J. Mater. Sci.*, 2001, 36: 2473 – 2481.
- [40]. Caykara T. Effect of Maleic Acid Content on Network Structure and Swelling Properties of Poly(N-Isopropylacrylamide-co-Maleic Acid) Polyelectrolyte Hydrogels. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 92: 763–769.
- [41]. Andreetta H. Fármacos de Acción Prolongada: Mecanismos de Liberación. Usos de Distintos Modelos. *Lat. Am. J. Pharm.*, 2003, 22(4): 355-364.

EXCHANGE-BIASED $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ /NiO BILAYERS

José. R. Fermin*

Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia, Apartado. Postal 526, Maracaibo 4001, Zulia, Venezuela.

*e-mail: jfermin70@gmail.com



ABSTRACT

We report on experimental evidence of exchange bias between the amorphous ferromagnetic (FM) $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ and an antiferromagnetic (AF) NiO film, grown onto single crystalline Si(001) wafers. Surface Magneto-optic Kerr Effect (SMOKE) has been used to measure the hysteresis loop shift, and coercivity, as functions of the azimuthal angle, ϕ_H , and the FM layer thickness, t . The measurements reveal the presence of induced unidirectional and uniaxial symmetries following a complex cosine dependence, and thickness dependence proportional to $1/t$, typical of interfacial effects.

Keywords: Exchange-bias; Unidirectional anisotropy; Surface Magneto-optic Kerr Effect; ferromagnetic-antiferromagnetic bilayers..

BICAPAS $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ /NiO CON POLARIZACIÓN DE INTERCAMBIO

RESUMEN

Reportamos evidencia experimental de polarización de intercambio entre una película ferromagnética (FM) de $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ y una de NiO antiferromagnética (AF), depositadas sobre sustratos de Si(001). Se obtuvieron las curvas de histéresis utilizando la técnica de Efecto Kerr Magnetoóptico de Superficie (SMOKE), y medimos el desplazamiento de las curvas y el campo coercitivo en función del ángulo acimutal, ϕ_H , y el espesor de la película FM, t . Las medidas revelan la presencia de anisotropías unidireccional y uniaxial, cuyas asimetrías corresponden a funciones complejas de $\cos(\phi_H)$, y dependencia con el espesor proporcional a $1/t$, típica de los efectos de interface.

Palabras Claves: polarización de intercambio; anisotropía unidireccional; Efecto Kerr Magneotóptico de superficie; películas dobles ferromagnéticas-antiferromagnéticas.

1. INTRODUCTION

Since the discovery of the exchange anisotropy by Meiklejohn and Bean in 1956 on Co-CoO particles [1], systems consisting of a ferromagnetic (FM) material in contact with an antiferromagnetic (AF) material have attracted much attention during the last decade. The term exchange anisotropy, H_{EB} , was coined to describe the magnetic interaction between the magnetic moments of the FM, and the magnetic moments of the AF just at the interface. The main features of these structures are a shift of the hysteresis curve along the applied field, an unusual increase in the coercivity, H_C , of the FM compared with the bulk value, rotational hysteresis, and torque curves following purely sinusoidal symmetry. More recently, ferromagnetic resonance (FMR) profiles displaying an unidirectional anisotropy superposed to the usual uniaxial symmetry, has been reported [2]. By the mid 1970's, almost all significant research on AF-FM exchange coupling was reported on materials involving monoxide magnetic particles, until the seminal paper by Hempstead et al in 1978 [3]. They reported that depositing γ -FeMn films onto Py films, larger loop shifts were produced, with significant ratios H_{EB}/H_C . They also noted that as the exchange anisotropy increased, no Barkhausen noise was observed, and then, higher GMR values were measured. These remarkable properties make AF/FM thin films unique candidates for applications in high density magnetic memories, and magnetic recording devices [4, 5].

Experimentally, a diversity of materials and methods has been employed to investigate the exchange bias phenomenon in magnetic bilayers and nanostructures. This is because, in general, the magnetic properties of these systems are highly affected by growth conditions and sample treatment, purity of the alloys, substrate temperature, film thickness, roughness, chemical stability of the alloys, interdiffusion of atoms at the interface, etc. The most extensively studied AF/FM bilayers are those based on the antiferromagnetic compound FeMn [6], however, is in general difficult to obtain, corrodes easily, and crystallizes in different phases. Besides FeMn, other compounds such as NiO, CoO, PtMn, IrMn, are also employed as AF layer [7-10]. This is because these materials may exhibit chemical stability, relatively simple crystalline structure, corrosion resistance, and are magnetically harder than FeMn. As FM layer, NiFe or CoFe, are

commonly used due to their soft magnetic properties, and because are easy to obtain [9, 10]. More recently, some other intermetallic alloys such as $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$ [11], BiFeO_3 [12], NdMnO_3 [13], have been proposed to be employed as alternative materials in exchange-biased heterostructures and artificial interfaces. On the other hand, although several techniques are available to measure the magnetic properties, most of these experiments yield contradictory results regarding the value of the exchange coupling field between the AF and the FM layer [14]. This intriguing property of exchange-biased AF/FM systems has led to classify the measuring techniques into reversible and irreversible, such as FMR and magneto-optic Kerr effect (MOKE), respectively. These discrepancies are indicative that the physical mechanisms responsible for the inter-film coupling at the AF/FM interface are actually not well understood, are that there is a need of more realistic models addressing the physics of exchange bias.

In this paper, we report on the magnetic properties of exchange-biased $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}/\text{NiO}$ bilayers grown by dc magnetron sputtering onto Si(001) substrates. Amorphous $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ has been chosen as the FM layer because exhibit very soft magnetic properties, exhibits giant magnetoimpedance (GMI) [15], and with a saturation magnetization of about 10.0 kOe [16], giving this material interesting properties for technological applications in magnetoresistive sensors. Besides this, it is known that magnetron sputtering provides facilities for growing $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ thin films on Si wafers [17]. Although this, there is no report on literature about FM/AF bilayers based on this material. The samples hysteresis curves were obtained by Surface magneto-optic Kerr effect (SMOKE), and then the exchange field and coercivity studied as function of the azimuthal angle, and FM layer thickness.

2. EXPERIMENTAL PART

The samples were grown by dc magnetron sputtering, onto single crystalline Si(001) substrates commercially obtained. The substrates were first cleaned in ultrasound baths of acetone and methanol for 10 min each, and then dried in flowing nitrogen. A NiO layer was then deposited onto the substrate by means of reactive sputtering of Ni in an argon:oxygen atmosphere at a rate 10:2, and in the sputter-up configuration with distance target-

substrate held at 9 cm. With this, a texturized NiO(001) layer is expected. For the targets, amorphous ribbons of $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ were previously produced by the melt-spinning technique, within the conditions described in ref [15]. The ribbons are powder-processed, and finally machining the resulting target (for a review of the powder processing techniques for thin films applications see ref [18]). The amorphous $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ alloy was then deposited on top of the NiO film. The base pressure of the system was 1.2×10^{-7} Torr and the work pressure of the Argon was 3.3×10^{-3} Torr. The samples were prepared keeping the thickness of the AF layer fixed at 375 Å, while the FM layer thickness, t , varied from 40 Å to 280 Å, with deposition rates ~ 0.6 and 1.6 Å/s for NiO and $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, respectively. The thickness of the films was measured using a calibrated quartz crystal sensor.

The magnetization curves were measured by Surface magneto-optical Kerr effect (SMOKE) in the longitudinal geometry. In this configuration, the detected signal is proportional to the magnetization parallel to the applied magnetic field. The light of a 2.0 mW He-Ne laser (632.8 nm), was linearly polarized at 45° with respect to the plane of incidence, and modulated at 50 kHz by a photoelastic modulator, striking the surface of the film at an angle of incidence of about 60° . Before detection, the reflected radiation passes through an analyzer in order to select the corresponding magnetization component. In order to measure hysteresis loops with respect to in-plane angle, φ_H , the sample was mounted on a goniometer that allowed us to rotate the plane of the film with respect to the applied magnetic field. All measurements were performed at room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The hysteresis loops of $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}/\text{NiO}$, taken at $\varphi_H = 0^\circ$ (closed symbols) and $\varphi_H = 90^\circ$ (open symbols) are shown in Fig.1 for several thicknesses of the ferromagnetic layer. These loops are shifted from the origin, with a maximum field shift and maximum coercivity at $\varphi_H = 180^\circ$, and zero field shift and minimum coercivity at $\varphi_H = 90^\circ$. From these curves the values of the exchange bias field (field shift from the origin), H_E , and the coercive field, H_C , are obtained as functions of the azimuthal angle, φ_H , and FM layer thickness, t . For thickness,

t , below ~ 100 Å, H_E and H_C show no obvious angular dependence, however, as the thickness was increased a defined symmetry is triggered, as shown in Fig. 2, for the samples with 140 Å and 180 Å. The exchange field exhibits the expected unidirectional symmetry, $H_E(\varphi_H) = H_E(-\varphi_H) = -H_E(\pi \pm \varphi_H)$ with a period of 2π , whereas the coercivity is uniaxial, $H_C(\varphi_H) = H_C(-\varphi_H) = H_C(\pi \pm \varphi_H)$ with a period of π . This confirms that the intrinsic properties of the exchange bias are preserved. At the vicinity of $\varphi_H = 180^\circ$, we note an anomaly in the value of H_E and a flattening of the coercivity curve, leading to angular dependences far from being pure sinusoidal and sine-squared. Instead, this behavior can be qualitatively described by a Fourier series with odd and even terms [17],

$$H_E(\varphi_H) = H_{E0} \sum_{n=0} a_{2n+1} \cos(2n+1)\varphi_H \quad (1)$$

$$H_C(\varphi_H) = H_{C0} \sum_{n=0} b_{2n} \cos(2n)\varphi_H \quad (2)$$

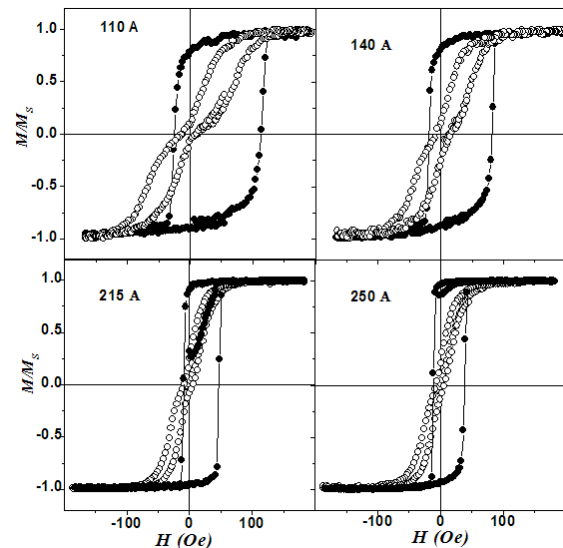


Figure 1. SMOKE magnetization curves for $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}(140 \text{ Å})/\text{NiO}(375 \text{ Å})/\text{Si}(001)$, taken with the magnetic field at $\varphi_H = 90^\circ$ (open symbols), and $\varphi_H = 180^\circ$ (closed symbols)

The experimental results shown in Figs. 2(a)-(b) are reasonably described by the functions $H_E(\varphi_H) = 37.6 [-\cos(\varphi_H) + 0.17\cos(3\varphi_H)]$ Oe, $H_C(\varphi_H) = 29.50 [1 + \cos(2\varphi_H) + 0.6\cos(4\varphi_H)]$ Oe, for $t = 140$ Å, and $H_E(\varphi_H) = 22.50 [-\cos(\varphi_H) + 0.20\cos(3\varphi_H)]$ Oe, $H_C(\varphi_H) = 20 [1 + 0.7\cos(2\varphi_H) + 0.25\cos(4\varphi_H)]$ Oe, for $t = 180$ Å, as shown by the solid curves. Such angular

dependences have been previously reported in $\text{Co}_{65}\text{Mo}_{2}\text{B}_{33}/\text{CoO}$ [19], Py/CoO [20], and $\text{Py}/\text{Au}/\text{CoO}$ [21]. On the other hand, both the field shift and coercivity vary from sample to sample. This variation gives suitable information about the interfacial nature of the magnetic anisotropies of the system.

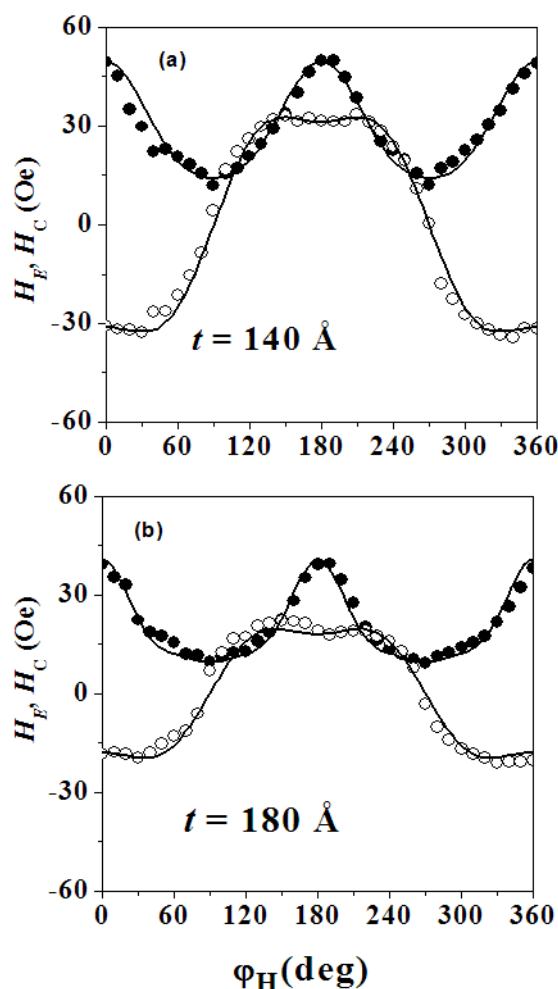


Figure 2. Angular dependence of the exchange-bias field (open symbols), H_E , and coercivity (closed symbols), H_C , for two typical samples. The solid curves are calculated with Eqs (1) and (2)

In Fig. 3 we plot the field shift measured at $\phi_H = 180^\circ$, $H_E(180^\circ)$, and the amplitude of the coercivity curve, $\Delta H_C = H_C(180^\circ) - H_C(90^\circ)$, as functions of the FM film thickness. It is noted that the value of $H_E(180^\circ)$ and ΔH_C increases gradually as the FM film thickness is decreased, reaching a maximum field shift of about 115 Oe for the sample with $t \approx 40$ Å. Similar magnitudes for H_E have been reported

previously in CoFe/IrMn bilayers [10]. The solid line is the best fit using a function of the type $H(t) = H_0 + H_s/t$, which demonstrates that the exchange bias coupling in these systems is purely of interfacial nature. Also note that $H_E(180^\circ) \approx \Delta H_C$ over the entire film thickness. This feature may be of technological interest and have not been explored up to date.

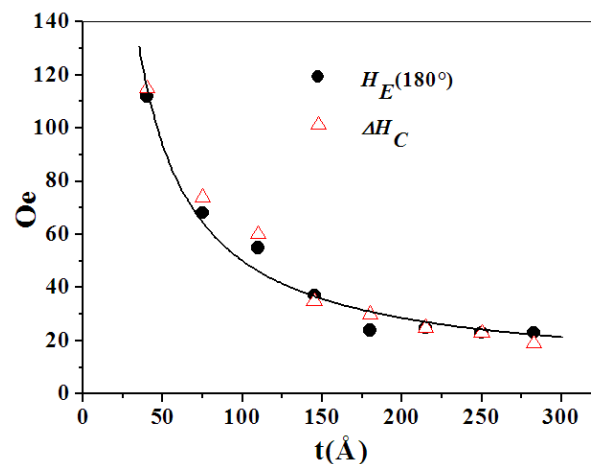


Figure 3. Thickness variation of the maximum value of the exchange-bias field (open symbols), $H_E(\phi_H=180^\circ)$, and coercivity amplitude (closed symbols), ΔH_C .

4. CONCLUSIONS

In summary, we have grown exchange-coupled FM/AF bilayers using amorphous $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ as ferromagnetic layer, and NiO as the antiferromagnet layer. The exchange bias field and coercivity exhibit anomalous in-plane unidirectional and uniaxial symmetries, with angular dependences different from the simple $\sin\phi_H$ and $\sin^2\phi_H$. The thickness dependence of both exchange field and coercivity follows the inverse thickness law, indicating that this is a pure interfacial phenomenon. Our results suggest that amorphous ferromagnetic $\text{Fe}_{4.6}\text{Co}_{70.4}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ can be used as an alternative material for application in exchange-biased based spintronics and related devices, were NiFe alloys where previously employed.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The author trully acknowledge Dr. Antonio Azevedo Costa (AAC), Dr. F. L. A. Machado (FLAM), and Dr. Sergio M. Rezende (SMR), from the Departamento de Física, UFPE (Recife, Brazil), for supplying the samples. Special thanks to AAC for assistance in the SMOKE measurements.

6. REFERENCES

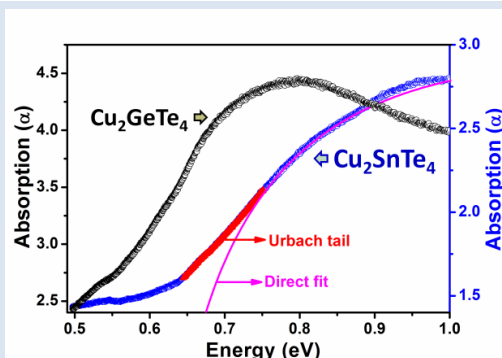
- [1]. W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, *Phys. Rev.*, **102**, 1413 (1956).
- [2]. S. M. Rezende, A. Azevedo, F. M. de Aguiar, M. A. Lucena, J. R. Fermin, and S. S. P. Parkin, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 321 (2004).
- [3]. R. D. Hempstead, S. Krongelb and D. A. Thompson, *IEEE Trans. Magn.* **14**, 521 (1978).
- [4]. Moyerman S., Eckert J. C., Borchers J. A., Perdue K. L., Doucet M., Sparks P. D., Carey M. J., *J. Appl. Phys.* **99**, 08R505 (2006).
- [5]. Van Dijken S., Crofton M., Czapkiewicz M., Zoladz M., Stobiecki T., *J. Appl. Phys.*, **99**, 083901 (2006).
- [6]. R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, Ch. Sauer, P. J. van der Zaag, A. R. Ball, Th. G. S. M. Rijks, J. ann de Stegge and A. Reinders, *J. Magn. Magn. Mater.*, **148**, 300 (1995).
- [7]. A.E. Berkowitz, and Kentaro Takano, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 552 (1999).
- [8]. J. Stöhr, A. Scholl, T. J. Regan, S. Anders, J. Lüning, M. R. Scheinfein, H. A. Padmore, and R. L. White, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1862 (1999).
- [9]. Haiwen Xi, Bo Bian, Keith R. Mountfield, Zailong Zhuang, David E. Laughlin, Robert M. White, *J. Magn. Magn. Mater.* **260**, 273 (2003).
- [10]. S. M. Rezende, M. A. Lucena, Azevedo, F. M. de Aguiar, J. R. Fermin, and S. S. P. Parkin, *J. Appl. Phys.* **93**, 7717 (2003).
- [11]. M. Ungureanu, K. Dumesnil, C. Dufour, N. Gonzalez, F. Wilhelm, A. Smekhova, and A. Rogalev, *Phys. Rev. B* **82**, 174421 (2010).
- [12]. Tony Hauguel, Souren P. Pogossian, David T. Dekadjevi, David Spenato, Jean-Philippe Jay, Mikhail V. Indenbom, and Jamal Ben Youssef, *J. Appl. Phys.* **110**, 073906 (2011) .
- [13]. Fang Hong, Zhenxiang Cheng, Jianli Wang, Xiaolin Wang, and Shixue Dou, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 102411 (2012).
- [14]. J. R. Fermin, M. A. Lucena, A. Azevedo, F. M. de Aguiar, and S. M. Rezende, *J. Appl. Phys.* **87**, 6421 (2000).
- [15]. K. C. Mendes and F. L. A. Machado, *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181**, 111 (1998).
- [16]. P. Ciureanu, M. Britel, D. Ménard, A. Yelon, C. Akyel, M. Rouabhi, R. W. Cochrane, P. Rudkowski and J. O. Ström-Olsen, *J. Appl. Phys.*, **83**, 6563 (1998).
- [17]. J. Shoenmalar, M. S. Lancarotte, A. C. Seabra, Y. Sonche, and A. D. Santos, *J. of Microscopy*, **214**, 22 (2004).
- [18]. Jaydeep Sarkar, in *Sputtering Materials for VLSI and thin film devices*, First Ed., Elsevier, Oxford (2014).
- [19]. X. W. Wu, T. Ambrose, and C. L. Chien, *J. Appl. Phys.*, **72**, 2176 (1998).
- [20]. T. Ambrose, R. L. Sommer, and C. L. Chien, *Phys. Rev. B* **56**, 83 (1997).
- [21]. N. J. Gökemeijer, T. Ambrose, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4270 (1997).

PREPARATION, CRYSTAL STRUCTURE, THERMAL ANALYSIS, SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND OPTICAL BAND-GAPS OF Cu_2GeTe_4 AND Cu_2SnTe_4 ALLOYS

Pedro Grima-Gallardo^{1*}, Ricardo Peña¹, Luis Nieves¹, Gustavo Marciano¹, Miguel Quintero¹, Ekadink Moreno¹, Jian-Han Zhang², Jacilynn A. Brant² & Jennifer A. Aitken²

1: Centro de Estudios en Semiconductores (C.E.S.). Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. 2: Department of Chemistry and Biochemistry, Duquesne University, Pittsburgh, Pennsylvania 15282, USA.

*e-mail: peg@ula.ve



ABSTRACT

Polycrystalline samples (weight ~ 1g) of Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 alloys were prepared by the usual melt and anneal method and the products characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Differential Thermal Analysis (DTA), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Optical Diffuse Reflectance UV/VIS/NIR Spectroscopy techniques. It was found that: a) Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 crystallize in an orthorhombic structure (s.g. Imm2; N° 44) with lattice parameters $a=5.9281(4)$ Å, $b=4.2211(6)$ Å, $c=12.645(5)$ Å and $a=6.0375(6)$ Å, $b=4.2706(3)$ Å, $c=12.844(1)$ Å, respectively; b) both alloys show two thermal transitions: 762 and 636K upon heating and; 700 and 578K upon cooling for Cu_2GeTe_4 ; 702 and 636K upon heating and; 650 and 590K upon cooling for Cu_2SnTe_4 ; c) both alloys present large deviations of stoichiometry for the cations Cu (~35%), Ge (7.2%) and Sn (26.4%) and minor deviation within the experimental error, for the anion Te; and, d) the measured optical band gaps were 0.63 and 0.53 eV for Cu_2SnTe_4 and Cu_2GeTe_4 , respectively.

Keywords: Semiconductor alloys, X-Ray Diffraction, Differential Thermal Analysis (DTA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Optical Diffuse Reflectance UV/VIS/NIR Spectroscopy, Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4

PREPARACION, ESTRUCTURA CRISTALINA, ANALISIS TERMICO, MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO Y BRECHA OPTICA DE ENERGIA DE LAS ALEACIONES Cu_2GeTe_4 Y Cu_2SnTe_4

RESUMEN

Se prepararon muestras policristalinas (peso ~ 1 g) de las aleaciones Cu_2GeTe_4 y Cu_2SnTe_4 por el método de fusión y recocido y los productos caracterizados por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y espectroscopía de reflectancia óptica difusa UV / VIS / CIR. Se encontró que: a) Cu_2GeTe_4 y Cu_2SnTe_4 cristalizan en una estructura ortorrómbica (g.e. Imm2; N° 44) con parámetros de red $a = 5,9281(4)$ Å, $b = 4,2211(6)$ Å, $c = 12,645(5)$ Å y $a = 6,0375(6)$ Å, $b = 4,2706(3)$ Å, $c = 12,844(1)$ Å, respectivamente; b) ambas aleaciones muestran dos transiciones térmicas: 762 y 636K al calentar y; 700 y 578K tras el enfriamiento para Cu_2GeTe_4 ; 702 y 636K al calentar y; 650 y 590K tras el enfriamiento para Cu_2SnTe_4 ; c) ambas aleaciones presentan importantes desviaciones estequiométricas en sus cationes: Cu (~35%), Ge (7.2%) and Sn (26.4%) y menor que el error experimental para el anión Te; y d) las brechas ópticas de energía medidas fueron 0.63 y 0.53 eV para Cu_2SnTe_4 y Cu_2GeTe_4 , respectivamente.

Palabras Claves: Aleaciones semiconductoras, Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Térmico Diferencial (ATD), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Reflectancia Óptica Difusa, Cu_2GeTe_4 y Cu_2SnTe_4

1. INTRODUCTION

The $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_3$ and $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_4$ alloys (IV: Ge, Sn; VI: Se, Te) belong to the general Cu-IV-VI system and are located on the $(\text{Cu}_2\text{IV})_{1-x}\text{VI}_x$ tie line, at $x=3/4$ and $x=4/5$, respectively, as it is showed in Figure 1. These alloys are candidates for applications in solar cells, thermoelectrics conversion and electro-optic devices [1-11].

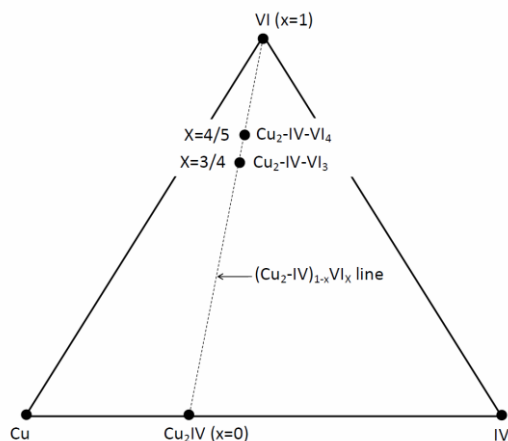


Figure 1. Representation of the Cu-IV-Te alloys system, indicating the localization of $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_3$ and $\text{Cu}_2\text{-IV-VI}_4$ alloys.

Recently, our group [12] has investigated the $\text{Cu}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{Se}_4$ alloys system and determined that Cu_2GeSe_4 and Cu_2SnSe_4 crystallize in orthorhombic and cubic structures, respectively. The crystal system and lattice parameters of Cu_2GeSe_4 coincide with the high-temperature phase of Cu_2GeSe_3 , whereas the cubic phase of Cu_2SnSe_4 coincides with the room temperature cubic phase of Cu_2SnSe_3 . According to the phase diagram of the $(\text{Cu}_2\text{Ge})_{1-x}(\text{Se})_x$ tie line (Berger et al [13]; also see Figure 8 in [12]) the region in the composition range $3/4 \leq x \leq 4/5$ is single phase, i.e. Cu_2GeSe_3 and Cu_2GeSe_4 have the same crystal structure. However, there is a problem with this phase diagram: Cu_2GeSe_3 has a solid-to-solid phase transition at high temperature from the tetragonal structure (labeled as τ_1 in the phase diagram) to an orthorhombic structure (that henceforth we will call τ_2) that has not been taken into account in the diagram.

The analogous tellurium systems have also been studied. The structural properties of the Cu_2GeTe_3 alloy have been recently published by Delgado *et al* [14] and Villarreal *et al* [15] with the observation of an orthorhombic crystal structure, crystallizing in

the space group Imm2 ($N^\circ 44$), with lattice parameters $a=5.9261(2)\text{\AA}$, $b=4.2115(2)\text{\AA}$, and $c=12.641(1)\text{\AA}$; on the other hand, the preparation and crystal structure of Cu_2SnTe_3 has been published by Delgado *et al* [16] who also reported an orthorhombic crystal structure in the space group Imm2 ($N^\circ 44$), with lattice parameters $a=6.043(1)\text{\AA}$, $b=4.274(1)\text{\AA}$, and $c=12.833(4)\text{\AA}$. Previously, Sharma *et al* (1977) [17] reported that Cu_2GeTe_3 and Cu_2SnTe_3 are two-phases solids with eutectic type microstructure; for Cu_2GeTe_3 they found a tetragonal structure with lattice parameters $a=5.959\text{\AA}$ and $c=11.858\text{\AA}$ and for Cu_2SnTe_3 a cubic disordered structure, with lattice parameter $a=6.094\text{\AA}$.

From thermal analysis, Dovletov *et al* [18] reported that no ternary compounds were found in the $\text{Cu}_2\text{Te-SnTe}$ binary system, but Palatnik *et al* (1961) [19], Rivet *et al* (1963) [20], Averkieva *et al* (1965) [21], Rivet *et al* (1965) [22] and Carcaly *et al* (1975) [23], (1977) [24] affirm the existence of a ternary phase which forms peritectically at 780-785K.

In this work we report the preparation and characterization of polycrystalline samples of Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 .

2. EXPERIMENTAL PART

2.1 Preparation

Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 were synthesized using the melt and anneal technique. Stoichiometric quantities of Cu, Ge, Sn and Te elements with purity of 99.99% were charged in an evacuated synthetic silica glass ampoule, which was previously subjected to pyrolysis in order to avoid reaction of the starting materials with silica glass. Then, the ampoule was sealed under vacuum ($\sim 10^{-4}$ Torr) and the fusion process was carried out inside a furnace (vertical position) heated up to 1500K at a rate of 20K/h, with a stop of 48 h at 722.5K (melting temperature of Te) in order to maximize the formation of binary species at low temperature and minimize the presence of unreacted Te at high temperatures. The ampoule was shaken using a mechanical system during all the heating process in order to help the complete mixing of all the elements. The maximum temperature (1500K) was kept for other 48 hours with the mechanical shaking system on. Then, the mechanical shaking system was turning off and the temperature was gradually lowered, at the same rate of 20K/h, until 873K. The

ampoule was held at this temperature for a period of 30 days. Finally, the sample was cooled to room temperature at a rate of 10K/h. The obtained ingots were bright gray in color and homogeneous to the eye.

2.2 X-Ray Powder Diffraction

A small amount of each compound was gently ground in an agate mortar and sieved to a grain size of less than 38 μm . Each sample was mounted on a zero-background specimen holder for the respective measurement. X-ray powder diffraction patterns of the samples were recorded using a D8 FOCUS BRUKER diffractometer operating in Bragg-Brentano geometry and equipped with a copper X-ray tube ($\text{CuK}\alpha$ radiation: $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV and 40 mA) using a nickel filter and one the dimensional LynxEye detector. A fixed antiscatter slit of 8 mm, receiving slit of 1 mm, soller slits of 2.5° and a detector slit of 3 mm were used for the diffraction optics. Data were collected from 2 to 140° (2θ) with a step size of 0.02° (2θ) and a counting time of 0.4 s/step.

2.3 Differential Thermal Analysis

Phase transition temperatures were obtained from differential thermal analysis (DTA) measurements, in the temperature range of 300 to 1500K, using a Perkin-Elmer DTA-7. The instrument was calibrated using aluminum and gold as references. The charge was a powdered alloy of approximately 100-mg in weight. Both heating and cooling runs were carried out on each sample, the average rates of these runs were approximately 10 K/min. The error in determining these temperatures is about $\pm 10\text{K}$. The temperature values of the thermal transitions were obtained using the intercept of the base line with the beginning of the corresponding peak.

2.4 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

SEM/EDS was performed on a Hitachi S-3400N scanning electron microscope equipped with a Bruker Quantax model 400 energy dispersive spectrometer using an XFlash[®] 5010 EDS detector with a 129 eV resolution. Samples were mounted on double-sided carbon tape affixed to an aluminum specimen holder. EDS spectra were collected using a working distance of 10 mm and an accelerating voltage of 15 kV for 3 min live time.

2.5 Optical Diffuse Reflectance UV/VIS/NIR Spectroscopy

Optical diffuse reflectance spectra of the Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 were obtained using a Varian Cary 5000 UV/VIS/NIR spectrometer equipped with a Harrick Praying Mantis diffuse reflectance accessory that uses elliptical mirrors. Each sample was ground and placed into a sample holder to a depth of 3 mm. Barium sulfate (Fisher, 99.92%) was used as a 100% reflectance standard. Data were collected from 2500 to 200 nm at a scan rate of 600 nm/min. Using the Kubelka-Munk transformation, $\alpha_{\text{KM}} / s = (1-R)^2/(2R)$, the raw reflectance (R) was converted to a relative absorption (α_{KM}) since the scattering coefficient, s , is unknown [25]. The Urbach energy was also obtained by fitting the optical data to the functional form $\alpha = A \exp(E - E_g/E_u)$, where A is a constant, E is the photon energy in eV, E_g is the band gap energy, and E_u is the Urbach energy [26].

3. RESULTS AND DISCUSSION

In Figures 2 and 3, the experimental X-ray powder diffraction patterns of Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 are displayed. Sharp diffraction peaks were observed in the range of 20 - 140° 2θ indicating good crystallinity and that the samples had reached thermal equilibrium during synthesis.

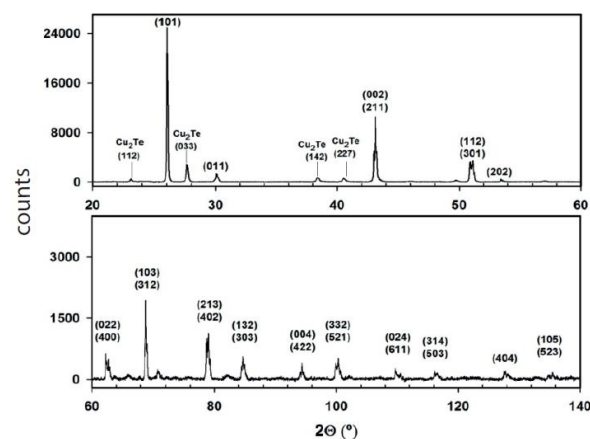


Figure 2. Diffraction pattern of the alloy Cu_2GeTe_4 . The hkl-Miller indices are labeled on the top of each peak. A secondary phase, identified as Cu_2Te was also observed.

For both alloys, the diffraction patterns can be fully indexed with two phases: one with the orthorhombic crystal structure, space group Imm2, $N^\circ 44$, $Z=2$, and a secondary one identified as Cu_2Te . The lattice

parameters (Tables I and II) were calculated using the software Dicvol04 [27]. Those obtained for the orthorhombic phase are very close with those reported previously for the analogous ternaries Cu_2GeTe_3 and Cu_2SnTe_3 [2-4] (see Table III).

With respect to the secondary phase, Cu_2Te does not belong to the $(\text{Cu}_2\text{Ge})_{1-x}\text{Te}_x$ or $(\text{Cu}_2\text{Sn})_{1-x}\text{Te}_x$ tie lines, so it is probable that the mechanical shaking during the heating process was not enough to dissolve it.

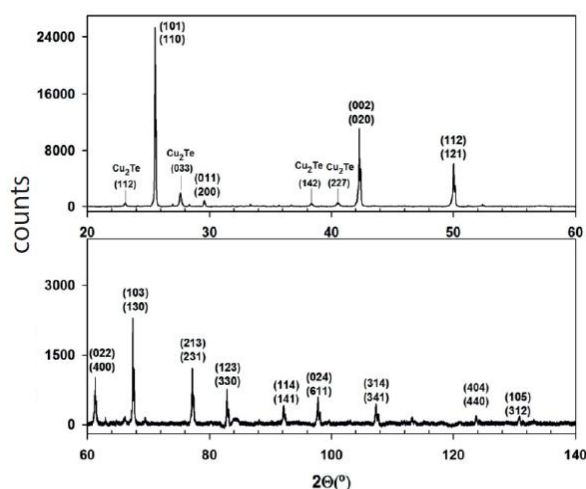


Figure 3. Diffraction pattern of the alloy Cu_2SnTe_4 . The hkl-Miller indices are labeled on the top of each peak. A secondary phase, identified as Cu_2Te was also observed.

DTA measurements are showed in Figure 4. Two thermal transitions are observed for both alloys, Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 . In the case of Cu_2GeTe_4 ,

the thermogram shows, transitions occurring at 762 and 636K in the heating cycle, and transitions at 700 and 578K in the cooling cycle. Thermal transitions for Cu_2SnTe_4 were observed at 702 and 636K upon heating and 650 and 590K upon cooling. It is evident that the overheating (or supercooling) effect produces the positive difference of $(T_f - T_s)$ where T_f and T_s are the fusion and solidification temperatures, respectively.

The first thermal event corresponds to the solid-to-solid transition, i.e. from the room temperature (tetragonal?) to the high temperature phase (orthorhombic?), and the second thermal event correspond to the melting (or solidification) of the solid (liquid) phase. The shape of the peaks in the cooling cycle suggests that the sequence of transitions for Cu_2GeTe_4 are liquid-solid₁-solid₂, whereas for Cu_2SnTe_4 are liquid-solid₁+liquid-solid₂.

The well-known Grimm-Sommerfeld condition for semiconductors, states that a compound must have an average of 4 valence electrons per atom. In the case of Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 , Cu is bivalent (Cu^{+2}), Ge (or Sn) is tetravalent (Ge^{+4} or Sn^{+4}) and Te is hexavalent (Te^{+6}). The sum gives 32 electrons in total. However, there are only seven atoms ($2\text{Cu} + 1\text{Ge} + 4\text{Te}$); therefore, it is necessary to have a vacancy in the crystal structure in order to have a total 8 “atoms” for the 32 electrons, giving an average of 4 electrons per atom. Thus, the formula units must be written as $\square\text{-Cu}_2\text{GeTe}_4$ and $\square\text{-Cu}_2\text{SnTe}_4$.

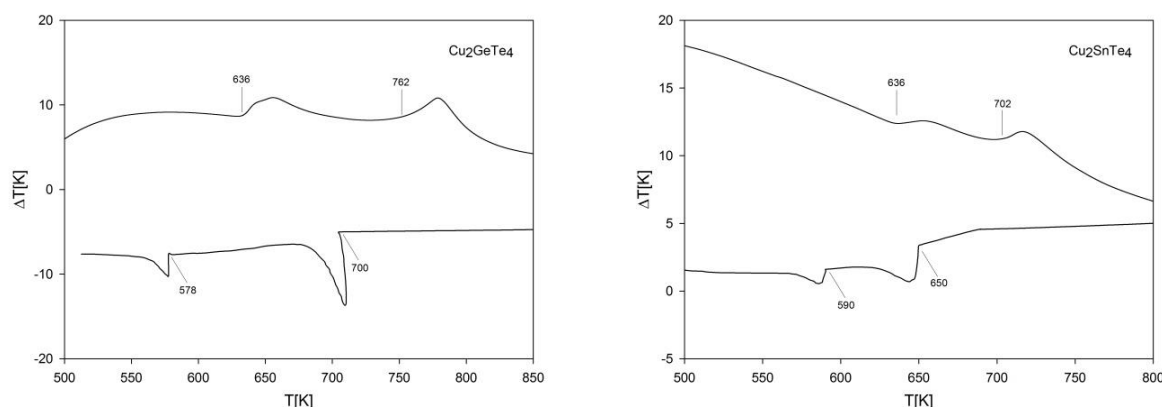


Figure 4. DTA curves of Cu_2GeTe_4 (left) and Cu_2SnTe_4 (right). Top curves: heating cycle; bottom curves: cooling cycle. The labels show the transition temperatures.

Table I. Indexation of Cu_2GeTe_4 .

Orthorhombic, space group Imm2 (N° 44), Z=2
Lattice parameters: $a=5.9281(4) \text{ \AA}$, $b=4.2211(6) \text{ \AA}$, $c=12.645(5) \text{ \AA}$

$2\Theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$2\Theta_{\text{cal}}(^{\circ})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$\Delta 2\Theta(^{\circ})$
25.916	3.43519	100.0	101	25.911	3.43591	0.006
29.933	2.98268	5.5	011	29.929	2.98314	0.005
42.858	2.10839	17.1	002	42.873	2.10772	-0.014
42.983	2.10257	41.1	211	42.980	2.10270	0.003
50.793	1.79606	12.9	112	50.765	1.79700	0.029
50.980	1.78993	14.1	301	50.997	1.78937	-0.017
53.289	1.71768	1.9	202	53.287	1.71774	0.002
62.188	1.49154	2.6	022	62.195	1.49140	-0.006
62.613	1.48245	1.7	400	62.626	1.48216	-0.013
68.593	1.36705	3.7	103	68.585	1.36719	0.008
68.763	1.36409	8.0	312	68.754	1.36424	0.008
78.640	1.21566	4.1	213	78.626	1.21584	0.014
78.861	1.21280	4.4	402	78.895	1.21236	-0.034
84.285	1.14803	1.1	132	84.279	1.14810	0.006
84.526	1.14537	2.0	303	84.550	1.14511	-0.024
93.936	1.05380	0.7	004	93.940	1.05377	-0.004
94.231	1.05128	1.4	422	94.233	1.05126	-0.002
99.805	1.00699	1.4	332	99.815	1.00692	-0.010
100.198	1.00410	2.0	521	100.215	1.00398	-0.017
109.579	0.94280	0.7	024	109.581	0.94278	-0.002
110.436	0.93787	0.6	611	110.425	0.93793	0.011
116.062	0.90801	0.7	314	116.055	0.90805	0.007
116.462	0.90605	0.6	503	116.444	0.90613	0.018
127.496	0.85889	0.7	404	127.519	0.85880	-0.023
134.728	0.83459	0.4	105	134.726	0.83460	0.002
135.389	0.83260	0.8	523	135.379	0.83263	0.010

Figure of Merit: $M(26)= 41.3$; $F(26)=19.0(0.0099, 138)$ [27]

Table II. Indexation of Cu_2SnTe_4 .

Orthorhombic, space group Imm2 (N° 44), $Z=2$
Lattice parameters: $a=6.0375(6) \text{ \AA}$, $b=4.2706(3) \text{ \AA}$, $c=12.844(1) \text{ \AA}$

$2\Theta_{\text{obs}}(^{\circ})$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$2\Theta_{\text{cal}}(^{\circ})$	$d_{\text{cal}} (\text{\AA})$	$\Delta 2\Theta(^{\circ})$
25.539	3.48503	100.0	101	25.549	3.48372	-0.010
25.598	3.47719	48.1	110	25.549	3.48372	0.049
29.571	3.01841	3.4	011	29.584	3.01711	-0.013
29.649	3.01063	1.8	200	29.632	3.01234	0.017
42.255	2.13710	43.7	002	42.245	2.13756	0.010
42.364	2.13183	21.3	020	42.357	2.13218	0.007
50.016	1.82214	24.1	112	50.018	1.82206	-0.002
50.149	1.81763	12.1	121	50.092	1.81956	0.057
61.281	1.51142	3.9	022	61.330	1.51034	-0.049
61.438	1.50795	2.1	400	61.438	1.50795	0.000
67.438	1.38764	9.1	103	67.435	1.38768	0.002
67.609	1.38453	4.7	130	67.618	1.38437	-0.009
77.207	1.23460	4.8	213	77.236	1.23420	-0.030
77.428	1.23163	2.5	231	77.390	1.23213	0.038
82.872	1.16398	3.0	123	82.913	1.16350	-0.041
83.113	1.16121	1.3	330	83.093	1.16144	0.020
92.143	1.06956	1.6	004	92.120	1.06976	0.023
92.444	1.06686	0.9	040	92.421	1.06707	0.024
97.768	1.02246	2.4	114	97.736	1.02271	0.032
98.069	1.02012	1.1	141	98.020	1.02050	0.049
107.268	0.95660	1.6	024	107.291	0.95646	-0.023
107.623	0.95443	0.6	611	107.632	0.95438	-0.009
113.250	0.92242	0.6	314	113.265	0.92234	-0.015
113.602	0.92056	0.4	341	113.571	0.92072	0.031
123.898	0.87283	0.3	404	123.897	0.87284	0.001
124.256	0.87139	0.4	440	124.259	0.87137	-0.003
130.695	0.84755	0.5	105	130.690	0.84757	0.005
131.309	0.84548	0.4	150	131.310	0.84548	-0.001

Figure of Merit: $M(28)=29.0$; $F(28)=14.9(0.0134, 140)$ [27]

Table III. Comparison of the obtained lattice parameters for the alloys Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 with Cu_2GeTe_3 and Cu_2SnTe_3 .

	Lattice parameters	Crystal Structure	References
Cu_2GeTe_4	$a=5.9281(4) \text{ \AA}$, $b=4.2211(6) \text{ \AA}$, $c=12.645(5) \text{ \AA}$ $V=316.42 \text{ \AA}^3$	Orthorhombic	This work
Cu_2GeTe_3	$a=5.9261(2) \text{ \AA}$, $b=4.2115(2) \text{ \AA}$, $c=12.641(1) \text{ \AA}$ $V=315.49 \text{ \AA}^3$	Orthorhombic	[14-15]
Cu_2GeTe_3	$a=5.959 \text{ \AA}$, $c=11.858 \text{ \AA}$ $V=421.07 \text{ \AA}^3$	Tetragonal	[17]
Cu_2SnTe_4	$a=6.0375(6) \text{ \AA}$, $b=4.2706(3) \text{ \AA}$, $c=12.844(1) \text{ \AA}$ $V=331.17 \text{ \AA}^3$	Orthorhombic	This work
Cu_2SnTe_3	$a=6.043(1) \text{ \AA}$, $b=4.274(1) \text{ \AA}$, $c=12.833(4) \text{ \AA}$ $V=331.45 \text{ \AA}^3$	Orthorhombic	[16]
Cu_2SnTe_3	$a=6.094 \text{ \AA}$ $V=226.31 \text{ \AA}^3$	Cubic (disordered)	[17]

Table IV. Thermal transition values for Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4

	Heating [K]	Cooling [K]	Remarks
Cu_2GeTe_4	762 and 636	700 and 578	Cu_2GeTe_3 M_p : 800K [14]; 777K [3]
Cu_2SnTe_4	702 and 636	650 and 590	Cu_2SnTe_3 : 655K [5]

Table V. Comparison of experimental and nominal stoichiometry of the alloys Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 .

Cu_2GeTe_4	Nominal [at%]	Experimental [at%]	Deviation [%]	Cu_2SnTe_4	Nominal [at%]	Experimental [at%]	Deviation [%]
Cu	25.0	34.4	+37.6	Cu	25.0	33.8	+35.2
Ge	12.5	13.4	+7.2	Sn	12.5	15.8	+26.4
Te	50.0	52.2	+4.4	Te	50.0	50.4	+0.8

Scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy was used to compare the experimental composition to the nominal stoichiometry. For Cu_2GeTe_4 , measurements were performed in three different points of the sample while for Cu_2SnTe_4 data were collected on four points. The results are displayed in Table V where the column “experimental” represents the mean value of all measurements for each sample.

We observe stoichiometric deviations that are larger than the experimental error generally accepted for this technique which is $\sim 10\%$. Moreover, both alloys show a coincidence of $\sim 35\%$ excess Cu which discards any experimental error. Cu_2GeTe_4 has a Ge-excess of 7.2% whereas Cu_2SnTe_4 has a Sn-excess of 26.4%. With respect to Te both alloys have a little deficiency that is less than the experimental error. These deviations from stoichiometry must be studied in relation to a better understanding of the phase diagrams of these alloys, research that is only just now beginning.

Finally, the optical energy gaps were obtained by Optical Diffuse Reflectance UV/VIS/NIR Spectroscopy. Optical diffuse reflectance data were collected for ground samples of Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 . The spectra exhibit absorption edges indicative of narrow bandgap semiconductors in agreement with their black color, see Figure 5. Tails commonly observed on optical absorption edges originate from defects within the crystal structure that induce defect states in the electronic band structure. These defect states near the valence band maximum and conduction band minimum create a smearing of the band edge that is termed the Urbach tail [28-29]. When estimating the bandgap of a semiconductor it is proper to model the Urbach tail and exclude this region from the fitting of the band edge when determining the bandgap [30]. The Urbach tail appears as a linear region at the low energy region of the absorption edge when the log of the absorption is plotted as a function of energy [26]. Fitting the slope of this linear region yields the Urbach energy, which was determined to be 0.288(1) eV and 0.3795(5) eV for Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 respectively.

In semiconductor compounds, bandgaps may be of direct or indirect origin, depending on the location(s) of the valence band maximum and the conduction band minimum in k-space. Direct bandgap materials exhibit relatively sharp

absorption edges, while indirect bandgap compounds present a more gradual onset of the absorption edge [28]. In order to determine the nature of the bandgap transition in the compounds presented here, the optical absorption edge data, for energies greater than those determined for the Urbach tail region, were fit to the function for a direct bandgap semiconductor, $\alpha = A(E-E_g)^{1/2}/E$, and to the function for an indirect bandgap semiconductor, $\alpha = A(E-E_g)^2/E$, where A is a constant, E is the photon energy in eV, and E_g is the band gap energy [28]. Based on these fits, it was found that the absorption edge of Cu_2SnTe_4 showed a larger range of linearity using the direct function rather than the indirect function. Accordingly, Cu_2SnTe_4 is assigned a direct bandgap of 0.63 eV, which corresponds to ~ 1970 nm in the near infrared region of the electromagnetic spectrum. We are hesitant to definitely designate the bandgap of Cu_2GeTe_4 as direct or indirect, since the band edge lies near the end of the range of our instrument. However, Cu_2GeTe_4 appears to have a direct transition and fitting with the function for a direct bandgap yields 0.53 eV, which corresponds to ~ 2339 nm.

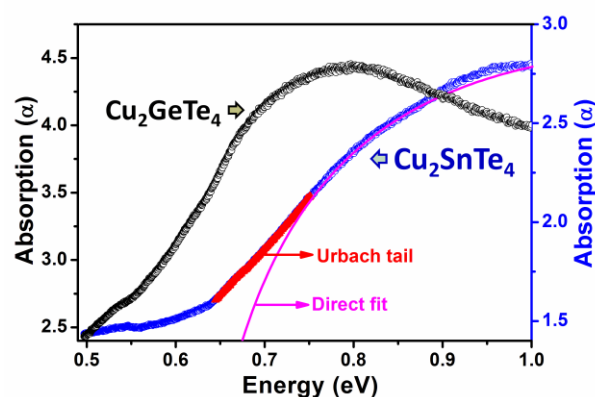


Figure 5. Diffuse reflectance UV-vis-NIR spectra for Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 . The data for Cu_2SnTe_4 were fit using Tauc's function [34] for a direct-gap semiconductor, while the Urbach tail region (labeled) was excluded from the fitting of the absorption edge. The direct fit is shown with a thin solid curved line.

Telluride compounds in general can be semiconducting or metallic depending upon their composition and structure. The bandgaps reported here are narrower than those of some telluride compounds, such as CdTe, $E_g \sim 1.5$ eV [28], an ideal value for use in solar cells. On the other hand,

Cu_2SnTe_4 and Cu_2GeTe_4 possess wider bandgaps than some other tellurides such as PbTe [28], RbHgSbTe_3 [31], BaBiTe_3 [32] and Bi_2Te_3 [32], which all have $E_g < 0.5$ eV. CdAgTe_3 possess $E_g = 0.65$ eV [33], which is very close to that of Cu_2SnTe_4 .

4. CONCLUSIONS

Polycrystalline samples of Cu_2GeTe_4 and Cu_2SnTe_4 alloys were prepared by the melt and anneal technique. Both alloys crystallize in an orthorhombic structure together with traces of a Cu_2Te secondary phase. The melting transition of Cu_2GeTe_4 was congruent whereas Cu_2SnTe_4 melts incongruently. While both alloys present large stoichiometric deviations for the cations Cu, Ge and Sn, the stoichiometry of the anion, Te, is close to the nominal composition. The band-gaps are located in the near-IR region of the electromagnetic spectrum. In view of the results these alloys could have applications as detectors in the near infrared radiation.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The Venezuelan authors want to thanks to CDCHTA-ULA grant C-1885-14-05-B.

6. REFERENCES

- [1]. Berger, L.I. and Prochukhan V.D. "Ternary Diamond-like Semiconductors". Consultants Bureau, New York, 1969, pp. 55-63.
- [2]. Hamakawa, Y. "Thin-film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and its Applications". Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004).
- [3]. Adelifard, M., Mohagheghi, M.M.B. and Eshghi, H., Phys. Scr. 2012; **85**: 035603.
- [4]. Kuku, T.A. and Fakolujo O.A., Solar Energy Materials 1987; 16: 199-204.
- [5]. Kuku T.A. and Fakolujo O.A., Proceedings of the 3rd International Symposium on Optical and Optoelectronic Sciences of Engineering 14-18 April, 1986. Innsbruck, Austria. SPIE Vol. 653 pp.321-325, (1986).
- [6]. Tiwari, D. and Chaudhuri, T. K., Solid State Physics, Procceding of the 55th DAE Solid State Physics Symposium, 26-30 December 2010, Manipal, India. AIP Conference Proceedings, Vol. 1349, pp. 1295-1296.
- [7]. Berg D.M, Djemour, R, Gütay, L, Zoppi, G., Siebentritt, S, & Dale, P.J., Thin Solid Films 2012; 520, 6291-6294.
- [8]. Morelli, D.T. and E.J. Skoug. MRS Proceedings Spring Meeting; Symposium N: "Materials and Devices for Thermal to Electric Energy Conversion". Vol. 1166, Editors: Yang J., Nolas G.S., Koumoto K., Grin Y. (2009).
- [9]. Cho J.Y., Shi X., Salvador J.R., Meisner G.P., Yang J., Wang H., Wereszczak A.A., Zhou X., and Uher C., Physical Review B 2011; 84: 085207.
- [10]. Samanta L.K., Phys. Stat. Sol. (a) 1987; 100, K93.
- [11]. Ibáñez, M., Cadavid, D., Anselmitamburini, U., Zamani, R., Gorsse, S., Li, W., López, A.M., Morante, J.R., Arbiol, J. and Cabot, A. J., Material Chemistry A 2013; 1421-1426.
- [12]. Peña R., Grima-Gallardo P., Nieves L., Marcano G., Quintero M., Moreno E., Ramos M.A., Henao J.A. and Briceño J.M. Adv. Mat. Sci. & Technol. 2013; 7: 23-38.
- [13]. Berger L.I., and Kotina E.K. Inorg. Mater. 1973; 9: 330-322.
- [14]. Delgado G.E., Mora A.J., Pirela M., Velásquez-Velásquez A., Villarreal M. and Fernandez B.J. Phys. Stat. Sol. (a) 2004; 201: 2900-2904.
- [15]. Villarreal M., Fernandez B.J., Pirela M. and Velásquez-Velásquez A. Revista Mexicana de Física 2003; 49 Suplemento 3: 198-200.
- [16]. Delgado G.E., Mora A.J., Marcano G. and Rincon C. Cryst. Res. Technol. 2008; 43: 433-437.
- [17]. Sharma B.B., Ayyar R. and Singh H. Phys. Stat. Sol. (a) 1977; 40: 691.
- [18]. Dovletov K. and Tashliev K. Izv. Akad. Nauk., Turkm. SSR, Ser. Fiz.-Tekhn., Khim. Geol. Nauk 1978; 2: 24-27.
- [19]. Palatnik L.S., Komnik Yu. F., Koshkin, V.M. and Belova E.K. Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1961; 137: 68-71.
- [20]. Rivet J. Bull. Soc. Chim. Fr. 1963; 12: 2703.
- [21]. Averkieva G.K., Vaipolin A.A. and Goryunova N.A. Sov. Research in New Semiconductor Materials 1965; 26-34.
- [22]. Rivet J. Ann. Chim. (Paris) 1965; 10 (5-6); 243-270.
- [23]. Carcaly C., Rivet J. and Flahaut J.J. Less-Common Met. 1975; 41(1): 1-18.
- [24]. Carcaly C., Rivet J. and Flahaut J.J. Less-Common Met. 1977; 51(1): 165-171.
- [25]. Kubelka P., Monk F., Z. Technol. Phys. 1931; 12: 593-601.
- [26]. Urbach F., Phys. Rev. 1953; 92 : 1324.
- [27]. Boultif A. and Louër D. J. Appl. Cryst. 1991; 24: 987-993.

