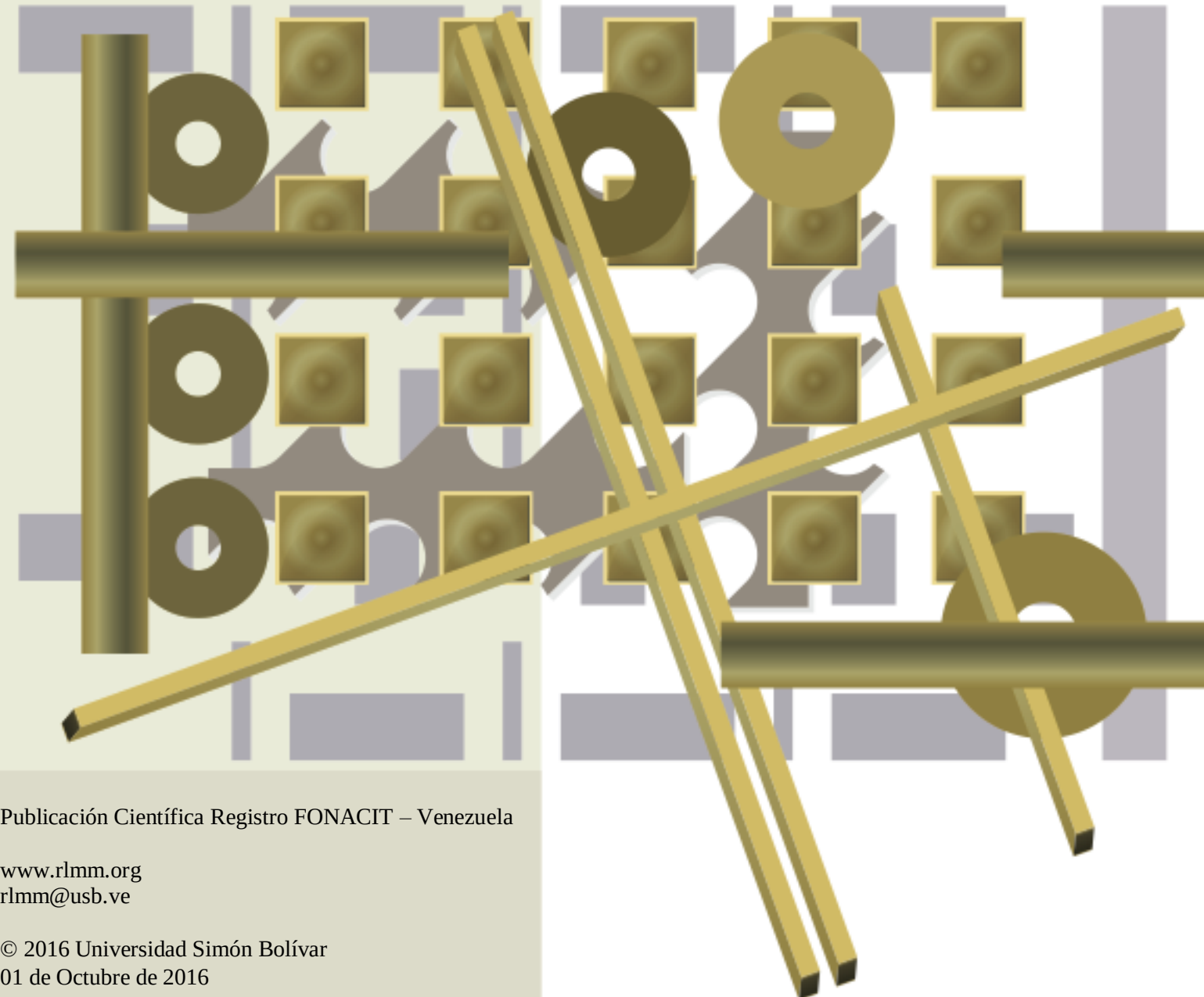


Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales

Rev. LatinAm. Metal. Mater

Universidad Simón Bolívar
Caracas, Venezuela

Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales - Vol. 36 No. 2 (p. 107-255)