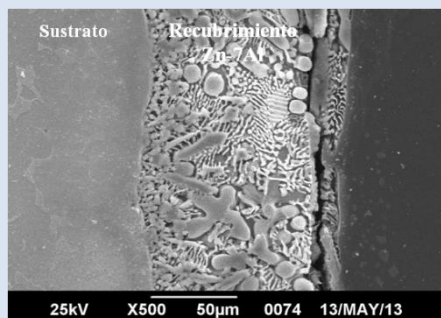
- [28]. Pankove J. I., Optical Processes in Semiconductors, Dover Publication, New York, 1971.
- [29]. Choudhury B., Dey M., Choudhury A., Int. Nano Lett. 2013; 3: 25.
- [30]. Malingowski A. C., Stephens P. W., Huq A., Huang Q., Khalid S., Khalifah P. G., Inorg. Chem. 2012; 51: 6096-6103.
- [31]. Li J., Chen Z., Wang X., Proserpio D. M. J. Alloy Compds. 1977; 262-263: 28-33.
- [32]. Chung D.-Y., Jobic S., Hogan T., Kannewurf C. R., Brec R., Rouxel J., Kanatzidis M. G. J. Amer. Chem. Soc. 1997; 119: 2505-2515.
- [33]. Li J., Guo H.-Y., Zhang X., Kanatzidis M. G., J. Alloys Compds. 1995 ; 218: 1-4.
- [34]. Tauc J.. MRS Bull. 1969; 3: 37-46.

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE ENFRIAMIENTO SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS Zn-7Al POR INMERSIÓN EN CALIENTE SOBRE ACERO

Yraima Rico, Jeanette Hernández^{1*}

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” UNEXPO, Vice Rectorado Barquisimeto, Avenida Corpahuaico, Venezuela.

*e-mail: jeanette_hernandez2000@yahoo.com



RESUMEN

En numerosos procesos comerciales de galvanizados por inmersión en caliente, se agrega aluminio al baño con diversas finalidades, entre ellas inhibir la formación de capas Zn-Fe para aumentar la resistencia a la corrosión. Este trabajo tiene como objetivo determinar la influencia de la velocidad de enfriamiento (agua a temperatura ambiente, aire quieto y dentro del horno) sobre la microestructura y comportamiento a la corrosión que presentan los recubrimientos Zn-7Al, depositados por inmersión en caliente sobre un acero AISI 1015. La metodología incluye inspección visual, medición de espesores y ensayos de adherencia según las normas ASTM A123 y ASTM B571. La caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrometría EDS. Se efectuaron ensayos de polarización potenciodinámica en solución de NaCl al 3,5%. Los resultados revelaron que los recubrimientos enfriados en agua no cumplen con los requisitos de calidad exigidos por las normas. La microestructura del recubrimiento enfriado en aire está compuesta por dendritas ricas en cinc y un microconstituyente interdendrítico eutéctico Al-Zn-Fe; los recubrimientos enfriados en agua muestran la mezcla eutéctica segregada en la intercara recubrimiento/acero, y los enfriados dentro del horno, presentan un microconstituyente monotectoide de morfología dendrítica. Para los ensayos de corrosión se excluyeron los recubrimientos enfriados en agua por no poseer calidad aceptable y se utilizó un recubrimiento de cinc comercial para comparar. Los recubrimientos enfriados en el horno presentaron un comportamiento activo-pasivo, mientras que el enfriado en aire y de cinc comercial están en disolución. La diferencia en la velocidad de corrosión entre los recubrimientos enfriados en aire y horno puede ser atribuida a fases con mayor cantidad de aluminio presentes en los enfriados en horno. Se concluye que la velocidad de enfriamiento durante la solidificación de los recubrimientos Zn-7Al influye significativamente en la calidad, microestructura y comportamiento a la corrosión.

Palabras Claves: Recubrimientos Zn-7Al, velocidad de enfriamiento, eutéctico Al-Zn-Fe

INFLUENCE OF COOLING RATE ON MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOR OF COATINGS ZN-7AL HOT DIP ON STEEL

ABSTRACT

In many commercial processes of hot-dip galvanized, aluminum is added to the bath for various purposes, including inhibiting the formation of Zn-Fe layer to increase corrosion resistance. This work aims to determine the influence of the cooling rate (water at room temperature, still air and inside the furnace) on the microstructure and corrosion behavior of coatings Zn-7Al deposited by hot dip on a steel AISI 1015. Methodology includes visual inspection, thickness measurement and adhesion tests in according to the standards ASTM A123 and ASTM B571. Microstructural characterization was performed by optical microscopy, scanning electron microscopy and EDS spectrometry. Potentiodynamic polarization tests were made in NaCl 3.5% solution. The results revealed that the water-cooled coatings do not comply with the quality requirements for standards. The microstructure of the coating in air-cooled consist Zn-rich dendrites and microconstituent interdendritic eutectic Al-Zn-Fe; water quenched coatings show eutectic segregated at the interface coating/steel, and cooled in the furnace, show a monotectoid microconstituent of dendritic morphology. For corrosion testing were excluded water quenched coatings for not having acceptable quality and commercial zinc coating was used to compare. Coatings cooled in the furnace presented active-passive behavior, while the cold air and commercial zinc are in dissolution. The difference in corrosion rate between the coatings cooled in air and furnace can be attributed phases greater amount of aluminum present in the furnace cooled. It is concluded that the cooling rate during solidification of the Zn-7Al coatings significantly influences the quality, microstructure and corrosion behavior.

Keywords: Coatings Zn - 7Al, cooling rate, eutectic Al-Zn-Fe

1. INTRODUCCIÓN

En numerosos procesos comerciales de galvanizados por inmersión en caliente, se agrega aluminio al baño líquido con el fin de aumentar cada vez más la vida útil de los aceros recubiertos. En los últimos años se han efectuado numerosas investigaciones acerca de los recubrimientos Zn-Al aplicados por inmersión en caliente sobre el acero, ya que se ha determinado que exhiben una resistencia a la corrosión superior a los recubiertos convencionales con cinc puro y el aluminio inhibe la formación de capas Zn-Fe, que en muchos casos, son compuestos frágiles que desmejoran considerablemente la resistencia mecánica del recubrimiento y su ductilidad; sin embargo, se debe ampliar el estudio para establecer la influencia de diferentes factores operacionales durante el proceso de inmersión en caliente, sobre las propiedades de estos recubrimientos [1,2,3].

Estas aleaciones Zn-Al se han dividido en tres grandes grupos: baños con bajas adiciones de aluminio, < 0,1 % en peso; baños con 5 % de aluminio tipo Galfan y con 55 % en peso de aluminio denominados Galvalume. Este trabajo tiene como objetivo determinar la influencia de la velocidad de enfriamiento luego de la extracción del baño líquido, sobre la microestructura y comportamiento a la corrosión que presentan los recubrimientos de Zn con 7% en peso de Al, depositados por inmersión en caliente sobre un acero AISI 1015. Se diseñó una metodología experimental que incluye la fabricación de los recubrimientos a nivel de laboratorio, sobre un acero de bajo contenido de carbono con la apariencia y calidad aceptable comercialmente y basadas en los requerimientos de las normas internacionales asociadas [2,4].

1.1 Fases de equilibrio, sistema Zn-Al

En la Figura 1, se puede observar el diagrama de fases en equilibrio del sistema Zn-Al, las fases β' y β representan porciones ricas en Al y Zn respectivamente, de una solución sólida de aluminio con estructura cristalina FCC. La fase η representa una solución sólida terminal rica en Zn (98,8-100 % en peso de cinc). Es importante destacar una zona crítica de inmiscibilidad (miscibility gap) de las fases β' y β , que origina la transformación monotectoide a una temperatura de 277 °C [5].

Para una aleación de Zn con 7% de aluminio en

peso, al cruzar la línea de *líquidus* comienza la solidificación de dendritas de la fase β , al alcanzar la temperatura eutéctica 381 °C, se produce la transformación y todo el líquido remanente se transforma en la mezcla eutéctica interdendrítica $\eta + \beta$. Posteriormente a una temperatura de 277 °C ocurre la transformación monotectoide, donde β se transforma en su totalidad en la mezcla $\eta + \beta'$, donde β' presenta un mayor contenido en aluminio que β .

Sin embargo es importante destacar que la disolución del hierro en la intercara recubrimiento/acero es de mucha importancia y al introducir este elemento en el recubrimiento, se forman compuestos Al-Zn-Fe, ya que el aluminio presenta una gran afinidad química con el hierro [5,6,7].

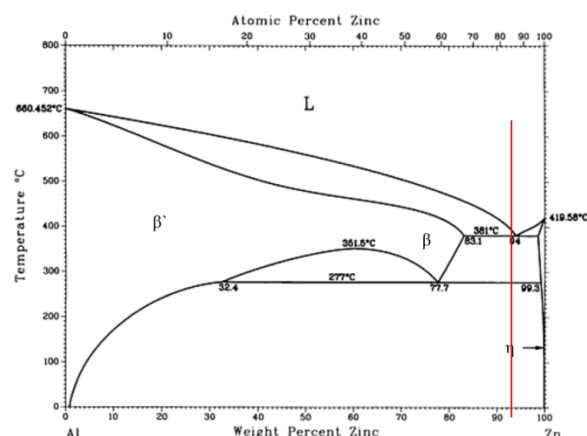


Figura 1. Diagrama de fases de equilibrio Al-Zn, donde se destaca con línea roja la aleación Zn-7Al [2].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se cortaron 15 muestras de 50 mm x 25,4 mm x 3 mm, las superficies de las muestras se desengrasaron con detergente, para el decapado se sumergieron en una solución de ácido clorhídrico al 15% con constante agitación por un tiempo de 5 min, finalmente por un tiempo de 1 min se sumergieron en una solución de 60 g/L de cloruro de amonio para el fluxado y se secaron con aire a temperatura ambiente. Los parámetros del proceso de cincado se muestran en la Tabla 1, una vez extraídas las muestras del baño líquido se utilizaron tres modos de enfriamiento: agua a temperatura ambiente, aire quieto y enfriamiento dentro del horno.

Tabla 1. Parámetros del proceso de cincado.

Parámetro	
Tiempo de inmersión en el baño	180 s
Modo de inmersión	Agitación
Temperatura del baño	550-600 °C
Enfriamiento luego de la extracción	Agua
	Aire Quieto
	Dentro del horno

Las muestras fueron evaluadas en su apariencia, acabado superficial y espesor según lo establecido en la norma ASTM A123. Así mismo, se realizaron ensayos de adherencia (rayado y doblado) de los recubrimientos fabricados mediante los métodos recomendados por la norma ASTM A123 y ASTM B571 respectivamente [8,9]. Para los ensayos de rayado se utilizó un cuchillo robusto y se aplicó una presión manual considerable, se trazaron 3 líneas longitudinales lejos de los bordes, para evaluar los daños en la superficie, tomando como criterio de rechazo el desprendimiento del recubrimiento. Por otra parte, el ensayo de doblado se efectuó a 180° y se utilizó como causa de rechazo la descamación del recubrimiento.

Las muestras recubiertas se prepararon por métodos convencionales de metalografía y se atacaron químicamente con Nital al 5%, la caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) [10,11]. Por otra parte, se seleccionaron muestras recubiertas con diferentes velocidades de enfriamiento y recubiertas con cinc puro de grado comercial, para realizar ensayos de corrosión electroquímica y las curvas de polarización potenciodinámica en soluciones acuosas de NaCl al 3,5%. Posteriormente se obtuvieron las corrientes y potenciales de corrosión, mediante la intersección de las líneas de Tafel anódica y catódica generadas de las curvas de polarización mencionadas anteriormente [12].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en la inspección visual revelan que los recubrimientos presentan variadas apariencias y acabados superficiales; sin embargo se destacan los recubrimientos enfriados en agua, ya que presentaban una marcada cantidad de ampollas

debido a la posible generación de gases que se producen sobre la superficie del recubrimiento por el elevado gradiente de temperatura a la cual fueron sometidas, esos daños de los recubrimientos enfriados en agua no son aceptados por la norma ASTM A123, ya que generan desprendimiento del mismo. Los recubrimientos enfriados en aire y horno presentan una apariencia y acabado superficial aceptable por la referida norma; así mismo los resultados de la medición de espesores de los recubrimientos, determinaron que cumplen con el mínimo establecido (65 μm) para el tipo y espesor del material, sin embargo estos son bastantes heterogéneos y grandes (200-400 μm) en comparación a los recubrimientos de cinc comerciales; lo cual se atribuye al proceso de preparación superficial, especialmente al fluxado, el cual es responsable de la mojabilidad del baño líquido sobre la muestra de acero; por otro lado la agitación de las muestras dentro del baño líquido puede ayudar a aumentar la difusión del aluminio hacia la superficie del acero y por lo tanto aumenta la reactividad de este con el material base ayudando al crecimiento del recubrimiento.

En los ensayos de adherencia efectuados a los recubrimientos por el método recomendado por la norma ASTM A123, referido a un ensayo de rayado, se observa que en ninguna de las muestras se produjo levantamiento ni remoción del recubrimiento, sólo en una de las enfriada por agua se detalla daño en un área donde se ubica una ampolla; eso implica que la adherencia de los recubrimientos son aceptables según este ensayo. Por otra parte, los resultados del ensayo de doblez efectuado a las muestras recubiertas para medir la adherencia según la norma ASTM B571 (Figura 2), reflejan diferencias en los daños superficiales entre los recubrimientos enfriados en agua (Figura 2A), con respecto a los enfriados en aire (Figura 2B) y horno (Figura 2C), donde los resultados de estos últimos son excelentes; sin embargo aun cuando se observó agrietamiento excesivo en las enfriadas en agua, la adherencia obtenida es aceptable según este ensayo. Lo anterior indica que las velocidades de enfriamiento utilizadas en este estudio no afectan significativamente a la adherencia de los recubrimientos, evaluada según las normas descritas.

La microestructura del recubrimiento enfriado en aire quieto está compuesta por dendritas primarias

ricas en cinc y un microconstituyente interdendrítico Al-Zn-Fe que se presenta como una mezcla eutéctica ternaria, como se muestran en las Figuras 3 y 4. Esta transformación eutéctica se presenta en el sistema Zn-Al, sin embargo la difusión del hierro en la intercara sustrato/baño líquido, introduce al elemento en las reacciones químicas que ocurren en dicha intercara formándose compuestos Al-Zn-Fe, estos compuestos son de gran importancia en el control de las reacciones acero-cinc líquido, determinando el desarrollo de las posteriores fases del recubrimiento y de las propiedades de éste. Para velocidades de enfriamiento, como los recubrimientos enfriados al aire, se puede suprimir la transformación monotectoide descrita anteriormente para el sistema Zn-Al [5].

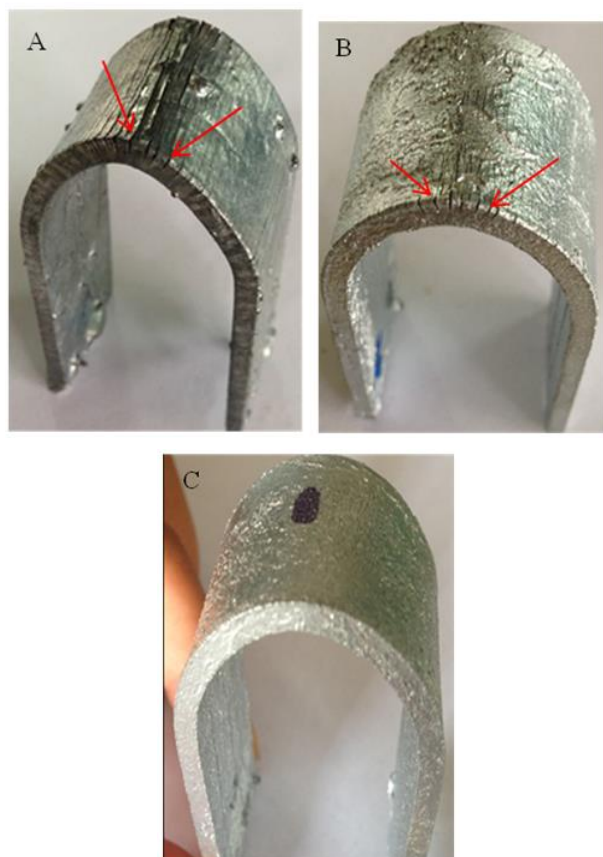


Figura 2. Muestras recubiertas dobladas según norma ASTM B571. A) Enfriada en agua, B) Enfriada en aire y C) Enfriada en horno. Se señala el agrietamiento de los recubrimientos con flechas rojas.

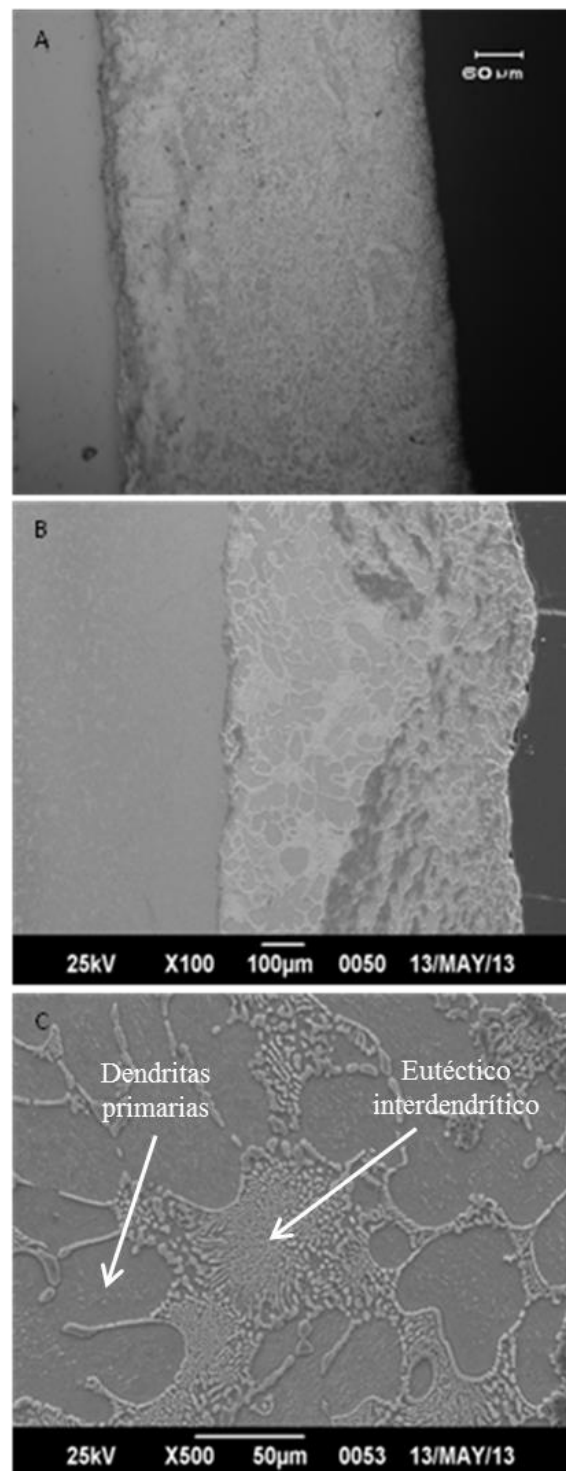


Figura 3. Recubrimiento enfriado en aire. A) Micrografía por MO donde se observa un espesor del recubrimiento de aproximadamente 400 µm. B) y C) Micrografías por MEB donde se observan dendritas primarias y el eutéctico interdendrítico.

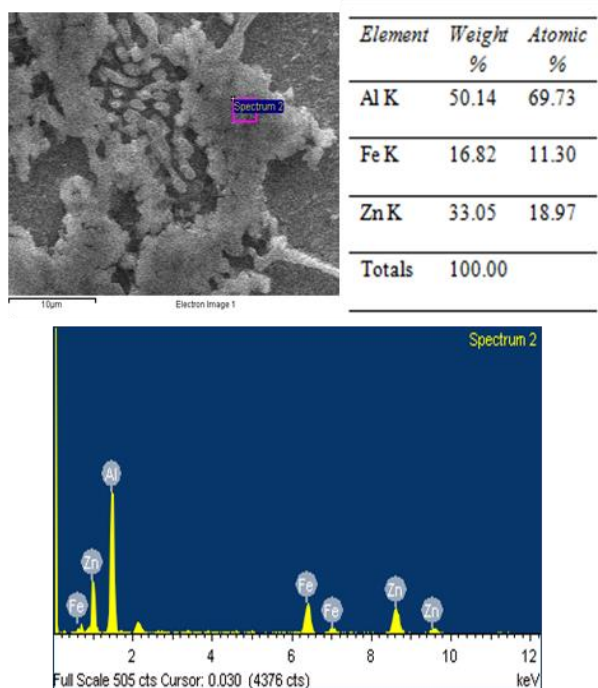


Figura 4. Micrografía por MEB y microanálisis químico por EDS del eutéctico interdendrítico Al-Zn-Fe, de recubrimiento enfriado al aire.

La microestructura de las muestras enfriadas en agua muestran a la mezcla eutéctica totalmente segregada en la intercara recubrimiento/acero, producto de las altas velocidades de enfriamiento que no permiten la difusión del Al y del Fe hacia el resto del recubrimiento una vez extraída la muestra del baño, como se muestra en la Figura 5, el resto del recubrimiento o la zona externa de este está conformado por cinc puro con morfología de granos columnares.

Por otra parte la microestructura del recubrimiento enfriado dentro del horno, mostró un microconstituyente posiblemente monotectoide de morfología dendrítica, transformación que predice el sistema en equilibrio Zn-Al, ver las Figuras 6 y 7. En este caso las bajas velocidades de enfriamiento que se presenta dentro del horno permite la transformación monotectoide, que es suprimida en los casos anteriores, de igual forma el tamaño de las dendritas es mayor ya que se permite el engrosamiento de las mismas.

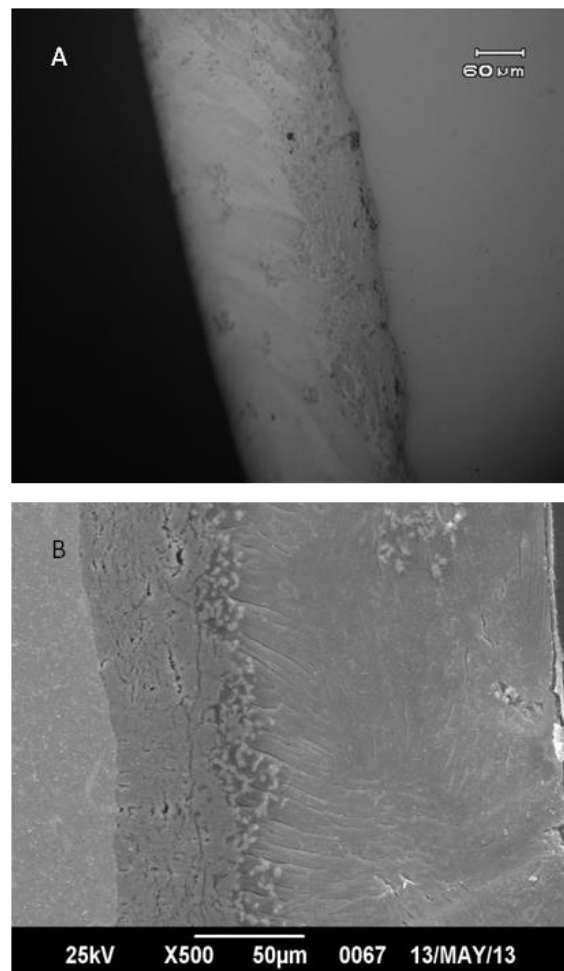


Figura 5. Recubrimiento enfriado en agua. A) Micrografía por MO donde se observa un espesor del recubrimiento de aproximadamente 200 µm. B) Micrografía por MEB donde se observa el eutéctico interdendrítico segregado en la intercara recubrimiento/acero.

En la Figura 8 se observa el comportamiento de los recubrimientos en solución acuosa de NaCl al 3,5%, en el cual se detalla que la muestra recubierta con Zn-7Al enfriada en horno presenta un comportamiento activo-pasivo, lo cual no ocurre con los otros dos recubrimientos, los cuales siempre están en disolución. Este comportamiento lo podemos asociar con los resultados obtenidos de las microestructuras de los recubrimientos enfriados en horno y aire.

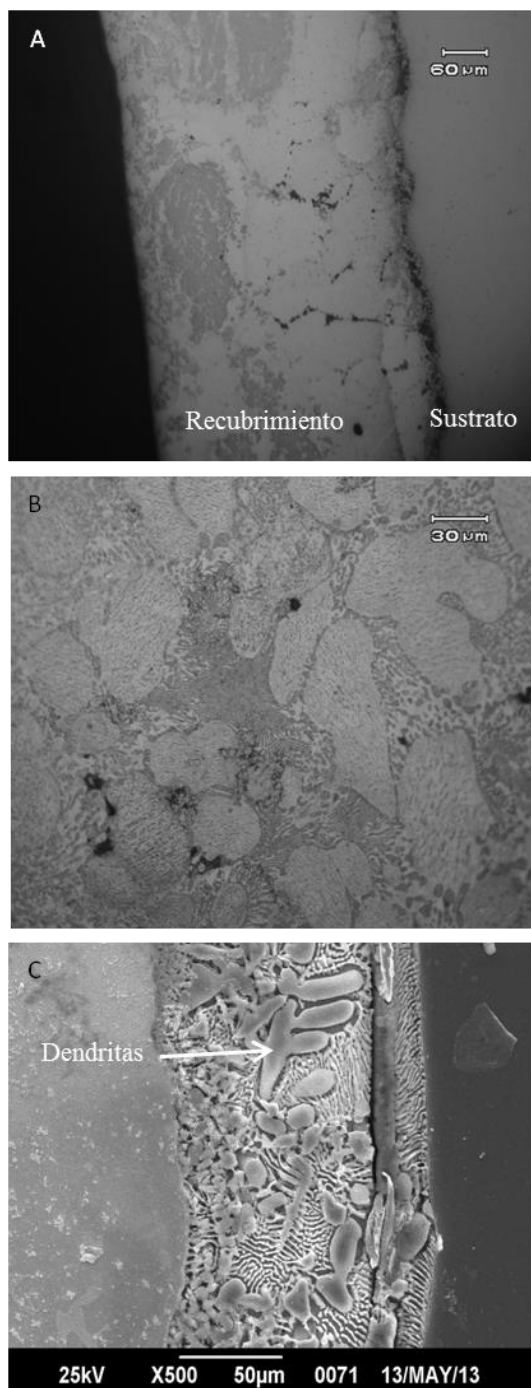


Figura 6. Recubrimiento enfriado en el horno. A) y B) Micrografías por MO donde se observa un espesor del recubrimiento de aproximadamente 400 μm y microconstituyente eutéctico interdendrítico. C) Micrografía por MEB donde se observan microconstituyente con morfología dendrítica.

Los recubrimientos enfriados en el horno posiblemente presentan fases que contienen una cantidad de aluminio mayor que las fases presentes

en los recubrimientos enfriados en aire, ya que los enfriados en el horno sufren la transformación monotectoide donde se producen fases con alto contenido de aluminio; esto pudiese explicar la pasivación del recubrimiento Zn-7Al enfriado en el horno. En el caso del recubrimiento enfriado en aire se observaron fases ricas en cinc, por lo que se puede explicar un comportamiento similar a un recubrimiento de cinc puro [1,4]. Cabe destacar que las fases ricas en aluminio, aunque son más activas que las fases ricas en cinc, estas primeras tienden a formar capas protectores que pasivan el material.

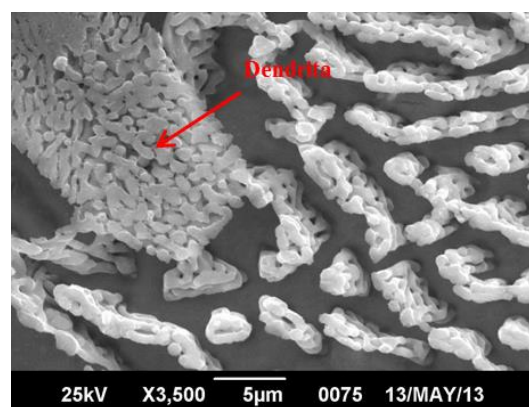


Figura 7. Micrografías por MEB donde se observa microconstituyente posiblemente monotectoide de morfología dendrítica.

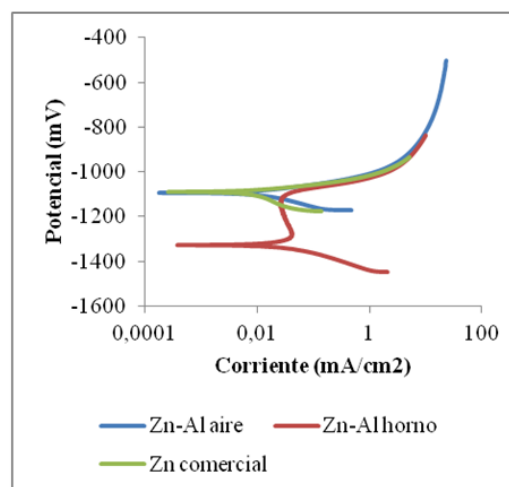


Figura 8. Curvas de polarización de los recubrimientos en NaCl al 3,5%.

En la Tabla 2 se observan los valores de los potenciales y corrientes de corrosión obtenidos de las curvas de polarización, donde se establece que la velocidad de corrosión del recubrimiento de Zn comercial resultó menor que la velocidad de

corrosión de los recubrimientos Zn-7Al, lo cual es lógico si tomamos en cuenta que estos últimos presentan aluminio, siendo el aluminio más activo que el cinc. Si comparamos los recubrimientos de Zn-7Al enfriados en horno y aire, observamos que la diferencia entre las velocidades de corrosión puede ser atribuida a lo explicado anteriormente, donde se estima que las fases presentes en los recubrimientos enfriados en horno presentan una mayor cantidad de aluminio que las fases presentes en los enfriados en aire, lo que hace suponer que el enfriado en horno sea más activo que el enfriado en aire. Respecto a los potenciales de corrosión, observamos que el recubrimiento de Zn-7Al enfriado en aire se comporta de manera similar al recubrimiento de cinc comercial, ya que el primero presenta fases ricas en cinc; si comparamos con el recubrimiento de Zn-7Al enfriado en el horno, encontramos una diferencia significativa con los dos anteriores, ya que se estima que en este recubrimiento existan fases ricas en aluminio, lo cual cambia la cinética del proceso corrosivo de activo a pasivo.

Tabla 2. Potenciales y Corrientes de Corrosión.

Recubrimiento	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)
Zn - 7Al enfriado en horno	0,0044	-1325
Zn - 7Al enfriado en aire	0,0025	-1090
Zn comercial	0,0006	-1100

4. CONCLUSIONES

La velocidad de enfriamiento durante la solidificación de los recubrimientos Zn-7Al influye significativamente en la apariencia y acabado superficial de los mismos; sin embargo los ensayos de adherencia indican que esta es aceptable para todas las velocidades de enfriamiento utilizadas. Por otra parte, esta velocidad de enfriamiento y la difusión del aluminio y del hierro luego de la extracción del baño, juegan un papel de importancia en la morfología y distribución de las fases que conforman la microestructura del recubrimiento y por lo tanto en el comportamiento a la corrosión.

5. REFERENCIAS

[1]. Elvins J, Spittle J, Worsley D. "Microstructural changes in zinc aluminium alloy galvanising as a

function of processing parameters and their influence on corrosion". Corrosion Science 47. 2005, p. 2740–2759.

[2]. Marder A. "The metallurgy of zinc-coated steel". Progress in Materials Science 45. 2000, p. 191-27.

[3]. Yadav A, Katayama H, Nodaa K, Masudaa H, Nishikata A, Tsuru T. "Effect of Al on the galvanic ability of Zn–Al coating under thin layer of electrolyte". Electrochemical Acta 52. 2007, p. 2411–2422.

[4]. Barnard B, Brown S. "Modelling the relationship between microstructure of Galfan-type coated steel and cut-edge corrosion resistance incorporating diffusion of multiple species". Corrosion Science 50. 2008, p. 2846–2857.

[5]. Rico Y, González G. "Cambios microestructurales y químicos de la aleación Zn-10Al depositadas por inmersión en caliente sobre un acero SAE 1020". Acta Microscópica Vol. 22, No. 1. 2013, p. 118 – 125.

[6]. Giorgi M, Guillot J. "Theoretical model of the interfacial reactions between solid iron and liquid zinc-aluminum Alloy". Journal of Materials Science 40. 2005, p. 2263 – 2268.

[7]. Mandal G, Balasubramaniam R, Mehrotra S. "Theoretical investigation of the interfacial reactions during Hot-Dip galvanizing of steel". Metallurgical and Materials Transactions, 40A, 3; ProQuest Science Journals. 2009, p. 637.

[8]. Norma ASTM A 123-02, Standard Specification for Zinc (Hot-Dip Galvanized) Coatings on Iron and Steel Products, Vol. 01.06, EE.UU. American Society for Testing and Materials, 2002.

[9]. Norma ASTM B 571-03, Standard Practice for Qualitative Adhesion Testing of Metallic Coatings, Vol. 02.05, EE.UU. American Society for Testing and Materials, 2003.

[10]. Manna M, Naidu G, Rani N, Bandyopadhyay N. "Characterization of coating on rebar surface using Hot-dip Zn and Zn-4.9Al-0.1 misch metal bath". Surface and Coatings Technology. 202(8). 2008, p.1510-1516.

[11]. Rico Y. "Estructura y caracterización de los recubrimientos galvanizados por inmersión en caliente, sobre aceros". Redip. Unexpo. Vrb. Venezuela. Vol. 2. No. 5. 2012, p. 368 – 378.

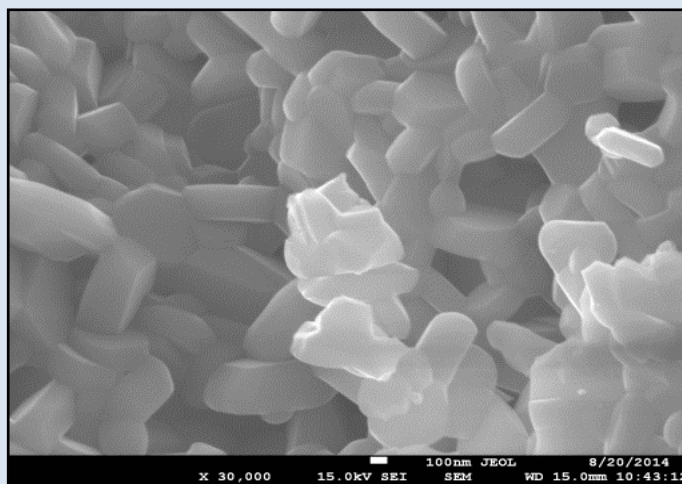
[12]. Li Y. "Corrosion behaviour of hot dip Zinc and Zinc-Aluminium coatings on steel in seawater". Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 4. 2001, p. 355–360.

SÍNTESIS DE POLVOS CERÁMICOS DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO POR LOS MÉTODOS PECHINI Y COMBUSTIÓN

Norleth. J. Solarte¹, Alfonso E. Ramírez², Claudia F. Villaquirán R¹, L. Tirado-Mejía.³, S. Gaona J^{1*}

1: Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos CYTEMAC, Departamento de Física, Universidad del Cauca. Popayán, Colombia. 2: Grupo Catálisis, Departamento de Química, Universidad del Cauca. Popayán, Colombia 3: Grupo de Optoelectrónica, Instituto Interdisciplinario de las Ciencias, Universidad del Quindío. Armenia, Colombia.

*e-mail: sgaona@unicauca.edu.co



RESUMEN

En este trabajo se presenta el proceso de obtención de polvos cerámicos de hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, por los métodos de síntesis Pechini y Combustión, variando parámetros como precursores de hierro, pH de solución y tratamiento térmico. La caracterización estructural de las muestras obtenidas se hizo mediante difracción de rayos X (DRX), que permitió asegurar la presencia de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ como fase única, y la caracterización morfológica se realizó con la técnica de microscopía electrónica (barrido y transmisión), determinando una estructura hexagonal y rango de tamaño de 200 a 300 nm.

Palabras Claves: Pechini, Combustión, Hexaferrita de Estroncio

SYNTHESIS OF STRONTIUM HEXAFERRITE POWDERS BY PECHINI AND COMBUSTION TECHNIQUES

ABSTRACT

In this work is reported the process of obtaining ceramic powders of strontium hexaferrite, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by the methods of synthesis, Pechini and combustion, varying parameters such as iron precursors, pH of solution and heat treatment. X-ray diffraction and scanning electron microscopy techniques were applied to evaluate the microstructure, composition and crystallite size of the $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ samples, determining hexagonal structure size in the range of 200 to 300nm.

Keywords: Pechini, Combustion, Strontium Hexaferrite

1. INTRODUCCIÓN

La hexaferrita de estroncio (SF_6) es la base de muchas ferritas magnéticas duras, junto con la hexaferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) y la ferrita de plomo ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$). Las ferritas hexagonales son materiales de baja densidad y tienen un alto campo coercitivo; las buenas propiedades magnéticas de estos materiales se atribuyen a su gran anisotropía magneto cristalina, lo que permite su aplicación en diversos campos científicos y tecnológicos [1].

En la actualidad se utilizan diferentes rutas químicas para la síntesis de materiales cerámicos, tales como los métodos Pechini, precipitación controlada, combustión, mecanoquímica, y sol-gel. Los métodos químicos asociados a la ruta húmeda de preparación de sólidos parece ser una buena alternativa para obtener partículas finamente divididas [2,3], con estas técnicas es posible superar desventajas de la vía cerámica convencional. En este documento se reportan los resultados de la investigación alrededor de la obtención de polvos cerámicos de hexaferrita de estroncio, SF_6 , haciendo uso de dos métodos químicos de síntesis: Pechini y Combustión

El método de síntesis Pechini está basado en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales y sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos; requiere la formación de una resina polimérica a través de la poliesterificación de un quelato metálico, partiendo de ácidos α -hidrocarboxílicos como el ácido cítrico y alcoholes polihidroxílicos como el etilenglicol. El proceso consiste en la adición de las sales de los cationes deseados, en la proporción estequiométrica deseada, sobre una solución viscosa de ácido cítrico y etilenglicol, en una relación molar 1:4 respectivamente. Posteriormente se mezclan en agitación continua, obteniéndose una disolución líquida transparente. Si en el sistema se encuentran presentes cationes, es posible que se formen quelatos polibásicos, que por calentamiento experimentan polimerización dando origen a una resina viscosa. La descomposición de esta resina, comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas inferiores a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este proceso permite distribuir adecuadamente los precursores en el sistema garantizando la estequiometría del mismo. La estabilidad térmica del complejo ácido cítrico-metal hace que el catión metálico permanezca en la red polimérica [4].

El método de combustión es un proceso muy simple a base de una reacción química rápida y exotérmica para formar el producto deseado. La característica principal de este proceso es que el calor requerido para conducir la reacción es aportado por ella misma y no por una fuente externa. En las reacciones de combustión los precursores utilizados son normalmente nitratos o carbonatos metálicos como fuentes de cationes y el combustible como agente reductor (urea, ácido cítrico, glicina).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Teniendo en cuenta los métodos de síntesis y con el objetivo de conocer la incidencia del precursor de hierro en cada uno de los métodos, se usaron dos precursores de hierro. Los precursores utilizados fueron: carbonato de estroncio SrCO_3 (Aldrich, 99,9%), nitrato de hierro nona-hidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Emsure, 99%) y oxalato de hierro di-hidratado $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 95%), además, por requerimientos específicos de los métodos y reactivos, se utilizó etilenglicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Fisher Scientific, 99,8%), ácido Cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Carlo Erba 99,5%) hidróxido de amonio NH_4OH (Mallinckrodt, 30%) y ácido nítrico HNO_3 (Carlo Erba, 65%).

Ya que el pH es uno de los parámetros de síntesis a analizar, se hizo una variante a los métodos que consistió en implementar el proceso de control de pH seguido en el método precipitación controlada [5], lo que permite encontrar los pH de interés (equivalencia $-\text{pH}_e$ - y saturación $-\text{pH}_s$ -) que han mostrado tener incidencia tanto sobre la morfología y tamaño de partícula, como sobre la obtención del material con fase única [6,7]. Este control de pH consiste en someter a la solución a un proceso de valoración potenciométrica, añadiendo hidróxido de amonio (NH_4OH) a la solución de precursores y monitoreando el respectivo cambio de pH. Con los datos de pH contra volumen de hidróxido de amonio adicionado se construye la “curva de valoración potenciométrica” a partir de la cual se obtienen los pH para cada método y precursor de hierro utilizado.

Con el fin de utilizar una metodología práctica que posibilitara analizar los tres parámetros de interés (pH de solución, precursor de hierro y tratamiento térmico) con el menor número de muestras posibles, inicialmente se eligió un tratamiento térmico de acuerdo con lo reportado en la literatura [8-11] y se variaron los otros dos parámetros. Obtenida la SF_6

como fase única, se procedió a investigar la incidencia del tratamiento térmico manteniendo el precursor de hierro y los valores de pH que arrojaron los mejores resultados.

2.1 Hexaferrita de Estroncio (SF6) por el Método de Combustión.

2.1.1 A partir de nitrato de hierro.

El proceso inicia con los cálculos pertinentes para saber la cantidad de combustible a usar [12], que para el caso de esta investigación es ácido cítrico, esto se hace siguiendo las ecuaciones 1.1 y 1.2.

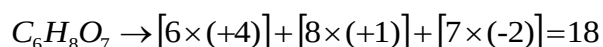
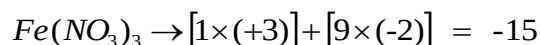
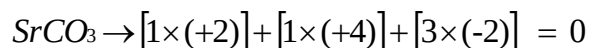
$$\sum(\text{coef. elem. reductores} \times \text{valencia}) + \sum(\text{coef. elem. oxidantes} \times \text{valencia}) = 0 \quad (1.1)$$

El término *coef. elem. reductores* hace referencia a los coeficientes estequiométricos del combustible orgánico utilizado, mientras que el término *coef. elem. oxidantes* hace referencia a los coeficientes estequiométricos de las sales precursoras. Para que la reacción sea estequiométrica la razón entre los reactivos nitrados y el combustible debe ser igual a uno, es decir:

$$\frac{|\text{cantidad de nitratos}|}{|\text{cantidad de combustible}|} = 1 \quad (1.2)$$

Para calcular la cantidad de combustible requerida, se multiplica la cantidad estequiométrica del catión metálico en la hexaferrita, por la valencia de su reactivo precursor (ej, estequiometría del Sr veces valencia del SrCO_3) y se divide por “x veces” la valencia del combustible a utilizar.

Para este método de síntesis la valencia del nitrógeno siempre se cuenta como 0; el estroncio tiene valencia 2, el carbón tiene valencia 4, el hierro valencia 3, el oxígeno valencia -2 y el hidrógeno valencia 1, entonces:



Usando el método combustión, para la hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, se requiere de 1 mol de precursor de Sr (1×0), de 12 moles del precursor de Fe (12×-15) y de x moles de ácido cítrico (AC) (18

x x), que, de acuerdo con la ecuación (1.2) da:

$$1 = \frac{[1 \times (0)] + [12 \times (-15)]}{|18x|} = \frac{-180}{|18x|} \rightarrow x = \frac{180}{18} = 10$$

Ya que x es el número de moles, del cálculo anterior se tiene que se requieren 10 moles de ácido cítrico para obtener 1 mol de hexaferrita de estroncio y 1,99 g de AC, para obtener 1 g de SF6.

Para la obtención de 1 g de SF6, el proceso inició con la disolución de las sales de nitrato de hierro (4,59 g) y carbonato de estroncio (0,14 g) en 50ml de agua destilada, cada uno por separado, en constante agitación. Cuando se tiene la completa disolución de cada precursor se procede a mezclarlos. El AC se disolvió en agua destilada y posteriormente la mezcla nitrato de hierro + carbonato de estroncio se adicionó al AC disuelto en constante agitación, hasta obtener una mezcla homogénea. De acuerdo con la valoración potenciométrica se obtuvieron los pH de interés, $\text{pH}_s=9,8$ y $\text{pH}_e=6,97$.

2.1.2 A partir de oxalato de hierro.

El método de combustión requiere del uso de materiales altamente oxidantes. El oxalato de hierro es un compuesto reductor, se desea conocer su efecto en la obtención del SF6 por este método.

De acuerdo con las ecuaciones 1.1 y 1.2 y siguiendo el mismo procedimiento descrito en el apartado anterior, se tiene que para la obtención de un gramo de SF6 con oxalato de hierro (2,04 g), se requiere de 0,26 g de AC.

El proceso de síntesis con oxalato de hierro fue similar al seguido con nitrato de hierro, la diferencia radicó en que para obtener una aceptable disolución del oxalato de hierro fue necesario disolverlo en 50 ml de agua destilada adicionando 0,8 ml de ácido nítrico (el ácido nítrico sólo se usó como disolvente, y es eliminado con el tratamiento térmico, por lo que no se tiene en cuenta en los cálculos para la obtención del material deseado) y se dejó en agitación durante dos horas hasta conseguir una buena suspensión de la sal de hierro, ya que el oxalato de hierro no presentó una disolución total en la solución agua destilada + ácido nítrico. Los pH encontrados por valoración potenciométrica fueron $\text{pH}_s=10,0$ y $\text{pH}_e=7,8$.

2.2 Hexaferrita de Estroncio (SF6) por el Método Pechini.

2.2.1 A partir de nitrato de hierro.

El método Pechini inicia con la obtención de una solución traslúcida en proporción 1:4 molar (ácido cítrico: etilenglicol), lo que da para la obtención de 1 g de compuesto, 4,4 g de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y 5,6 g de etilenglicol ($C_2H_4(OH)_2$). El etilenglicol se lleva a una plancha a 70 °C en permanente agitación. Cuando inicia su evaporación se adiciona el ácido cítrico hasta conseguir una solución homogénea y traslúcida; la solución se mantiene en plancha a 70° C por 20 minutos, después de los cuales se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Los precursores nitrato de hierro (4,59 g) y carbonato de estroncio (0,14 g) fueron disueltos en agua y luego mezclados, adicionando dicha mezcla a la solución de ácido cítrico + etilenglicol, todo este proceso en agitación constante. Nuevamente, los pH de interés se obtuvieron a partir de la respectiva curva de valoración potenciométrica, encontrándose $pH_s=9,8$ y $pH_e=5$.

2.2.2 A partir de oxalato de hierro.

Similar a lo que ocurrió en el método de combustión, la diferencia entre los dos precursores de hierro en la implementación del método pechini está en el proceso de disolución del oxalato de hierro, que requirió de 50 ml de agua destilada y 0,8 ml de ácido nítrico. A partir de la curva de valoración potenciométrica se identificaron tres pH de interés: uno de saturación y dos de equivalencia: $pH_s=10$; $pH_{e1}=6,5$ y $pH_{e2}=5$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A las muestras obtenidas se las caracterizó estructuralmente mediante difracción de rayos X, con un difractómetro D8 Advance Bruker AXS, con $CuK\alpha$ (1,549nm); los difractogramas patrón a partir de los cuales se hicieron los diferentes análisis se observan en las figuras 3.1(a-d) y corresponden a los PDF, del X'PertHighScore: Strontium Iron Oxide 01-079-1412, Iron Oxide, Magnetite 01-079-0417, Iron Oxide, Maghemite 01-073-2234, Iron Oxide, Wustite 01-074-1880 y del Cristallographica Search-Match: Strontium Iron Oxide 79-1412.

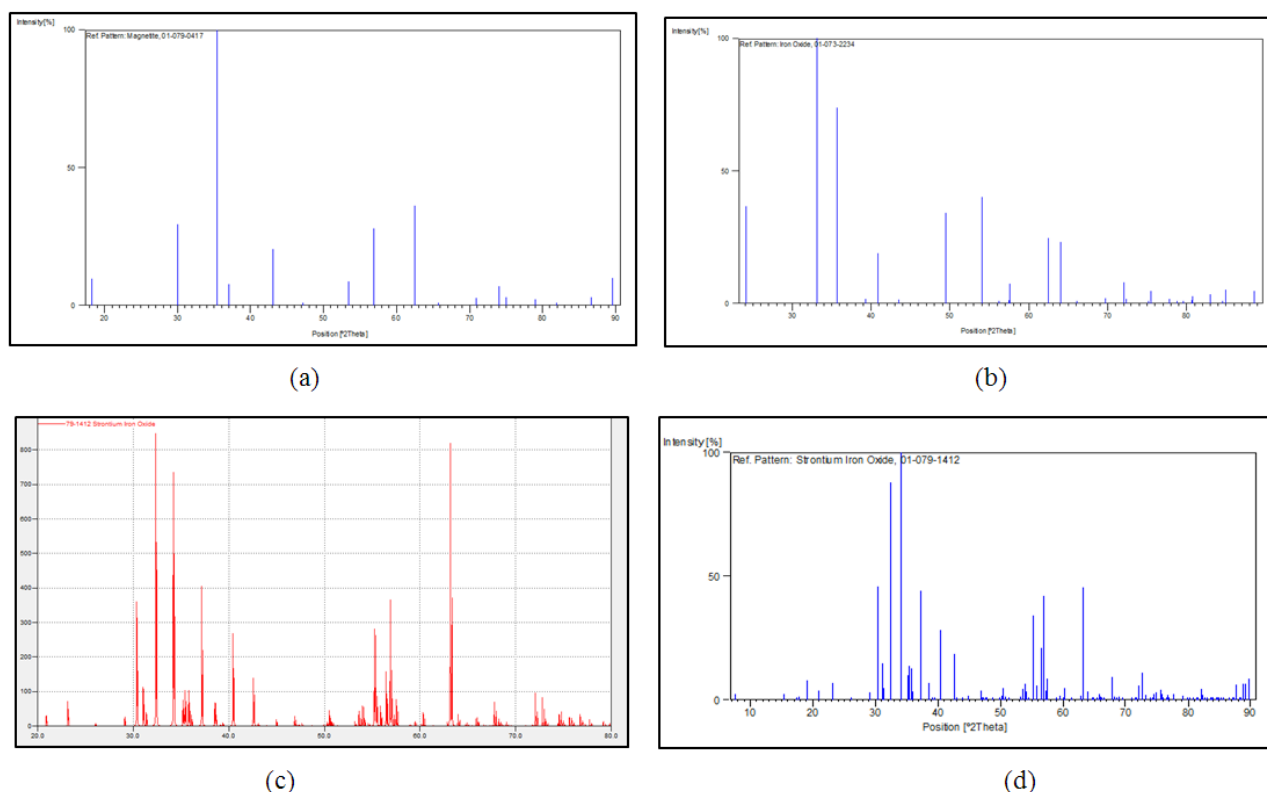


Figura 3.1. Patrones de difracción utilizados para el análisis de los resultados de difracción de rayos X: (a) Magnetita (Fe_3O_4), (b) Maghemita (Fe_2O_3), (c) Hexaferrita de estroncio ($SrFe_{12}O_{19}$) cristalización 2, (d) Hexaferrita de estroncio ($SrFe_{12}O_{19}$) cristalización 1.

En la figura 3.2 se exhiben los difractogramas de las muestras que presentaron mejores resultados en el proceso de obtención de la hexaferrita de estroncio. Como se observa, en los difractogramas 3.2a y 3.2b se presenta la SF6 en fase mayoritaria coexistiendo con trazos de óxidos de hierro (magnetita, Fe_3O_4 , y maghemita, Fe_2O_3). Por otro lado, los difractogramas presentados en 3.2c y 3.2d corresponden al de la hexaferrita de estroncio pura (figura 3.1e), es decir, el método Pechini a pH=5 da como resultado muestras puras para los dos precursores de hierro utilizados.

Obtenida ya la SF6, se deseaba conocer el comportamiento de las muestras respecto al tratamiento térmico. Para ello las muestras fueron sometidas a 800 °C, 900 °C y 1000 °C con un tiempo de calcinación de 2 horas para cada temperatura. Los respectivos difractogramas se presentan en las figuras 3.3-3.6.

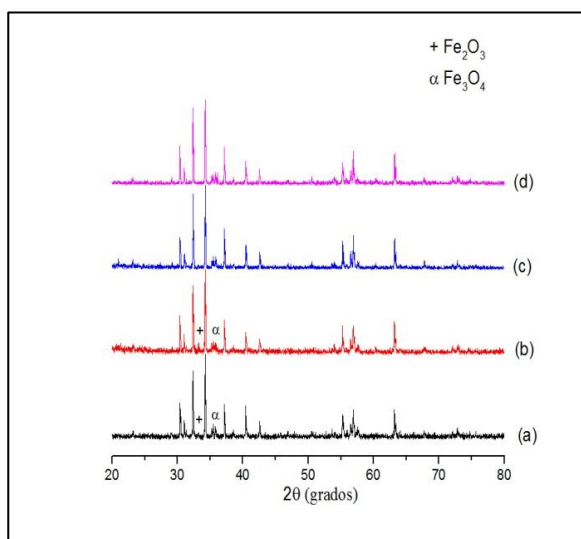


Figura 3.2. Difractogramas DRX de las muestras que mostraron un mejor comportamiento en la formación de la SF6 a 1100°C: (a) Método combustión con nitrato de hierro, pH=6,97; (b) Método combustión con oxalato de hierro, pH=7,8; (c) Método Pechini con nitrato de hierro, pH=5; (d) Método Pechini con oxalato de hierro, pH=5.

En la figura 3.3 se presentan los difractogramas de rayos X para muestras obtenidas por el método de combustión con un pH=6,97 y nitrato de hierro. Para este método se presentó un resultado inesperado, ya que lo que se pretendía era ver la evolución de las fases espurias con la temperatura, más no la obtención de fase pura, debido a que cuando la muestra fue tratada a 1100 °C no se obtuvo la SF6

pura (Figura 3.2a), no obstante, tal como se observa en la figura 3.2c, a 1000 °C si se obtiene. De acuerdo con la evolución de las fases espurias (óxidos de hierro), podría inferirse que a 1000 °C todo el hierro presente está en un estado de oxidación de Fe^{+3} , dando solo posibilidad a la formación de SF6; a una temperatura mayor (1100 °C) nuevamente hay trazos de hierro en estado de oxidación Fe^{+2} que dan origen a óxidos de hierro.

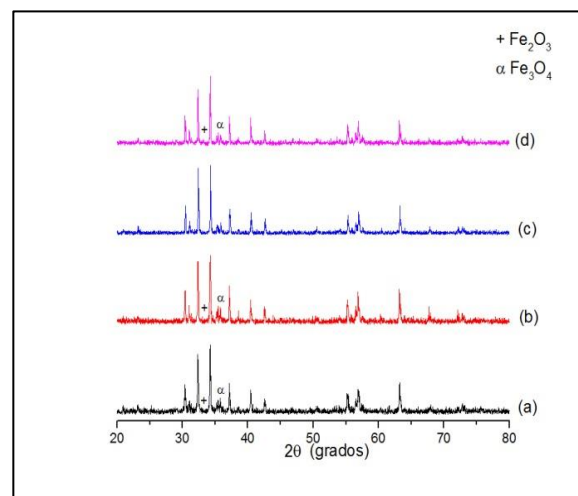


Figura 3.3. Método de Combustión, Nitrato de hierro, pH=6,97 a diferentes temperaturas: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C; (d) 1100°C.

Debido a los interesantes resultados obtenidos con nitrato de hierro, se decidió hacer el seguimiento a muestras obtenidas con oxalato de hierro, bajo el pH de solución que dio los mejores resultados. En la figura 3.4 se presentan los difractogramas obtenidos de la muestras sintetizadas por el método de combustión con oxalato de hierro y pH=7,8.

En la figura 3.4a, a pesar de la relevante coexistencia de las fases espurias se evidencia que a 800 °C hay formación de la SF6. A partir de 900 °C se observa una progresiva disminución de las fases espurias mas no se llega a su completa eliminación para ninguna de las temperaturas analizadas, lo que puede deberse a la existencia de hierro en estado de oxidación Fe^{+2} que propicia la formación de magnetita (Fe_3O_4).

A seguir se presentan los resultados obtenidos mediante la caracterización estructural de las muestras sintetizadas por el método Pechini con nitrato de hierro y pH=5, tratada a diferentes temperaturas. Se observa que a 800 °C (figura 3.5a) se presenta la SF6 como fase mayoritaria y trazos de

Fe_2O_3 (maghemita) y Fe_3O_4 (magnetita). Para 900 °C (figura 3.5b) hay disminución de la Fe_3O_4 , resultado coherente con el obtenido en los difractogramas reportados en la figura 3.4; en la hexaferrita de estroncio el hierro tiene un estado de oxidación de Fe^{+3} ($\text{Sr}^{+2}\text{Fe}_{12}^{+3}\text{O}_{19}^{-2}$); en la magnetita el hierro tiene dos estados de oxidación ($\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$), por lo que es esperado que en el proceso de formación de la SF6 haya una disminución de este óxido de hierro.

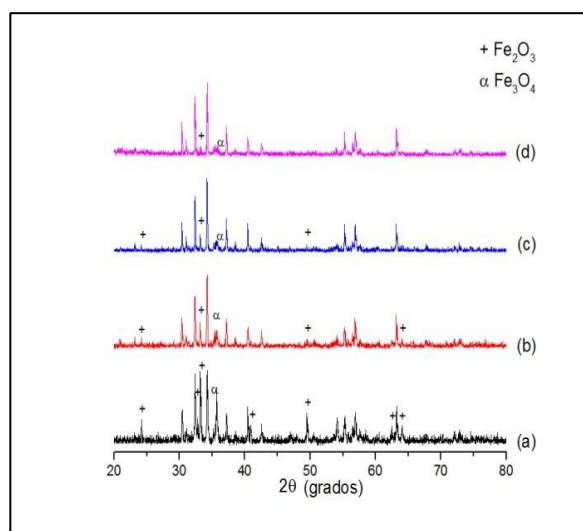


Figura 3.4. DRX, Método Combustión, precursor oxalato de hierro, pH=7,8 a diferentes temperaturas: (a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C; (d) 1100°C.

Finalmente, a 1000 °C se obtiene la fase pura, que se mantiene a 1100 °C, pero hay una diferencia estructural, ya que a 1000 °C (figura 3.5c) la hexaferrita cristalizó de una forma diferente, esto se evidenció en los picos más significativos del patrón de difracción de la SF6 ya que sus intensidades aparecen invertidas (ver figura 3.1c), respecto al patrón de referencia usual (ver figura 3.1d). Esta diferencia de cristalización se presenta muy posiblemente debido a alguna variación local en la relación molar de $\text{Fe}^{+3}/\text{Sr}^{+2}$ y el método de síntesis [8,11], que puede estar propiciando deformaciones en los sitios intersticiales tetraédricos, octaédricos y trigonal bipyramidal propios de las ferritas tipo M, lo que hace que varíe el factor de empaquetamiento y de esta manera se presenten leves variaciones en la estructura [13].

En la figura 3.6 se presentan los resultados obtenidos por el Método Pechini con oxalato de hierro y pH=5, a diferentes temperaturas. Como se describió

anteriormente, con este precursor de hierro no se obtuvo la solución traslúcida que requiere el método Pechini y esta es la explicación más confiable en la aparición de mayores trazas de óxidos de hierro a 800 °C respecto a lo obtenido cuando se usó nitrato de hierro como precursor. No obstante la fase pura fue obtenida a 1000 °C y mantenida a 1100 °C con el mismo tipo de cristalización, lo que corrobora el buen funcionamiento del método pechini en cuanto a la obtención de muestras con la estequiometría deseada.

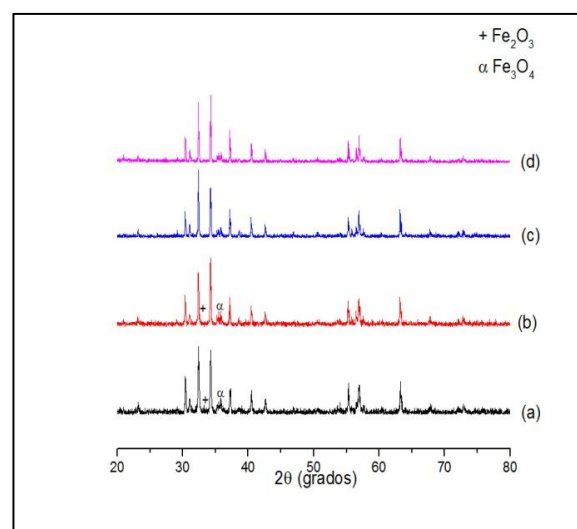


Figura 3.5. DRX, Método Pechini, precursor Nitrato de hierro, pH=5 a diferentes temperaturas: (a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1000 °C; (d) 1100 °C.

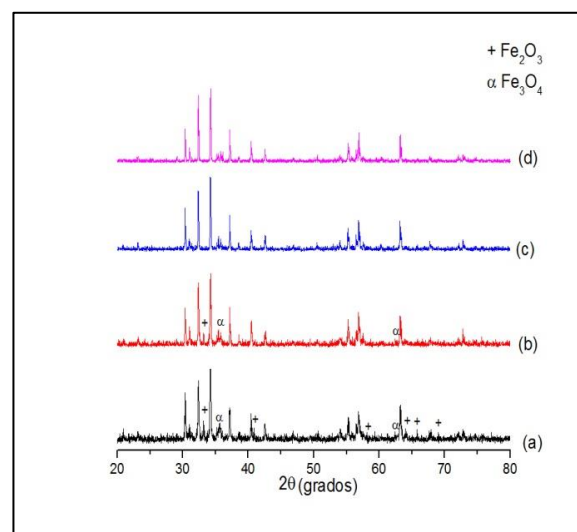


Figura 3.6. DRX, Método Pechini, precursor oxalato de hierro, pH=5 a diferentes temperaturas: (a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1000 °C; (d) 1100°C.

Para fines de comparación, en la figura 3.7 se presentan los difractogramas de las muestras correspondientes a la fase pura de SF₆, obtenidas con el método Pechini y Combustión.

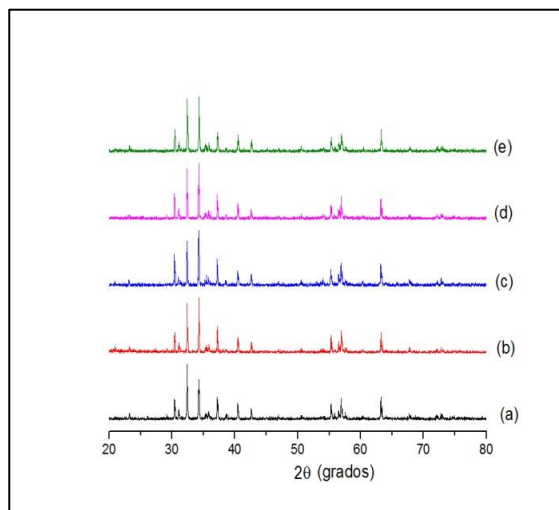


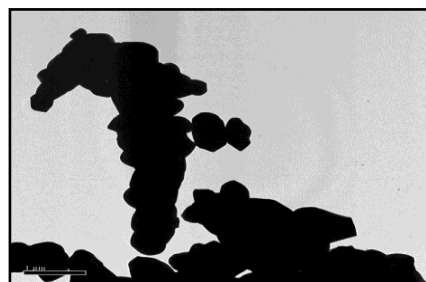
Figura 3.7. Mejores muestras: obtenidas por el Método Pechini, pH =5: (a) con nitrato de hierro a 1000 °C; (b) con oxalato de hierro a 1000 °C; (c) con nitrato de hierro a 1100 °C; (d) con oxalato de hierro a 1100 °C; Obtenida por el Método de Combustión, pH=6,97; (e) con nitrato de hierro a 1000°C.

De acuerdo con el objetivo de la investigación, se concluye que los dos precursores de hierro dan el resultado esperado (es decir, la hexaferrita de estroncio pura), además, ambos métodos de síntesis son eficientes dependiendo de las condiciones de síntesis, tal como se resume en la tabla 3.1.

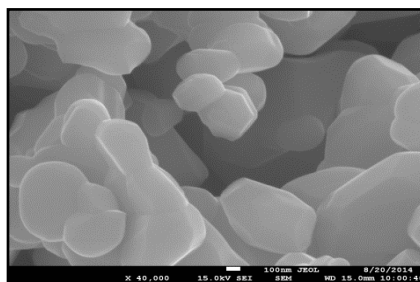
Con el fin de determinar la morfología y el rango de tamaño de partícula, se sometieron las muestras a caracterización morfológica haciendo uso de un microscopio electrónico de transmisión JEOL MODELO 1011 y un microscopio electrónico de barrido JSM7001-F JEOL. Como se observa en las diferentes micrografías, la morfología es hexagonal y, de acuerdo con la escala reportada en la micrografía (MET: figura 3.8a, escala 1 μm; figura 3.9a, escala 0.2 μm) el tamaño de partícula está en el rango de 200-300 nm. No se presentan diferencias significativas entre las diferentes muestras analizadas, no obstante si se podría afirmar que el método combustión permite obtener polvos con cierta uniformidad en la morfología de partícula (figura 3.10b), lo que no es tan evidente para las muestras obtenidas por Pechini (figura 3.8b y 3.9b).

Tabla 3.1. Resumen del proceso de obtención de hexaferrita de estroncio.

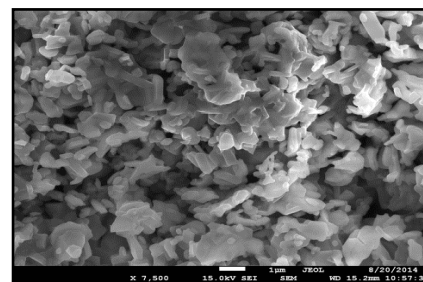
	Método	Precursor de hierro	pH	Tratamiento térmico (2 h)
1	Combustión	Nitrato de hierro	6,97	1000 °C
2	Pechini	Nitrato de hierro	5	1000 °C
3	Pechini	Oxalato de hierro	5	1000 °C
4	Pechini	Nitrato de hierro	5	1100 °C
5	Pechini	Oxalato de hierro	5	1100 °C



(a)

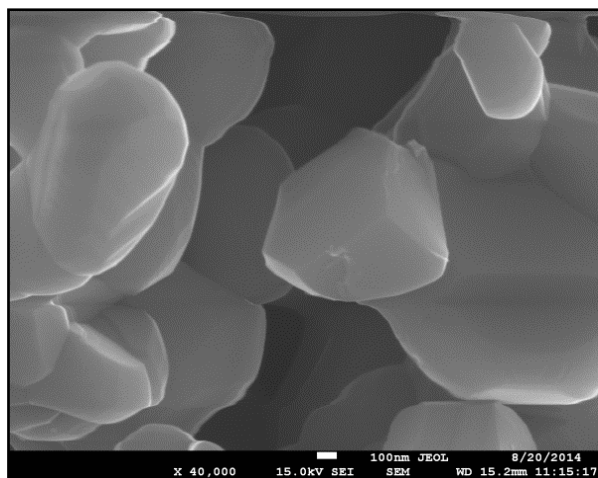


(b)

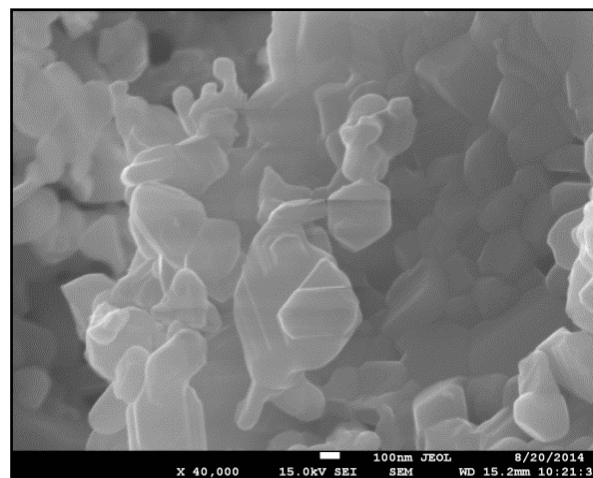


(c)

Figura 3.8. Micrografías de muestras de hexaferrita de estroncio obtenida por el método Pechini con nitrato de hierro; pH= 5:(a)MET de muestra tratada a 1100°C por 2h, escala 1μm, (b) MEBde muestra tratada a 1100°C por 2h, escala100nm; (c) MEB de muestra tratada 1000°C por 2h, escala: 1 μm.

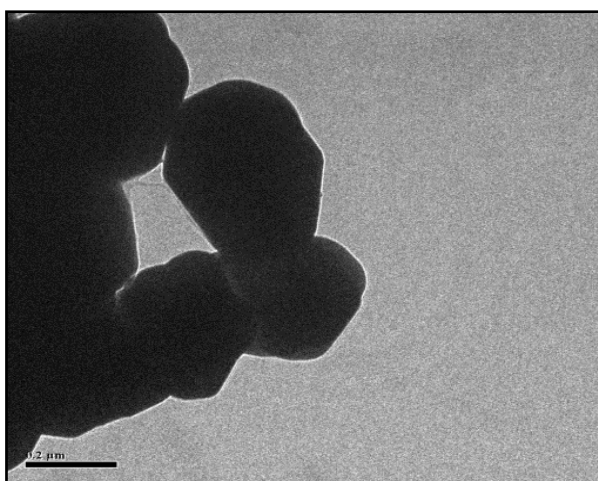


(a)

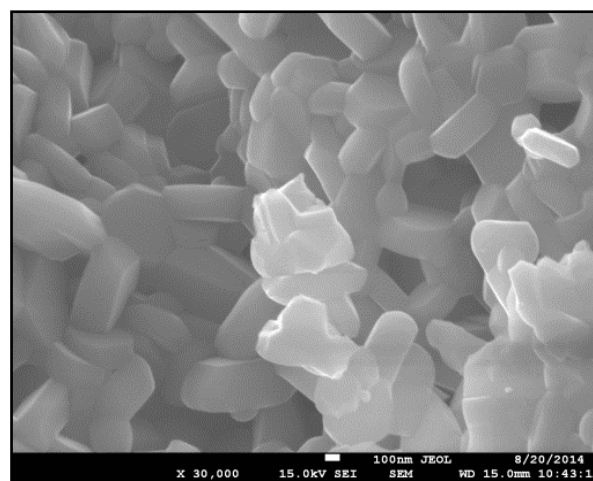


(b)

Figura 3.9. Micrografías MEB de muestras de hexaferrita de estroncio obtenida por el método Pechini con Oxalato de hierro; pH= 5 tratada a: (a)1100°C por 2h escala: 100nm y (b) 1000°C por 2h escala 100nm.



(a)



(b)

Figura 3.10. Micrografías de muestras de hexaferrita de estroncio obtenida por el método Combustión con nitrato de hierro; pH= 6,97 tratadas a: 1000°C por 2h, (a) MET escala: 0,2 μ m y (b) MEB escala:100 nm.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron polvos cerámicos de hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) como fase única y se estableció una metodología de síntesis que involucra parámetros tales como método de síntesis, precursores de hierro, pH de solución y tratamiento térmico. De acuerdo con los resultados reportados, se observó el efecto del pH no sólo sobre la morfología y tamaño de partícula, también sobre la obtención de la fase pura ya que para el pH de saturación no fue posible la eliminación de las fases

espurias, como se evidencia en los diferentes difractogramas.

Con el método de combustión se verificó la eficiencia de los precursores altamente oxidantes ya que con el nitrato de hierro (oxidante) se obtuvo la SF6 en fase única a una temperatura de 1000 °C, pero no sucedió lo mismo con el oxalato de hierro (reductor), precursor que no permitió obtener la SF6 como fase única. Para este método de síntesis se observó un mejor resultado respecto a la morfología de partícula, siendo que se favoreció la formación de

hexágonos con tamaño de partícula del orden de los 300 nm.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad del Cauca y de la Universidad del Quindío para la realización de esta investigación.

6. REFERENCIAS

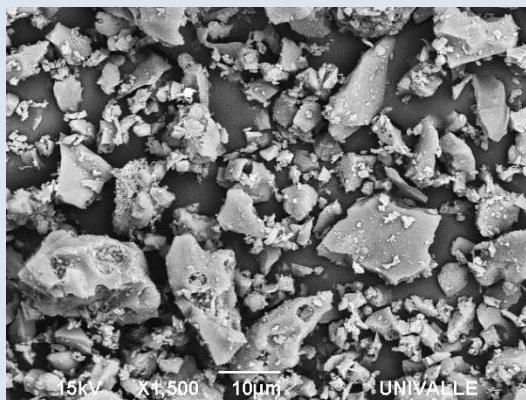
- [1]. Eduardo Rafael Camargo Zambrano. Estudio Comparativo de algunas Ferritas Obtenidas por el Método Citrato. Universidad Nacional de Colombia (2011).
- [2]. Diego M. Sandoval, Sonia Gaona J., Alberto Caneiro. Síntesis y Caracterización de Hexaferrita de bario por el Método de Combustión. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2008;28 (1):29-37.
- [3]. T. Fang, M. Wu, J. Tsai, J. Am. Ceram. Soc. 85 p.2984-88, 2002.
- [4]. M. P. Pechini, "Barium Titanium Citrate, Barium Titanate and processes for producing same", U.S: Patent, 3, 231, pp. 218, January 25, (1966).
- [5]. S.R. Janasi, M. Emura, F.J.G. Landgraf, D. Rodrigues, The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 238 p. 168–172, 2002.
- [6]. S.M. Masoudpanah, S.A. SeyyedEbrahimi. Effect of pH on the structural and magnetic properties of nanocrystalline strontium hexaferrite thin films. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 323 (2011) 2643-2647.
- [7]. Robert C. Pullar. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, Yearly number of hexaferrites publication from 1959 to 2011 (see using Scopus). Progress in Materials science 57 (2012) 1191- 1334.
- [8]. J.R. Liu, R.Y. Hong, W.G. Feng, D. Badami, Y.Q. Wang, Large-scale production of strontium ferrite by molten-salt-assisted coprecipitation, Powder Technology (2014).
- [9]. R. Martinez Garcia, V. Bilovol, L.M. Socolovsky, Effect of the heat treatment conditions on the synthesis of Sr-hexaferrite, Physica B 407 (2012) 3109–3112.
- [10]. A. Davoodi, B. Hashemi. Investigation of the effective parameters on the synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles by chemical coprecipitation method. Journal of Alloys and Compounds 512 (2012) 179-184.
- [11]. Ailin Xia, Conghua Zuo, Lu Chen, Chuangui Jin, Yaohui Lv, Hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites: Hydrothermal synthesis and their sintering properties, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 332 (2013) 186–191.
- [12]. Jianguo Huang, Hanrui Zhuang, Wenlan Li. Synthesis and characterization of nano crystalline $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders by low temperature combustion. Material Research Bulletin 38 (2003) 149–159.
- [13]. K. Harindranath, K. Anusree Viswanath, C. Vinod Chandran, Thomas Bräuniger, T.G. Ajithkumar, P.A. Joy, P.K. Madhu, Evidence for the co-existence of distorted tetrahedral and trigonal bipyramidal aluminium sites in $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ from ^{27}Al NMR studies, Solid State Communications 150 (2010) 262-266.

APLICACIÓN DE CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ OBTENIDA DE UN PROCESO AGRO-INDUSTRIAL PARA LA FABRICACION DE BLOQUES EN CONCRETO NO ESTRUCTURALES

Pedro E. Matthey¹, Rafael A. Robayo², Jherson E. Díaz³, Silvio Delvasto⁴, José Monzó⁵

1: M.Sc. en Ing. de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia. 2: Ing. de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia. 3: Ing. de Materiales, Universidad del Valle, Cali, Colombia. 4: Profesor Titular, Universidad del Valle, Cali, Colombia. 5: Profesor Titular, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

*e-mail: pedromatthey@gmail.com



RESUMEN

En esta investigación se logró desarrollar una aplicación para un residuo agro-industrial como lo es la ceniza de cascarilla de arroz (CCA) resultante del proceso de combustión controlada de la cascarilla de arroz, este proceso de quema es realizado en la arrocería la Esmeralda ubicada en el municipio de Jamundí (Cali, Valle del Cauca, Colombia). La ceniza resultante del proceso de combustión de la cascarilla de arroz presentó un porcentaje de sílice amorfa del 29,38%. Este residuo se incorporó en mezclas de concreto con el fin de estudiar su efecto como puzolana en la sustitución parcial de cemento Portland tipo I y como agregado fino, en la fabricación de bloques no estructurales y bloques macizos. Los resultados obtenidos mostraron que la relación cemento: agregado de 1:6 y la adición del 20% de CCA actuando como filler y puzolana es la composición óptima para el uso de este residuo agro-industrial en una aplicación como los bloques no estructurales. Además se encontró que el proceso de mezclado en dos etapas mejora la calidad del producto, aumentando las propiedades mecánicas de las mezclas elaboradas a 28 días de curado.

Palabras Claves: Ceniza de cascarilla de arroz (CCA); Puzolana; Filler; Bloques

APPLICATION OF RICE HUSK ASH OBTAINED FROM AGRO-INDUSTRIAL PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF NONSTRUCTURAL CONCRETE BLOCKS

ABSTRACT

This research was to develop an application for an agro-industrial residue as it is the ash of rice (CCA) resulting from the process of controlled combustion of the husk of rice husks, this burning process is carried out in La Esmeralda rice located in Jamundí (Cali, Valle del Cauca, Colombia). The resulting ash from the combustion process of the rice husks presented a percentage of amorphous silica of 29.38%. This waste was incorporated into mixtures of concrete in order to study its effect as pozzolan in partial replacement of type I portland cement and as fine aggregate, in the manufacture of non-structural blocks and solid blocks. The results showed that the cement ratio: 1:6 and the addition of 20% of CCA acting as filler and pozzolan is the optimal composition for the use of this agro-industrial waste in an application as non-structural blocks. Also found that mixing two-step process improves the quality of the product, increasing the mechanical properties of the mixtures made to 28 days of curing.

Keywords: Rice Husk Ash, pozzolan, filler, blocks

1. INTRODUCCIÓN

La cascarilla de arroz es un material de desecho agrícola que constituye alrededor del 20% de la producción mundial de arroz, que se aproximó a los 700 millones de toneladas en el año 2011, la cascarilla de arroz es el mayor residuo resultante de la producción agrícola de granos y su disposición final es uno de los mayores problemas existentes en los países productores de arroz como Colombia. Según estudios recientes, en el país se producen cerca de 2'100.000 toneladas de arroz al año, y como consecuencia de esta producción cerca de 400.000 toneladas de cascarilla de arroz como residuo, las cuales mediante un proceso de quema controlada dan origen a cerca de 100.000 toneladas de CCA con un alto contenido de sílice [1], convirtiéndose así, en una alternativa potencial para su uso en la industria de la construcción gracias a sus características puzolánicas y su alta disponibilidad alrededor del mundo [2] [3] [4] [5].

La CCA obtenida de la cascarilla de arroz bajo condiciones de combustión controladas se ha empleado como material para obtener sílice de característica amorfa y poder ser utilizada como puzolana, la cual actúa como fuente de fases mineralógicas como los silicatos tricálcicos y bicálcicos (C_3S y C_2S) del cemento [6]. La sílice de la CCA reacciona con la cal, dando lugar esta reacción a la formación de cristales de silicato de calcio hidratado (CHS), que contribuyen a la generación de resistencias mecánicas en los concretos adicionados [7] [8] [9], es por esta razón que este material es considerado como una opción viable para la sustitución parcial del cemento en elementos constructivos como los bloques de concreto, tanto desde el punto de vista mecánico como económico, debido a que este residuo no representa ningún valor comercial hasta el momento distinto a su uso en el proceso de secado del grano de arroz por medio del aprovechamiento del calor generado durante su proceso de combustión [3] [10].

Hoy en día, los elementos de concreto moldeado tienen una cantidad infinita de usos, formas, texturas y colores, muy distintos a los materiales tradicionales de construcción. Gracias a su alta versatilidad, el concreto es usado para la producción de elementos prefabricados como; bloques estándares, ladrillos, adoquines, postes, losetas, muros de contención segmentados o cualquier otra especialidad, todos estos productos se logran

actualmente con una muy buena calidad y con unos costos significativamente bajos comparados con otros materiales usados comúnmente en la industria de la construcción. Es de gran importancia que estos materiales de construcción, que con el tiempo han ido evolucionando, puedan ser accesibles para toda la población en general, desde las clases rurales hasta las más altas. En este caso el punto de interés son las clases más necesitadas, las cuales presentan serias dificultades para acceder a estos elementos de construcción en la fabricación de sus viviendas.

El objetivo de esta investigación es utilizar materiales de desecho, como la CCA, como sustituyente en proporciones determinadas de la arena y el cemento; para que de esta manera los costos de producción por bloque sean más económicos y con esto accesibles para la población rural, sin comprometer ninguna de las características físicas y mecánicas del bloque habitual.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

2.1.1 Cemento

Se utilizó un cemento portland tipo I de uso general de la empresa Argos, cuya composición se obtuvo mediante la técnica de fluorescencia y se puede observar en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del cemento.

Componente	% en peso	Componente	% en peso
CaO	63,99	S	1,01
SiO ₂	21,70	P ₂ O ₅	0,18
Al ₂ O ₃	5,44	Na ₂ O	0,31
Fe ₂ O ₃	4,39	K ₂ O	0,30
MgO	1,52	Zn	0,02

2.1.2 Ceniza de cascarilla de arroz

La CCA utilizada en esta investigación proviene de la empresa arrocera la Esmeralda ubicada en el municipio de Jamundí (Valle), de donde proviene luego de un proceso de combustión controlada. Su composición química fue obtenida por medio de la técnica de fluorescencia y se observa en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química de la CCA.

Componente	% en peso	Componente	% en peso
SiO ₂	91,39	S	0,14
K ₂ O	2,17	P ₂ O ₅	0,79
CaO	0,39	Na ₂ O	0,05
Al ₂ O ₃	0,13	Zn	0,02
Fe ₂ O ₃	0,37	Cl	0,04
MgO	0,33	Cr	0,01
MnO	0,17	H ₂ O	4,00

La caracterización de la CCA muestra un porcentaje de sílice amorfa bajo, cuyo valor promedio es de 29,38%, resultado que puede ser consecuencia de un deficiente control durante el proceso de combustión [11]. Sin embargo, se observa que la CCA presentó un porcentaje de pérdida al fuego que se encuentra dentro del valor permitido por la norma ASTM C618, que es de hasta el 6% de inquemados. Además, esta CCA con una granulometría pasante tamiz 200, mostró un índice de actividad puzolánica superior al mínimo establecido por la misma norma, que es del 75%, por lo cual, a pesar de su bajo % de sílice amorfa, determinado por el método Patente de Metha se clasifica como una puzolana y por lo tanto es apta para ser usada como una adición activa en la mezcla (Tabla 3).

Tabla 3. Caracterización de la CCA.

Característica	Resultado	Característica	Resultado
Tamaño de partícula inicial	125,27 μ m	Índice de Puzolanidad (28 días)	92,58%
Densidad	2,15 gr/cm ³	Índice de Puzolanidad (60 días)	99,66%
% de Pérdida al fuego	4,09%	% de absorción	5,39 %
% de sílice Amorfa (sin moler)	29,38 %	% de Humedad	0,98%
Peso unitario suelto	0,46 gr/cm ³	Peso unitario apisonado	0,54 gr/cm ³

La caracterización mineralógica de la CCA se llevó a cabo por medio de Difracción de Rayos X (DRX). El difractograma de Rayos X obtenido se muestra en

la figura 1, donde se pueden observar picos característicos de sílice semicristalina (Cristobalita), lo cual afecta su actividad puzolánica debido a que solo la sílice en estado amorfo es capaz de reaccionar químicamente con el hidróxido de calcio resultante de las reacciones de hidratación del cemento para formar productos cementantes estables en medio húmedo y con características resistentes [12]. Este resultado comprueba la baja amorficidad que presentó la ceniza, además demuestra que la ceniza pudo haber alcanzado, durante el proceso de quema en el combustor, temperaturas superiores a 700°C, temperatura en la que empieza la transformación de la ceniza amorfa a cristalina [11] [13] [14] [15].

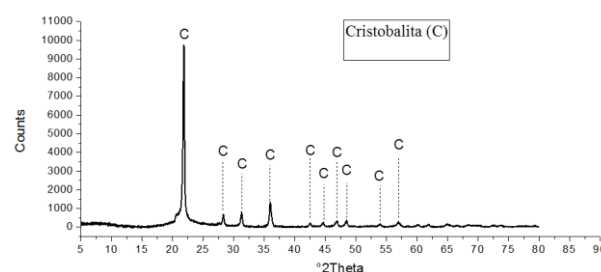

Figura 1. Difractograma de Rayos-X de la CCA.

Tabla 4: Granulometría de la CCA (NTC 77).

Número del tamiz	Tamaño del tamiz (mm)	% acumulado pasante de CCA	% acumulado pasante de la arena natural
3/8"	9,52	100,00	100
4	4,75	100,00	98.96
8	2,36	100,00	97.51
16	1,18	100,00	89.57
30	0,60	98,91	66.95
50	0,30	89,29	29.93
100	0,15	55,84	4.55
200	0,08	27,24	1.62
< 200	0,00	0,00	0.57

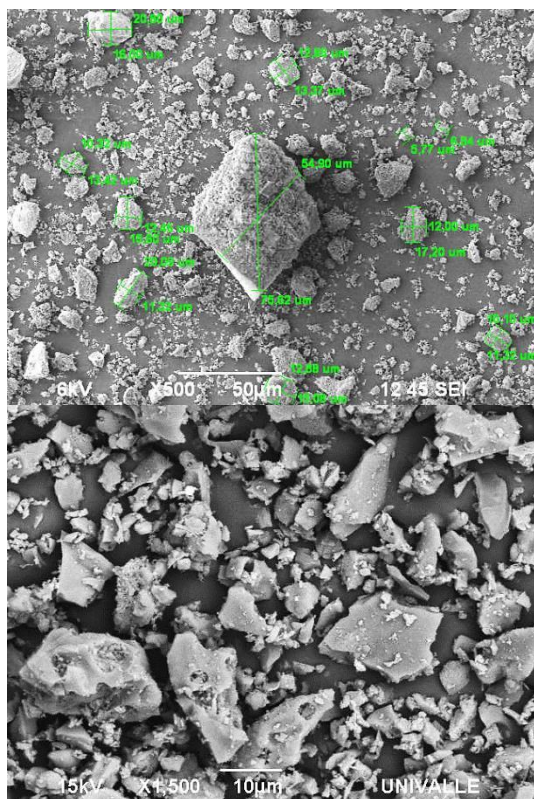


Figura 2. MEB de la morfología de las partículas de CCA (Arriba, x500) (Abajo, x1500).

A través de la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se pudo observar la morfología de la CCA usada en esta investigación. En la figura 2 se aprecia el efecto de la temperatura de obtención de la puzolana sobre la textura superficial de las partículas, en el caso de las partículas cristalinas esta superficie es lisa y la porosidad es reducida debido a la sinterización ocurrida en la CCA [13] [14] [16].

El estudio granulométrico de la CCA se realizó mediante el uso de dos métodos de caracterización, el primero de acuerdo al procedimiento descrito en la norma NTC 77, y el segundo mediante el uso de granulometría laser. Obteniendo así los resultados mostrados en la tabla 4 y la figura 3.

Observando estos resultados se concluye, que la distribución granulométrica de la CCA se asemeja a la presentada por el agregado fino, por esta razón, es viable realizar la sustitución en diferentes porcentajes por el agregado fino, para que de esta manera esta actúe como fino en la mezcla, sin embargo se observa, que una cantidad considerable de CCA presenta un tamaño menor a $74\mu\text{m}$ (tamiz 200), por esta razón se realizó una granulometría laser a esta porción del material para estudiar su

distribución en este rango de tamaño de partícula ($0-74\mu\text{m}$), estos resultados mostraron que el 7,42% de la muestra total presenta un tamaño de partícula menor a $20\mu\text{m}$ (tabla 4), por lo tanto, esta fracción de CCA se puede considerar como una puzolana [15]. Cabe resaltar que el tamaño promedio de partícula para esta CCA sin ningún tratamiento de molienda es de $125,27\mu\text{m}$.

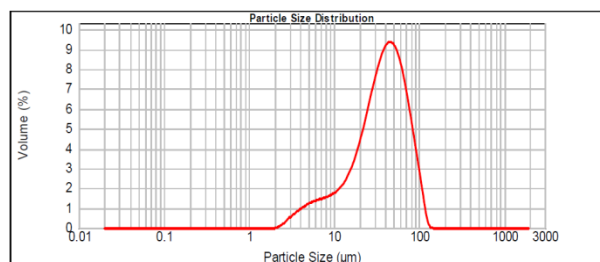


Figura 3: Distribución granulométrica de la CCA (pasante malla 200).

2.1.3 Agregados

Se utilizaron agregados de la región que cumplen con las especificaciones de las Normas Técnicas Colombianas (NTC) para la producción de mezclas de concreto. La caracterización física y la distribución granulométrica de los agregados utilizados se pueden observar en la tabla 5 y la figura 4.

Tabla 5. Distribución granulométrica de la CCA.

Arena		Balastrillo	
Peso unitario suelto	1,58 gr/cm^3	Peso unitario suelto	1,53 gr/cm^3
Peso unitario apisonado	1,69 gr/cm^3	Peso unitario apisonado	1,66 gr/cm^3
Densidad nominal	2,58 gr/cm^3	Densidad nominal	2,55 gr/cm^3
Densidad aparente	2,73 gr/cm^3	Densidad aparente	2,64 gr/cm^3
% de absorción	3,36	% de absorción	2,98

El contenido de impurezas, evaluado mediante la escala colorimétrica de Gardner, presentó un valor de 2, lo cual indica que el agregado puede ser utilizado en la elaboración de las mezclas de concreto. En la figura 4 se observan las curvas granulométricas de diferentes combinaciones arena-balastrillo estudiadas, mostrando que la combinación de agregado fino y grueso que más se

ajusta a la curva ideal propuesta por fuller-thompson es la combinación 90% balastrillo y 10% arena. Por

esta razón, será esta la combinación arena-balastrillo que se usara en los diseños de mezclas.

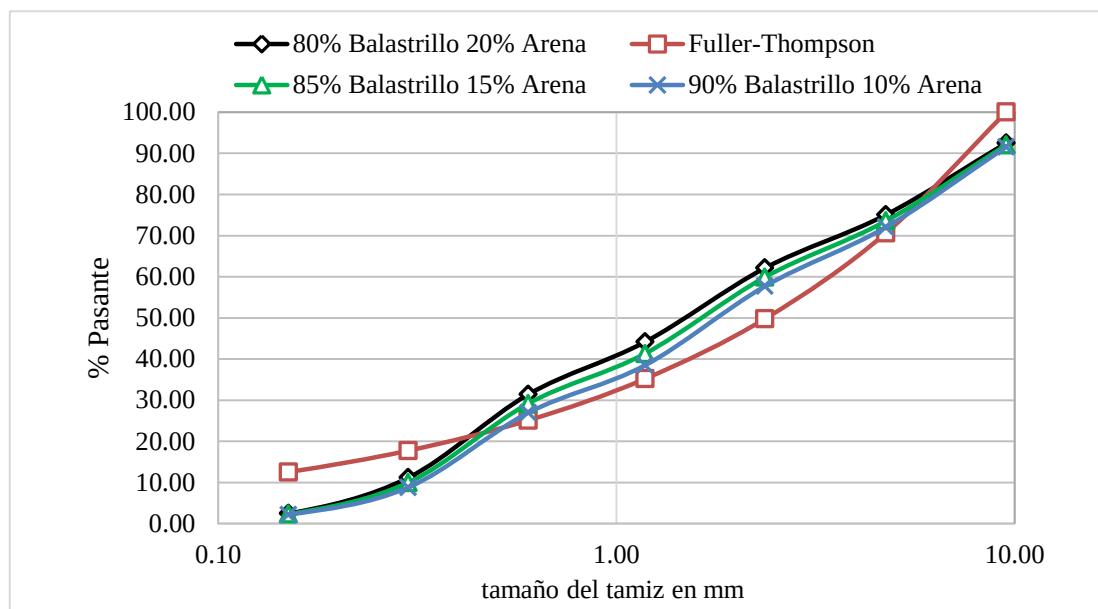


Figura 4. Distribución granulométrica de los agregados.

Tabla 6. Dosificación de las mezclas.

Mezcla	Cemento (Kg/m ³)	Agua (l/m ³)	Arena (Kg/m ³)	Balastrillo (Kg/m ³)	CCA		Relación A/C
					fino (Kg/m ³)	adición (Kg/m ³)	
Patrón 1:6	298	119,2	178,8	1609,2	-	-	0,40
Patrón 1:8	298	128,1	238,4	2145,6	-	-	0,43
Fino 10% 1:6	298	119,2	160,92	1609,2	15,95	-	0,4
Fino 20% 1:6	298	119,2	143,04	1609,2	31,90	-	0,4
Fino 30% 1:6	298	119,2	125,16	1609,2	47,85	-	0,4
Fino 10% 1:8	298	128,1	214,56	2145,6	21,26	-	0,43
Fino 20% 1:8	298	128,1	190,72	2145,6	42,53	-	0,43
Fino 30% 1:8	298	128,1	166,88	2145,6	63,80	-	0,43
Adición 10% 1:6	268,2	119,2	178,8	1609,2	-	21,14	0,4
Adición 20% 1:6	238,4	119,2	178,8	1609,2	-	42,29	0,4
Adición 30% 1:6	208,6	119,2	178,8	1609,2	-	63,43	0,4
Adición 10% 1:8	268,2	128,1	238,4	2145,6	-	21,14	0,43
Adición 20% 1:8	238,4	128,1	238,4	2145,6	-	42,29	0,43
Adición 30% 1:8	208,6	128,1	238,4	2145,6	-	63,43	0,43

2.2 Diseño de mezclas

Para la fabricación de los bloques se tomó en cuenta las proporciones calculadas por bloque a nivel volumétrico, a partir de esto, se diseñaron dos mezclas, la primera tenía una relación cemento:agregado de 1:6 y la segunda una relación de 1:8; con el fin de determinar la mejor relación costo beneficio del bloque, además de evaluar la CCA como filler y como puzolana. El proceso de mezclado convencional se realizó de la siguiente manera: I) mezcla en seco de los agregados, II) incorporación del cementante, III) adición de agua hasta obtener la consistencia adecuada. Los bloques fueron obtenidos en una vibrocompactadora y curados bajo agua. Cumplidos los días de curado los bloques fueron evaluados a compresión según la norma NTC 673. La dosificación de las mezclas se presenta en la tabla 6.

3. RESULTADOS Y DISCUSSION

3.1 Resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión fue determinada de acuerdo al procedimiento descrito en la norma técnica Colombiana NTC 4205. En la Figura 5 se presenta el comportamiento a la compresión a 7 y 28 días de curado de los bloques elaborados cuando la CCA actúa como agregado fino (filler), en donde se

puede observar que la tendencia es, que para relaciones cemento:agregado 1:6 con respecto a la relación 1:8 se presentan mejores resultados a la compresión (exceptuando el dato atípico a 7 días con 20% de sustitución), inclusive cuando se sustituye en un 20% el agregado fino por CCA se genera un aumento del 7% en la resistencia a la compresión con respecto a la muestra patrón a los 28 días de curado. Esto es debido a que para una relación de 1:6, existe una mayor cantidad de pasta de cemento por unidad de volumen de concreto, permitiendo así que la acción cementante sea mayor [17]. Por otra parte, la razón por la cual se presenta un incremento en la resistencia a la compresión de la mezcla con un 20% de CCA como fino se debe a que a este porcentaje no existe una disminución apreciable de la cantidad de cemento existente, además de la posibilidad de una dualidad de comportamiento del fino, ya que la CCA, en este caso, cumple como filler por su presencia y características físicas, y como puzolana, en el caso de que las partículas más finas de este material se activen químicamente reaccionando con el hidróxido de calcio liberado en las reacciones de hidratación del cemento, promoviendo la generación de productos de hidratación y como consecuencia una contribución en la resistencia a la compresión de las mezclas [6] [18] [19] [20].

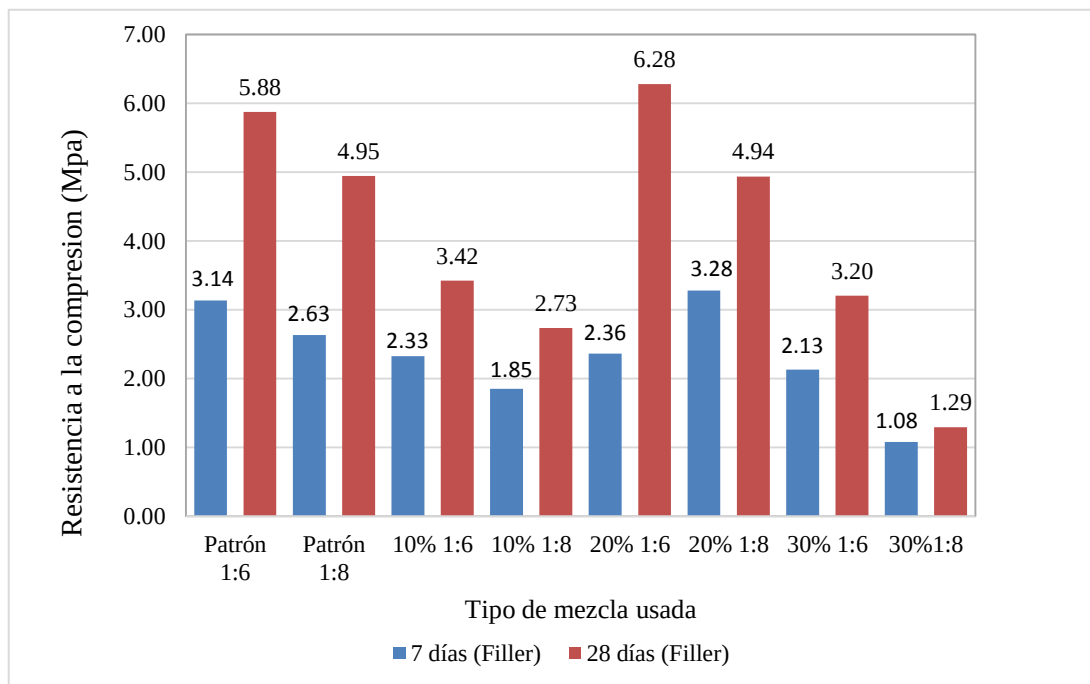


Figura 5. Resistencia a la compresión de los bloques con CCA sustituyendo a la arena como fino.

Estas cenizas presentes como filler muestran una posible dualidad de comportamiento que beneficia de manera importante la resistencia mecánica de los bloques; ya que la misma sustituye de manera efectiva a la arena en la mezcla, pero también tienen muchos finos que muestran un pequeño potencial puzolánico a medida que pasan los días de curado, otorgándole un extra a la mezcla de concreto al contribuir en la generación de propiedades mecánicas [18] [19] [21].

Para la fabricación de bloques empleando la ceniza de arroz como puzolana (figura 6), se encontró que, la mejor relación cemento:agregado sigue siendo 1:6. Además se aprecia que la adición de un 20% de CCA para esta misma relación presenta el mejor comportamiento mecánico respecto a los demás porcentajes de ceniza adicionada. Sin embargo, el efecto de la adición de CCA como puzolana a la mezcla no fue superior al mostrado anteriormente

cuando se sustituyó parcialmente por el agregado fino, en dónde inclusive se lograron valores de resistencia mayores a la mezcla referencia. No obstante, es posible lograr valores de resistencia muy similares a la mezcla patrón con la adición del 20% de CCA como reemplazo parcial del cemento portland. La baja actividad puzolánica de esta CCA puede ser atribuida a la naturaleza semicristalina de la misma, al bajo porcentaje de amorficidad como consecuencia de un deficiente proceso de combustión y a su elevado tamaño de partícula [6] [9] [13] [22] [23], sin embargo, cabe resaltar que este residuo agroindustrial fue utilizado sin ningún tipo de tratamiento de activación mecánico o térmico posterior, por lo cual su valorización en la fabricación de bloque no estructurales es viable teniendo en cuenta que con su baja calidad se logran resultados aceptables e inclusive superiores a la mezcla patrón [6] [24].

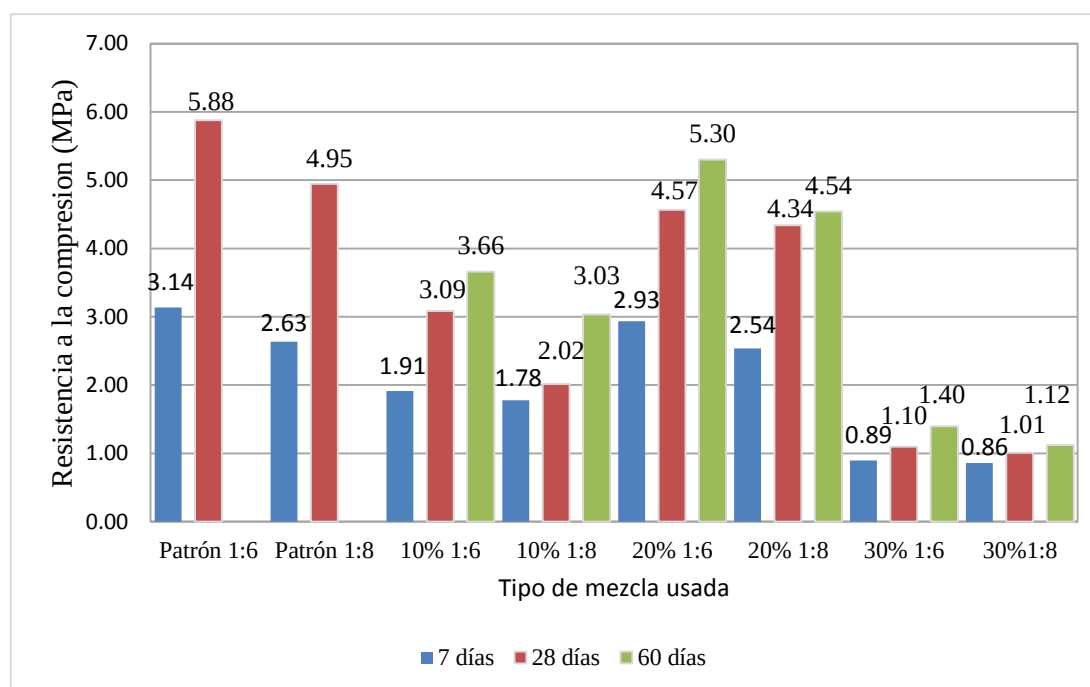


Figura 6. Resistencia a la compresión de los bloques con CCA actuando como puzolana.

En la figura 7, se muestra la influencia del método de mezclado en dos etapas en la resistencia a compresión de las mezclas optimizadas empleando un porcentaje de sustitución del 20% tanto como filler como puzolana. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de mezclado en dos etapas,

mejora la calidad de los bloques elaborados viéndose reflejado un aumento en las propiedades mecánicas en comparación con la muestra patrón, esto es debido a que este proceso permite un mezclado más homogéneo, ya que se inicia mezclando el 50 % de los componentes permitiendo

un mezclado más controlado por la poca cantidad de material y posteriormente al incorpora el material restante es más fácil que este material se mezcle de manera homogénea a la mezcla inicial mejorando así la calidad de la mezcla, inclusive algunos autores afirman que la pasta del material cementicio y agua creada durante la primera etapa de mezclado puede

reforzar áreas débiles en los agregados logrando llenar algunos poros y grietas, por lo tanto permite el desarrollo de una zona de interface más resistente entre los agregados y la matriz de concreto [25] [26] [27], mejorando la calidad del concreto en general como se puede observar en la figura 7.

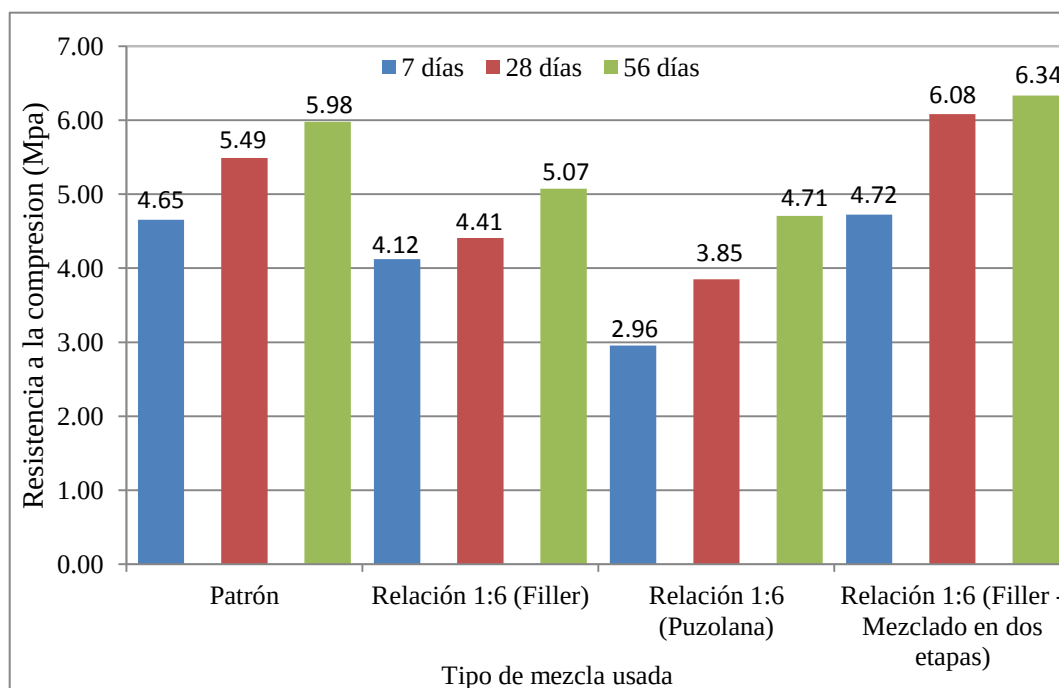


Figura 7. Resistencia a la compresión de los bloques; Influencia del método de mezclado.

Podríamos decir que los ladrillos fabricados con la CCA actuando como puzolana y como filler utilizando el método de mezclado en dos etapas, no cumplen con los estándares mínimos para pertenecer a un elemento constructivo estructural, no obstante, según la norma NTC 4076 “Unidades (bloques y ladrillos) de concreto, para mampostería no estructural interior y chapas de concreto” los bloques para estar dentro de un rango no estructural debe presentar resistencias a la compresión, a los 28 días de curado entre 5 y 6 MPa, por ende se asume que los ladrillos patrones y los mezclados en dos etapas con la CCA actuando como puzolana y como filler son elementos no estructurales de uso interior, ya que cumplen con las resistencias a la compresión mínimas requeridas para un elemento constructivo no estructural, con valores de resistencia de 5,49 MPa y 6,08 MPa respectivamente.

La norma ASTM C129-06 (Standard Specification for Nonloadbearing Concrete Masonry Units) fija un valor mínimo de resistencia a la compresión de los bloques huecos de concreto en 3.45 MPa cuando se ensaya la unidad individualmente y 4.14 MPa para un promedio de tres unidades ensayadas al tiempo de despacho al consumidor final. Esta especificación se cumple para los bloques fabricados en este proyecto. Adicionalmente, el documento “Design and Masonry de Auroville Earth Institute” señala que la carga mínima admisible de aplastamiento para resistencia a los terremotos debe ser de 25 Kg/cm² (2,5 MPa) en húmedo, después de tres días de inmersión (Auroville Earth Institute). La norma Mexicana NMX-C-036 establece una resistencia a la compresión mínima de 40 Kg/cm² (4.0 MPa) para bloques estándar de 10x20x40 cm y un % de absorción máximo de 18% para bloques

estructurales, igual a la especificación norteamericana. Por lo cual, los bloques huecos obtenidos en este proyecto satisfacen apropiadamente los requerimientos establecidos en dichas normas técnicas.

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos durante la ejecución de esta investigación se demostró la viabilidad desde el punto de vista mecánico, de producir bloques no estructurales empleando ceniza de cascarilla de arroz de baja amorficidad como reemplazo parcial del agregado fino, resaltando que la utilización de esta CCA permite el reemplazo de hasta un 20% del agregado fino, logrando inclusive valores de resistencia superiores a la mezcla patrón. Además se encontró que el proceso de mezclado en dos etapas mejora aún más la resistencia mecánica de este tipo de concretos, ya que genera incrementos de alrededor del 10% en la resistencia a la compresión, en relación a la muestra patrón.