COMITÉ EDITORIAL | EDITORIAL BOARD

Editor en Jefe | Chief Editor

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

Editores de Área | Area Editors

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

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

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

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

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

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

Asistente del Editor en Jefe | Chief Editor's Assistant

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

Editor de Diagramación | Layout and Proofreading Editor

Dr. Carmen Pascente (Oregon, USA)

Consejo Directivo / Directive Council

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

Colaboradores Especiales / Special Collaborators

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

Consejo Editorial | Editorial Board

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

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

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

Patrocinadores | Sponsors

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

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

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

Diseño de portada: Luis Müller

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

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

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

CONTENIDO: Volumen 36, No. 2 (2016)

CONTENTS: Volume 36 Nr. 2 (2016)

Editorial

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36**(1): 107

ARTÍCULOS INVITADOS

[MATERIALES POLIMEROS DE TIPO HIDROGELES: REVISIÓN SOBRE SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR, DSC, MEB y MET](#)

[\(POLYMERS MATERIALS TYPE HYDROGELS: REVIEW OF THEIR CHARACTERIZATION BY FTIR, DSC, SEM AND TEM\)](#)

Arnaldo Ramírez, Jose Luis Benitez, Luisa Rojas, Blanca Rojas de Gáscue

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36**(2): 108-130

ARTÍCULOS REGULARES

[DEMORA MEDIADA POR FRUCTOSA DEL PROCESO DE RENATURALIZACIÓN DE LA CADENA DE TRIPLE HELICE DE GELATINA EN MEDIO ACUOSO](#)

[\(DELAY IN FRUCTOSE-MEDIATED RENATURALIZATION PROCESS FOR IRRADIATED TRIPLE-HELIX GELATIN CHAINS IN AQUEOUS MEDIUM\)](#)

Jesus Enrique Davila-Perez, Rafael Martin-Landrove

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36**(2): 131-143

[EFFECTO DE LA SUSTITUCIÓN CATIONICA EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MICROESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DEL SISTEMA BiFeO₃](#)

[\(EFFECT OF CATIONIC SUBSTITUTION ON THE STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF BiFeO₃ SYSTEM\)](#)

Adriana Nieto, Felipe Ortiz, Alberto Caneiro, Sonia Gaona Jurado, Claudia Fernanda Villaquirán R.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36**(2): 144-154

[ULTRASONIC PULSE VELOCITY FOR MONITORING THE SUSCEPTIBILITY OF CONCRETE TO SODIUM SULPHATE AND WETTING-DRYING CYCLES](#)

[\(VELOCIDAD DE PULSO ULTRASÓNICO PARA MONITOREO DE LA SUSCEPTIBILIDAD DEL CONCRETO A SULFATO DE SODIO Y CICLOS DE HUMECTACIÓN Y SECADO\)](#)

Julián Orlando Herrera Ortiz, Ricardo Alfredo Cruz Hernandez, Luis Zapata, Luz Amparo Quintero Ortiz

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36**(2): 155-167

[ANÁLISIS SUPERFICIAL TOPOGRÁFICO DE PASTAS Y CONCRETOS DE CEMENTO COMERCIAL ADICIONADO](#)

[\(TOPOGRAPHICAL SURFACE ANALYSIS OF PASTE AND CONCRETE MADE WITH BLENDED COMMERCIAL CEMENT\)](#)

Óscar J. Gutiérrez-Junco, Yaneth Pineda-Triana, Enrique Vera-López

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36**(2): 168-184

[ELECTRONIC STRUCTURE AND THE HALF-METALLIC FERROMAGNETIC BEHAVIOR OF THE Ti-DOPED BN SYSTEM STUDIED USING FIRST-PRINCIPLES](#)
[\(ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y COMPORTAMIENTO SEMIMETÁLICO Y FERROMAGNÉTICO DEL SISTEMA BN DOPADO CON Ti ESTUDIADO USANDO PRIMEROS PRINCIPIOS\)](#)

Gladys Casiano Jimenez, César Ortega López, Miguel J. Espitia R.