5. REFERENCIAS

- [1]. Federación Nacional de Arroceros (Fedearroz): "Estadísticas Arroceras; Bondades y Beneficios del Arroz", [En línea], Bogotá D.C., (2011), Disponible en: <http://www.fedearroz.com.co/Index.html> [Consultada el día 22 de Diciembre de 2011].
- [2]. K. Ganesan, K. Rajagopal, y K. Thangavel. "Rice husk ash blended cement: Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete". *Construction and Building Materials* 22 (2008). pp. 1675-1683.
- [3]. M.F.M. Zain, M.N. Islam, F. Mahmud, y M. Jamil. "Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material". *Construction and Building Materials* 25 (2011). pp. 798-805.
- [4]. Feng, Q., Yamamichi, H., Shoya, M., & Sugita, S. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. *Cement and Concrete Research*, 34(3). (2004). pp. 521-526.
- [5]. Chopra. D, Siddique. R, y Kunal. "Strength, permeability and microstructure of self-compacting concrete containing rice husk ash". *Biosystems Engineering I* 30 (2015). pp. 72-80.
- [6]. S.K. Antiohos, V.G. Papadakis, y S. Tsimas. "Rice husk ash (RHA) effectiveness in cement and concrete as a function of reactive silica and fineness". *Cement and Concrete Research* 61-62 (2014). pp. 20-27.
- [7]. Valverde, A.; Sarria, B.; y Monteagudo, J: "Análisis comparativo de las características físicoquímicas de la cascarilla de arroz", *Scientia Et Tecchica*, Diciembre, año/vol. XIII, número 037 (2007), Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia.
- [8]. Díaz, P. y J. Escobar: "Efecto de adiciones puzolánicas en concreto fibrorreforzado". Tesis de Ingeniería. Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle. Santiago de Cali. (2004).
- [9]. Ravande Kishore, V. Bhikshma y P. Jeevana Prakash. "Study on Strength Characteristics of High Strength Rice Husk Ash Concrete". *Procedia Engineering* 14 (2011). pp. 2666-2672.
- [10]. Alireza Naji Givi, Suraya. A.R, Farah N.A.A, y Mohamad A.M.S. "Assessment of the effects of rice husk ash particle size on strength, water permeability and workability of binary blended concrete". *Construction and Building Materials* 24 (2010). pp. 2145-2150.
- [11]. Salas A., Ospina M. A., Delvasto S., Mejía de Gutiérrez R: "Study on the pozzolanic properties of silica obtained from rice husk by chemical and thermal process". *Phys. stat. sol. (c)* 4(11) (2008). pp. 4311-4318.
- [12]. Hwang Chao-Lung, Bui Le Anh-Tuan, y Chen Chun-Tsun. "Effect of rice husk ash on the strength and durability characteristics of concrete". *Construction and Building Materials* 25 (2011). 3768-3772.
- [13]. Rawaid Khan, Abdul Jabbar, Irshad Ahmad, Wajid Khan, Akhtar Naeem Khan, y Jahangir Mirza. "Reduction in environmental problems using rice-husk ash in concrete". *Construction and Building Materials* 30 (2012). pp. 360-365.
- [14]. B. Chatveera, y P. Lertwattanaruk. "Durability of conventional concretes containing black rice husk ash". *Journal of Environmental Management* 92 (2011). pp. 59-66.
- [15]. Nguyen Van Tuan, Guang Ye, Klaas van Breugel, y Oguzhan Copuroglu. "Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash". *Cement and Concrete Research* 41 (2011). pp. 1104-1111.
- [16]. Salas A., Delvasto S., Mejía de Gutiérrez R., Lange D: "Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete". *Cement and Concrete Research* 39 (2009). pp. 773-778.
- [17]. Ospina M., Mejía de Gutiérrez R., Delvasto S., Monzó J., Borrachero M.V., Payá J: "Modificación de la morfología de la ceniza de

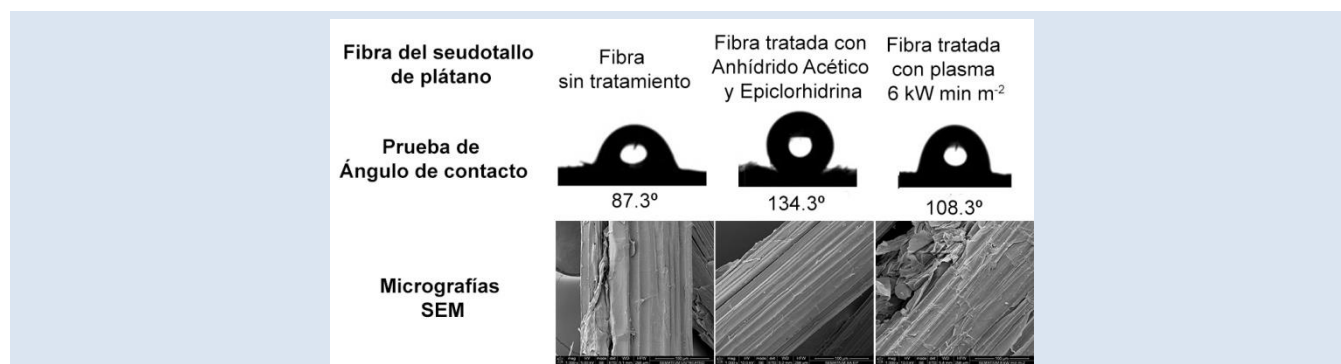
- cascarilla de arroz por molienda de alta energía y su efecto en las propiedades reológicas de pastas de cemento portland adicionadas”. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. V. S1 (2) (2009). pp. 577-584.
- [18]. Md. Safiuddin, J.S. West, y K.A. Soudki. “Hardened properties of self-consolidating high performance concrete including rice husk ash”. Cement & Concrete Composites 32 (2010). pp. 708-717.
- [19]. R. Zerbino, G. Giaccio, y G.C. Isaia. “Concrete incorporating rice-husk ash without processing”. Construction and Building Materials 25 (2011). pp. 371-378.
- [20]. Della, V. Kühn, I y Hotza, D. “Rice husk ash as an alternate source for active silica production”. (2002). pp. 818-821.
- [21]. A.A. Ramenzanianpour, M. Mahdi Khani, Gh. Ahmadibeni. “The effect of rice husk ash on mechanical properties and durability of sustainable concretes”. International Journal of Civil Engineering. Vol. 7, No. 2, (2009). pp. 83-91.
- [22]. Alireza Naji Givi, Suraya Abudul Rashid, Farah Nora A. Aziz, Mohamad Amran Mohd Salleh. “Contrution of Rice Husk Ash to the properties of Mortar and Concrete: A Review”. Journal of American Science (2010) 6. pp. 3.
- [23]. Kunchariyakun. K, Asavapisit. S, y Sombatsompop. K. “Properties of autoclaved aerated concrete incorporating rice husk ash as partial replacement for fine aggregate”. Cement & Concrete Composites 55 (2015). pp. 11-16.
- [24]. Ganesan, K. “Rice husk ash blended cement : Assessment of optimal level of replacement for strength and permeability properties of concrete”. Water, 22. (2008). pp. 1675-168.
- [25]. D. D. Bui, J. Hu, P. Stroeven. “Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap-graded Portland cement concrete”. Cement & Concrete Composites 27 (2005). pp. 357-366.
- [26]. Tam. V.W.Y, Gao. X.F, y Tam. C.M. “Comparing performance of modified two-stage mixing approach for producing recycled aggregate concrete”. Magazine of Concrete Research, (2006), 58, No. 7, September. pp. 477-484.
- [27]. Tam. V.W.Y, Gao. X.F, y Tam. C.M. “Microestructural analysis of recycled aggregate concrete produced from two-stage mixing approach”. Cement and Concrete Research 35 (2005). pp. 1195-1203.

EFECTO DE TRATAMIENTOS QUÍMICOS Y DE PLASMA DBD EN LAS PROPIEDADES DE FIBRAS DEL SEUDOTALLO DE PLÁTANO

Lady Rodríguez¹, Raul Fanguero², Carlos Orrego^{1*}

1: Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Departamento de Física y Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Campus la Nubia Km 4 Vía al Magdalena, AA 127 Manizales, Colombia. 2: Grupo de Investigación de Materiales Fibrosos, Escuela de Ingeniería, Universidad de Minho, Guimaraes 4800 058, Portugal

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



RESUMEN

Las fibras del pseudotallo de plátano (FSP) fueron modificadas mediante epiclorhidrina (EP), anhídrido acético (AA), y su combinación (AA_EP), y con plasma a tres descargas de barrera dieléctrica (DBD) 1, 3 y 6 kW min⁻². Las FSP tratadas y sin tratar fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetría (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM) y pruebas mecánicas de tensión y de humectabilidad. Los espectros FT-IR, las micrografías SEM, y el análisis TGA indicaron pérdidas de lignina, hemicelulosa, impurezas y ceras. Estos efectos en conjunto con las reacciones de grupos OH y -C-C-, con los tratamientos químicos y de plasma respectivamente, incrementaron la hidrofobicidad de las FSP tratadas. Los tratamientos químicos produjeron reacciones de esterificación, eterificación y entrecruzamiento de los grupos OH libres en las FSP, lo que hizo que mostraran mayor rigidez que las expuestas al plasma. Las micrografías SEM mostraron que las FSP expuestas al plasma quedaron con superficie más irregular y rugosa que la de las FSP tratadas químicamente. La humectabilidad de las fibras, medida mediante pruebas de ángulo de contacto, se redujo como consecuencia de ambos tratamientos, característica importante para un relleno en los materiales compuestos.

Palabras Claves: Anhídrido Acético, Epiclorhidrina, Plasma DBD, Fibras de plátano

EFFECT OF CHEMICAL AND PLASMA DBD TREATMENTS ON PSEUDOSTEM PLANTAIN FIBER PROPERTIES

ABSTRACT

Banana-plantain pseudo-stem fibers (BPF) were modified using epichlorohydrin (EP), acetic anhydride (AA), and a combination of the two (AA_EP), and three dielectric barrier discharge (DBD), plasma treatments, at 1, 3, and 6 kW min⁻¹ m⁻². Untreated and treated BPF samples were characterized via Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), mechanical tensile and wettability tests. The FT-IR spectrum, the SEM images, and the TGA suggest a loss of lignin, hemicellulose, impurities, and waxes. These effects together with the modification of the OH and C-C groups, respectively by the chemical and plasma treatments, increased the hydrophobicity of the treated BPF. The chemical treatments promoted the esterification and crosslinking of the free OH groups in BPF, leading the BPF treated chemically to be more rigid than plasma-treated BPF. SEM images show that plasma-treated BPF have a rougher, more irregular surface than chemical treated BPF. The fiber wettability, measured by the contact angle assay, decreased after both treatments, which is an important characteristic for a filler material in composites.

Keywords: Acetic Anhydride, Epichlorohydrin, DBD plasma, Plantain fiber

1. INTRODUCCIÓN

La creciente conciencia ambiental de los consumidores está demandando el uso de materias primas naturales, como las fibras de origen vegetal. El proceso de obtención de las fibras naturales requiere bajo consumo de energía y genera pocas emisiones de CO₂. Las fibras naturales son reciclables, biodegradables, no abrasivas, de bajo costo, de alta disponibilidad [1]. En los últimos años se ha incrementado su uso en interiores de automóviles, fabricación de muebles, geotextiles y construcción, entre otros. Las más utilizadas para estos fines son, el lino, el cáñamo, el yute, el sisal, el kenaf, el coco, la ceiba, el fique, el banano, el plátano y el henequén [2, 3].

El plátano (*Musa paradisiaca*) y el banano (*Musa sapientum*), son alimentos de gran importancia para millones de personas, especialmente en países subdesarrollados. Dichos productos se cultivan en más de 150 países alrededor del mundo con una producción anual estimada entre 105-120 millones de toneladas, valorada en \$ 7,9 billones (2009) [4]. Esto los ubica en la cuarta posición dentro de los alimentos de origen vegetal que se consumen globalmente, después del maíz, el arroz y el trigo. El mercado internacional del plátano y el banano está dominado por países de Latinoamérica, con una participación en el mercado del 78% (2012) [5].

La fibra extraída de suseudotallo, que constituye aproximadamente el 60% del peso húmedo de la planta, generalmente se corta y se deja en el terreno en el momento de la cosecha [6]. Con base en la producción anual de plátano mencionada, se estima que en elseudotallo producido mundialmente hay un potencial aproximado de alrededor de 30 millones de toneladas por año de fibra seca. Sus fibras son hidrofílicas, debido principalmente al alto contenido de grupos hidroxilos presentes en su contenido de celulosa y hemicelulosa. Esta característica proporciona una baja adhesión con las matrices poliméricas (de tipo hidrofóbico), aumenta su propensión a la absorción de humedad lo cual propicia envejecimiento prematuro por degradación, bajas estabilidad térmica, resistencia a la humedad y resistencia mecánica [7, 8].

A pesar de estos inconvenientes técnicos, las fibras naturales pueden ser tratadas para mejorar propiedades como la tensión y la absorción de humedad, entre otras, para mejorar su adhesión con

las matrices poliméricas usadas en la fabricación de materiales compuestos [9]. Con ese fin, una alternativa es su modificación superficial para activar los grupos OH o reemplazarlos parcialmente para introducir nuevos grupos funcionales. Esta modificación puede ser de tipo químico como en los tratamientos alcalinos, con silano, de acetilación y de benzoilación [10, 11], o de tipo físico, como es el caso de la exposición al plasma [12, 13].

El proceso de acetilación es conocido como un método de esterificación para plastificar fibras. Los grupos acetilo reaccionan con los grupos hidroxilo de la fibra. Como resultado su naturaleza hidrofílica disminuye y también se mejora su estabilidad dimensional, debido a la remoción del contenido de lignina y hemicelulosa [14, 15]. La acetilación ha sido usada en la modificación superficial de las fibras delseudotallo de plátano y de banano [16]. Sin embargo el uso de la epiclorhidrina y su combinación con anhídrido acético en el tratamiento de estas fibras aún no ha sido reportado.

El objetivo de este trabajo fue incrementar la hidrofobicidad de las fibras delseudotallo de plátano. Con ello generalmente se mejora su adhesión con las matrices poliméricas y se aumenta su viabilidad para usarlas como relleno en materiales compuestos. En este estudio se caracterizaron y contrastaron las propiedades de las FSP (*Musa paradisiaca*, extraídas de un cultivo Colombiano), modificadas mediante métodos físicos y químicos. Las fibras fueron tratadas con plasma DBD a tres diferentes niveles de exposición, y expuestas a tres tipos de reactivos químicos (anhídrido acético, epiclorhidrina y una mezcla 1:1 de ambos). Las FSP tratadas y sin tratar fueron evaluadas con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, microscopía electrónica de barrido, humectabilidad medida por ángulo de contacto, y pruebas de densidad lineal y tenacidad.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Fibras

Las fibras crudas fueron obtenidas delseudotallo de plátano (*Musa paradisiaca*) de un cultivo ubicado en el municipio de Caicedonia (Colombia). La fibra fue obtenida a partir delseudotallo inmediatamente después de haber recolectado la fruta, en el tiempo de madurez de cosecha (14-16 meses después de la siembra). Después fueron peinadas para remover residuos y secadas naturalmente hasta alcanzar una

humedad de $13 \pm 2\%$ para luego ser almacenadas a una temperatura de 20°C y una humedad relativa de $62 \pm 2\%$, hasta su uso.

2.2 Tratamientos químicos

La epiclorhidrina (98%) (EP) y el anhídrido acético (98%) (AA), fueron comprados en PANREAC (España). Los demás reactivos utilizados fueron de grado analítico. Se prepararon tres soluciones en acetona en relaciones de peso/peso 1:10 (reactivo:acetona) para el caso del AA y la EP, y para la solución formada por AA_EP y acetona la relación en volumen fue 1:1:20. Las fibras sin tratar (proporción de fibra cruda: reactivo químico 1:20) fueron sumergidas en la disolución del reactivo en acetona durante 24 h a 20°C . Después fueron lavadas varias veces en suficiente acetona y agua destilada para asegurar la remoción de residuos de los reactivos. Finalmente, las fibras tratadas fueron secadas en un horno a 105°C durante 24 h.

2.3 Tratamiento con plasma DBD

Fue realizado en una máquina prototipo semi-industrial (Softal Eletronics GmbH/Universidad de Minho, Portugal), en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica, usando un sistema de electrodos cerámico (50cm de ancho, brecha 3mm, descarga de voltaje de 1 kV, 40 kHz, 20°C , 101,3 kPa). El potencial de descarga suministrado por los electrodos fue de 1 kW, velocidad 4 m/min a dosificaciones (dosage) de 1, 3 y 6 kW min m^{-2} .

2.4 Análisis FT-IR

La espectroscopia infrarroja de las fibras sin tratar y tratadas fue medida en un espectrómetro JASCO FT-IR-4100 (JASCO International, Tokyo, Japan) con un accesorio ATR (Golden MKII GateTM, Single Reflection Specac, UK). Cada uno con una célula de seleniuro de zinc con punta de diamante a 45° . A cada muestra le fueron tomados 64 barridos en un rango de absorbancia de 4000 a 500 cm^{-1} , con una resolución de 8 cm^{-1} .

2.5 Análisis termo-gravimétrico

Los análisis termo-gravimétricos de las fibras sin tratar y tratadas fueron realizados en el equipo TA Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). El peso de las muestras fue entre 5,0 y 8,0 mg. Cada muestra fue analizada desde temperatura ambiente hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en una atmosfera de nitrógeno (grado

5,0) con un flujo de 50mL/min. Las pruebas se hicieron por duplicado.

2.6 Pruebas mecánicas

Las pruebas de tensión se hicieron en fibras individuales, en una máquina universal de tracción (H100 KS, Hounsfield, UK). El método utilizado es una adaptación de las normas NP EN ISO 2060 y ASTM D3822-14. El rango de carga aplicado fue de $10\text{ N} \pm 0,01\text{N}$, velocidad de 500 mm/min, con una longitud de fibra constante de 100 mm. La densidad lineal de las fibras fue calculada con la medida Tex (g/1000 m). Debido a la alta variabilidad de las fibras, 50 fibras fueron medidas. Se obtuvieron la curva de fuerza-deformación, la fuerza y elongación de ruptura, y la tenacidad.

2.7 Medida del ángulo de contacto

Como medida del grado de hidrofiliidad (humectabilidad) o hidrofobicidad de las FSP, se midió el promedio ($n=10$) del ángulo de contacto que forma una gota de agua destilada de $5\mu\text{l}$ (25°C) sobre fibras individuales, usando el equipo Dataphysics, con software OCA20 (Filderstadt, Alemania), con sistema de video para capturar imágenes estáticas y dinámicas.

2.8 Análisis SEM

El análisis morfológico de las fibras de plátano fue realizado en un equipo de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEI-SEM), NOVA 200 nano SEM (FEI Company, Eindhoven, Netherlands). Las muestras fueron cubiertas con una película de 40 nm de Oro-Paladio (80-20% en peso), en una resolución alta, 208HR Cressington Company y junto a un Controlador de espesor Cressington-20 MTM. Simultáneamente se realizaron análisis de espectroscopia por energía dispersiva usando un detector EDAX Si(Li) y una aceleración de voltaje de 15 kV. Cada muestra fue evaluada 5 veces con un tiempo de adquisición de 80 s.

2.9 Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó mediante el análisis de la varianza en una sola vía (ANOVA), a un nivel de significancia $p < 0,05$, para comparar los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas y medida de ángulo de contacto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopia infrarroja

Los materiales lignocelulósicos son de carácter hidrofílico pero pueden ser modificados químicamente mediante reacciones que cambien los grupos hidroxilos libres de la celulosa y las regiones intercelulares por grupos hidrofóbicos. La reacción con el anhídrido acético produce una acetilación

generando grupos éster, y la reacción con la epiclorhidrina una alquilación que da lugar a la formación de un éter. En la Figura 1 se propone como los grupos acetil y epóxido del AA y la EP respectivamente, pueden reemplazar parte de estos grupos hidroxilos libres de las paredes celulares de la fibra para eventualmente crear zonas menos hidrofílicas y/o entrecruzamientos intra o inter-microfibras.

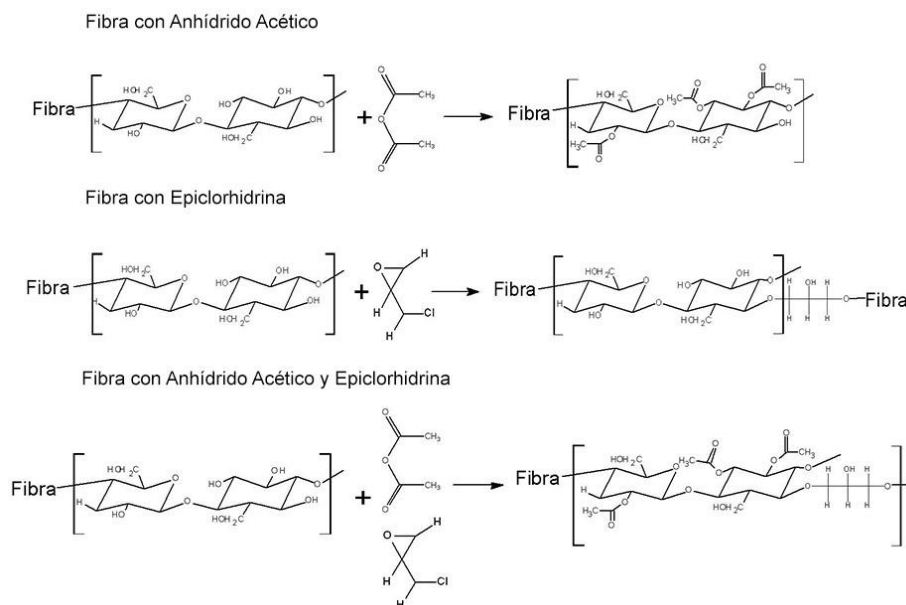


Figura 1. Cambios asociados a las reacciones químicas de la celulosa de las fibras del pseudotallo de plátano.

De acuerdo con los resultados obtenidos de los espectros FT-IR, en la Tabla 1 se relacionan las vibraciones principales de las FSP tratadas y sin tratar, de acuerdo a su longitud de onda y grupo funcional.

Tabla 1. Vibraciones de FT-IR observadas en las fibras de plátano.

Longitud de onda cm^{-1}	Grupo Funcional	Ref.
3850-3700	C-H, O-H y N-H	[17]
3422-3345	O-H	[18]
2900	C-H	[19]
2850	C-H ₂	[19]
1734	C=O	[18]
1025	C-O-C	[20]
896	C-O-C	[19]

La Figura 2 muestra los espectros de FT-IR de las FSP tratadas químicamente. Entre la región de 3850 a 3700 cm^{-1} se encontraron aumentos significativos de todas las FSP tratadas. Respecto de las FSP tratadas con AA y AA_EP, este incremento corresponde a las vibraciones de alargamiento de los enlaces C-H, del grupo $-\text{CH}_3$, y se interpretan como los enlaces del grupo acetilo que pudo ser añadido a la fibra, en el tratamiento con AA. Respecto de los tratamientos con EP, este incremento corresponde a las vibraciones de alargamiento del O-H libre (sin hidrógeno enlazado), debidas a los grupos O-H presentes en los grupos éster obtenidos de la alquilación con la epiclorhidrina.

La disminución de la intensidad del pico entre 3600-3300 cm^{-1} , que corresponde al grupo O-H, fue observada en las FSP tratadas con EP. Esto puede derivarse de una variación de las cantidades de los

grupos O-H, por su entrecruzamiento en la cadena de celulosa. Las bandas de 2900 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} aumentaron en el mismo tratamiento, estas vibraciones de alargamiento de los enlaces C-H, corresponden a los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$ de la alquilación realizada mediante el tratamiento químico.

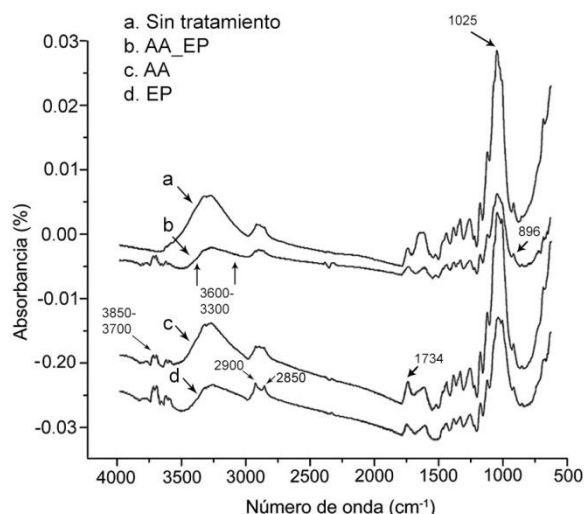


Figura 2. Espectros FT-IR de las FSP sin tratar y tratadas químicamente.

Adicionalmente en el tratamiento con AA se observa un aumento de la banda presente en 1734 cm^{-1} , perteneciente a la vibración del enlace C=O, la cual hace parte del grupo acetilo que ha sido añadido a la fibra, mientras que los tratamientos con EP la misma señal pudo haber descendido por la remoción parcial de lignina y hemicelulosa. La disminución en la banda ubicada alrededor de 1025 cm^{-1} , característica de la vibración del enlace C-O-C típica del anillo de glucosa, indica una gran remoción de hemicelulosa de todas las fibras tratadas con EP. Por último se observa una reducción de la banda en 896 cm^{-1} , en todos los tratamientos, lo que puede atribuirse a una degradación parcial de los anillos de glucosa de la celulosa tipo II de la fibra.

La Figura 3 muestra los espectros de FT-IR de las FSP tratadas y sin tratar con plasma. En contraste de lo observado en los tratamientos químicos, en los espectros se encontraron pocas diferencias. La aparición de las bandas en (2850 y 2900 cm^{-1}) después de realizar los tratamientos, se puede atribuir a los enlaces $\gamma(\text{CH})$ and $\gamma(\text{CH}_2)$, asociados a

la descomposición parcial de ceras causadas por el tratamiento atmosférico de plasma, que a su vez se relaciona con los efectos de erosión y limpieza de la superficie de las fibras tratadas con esa técnica [13].

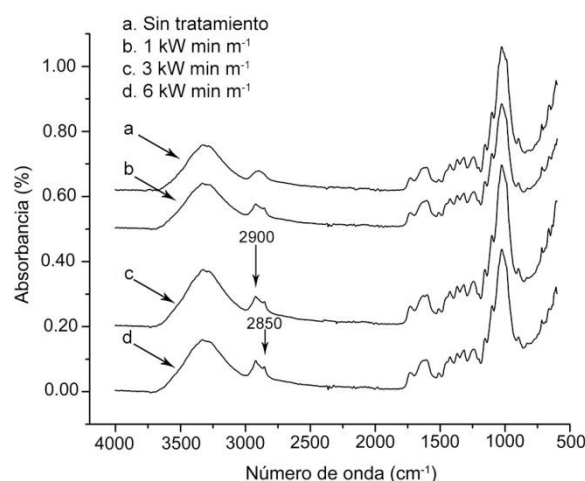


Figura 3. Espectros FT-IR de las FSP crudas y tratadas con plasma DBD.

Los tratamientos con plasma de fibras, también activan la superficie por la transformación de C-C grupos en nuevos grupos polares (tales como $-\text{CO}$, $-\text{COO}$, OH). Este cambio se incrementa de manera directa de acuerdo al tiempo de exposición del tratamiento [21]. Aunque en los espectros FT-IR no se observan evidencias de estas modificaciones, el análisis de dispersión de energía espectroscópica realizado, mostró un aumento de la proporción relativa de carbono en las fibras tratadas con 1 y 3 kW min^{-2} (ver Figura 4. (b) y (c)). Los datos expuestos para los tratamientos químicos (Figura 4. (e), (f) y (g)), no generan diferencias significativas en el porcentaje de átomos de carbono.

3.2 Pruebas mecánicas

En estas pruebas la tensión de deformación fue aplicada a través del eje de la fibra para obtener información sobre la fuerza de ruptura, la elongación y la tenacidad (relación entre la tensión máxima soportada por las fibras y su densidad lineal). En la Tabla 2 se observan los resultados obtenidos de los ensayos de tracción ($n=50$ fibras) de las FSP tratadas y sin tratar. Los datos corresponden a los valores promedios de las mediciones. Se observa una dispersión relativamente alta debida a la heterogeneidad característica de las fibras naturales. Los resultados

del análisis ANOVA mostraron diferencias estadísticamente significativas en las propiedades mecánicas de las fibras después de aplicar los diferentes tratamientos.

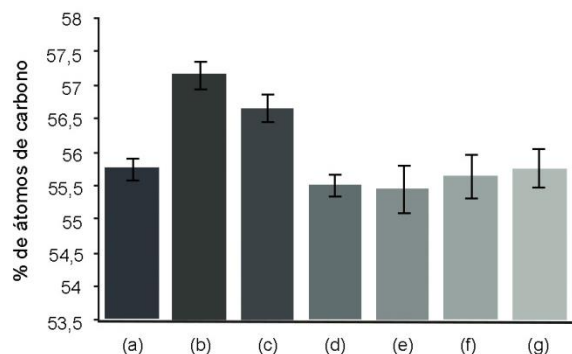


Figura 4. Análisis de dispersión de energía espectroscópica de las fibras de plátano para el porcentaje de carbón (a) Sin tratamiento, (b) 1 kW min m⁻², (c) 3 kW min m⁻², (d) 6 kW min m⁻², (e) AA, (f) AA_EP y (g) EP.

La densidad lineal de las FSP se redujo después de la exposición al plasma DBD, alcanzando su más bajo nivel en el tratamiento de 3 kW min m⁻². Oliveira et al. (2012) encontraron resultados similares para el tratamiento con plasma DBD en fibras de banano, en donde, para la menor irradiación (0,5 kW min m⁻²) se obtuvo la densidad lineal más baja. A diferencia de lo que se reporta en la tabla 1, en dicho trabajo la densidad lineal mostro un incremento con el aumento de la irradiación [12]. Los tratamientos químicos con AA y EP incrementaron la densidad lineal, respecto de las FSP sin tratar. El aumento de la densidad lineal se atribuye a una re-organización espacial de las microfibrillas promovida por la sustitución de algunos de los grupos hidroxilo superficiales por grupos éster y eter de mayor tamaño luego de los tratamientos químicos, como pudo observarse en los resultados FT-IR.

Tabla 2. Propiedades mecánicas de las fibras tratadas y sin tratar (ASTM D3822-14)

	Fuerza de ruptura(N)	Elongación (%)	Tenacidad (N/Tex)	Densidad Lineal (Tex)
Sin tratamiento	4,77±1,11	2,34±0,19	0,30±0,07	15,67±2,79
AA	4,70±1,36	1,28±0,11	0,25±0,06	18,86±5,18
EP	3,67±1,75	1,29±0,12	0,21±0,11	17,78±4,51
AA_EP	2,21±0,62	1,10±0,08	0,16±0,09	13,54±5,88
1 kW min m⁻²	2,43±0,59	2,43±0,39	0,20±0,09	12,04±5,69
3 kW min m⁻²	2,78±0,97	2,34±0,17	0,26±0,12	10,56±2,97
6 kW min m⁻²	3,93±1,18	2,65±0,11	0,27±0,08	14,64±4,42

Valores medios ± s.d. para 50 fibras. $p < 0,05$

En la Figura 5 se muestran las gráficas de fuerza contra deformación de las pruebas de tensión de las FSP tratadas y sin tratar. Con la excepción de las FSP expuestas al AA, todos los demás tratamientos químicos y físicos redujeron la fuerza de ruptura de las fibras. Como ya se mencionó los tratamientos químicos ocasionan la pérdida parcial de material cementicio (por lixiviación de fracciones de lignina, ceras, y hemicelulosa) y también causan reacciones de esterificación, eterificación y entrecruzamiento de los grupos -OH libres promoviendo la rigidez de la estructura química de la fibra. Además, es posible que los tratamientos con plasma hayan reducido el

contenido superficial de carbono en las fibras si que por ello se altere su estructura cristalina [12].

Respecto al porcentaje de elongación de las fibras tratadas (Tabla 2 y Figura 5), se presentaron efectos opuestos entre los tratamientos de plasma y químicos. En el caso de estos últimos las fibras expuestas a los químicos resultaron ser más rígidas que las fibras tratadas con plasma. Las fibras sin tratar mostraron valores intermedio de elasticidad/rigidez.

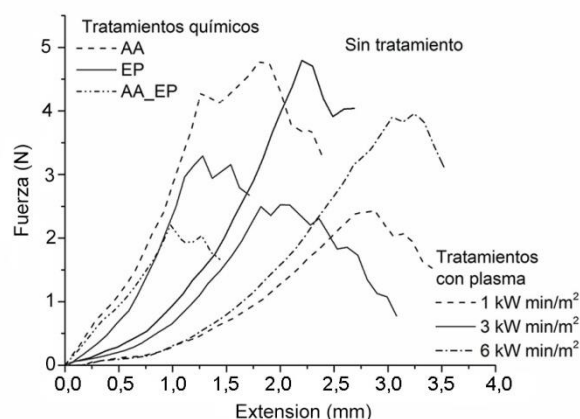


Figura 5. Gráficas fuerza-deformación de las fibras tratadas y sin tratar.

La celulosa en las fibras naturales presenta zonas cristalinas y amorfas. Las primeras están orientadas y las segundas esta enroladas. Durante la prueba de tensión, la región amorfa de la fibra se reorienta en la dirección a la fuerza que la deforma y realiza la respuesta inicial a la carga. En la Figura 5 esta primera etapa corresponde a la zona en donde la fuerza crece en forma aproximadamente lineal con

la deformación de la fibra, hasta su primer valor máximo. En la segunda etapa de la gráfica, cuando la tensión aumenta, la región amorfa puede ceder y la parte cristalina de la fibra empieza a realizar parte de la reacción a la carga [22, 23]. Este comportamiento es asociado al caso de las FSP tratadas químicamente, en las cuales la reducción de lignina y hemicelulosa aumentó la proporción de celulosa, por eso presentan mayor rigidez. Por otro lado, si hay mayor cantidad de parte amorfa en el fibra, en la segunda etapa del esfuerzo, las cadenas dispuestas aleatoriamente pueden continuar extendiéndose aumentando el tiempo de elongación, tal es el caso de las FSP tratadas con plasma. Por esto presentan mayor elongación antes de romperse.

3.3 Análisis termo gravimétrico

La Tabla 3 muestra los resultados de análisis termo gravimétrico (TGA) de las FSP tratadas y sin tratar. El pico de temperatura de descomposición (PTD) fue determinado a partir de la derivada de la curva termo gravimétrica y corresponde a la temperatura a la cual se detectó la máxima tasa de descomposición.

Tabla 3. Resultados de análisis TGA: % de humedad, temperatura de descomposición y % de degradación de las fibras tratadas y sin tratar.

	% Humedad	Temperatura de descomposición (°C)	% de degradación a los 400°C
FSP crudas	8,12±1,59	336,30±2,53	64,07±2,57
AA	6,73±0,46	359,26±0,58	74,58±0,92
AA_EP	5,67±0,72	328,60±1,73	65,94±1,86
EP	7,97±0,27	329,51±2,32	60,07±0,79
1 kW min m⁻²	2,19±0,07	337,09±0,84	69,74±2,47
3 kW min m⁻²	6,96±0,51	342,08±3,11	66,67±1,99
6 kW min m⁻²	2,63±0,13	339,09±2,94	73,97±2,23

Valores medios ± s.d. para n=2 fibras. $p < 0,05$

Aparentemente todos los tratamientos redujeron el contenido de humedad inicial de las fibras. Esto es más evidente en los tratamientos con plasma (a excepción del tratamiento con descarga de 3 kW min m⁻²). Al observar el PTD de las fibras modificadas químicamente hay un cambio importante en las fibras tratadas con anhídrido acético (AA) respecto del mismo parámetro para las

fibras crudas (336,30 a 359,26°C) lo que se interpreta como una ganancia en la proporción celulosa:hemicelulosa en las FSP tratadas con AA consecuencia de la lixiviación de parte de la hemicelulosa de dichas fibras durante este tratamiento. Este hecho, y la disminución de la lignina también detectada en el análisis de infrarrojo para las FSP_AA, puede explicar el aumento

observado en el porcentaje de degradación para este material (74,68%), ya que mientras una muestra de fibra tenga mayor cantidad de hidrocarburos más pesados (tales como la lignina que está en baja cantidad en esta muestra) es mayor el residuo que queda a la temperatura de 400°C. En general el tratamiento con plasma no muestra cambios en el PTD y porcentaje de degradación respecto de las fibras crudas.

3.4 Ángulo de contacto

La Tabla 4 muestra el valor medio y la desviación estándar ($n=10$), de las medidas de ángulo de contacto entre gotas de agua y las FSP tratadas y sin tratar. En la Figura 6 se muestran fotografías de algunos de dichos ensayos. Como en todos los casos el ángulo de contacto fue superior a 90° se concluye que todas las FSP observadas fueron de carácter hidrofóbico [24, 25]. Las FSP sin tratamiento presentaron un ángulo de contacto medio (92,2°) similar al de otras fibras naturales como el lino, el cáñamo y la banana (92,3°, 92,4° y 94,4° respectivamente) [12, 26] y superior al de las fibras de bambú (87,7°) [27].

Tabla 4. Ángulo de contacto inicial para las BPF tratadas y sin tratar.

Fibras de plátano		Ángulo (°)
Sin tratamiento		92,21 ±4,14
Tratamientos con plasma ($kW \min m^{-2}$)	1	103,30±2,27
	3	97,49 ±3,51
	6	106,84±4,22
	AA	116,33±3,29
Tratamientos químicos	EP	123,98±3,19
	AA_EP	133,14±2,91

Valores medios ± s.d. para $n=10$ fibras. $p < 0,05$

Después de realizar los procedimientos de modificación superficial, se observaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre los valores de ángulo de contacto observados para las FSP sin tratamiento y las tratadas, excepto para las que fueron expuestas a plasma con nivel de irradiación 3 $kW \min m^{-2}$. Se evidencia que los tratamientos químicos le dieron un carácter hidrofóbico superior a las FSP, respecto de las fibras irradiadas con el plasma DBD. Como se mencionó en la sección análisis FTIR el tratamiento con

plasma propicia la aparición de nuevos grupos polares ($-CO$, $-COO$, OH) por transformación de grupos C-C, mientras que los tratamientos químicos generan preferentemente grupos éster (tratamiento con AA) y éter (tratamiento con EP) siendo estos últimos más apolares, lo que explica su menor afinidad por el agua. De hecho, la combinación de los tratamientos químicos (AA_EP), que propicia la aparición simultánea de grupos éster y éter, formó el tipo de fibra con el mayor ángulo de contacto promedio (133,1°).

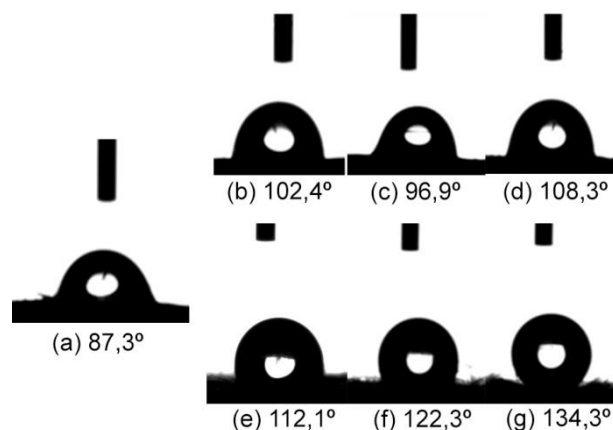


Figura 6. Fotografías de algunos ensayos de ángulos de contacto de las FSP. (a) Crudas (b) Plasma, 1 $kW \min m^{-2}$ (c) Plasma, 3 $kW \min m^{-2}$ (d) Plasma, 6 $kW \min m^{-2}$ (e) AA (f) EP (g) AA_EP.

3.5 Análisis SEM

Las Figuras 7 y 8 muestran las micrografías SEM de la superficie y la sección transversal de las fibras tratadas y sin tratar después de que fueran sometidas a la prueba de tracción.

La superficie de las fibras es mas lisa y limpia en las FSP tratadas químicamente debido especialmente a que estos tratamientos remueven casi todas las impurezas y lixivian ceras presentes en la fibra cruda o sin tratar [7]. Respecto de las fibras tratadas con plasma se observa que si bien persisten impurezas y material cementíceo, estos materiales están presentes en menor grado respecto de los que se observan en las FSP sin tratar. Para el caso de las FSP irradiadas con el tratamiento de DBD de 6 $kW \min m^{-2}$, se detecta una desintegración parcial de la superficie (Figura 7 d) y un aplastamiento de la sección transversal (Figura 8 d). Este efecto de producción de micro-fisuras, pequeñas ranuras y deterioro debido a alta exposición al plasma fue reportado previamente [13].

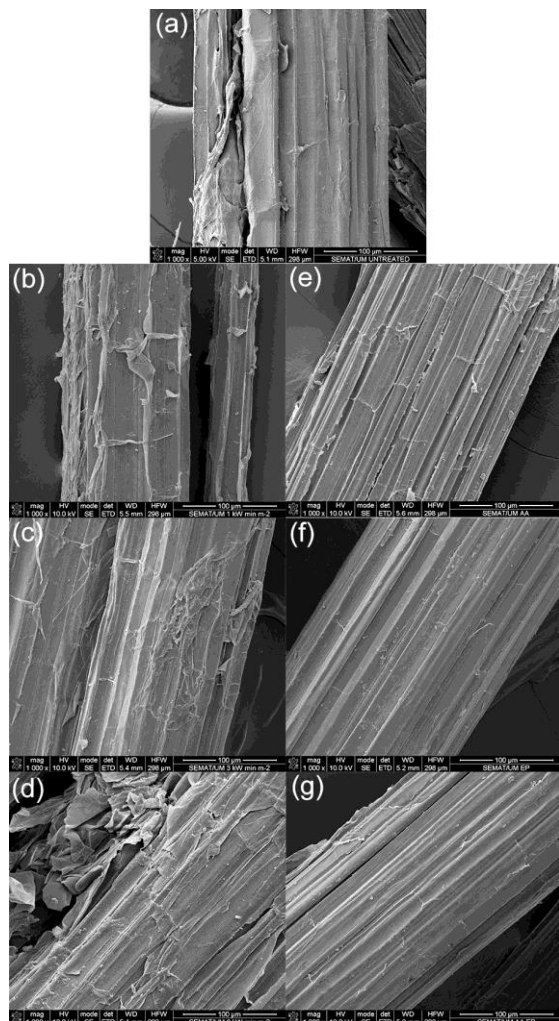


Figura 7. Micrografías (1000×) de la superficie de las FSP. (a) Crudas (b) Plasma, 1 k W min m⁻² (c) Plasma, 3 k W min m⁻² (d) Plasma, 6 k W min m⁻² (e) AA (f) EP (g) AA_EP.

En la Figura 8 todas las micrografías exhiben una estructura de haces de hebras huecas o microfibrillas, característica de las fibras naturales. Tales microfibrillas están unidas por un material o cemento intercelular como la lignina y la hemicelulosa [28]. Las microfibrillas de las fibras sin tratar muestran un corte relativamente uniforme en contraste con el de las fibras tratadas en las que se ven algunas de las ellas desplazadas de su posición después de la prueba de tensión, fenómeno más acentuado en el caso de FSP tratadas químicamente. Esto puede explicarse en parte por la ya señalada remoción del material cementíceo asociada a los tratamientos químicos y a su destrucción parcial en el caso de la exposición al plasma DBD.

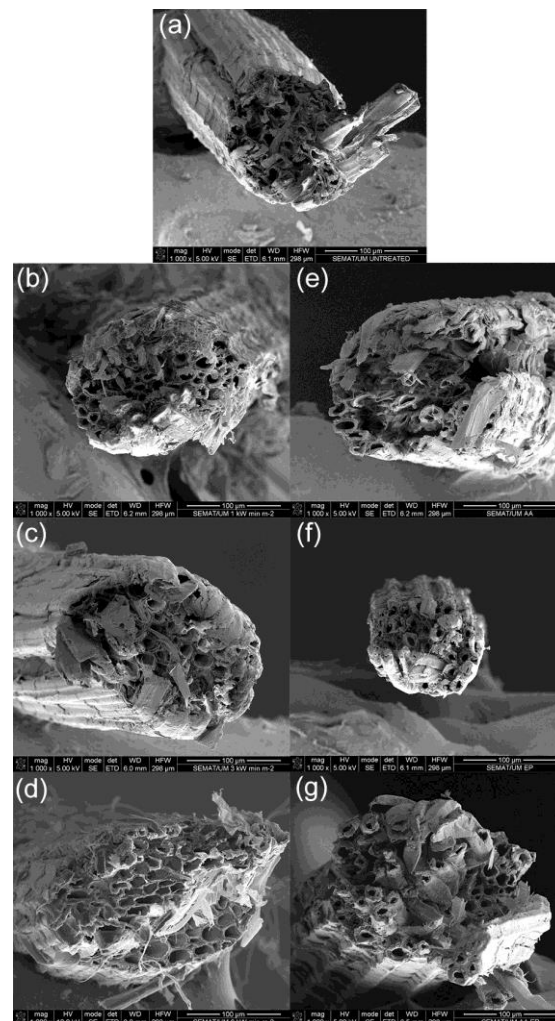


Figura 8. Micrografías (1000×) de la sección transversal de las FSP. (a) Crudas (b) Plasma, 1 k W min m⁻² (c) Plasma, 3 k W min m⁻² (d) Plasma, 6 k W min m⁻² (e) AA (f) EP (g) AA_EP.

4. CONCLUSIONES

Los tratamientos químicos con anhídrido acético, epíclorhidrina y la mezcla de ambos químicos y con plasma DBD a 3 diferentes dosificaciones (1, 3 y 6 kW min m⁻²), modificaron de diferente forma las fibras del pseudotallo de plátano. De acuerdo a los resultados de FT-IR, los tratamientos químicos alquilaron y acetilaron las fibras, lo cual redujo la cantidad de grupos OH libres de las fibras y así su afinidad por el agua. Además de las evidencias del análisis espectroscópico, los resultados de las pruebas de TGA proporcionaron información para afirmar que, en comparación con las fibras tratadas con plasma, las fibras tratadas químicamente redujeron en un mayor porcentaje su material cementicio (lignina y hemicelulosa). La remoción de

estos materiales amorfos aumentó la proporción de celulosa en las fibras tratadas químicamente, lo que incrementó su tenacidad. En contraste, la presencia de una mayor cantidad de materiales amorfos o cementíceos explica el que las fibras modificadas con plasma sufrieran mayor estiramiento cuando se sometieron a tensión.

El que los tratamientos químicos lixiviaran más materiales amorfos y reemplazaran OH libres por grupos más hidrofóbicos en las fibras, justifica que ellas mostraran mayores ángulos de contacto respecto al observado para las fibras sin tratar, siendo superiores los de las fibras tratadas con anhídrido acético y epiclorhidrina. Finalmente, la hidrofobicidad generada por los tratamientos, así como los cambios en la textura de las fibras tratadas (como se observa en las micrografías SEM), presumiblemente mejorará su amarre mecánico y la compatibilidad con una gran diversidad de matrices poliméricas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al “Programa jóvenes investigadores en innovadores 2013, convenio interadministrativo especial de cooperación No. 0737-2013 entre Colciencias y la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales”.

6. REFERENCIAS

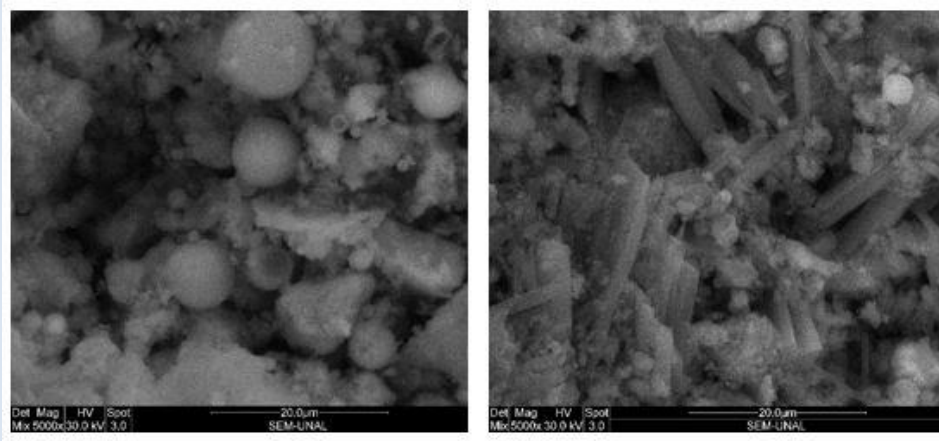
- [1]. Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: Taylor & Francis; 2005.
- [2]. Müssig J, Mussig J, Stevens C. Industrial Applications of Natural Fibres: Structure, Properties and Technical Applications: John Wiley & Sons; 2010.
- [3]. Hidalgo Salazar MA, Muñoz Velez MF, Quintana Cuellar KJ. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; 32 (1): 89-95.
- [4]. Infocomm Commodity Profile Banana. In: Development UNCoTa, editor. 2009.
- [5]. FAO. Banana market review and banana statistics 2012-2013. Rome 2014.
- [6]. Rodríguez L, Suárez O, Pareja A. Cadena de valor en el sector primario: El caso del plátano. Universidad Nacional de Colombia: Sede Manizales 2011.
- [7]. Bessadok A, Marais S, Roudesli S, Lixon C, Métayer M. Composites Part A 2008; 39 (1): 29-45.
- [8]. Ashori A. Bioresource Technology 2008; 99 (11): 4661-4667.
- [9]. Ibrahim MM, Dufresne A, El-Zawawy WK, Agblevor FA. Carbohydr. Polym. 2010; 81 (4): 811-819.
- [10]. Kalia S, Kaith BS, Kaur I. Polym. Eng. Sci. 2009; 49 (7): 1253-1272.
- [11]. Li X, Tabil L, Panigrahi S. J. Polym. Environ. 2007; 15 (1): 25-33.
- [12]. Oliveira F, Erkens L, Figueiro R, Souto A. Plasma Chem. Plasma Process. 2012; 32 (2): 259-273.
- [13]. Karahan HA, Özdoğan E. Fibers Polym. 2008; 9 (1): 21-26.
- [14]. Kabir MM, Wang H, Lau K-T. Composites Part B: Engineering 2012; 47 (7): 2883-2892.
- [15]. Rowell RM, Young RA, J. R. Paper and composites from agro-based resources 1996.
- [16]. Guimarães JL, Frollini E, da Silva CG, Wypych F, Satyanarayana KG. Ind. Crop. Prod. 2009; 30 (3): 407-415.
- [17]. Gañán P, Cruz J, Garbizu S, Arbelaiz A, Mondragon I. J. Appl. Polym. Sci. 2004; 94 (4): 1489-1495.
- [18]. Jandura P, Kokta BV, Riedl B. J. Appl. Polym. Sci. 2000; 78 (7): 1354-1365.
- [19]. Garside P, Wyeth P. Studies in Conservation 2003; 48 (4): 269-275.
- [20]. Chu L-Q, Masyuko R, Sweedler JV, Bohn PW. Bioresou. Technol. 2010; 101 (13): 4919-4925.
- [21]. Pandiyaraj KN, Selvarajan V, Deshmukh RR, Bousmina M. Surf. Coat. Technol. 2008; 202 (17): 4218-4226.
- [22]. Rajkhowa R, Gupta VB, Kothari VK. J. Appl. Polym. Sci. 2000; 77 (11): 2418-2429.
- [23]. Wei J, Meyer C. J. Mater. Sci. 2014; 49 (21): 7604-7619.
- [24]. Gustafsson E, Larsson PA, Wågberg L. Colloids Surf. A 2012; 414 (0): 415-421.
- [25]. Bhushan B, Nosonovsky M, Jung YC. Lotus Effect: Roughness-Induced Superhydrophobic Surfaces. Nanotribology and Nanomechanics: Springer Berlin Heidelberg; 2008. p. 995-1072.
- [26]. Tavisto M, Kuisma R, Pasila A, Hautala M. Ind. Crop. Prod. 2003; 18 (1): 25-35.
- [27]. Fuentes CA, Tran LQN, Dupont-Gillain C, Vanderlinden W, De Feyter S, Van Vuure AW, et al. Colloids Surf. A 2011; 380 (1-3): 89-99.
- [28]. Vilay V, Mariatti M, Mat Taib R, Todo M. Compos. Sci. Technol. 2008; 68 (3-4): 631-638.

ACTIVACIÓN DE LAS PROPIEDADES CEMENTICIAS DE LA CENIZA VOLANTE MEDIANTE ELECTROMUTAGÉNESIS QUÍMICA

Juan Lizarazo-Marriaga*, Fredy García, Camilo Higuera

Departamento de Ingeniería Civil y Agrícola, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia

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



RESUMEN

Teniendo en cuenta los problemas ambientales asociados con la producción del Cemento Portland (CP), en los últimos años se ha promovido el uso de la Ceniza Volante (CV) en la producción de concretos. La utilización de la CV se ha dado principalmente mediante su activación con el CP y como material cementante geopolimérico. En este artículo una tercera técnica de activación de la CV conocida como electromutagénesis es investigada. Esta consiste en la activación de la CV, a partir del ingreso de iones de una solución alcalina mediante la aplicación de un campo eléctrico a través del concreto endurecido. Como fuente de iones alcalinos se usaron soluciones de hidróxido de sodio/silicato de sodio con varias relaciones molares. Una vez terminado el tratamiento se evaluó la variación en la resistencia a la compresión, la velocidad de pulso ultrasónico y la microestructura de la matriz del concreto. Los resultados mostraron que los iones alcalinos migrados dentro del concreto reaccionaron con las partículas de CV mutando estas a nuevas fases, produciendo un aumento en sus propiedades.

Palabras Claves: Ceniza Volante, Activación Alcalina, Electroquímica, Electromutagenesis

CHEMICAL ELECTROMUTAGENIC ACTIVATION OF THE CEMENTITIOUS PROPERTIES OF FLY ASH

ABSTRACT

Taking into account the environmental problems associated with the production of Portland cement (PC), in recent years the use of Fly Ash (FA) in the production of concrete has been promoted. The use of fly ash has been possible through the activation with Portland cement and as a geopolymeric cementitious material. In this paper, a third activation technique for fly ash, known as electrometagenesis, was investigated. This treatment consists in the activation of fly ash after the migration of ions from an external alkaline solution, by applying an electric field across the hardened concrete. As a source of alkaline ions, solutions of sodium hydroxide and sodium silicate with various molar ratios were used. After finishing the treatment, the variation in the compressive strength, the ultrasound pulse, and the microstructure of concrete matrix were evaluated. Results showed that the alkaline ions migrated into the concrete matrix, reacted with fly ash, and mutated in new phases, producing an improvement in their physical properties.

Keywords: Fly Ash, Alkaline activation, Electrochemistry, electromutagénesis

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas ambientales asociados a la producción del cemento Portland normal (CP) son en la actualidad muy importantes. Se calcula que el CO₂ liberado durante la etapa de clinkerización es aproximadamente del orden de 0.8 a 0.9 Toneladas de CO₂ por cada Tonelada de CP; lo anterior se traduce en que la industria cementera genera alrededor del 7% del total de emisiones de CO₂ a nivel mundial [1] [2]. Debido a lo anterior y a la creciente demanda de concreto, las investigaciones en torno a materiales alternativos han aumentado en los últimos años. En este panorama de materiales alternativos al CP, aparecen las Cenizas Volantes (CV), las cuales son un sub-producto de la generación termoeléctrica [3].

La utilización de la CV se ha dado tradicionalmente mediante su activación con el CP, en la cual es frecuente encontrar porcentajes de remplazo que van desde el 10 hasta el 60%. Adicionalmente, en los últimos años se ha incrementado el uso de geopolímeros, en los cuales el aprovechamiento de la CV se realiza mediante la activación con una solución alcalina, a esto se conoce como “activación alcalina” y consiste en un proceso químico que permite la transformación de un material con una estructura parcial o totalmente amorfa, en compuestos cementantes compactos [4]. La CV, al ser un material sílico-aluminoso, reacciona en presencia de una solución que tenga una alta concentración de un hidróxido alcalino, produciendo con esta reacción un sólido alcalino sílico-aluminoso sintético, el cual de acuerdo a las características de los materiales y de los procesos usados, puede alcanzar características similares al CP [3] [5].

Entre los activantes químicos que mejor desempeño presentan sobresale la combinación Hidróxido de Sodio (NaOH) - Silicato de Sodio. El hidróxido de sodio genera la disolución en la ceniza volante de la alúmina (Al) y sílice (Si), las cuales constituyen los precursores principales de los compuestos que se producen en el proceso de hidratación del cemento. Durante la disolución, el silicato de sodio actúa como catalizador aumentando la velocidad de dicha reacción [3] [6]. El proceso de activación alcalina que se lleva a cabo en la CV, y en otros materiales Sílico-Aluminosos, es diferente del proceso de hidratación que se produce entre las partículas de CP y el agua, aunque es similar al proceso químico

llevado a cabo en la síntesis de Zeolitas [7].

Los tratamientos electroquímicos se basan en la electromigración, la cual puede definirse como el transporte de especies iónicas bajo la influencia de un campo eléctrico. En el concreto los iones deben moverse a través de un camino tortuoso definido por la interconexión de los poros del material, por lo que las ecuaciones del transporte se definen de manera similar a las de un medio poroso [8]. En la actualidad existen aplicaciones electroquímicas en estructuras de concreto reforzado, entre las cuales se encuentra la extracción electroquímica de cloruros (EEC), la cual busca mediante la aplicación de un campo eléctrico extraer los iones cloruro depositados cerca de las barras de refuerzo [9] [10]. Otras técnicas electroquímicas aplicadas en estructuras de concreto son la re-alkalinización electroquímica y la protección catódica.

Una técnica nueva de electromigración usada para mitigar daños y densificar matrices de concreto es la electrodeposición de nano-partículas de materiales puzolánicos dentro de los poros capilares del concreto [11] [12]. Mediante la aplicación de una corriente eléctrica entre el acero de refuerzo (Cátodo) y un electrodo externo (Ánodo), es posible generar la electrodeposición de materiales que sirvan como barrera física evitando el ingreso de gases o contaminantes dentro del material [13] [14].

Los tratamientos electroquímicos de electrodeposición, además de solucionar problemas que afectan la durabilidad de las estructuras en concreto, permiten obtener beneficios adicionales como el aumento de la resistencia. El aumento en esta propiedad mecánica está relacionado con la disminución en la porosidad del concreto durante la aplicación del tratamiento, la cual a su vez se da gracias a que los materiales puzolánicos que migran dentro del concreto mediante un campo eléctrico se depositan en los poros del concreto y se transforman en productos de hidratación tardíos. Dicha transformación de los materiales se conoce en la literatura como electromutagenesis. [15]

En este artículo se presentan los resultados de una investigación orientada al estudio del proceso experimental de activación de la CV mediante la aplicación de un método electroquímico. El tratamiento utilizado para la activación de la CV consistió en la migración electroquímica de iones alcalinos dentro de probetas de concreto en muestras previamente fabricadas con alto contenido de CV.

Para el montaje experimental se desarrolló una celda con reservorios externos con soluciones de hidróxido de sodio/silicato de sodio con varias relaciones molares. Una vez terminado el proceso electroquímico se evaluó la variación en la resistencia a la compresión y la velocidad de pulso ultrasónico en las probetas con y sin tratamiento; adicionalmente se evaluaron los cambios en la microestructura de la matriz del concreto mediante observaciones bajo un microscopio electrónico de barrido (MEB).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

La CV utilizada en esta investigación se obtuvo de la Central Termoeléctrica TERMOTASAJERO, ubicada en el departamento Norte de Santander, zona Norte Colombiana. En esta planta se utiliza carbon mineral pulverizado como combustible para la generación, y la ceniza se obtiene mediante filtros de precipitación electrostática [16]. La Tabla 1 presenta la composición química de la Ceniza Volante de Termotasajero (FAT) obtenida mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX).

Tabla 1. Composición química de la Ceniza Volante Termotasajero.

COMPUESTO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	CaO	P ₂ O ₅	MgO	Na ₂ O	MnO	Pb
%	53.3	29.2	10.9	1.2	1.4	1.6	0.843	0.213	0.488	0.298	0.023	0.021

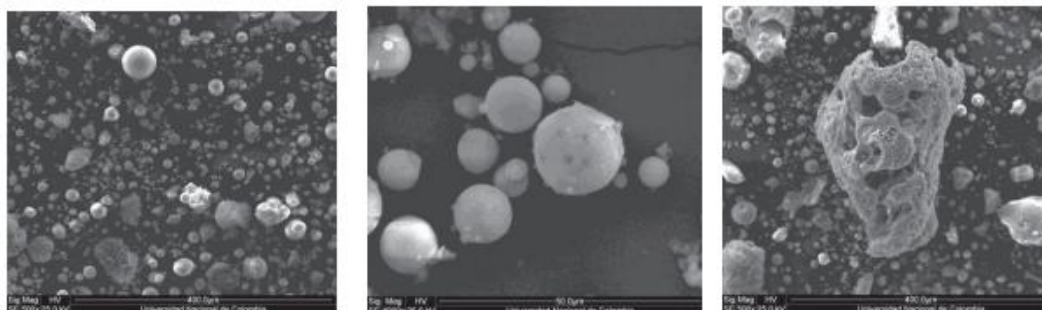


Figura 1. Imágenes MEB. Ceniza Volante utilizada.

En la Figura 1 se muestra el aspecto morfológico de la ceniza utilizada. Se observan imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB). La ceniza tiene preferencialmente una forma esférica, que efectivamente muestra su naturaleza volante; sin embargo, se aprecian residuos de otros materiales con formas irregulares que no corresponden a las partículas volantes y que probablemente corresponden a residuos de la combustión o inquemados del carbón. El contenido total de inquemados de la ceniza se midió en 13%, valor que se considera alto de acuerdo con la norma **ASTM C 618**; sin embargo, es la ceniza que industrialmente se produce en Colombia, razón por la cual se decidió trabajar con ella.

La Ceniza utilizada tuvo una densidad de 2.14 g/cm³. La Figura 2 muestra la granulometría del material, donde se observa que el tamaño de partícula varía entre 0.33 y 600 μm, con un tamaño promedio de 80 μm aproximadamente.

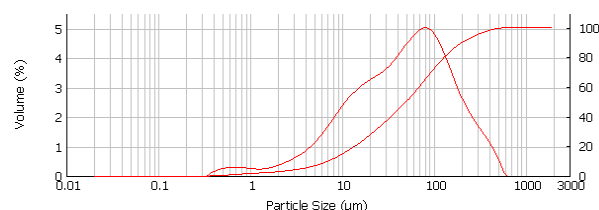


Figura 2. Curva Granulométrica Ceniza Volante utilizada

Para la elaboración de las mezclas se utilizó cemento Portland ordinario, marcado como tipo I según la Norma Técnica Colombiana NTC 121 “Cemento Portland - Especificaciones físicas y mecánicas”. Los agregados usados correspondieron a materiales pétreos, de origen silíceo y provenientes de una fuente de trituración de la zona de influencia de la Sabana de Bogotá – Colombia. El agua usada en la preparación de los concretos correspondió a la que suministra el acueducto de la ciudad de Bogotá.

Los materiales químicos utilizados fueron de origen

industrial, principalmente debido a los altos costos de los reactivos analíticos. Esto sin embargo, se consideró una condición positiva debido a la viabilidad económica de los concretos activados.

Se utilizó hidróxido de sodio (NaOH), comercial, conocido como soda caustica, con una pureza cercana al 100% y con un peso de 40 g/mol aproximadamente, según el proveedor del producto (Profinas Ltda). El silicato de sodio líquido o “waterglass”, es un producto comercial obtenido a partir de la fusión de arena y ceniza de sosa. Como se mencionó anteriormente, los anteriores productos químicos generan los procesos de activación de la Ceniza Volante. El silicato de sodio correspondió a un líquido industrial denso, con una densidad de 1.38 g/cm³.

2.2 Mezclas de concreto

Para la elaboración de las probetas de concreto se utilizó como material cementante una mezcla de Ceniza Volante y Cemento Portland, en una combinación de 60% y 40%, respectivamente, buscando que una cantidad importante de ceniza no tuviera ningún tipo de activación por el CP. Se prepararon un total de 26 cilindros de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura.

Teniendo en cuenta que el objeto de la presente investigación fue evaluar la activación de la CV mediante un procedimiento electroquímico, se diseñó el concreto utilizando una relación agua/cementante alta, con el objetivo que las muestras sin tratamiento tuvieran una resistencia baja y una permeabilidad alta. La relación agua material cementante adoptada fue de 1. La Tabla 2 resume las proporciones de material usado para la fabricación de los concretos empleados.

Tabla 2. Diseño de mezcla.

Material	[kg]/[m ³ (concreto)]
Cemento (40%)	114
Ceniza Volante (60%)	172
Agregado grueso	1111
Agregado fino	1064
Agua	286

De las 26 Probetas fundidas, se dispusieron 13 de ellas para un curado en agua y las restantes 13 se dejaron al aire libre bajo las condiciones del

laboratorio con el propósito de identificar si el ambiente de curado afecta los procesos electroquímicos de activación.

2.3 Diseño solución alcalina

Como se mencionó anteriormente, las soluciones alcalinas que más se han usado en la investigación de la activación de la ceniza volante son el Hidróxido de Sodio y el Silicato de Sodio [3]. Se reportan buenos resultados en la activación directa de la ceniza usando concentraciones de [NaOH] del orden de 10 M a 16 M y una relación en peso del silicato de sodio respecto al [NaOH] entre 1 y 3. [17]

Bajo la hipótesis preliminar que el tratamiento de electrodeposición es más eficiente que las mezclas directas y que la reacción de la solución alcalina y las partículas de ceniza se producirá a una escala micrométrica, se decidió hacer los ensayos reportados en este artículo con concentraciones de [NaOH] de [4M], [5M] y [6M] y una relación de silicato de sodio/[NaOH] de 1. Con base en las concentraciones seleccionadas, se planteó el esquema de ensayos presentado en la Tabla 3.

Tabla 3. Probetas utilizadas por Ensayo.

	Muestras Patrón (sin tratamiento)	Concentración [NaOH]		
		[4M]	[5M]	[6M]
Curadas en Agua	4 Probetas	3 Probetas	3 Probetas	3 Probetas
Curadas al Aire Libre	4 Probetas	3 Probetas	3 Probetas	3 Probetas

2.4 Montaje experimental y ensayos de evaluación del tratamiento

A continuación se presenta en la Figura 3 una descripción detallada de la celda electroquímica de ensayo propuesta en esta investigación. El ensayo se planteó para un voltaje (corriente directa) constante de 20V y una duración de 4 días. Esta condición fue adoptada según los ensayos de electrodeposición presentados en la referencia [15], enfocados principalmente en la reparación de grietas en el concreto. Para generar mayor eficiencia y control de los ensayos, se conectaron las probetas mediante un circuito en paralelo, manteniendo el voltaje constante en todas las probetas. Con este propósito

se implementó una caja de distribución.

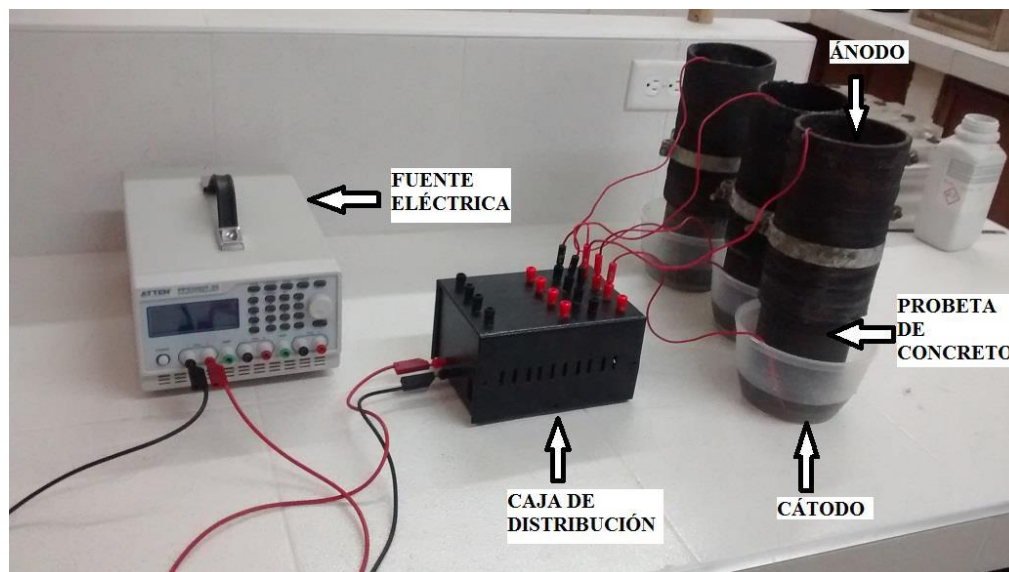


Figura 3. Celda electroquímica de ensayo.

Tabla 3. Edades de los Ensayos.

Ensayo	Edad Probetas (días)
Inicio tratamiento de electrodeposición	180
Fin tratamiento de electrodeposición	184
Ultrasonido	190
Resistencia a la compresión	200
Análisis MEB	205

Durante la realización de los ensayos de Electrodeposición se conectaron tres probetas de concreto para cada concentración de la solución alcalina escogida a la caja de distribución. La medición de la corriente a lo largo de cada probeta se monitoreó durante todo el ensayo (los cuatro días de tratamiento), midiendo el voltaje a través de una resistencia fija y calibrada (1Ω) [18].

Como ánodo y cátodo se utilizaron discos en acero inoxidable, los cuales estaban conectados a la caja de distribución y en contacto con los extremos del cilindro. Dichos electrodos se mantuvieron sumergidos en los reservorios externos con la solución alcalina correspondiente.

Todas las probetas, previo al tratamiento y posterior a él, fueron sometidas a varios ensayos con el objeto de evaluar el efecto del mismo en sus propiedades físicas. La resistencia a la compresión fue medida de

acuerdo con las recomendaciones de la Norma Técnica Colombiana NTC 673 “Ensayo de resistencia a la compresión de especímenes cilíndricos de concreto”.

La velocidad de pulso se midió siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM C597-09 “Método de ensayo para determinar la velocidad de pulso a través del concreto”. Mediante este ensayo se busca establecer una relación entre la velocidad de onda previa al tratamiento y la que se presenta una vez éste es realizado. Partiendo del principio que al activarse la ceniza volante aumentará su densidad y sus propiedades elásticas. De acuerdo con la norma en cuestión, la velocidad de onda se define de acuerdo con la ecuación (1), donde E corresponde al módulo dinámico de elasticidad, μ es el coeficiente de Poisson y ρ corresponde a la densidad del material. El instrumento usado fue equipado con transductores

de 54kHz.

$$V = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}} \quad (1)$$

Por otro lado, las variaciones en la microestructura de la matriz del concreto se investigaron mediante un microscopio electrónico de barrido. En la Tabla 4 se presentan las edades de las probetas al momento de realizar los ensayos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados del tratamiento realizado a las probetas de concreto, en función de las variables medidas en el laboratorio. Las Figuras 4 y 5 presentan la evolución de la corriente promedio medida durante los 4 días de tratamiento para las probetas curadas al aire y en inmersión de agua respectivamente. Se observa en ellas que a medida que avanza el tratamiento electroquímico se produce un incremento de la corriente eléctrica medida, situación que se atribuye a los complejos fenómenos de transporte y a las diferencias de movilidad de las diferentes especies iónicas involucradas durante el ensayo. Adicional a las especies alcalinas introducidas desde el exterior, la solución de poros de las muestras de concreto es rica en iones potasio, sodio, calcio e hidroxilo.

De las figuras es evidente que en ninguno de los casos es posible determinar un patrón definido en el comportamiento de la corriente en función de la concentración de la solución. La evolución de la corriente durante un ensayo electroquímico en el concreto es un problema complejo que aún se encuentra en discusión por parte de la comunidad científica. En caso que el lector quiera profundizar en el tema se recomienda revisar la referencia [14].

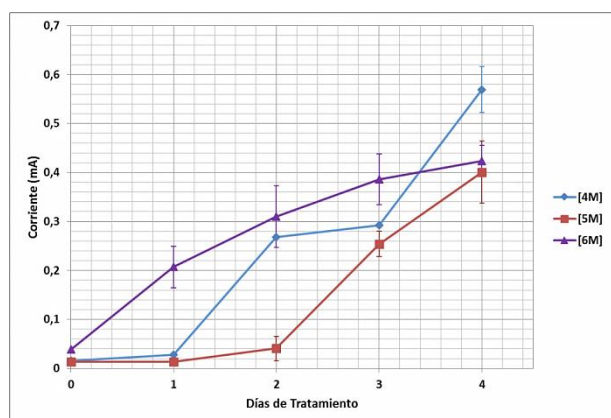


Figura 4. Variación de la Corriente durante el tratamiento: probetas curadas al aire.

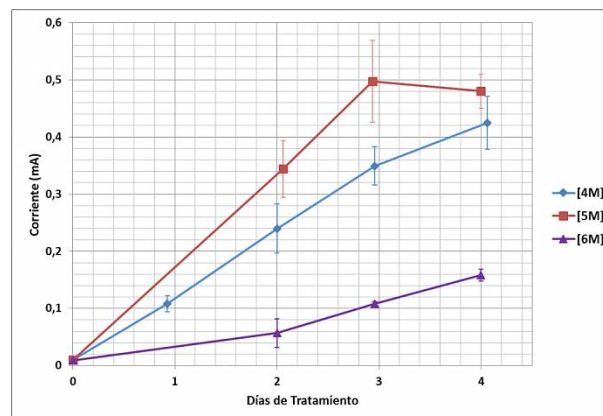


Figura 5. Variación de la Corriente durante el tratamiento: probetas curadas en agua.

La Figura 6 presenta los resultados del ensayo de velocidad de pulso ultrasónico realizados sobre la muestra patrón (sin tratamiento) y sobre las muestras tratadas con diferentes concentraciones (4M, 5M y 6M). Se observa que para el patrón, el método de curado tuvo un efecto muy importante, pues la velocidad de pulso se incrementó en aproximadamente 30%. Esta situación es ampliamente conocida en tecnología de materiales, pues teniendo en cuenta que el concreto sufre un proceso de transición durante su fraguado y que pierde sus propiedades reológicas a las pocas horas, parte del agua de mezcla que no se usa en la hidratación tiende a evaporarse. Si la pérdida de esta agua de mezcla es alta a edades tempranas, el material no desarrolla sus propiedades mecánicas y presenta una alta permeabilidad. La rápida evaporación del agua de mezcla hace que el material cementante no reaccione quedando en condición anhidra sin aportar a las propiedades finales. De la misma forma, la evaporación del agua superficial hace que el agua interna que migra hacia la superficie produzca múltiples capilares interconectados, aumentando la permeabilidad del material. Finalmente, la pérdida acelerada de agua de mezcla genera problemas de retracción hidráulica y de secado, situación que puede regenerar fisuración en el material.

Para todas las muestras tratadas electroquímicamente se encontró una velocidad de pulso similar, aproximadamente 2600 m/s sin importar el método de curado y la concentración alcalina usada. El tratamiento tuvo efectos muy positivos en el concreto, pues se incrementó la velocidad de onda en un 45% para las mezclas

curadas al aire y aproximadamente 10% para las mezclas curadas en agua. El mayor incremento obtenido en las muestras curadas al aire se atribuye a la mayor permeabilidad de dichas muestras, lo que facilitó el transporte iónico durante el tratamiento. Adicionalmente, en las muestras curadas al aire existe mayor disponibilidad de ceniza volante en estado anhidro (sin reaccionar).

El incremento en la velocidad de pulso se atribuye a un incremento en las propiedades mecánicas del material, específicamente el módulo elasticidad dinámico E. Mediante el tratamiento electroquímico, los iones alcalinos migran desde las celdas externas a través de la red capilar del concreto saturada con la solución de poros. Allí, se estima que algunos de los granos de ceniza volante anhidros reaccionan con dichos iones mutando a estructuras formadas principalmente por cadenas de hidratos silico-aluminosos de calcio, que corresponden de manera general a los productos de hidratación de los geopolímeros. Las nuevas estructuras formadas dentro del concreto sufren simultáneamente dos condiciones, inicialmente su densidad aumenta en la medida que la ceniza reacciona formando nuevos productos, disminuyendo la porosidad del material. De la misma forma, los nuevos productos de hidratación mejoran notablemente el comportamiento mecánico del material. Se estima que el incremento en las propiedades mecánicas es muy superior al incremento de la densidad, razón por la cual se da el aumento en la velocidad de pulso ultrasónico.

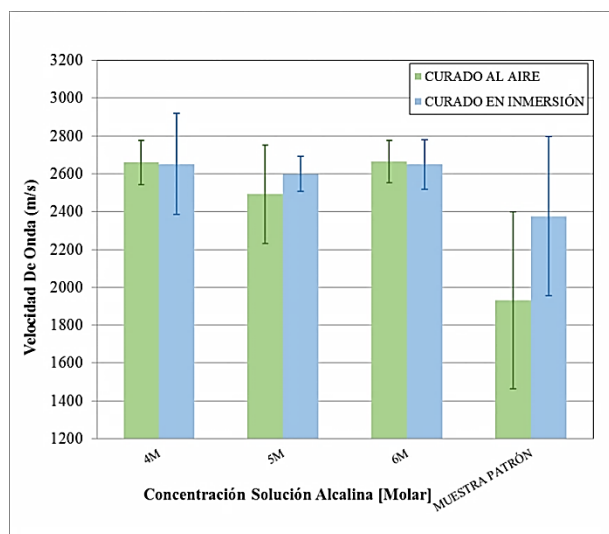


Figura 6. Ensayo Ultrasonido

Los resultados de resistencia a la compresión se muestran en la Figura 7. Tal y como se esperaba, la resistencia promedio de la mezcla patrón fue baja, principalmente por la muy alta relación agua cemento (cercana a 1) y por la importante cantidad de ceniza volante usada (60%). Igualmente, el valor obtenido para la mezcla patrón curada en agua fue el doble de su par curada al aire.

Al igual que en los resultados de la velocidad de pulso, el tratamiento alcalino generó un incremento en la resistencia de todas la muestras. Aunque las muestras curadas en agua presentaron valores de resistencia numéricamente mayores, en las muestras curadas al aire fueron mayores los incrementos de resistencia debido al tratamiento. De este modo, se confirma las observaciones dadas anteriormente en relación a la velocidad de pulso.

Después del tratamiento electroquímico las muestras curadas al aire presentaron un incremento de resistencia entre el 40 y el 75%, siendo la concentración óptima la correspondiente a 6M. En cambio, las muestras curadas en agua tuvieron incrementos entre el 6 y el 50% siendo la óptima la que tuvo una concentración de 5M.

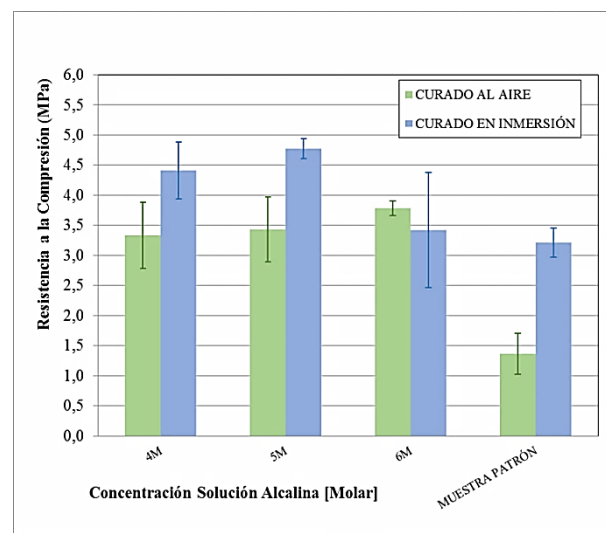


Figura 7. Resistencia a la Compresión

Con el objetivo de comprender los cambios en la microestructura del concreto una vez realizado el tratamiento de electrodeposición, se sometieron algunas muestras de las probetas elaboradas y tratadas a un análisis morfológico superficial mediante MEB. Con este, se tomaron microfotografías a una escala de magnificación de 5000X. La Figura 8 muestra en la foto A, el estado

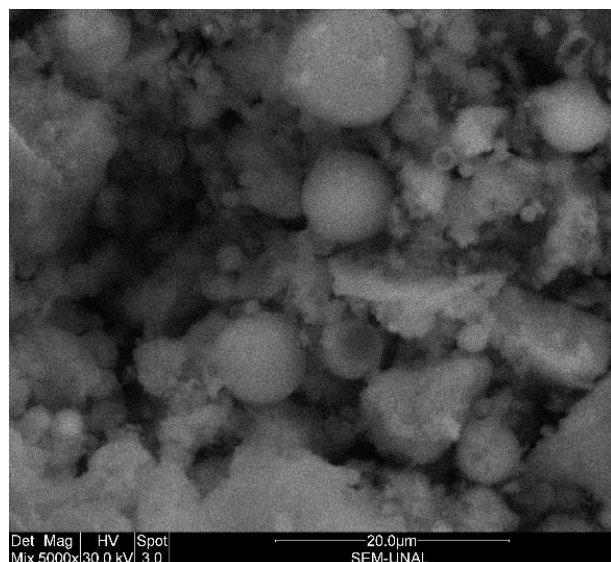
inicial de las probetas que fueron curadas en agua. Se observan principalmente dos grupos de materiales, una fase continua formada por los productos, bien sea de la hidratación del cemento, como los de la reacción puzolánica primaria, y una fase discreta formada principalmente por la partículas esféricas de ceniza volante anhidra. De la misma forma, en la fotografía 8A no se aprecian estructuras asociadas con la portlandita (hidróxido de calcio), esto debido a que con la cantidad de ceniza usada en la mezcla, se presume que toda la portlandita generada en la hidratación del cemento se consumió en la reacción puzolánica primaria.

De forma paralela, en la Figura 8B se muestra la morfología superficial de una muestra curada en agua y sometida al tratamiento electroquímico. Se aprecian grandes diferencias atribuibles al tratamiento: 1) la cantidad de ceniza volante en estado anhidro es mucho menor. Se considera que el proceso fue exitoso en la medida que muchas de estas partículas mutaron por causa del tratamiento, produciéndose una hidratación secundaria de tipo electroquímica. 2) Se aprecia que la porosidad de las muestras tratadas es mucho menor que su par no

tratado. Esta situación es concordante con los resultados de resistencia a la compresión y pulso ultrasónico presentados anteriormente. 3) Adicional a las estructuras correspondientes a los productos de hidratación, se observan en la microfotografía algunos cristales muy bien definidos y con forma de aguja. Se pudo comprobar que este material correspondió a cristales de hidróxido de sodio proveniente del tratamiento electroquímico.

Las muestras curadas en el aire se muestran en la Figura 9. Allí se observa que para muestra sin tratamiento se tiene igualmente una importante cantidad de ceniza volante en condición anhidra, Igualmente se observa que existe una muy alta porosidad. La Figura 9C muestra una situación similar a la reportada en la Figura 8B; sin embargo, no se aprecian cantidades importantes de cristales de hidróxido de sodio. Se considera que estos fueron incorporados en los nuevos productos de hidratación secundarios generados mediante la activación electroquímica. Esto explicaría por qué las muestras curadas al aire, presentaron mayores ganancias de resistencia que sus pares curados en agua.

A. Concreto curado en agua
(Sin Tratamiento Electroquímico)



B. Concreto curado en agua
(Con Tratamiento Electroquímico)

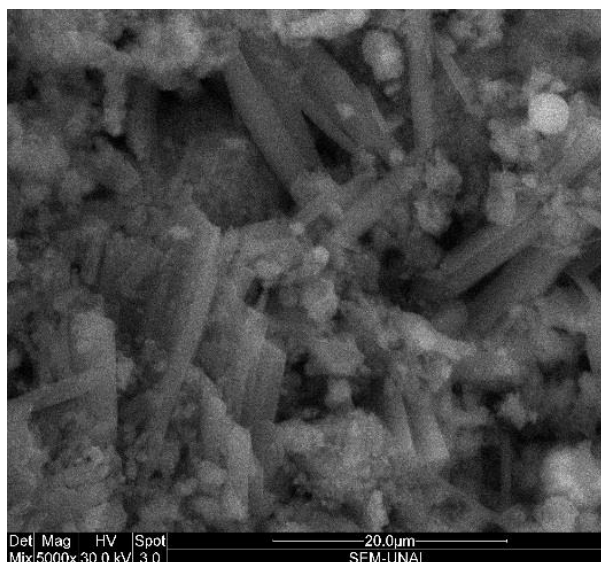
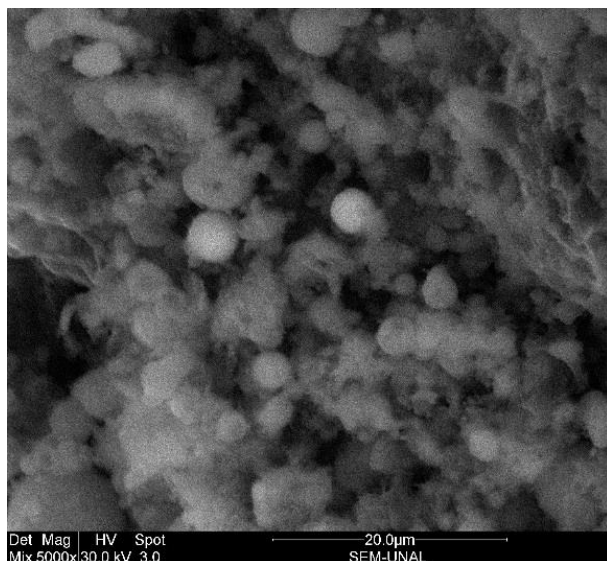


Figura 8. Imágenes SEM Probetas curadas en agua

C. Concreto curado al aire
(Sin Tratamiento Electroquímico)



D. Concreto curado al aire
(Con Tratamiento Electroquímico)

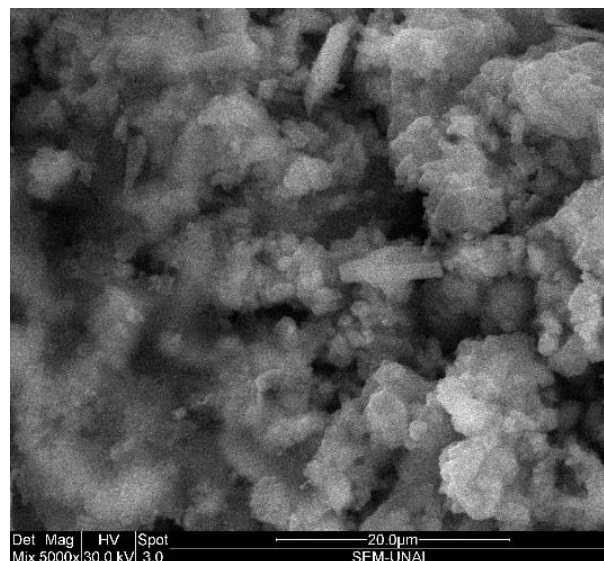


Figura 9. Imágenes SEM Probetas curadas en el aire

4. CONCLUSIONES

La reacción entre los iones alcalinos migrados eléctricamente y la CV genera un cambio en la microestructura de la ceniza, por tal razón a este proceso de activación se le denomina de Electromutagénesis Química. Los iones alcalinos migrados dentro del concreto pueden reaccionar con las partículas de CV produciendo una nueva fase, similar a la generada en el proceso de hidratación de un geopolímero.

Mediante esta investigación se demostró la potencialidad y efectividad de las técnicas de electromutagénesis como mecanismos de activación alcalina. Cuantitativamente, mediante ensayos de resistencia a la compresión y velocidad de pulso, se evaluó la efectividad del tratamiento.

A partir del análisis morfológico de la superficie de las diferentes muestras analizadas (microfotografías MEB), se pudo observar como en los concretos sometidos al tratamiento de electrodeposición es menor el número de partículas de ceniza disponible, respecto a las probetas sin tratamiento. Lo anterior refleja una mayor proporción de productos de hidratación secundarios, una disminución de la porosidad con un respectivo mejorando las diferentes propiedades físicas del concreto

El tratamiento electroquímico fue más eficiente para las muestras curadas al aire, lo que abre la posibilidad de mejorar las propiedades físicas de concretos de muy baja especificación (calidad). Es necesario aclarar que todas las anteriores conclusiones son preliminares y están sujetas a un estudio más profundo que permita determinar a cabalidad la relación que existe entre las variables de estudio.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad Nacional de Colombia, mediante el financiamiento del proyecto 18519.

6. REFERENCIAS

- [1]. Y. Keun-Hyeok, "Assessment of CO₂ reduction of alkali-activated concrete", Journal of Cleaner Production, vol. 39, pp. 265-272, 2013.
- [2]. Y. Keun-Hyeok, . L. Kyung-Ho, S. Jin-Kyu y G. Min-Ho, "Properties and sustainability of alkali-activated slag foamed concrete", Journal of Cleaner Production, vol. 68, pp. 226-233, 2014.
- [3]. A. Motorwala, V. Shah, R. Kammula, P. Nannapaneni y P. D. B. Raijiwala, "ALKALI Activated FLY-ASH Based Geopolymer Concrete", International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, pp. 159-

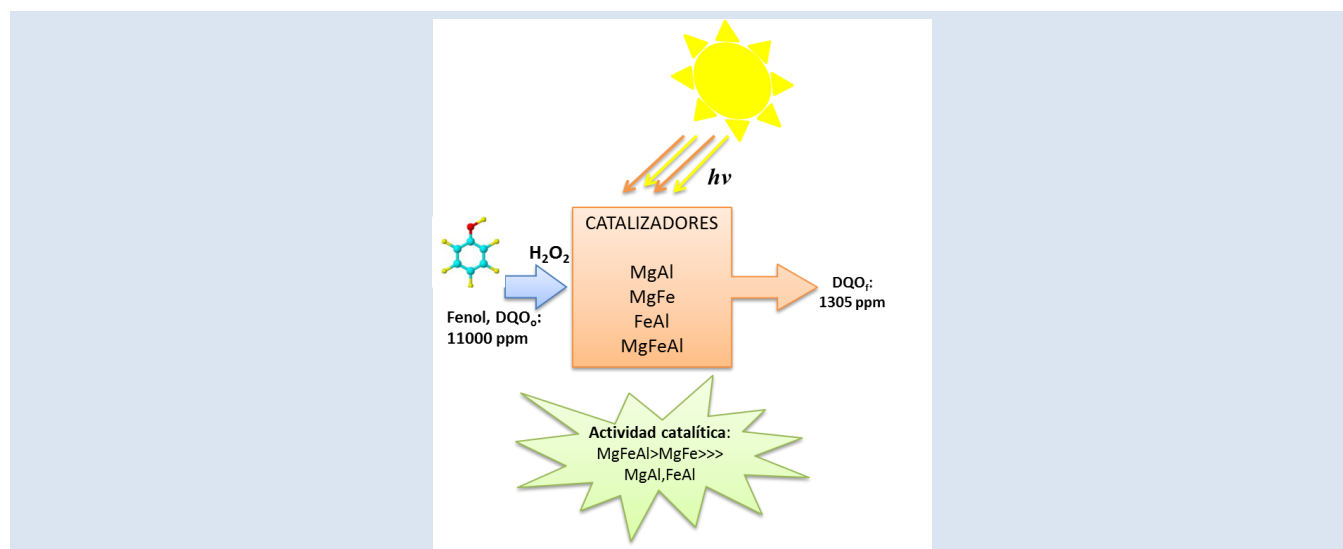
- 166, 2008.
- [4]. A. Palomo, M. Grutzeck y M. Blanco , “Alkali-activated fly ashes A cement for the future”, *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1323-1329, 1999.
- [5]. A. Palomo y A. Fernández-Jiménez, “Alkaline activation, procedure for transforming fly ash into new materials. Part I: Applications.”, de *World of Coal Ash (WOCA) Conference*, Denver, CO, USA, 2011.
- [6]. U. Rattanasak y P. Chindaprasirt, “Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer”, *Minerals Engineering*, vol. 22, p. 1073–1078, 2009.
- [7]. A. M. Mustafa Al Bakri, H. Kamadurin , M. Bnhussain, I. Khairul Nizar, A. R. Rafiza y Y. Zarina, “Microstructure of different NaOH molarity of fly ash-based green polymeric cement”, *Journal of Engineering and Technology Research*, pp. 44-49, 2011.
- [8]. L. M. Ottosen, I. V. Christensen, I. Rörig-Dalgard, P. E. Jensen Y H. K. Hansen, “Utilization of electromigration in civil and environmental engineering-Processes, transport rates and matrix changes”, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, pp. 795-809, 2008.
- [9]. L. Yajun y X. Shi, “Electrochemical Chloride Extraction and Electrochemical Injection of Corrosion Inhibitor in Concrete: State of the Knowledge”, *Corrosion Reviews*, vol. 27, nº 1-2, 2009.
- [10]. L. Yajun y X. Shi, “Ionic transport in cementitious materials under an externally applied electric field: Finite element modeling”, *Construction and Building Materials*, vol. 27, p. 450–460, 2012.
- [11]. H. Cardenas, K. Kupwade-Patil y S. Eklund, “Corrosion Mitigation in Mature Reinforced Concrete Using Nanoscale Pozzolan Deposition”, *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies.*, 2010.
- [12]. H. Cardenas, J. Alexander, K. Kupwade-Patil y L. M. Calle, “Field Testing of High Current Electrokinetic Nanoparticle Treatment for Corrosion Mitigation in Reinforced Concrete».
- [13]. [13] J.-S. Ryua y N. Otsukib, “Crack closure of reinforced concrete by electrodeposition technique”, *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 159-164, 2002.
- [14]. J. Ryou y P. Monteiro, “Electrodeposition as a rehabilitation method for concrete materials”, *Canadian Journal of Civil Engineering*, vol. 31, nº 5, 2004.
- [15]. H. E. Cardenas, *Nanomaterials in Concrete; Advances in Protection, Repair and Upgrade.*, DEStech Publications, Inc., 2012.
- [16]. C. H. Florez G, R. Zarate C, Z. K. Caicedo O y B. A. Contreras, “Estabilización química de suelos expansivos de San José de Cúcuta (Colombia) usando cenizas volantes”, *Respuestas*, pp. 19-31, 2008.
- [17]. J. E. Santacruz, “Estudio Preliminar De La Activación Alcalina De Una Ceniza Volante Colombiana, Como Material Cementante.”, Bogotá, 2014.
- [18]. J. M. Lizarazo Marriaga, “Transport properties and multi-species modelling of slag based concretes”, *Coventry University*, 2009.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS: MgAl, MgFe, FeAl Y MgFeAl PARA LA DEGRADACIÓN DE FENOL CON FOTO-FENTON SOLAR

Katuska Ramos*, Ygmar Jiménez, Carlos Linares

Universidad de Carabobo. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología. Departamento de Química. Carabobo. Venezuela.

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



RESUMEN

Una serie de precursores sólidos: MgAl, MgFe, FeAl y MgFeAl fueron preparados por el método de coprecipitación, calcinados a 600°C y probados en la reacción de degradación del fenol (4700 ppm) con peróxido de hidrógeno y expuestos a luz solar (Foto-Fenton). Los precursores y sus productos calcinados, fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), análisis termogravimétrico, área específica BET y espectrofotometría UV-visible de reflectancia difusa. Los resultados demostraron que los óxidos mixtos: MgFeAl y MgAl adsorben CO₂ atmosférico lo que genera su conversión parcial al hidróxido doble laminar (HDL) de partida. Los resultados catalíticos señalaron al óxido mixto MgFeAl como el catalizador más efectivo, demostrando que este sólido es capaz de lograr la remoción de 88% en la demanda química de oxígeno a pH próximo a 3 para una concentración en peróxido de hidrógeno de 56 g/L y 5 g/L del catalizador. No se observó concordancia entre la energía de banda gap de los catalizadores y su capacidad para la degradación.

Palabras Claves: HDL, foto-Fenton, fenol, luz solar

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF OXIDES: MGAL, MGFE, FEAL AND MGFEAL FOR THE PHENOL DEGRADATION WITH PHOTO-FENTON SOLAR

ABSTRACT

A serie of solids precursors: MgAl, MgFe, FeAl and MgFeAl were prepared by a coprecipitation method, calcined at 600°C and tested in the degradation reaction of phenol (4700 ppm) with hydrogen peroxide and exposed to sunlight (Photo-Fenton). Precursors and their calcined products were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FT-IR), thermogravimetric analysis, specific area BET and Diffuse reflectance UV-vis spectroscopy. The results showed that the mixed oxides: MgFeAl and MgAl adsorbed CO₂ atmospheric generating partial conversion to the starting layered double hydroxide (LDH). The catalytic results indicated the mixed oxide MgFeAl as the most effective catalyst, demonstrating that these solid is able to achieve 88% removal in the chemical oxygen demand to a pH of about 3 to a hydrogen peroxide concentration of 56 g/L and 5 g/L of catalyst. No correlation between the energy of band gap of the catalysts and its capacity for degradation.

Keywords: LDH, Photo-Fenton, phenol, sunlight

1. INTRODUCCIÓN

Las diversas actividades desempeñadas por el hombre involucran generación de desechos químicos provenientes de fuentes como: industrias, laboratorios y residuos agrícolas, entre otros. Los procesos tipo Fenton, basados en la generación del radical oxhidrilo ($\text{OH}^\bullet$, especie altamente oxidante), han sido probados para el tratamiento de compuestos recalcitrantes, debido a que los reactivos utilizados (peróxido-hierro) son fáciles de manipular y no representan una amenaza potencial para el ambiente. Sin embargo, el proceso Fenton homogéneo, en el cual el hierro se encuentra en solución, tiene la desventaja de la separación del hierro y su reuso, lo cual implica costos adicionales. Para superar esta desventaja, es posible la incorporación del hierro a diferentes soportes tales como: hidróxidos dobles laminares (HDL) [1], sílica [2], carbón [3], entre otros. Una de las formas de mantener el hierro incorporado a un catalizador sólido es mediante la formación de óxidos mixtos provenientes de Hidróxidos dobles laminares (HDL) también conocidos como materiales tipo hidrotalcitas o arcillas aniónicas. Los HDL son una familia de compuestos inorgánicos de estructura laminar de fórmula general $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})^{2+}]^{x+} (\text{A}^-)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, donde M^{2+} es un catión divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+}), M^{3+} es un catión trivalente (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} , Mn^{3+}), A^- es un anión (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) [4], m es el número de moléculas de agua en la intercapa y el parámetro x es la relación entre los cationes que forman la lámina ($x = \text{M(III)}/[\text{M(II)}+\text{M(III)}]$). Ha sido reportado que el valor de x entre 0,2 y 0,4 es el óptimo para la formación de la fase HDL. Fuera de este intervalo se forman hidróxidos u otros compuestos [5].

Los HDL empleados como precursores para la obtención de óxidos mixtos permiten tener propiedades texturales controladas, alta estabilidad térmica, propiedades básicas intrínsecas y una excelente dispersión de las fases activas. Estos HDL pueden ser del tipo binario, ternario y hasta cuaternario dependiendo de la incorporación de dos, tres y hasta cuatro cationes. De otro lado, el empleo conjunto de diversas fases metálicas (metales de transición) reconocidas por sus propiedades catalíticas, conduce a un efecto sinérgico o cooperativo de los elementos presentes, hacia una mejora en las propiedades catalíticas del sólido

final.

Se ha demostrado que la actividad de algunos HDL binarios es limitada. Es así como Alejandre et al. [6], llevaron a cabo la oxidación del fenol sobre óxidos mixtos provenientes de HDL binarias y ternarias (CuAl , NiAl , CuNiAl) demostrando una mayor actividad catalítica para los óxidos ternarios. Valente et al. [7], estudiaron la adsorción y degradación fotocatalítica de fenol y el ácido 2,4 diclorofenoxiacético con óxidos de MgAl y MgZnAl provenientes de HDL, demostrando que el MgAl no presentó una baja actividad catalítica para ambos sustratos. Mantilla et al. [8], probaron óxidos de ZnAl y ZnAlFe en la fotodegradación de fenol y cresol, demostrando que el cresol no se degrada con el óxido ZnAl y el fenol sólo se degrada en un 20%. Sin embargo, para los óxidos ternarios los porcentajes de conversión fueron de 98% para el fenol y una completa conversión del cresol. Adicionalmente, es de hacer notar que la incorporación de metales, como el cinc, cobre o níquel, cuya lixiviación es más tóxica que la del hierro, tiene la desventaja de que las regulaciones son más estrictas para su descarga.

Enmarcados en el panorama descrito, el principal objetivo de la presente investigación se orientó a la preparación de los catalizadores MgFe , MgAl , FeAl y MgFeAl su caracterización y posterior uso en la degradación fotoasistida de fenol con luz solar para comparar su efectividad como catalizadores.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de los catalizadores.

Los catalizadores fueron preparados por el método de coprecipitación a baja saturación [10]. Para sintetizar los HDL MgFe y MgAl , se prepararon 250 mL de soluciones de las sales de nitrato de Mg^{2+} (0,1125 mol), y Al^{3+} o Fe^{3+} (0,0375 mol). Para el HDL MgFeAl se prepararon 250 mL de una solución con Mg^{2+} (0,1125 mol), Al^{3+} (0,01 mol) y Fe^{3+} (0,0275 mol) [10] en relación molar de $\text{Mg(II)}:\text{M(III)}$ 3:1, y $\text{Fe}:\text{Al}$ 2,75:1 [11]. Para el FeAl se prepararon 250 mL de una solución con Al^{3+} (0,1125 mol), y Fe^{3+} (0,0375 mol) en proporción $\text{Fe}:\text{Al}$ 1:3. En la obtención de los precursores, se utilizó un balón de tres bocas conectado a un embudo de adición que contenía la mezcla de sales, un termómetro y un medidor de pH. En el balón se colocaron 250 mL de la solución de Na_2CO_3 (Riedel-de Haën, 99%, grado p.a.), 0,075 M

($[\text{CO}_3^{2-}] = 0,5[\text{M}^{3+}]$). La adición de la solución de sales se realizó a un flujo de 1 mL/min, sobre la solución de Na_2CO_3 , con control de pH a 10, con adición de NaOH 2M (Riedel-de Haën, 99%, grado p.a) si hubiese sido necesario. La temperatura fue incrementándose desde 27°C hasta alcanzar 80°C al finalizar la adición de la solución salina. Se mantuvo esta temperatura durante 17 horas en reflujo. El gel obtenido fue lavado con agua destilada tibia, centrifugado y vuelto a lavar hasta alcanzar un pH próximo a 7. El sólido obtenido se secó en estufa a 100°C por 4 horas, pulverizado en un mortero y finalmente calcinado empleando una rampa de calentamiento de 20°C/min: la primera etapa fue a 270°C (20°C/min) por 30 min y una segunda etapa a 600°C, por 4 horas [12].

2.2 Caracterización de los catalizadores

Las medidas de área específica se llevaron a cabo por el método de BET usando N_2 como gas adsorbente en un aparato Micromeritics modelo ASAP 2010. La determinación de la estructura se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X de polvo (DRX) usando un difractómetro Siemens D500S. Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un espectrofotómetro con transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu 8400S, con una resolución nominal 4 cm^{-1} y 20 scans, de 400 a 4000 cm^{-1} . Las muestras se prepararon por dilución en bromuro potásico. Los análisis de termogravimetría (ATG) y térmico diferencial (ATD) se realizaron en un analizador térmico simultáneo TG/ATD/CDB/TA Instruments Q600 bajo una atmósfera reactiva de aire. Se utilizaron 9,7 mg de muestra, la cual fue analizada en el intervalo desde temperatura ambiente hasta alcanzar los 700°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Las energías de banda prohibida de los materiales en forma de polvo, se determinaron mediante espectrofotometría de UV-visible (miniscan XE plus) operado en el modo de reflectancia difusa. Las señales producidas fueron registradas en forma de la función de Kubelka-Munk $F(R)$, abarcando un intervalo de longitudes de onda de 400-700 nm con un tamaño de paso de 10 nm.

2.3 Reacción de oxidación

Se trabajó con una relación Fenol: H_2O_2 1:33 (56 g de peróxido por litro de solución fenólica) y 5 g/L de catalizador [13]. Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de vidrio de tres bocas

(KIMAX, vidrio de borosilicato) de 250 mL de capacidad. En una de las bocas se conectó un refrigerante para el control de volátiles, en otra boca un medidor de pH y en la tercera boca una conexión para 2 embudos de adición (adición del H_2SO_4 , NaOH y H_2O_2). Este sistema se colocó sobre una plancha con agitación magnética, con exposición al sol entre las 10:30 am y 12:30 pm, en días soleados en los jardines del edificio de Química de la Facyt, Bárbula, Venezuela (67°56', 10°10', 430 msnm) entre los meses de marzo a mayo. Para ello, se colocaron 50 mL de la solución de fenol (DQO de 11000 mg de O_2/L , 4700 ppm de fenol) y se dispersó el catalizador sólido en el líquido. Se realizaron los experimentos a diferentes valores de pH controlándolo por medio de la adición de ácido sulfúrico o hidróxido de sodio diluido. Finalizado el tratamiento se procedió a medir el volumen final de muestra degradada, para posteriormente realizar el proceso centrifugado, y se tomó una alícuota del sobrenadante. Se analizó la Demanda Química de Oxígeno (DQO) al sobrenadante a fin de determinar la eficiencia del proceso de degradación en cada uno de los experimentos realizados.

Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo condiciones similares de radiación solar (días soleados y relativamente despejados). La radiación solar se determinó utilizando la ecuación desarrollada por Samani [14],

$$R_s = k_{R_s} \times R_a \times \sqrt{T_{\max} - T_{\min}} \quad (1)$$

Donde R_s es la cantidad de radiación que llega a un plano horizontal en la superficie terrestre, R_a La radiación solar recibida en la parte superior de la atmósfera terrestre sobre una superficie horizontal ($\text{MJ m}^{-2} \text{ día}^{-1}$), cuyo valor varía a lo largo del año para diversas latitudes, $T_{\max}$ y $T_{\min}$ son las temperatura máxima y mínima del aire [°C], datos obtenidos de una estación meteorológica ubicadas cerca del área (Naguanagua) y k_{R_s} es un coeficiente de ajuste, cuyo valor es 0,19. El valor de radiación promedio obtenido fue de $273 \pm 18 \text{ W/m}^2$.

2.4 Caracterización de las muestras tratadas.

Como respuesta se empleó la DQO, obtenida por la digestión de la muestra en dicromato de potasio y ácido sulfúrico. La solución resultante fue incubada por 120 min a 150°C en un reactor para DQO

Modelo 45600- Hach-company, (USA). La DQO fue determinada colorimétricamente usando un espectrofotómetro DR/2010 (Hach Company, USA). Para realizar el cálculo del porcentaje de degradación en base a la DQO, se usaron las siguientes ecuaciones:

DQO= DQO obtenida para la muestra diluida $\times$ factor de dilución $\times$ corrección por dilución. (2)

Corrección por dilución= Volumen de solución obtenida después del tratamiento/Volumen de solución fenólica 50 mL (3)

La determinación de Fe se realizó por la técnica de absorción atómica a la llama en un equipo GBC Avanta 932A.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los catalizadores

Los espectros FT-IR de los sólidos sintetizados y calcinados son mostrados en la figura 1. Se observa una banda ancha para todos los sólidos, en el intervalo de 3550-3450 cm^{-1} debida a las vibraciones $\text{OH} \cdots \text{OH}_2$ y $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{OH}_2$ cuando el OH se encuentra asociado con grupos de agua por puentes de hidrógeno. Las bandas observadas en 2360 cm^{-1} se atribuyen al ion carbonato adsorbido en la superficie de las HDL cuando se están preparando las pastillas [13]. La banda a 1640 cm^{-1} es característica de la deformación del ángulo de la molécula de agua δHOH , relativa a puentes de hidrógeno. La banda a 1382 cm^{-1} es atribuida, generalmente, al ion carbonato (ν_3). Sin embargo, Tomganp et al. [15] atribuyen esta banda al ion nitrato, e indican que cuando ambos aniones están presentes, se puede observar una banda ancha o dos bandas. La zona comprendida entre 500 y 1000 cm^{-1} es característica de los octaedros que forman la lámina. La banda a 596 cm^{-1} para el MgFe y MgFeAl se puede atribuir al enlace Fe-OH [15]. El espectro FT-IR del sólido FeAl coincide con el reportado por Markov et al. [17], para el hidróxido carbonato de hierro, atribuyendo la banda a 639 cm^{-1} al $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$, sugiriendo que el aluminio no fue incorporado a la estructura.

Después de la calcinación a 600°C, todas las bandas disminuyeron su intensidad (figura 1B) y desaparece la banda a 1382 cm^{-1} . La banda a 686 cm^{-1} , para el sólido MgAl, se debe las vibraciones Al-Mg-O. Para el sólido FeAl, la banda observada a 560 cm^{-1} puede ser asignada a la vibración Fe-O-Fe. Los óxidos MgFeAl y MgAl también fueron analizados después

de varias semanas de calcinado, observando la aparición de una banda entre 1500 y 1400 cm^{-1} . Estas bandas se forman cuando el CO_2 es químicamente atrapado y estabilizado sobre la superficie de las partículas del óxido mixto, unido directamente como especies monodentadas sobre las especies O^{2-} (base Lewis) de fuerte basicidad [18,19].

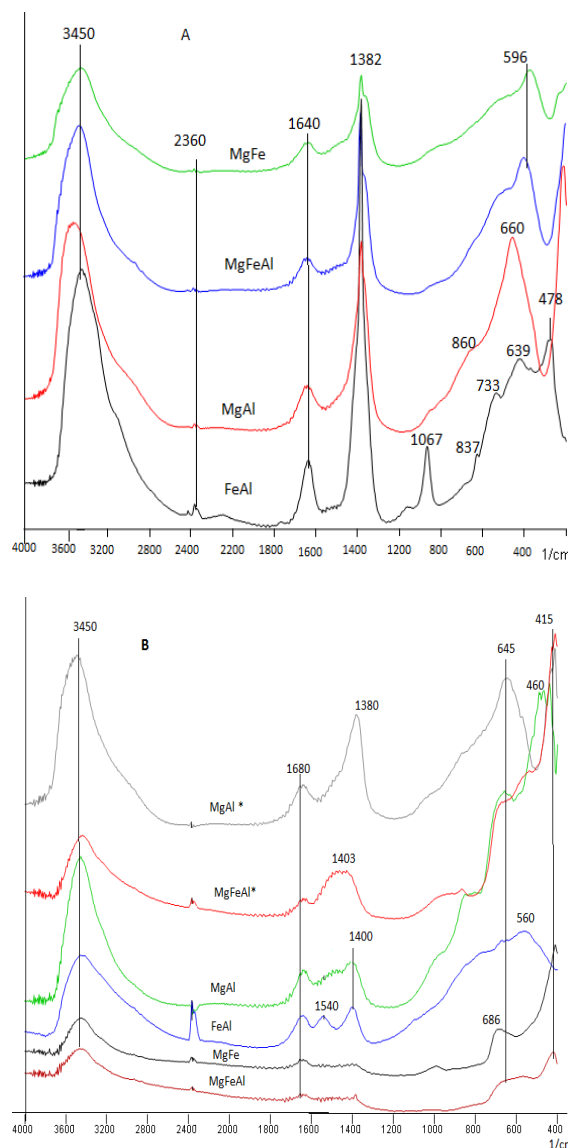


Figura 1. Espectros FT-IR. A. precursores secados (100°C). B. MgFeAl, MgFe, FeAl y MgAl recién calcinados (600°C), MgFeAl* y MgAl* IR después de varios semanas de calcinados.

La figura 2.A representa los difractogramas de rayos X realizados a los sólidos precursores después de

secados. Excepto el FeAl, todos los demás sólidos forman HDL durante la coprecipitación. Para los HDL MgAl, MgFe y MgFeAl los picos de difracción corresponden a las reflexiones características de HDL, con una serie de picos (0 0 l) que se presentan como líneas simétricas a bajos ángulos (planos de reflexión basal (0 0 l, l = 3,6) y reflexiones menos intensas para planos no basales (0 1 l, l = 2,5,8) [10]. Cuando un HDL se sintetiza con alta calidad cristalina, se puede observar en su perfil de difracción una o dos reflexiones después de los 2θ , 60°. Una de ellas, la reflexión (110), que en ocasiones puede aparecer acompañada por la reflexión (113), equivale a la distancia entre los cationes metálicos dentro de las láminas y al parámetro de celda a . Con la distancia de este plano es posible verificar la relación catiónica M^{2+}/M^{3+} .

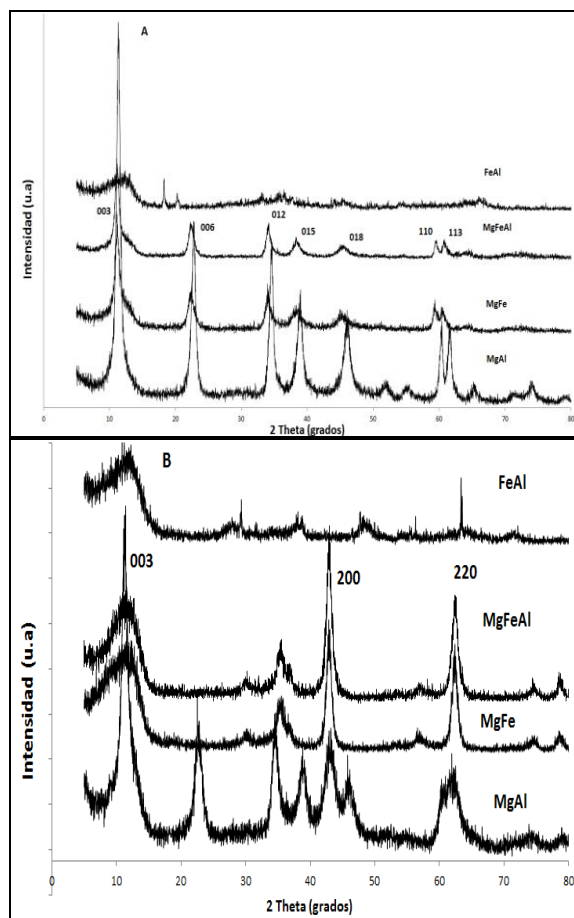


Figura 2. Difractograma de Rayos X. A. precursores secados a 100°C. B. precursores calcinados a 600°C

Los parámetros de celda se calcularon mediante las reflexiones 003 y 110, considerando un empaquetamiento hexagonal del material [10],

donde c corresponde al triple de la distancia (003), a es la distancia metal-metal promedio en la estructura (110) y d_{hkl} corresponde a la distancia interlamina. En la Tabla 1 se indican los parámetros de celda para los HDL MgFeAl, MgFe y MgAl. El parámetro de celda c se incrementó desde MgAl, MgFe hasta el valor máximo para MgFeAl, esto se atribuye al mayor radio iónico del Fe^{3+} (0,645Å) en comparación con el Al^{3+} (0,535Å) lo que ocasiona mayores distancias M-OH [20]. Sin embargo, se observa un valor similar para HDL MgFe y MgFeAl. Esto se debe a que el aluminio está en baja proporción con respecto al hierro (Fe/Al: 2,75/1) afectando poco el parámetro c en ambos HDL. Para el sólido FeAl después de secado, se evidencia la formación de un compuesto con poca cristalinidad, mostrando las reflexiones de hidróxido carbonato de hierro (II-III) a 2θ 18°, 20°, 36° [21], para este sólido en particular la estructura de HDL no puede formarse debido a la falta de cationes M(II) necesarios para la formación de las estructuras HDL. Estos resultados coinciden con lo reportado por los FT-IR.

La figura 2B representa los difractogramas para los diferentes hidróxidos calcinados. Al calcinar, colapsa la estructura de hidróxido y se forman los óxidos correspondientes [17]. Para los compuestos MgFe y MgFeAl se observan los picos a 2θ : 42,9° y 62,3° correspondientes a las reflexiones (200) y (220) características de las estructuras tipo periclase, Mg(FeAl)O (JCPDS-ICDD 4-0829). Las reflexiones débiles a 2θ : 35° y 56,8° corresponden a la fase espinela (Mg(FeAl)₂O₄) (JCPDS 34-0192) [12] y MgFe₂O₄ (magnesioferrita) (JCPDS 17-0465) [22]. Con esto se confirma la conversión a óxidos mixtos tipo periclase-espinela. Sin embargo, también se observa un pico en 2θ : 11°, el cual corresponde a fase HDL. Para el MgAl se observa una conversión casi completa a la fase HDL (2θ : 11°, 22°, 34°, 38°). Los sitios activos para adsorción de CO₂ sobre los HDL calcinados, están asociados con sitios básicos superficiales O²⁻-Mg²⁺ (MgO + CO₂ → MgCO₃). Esto confirma lo observado en los espectros FT-IR.

Para el sólido FeAl, después de la calcinación, las líneas coinciden con la forma γ -Fe₂O₃ [20] indicando que las especies del hierro fueron aisladas del Al₂O₃. Con respecto al área específica, como se observa en la tabla 1, ésta se ve aumentada para los HDL que contienen aluminio en su estructura.

Tabla 1. Características estructurales de los precursores (HDL) MgAl, MgFe, MgFeAl y FeAl.

Precursor (HDL)	Área específica BET $m^2 gcat^{-1}$		Color	d_{003}	Parámetro c (Å)	d_{110}	Parámetro a (Å)
MgAl	91	108*	Blanco	7,78721	23,3616	1,53232	3,06464
MgFeAl	80	85,5*	Ocre	7,91458	23,7437	1,55019	3,10038
MgFe	70	82*	Marrón	7,90877	23,7263	1,56638	3,13276
FeAl	68	122*	Marrón-rojizo	-	-	-	-

*Área específica después de calcinados a 600°C

Al calcar los sólidos, el área específica se incrementó. Este incremento se debe a la formación de numerosos microporos y canales en el material sólido durante la evaporación del agua de la intercapa y expulsión de los aniones [23].

Los resultados del análisis termogravimétrico (TG) y termodiferencial (ATD) de los sólidos se muestran en la figura 3. El HDL MgAl mostró dos picos endotérmicos a 217°C y 404°C, cada uno fue acompañado por una disminución del peso del material. Esto es un comportamiento típico de los HDL, el primer pico corresponde a la eliminación de agua fisisorbida e interlamilar sin colapso de la estructura y el segundo pico es debido a la descomposición de los aniones carbonatos y nitratos, y la condensación de los grupos hidroxilos en las capas octaédricas [24]. Para los HDL MgFeAl y MgFe los picos endotérmicos se desplazan a temperaturas menores especialmente cuando la sustitución de Al por Fe es completa. Este fenómeno podría estar relacionado con una menor estabilidad del cristal en las muestras con Fe como resultado de la distorsión causada por el mayor tamaño de los cationes Fe^{3+} [18]. Para el sólido FeAl no se observa el mismo patrón de los otros sólidos, confirmando que no se formó el HDL.

En la figura 4A se presentan los espectros de reflectancia difusa para los óxidos, mostrando para MgFe, MgFeAl y FeAl una alta reflectancia en el rango visible, a diferencia del óxido MgAl, indicando su baja absorción.

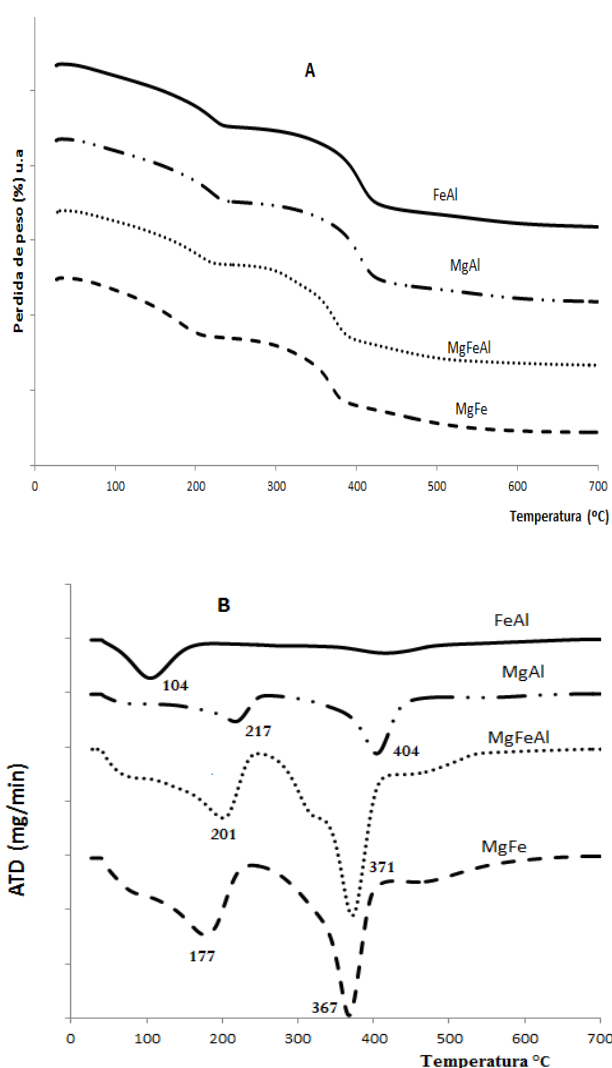


Figura 3. A. Análisis termogravimétrico B. Análisis térmico diferencial de los sólidos.

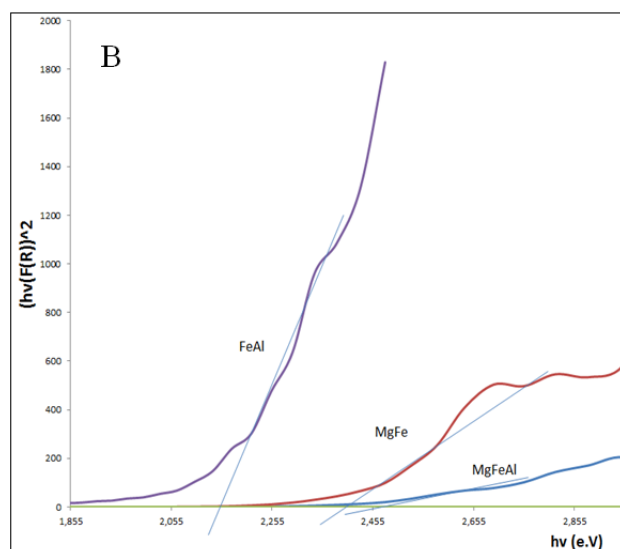
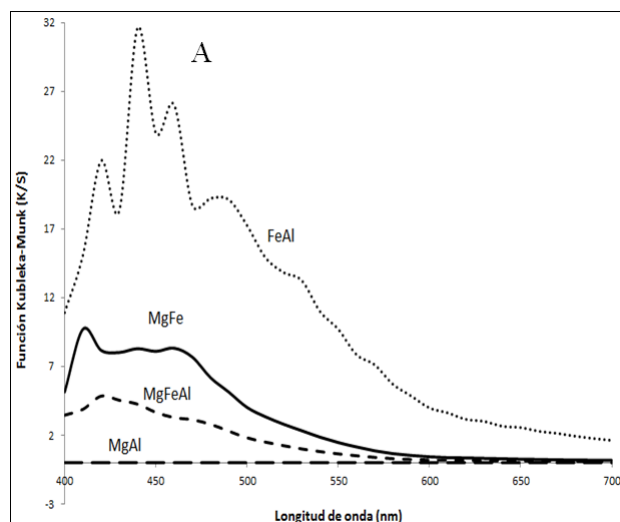


Figura 4. A. Espectros de reflectancia difusa para los sólidos MgAl, MgFeAl, MgFe y FeAl. B. Gráfico de la sección del Espectro Vis. en forma de $(\alpha h\nu)^2$ vs E utilizada para el cálculo de E_g .

Mediante la espectroscopia de reflectancia difusa puede estimarse, de manera relativamente sencilla, la energía de banda prohibida o band-gap (E_g). Usualmente, los procesos fotocatalíticos se basan en la generación de pares electrón/hueco en la superficie de un sólido por medio de la excitación de la banda gap. Valores de energía de banda gap grandes indican una disminución en la capacidad semiconductor y teóricamente se reduce su actividad fotocatalítica [25]. La energía de banda gap (E_g) puede ser determinada a partir de la teoría de Kubelka-Munk:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R \quad (4)$$

donde $F(R)$ es la función Kubelka-Munk y R la reflectancia. Esta ecuación puede ser escrita como:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/n} \quad (5)$$

donde α es el coeficiente de absorción, el cual es proporcional a $F(R)$, A es una constante de energía independiente, $h\nu$ es la energía del fotón y el exponente n es determinado por el tipo de transición, $n=2$ para una transición directa entre las bandas (de valencia y banda de conducción). La E_g se determina al graficar $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ y extrapolando una línea recta a partir de la curva hacia el eje de la abscisa, cuando α es igual a cero, $E_g = h\nu$ [26]. Los valores así obtenidos están representados en la Tabla 2.

Para el óxido MgFe se obtuvo un valor de E_g de 2,40 e.V, cercano al reportado por Köferstein et al. [26]. Este valor le confiere características de semiconductor al sólido. Con respecto al MgFeAl no se encontró bibliografía que reportara el valor de banda gap para un compuesto con características similares, pero considerando que la incorporación del aluminio se realizó en pequeña proporción con respecto al hierro se puede suponer que el valor reportado en este trabajo (2,47 eV) es apropiado. Con respecto al sólido FeAl, es el que presenta menor banda gap. Este resultado es cercano al reportado para el $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ [27] y es comparable a los reportados en la bibliografía para la hematita [28, 29]. En vista de los resultados el orden de capacidad como semiconductor fotocatalítico sería el siguiente: FeAl>MgFe>MgFeAl.

3.2 Aplicación de los catalizadores en la degradación de fenol.

Se probaron los catalizadores sintetizados en su forma calcinada en la degradación fotoasistida del fenol, ajustando el pH del medio de reacción a un valor próximo a tres, obteniendo los resultados reflejados en la tabla 2.

Para el caso de los catalizadores MgAl y FeAl, se observa que la DQO aumenta con respecto al valor inicial (11000 mg O_2/L). Esto se debe a una posible polimerización del fenol ya que al iniciar la reacción entre el fenol y los radicales oxhidrilos se conjugan una serie de reacciones en la que dos o más radicales fenoxi se acoplan, dando lugar a la formación de otros intermediarios más complejos, como moléculas de hasta dos anillos aromáticos

unidos entre sí [30], lo que genera una mayor demanda de oxidante y por ende una mayor DQO. Para el catalizador MgAl, resulta interesante el valor obtenido de DQO, ya que debido a su valor de banda gap, no se esperarían propiedades de semiconductor fotocatalítico y además no presenta cationes con actividad redox. Como posible explicación se ha planteado que algunas fotorreacciones que se dan en la superficie de los óxidos metálicos no son todas fotocatalíticas, ya que la fotoexcitación en los sólidos puede causar su transición a otros estados de excitación metaestables, por ejemplo la formación de defectos fotoinducidos localizados en la superficie de los óxidos, los cuales pueden servir como centros activos para fotorreacciones en la superficie [31]. En relación al catalizador FeAl, como se indicó anteriormente, el posible compuesto obtenido fue Fe_2O_3 . Se ha reportado con este óxido pobre actividad catalítica para procesos Fenton [27], coincidiendo con los resultados de este trabajo.

Tabla 2. Efecto del tipo de catalizador en la remoción de materia orgánica para la degradación de fenol.

Catalizador	Proporción Mg/Fe/Al	E_g (eV)	DQO (mg O_2/L)	% Remoción DQO
MgFeAl	(3/0,75/0,25)	2,47	1305	88
MgFe	(3/1/0)	2,40	3504	68
MgAl	(3/0/1)	5,47	15900	-
FeAl	(0/1/3)	2,15	18000	-

Con respecto a los catalizadores MgFe y MgFeAl, como se observa en la tabla 2, para el óxido mixto MgFeAl se obtuvo un mayor porcentaje de remoción (88%) y con el catalizador MgFe se obtiene 68% de degradación. Una las diferencias entre ambos, es el valor de banda gap, que para el catalizador MgFe es menor y a menor energía de banda gap aumenta su capacidad de semiconductor; sin embargo en este caso se observa como para el catalizador MgFe su capacidad de degradación fue menor. Esto implica necesariamente, que las propiedades estructurales del catalizador son más importantes al momento de la interacción entre el catalizador, el peróxido y el fenol que sus características como fotocatalizador. Estos resultados coinciden con los reportados por Karunakaran y Dhanalakshmi [28], quienes

probaron 21 semiconductores para la degradación de fenol con luz solar, demostrando que la eficiencia fotocatalítica no está en concordancia con la energía de banda gap. Ellos también indican que la fotorreactividad de los semiconductores se determina por la estructura del cristal, morfología, tamaño y forma del mismo.

Con los resultados anteriores también se evidencia que el catalizador proveniente del HDL ternario, posee mayor actividad. Otra diferencia importante entre el MgFe y MgFeAl es la presencia de aluminio. El aumento en la capacidad de degradación del óxido MgFeAl sugiere que el aluminio podría favorecer la dispersión metálica y por tanto mejorar la capacidad de interacción del catalizador con el peróxido para la generación del radical oxhidrilo.

3.3 Influencia del pH sobre el proceso de degradación con el catalizador MgFeAl.

En función al mejor catalizador, se decidió estudiar la influencia del pH durante los experimentos. En la tabla 3 se observa como para el experimento N° 1 no hubo variación en la DQO.

Tabla 3. Efecto del pH en la remoción de materia orgánica en la degradación de fenol para el catalizador MgFeAl.

N° de experimento	pH	DQO _f mg O_2/L	Remoción DQO (%)	[Fe] en la solución mg/L
1	9,2	11000	0	0
2	6,5	18000	-	0
3	3,2	1305	88	23
4	2,5	559	94	91
5	1,6	421	96	255

Adicionalmente para el experimento N° 1 se realizó un espectro FT-IR al sólido después del experimento (figura 5), sin evidenciar adsorción del fenol sobre el catalizador ya que al compararlo con el catalizador fresco, sólo se observa una banda a 1049 cm^{-1} que corresponde probablemente a la incorporación de sulfato a la estructura [10].

Para el experimento N° 2, se observó un valor de DQO de 18000 mg O_2/L , mayor al valor de DQO inicial, lo que sugiere que se inicia el proceso, pero como se explicó anteriormente sólo se llega a la

formación de polímeros que requieren mayor oxidante.

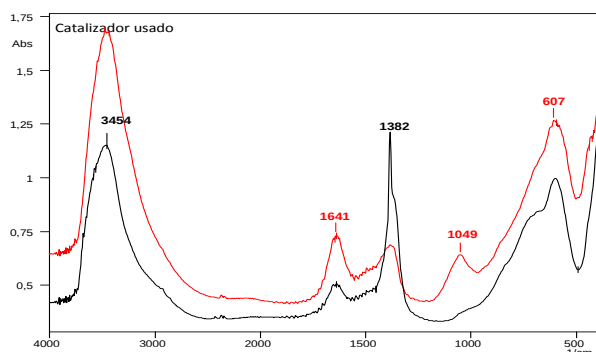
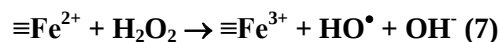
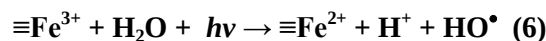


Figura 5. Espectros FTIR del catalizador MgFeAl antes y después de la reacción con peróxido a pH 9.

Para explicar estos resultados, se considera un mecanismo propuesto para la fotodegradación de compuestos orgánicos con catalizadores que contienen Fe en su estructura (denotado como $\equiv\text{Fe}$)

[33]. En primer lugar, por efecto de la radiación se reducen los sitios $\equiv\text{Fe(III)}$ en la superficie del catalizador a $\equiv\text{Fe(II)}$ (ecuación 6), seguidamente el peróxido se acerca y reacciona con el $\equiv\text{Fe(II)}$ para producir los radicales oxhidrilos (ecuación 7).



En la figura 6, se ilustra como la superficie del catalizador en medio básico posee carga neta negativa. Mientras más básico sea el pH del medio, la interacción entre el catalizador y la molécula del peróxido es mínima debido a repulsión electrostática y por tanto no ocurrirá la interacción entre el peróxido y el catalizador para la producción del radical oxhidrilo. A medida que se acidifica la solución, los sitios básicos van siendo ocupados por los H^+ formándose $-\text{M}-\text{OH}_2^+$ [34] y de esta manera se puede producir el acercamiento entre el peróxido y el catalizador.

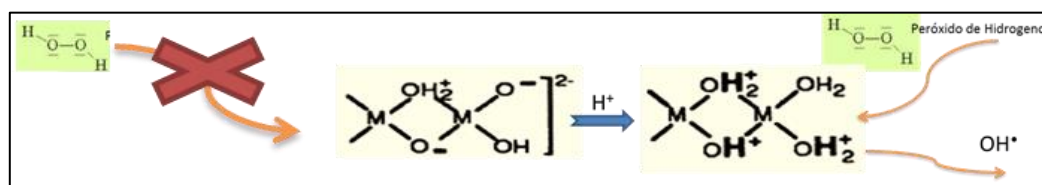


Figura 6. Ilustración sobre la interacción entre el peróxido de hidrógeno y la superficie del catalizador. (fuente propia)

Así mismo, se ha reportado que bajo condiciones ácidas o neutras la superficie protonada de óxidos de hierro favorece la formación de complejos de esfera interna: óxido-fenol, mientras que bajo condiciones básicas la combinación de OH^- con el Fe^{3+} y Fe^{2+} sobre la superficie del óxido puede separar los reactivos de los centros metálicos [33].

Para los experimentos 3, 4 y 5 se observa un aumento en el porcentaje de degradación de DQO, pero también un incremento en la concentración de Fe en solución lo que implica que por efectos del pH lixivia parte del hierro y el proceso de degradación ocurre, en parte, mediante foto-Fenton homogéneo [33].

Estos resultados indican que el pH es uno de los parámetros más importantes que influye en la oxidación catalítica del fenol con peróxido de hidrógeno en fase heterogénea por tanto se recomienda que el pH se mantenga entre 3 y 5 para

este catalizador en particular. Actualmente se está usando diseño de experimentos para obtener las mejores condiciones en la degradación del fenol con este óxido.

4. CONCLUSIONES

Para todos los precursores la fase HDL fue detectada por DRX, excepto para el sólido FeAl, lo cual es consistente con la poca pérdida de peso y la débil intensidad de los picos endotérmicos mostrados en las curvas TGA -DTA y los espectros infrarrojos.

Para los HDL MgFe y MgFeAl al ser calcinados a 600°C se observaron las fases MgFe_2O_4 , Mg(FeAl)O , $(\text{Mg(FeAl)}_2\text{O}_4)$ confirmando la formación de óxidos mixtos tipo espinela-periclasa.

Para el FeAl se sugiere la formación del Fe_2O_3 .

Para el MgAl la adsorción de humedad ocasiona la conversión parcial del óxido a HDL.

De las muestras sintetizadas el óxido MgFeAl mostró la más alta efectividad en la degradación del fenol con peróxido de hidrogeno y luz solar (88% remoción DQO), seguido del MgFe (68% de remoción DQO). Para el MgAl y FeAl, se evidenciaron inicios en el proceso de degradación, pero no resultaron ser eficientes en la remoción del fenol.

También se pudo evidenciar que el valor de banda gap no está directamente relacionada con la efectividad en la degradación de fenol con luz solar, ya que el compuesto con menor banda gap, no fue el más efectivo.

De este trabajo se obtuvo que el catalizador MgFeAl es efectivo en la degradación del fenol, pero el pH es un factor que debe ser estrictamente controlado.

5. AGRADECIMIENTOS

Al proyecto Fonacit (PAE-Fonacit N° 2011000797) por el apoyo económico recibido.

Al personal del departamento de Química de la Facyt y del CIMA UC, por su valiosa colaboración. Al Dr. Aaron Muñoz (Cimbuc) por su valiosa colaboración en la obtención de los espectros de reflectancia difusa.

6. REFERENCIAS

- [1]. Shiraga M., Kawabata T., Li D., Shishido T., Komguchi K., Sano T., Takehira K. Appl Clay Sci. 2006; 33: 247–259.
- [2]. Adam F., Andas J., Rahman, I. Chemical Engineering Journal. 2010; 165: 658–667.
- [3]. Nguyen, T., Phan, N., Do, M., Ngo, K. Journal of Hazardous Materials. 2011; 185: 653–661.
- [4]. Martínez, D. y Carbajal, G. Avances en Química. 2012; 7 (1): 87-99.
- [5]. Vulic, T., Reitzmann, A., Lázár, K. Chemical Engineering Journal. 2012; 207-208: 913-922.
- [6]. Alejandro, A., Medina, F., Rodríguez, X., Salagre, P., Cesteros, Y., Sueiras, J.E. Applied Catalysis B: Environmental. 2001; 30: 195-207.
- [7]. Valente, J., Tzompantzi, F., Prince, J., Cortez, J., Gomez, R. Applied Catalysis B: Environmental. 2009; 90: 330–338.
- [8]. Mantilla, A., Tzompantzi, F., Fernández, J., Díaz, J., Gómez, R. Catalysis Today. 2010; 150: 353–357.
- [9]. Carja, G., Husanua, H., Gherasima, C., Iovub, H. Applied Catalysis B: Environmental. 2011; 107: 253–259.
- [10]. Kawabata T., Fujisaki, N., Shishido T., Nomura, K., Sano T., Takehira, K. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006; 253: 279–289.
- [11]. Pavel, O., Tichit, D., Marcu, I. Applied Clay Science. 2012; 61: 52–58.
- [12]. Zhou, S., Qian, Z., Sun, T., Xu, X., Xia, C. Applied Clay Science. 2011; 53: 627-633.
- [13]. Samani, Z. Journal of Irrigation and Drainage Engineering. 2000; 126 (4): 265,267.
- [14]. Tongamp, W., Zhang, Q., Saito, F. Powder Technology. 2008; 185: 43–48.
- [15]. Kuśrowski, P., Rafalska-Łasocha, A., Majda, D., Tomaszewska, D., Dziembaj, R. Solid State Ionics. 2001; 141–142: 237–242.
- [16]. Markov, L.; Blaskov, V.; Klissurski, D. J. Mater. Sci. 1990; 25: 3096-3100.
- [17]. León, M., Diaz, E., Vega, A., Ordóñez, S., Auroux, A. Applied Catalysis B: Environmental. 2011; 102: 590–599.
- [18]. Abelló, S. Síntesi i Caracterització de Materials Basics i la se va aplicacio en reaccions d'interes industrial, Tesis Ph.D. Tarragona (España): Universitat Rovira i Virgílie, 2005. p 45-46.
- [19]. Rozov, K., Berner, U., Taviot-Gueho, C., Leroux F., Renaudin, G., Kulik, D., Diamond, L.W. Cement and Concrete Research. 2009; 40, (8): 1248-1254
- [20]. Balasamy, R., Khurshida, A., Al-Ali, A., Atanda, L., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K., Al-Khattafa, S. Applied Catalysis A: General. 2010, 390: 225–234.
- [21]. Benselka-Hadj Abdelkader, N., Bentouami, A., Derriche, Z., Bettahar, N., C. de Menorval, L. Chemical Engineering Journal. 2011; 169: 231–238.
- [22]. Vulić, T., Hadnadjev, M., Marinković-Nedućin, R. Journal of Microscopy. 2008; 232: 634–638.
- [23]. Balasamy, R., Tope, B., Khurshida, Al-Ali, A., Atanda, L., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K., Al-Khattafa, S. Applied Catalysis A: General. 2011; 398: 113–122.
- [24]. Valente, J., Tzompantzi, F., Prince, J., Cortez, J., Gomez, R. Applied Catalysis B: Environmental. 2009; 90: 330–338.
- [25]. Köferstein, R., Walther, T., Hesse, D., Ebbinghaus, S. J Mater Sci. 2013; 48: 6509–6518.
- [26]. Guo, L., Chen, F., Fan, X., Cai, W., Zhang, J. Applied Catalysis B: Environmental. 2010; 96: 162–168.
- [27]. Wang, C., Liu, H., Sun, Z. International Journal of Photoenergy. 2012; 2012: 10 p.

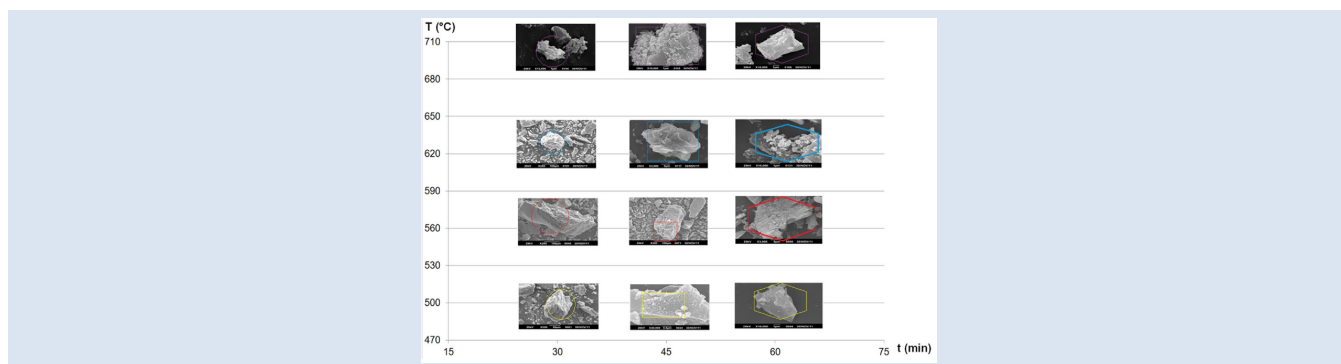
- [28]. Karunakaran, C., Dhanalakshmi, R. Solar Energy Materials & Solar Cells. 2008; 92: 1315– 1321.
- [29]. Belhadj N., Abdelhédi, R., Savall, A. Journal of Applied Electrochemistry. 2009; 39, (5): 663-669.
- [30]. Mantilla, A., Jacome-Acatitla, G., Morales-Mendoza, G., Tzompantzi, F., Gomez, R. Ind. Eng. Chem. Res. 2011; 50: 2762–2767.
- [31]. Ohishi, Y., Kawabata, T., Shishido, T., Takaki, K., Zhang, Q., Wang, Y., Nomura, K., Takehira, K. Applied Catalysis A: General. 2005; 288: 220–231.
- [32]. Chen, J. y Zhu, L. Sep. Purif. Technol. 2009; 67: 282–288.
- [33]. Zhang, S., Zhao, X., Niu, H., Shi Y., Cai, Y., Jiang, G. Journal of Hazardous Materials. 2009, 167: 560–566.
- [34]. Sable, S., Medina, F., Contreras, S. Applied Catalysis B: Environmental. 2014, 150– 151: 30–36.

EVALUACIÓN DE POSIBLES MEJORAS EN LA CALIDAD DEL COQUE RETARDADO VENEZOLANO POR MEDIO DEL MANEJO DE LAS CONDICIONES DE DISEÑO Y OPERACIÓN DEL TAMBOR DE COQUIZACIÓN

Sergio Salazar¹, Narciso Pérez^{2*}, Rafael Urbina², Alejandra Meza³

1: Laboratorio de Carbón y Residuales de Petróleo, Universidad Simón Bolívar. 2: Departamento de Procesos y Sistemas, Ofic. 318, Universidad Simón Bolívar. 3: Escuela de Ingeniería Química, Ofic. 125A. Universidad Central de Venezuela.

*e-mail: naperez@usb.ve



RESUMEN

Se elaboró un montaje experimental a escala de laboratorio para reproducir el rendimiento y la calidad de productos del proceso de Coquización Retardada utilizando cortes de refinería de origen venezolano. El montaje desarrollado permitió recolectar la totalidad de los productos líquidos y sólidos generados. El diseño experimental utilizado, permitió evaluar el efecto de las condiciones de diseño y de operación utilizadas, tales como: temperatura del tambor, tiempo de reacción, rampas de calentamiento dentro del horno y orientación del reactor. Los resultados de caracterización de coque (estudio de textura óptica, MEB (sólidos) y evaluación cinética de los cambios morfológicos del coque), indican que todas las condiciones de operación y diseño estudiadas impactan en las características y composición final de los productos y que un estudio detallado de las relaciones entre las condiciones y las propiedades de los productos permitirían proponer mecanismos de reacción y mejores condiciones de operación para obtener productos líquidos de calidad comercial y coque con propiedades morfológicas adecuadas para un uso futuro alternativo al de combustible o por lo menos para favorecer la eficiencia del proceso de coquización. En este trabajo se recomienda continuar los estudios con otros cortes de refinería con propiedades SARA diferentes al empleado, realizar un estudio equivalente para evaluar los cambios en la calidad de los líquidos condensados obtenidos con el fin de encontrar correlaciones entre cada uno de esos grupos con la calidad de los productos a condiciones experimentales específicas y ejecutar el estudio en la planta a escala piloto diseñada para evaluar su efecto sobre las condiciones estudiadas durante el escalamiento.

Palabras Claves: Coquización Retardada, Condiciones Operacionales, Coque, Mesofase, Escala de Laboratorio

EVALUATION OF POTENTIAL IMPROVEMENTS IN THE QUALITY OF THE VENEZUELAN DELAYED COKE THROUGH MANAGEMENT OF THE CONDITIONS OF DESIGN AND OPERATION OF THE DRUM OF COKING

ABSTRACT

An experimental setup was developed at laboratory scale to reproduce the performance and quality of products of the Delayed Coking process, using intermediates products from Venezuelan refineries. The assembly developed allowed to collect all the liquid and solid products generated. The experimental design allowed us to evaluate the effect of the conditions of design and operation involved, such as drum temperature, reaction time, ramps of heating inside the furnace and orientation of the reactor. The results of characterization of the products composition of metals, optical texture, MBE (solid), indicate that all design and operating conditions studied have an impact on the characteristics and composition of the final product and that a detailed study of the relations between the conditions and the properties of the products would propose reaction mechanisms and better conditions of operation to get liquid products of commercial quality and coke with morphological properties appropriate for a future use alternate to the fuel. This work recommends continuing the studies with other cuts of refinery with SARA properties different to the employee, in order to find correlations between each of these groups with the quality of the coke and specific experimental conditions and run the study in the plant designed at scale pilot to evaluate their effects over studied conditions during the scaling.

Keywords: Delayed coking, coke, operational conditions, coke, mesophase, laboratory scale

1. INTRODUCCIÓN

Según cifras oficiales publicadas por la OPEP en el Annual Statistical Bulletin 2010/2011 [1], las reservas totales del planeta se calculan en 1,46 billones de barriles, de los cuales, más de las tres cuartas partes están concentradas en sus 12 países miembros. Luego de la incorporación de nuevas reservas probadas a inicios del 2011, Venezuela paso a ser el país que ocupa el primer lugar en reservas certificadas, alcanzando un total de 296 mil 501 millones barriles de petróleo [2]. A diferencia de Arabia Saudita y los demás países miembros de la OPEP, la mayor parte de las reservas de Venezuela son del tipo pesado y extrapesado. Este tipo de crudos presentan una serie de dificultades de explotación, transporte y procesamiento además de presentar alto contenido de heteroátomos y metales como azufre, vanadio, y níquel.

La Coquización Retardada (CR) es uno de los procesos más utilizados para el procesamiento y refinación de crudos pesados y residuales de petróleo. Consiste en una tecnología de craqueo térmico que permite aumentar los rendimientos en productos más ligeros de mayor valor comercial, aumentando así el margen de refinación. La principal desventaja de este proceso es que se generan grandes cantidades de coque (sub-producto), que para el caso de Venezuela posee características y propiedades estructurales que no le proporcionan propiedades mecánicas adecuadas para usos comerciales, además de poseer alto contenido de metales y azufre lo que imposibilita su uso como combustible, dificultando su comercialización y convirtiéndolo en un pasivo ambiental que se acumula a cielo abierto que puede ser arrastrado por la lluvia y el viento afectando poblaciones aledañas y al medio ambiente.

Con este trabajo se estudia la posibilidad de mejorar la eficiencia del proceso de coquización retardada, por medio de la búsqueda de las mejores condiciones para obtener un coque con una dureza que permita la mayor extracción posible de los hidrocarburos volátiles, sin que eso represente un aumento insostenible de los tiempos de decoquización.

La dureza del coque está relacionada con el tipo de microestructura que se forma en su superficie: estructuras más ordenadas y conformadas por grupos microcondensados tienen tendencia a generar

coques menos duros, por el contrario coques con estructuras más desordenadas y fluidas generan coques de alta dureza. Dos coques con la misma composición química pueden tener diferente dureza, por lo que se puede considerar que la dureza no depende solamente de la composición sino de las condiciones con que se forma la mesofase durante el proceso de coquización retardada.

1.1 El proceso de Coquización Retardada

Consiste en el craqueo térmico por cargas en un reactor denominado tambor de coquización. Con este proceso se obtienen productos livianos a partir de residuos pesados, retardando las reacciones de polimerización y condensación que conducen a la formación de coque [3-6].

El principal producto del proceso, y que por tanto justifica su operación son los cortes de líquidos obtenidos con °API, viscosidad y contenido de metales y azufre, que hacen posible su tratamiento por vía de procesos convencionales. El producto residual obtenido, el coque, puede tener una dureza tan elevada que dificulta su extracción del tambor durante el proceso de decoquización, aumentando los ciclos de operación del tambor y afectando la rentabilidad del proceso. Basado en lo anterior, el control de la calidad del coque es fundamental, ya que coques muy duros disminuyen la eficiencia del proceso, mientras que coques muy blandos representan una disminución de la eficiencia por poseer exceso de material volátil disminuyendo así los líquidos condensables obtenidos.

Existen diferentes tecnologías en el diseño de las plantas a escala industrial, la alimentación fresca es calentada antes de ingresar a la torre fraccionadora, donde cualquier producto volátil o ligero producido es separado por el tope de la torre, y el residuo sale por el fondo para ser precalentado e introducido al tambor de coquización. Los tambores tienen una estructura vertical y vienen por pares, la alimentación precalentada se realiza por el fondo para favorecer la salida de los livianos y gases a condensar por el tope hasta la torre fraccionadora, a partir de aquí pueden haber variaciones del proceso, pero en general todos separan los gases livianos, naftas y gasóleos. La figura 1 presenta un diagrama de flujo de una planta de coquización retardada que emplea esta descripción, donde 1 representa el tambor de coquización, 2 el horno, 3 intercambiador de calor, 4 fraccionador, 5 bomba y 6 unidad de

recuperación de gases.

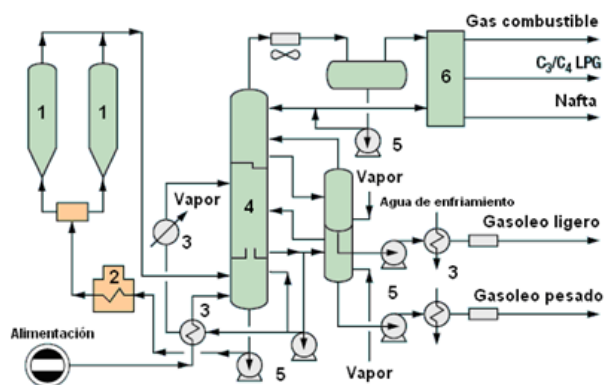


Figura 1. Diagrama de flujo de una planta de coquización retardada [6].

El proceso de coquización retardada involucra una reacción química en dos etapas, que consiste en una etapa de craqueo térmico y una etapa de polimerización.

La reacción de craqueo térmico es la responsable de la conversión hacia los productos livianos. Requiere temperaturas superiores a 350 °C, temperatura a la cual comienza el declive o ruptura de los enlaces carbono-carbono.

La polimerización es una reacción endotérmica y es la responsable del incremento del peso molecular del residuo hasta la generación del coque. La polimerización es iniciada con el aumento de la temperatura cuando los distintos sitios reactivos presentes en las moléculas como dobles enlaces reaccionan, o a partir de radicales libres generados durante la pirolisis, los cuales se pueden combinar generando rearrreglos y condensaciones de mayor peso molecular. La reacción de polimerización requiere de un tiempo mayor que la de craqueo, el tiempo de residencia necesario para que se puedan llevar a cabo estas reacciones es provisto por la duración del llenado del tambor, y es entonces cuando en el diseño de este equipo se debe establecer un tiempo de residencia que permita mantener una selectividad elevada hacia las reacciones de craqueo térmico [7].

La formación de coque pasa por el desarrollo de una etapa previa denominada mesofase donde los hidrocarburos pesados dejan de fluir y se rearrreglan espacialmente por medio de la formación de núcleos denominado mesógenos, para posteriormente con el enfriamiento convertirse en coque de petróleo.

Los rendimientos de los procesos varían dependiendo de las condiciones de operación, la tecnología empleada y las características de la alimentación. Generalmente se obtienen rendimientos en los siguientes rangos:

Gas y LPG: 6 – 15 % p/p.

Destilados (nafta y gasóleos): 40 – 60 % p/p.

Coque: 25 – 40 % p/p.

1.2 Caracterización de los productos

1.2.1 Análisis SARA

Consiste en separar los diferentes componentes de la muestra en 4 fracciones: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA), basándose en la diferencia de solubilidad de cada una de estas fracciones en diversos solventes.

Este proceso de separación es comúnmente realizado por cromatografía de columna y está precedida por la separación de las distintas fracciones de maltenos (saturados, aromáticos, resinas; fracción soluble en n-hexano) y asfaltenos. También la separación SARA se hace a través de cromatografía de capa fina.

Una vez separados los asfaltenos (precipitados) de los maltenos ya sea por cromatografía de capa fina o de columna, se emplea n-hexano como eluyente adicionándolo continuamente hasta separar la fracción de saturados. Posteriormente, se puede ir incrementando la polaridad del eluyente para extraer las demás fracciones, se suele emplear tolueno para separar los aromáticos y por último metanol para arrastrar las resinas. La columna emplea sílica como relleno.

1.2.2 Análisis de superficie del Coque

La calidad del coque está directamente relacionada con la textura óptica, la cual es definida por el tamaño, forma y orientación de las diferentes estructuras cristalinas presentes en el material [8]. La textura óptica se ve impactada por el desarrollo de la mesofase durante el proceso de carbonización que es determinada por la reactividad de los componentes de la alimentación, tiempo de residencia en el tambor, temperatura y presión.

El análisis de superficie del coque consiste en un examen microscópico con luz polarizada sobre las superficies pulidas del coque, y se fundamenta en el cambio de polarización de la luz reflejada en estas

superficies, de acuerdo con el ángulo de las capas graníticas presentes del coque. Estas capas pueden presentarse alineadas entre sí, o bien de manera desordenada, presentando anisotropía y una diversidad de texturas observables en el microscopio óptico, mostrando zonas de diferente intensidad en coloración, las cuales varían en forma, orientación y tamaño; pudiendo tener extensión desde varios micrones hasta cientos de micrones [9].

Sistemas altamente reactivos forman coques de pequeños tamaños (isotrópicos o mosaicos). Alimentaciones con alto contenido de compuestos de alto peso molecular producen coque con texturas de gran tamaño tipo dominio, correspondientes a sistemas de baja viscosidad que favorece al desarrollo y formación de la mesofase. Grupos funcionales como hidroxilos y carbonilos aceleran el proceso de polimerización, ocasionando rearrreglo molecular y coalescencia de la mesofase produciendo coques de pequeño tamaño tipo mosaico. Altos pesos moleculares generan hidrógeno y metano que al liberarse reorientan la mesofase y producen estructuras alargadas tipo fluidas [8].

El índice de textura óptica (OTI) proporciona un valor aproximado del número de texturas predominantes en la muestra con las dimensiones correspondientes a un tipo particular de textura. Para el cálculo, luego de realizar el conteo de estructuras presentes en cada muestra en su correspondiente pastilla, se emplea la siguiente fórmula.

$$OTI = \left(\sum f_i \times n_i \right) / N \quad (1)$$

f_i : índice de textura óptica.

n_i : número de gránulos o puntos presentes con el mismo f_i para cada campo.

N : número total de gránulos o puntos del conteo.

La tabla 1 presenta los tipos de texturas con sus respectivos tamaños, abreviaciones y factor OTI (f_i).

2. PARTE EXPERIMENTAL

El montaje experimental consistió en:

Un horno.

Un reactor.

Un condensador de doble tubo.

Una bomba de agua.

Trampa para gases: gases ácidos de azufre (burbujeo en solución de acetato de cadmio, gases livianos no condensables (burbujeo en acetona).

Un termorregulador.

Un termopar.

A continuación en la figura 2 se representa gráficamente el montaje para la configuración horizontal. Para la configuración vertical, el reactor es rotado 90°.

Tabla 1. Nomenclatura OTI [9].

Componente de textura observada en el microscopio	Abreviación	Tamaño	Índice de textura (OTI)
Isotropía	I	Sin actividad óptica	0
Mosaico de grano fino	Mf	<1,5µm	1
Mosaico de grano medio	Mm	1,5-5,0µm	3
Mosaico de grano grueso	Mc	5,0-10,0µm	7
Anisotropía de flujo mediano	MFA	< 30µm largo < 5 V ancho	7
Supra mosaicos	Ms	Mosaicos alineados	10
Dominios pequeños	SD	10,0- 60,0µm	20
Anisotropía de flujo amplio	CFA	30- 60µm 5-10µm ancho	20
Dominios	D	> 60µm	30
Anisotropía de dominio de flujo	FD	> 60µm largo > 10µm ancho	30

El reactor fue fabricado de acero inoxidable con una longitud y diámetro interno de 9,355 +/- 0,005cm y 2,440 +/-0,005cm respectivamente, este fue colocado dentro del horno; el condensador fue hecho de cobre y emplea 5 L de agua de enfriamiento impulsado por una bomba a un flujo controlado de 1 L/min. El calentamiento y la temperatura del horno fueron controladas por un termorregulador Arthur Thomas. Phila, PA. USA.

Se empleó residual de vacío proveniente de la Refinería de Amuay (Venezuela) como alimentación, las cargas introducidas al reactor fueron de aproximadamente 7 g. Una vez sellado en el reactor este fue sometido a prueba de fuga a una presión de 120 psi, la temperatura del refrigerante se registró cada 5 min.

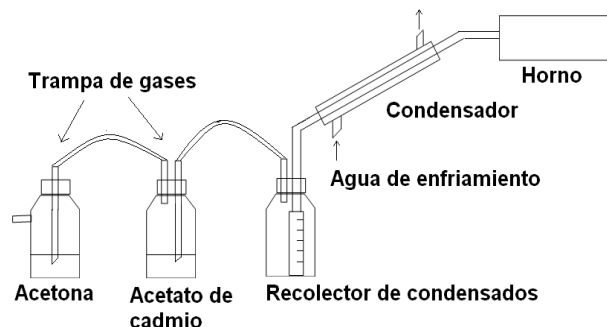


Figura 2. Montaje experimental, configuración horizontal en el reactor de coquización.

El reactor fue colocado espacialmente de dos formas, cuyas experiencias fueron identificadas como configuraciones vertical y horizontal del reactor respectivamente; para cada una de estas configuraciones se evaluó el OTI en función de las rampas de calentamiento y tiempo de reacción. La evaluación de éstos dos tipos de arreglos permite observar el efecto de la disponibilidad de área para el escape de gas (mayor en los reactores horizontales que en los verticales) sobre la calidad de los productos. Con el fin de realizar un análisis comparativo, cualitativo de la evolución de la superficie por efecto del tiempo de reacción y la temperatura dentro del tambor, estos parámetros fueron estudiados para tiempos de 30, 45 y 60 min, con temperaturas entre 500 y 710 °C, respectivamente. La selección de los rangos de tiempos y temperaturas se basó en pruebas preliminares que indicaron que esos rangos eran útiles para detectar una diferenciación de las calidades y rendimientos de los productos del proceso de CR a escala de laboratorio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de rampas de calentamiento sobre valores OTI de los coques obtenidos. Temperatura final 700 °C

3.1.1 Configuración Vertical

En la figura 3 se muestra la variación de la textura

óptica para dos rampas de calentamiento. Se puede observar que con la rampa de calentamiento mayor se generan coques cuyas estructuras son de menor tamaño, con menor grado de orden (menor factor OTI). Esto puede ser atribuido a que los gases tienen una menor área de salida de la mesofase, lo que generaría una retención de los mismos en el tope del tambor, acumulando calor y originando burbujes repentinos y oclusiones en la mesofase en formación, originando poros y macroporos que alteran el orden.

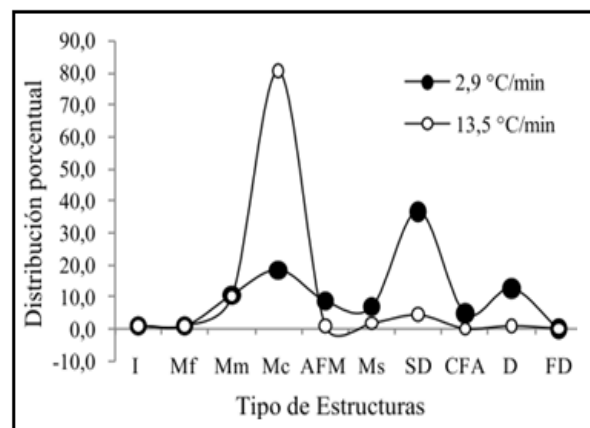


Figura 3. OTI en función de las rampas de calentamiento. Configuración Vertical.

3.1.2 Configuración Horizontal

En la figura 4 se muestra la variación del OTI en función de las rampas de calentamiento en el caso de la configuración horizontal, se puede observar como el efecto del aumento de las rampas de calentamiento es inverso al obtenido en la configuración vertical, al incrementarse los valores OTI con el aumento de la rampa de calentamiento. Esto puede ser atribuido a que al existir una mayor área de salida de los gases, estos no se retienen en la mesofase, no se generan oclusiones y/o sobrecalentamiento que conlleva a poros y macroporos. En este caso a medida que la temperatura aumenta, la expulsión de los gases se ve favorecida por una mayor área de salida y una menor viscosidad, lo que permite la orientación de la mesofase al ocurrir la solidificación de la misma. Con el aumento rápido de la temperatura la tendencia se mantiene, aunque se observa a la máxima velocidad de calentamiento que el coque generado presenta mayor cantidad de estructuras de tamaños más pequeños.

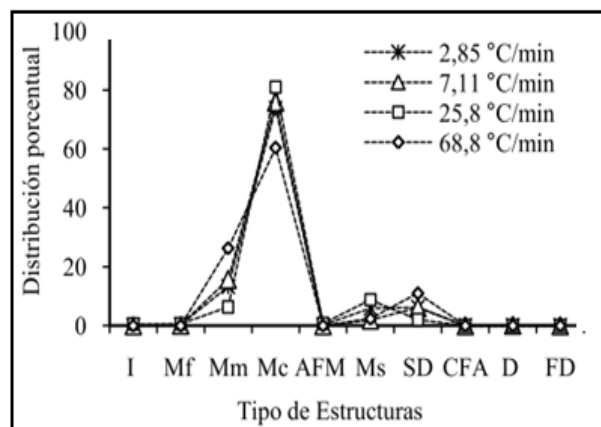


Figura 4. Efecto rampas sobre el OTI, conf. Horizontal.

3.2 Efecto del tiempo de reacción sobre el OTI de los coques obtenidos a una rampa de calentamiento fija. Temperatura final rampa 700 °C

3.2.1 Configuración Vertical

En la figura 5 se muestra el OTI para tiempos de reacción de 30 min y 60 min para la configuración vertical, puede observarse como el aumento del tiempo de reacción origina texturas con mayor grado de orden, (mayor OTI). Esto puede ser atribuido a que con el aumento del tiempo de reacción, la reacción de polimerización de las fracciones ligeras, al ser retenidas debido a una menor área de salida de los gases se hace presente, por lo que se ve favorecida una mayor formación de mesógenos en la mesofase, lo que origina mayor concentración y densidad de estos mesógenos por unidad de área, promoviendo el acercamiento y coalescencia de los mismos y creando un mayor grado de orden.

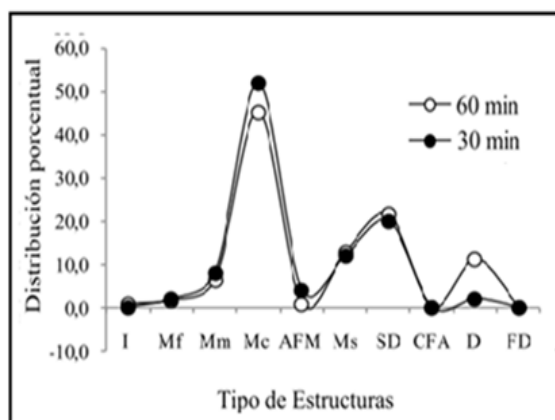


Figura 5. Efecto del tiempo de reacción sobre el OTI. Configuración vertical.

3.2.2 Configuración Horizontal

En la figura 6 se muestra el OTI para varios tiempos de reacción en la configuración horizontal del reactor, se puede observar como a mayores tiempos de reacción se obtienen menores valores OTI, a pesar de que a tiempos mayores se favorece la polimerización de las fracciones ligeras, éstas ya han abandonado la mesofase por efecto de una mayor área de salida de los gases, la coquización ya ha llegado a su fin, y sólo está presente la deshidrogenación térmica del coque. Comparando estos resultados con los descritos en la figura 5 se puede decir que el efecto de aumentar el tiempo de reacción sobre el OTI es inverso al obtenido bajo configuración vertical.

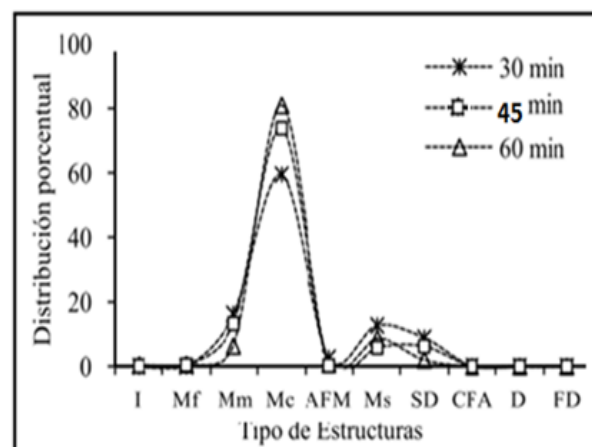


Figura 6. Efecto del tiempo de reacción sobre el OTI, Configuración horizontal.

3.3 Evolución morfológica del coque con la modificación de las condiciones operacionales

En la figura 7 se muestra un barrido bidimensional de temperatura del reactor versus tiempo de reacción. En la micrografía correspondiente al punto de 500 °C y 30 min, en el círculo, se observa ausencia de poros, con apariencia que sugiere canales orientados en dirección vertical, lo que parece indicar que para estas condiciones operacionales la viscosidad en la mesofase era lo suficientemente baja para que el acercamiento y coalescencia de los mesógenos tuviera lugar con solidificación oportuna para lograr retener una morfología parcialmente orientada. Para 500 °C y 45 min, en el rectángulo se observa una estructura bien definida, de mayor porosidad en el material lo que indica que a esta temperatura la viscosidad de la

mesofase permitió una buena expulsión de los compuestos volátiles, donde la solidificación de la mesofase permitió la retención de la estructura, por lo que a estas condiciones se logró una estructura porosa. Para 500 °C y 60 min, en el hexágono se observan sólidos completamente lisos y ausencia de poros. La ausencia de poros se atribuye al tiempo de reacción, donde mayores tiempos de reacción originan que la solidificación de la mesofase se prolongue, por lo que los compuestos volátiles a este tiempo ya han sido liberados, y la orientación que estos proporcionan al salir se pierde.

Para las condiciones 570 °C y 30 min se obtienen las mejores estructuras, en el círculo se observa la presencia de canales bien definidos orientados en una dirección, los cuales fueron obtenidos a tiempos más cortos y una mayor temperatura. Al aumentar la temperatura se modifican las constantes cinéticas de todas las reacciones, además de la viscosidad del medio, la cual disminuye ya que la alimentación no es lo suficientemente reactiva para que ocurra solidificación directa. Este descenso de la viscosidad favorece el crecimiento, acercamiento y coalescencia de los mesógenos que a su vez nuclean más fácilmente al aumentar la temperatura (promovidos por el aumento de la velocidad de la

reacción de policondensación) y dejan escapar gran parte de los productos de craqueo que orientan la mesofase, siendo esta orientación retenida con la solidificación.

Al aumentar el tiempo de reacción a 45 min y mantener 570 °C de temperatura, la textura del coque obtenido desmejora, no se observan poros y sólo en la parte inferior izquierda del sólido (rectángulo) se puede asemejar a una ligera orientación de gases de salida. Al mantenerse la temperatura se mantienen las condiciones favorables de viscosidad para el desarrollo de la mesofase y la cinética de formación de mesógenos, pero al aumentar el tiempo de reacción la solidificación de la mesofase ocurre tiempo después, por lo que los gases de craqueo son expulsados y la orientación que proporcionan estos no es retenida. Para 570 °C y 60 min se muestra en el hexágono un material cuya morfología es más lisa con ausencia total de poros y sin rastro de la orientación producida por el gas de salida. Este comportamiento es de esperarse ya que a mayores tiempos, la solidificación de la mesofase se ve retardada, por lo que cada vez es más difícil que exista retención de la orientación por la salida de los gases.

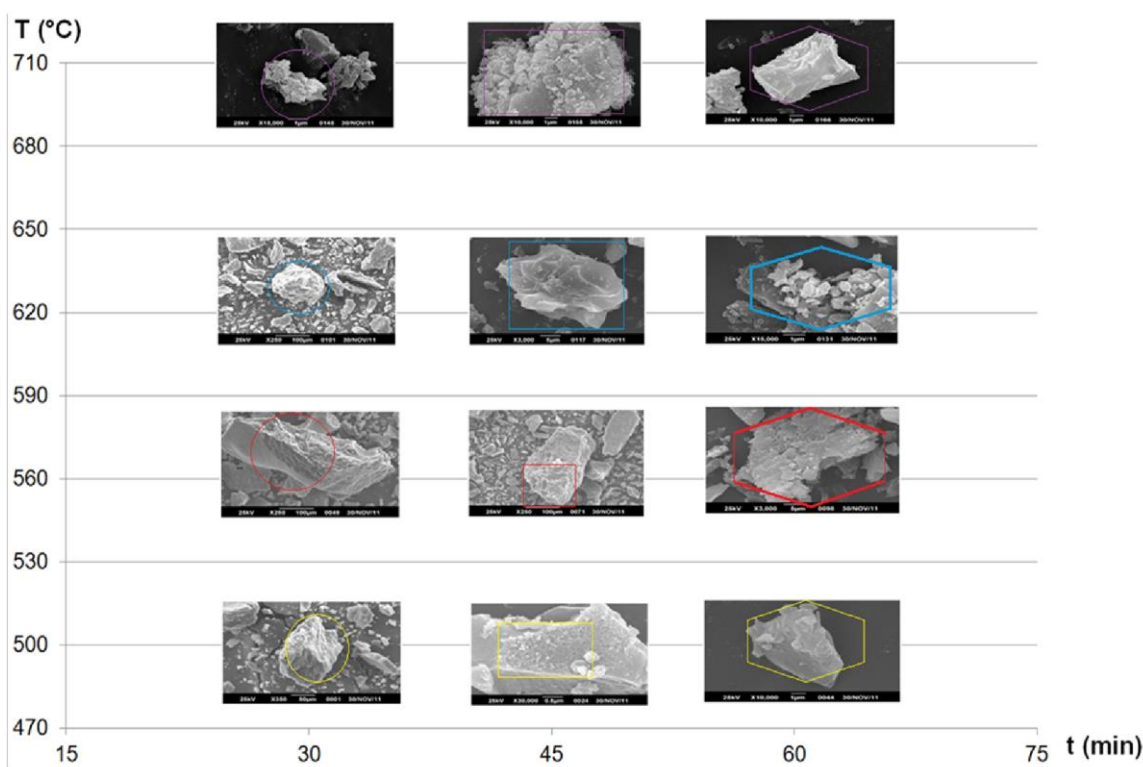


Figura 7. Evolución de la morfología de coques con la modificación de las condiciones operacionales.

Para el coque obtenido a 630 °C y 30 min (círculo), el aumento de la temperatura vuelve a modificar la cinética de las reacciones y la viscosidad de la mesofase. Para estas condiciones se puede observar que la morfología obtenida es similar a la obtenida a 570 °C y 45 min, es decir no se observan poros pero se aprecia cierta orientación producida por la salida de los gases, lo que sugiere que a estas condiciones, aunque son energéticamente distintas, se obtienen resultados morfológicos similares para este sistema. Si se mantiene la temperatura en 630 °C y se aumenta el tiempo de reacción a 45 y 60 min, se observa en el rectángulo azul y posteriormente hexágono azul como las morfologías se hacen cada vez mas lisas al aumentar el tiempo, debido a que la solidificación de la mesofase ocurre después de la salida de los gases de craqueo. Es de esperarse que para temperaturas mayores como 700 °C se requieran tiempos más cortos de solidificación para que puedan retener la orientación producto del craqueo, hipótesis que es sustentada en las imágenes correspondientes a 700 °C y 30 (círculo morado), 45 (rectángulo morado) y 60 min (hexágono morado), en donde se aprecia estructuras cada vez más lisas.

4. CONCLUSIONES

El análisis de las micrografías generadas por MEB, análisis OTI y SARA demuestra que es posible modificar y mejorar las características morfológicas y texturales del coque, a través de la modificación del arreglo del reactor (tambor a nivel industrial), así como de las condiciones de operación temperatura y tiempo de reacción, ya que las mismas afectan directamente el desarrollo de la mesofase, originando cambios en la físico-química del proceso a través de la afectación de su viscosidad, siendo esta propiedad responsable en conjunto con otros parámetros como la salida de los gases y la solidificación del sistema, de la estructura de la superficie.

5. REFERENCIAS

- [1]. OPEC. The OPEC Annual Statistical Bulletin, Edición 2010/2011. Editorial Team (Austria), 2011.
- [2]. Gaceta Oficial de la República Bolivariana de Venezuela número 39.615 de fecha 14 de febrero de 2011.
- [3]. Gary, J.; Handwerk, G. Petroleum Refining Technology and Economics, Cuarta Edición. Marcel Dekker, Inc. (New York • Basel), 2001.

Cap 5, p. 71-78.

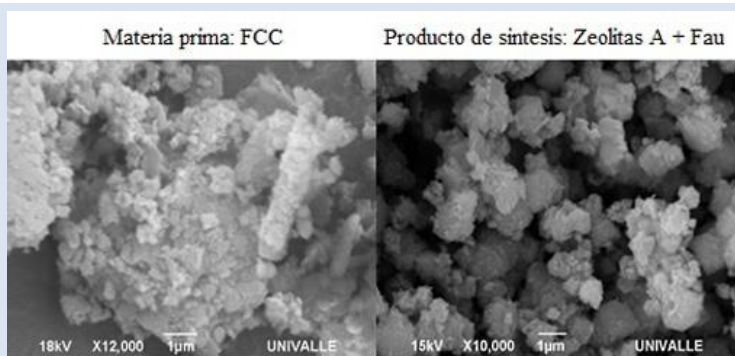
- [4]. Meyers, R. Handbook of Petroleum Refining Processes, Tercera Edición. McGraw-Hill. Cap 12.
- [5]. Coking, Hydrocarbon Processing's Refining Processes 2006 Handbook. p 58-62.
- [6]. Mallik, R.; Hamilton, G. Delayed coker desing considerations and Project execution, NPRA 2002 Annual Meeting, (March 2002). p. 17-19.
- [7]. YUE, C. Fuel. 1998; 77 (7): 695-711.
- [8]. Marsh, H; Heintz, E Introduction to carbon technologies. University of Alicante, Secretariado de Publicaciones, 1997.
- [9]. Zepa, J. Estudio de texturas ópticas y superficiales de coque retardado, activado vía física y química. Trabajo especial de grado. Caracas, Venezuela. Universidad Simón Bolívar, 2003.

APROVECHAMIENTO DEL CATALIZADOR GASTADO DE FCC EN LA SÍNTESIS DE ZEOLITAS DE BAJO CONTENIDO DE SÍLICE

Mónica A. Villaquirán^{*1}, Ruby Mejía de Gutiérrez¹

Grupo de Materiales Compuestos, Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle. Cll. 13 #100-00. Edif. 349, Cali, Colombia.

*e-mail: monica.villaquiran@correounivalle.edu.co



RESUMEN

A continuación se evalúa la obtención de zeolitas sintéticas de bajo contenido de sílice obtenidas por medio de la síntesis hidrotermal, usando como materia prima un catalizador gastado del proceso de craqueo catalítico del petróleo o por sus siglas en inglés *FCC*. El *FCC* está compuesto principalmente por silico-aluminatos en órdenes de hasta un 90%, y posee una composición química similar a la de un caolín. Por ello, se emplean en el proceso los mismos parámetros de síntesis (relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, tiempo y temperatura), obtenidos en estudio previo de obtención de zeolitas a partir de un caolín activado térmicamente. Las zeolitas obtenidas fueron caracterizadas por como la determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico, Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X. Los resultados indican que es posible obtener a partir del *FCC* zeolitas tipo A con capacidad de intercambio catiónico de hasta 341,47 mequiv/100g. Los resultados obtenidos en este estudio abren una perspectiva importante para la reutilización del catalizador gastado de *FCC* en la producción de materiales zeolíticos teniendo en cuenta que en Colombia la zeolita se importa y es de elevada demanda en el sector industrial. Cabe anotar que la capacidad de intercambio de las zeolitas obtenidas a partir de caolín por el mismo proceso es de 442 mequiv/100g, y de las zeolitas importadas para usos en la industria nacional es de 408 mequiv/100g.

Palabras Claves: catalizador craqueo catalítico gastado, síntesis hidrotermal, zeolita A, capacidad de intercambio catiónico

EXHAUSTED FLUID CATALYTIC CRACKING CATALYSTS AS RAW MATERIALS FOR LOW-SILICA ZEOLITE SYNTHESIS

ABSTRACT

The utilization of Exhausted Fluid Catalytic Cracking Catalysts, (*FCC*), as raw materials for the low-silica zeolite synthesis was analyzed. The *FCC*, is mainly composed aluminosilicates orders of up to 90%, and has a chemical composition similar to that metakaolin. Therefore, the same synthesis parameters ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratios, temperature and time), obtained in previous studies for obtaining zeolites from the thermal activation of a natural kaolin are used in the process. The zeolites obtained were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The Cation Exchange Capacity was also determined. The results indicate that is possible to recover the *FCC* for obtaining zeolites type A, with Cation Exchange Capacity 341,47 mequiv/100g. The results obtained in this study provide an important perspective for the reusing of *FCC* in the production of zeolitic materials considering that in Colombia the zeolites are imported and are of high demand in the industrial sector. It should be noted that the exchange capacity of the zeolites obtained from kaolin by the same process parameters is 442 mequiv/100g, and zeolites imported for use in the domestic industry is 408 mequiv/100g.

Keywords: exhausted fluid catalytic cracking, synthesis hydrothermal, zeolite A, cation exchange capacity

1. INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos inorgánicos los cuales forman una red tridimensional de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y $[\text{AlO}_4]^{-5}$ unidos entre sí por átomos de oxígeno, su estructura posee cavidades o poros interconectados con tamaños comprendidos entre 3-10 Å, en los cuales se encuentran ligadas moléculas de agua o cationes alcalinos móviles como son Na^+ , K^+ , Cs^+ , entre otros. Las zeolitas, en función a su composición química, se representan por la fórmula empírica $\text{M}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$, donde n es la valencia del catión M , y representa el contenido de sílice que puede variar entre 2 y 10, y w el agua contenida en los vacíos de la estructura; en general, cuando y es 1 se conoce como zeolita A, valores de y entre 2-3 es considerada zeolita X y valores más altos como zeolita Y [1, 2]. Las zeolitas A, X y Y son ampliamente usadas como intercambiadores iónicos, absorbentes y en el secado de gases como CO_2 , y el benceno [3, 4].

Existen diversas materias primas para la obtención de zeolitas que van desde materiales reactivos sintéticos, minerales naturales hasta subproductos industriales. Entre los minerales, el caolín es una de las materias primas más utilizadas, en cuyo caso se requiere la activación térmica para generar el metacaolín [3-6]. Entre los métodos de síntesis para la obtención de zeolitas a partir de metacaolín se destaca el método convencional o de síntesis hidrotermal en medio alcalino y también se puede llevar a cabo de manera directa usando presión para acelerar el proceso [7]. La síntesis de zeolitas por medio del método hidrotermal exige el ajuste de las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la temperatura y el tiempo de síntesis, debido a que los valores de estas variables influyen en el tipo y calidad de la zeolita formada. También se considera importante la calidad de la materia prima utilizada. Para la síntesis de la zeolita A, de relación Si/Al alrededor de 1, es recomendable utilizar temperaturas inferiores a 85°C, mientras que para obtener zeolitas X de relaciones Si/Al de hasta 2,5 las temperaturas de síntesis son superiores y, en general, se requiere el uso de otros aditivos como fuente de silicatos pues con el caolín solo no se alcanza la relación Si/Al necesaria para la formación de este tipo de zeolita [2]. Se han desarrollado otros métodos de síntesis para disminuir los tiempos del procesos hidrotermal, la técnica de sembrado

fue usada por Mignoni *et al* [8] para la obtención de zeolita tipo mordenita de altas relaciones Si/Al ~20 y ZSM-5 por medio de la introducción de fuentes de Si y Al adicionales al metacaolín. La técnica de ultrasonido fue usada por Park y Kim [9] para reducir los tiempos de síntesis y la temperatura de reacción obteniendo productos como zeolita A con mayor grado de cristalinidad al obtenido por medio del método de síntesis hidrotermal; la síntesis por microondas, en el cual se aprovecha la energía del microondas para la etapa inicial de calentamiento durante la síntesis y a diferencia del método hidrotermal en la cual se elimina el gradiente de temperatura en la mezcla [10] y el método denominado hidrotermal con previa fusión, en el cual el caolín es calcinado en soluciones alcalinas en presencia de NaOH o de KOH alrededor de los 600°C y posteriormente se sigue con la síntesis hidrotermal, este método ha sido aplicado igualmente a otros materiales de partida [11].

La materia prima que se utiliza en el presente trabajo corresponde a un catalizador de craqueo catalítico gastado o por sus siglas en inglés FCC, subproducto industrial generado en el proceso de refinación del petróleo. Se estima que a nivel mundial se producen entre 150000-170000 toneladas por año [12], en Colombia al año 2004 se reportaron 12350 Ton/año [13], sin embargo esta cantidad seguirá en aumento debido a la continua demanda combustibles como petróleo, gasolina, diesel, etc. La composición química original del FCC es muy similar a la de un metacaolín, y se caracteriza por ser un sólido poroso conformado por una matriz inerte que puede ser de óxidos inorgánicos como sílice coloidal o de Alúmina y cuyo constituyente activo Zeolita Y puede estar entre el 15% y 40%; posee tamaño de partículas entre 20 y 150 μm [13]. Además se encuentra formado por ingredientes funcionales, cuya principal función es facilitar la reacción en el lecho fluidizado. Los estudios de la reutilización del FCC están basados en producción de baldosas cerámicas [14], su incorporación como puzolana activa en el cemento portland [15-18], recuperación de metales pesados como Mo, Ni, Co y V [19], o Cr (III) de los efluentes líquidos de las curtiembres [13], y recientemente en activación de alcalina para formación de nuevos cementos a través de su activación alcalina [20]. En términos generales, existen pocos reportes de su utilización en la generación de nuevos materiales zeolíticos. Sánchez

Vilches [14] investigó la síntesis de zeolita 4A a partir de FCC, y reportó que el tamaño de partícula del FCC y el tiempo de síntesis son parámetros fundamentales en el proceso; por el contrario el tratamiento térmico del material no genera cambios importantes en la calidad del producto final, que presentó un grado de cristalinidad de 93%. Basaldella *et al* [21] compararon dos tipos de FCC con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diferente y activados mecánicamente en un molino de bolas, encontró que relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2,1 dan lugar exclusivamente a zeolita FAU y relaciones de 1,2 a una mezcla de fases FAU+A. En un estudio posterior, Basaldella *et al* [22], emplearon el proceso de fusión alcalina con Na_2CO_3 a 800°C por 2 horas, seguido por tratamiento térmico a 80°C en presencia de NaOH, encontrando que este procedimiento asociado a un tiempo de envejecimiento de 12 horas favorece un mayor grado de conversión a zeolita A en orden hasta de un 76%.

En la presente investigación se han aplicado los mismos parámetros de síntesis usados en la producción de zeolitas empleando como materia prima metacaolín, con el objetivo de comparar el rendimiento de un FCC subproducto de una industria nacional colombiana en la síntesis de zeolitas. Se realizan estudios microestructurales para comparar y analizar la calidad del producto zeolítico obtenido a partir de los dos tipos de materia prima, metacaolín y FCC.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materia prima

En el presente estudio se utilizó un FCC subproducto de ECOPETROL, y un metacaolín (MK), obtenido a partir del tratamiento térmico de un caolín colombiano el cual contiene 60% de caolinita y 40% cuarzo; el tratamiento térmico del caolín se realizó a 700°C por 1 hora pues es conocido que ha esta temperatura el MK presenta su máxima reactividad [23, 24]. La composición química de FCC y MK fue determinada por fluorescencia de rayos X y es presentada en la tabla 1. Se aprecia que la relación molar de los óxidos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 2,23 para el caolín y de 1,90 para el FCC, considerada ideal para la obtención de zeolitas de baja sílice [6, 21, 25]. Previo al proceso de síntesis, el MK y el FCC fueron acondicionados mecánicamente por medio de molienda con el fin

disminuir los tamaños de partícula, generar una mayor área superficial de contacto y por lo tanto facilitar la disolución de los componentes por medio de la solución alcalina. Para el MK se empleó molino de bolas por un periodo de 25 minutos, obteniendo un tamaño promedio de partícula de $11,72\ \mu\text{m}$, con un 70% del material de tamaño inferior a $11\ \mu\text{m}$. El FCC fue sometido a molienda en un molino de alta energía e impacto (Molino de Atrición) por un tiempo de 15 minutos, hasta obtener un tamaño promedio de $7,72\ \mu\text{m}$, puesto que en pruebas preliminares con el material molido en molino de bolas no fue posible lograr un alto grado de reactividad.

Tabla 1. Características del Caolín y FCC utilizados como materia prima.

	CAOLIN	FCC
Composición	(%)	(%)
SiO_2	46,61	48,09
Al_2O_3	33,69	41,57
TiO_2	1,94	0,85
Fe_2O_3	1,18	0,91
CaO	0,39	0,22
MgO	0,21	0,13
K_2O	0,04	0,09
S	0,80	-
P.I ^a	13,54	2,19
Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,32	1,90

a: Pérdida por ignición a 1000°C .

Los Diagramas de Rayos X (DRX) mostrados en la figura 1 corroboran la transformación del caolín a MK al desaparecer los picos característicos de la caolinita, los cuales se ubican para los ángulos de desplazamiento 2θ de 12.14° , 19.78° , 24.6° y 34.8° [23, 26-28]. Sin embargo, el material no es totalmente amorfo pues siguen presentes los picos característicos del cuarzo ubicados a ángulos 2θ de 20.8° , 26.6° y 42.3° . Para el FCC es posible observar un pequeño levantamiento de la línea base entre los ángulos 2θ de 20-28, lo cual indica que el material presenta parcialmente amorficidad. Las fases cristalinas identificadas en el FCC para los ángulos $2\theta = 6.19^\circ$, 15.6° , 23.58° corresponden a un material tipo aluminosilicato sódico hidratado de carácter zeolítico similar a la Faujasita (F) de fórmula

$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$. También es posible encontrar otras pequeñas señales correspondientes a caolinita (K) y cuarzo (Q) [18, 29]. En la misma figura (ver figura 1) se puede apreciar la morfología de las partículas de las materias primas las cuales son irregulares, presentan diferentes tamaños y en el caso del caolín tienden a ser alargadas.

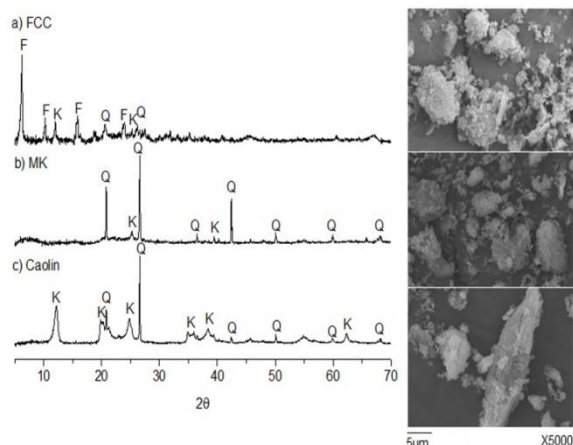


Figura 1. DRX y Micrografías Electrónicas de Barrido para (a) FCC, (b) MK y (c) caolín. (K: caolinita, Q: cuarzo, F: faujasita).

2.2 Procedimiento Experimental

Las variables utilizadas para la síntesis tales como las relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el tiempo y la temperatura, se obtuvieron a partir de

experimentos previos usando MK como materia prima [30]. A continuación en la tabla 2 se presentan los valores asignados a cada variable. Las zeolitas obtenidas a partir de MK se identifican como OPT1, OPT2, y OPT3; las obtenidas a partir de FCC como OFCC1, OFCC2 y OFCC3, AFCC1 y AFCC2. Una vez realizados los procedimientos de síntesis, las muestras fueron filtradas al vacío, y posteriormente lavadas con agua destilada y secadas a 103°C por un periodo de 12 horas.

2.3 Ensayos realizados

Las zeolitas obtenidas fueron caracterizadas por diversas técnicas. La determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico se realizó con acetato de amonio, acorde al procedimiento que se describe en la Norma NTC 5167. Las características morfológicas y microestructurales se analizaron a través de: microscopía electrónica de barrido (MEB), en un equipo JEOL JSM-6490LV; Difracción de Rayos X (DRX) en un goniómetro de amplio ángulo RINT2000, usando la señal $\text{K}\alpha_1$ del Cu a 45 kV y 40 mA, a un paso de 0.02° dentro de un rango de 5°-45°; Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en un equipo BRUKER 400 Ultrashield ADVANCE II 400 utilizando una sonda de sólidos (^{27}Al y ^{29}Si).

Tabla 2. Variables de síntesis y nomenclatura.

Material	Relación Molar		T, °C	t, h	Nomenclatura
	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$			
MK	2,7	150	66	8,0	OPT1
	2,0	116	72	6,44	OPT2
	1,2	75	76	5,46	OPT3
FCC	2,2	125	90	8,0	AFCC ^a
	2,7	150	66	8,0	OFCC1
	2,0	116	72	6,44	OFCC2
	1,2	75	76	5,46	OFCC3

a: En este experimento se toman muestras cada 2 horas hasta un total de 8 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La CIC de las zeolitas depende del número de cationes intercambiables, los cuales son determinados por la relación Si/Al [7]. En la zeolita

A, con una relación Si/Al cercana a 1 los iones de Na^+ balancean el Aluminio presente en la estructura con coordinación tetraédrica; estos iones de sodio en la zeolita son móviles y pueden ser intercambiados

por otros cationes en soluciones acuosas bajo ciertas condiciones. En la Figura 2 se presentan los resultados de CIC para las diferentes muestras sintetizadas, se puede apreciar el incremento notable del valor de CIC de las zeolitas obtenidas con respecto al de las materias primas originales, MK y FCC. En general la CIC de las zeolitas obtenidas a partir de MK es superior hasta en un 30% que el correspondiente a las obtenidas a partir de FCC bajo las mismas condiciones de síntesis. Los resultados de CIC nos sugieren que la cantidad de Al para los materiales producidos con FCC es menor, en este caso se tienen menos cantidad de Na^+ el cual pueda balancear la carga negativa del Al. Esto es atribuible a que se han formado diferentes tipos de zeolitas dependiendo de la materia prima empleada. En los DRX de la figura 3, se puede apreciar que la síntesis hidrotermal a partir de MK produce prácticamente una única fase cristalina y estable (Figura 3c) zeolita A (A) identificable por los ángulos de difracción 2θ de 10,19°; 12,49°; 16,14°; 21,02°; 27,18° y 30,01°. Adicionalmente se aprecia la presencia de pequeños picos atribuibles al cuarzo (identificable a ángulos 2θ de 20,86° y 26,6°) proveniente del MK de partida el cual no es disuelto durante la síntesis bajo condiciones alcalinas. El DRX de la muestra sintetizada usando FCC (Figura 3a) presentan picos atribuibles a zeolita A (A), Faujasita (F) ($2\theta = 6.19^\circ$, 15.6° y 23.6°) y pequeñas señales de cuarzo; por lo tanto la presencia de faujasita hace que se disminuyan la CIC.

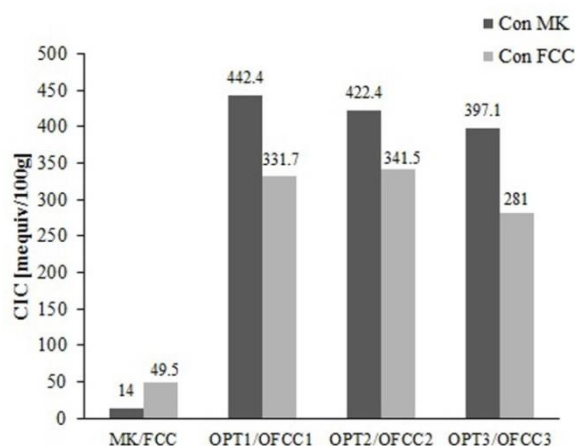


Figura 2. Resultados de CIC de los productos de síntesis comparados con la CIC de las materias primas.

Diferentes autores [31-34] han reportado que

zeolitas con CIC del orden de 200 mequiv/100g pueden ser empleadas para el tratamiento de aguas contaminadas con iones de metales pesados y/o con amonio [35], los valores de CIC en este estudio superan los 200 mequiv/100g lo cual sugiere una posibilidad potencial de reutilización del FCC en la producción de zeolitas las cuales puedan ser empleadas en el campo de descontaminación o remoción de metales pesados, debido a que los valores de CIC obtenidos en este estudio fluctúan en el rango de 281 a 341 mequiv/100g.

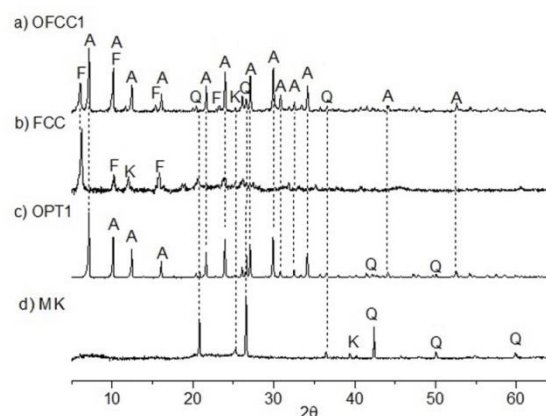


Figura 3. Espectros de DRX de los productos de síntesis OFCC1 y OPT1 comparados con las materias primas (A: Zeolita A; F: Faujasita; Q: Cuarzo; K: Kaolinita).

En la Figura 4 se muestra el efecto del tiempo de síntesis en el valor de CIC para la muestra AFCC. Se aprecia una disminución del orden del 16,25% luego de 8 horas de reacción con respecto al CIC obtenido a 2 horas. Este comportamiento es debido a que con el paso de las horas los productos formados durante la síntesis cambian, luego de 8 horas de reacción se obtienen diferentes fases con menor CIC como son la Sodalita apreciable es los resultados de DRX de la figura 5a, la cual posee menor tamaño de poro y baja capacidad de intercambio catiónico [36, 37].

Para el producto AFCC-2h las principales fases cristalinas formadas son zeolita tipo A y Faujasita (Figura 3b), sin embargo luego de 8 horas de reacción se puede apreciar que aparece una nueva fase conocida como sodalita (S) la cual se identifica con las señales en 13,99°; 24,4°; 31,99° (2θ). La Sodalita posee menor tamaño de poro y por consiguiente una baja capacidad de intercambio

catiónico [36, 37]. Utilizando el software X'Pert High Score Plus, se realizó una aproximación del contenido de cada fase cristalina en el productos AFCC-8h. Se encontró que para 2 horas de reacción se tiene aproximadamente 94% de zeolita A y 6% de Faujasita. Cuando el tiempo de reacción transcurrido es de 8 horas la fase predominante sigue siendo zeolita A con un 60%, seguida de Faujasita con un 25%, sin embargo aparece una nueva fase zeolítica llamada Sodalita la cual se encuentra en una cantidad del 15%. La presencia de Sodalita parece disminuir la CIC del producto obtenido al mayor tiempo de síntesis. Similares resultados fueron encontrados por Covarrubias *et al* [7].

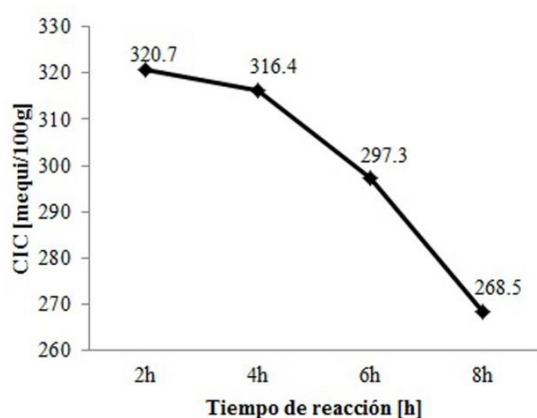


Figura 4. Variación de la CIC de la muestra AFCCª con el tiempo de síntesis.

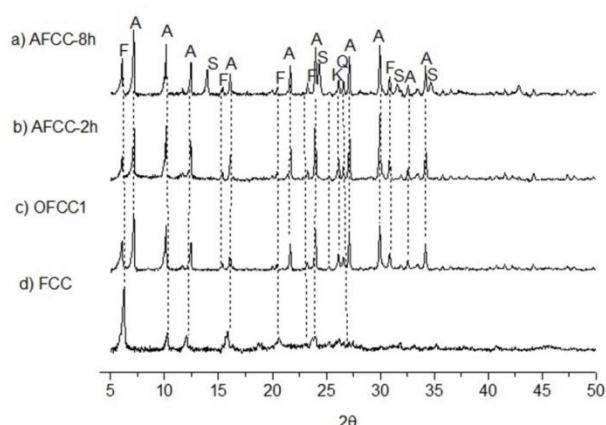


Figura 3. Espectro de DRX de la muestra AFCC2 a diferentes tiempos de reacción comparados con OFCC1 y el FCC de partida.

Al comparar las imágenes de MEB de los productos de síntesis (ver **Figura 4**), se puede observar en

OPT1 la morfología cúbica característica de la zeolita A, similar a la obtenida por Ríos *et al* [37] y Wang *et al* [38]. En los productos obtenidos a partir de FCC no se alcanzan a distinguir claramente los cristales cúbicos. La diferencia en la morfología observada en ambos productos, que da origen a una diferencia en la cristalinidad (que afecta la intensidad de los picos de difracción) está relacionada con el mecanismo de formación de las zeolitas durante la síntesis hidrotérmica y que varía de acuerdo a la materia prima empleada. La etapa inicial de la síntesis involucra disolución de las especies para la formación de una solución sobresaturada. El metacaolín es un material predominantemente amorfo y altamente soluble en medio alcalino, el cual posteriormente forma núcleos cristalinos en el medio de reacción debido al fenómeno de sobresaturación; mientras que el residuo FCC es predominantemente cristalino, con fases como el cuarzo, caolín y faujasita, más estables y por ende menos solubles en medio alcalino por lo que la cinética de disolución es diferente así como el grado de formación de los núcleos es más demorado. Estas diferencias explican la diferencia tanto química como morfológica de los productos de reacción obtenidos con MK y FCC, y puede explicar además por qué AFCC 8h presenta crecimiento de fases zeolíticas metaestables, como la sodalita (ver figura 7).

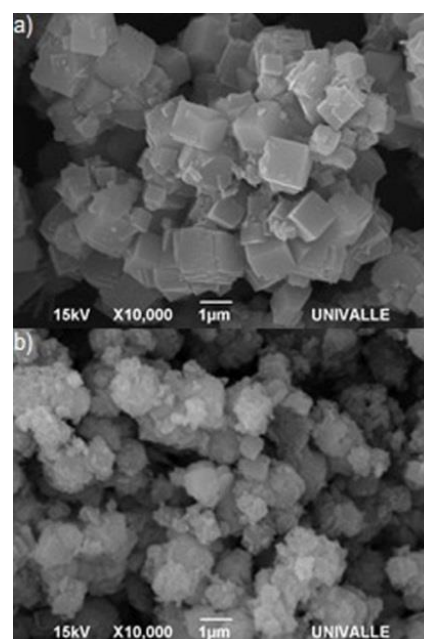


Figura 4. MEB de los productos de síntesis: (a) OPT1 (b) OFCC1.

La Figura 5 corresponde a las imágenes de la muestra AFCC para 2 y 8 horas de síntesis. Es posible distinguir los cubos de zeolita A que se han formado a partir de las primeras 2 horas de reacción (ver fFigura 5a), son cubos muy pequeños de aproximadamente 850 nm, sin embargo, también se aprecian cubos deformados “delaminados” de mayor tamaño. Estas morfologías son muy similares a las encontradas por Basaldella *et al* [21]. Al incrementar el tiempo de síntesis a 8 horas se deteriora la morfología cubica y se pueden observar partículas de mayor tamaño, así como también morfologías redondas tipo “bola de algodón” características de la Sodalita.

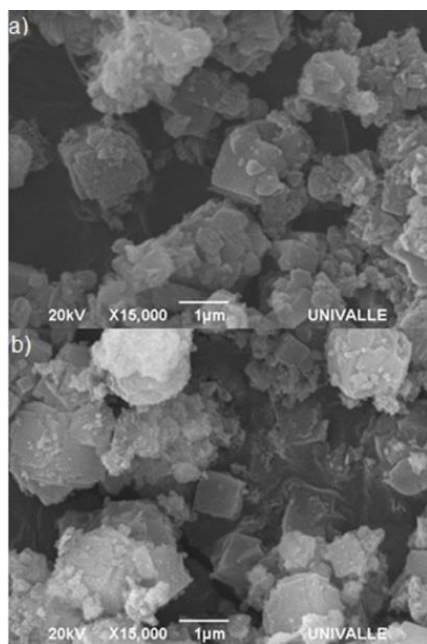


Figura 5. MEB de los productos de síntesis (a) AFCC-2h y (b) AFCC-8h.

Los espectros ^{29}Si de RMN obtenidos para el MK de partida y algunos de los productos de síntesis (Figura 6a) muestran para el MK una señal alrededor de -94,9 ppm atribuible a $\text{Q}^4(0\text{Al})$ [39, 40]., el ensanchamiento de esta señal indica el carácter amorfo del material [41]. Para el FCC (ver fFigura 6b) se observan dos señales ubicadas en -90,82 ppm y -104,1 ppm atribuibles a la presencia de unidades $\text{Q}^4(4\text{Al})$ de la zeolita Faujasita y unidades $\text{Q}^4(0\text{Al})$ correspondientes al cuarzo presentes en el material original [42]. En los productos de síntesis a partir de MK la señal es desplazada a +84 ppm como resultado de la formación de enlaces $\text{Q}^4(4\text{Al})$ característicos de la

estructura tridimensional de la zeolita A [25, 43]. En los productos de síntesis a partir de FCC se aprecian otras señales alrededor de -85,24 ppm característicos de unidades $\text{Q}^4(4\text{Al})$ igualmente atribuibles a la presencia de zeolita A y Faujasita. Así mismo se observan pequeños picos ubicados alrededor de -87,88 ppm y -90,48 de unidades $\text{Si}(0\text{Al})_4$ atribuible a sodalita [42].

En los espectros de RMN con sonda ^{27}Al , se aprecian para el MK señales en +31,38 ppm (Al^{V}) y -8,9 ppm (Al^{VI}) asociadas a la coordinación hexa y penta del Al en la estructura [4]. En el FCC las señales correspondientes a la coordinación hexa (Al^{VI}) se ubican a +10,67 y -37,79 ppm, y la nueva señal ubicada en +65.05 ppm se atribuye a la coordinación tetra (Al^{IV}) debido a la presencia de faujasita. En los productos sintetizados tanto a partir de MK como de FCC se observa un desplazamiento de la señal hacia la izquierda ubicándose alrededor de +64 ppm, indicando que mayoritariamente los productos finales presentan el Aluminio en coordinación Al^{IV} , esto corrobora la formación de estructuras zeolíticas tipo Faujasita y zeolita A. Se resalta la desaparición completa del $\text{Al}(\text{VI})$ presente originalmente en FCC.

4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio muestran que el tratamiento hidrotermal es un método apropiado para la conversión del catalizador gastado de FCC en materiales con alto contenido de fases zeolíticas (mezcla de zeolita A sódica y Faujasita sódica). Se obtuvo una CIC de 341,47 mequiv/100g para las siguientes condiciones de síntesis: relaciones molares $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 2, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 116, temperatura de 72°C, y tiempo de 6,44 h. El resultado de CIC, aunque inferior al obtenido con MK a iguales condiciones (para el producto OPT1 fue 422.4 mequiv/100g), puede ser considerado satisfactorio. Los resultados indican que el producto se puede usar como intercambiador iónico, para la inmovilización de metales pesados, descontaminación de aguas residuales y en procesos catalíticos como catalizadores básicos heterogéneos debido a la presencia de faujasita haciendo posible la recuperación del desecho en un material de alto valor agregado. Este estudio abre una perspectiva importante para la reutilización del catalizador gastado de FCC, particularmente cuando en el país la zeolita se importa y es de elevada demanda en el sector industrial colombiano.

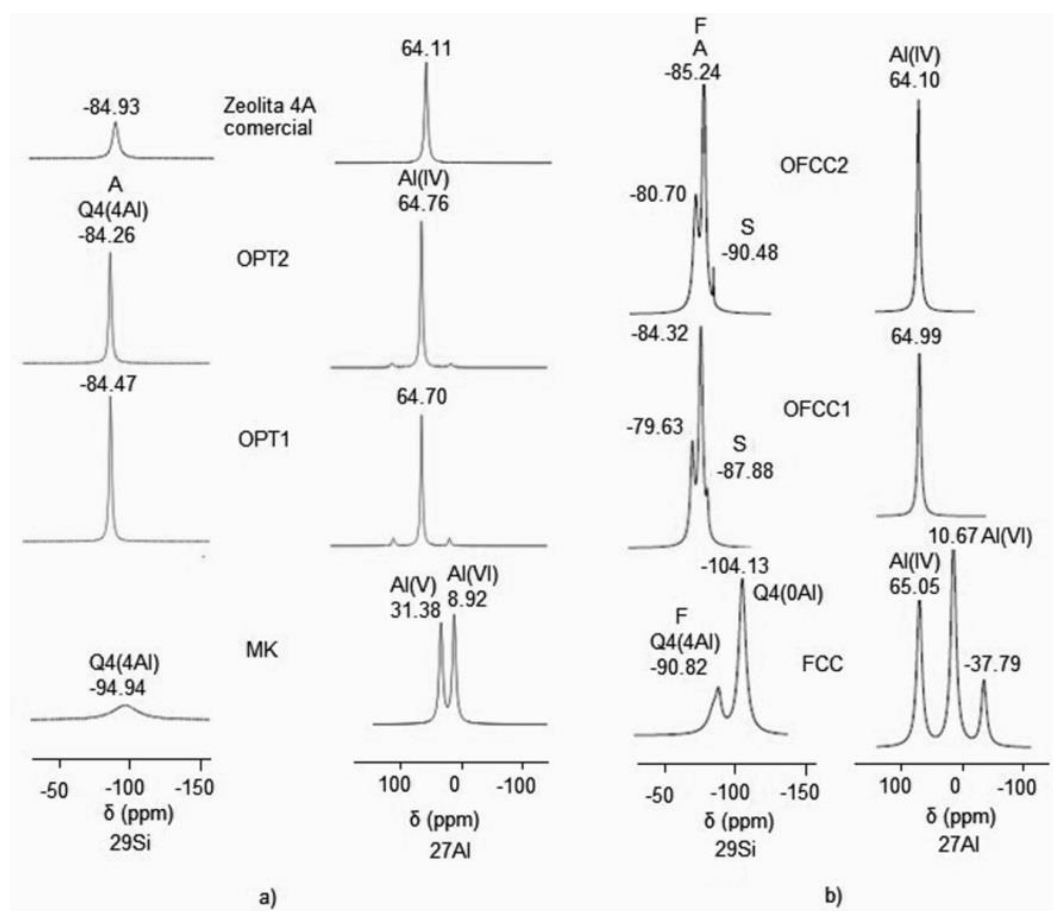


Figura 6. Espectro de RMN de los productos de síntesis y las materias primas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren dar su agradecimiento a la Universidad del Valle (Cali, Colombia), al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y Tecnología “Francisco José de Caldas” (Colciencias) por el apoyo en el desarrollo del presente estudio.

6. REFERENCIAS

- [1]. J. C. Bekkum, H.; Jacobs, P.A.; Flanigen, E.M.; Janse, *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Amsterdam, 2001.
- [2]. I. Covian Sánchez, “Síntesis de zeolita 13X para su uso en detergentes,” Universidad Complutense de Madrid,, 1991.
- [3]. M. L. Pavlov, O. S. Travkina, R. A. Basimova, I. N. Pavlova, and B. I. Kutepov, “Binder-Free Syntheses of High-Performance Zeolites A and X from Kaolin,” *Pet. Chem.*, vol. 49, no. 1, pp. 39–44, 2009.
- [4]. S. Chandrasekhar, P. N. Pramada, C. M. Section, and K. State, “Investigation on the Synthesis of Zeolite NaX from Kerala Kaolin,” *J. Porous Mater.*, vol. 297, pp. 283–297, 1999.
- [5]. D. Akolekar, A. Chaffee, and R. F. Howe, “The transformation X zeolite of kaolin to low-silica,” *Zeolites*, vol. 2449, no. 97, 1997.
- [6]. Q. Miao, Z. Zhou, J. Yang, J. Lu, S. Yan, and J. Wang, “Synthesis of NaA zeolite from kaolin source,” *Front. Chem. Eng. China*, vol. 3, no. 1, pp. 8–11, 2009.
- [7]. C. Covarrubias, R. García, R. Arriagada, J. Yáñez, and M. T. Garland, “Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 88, no. 1–3, pp. 220–231, Jan. 2006.
- [8]. M. L. Mignoni, D. I. Petkowicz, N. R. C. Fernandes, and S. B. C. Pergher, “Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source,” *Appl.*

- Clay Sci.*, vol. 41, pp. 99–104, 2008.
- [9]. J. I. N. Park and B. C. Kim, “Conventional versus ultrasonic synthesis of zeolite 4A from kaolin,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 20, no. 6, pp. 531–533, 2001.
- [10]. S. Chandrasekhar and P. N. Pramada, “Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 108, no. 1–3, pp. 152–161, 2008.
- [11]. C. A. Ríos and C. D. Williams, “Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: A new alternative for recycling coal combustion by-products,” *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2482–2492, 2008.
- [12]. M. Marafi and A. Stanislaus, “Spent catalyst waste management: A review,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 52, no. 6, pp. 859–873, Apr. 2008.
- [13]. J. Amaya, A. Trisancho, and F. J. S. C., “Utilización de ceniza volante y catalizador FCC gastado en la recuperación de cromo (III) de los efluentes líquidos de las curtiembres,” *Rev. Ing. e Investig.*, vol. 57, pp. 39–48, 2005.
- [14]. E. Sanchez Vilches, “Aprovechamiento del catalizador usado de FCC de refinerías,” *Universitat Jaume I de Castelló*, 1994.
- [15]. J. J. Trochez, J. Torres Agredo, and R. Mejía de Gutiérrez, “Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinería colombiana,” *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, no. 55, pp. 26–34, 2010.
- [16]. S. Izquierdo, J. Diaz, R. Mejía, and J. Torres, “Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): hidratación y microestructura,” *Rev. Ing. Construcción, RIC*, vol. 28, no. 2, pp. 141–154, 2013.
- [17]. J. Payá, M. V. Borrachero, J. Monzó, and L. Soriano, “Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland,” *Mater. Construcción*, vol. 59, no. 296, pp. 37–52, Nov. 2009.
- [18]. L. Soriano, “Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de Catalizador de Craqueo Catalítico Usado (FCC),” *Universidad politecnica de Valencia*, 2007.
- [19]. F. Alonso, S. Ramírez, and J. Ancheyta, “Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio,” *Rev. Int. Contam. Ambient*, vol. 24, no. 2, pp. 55–69, 2008.
- [20]. E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero, “Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (FCC) process,” *Fuel*, vol. 109, pp. 493–502, Jul. 2013.
- [21]. E. I. Basaldella, J. C. Paladino, M. Solari, and G. M. Valle, “Exhausted fluid catalytic cracking catalysts as raw materials for zeolite synthesis,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, no. 3–4, pp. 186–191, Jul. 2006.
- [22]. E. Basaldella, R. Torressanchez, and M. Conconi, “Conversion of exhausted fluid cracking catalysts into zeolites by alkaline fusion,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 611–614, Jan. 2009.
- [23]. R. M. De Gutiérrez, J. A. Torres, G. D. M. Compuestos, E. D. I. De Materiales, and V. Apartado, “Puzolana obtenida por activación térmica,” in *Memorias III Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción, Red Iberoamericana de Rocas y Minerales Industriales, XIII-C – CYTED*, 2003, pp. 25–29.
- [24]. C. Vizcayno, R. M. de Gutiérrez, R. Castello, E. Rodriguez, and C. E. Guerrero, “Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 405–413, Aug. 2010.
- [25]. S. Chandrasekhar and P. N. Pramada, “Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin,” *Ceram. Int.*, vol. 27, no. 1, pp. 105–114, 2001.
- [26]. J. Torres, R. M. de Gutiérrez, R. Castelló, and C. Vizcayno, “Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín,” *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 31, no. 1, pp. 35–43, 2011.
- [27]. C. Restrepo v, Gloria; Ocampo G, Aquiles; Saldarriaga, “Sustitución de polifosfatos por zeolitas en detergentes,” *Rev. Fac. Ing. Química*, vol. 13, pp. 15–20, 1996.
- [28]. C. A. Ríos, C. D. Williams, and O. M. Castellanos, “Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas,” *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, vol. 4, no. 2. Universidad de Pamplona, pp. 60–71, 2006.
- [29]. J. Torres, S. Izquierdo, J. Trochez, and R. Mejía de Gutiérrez, “Estudio comparativo de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) y metacaolín (MK),” *Cienc. e Ing. neogranadina*, vol. 22, pp. 7–17, 2012.
- [30]. M. A. Villaquirán, “Desarrollo de una zeolita a partir de materias primas Colombianas (Caolín,

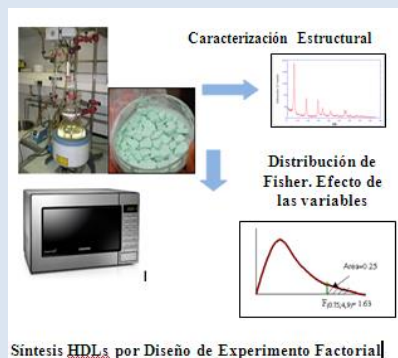
- FCC y cenizas volantes),” Universidad del Valle, 2011.
- [31]. H. Katsuki and S. Komarneni, “Synthesis of Na-A and/or Na-X zeolite/porous carbon composites from carbonized rice husk,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 7, pp. 1749–1753, Jul. 2009.
 - [32]. H. Tanaka and A. Fujii, “Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and -X zeolites by two-step process,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 473–479, Sep. 2009.
 - [33]. F. Fotovat, H. Kazemian, and M. Kazemeini, “Synthesis of Na-A and faujasitic zeolites from high silicon fly ash,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 44, no. 4, pp. 913–917, Apr. 2009.
 - [34]. Y. Yaping, Z. Xiaoqiang, Q. Weilan, and W. Mingwen, “Synthesis of pure zeolites from supersaturated silicon and aluminum alkali extracts from fused coal fly ash,” *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 1880–1886, Aug. 2008.
 - [35]. G. . Hollman, G. Steenbruggen, and M. Janssen-Jurkovičová, “A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash,” *Fuel*, vol. 78, no. 10, pp. 1225–1230, Aug. 1999.
 - [36]. X. Querol, N. Moreno, J. Umaña, R. Juan, S. Hernández, C. Fernandez-Pereira, C. Ayora, M. Janssen, J. García-Martínez, A. Linares-Solano, and D. Cazorla-Amoros, “Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 3, pp. 292–298, Mar. 2002.
 - [37]. O. Ríos, C.A. Williams, C.D.; Castellanos, “Síntesis y caracterización de zeolitas a partir de la activación alcalina de caolinita y subproductos industriales (cenizas volantes y clinker natural) en soluciones alcalinas,” *Bistua Rev. la Fac. Ciencias Básicas*, vol. 4, no. 2, pp. 60–71, 2006.
 - [38]. C. Wang, J. Li, X. Sun, L. Wang, And X. Sun, “Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals,” *J. Environ. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 127–136, Jan. 2009.
 - [39]. P. F. Thompson, J. G.; Barron, “Further Consideration of the ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance Spectrum Of Kaolinite,” *Clays Clay Miner.*, vol. 35, no. 1, pp. 38–42, 1987.
 - [40]. J. Monzó, J; Payá, J; Borrachero, M.V.; Velásquez, S; Soriano, L; Serna, P; Rigueira, “Reusing of Spent FCC Catalyst as a very Reactive Pozzolanic Material: Formulation of High Performance Concretes,” in *International RILEM Conference on the Use of Recycled Materials in Buildings and Structures*, 2004.
 - [41]. J. Rocha and J. Klinowski, “ ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 17, no. 2, Mar. 1990.
 - [42]. R. Ríos, Carlos; Craig, W; Clive, “A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites,” *Fuel*, vol. 88, no. 8, pp. 1403–1416, 2009.
 - [43]. R. Reyes, C. Alberto, D. Williams, and C. D. Williams, “Transformación Hidrotermica de la Caolinita en el Sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$,” *Dyna rev.fac.nac.minas*, vol. 77, no. 163, 2010.

EL EFECTO DE LOS TRATAMIENTOS: RADIACIÓN MICROONDAS Y CO-PRECIPITACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES CRISTALINAS EN HIDROTALCITAS DE Co-Al Y Ni-Al

Viky-C Mujica-F^{1,2,*}, Carlos F. Linares^{1,2}, Ingrid Velásquez³

1: Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Av. Universidad, Municipio Naguanagua Edo. Carabobo, Venezuela. 2: Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología (FACYT), Universidad de Carabobo, Bárbula, Municipio Naguanagua, Edo. Carabobo, Venezuela. 3: Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Av. Universidad Municipio Naguanagua Edo. Carabobo, Venezuela.

*e-mail: vcmujica@gmail.com



RESUMEN

Se analiza el efecto de las variables en la síntesis de compuestos tipo hidrotalcitas (HDLs) de composición Co,Al-CO₃ y Ni,Al-CO₃, por métodos de radiación microondas y co-precipitación, aplicando un diseño experimental factorial fraccionado 2⁴⁻¹. Las propiedades de HDLs obtenidas se comparan utilizando el Factor de Fisher, siendo éste un aspecto innovador en la síntesis para sólidos inorgánicos. El valor de Fisher permitió establecer la influencia de las variables: relación metálica o molar, pH, temperatura de precipitación y tiempo de cristalización o radiación. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX). Se estimaron los parámetros de red *a* y *c*, porcentaje de cristalinidad relativa (%CR) y tamaño del cristal (ϵ) por aplicación de la ecuación de Scherrer corregida por Warren. En todos los casos, se obtuvieron compuestos tipo hidrotalcitas con el anión carbonato situado paralelo a las láminas de brucita, independiente del método utilizado. La radiación microondas conduce a la formación de sólidos de satisfactoria cristalinidad aunque con menor tamaño de cristal cuando se comparan con los obtenidos por el método de co-precipitación. Desde el punto de vista estadístico en la síntesis de HDLs Co-Al y Ni-Al obtenidos por el método de co-precipitación, las variables estudiadas afectan significativamente el tamaño del cristal, porcentaje de cristalinidad relativa y parámetros de red para cada serie. Con el método de radiación por microondas se obtiene más versatilidad en las condiciones de síntesis, no se afectan significativamente ninguna de las características evaluadas. No se encontró mediante un análisis de varianza diferencias significativas entre los métodos utilizados para la obtención de las hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al, considerando cada una de las características estructurales estudiadas.

Palabras Claves: Microondas, co-precipitación, hidrotalcitas, factor de Fisher

THE EFFECT OF TREATMENT: MICROWAVE RADIATION AND CO-PRECIPITATION ON CO-AL AND NI-AL HYDROTALCITES CRYSTAL PROPERTIES

ABSTRACT

The effect of the variables in the synthesis of hydrotalcite-like compounds (HDLs) of composition Co, Al-CO₃ and Ni, Al-CO₃, by microwave radiation and co-precipitation methods, using a 2⁴⁻¹ fractional factorial experimental design were analyzed. The properties of HDLs obtained were compared by using the Fisher factor. This is an innovative aspect in the inorganic solids synthesis. Fisher value allowed determining the influence of the variables such as: metal to molar ratio, pH, precipitation temperature, crystallization time or radiation. The obtained compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD). Lattice parameters *a* and *c*, percent relative crystallinity (%CR) and crystal size (ϵ) by application of the Scherrer equation was estimated corrected by Warren. For all cases, hydrotalcite-type compounds were obtained with carbonate anion placed parallel to brucite sheets for the used methods. The microwave radiation leads to the formation of crystalline solids but a less satisfactory crystal size is obtained, when it is compared with those obtained by the coprecipitation method. From the statistical point of view, the synthesis of HDLs Co-Al and Ni-Al by co-precipitation method, the above mentioned parameters affect significantly studied variables for each series. The microwave radiation method was more versatility in the synthesis conditions, and the studied parameters did not significantly affect any of the evaluated characteristics. It was not found by analysis of variance significant differences between the methods used for producing hydrotalcites of Co-Al and Ni-Al, considering each of the structural characteristics studied.

Keywords: Microwave, co-precipitation, hydrotalcites, Fisher value

1. INTRODUCCIÓN

Las hidrotalcitas son hidróxidos dobles laminares (HDLs) tipo brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas de estructura laminar con polihidroxidaciones bidimensionales y exceso de carga positiva compensada por aniones hidratados situados en el espacio interlaminar [1]. La estructura de las hidrotalcitas está basada en unidades de octaedros $\text{M}(\text{OH})_6$ unidas por los vértices para formar las láminas de brucita. Estas unidades octaédricas contienen tanto cationes metálicos divalentes como trivalentes; se pueden representar mediante la fórmula química $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^m]_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, donde: A es un anión de carga negativa m-, M^{2+} es el metal de carga bivalente, M^{3+} es el metal trivalente, x es la relación $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ y m representa la máxima cantidad de agua [2].

Los metales con las cargas bivalentes y trivalentes, pueden acomodarse en los sitios cercanos a los grupos OH^- de las capas de la estructura de la brucita [3]. La naturaleza del anión entre las láminas puede ser de tipo inorgánico, heteropoliácido, ácidos orgánicos y compuestos laminares; mientras que los aniones inorgánicos más utilizados son: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- entre otros [3,4].

Ambroggi, *et al* [5] indican que los HDLs han recibido considerable atención en las últimas décadas debido a sus potenciales aplicaciones en diferentes campos, tales como intercambiadores de iones, adsorbentes, la ciencia médica y catalizadores. Según las investigaciones realizadas por Khan y O'Hare [6] y, Rives y Srinivasan [7], la amplia gama de aplicaciones provienen de las características especiales de su estructura relacionadas con la posibilidad de alojamiento de cationes de diferentes naturalezas en las láminas, intercalación de varios tipos de aniones (inorgánicos, orgánicos, organometálicos, polioxometalatos) y la formación de óxidos mixtos bajo tratamiento térmico.

Los HDLs también exhiben el denominado “efecto memoria” donde algunos de sus productos obtenidos por descomposición térmica, cuando se ponen en contacto con un medio acuoso, espontáneamente, reconstruyen su estructura [8]. Esta propiedad los hace materiales adecuados para ser empleados en procesos de adsorción-desorción de compuestos aniónicos en solución acuosa, aumentando así su

durabilidad y la reducción de costos [9].

La síntesis de estos materiales se lleva a cabo utilizando diferentes técnicas, a través de reacciones de precipitación tales como: sal-óxido, sal-base y sal-hidróxido. El método sal-base es el más utilizado para la preparación de HDLs. Este método es llamado síntesis de co-precipitación (CP) de las sales metálicas que van a formar parte de las láminas en la capa de brucita. La facilidad de este proceso ha propiciado que se hayan preparado gran cantidad de compuestos donde se varía la composición de las láminas y la región inter-laminar [3,10].

Una de las áreas de investigación de interés actual son los métodos no convencionales para la síntesis de los materiales antes citados, a fin de acelerar y promover el curso de las reacciones. Entre ellos, se encuentra el uso del calor controlado por microondas (M) con el fin de acelerar las reacciones. Una microonda es una forma de energía electromagnética que se ubica en la zona de bajas frecuencias en el espectro electromagnético, localizada en la región de longitud de onda entre 1mm -1m y en frecuencias de 0,3-300 GHz [11].

En las investigaciones realizadas por Benito *et al* [12], la aplicación de nuevas tecnologías a la síntesis de materiales es un tema de gran actualidad por las perspectivas de mejora que suponen. La naturaleza de las microondas se produce un calentamiento volumétrico, que permite mejorar las propiedades físicas, preparar nuevos materiales que no se pueden obtener por otros métodos, disminuir el tiempo de síntesis, ahorro energético, mayor rendimiento, procedimiento económico y ser respetuoso con el medio ambiente, entre otros. El calentamiento se produce debido a que el campo eléctrico de las microondas es alterno, provocando un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo, la resistencia a dicho movimiento genera calor [13].

En esta investigación se utiliza un diseño de experimento de tipo factorial fraccionado para evidenciar el efecto de la variables: relación molar o metálica, pH, tiempo de cristalización o radiación y temperatura de precipitación en la síntesis de hidrotalcitas binarias de Co-Al y Ni-Al sobre las propiedades cristalinas de los HDLs empleando los métodos de radiación microondas y co-precipitación. Entre las propiedades cristalinas analizadas se encuentra el porcentaje de

cristalinidad relativa, tamaño del cristal y los parámetros de red cristalina a y c .

El diseño estadístico factorial permitirá establecer las variables significativas durante la síntesis a través del Factor de Fisher. Por otra parte, se realizará una comparación entre ambos métodos de síntesis mediante la estimación de varianza. Vale destacar, que existe una variada información sobre síntesis de este tipo de materiales sin considerar herramientas estadísticas (diseño de experimentos), por tanto se hace novedosa la aplicación de este tipo de herramientas, a fin de definir las variables que son realmente importantes durante la síntesis de HDLs y poder alcanzar características estructurales y químicas en este tipo de materiales acorde con las exigencias relacionadas al destino o uso requerido.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de las hidrotalcitas (HDLs) bajo un diseño de experimento fraccionado 2^{k-p} .

Para cada una de las hidrotalcitas binarias a sintetizar, se llevó a cabo una revisión bibliográfica exhaustiva sobre los métodos, procedimientos y condiciones para realizarlas [11-13]. Las propiedades cristalográficas objeto de estudio en la investigación se ven afectadas por: relación molar o metálica (A), pH (B), tiempo de cristalización o radiación (C), y temperatura de precipitación (D). Estas variables son consideradas de interés porque ofrecen un control sobre la estructura de este tipo de materiales reflejado en la cristalinidad, tamaño del cristal y parámetros de red. Los intervalos de estudio para cada variable se ajustaron en función del equipamiento y recursos disponibles.

Esta selección de variables se realizó a fin de estudiar los efectos sobre las características estructurales tales como: tamaño del cristal, parámetros de red cristalina a y c ; así como también, el porcentaje de cristalinidad relativa. Para evidenciar los efectos de las variables sobre las características antes citadas se estableció un conjunto de experimentos regidos por un Diseño Factorial de tipo fraccionado 2^{k-p} que es una fracción $1/2^p$ de un diseño factorial completo 2^k . La k representa el número de factores o variables para el diseño experimental, p el número de fracciones a considerar y el 2 indica el número de niveles que toman los factores.

Este tipo de experimentos fraccionados tienen por

objetivo determinar la significación de los efectos principales y de las interacciones de 2, 3 y más factores de manera adecuada, evitando de esta forma, la presencia de interacciones dobles o triples que dificultan el análisis de resultados y la correlación entre las variables en estudio. Se tomó una resolución tipo III donde ningún efecto principal se confunde con otro principal. En este tipo de diseño, los efectos principales no son alias entre ellos, pero existen efectos principales que son alias de alguna interacción doble [14].

En general, empleando el método de co-precipitación, se prepararon 50 mL de las soluciones constituidas por los nitratos de las sales metálicas en estudio, considerando la relación metálica (x) o molar especificada en cada experimento (Tabla 1 y 2). También, se prepararon 50 mL de las soluciones de los agentes precipitantes Na_2CO_3 y NaOH a las concentraciones correspondientes manteniendo una relación $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{M}^{3+}] = 0,5$.

Se procedió a la adición de las sales metálicas sobre el agente precipitante bajo agitación vigorosa ajustando el pH de la reacción según sea el caso y se controló la temperatura y el tiempo de agitación durante los experimentos. Luego, la mezcla de reacción se filtró, se lavó con agua destilada hasta $\text{pH} = 7$ y finalmente se secó a 60°C por 24 horas.

Para el caso de las síntesis en microondas la mezcla de reacción preparada bajo las mismas condiciones utilizadas por el método de co-precipitación, se colocó en envases plásticos de 25 mL de capacidad y sellados con teflón, para luego ser expuestos a la radiación en microondas, se dejan enfriar y se realiza el filtrado, lavado y secado. El horno microondas utilizado es de tipo doméstico modelo The Genius Sensor 1250 W marca Panasonic, el equipo no permite tener un registro y control de la temperatura durante la digestión; sin embargo, se controla la potencia aplicada en un rango de 10 niveles, para la investigación se utilizó el primer nivel.

2.1.1 Síntesis de hidrotalcitas de Co-Al.

La síntesis de la hidrotalcita Co-Al se realizó mediante el método de co-precipitación utilizando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{Cl})_2$ con 98% y 98,4% de pureza respectivamente, empleando las metodologías descritas por Gabrovska *et al* [15], Thompson *et al* [16], Armor *et al* [17], Pérez-Ramírez *et al* [18], Pérez-Ramírez *et al* [19],

Kannan y Swamy [20] y Thaylor [21]. Para la síntesis utilizado microondas se consideraron los trabajos de Benito *et al* [22] y Negrón *et al* [23] que permitieron establecer los intervalos de las variables dependientes especificadas en la Tabla 1 para ambos métodos.

Tabla 1. Variables durante la síntesis de la hidrotalcita Co-Al.

Método: Co-precipitación, (CP)		
Variables	Nivel 1	Nivel 2
Relación metálica, x	0,25	0,33
pH	9	11
Tiempo de cristalización, h	18	24
Temperatura de precipitación, °C	Ambiente	60
Método: Radiación en horno microondas, (M)		
Variables	Nivel 1	Nivel 2
Relación metálica, x	0,25	0,33
pH	9	11
Tiempo de radiación, min	2,5	10
Temperatura de precipitación, °C	Ambiente	60

2.1.2 Síntesis de hidrotalcitas de Ni-Al.

En el caso de las hidrotalcitas Ni-Al se utilizó $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 98 % y 97 % de pureza respectivamente, siguiendo lo establecido en las investigaciones de Armor *et al* [17], Parthasarathi *et al* [24], Pérez-Ramírez *et al* [19], Thaylor [21] y Sánchez-Cantu *et al* [25]. En microondas se revisaron los trabajos desarrollados por Benito *et al* [22], Benito *et al* [26] y Negrón Negrón *et al* [23]. Para ambos métodos las condiciones están especificadas en la Tabla 2.

En la Tabla 3 se presenta el arreglo factorial que considera la combinación de variables y niveles a ensayar para cada método.

2.2 Caracterización de los polvos de las hidrotalcitas sintetizadas.

Las hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al sintetizadas por ambos métodos se caracterizaron mediante la técnica de difracción en polvo de rayos X (DRX). Los estudios de DRX se realizaron en un difractómetro Siemens (D500S) operando con tubo de descarga con ánodo de cobre con radiación $\text{CuK}\alpha$ (1,54060 Å) a 40 kV y 40 mA, con un intervalo de

barrido del ángulo de difracción para la detección de la fase cristalina (2θ) comprendido entre 5 y 90° y un tiempo de conteo de 0,4 segundos por paso.

Tabla 2. Variables durante la síntesis de la hidrotalcita Ni-Al.

Método: Co-precipitación, (CP)		
Variables	Nivel 1	Nivel 2
Relación molar Ni/Al	2	3
pH	9	11
Tiempo de cristalización, h	3	18
Temperatura de precipitación, °C	Ambiente	60
Método: Radiación en horno microondas, (M)		
Variables	Nivel 1	Nivel 2
Relación molar Ni/Al	2	3
pH	9	11
Tiempo de radiación, min	2,5	10
Temperatura de precipitación, °C	Ambiente	60

Tabla 3. Arreglo factorial fraccionado 2^{4-1} para síntesis de HDLs Co-Al y Ni-Al.

Número de Experimento	Variables Independientes			
	A	B	C	D
1	Nivel 1	Nivel 1	Nivel 1	Nivel 1
2	Nivel 2	Nivel 1	Nivel 1	Nivel 2
3	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 1	Nivel 2
4	Nivel 2	Nivel 2	Nivel 1	Nivel 1
5	Nivel 1	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 2
6	Nivel 2	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 1
7	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 2	Nivel 1
8	Nivel 2	Nivel 2	Nivel 2	Nivel 2

2.2.1 Estimación de los parámetros de celda, a y c.

Los parámetros de celda fueron estimados a partir de los datos de DRX considerando un polimorfismo 3R [28], el parámetro *a* representa la distancia promedio entre los cationes en las capas de brucita y *d*(110) es la distancia inter-planar para el plano (110) en Å [3], éste se calculó utilizando la siguiente ecuación.

$$a = 2 \times d(110) \quad (1)$$

Mientras que el valor del parámetro c , que representa la distancia entre las láminas de brucita, fue calculado utilizando la ecuación 2 [29], es una consecuencia del contenido de agua, del tamaño, orientación y carga del anión utilizado, $d(003)$ representa la distancia inter-planar para el plano (003) en Å.

$$c = 3 \times d(003) \quad (2)$$

2.2.2 Estimación del tamaño del cristal, ε .

El tamaño del cristal fue calculado con la ecuación de Scherrer a partir de los datos del ancho máximo a la altura media del pico de interés (Full Width at Half Maximum, FWHM) para el plano (003) utilizando la corrección de Warren [27], con un patrón de difracción de cuarzo.

$$\varepsilon = \frac{\kappa \times \lambda}{FWHM \times \cos \theta} \quad (3)$$

Donde ε es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación, κ es una función de forma la cual tiene un valor de (0,9), FWHM determinado por el ancho medio del pico experimental en radianes y θ es el ángulo de incidencia en radianes.

2.2.3 Estimación del porcentaje de cristalinidad relativa (%CR).

Para el porcentaje de cristalinidad se realizó la estimación, considerando los picos máximos de intensidad para los planos cristalinos observados en los difractogramas de DRX [30].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las hidrotalcitas.

3.1.1 DRX hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al.

En las Figuras 1-4 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las muestras sintetizadas por co-precipitación y radiación de microondas. En las hidrotalcitas obtenidas se observan picos finos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113) y, picos anchos y asimétricos para los planos (009), (015) y (018) característicos de arcillas minerales con estructura laminar (JCPDS 22-700). Al comparar los difractogramas (Figuras 2 y 3) se evidencia una ligera diferencia en las intensidades de las reflexiones que presentan los sólidos

sintetizados por co-precipitación, lo que se traduce en compuestos ligeramente más cristalinos (reflexiones más intensas) que aquellos obtenidos por radiación microondas. En los compuestos HDLs de Ni-Al se puede observar en los difractogramas que a medida que se progresa en los experimentos para ambos métodos, se mejora la cristalinidad obteniéndose picos finos y simétricos para los planos (003), (006), (110) y (113). También se observan picos anchos y asimétricos para los planos (009), (015) respectivamente, intensidades sólo un poco ligeramente mayores se obtienen para los compuestos sintetizados por co-precipitación.

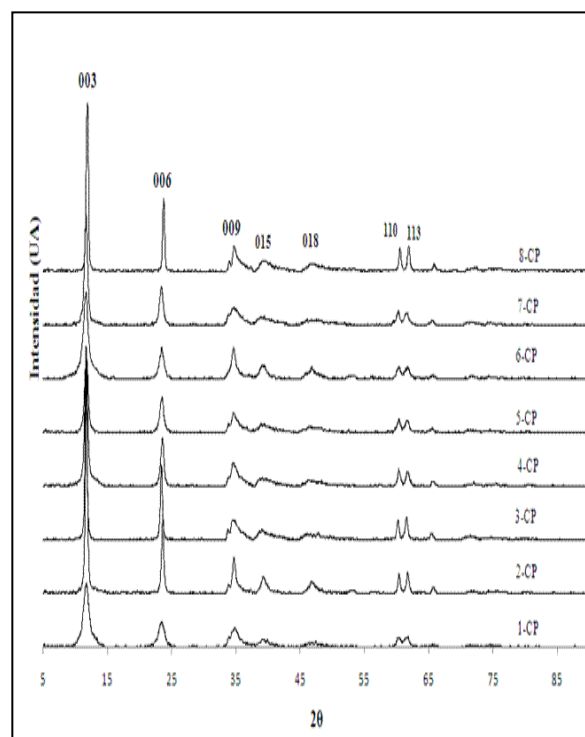


Figura 1. Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas Co-Al, obtenidas por co-precipitación (CP).

3.1.2 Parámetros de la red cristalina a y c para las hidrotalcitas Co-Al y Ni-Al.

En la Tabla 4 se presentan los resultados asociados a los parámetros de red a y c obtenidos a partir de las reflexiones en los planos (110) y (003) respectivamente para las hidrotalcitas Co-Al y Ni-Al sintetizadas por ambos métodos. Los parámetros de red estimados son característicos de compuestos tipo hidrotalcita con el anión carbonato situado paralelo a las láminas de brucita y corresponden a lo reportado en la literatura [12, 15, 16, 18, 20, 22, 25, 26, 31-35].

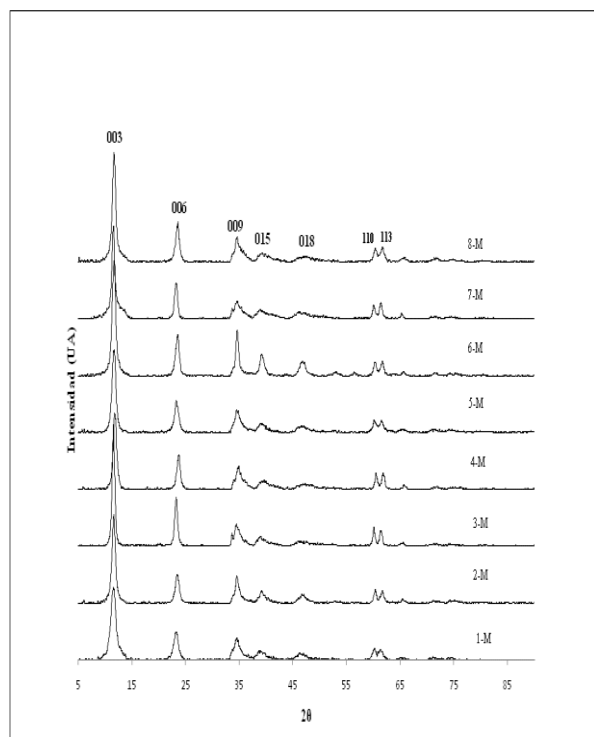


Figura 2. Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas Co-Al, obtenidas por radiación con microondas (M).

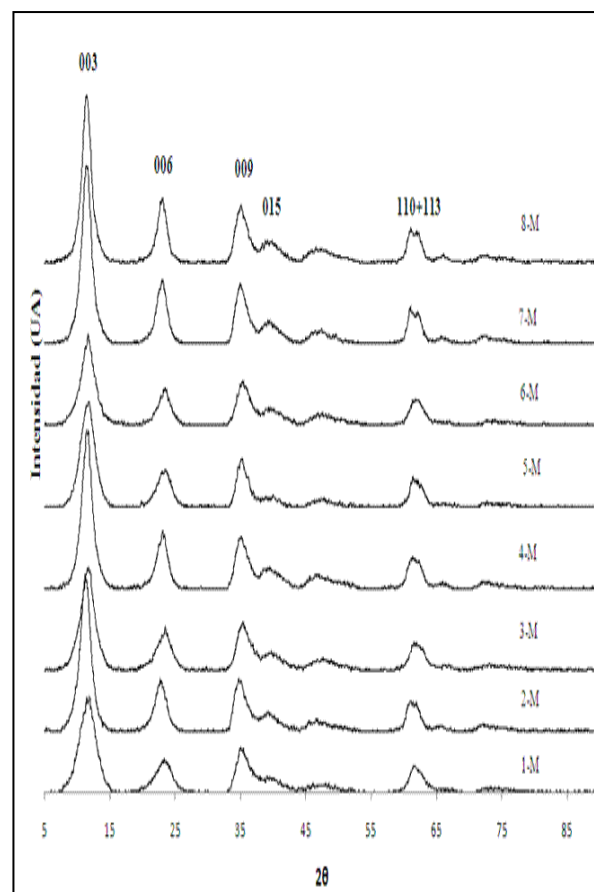


Figura 4. Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas Ni-Al, obtenidas por el método de radiación con microondas (M).

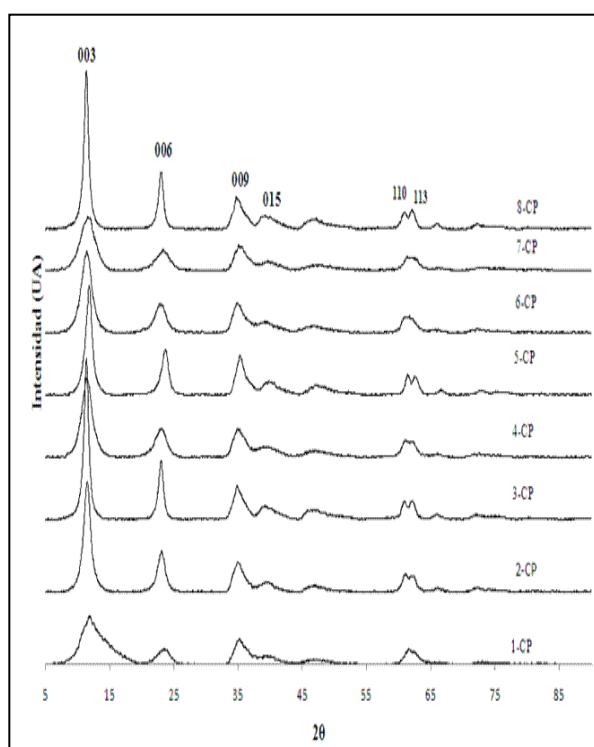


Figura 3. Difractogramas de rayos X de hidrotalcitas Ni-Al, obtenidas por el método de co-precipitación (CP).

En la Tabla 5 se presentan los valores de Fisher calculados para cada variable durante la síntesis de HLDs Co-Al y Ni-Al, a fin de medir su efecto sobre los parámetros de la red. Se evidencia que para ambos métodos sólo el parámetro a presenta un grado de significancia al obtenerse valores del factor de Fisher mayores al teórico de 6,39 para la variable A asociada a la relación metálica $x = M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$. Por ser el parámetro que representa la distancia entre los cationes presentes, entonces el cambio en la relación metálica estudiada afecta significativamente este valor. Se observa además, para ambos métodos, que al aumentar el contenido de Co ($x = 0,25$) se tienen valores mayores del parámetro a en los experimentos 1, 3, 5 y 7 respectivamente (Tabla 4), debido a las diferencias entre los radios iónicos entre los cationes Co^{+2} (0,74 Å) y Al^{+3} (0,53Å) [3,15, 18, 33].

Por otra parte, al comparar los valores de a en función del método, los resultados sugieren que la

radiación por microondas aumenta ligeramente este parámetro en casi todos los experimentos: 1, 2, 3, 5, 6, 7 y 8, posiblemente atribuido a fuertes interacciones entre los cationes por efecto de la

radiación [22]. Para las demás variables en estudio a saber: B, C, D los resultados estadísticos muestran que no existe una dependencia significativa en los parámetros de red.

Tabla 4. Variación de los parámetros de red en las hidrotalcitas sintetizadas.

Número de experimentos	Método de co-precipitación, (CP)		Método de radiación con microondas, (M)	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
<i>HDLs Co-Al</i>				
1*	3,069	22,63	3,073	23,02
2**	3,064	22,63	3,065	22,91
3*	3,073	22,75	3,078	23,02
4**	3,068	22,71	3,060	22,59
5*	3,067	22,69	3,075	22,67
6**	3,063	22,75	3,066	22,83
7*	3,070	22,75	3,080	22,98
8**	3,059	22,33	3,067	22,79
<i>HDLs Ni-Al</i>				
1	3,542	22,59	3,010	22,37
2	3,033	23,10	3,035	23,72
3	3,038	23,39	3,010	23,06
4	3,028	23,43	3,022	22,83
5	3,020	22,59	3,021	22,48
6	3,008	23,23	3,001	22,75
7	2,981	22,79	3,037	23,39
8	3,036	23,39	3,033	23,18

*: Color Beige. **: Color rosa pálido

Para la serie Co-Al aunque los cambios en el valor del parámetro c no son significativos desde el punto de vista estadístico a lo largo de los experimentos para cada método aplicado independientemente de las variaciones en A, B, C, D, es importante destacar que estos valores se incrementan en función del aumento del contenido de Co^{+2} . Esto puede ser interpretado por un efecto parcial de oxidación de Co^{+2} a Co^{+3} favorecido termodinámicamente especialmente a condiciones básicas [36], asociado con la salida de cationes Al^{+3} del dominio intralaminar [37]. Esta suposición del cambio en la oxidación del Co^{+2} a Co^{+3} es soportada por el color beige obtenido en las hidrotalcitas con mayor contenido de Co, que ha sido también observada por otros investigadores [37,38].

El aumento de Co promueve la sustitución parcial Al^{+3} por Co^{+2} que trae como consecuencia la disminución de la densidad de carga positiva en las capas de brucita, disminuyendo a su vez la interacción entre las láminas y por tanto, aumentando el parámetro c . En consecuencia, se requiere mayor cantidad de iones carbonatos en el espacio inter-laminar, a fin de compensar la carga y mayor cantidad de agua para prevenir la repulsión inter-aniónica. La presencia de catión Co^{+3} en las láminas hace que también los valores de a aumenten por poseer un radio iónico de 0,63 Å [15,36-40].

Tabla 5. Factores de Fisher calculados para los parámetros de red a y c en la síntesis de HDLs

Variables	Factores de Fisher (Fc), HDLs Co-Al			
	Método co-precipitación, (CP)		Método de radiación con microondas, (M)	
	Parámetro a	Parámetro c	Parámetro a	Parámetro c
A	13,5572*	0,9587	28,7093*	1,3390
B	0,7311	0,1739	0,5545	0,0052
C	5,1302	0,2421	1,8581	0,2970
D	1,2749	1,1112	0,5344	0,0065
Factores de Fisher (Fc), HDLs Ni-Al				
Variables				
A	1,0214	9,8240*	0,0838	0,7224
B	1,2240	6,7375*	0,6685	0,6786
C	1,6109	0,8390	0,1098	0,0163
D	0,8391	0,5946	0,4813	0,6474
Error	4			
Total	8			

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo.

Los resultados obtenidos del factor de Fisher para los HDLs de Ni-Al, muestran que sólo en el método de síntesis por co-precipitación el parámetro c es sensible a la relación molar (A) y pH (B); los valores del factor Fisher son mayores al teórico.

Durante el método de co-precipitación (Tabla 4) para los experimentos 3 y 7 manteniendo la relación molar de Ni/Al en 2, los valores de c se incrementan con el pH. El mismo comportamiento se tiene en el caso de la relación molar de 2 experimentos 4 y 8. Este hecho puede ser explicado por efecto del pH, a valores mayores de 10,5 se mantiene mayormente el ión Al^{+3} en solución [41], lo que trae como consecuencia que disminuya la densidad de carga en la capas de brucita tal como se explicó anteriormente, haciendo que el valor de c aumente.

El efecto por la cantidad de níquel presente en los experimentos con relaciones molares de 3 a pH =11, incrementa el valor de c cuando se compara con los valores obtenidos con las mismas relaciones molares a pH= 9 (experimentos 2 y 6). A bajos pH entre 9 y 10, el porcentaje de níquel precipitado es menor con la consecuente deficiencia de densidad de carga en la lámina, hecho también observado por otros investigadores [41-43].

En general, al comparar los resultados del parámetro

a en las series Co-Al y Ni-Al (Tabla 4) independiente del método aplicado, se tienen valores mayores para las hidrotalcitas de Co-Al debido al mayor radio iónico del Co^{+2} (0,74 Å) en comparación con el Ni^{+2} (0,72 Å) [3,18, 33,44]. Los valores obtenidos del parámetro c en las series estudiadas son muy similares y las diferencias encontradas no poseen una tendencia clara, por tal motivo no pueden ser fácilmente relacionadas en función de la fuerzas de atracción de Coulomb entre las cargas positivas en las capas de brucita y el anión localizado en la región inter-laminar $\text{Ni}^{+2}=1,8$ y $\text{Co}^{+2}=1.7$ [25].

3.1.3 Tamaño del cristal (ϵ) en las hidrotalcitas Co-Al y Ni-Al.

En la Tabla 6 se muestran los resultados del tamaño del cristal para las HDLs en estudio, existe una correspondencia de los valores obtenidos en la presente investigación y los reportados por otros investigadores [4, 12, 15, 22, 26, 45]. Al comparar los valores de ϵ por radiación de microondas con los valores obtenidos por el método de co-precipitación, sugiere que se producen sólidos de menor tamaño en el método de radiación con microondas.

La causa de este hecho está en la naturaleza del

calentamiento, las microondas producen un calentamiento rápido de toda la suspensión, que favorece la nucleación simultánea de todos los cristales. Mientras que en el método de co-precipitación para los experimentos 2,3,5,8 donde existe una transferencia de calor por conducción y convección desde el exterior del recipiente hacia el interior del sólido se favorece el crecimiento de los

cristales frente a la nucleación para aquellas síntesis realizadas a temperatura ambiente [12,13,46,47]. Los diferentes gradientes térmicos durante la síntesis por el método de co-precipitación, poseen una influencia que se ve reflejada en los valores del factor de Fisher (Tabla 7), mientras que el método por radiación de microondas no sugiere ningún efecto a causa de la temperatura.

Tabla 6. Tamaños del cristal (nm) en el plano de difracción (003) para HDLs Co-Al y Ni-Al.

Número	HDLs Co-Al		HDLs Ni-Al	
	Método co-precipitación, (CP)	Método de radiación con microondas, (M)	Método co-precipitación, (CP)	Método de radiación con microondas, (M)
1	9,92	9,58	2,45	3,21
2	71,68	16,52	7,94	4,99
3	154,45	26,29	13,94	3,90
4	29,86	16,72	4,97	5,21
5	23,15	14,50	9,10	3,61
6	13,20	16,29	5,00	3,84
7	26,18	21,65	3,24	5,41
8	56,44	17,76	14,30	5,85

Tabla 7. Factores de Fisher para (ϵ) en la síntesis de HDLs Co-Al y Ni-Al.

Variables	HDLs Co-Al		HDLs Ni-Al	
	Método co-precipitación, (CP)	Método de radiación con microondas, (M)	Método co-precipitación, (CP)	Método de radiación con microondas, (M)
A	0,2299	0,1594	0,3617	3,9801
B	2,8225	4,6436	4,2290	6,2675
C	2,7457	0,0085	0,1613	0,5480
D	6,5274*	0,8329	25,9328*	0,1228
Error	4			
Total	8			

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo.

3.1.4 Porcentaje de cristalinidad relativa (% CR) en las hidrotalcitas Co-Al y Ni-Al.

En las Figuras 5 y 6 se muestra la variación del porcentaje de cristalinidad relativa (% CR) en función del tamaño del cristal para cada serie. A medida que aumenta el % CR aumenta el tamaño del cristal independientemente del método aplicado;

mientras más cristalino sea el HDLs mayor tamaño de cristal es obtenido, este comportamiento corresponde con lo reportado en varios trabajos [22, 25, 26, 31, 35, 47-49].

Por otra parte, los resultados sugieren que el intervalo de % CR son mayores para los compuestos tratados bajo el método de radiación por microondas, en la serie Co-Al, el rango va desde 60

% al 100 % mientras que para Ni-Al va desde 57 % a 100 %. El intervalo encontrado por el método de co-precipitación va desde 35 % -100 % y 30 % - 100 % para las series Co-Al y Ni-Al respectivamente. Estos resultados para el método de microondas son porque la suma de las intensidades en los planos: (003), (006), (009), (110), (113) son mayores a las obtenidas por el método de co-precipitación.

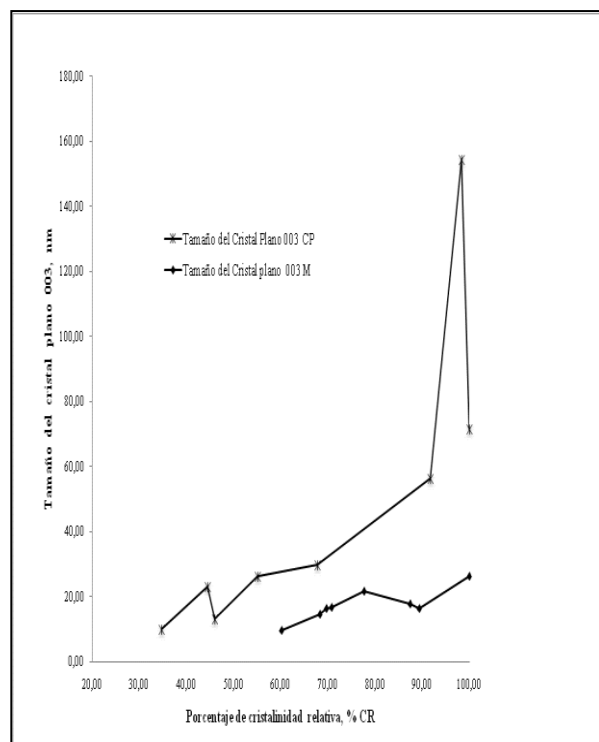


Figura 5. Variación de tamaño del cristal en el plano (003) en función del porcentaje de cristalinidad relativa (%CR) para las hidrotalcitas Co-Al sintetizadas por ambos métodos.

En la Tabla 8 se presentan los valores de Fisher para el % CR. La variable significativa es la temperatura (D), para el método de co-precipitación en ambas series, aunque el valor para el caso de Co-Al se encuentra en el valor límite (6,3748). Este comportamiento es lógico, ya que a medida que se aumenta la temperatura desde ambiente hasta 60 °C en los experimentos 2, 3, 5, 8 (Tabla 6) se observa un crecimiento en el tamaño del cristal en proporción con el aumento del % CR que corresponde con lo señalado por Herrero *et al* [38] y Cepaldi y Valim [50] entre otros. Aún cuando existen variaciones en el % CR por los cambios de nivel en las demás variables estudiadas, no tienen un

efecto significativo sobre el % CR independientemente del método y serie según los resultados encontrados.

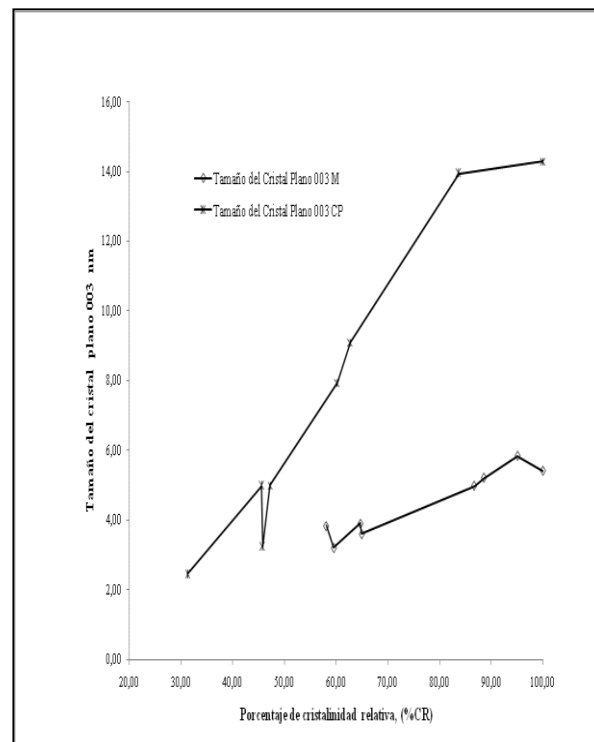


Figura 6. Variación de tamaño del cristal en el plano (003) en función del porcentaje de cristalinidad relativa (% CR) para las hidrotalcitas Ni-Al sintetizadas por ambos métodos.

Finalmente al comparar ambos métodos de síntesis mediante la aplicación de un análisis de varianza (ver Tabla 9) no se encontró una diferencia significativa para la obtención de los HDLs, considerando cada una de las características estructurales en estudio porcentaje de cristalinidad, tamaño del cristal y los parámetros de red *a* y *c*. Estos resultados nos permiten ser optimistas en la utilización como método de síntesis la radiación por microondas, porque además de obtener HDLs de características estructurales satisfactorias, se contribuye en la preservación del medio ambiente y al uso adecuado de los recursos energéticos a un bajo costo.

Tabla 8. Factores de Fisher para el porcentaje de cristalinidad (% CR) en la síntesis de HDLs Co-Al y Ni-Al.

Variables	HDLs Co-Al		HDLs Ni-Al	
	Método co-precipitación, (CP)	Método de radiación con microondas, (M)	Método co-precipitación, (CP)	Método de radiación con microondas, (M)
A	1,9770	0,0608	0,5136	0,4586
B	0,4783	0,1919	0,5302	0,3107
C	1,5131	0,2438	0,7181	0,1034
D	6,3748	0,3654	10,9526*	0,0079
Error	4			
Total	8			

Grados de libertad para cada variable: 1. Factor de Fisher Teórico: 6,39. *: Valor significativo.

Tabla 9. Análisis de varianza para los métodos de radiación de microondas y co-precipitación

Características estructurales	HDLs Co-Al	HDLs Ni-Al
Tamaño del Cristal, ϵ	0,0942	0,0808
a	0,3578	0,3426
c	0,4881	0,7826
Porcentaje de Cristalinidad Relativa, %CR	6,3748	0,3654

4. CONCLUSIONES

La radiación microondas, como fuente de energía térmica aplicada a la síntesis de materiales laminares tipo hidrotalcita, conduce a la formación de sólidos de satisfactoria cristalinidad al compararlos con los obtenidos por el método de co-precipitación, aunque la aplicación de cada tratamiento induzca cambios interesantes en la cristalinidad de todos los sólidos obtenidos independientemente del método y serie analizada. La radiación microondas conduce a la formación de cristales más pequeños que los obtenidos por el método de co-precipitación para las series de Co-Al y Ni-Al.

Los efectos de las condiciones de síntesis fueron investigadas, lográndose dilucidar que la temperatura afecta significativamente el tamaño del cristal y el porcentaje de cristalinidad relativa para las series estudiadas sólo para el método de síntesis de co-precipitación, lográndose un aumento en proporción al aumento de la temperatura. Para el método de microondas no existen cambios significativos en el tamaño del cristal y porcentaje de cristalinidad, asociados a la temperatura durante

la síntesis de ambas series. Este hecho permite concluir que al utilizar radiación microondas no existen cambios significativos por la variación en el nivel de las variables estudiadas para ϵ y % CR; así como, para los parámetros a y c excepto para la serie Co-Al en el parámetro a donde la relación metálica tiene una marcada influencia.

En las síntesis utilizando el método de co-precipitación el cambio en la variable A afecta el parámetro a para la serie Co-Al y c en la serie Ni-Al. El valor de c en HDLs Ni-Al también se ve afectado por los cambios en la variable B. En consecuencia, al utilizar el método de co-precipitación se debe ser cuidadoso al seleccionar las condiciones de síntesis en función de las características del HDLs que desee obtenerse, mientras que al utilizar radiación de microondas se obtiene mas versatilidad en las condiciones de síntesis porque no se afectan significativamente casi ninguna de las características de calidad (a , c , ϵ y % CR) sólo las antes descritas.

No se encontró una diferencia significativa entre los métodos utilizados para la obtención de las hidrotalcitas de Co-Al y Ni-Al analizadas, considerando cada una de las características estructurales estudiadas. En tal sentido, se tiene que el empleo de radiación de microondas como método alternativo de síntesis, supone un ahorro de tiempo y de energía comparado con el método convencional sin afectar significativamente las características de los HDLs obtenidos durante la investigación. Todo ello válido sólo en el intervalo de variación en los niveles de las variables estudiada en este estudio.

Por último, al emplear el diseño de experimentos de

tipo factorial fraccionado se logró una adecuada correlación entre las variables en estudio y las propiedades cristalinas de los HDLs obtenidos, además de permitir una interpretación de los efectos principales asociados con cada variable. Por tanto, es una herramienta efectiva en estudios de tipo exploratorios cuando se desea mejorar las características estructurales de este tipo de materiales en función de una aplicación en particular.

5. AGRADECIMIENTOS

Este estudio fue apoyado por una subvención del Proyecto Estratégico Valorización de Corrientes LCO, aprobado por el Ministerio del Poder Popular para Ciencia Tecnología e Innovación (MPPCTI) bajo el proyecto “Valorización de corrientes de LCO (201100379)”. Adicionalmente, los autores agradecen a la Unidad de Biología Celular y Biotecnología del Departamento de Biología-FACYT de la Universidad de Carabobo, por permitirnos realizar las síntesis por el método de radiación microondas en sus instalaciones, y a la Prof. Gema González por su invaluable discusión a los resultados obtenidos.

6. REFERENCIAS

- [1]. Courson C, Khalfi A, Mahzoul H, Hodjati S, Moral N, Kiennemann A, Gilot P. *Catal. Commun.* 2002; 3 (10): 471-477.
- [2]. Costantino U, Curini M, Montanari F, Nocchetti M, Rosati, O. J. *Mol. Catal A: Chem.* 2003; 195: 245-252.
- [3]. Cavaní F, Trifiro F, Vaccari A. *Catal Today.* 1991; 11: 171-301.
- [4]. Benito P, Labajos M, Rives V. *Pure. Appl. Chem.* 2009; 81:1459-1471.
- [5]. Ambrogio V, Fardella G, Grandolini G, Perioli L, Tiralti M. C. *AAPS PharmSciTech.* 2002; 3 (3): 1-6.
- [6]. Khan A, O'Hare D. J. *Mater. Chem.* 2002; 12: 3191-3198.
- [7]. Rives V, Srinivasan K. J. *Mater. Chem.* 2000; 10: 489-495.
- [8]. Ferreira O, Alves O, Gouveia D, Souza A, De Paiva J, Mendes J. J. *Solid State Chem.* 2004; 177: 3058-3062.
- [9]. Ulibarri M, Pavlovic I, Barriga C, Hermosin M, Cornejo J. *Appl. Clay Sci.* 1995; 10 (1):131-145.
- [10]. Vaccari A. *Appl. Clay Sci.* 1999; 14: 161-198.
- [11]. Martínez G. Análisis de parámetros microestructurales: Tamaño de cristalita y microdeformación de compuestos tipo hidrotalcita de cobalto, Tesis Maestro en Ciencias. México D.F: Instituto Politécnico Nacional, 2007.
- [12]. Benito P, Labajos F, Rives V. *Bol. Soc. Esp. Ceram y Vidrio.* 2004; 43 (1): 56-58.
- [13]. Prado-Gonjal J, Morán E. *An. Quím.* 2011; 107 (2): 129-136.
- [14]. Gutiérrez H, De la Vara R. Análisis y Diseño de Experimentos, 1era. Ed. (México): McGrawHill Interamericana. Ed., 2005, Cap. 8.
- [15]. Gabrovska M, Edreva-Kardjieva R, Tenchev K, Tzvetkov P. *Appl. Catal A: General.* 2011; 399: 242-251.
- [16]. Thompson H, Parks G, Brown G. *Clays Clay Miner.* 1999; 47 (4): 425-238.
- [17]. Armor J, Braymer T, Farris T, Li Y, Petrocelli F, Weist E. *Appl. Catal B: Environ.* 1996; 7: 397-406.
- [18]. Pérez-Ramírez J, Overeijnder J, Kapteijn F, Moulijn J. (1999). *Appl. Catal B: Environ.* 1999; 23: 59-73.
- [19]. Pérez-Ramírez J, Mul G, Moulijn J. *Vib. Spectrosc.* 2001; 27: 75-88.
- [20]. Kannan S, Swamy C. *Catal Today.* 1999; 53: 725-737.
- [21]. Thaylor R. *Clay Miner.* 1984; 19: 591-603.
- [22]. Benito P, Guinea I, Herrero M, Labajos M, Rives V. Z. *Amorg. Allg. Chem.* 2007; 11-12: 1815-1819.
- [23]. Negrón G, Soto L, Guerra A, Lomas L, Méndez J. *Rev. Soc. Quím. Méx.* 2000; 44 (4): 251-256.
- [24]. Parthasarathi B, Rajamathi M, Hegde M, Kamath V. *Bull Mater Sci.* 2002; 23 (2): 141-145.
- [25]. Sánchez-Cantu M, Pérez-Díaz L, Maubert A, Valente J. *Catal Today.* 2010; 150: 332-339.
- [26]. Benito P, Guinea I, Herrero M, Labajos M, Rives V. J. *Solid State Chem.* 2008; 181: 987-996.
- [27]. Langford J, Wilson A. J. *Appl. Cryst. Crystallogr.* 1978; 11: 102-113.
- [28]. Bookin A, Cherkashin V, Drits A. *Clays Clay Miner.* 1993; 41: 558-564.
- [29]. Bookin A, Drits A. *Clays Clay Miner.* 1993; 41 (5): 551-557.
- [30]. Costantino U, Marmottini F, Sisani M, Montanari T, Ramis G, Busca G. *Solid State Ionics.* 2005; 176: 2917-2922.
- [31]. Kovanda F, Kolousek D, Cílová Z, Hulínský V. *Appl. Clay Sci.* 2005; 28:101-109.
- [32]. Dias A, Cunha L, Vieira A. *Mater. Res. Bull.*

2011; 46:1346-1351.

- [33]. Klopogge J, Frost R. Appl. Catal A: General. 1999; 18: 61-71.
- [34]. Mills S, Whitfield P, Kampf A, Wilson S, Dipple G, Raudsepp M. J. Geosc. 2012; (57): 273-279.
- [35]. Kayano M, Ogawa M. Clays Clay Miner. 2006; 54 (3):382-38.
- [36]. Del Arco M, Trujillano R, Rives V. J. Mater. Chem. 1998; 8: 761-767.
- [37]. Leroux F, El Moujahid C, Taviot-Guého J, Jean-Pierre B. J. Solid State Sci. 2001; 3: 81-92.
- [38]. Herrero M, Benito P, Labajos F, Rives V. J. Solid State Chem. 2007; 180: 873-884.
- [39]. Scavetta E, Ballarin B, Gazzano M, Tonelli.D. Electrochim. Acta. 2009; 54:1027-1033.
- [40]. Narita E, Yamagishi T, Aizu K, Han K. Int. J. Miner. Process. 1999; 29: 267-278.
- [41]. Tamura H, Chiba J, Ito M, Takeda T, Kikkawa S, Mawatari Y. J. Coll. Int. Sci. 2006; 300: 648-654.
- [42]. Brown G, Gastuche M, Mortland M. Clay Miner. 1967; 7: 177.
- [43]. Han K, Narita E, Lawson F. Hidrometallurgy. 1982; 8: 365-377.
- [44]. Brindley G, Kikkawa S. Amer. Mineral. 1979; 64: 836-843.
- [45]. Kannan S, Velu S, Ramkumar V, Swamy C. J. Mater Sci. 1995; 30:1462-1468.
- [46]. Ruiyu Z, Changlong Y, Huiji Z, Chenguang L. Fuel Process Technol. 2000; 81:201-209.
- [47]. Oh J, Hwang S, Choy J. Solid State Ionics. 2002; 151: 285-291.
- [48]. Sharma S, Kushwaha P, Srivastava V, Bhatt S, Jasra R. Ind. Eng. Chem. Res. 2007; 46: 4856-4865.
- [49]. Kayano M, Ogawa M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2006; 79 (12): 1988-1990.
- [50]. Crepaldi E, Valim J. Quím. Nova. 1998; 21 (3):300-311.

TITULO DEL MANUSCRITO

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

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

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

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

RESUMEN

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

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

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

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

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

1.- INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

versión final (revisada).

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

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

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

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

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

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

2.- PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.- Texto principal

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

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

2.1.1.- Títulos

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

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

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

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

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

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

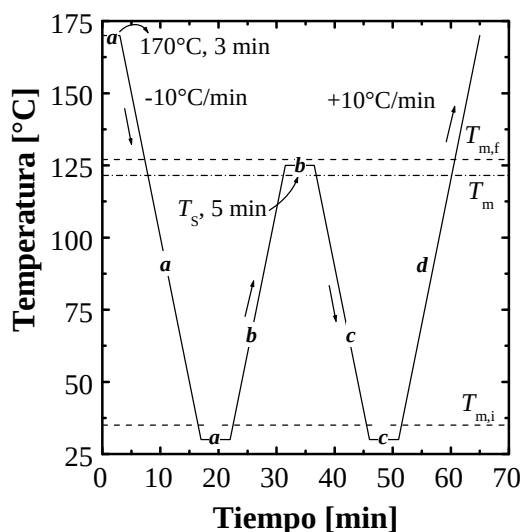


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.- Ecuaciones y estructuras químicas

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

3.2.1.- Ecuaciones

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

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

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

sea superior a 11 ptos.

4.- CONCLUSIONES

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

5.- AGRADECIMIENTOS

Colocar agradecimiento de ser necesario. Esta sección es opcional.

6.- REFERENCIAS

Cuando la cita implique la conveniencia de mencionar el nombre del autor o autores, indicar con un número arábigo entre corchete en línea con el texto antecedido por el apellido o apellidos según los casos siguientes:

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

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

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

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

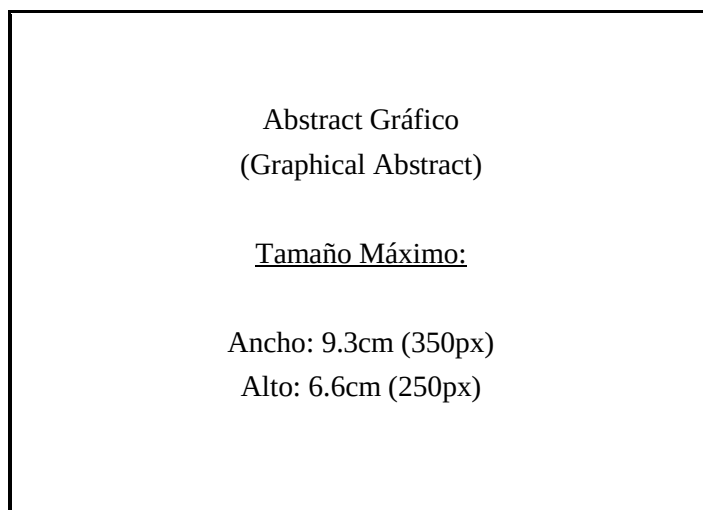
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el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

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

- [1]. Fillon B, Wittman JC, Lotz B, Thierry A. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 1993; 31 (10): 1383-1393.
- [2]. Brydson JA. *Plastics Materials*, 7ma Ed. Oxford (Inglaterra): Butterworth Heinemann Ltd., 1999, p. 151-159 (o Cap. 1, según convenga).
- [3]. Yoshimura M, Suda H, “Hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: Past, Present, and Future”. En: Brown PW, Constantz B (eds.), *Hydroxyapatite and Related Compounds*. Boca Raton (EE.UU.): CRC Press Inc., 1994, p. 45-72.
- [4]. Zhang M, Huang J, Lynch DT, Wanke S, “Calibration of Fractionated Differential Scanning Calorimetry Through Temperature Rising Elution Fraction”. En: *Proceedings del 56th Annual SPE Technical Conference (ANTEC) 1998*. Georgia (EE.UU.): Society of Plastics Engineers, 1998, p. 2000-2003.
- [5]. Santana OO. *Estudio de las Fracturas de Mezclas de Policarbonato con Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno*, Tesis Ph.D. Barcelona (España): Universitat Politècnica de Catalunya, 1997.
- [6]. Norma ASTM D 790-02, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*, Vol. 8.01, Filadelfia (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2003.
- [7]. Takahashi M, Adachi K, Menchavez RL, Fuji M, J. Mat. Sci. 2006 [On-Line]; 41 (7): 1965 – 1972 [citado 10-May-2006]. ISSN (on-line): 1573-4803
- [8]. Othmer K. *Encyclopedia of Chemical Technology* [en línea]. 3rd ed. New York: John Wiley, 1984 [citado 3-ene-1990]. Disponible a través de: DIALOG Information Services, Palo Alto (California, USA).

Resumen Gráfico (Graphical Abstract)

Para la versión online de la RLMM, se les pide a los autores que incorporen un Resumen Gráfico (Graphical Abstract) de su trabajo. Este resumen gráfico debe ser: una figura original (no utilizada en su totalidad en la escritura del manuscrito), a color, cuyo tamaño horizontal esté entre 300 a 350px (7.9 a 9.3cm), y con una tamaño vertical entre 200 a 250px (5.3 a 6.6cm). Se les invita a los autores a visitar los últimos números de la RLMM, donde podrán observar diferentes tipos y modelos de resúmenes gráficos.



ENVÍO DEL MANUSCRITO

Para la versión sometida a arbitraje, el Autor de Correspondencia DEBERÁ remitir vía la página web: www.rlmm.org (previo registro como usuario) su manuscrito en formato .PDF (siguiendo las instrucciones según esta plantilla). Adicionalmente es OBLIGATORIO que el Autor ingrese todos los autores del manuscrito (llenando todos los campos requeridos por el sistema por cada autor adicional), y que de igual forma anexe la lista de sugerencias de posibles árbitros para su trabajo como "Archivo Adicional" utilizando la planilla titulada "RLMM-PostulacionArbitros.doc", que puede ser descarga de la página web de la revista.

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

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

DERECHOS DE AUTOR Y PERMISOS DE REPRODUCCIÓN

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

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

INFORMACIÓN SOBRE LA REVISTA

1. TEMÁTICA Y ALCANCE

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

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

2. PROCESO DE REVISIÓN POR PARES

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

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

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

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

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

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

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

3. INDEXACIÓN

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

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

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

De interés para investigadores venezolanos:

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