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36(2)**: 185-191

[COMPARACIÓN DE PERMEABILIDADES DE LAS PELÍCULAS DE POLÍMEROS PS/PAB SINTETIZADAS POR POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN Y EMULSIÓN](#)
[\(PERMEABILITIES COMPARISON OF POLYMER FILM PS/PBA SYNTHESIZED BY POLYMERIZATION IN EMULSION AND MICROEMULSION\)](#)

Mercedes Puca Pacheco, Maria Guadalupe Neira Velázquez, Gonzalo Canche Escamilla

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36(2)**: 192-200

[COMPORTAMIENTO MECANICO DE SISTEMAS CEMENTANTES TERNARIOS \(CEMENTO PORTLAND - CENIZA VOLANTE - ESCORIA DE ALTO HORNO\)](#)
[\(MECHANICAL PERFORMANCE OF BLENDED TERNARY CEMENTITIOUS SYSTEMS \(PORTLAND CEMENT-FLY ASH-BLAST FURNACE SLAG\)\)](#)

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

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36(2)**: 201-216

[SOBRE LA ESTRUCTURA DEL SEMICONDUCTOR \$TlInS_2\$](#)
[\(ON THE STRUCTURE OF THE SEMICONDUCTOR \$TlInS_2\$ \)](#)

Analio Dugarte-Dugarte, Jines Contreras, Graciela Diaz de Delgado, Miguel Delgado Quiñones, Ildefonso Molina-Molina, Christian Power

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36(2)**: 217-224

[SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLIURETANOS OBTENIDOS A PARTIR DE POLIOLES DERIVADOS DEL ACEITE DE HIGUERILLA Y DIFERENTES ADITIVOS RETARDANTES DE LLAMA](#)
[\(SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANES OBTAINED FROM POLYOLS DERIVATED FROM CASTOR OIL WITH DIFFERENT PROPORTIONS OF FLAME RETARDANT\)](#)

Manuel F Valero, Juan S Paez, Laura K Granados

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36(2)**: 225-234

[ANÁLISIS DE LA FALLA POR CORROSIÓN DEL ACERO AISI 310 S USADO COMO SOPORTE DE PANELES DE HORMIGÓN REFRACTARIO EN UN ENFRIADOR DE CLINKER](#)
[\(CORROSION FAILURE ASSESSMENT ON AISI 310S STEEL USED AS SUPPORT OF REFRACTORY CONCRETE PANELS IN A CLINKER COOLER\)](#)

Luis M. Castellanos, Francisco J. Bolívar, Halder R. Lugo

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36(2)**: 235-247

INSTRUCCIONES PARA EL AUTOR

Instrucciones para el Autor

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36(2)**: 248-253

INFORMACIÓN DE LA REVISTA

Información del Revista

Rev. LatinAm. Metal. Mat. **2016**, **36(2)**: 254-255

EDITORIAL

Nos complace presentar el presente **número 2** (segundo semestre del **año 2016**) del **volumen 36** de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. En este número se publican **10 artículos regulares** de autores iberoamericanos y **un artículo invitado**.

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. Son 35 años de publicaciones ininterrumpidas (1981-2015). En el año 2016 arribamos a los 36 años de historia de la revista con dos hitos importantes a destacar:

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

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

Finalmente me gustaría destacar la incorporación del Dr. Mario Alberto Macías como nuevo editor de campo en el área de Cerámicas.

Prof. Alejandro J. Müller S.
Editor en Jefe

MATERIALES POLIMEROS DE TIPO HIDROGELES: REVISIÓN SOBRE SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR, DSC, MEB y MET

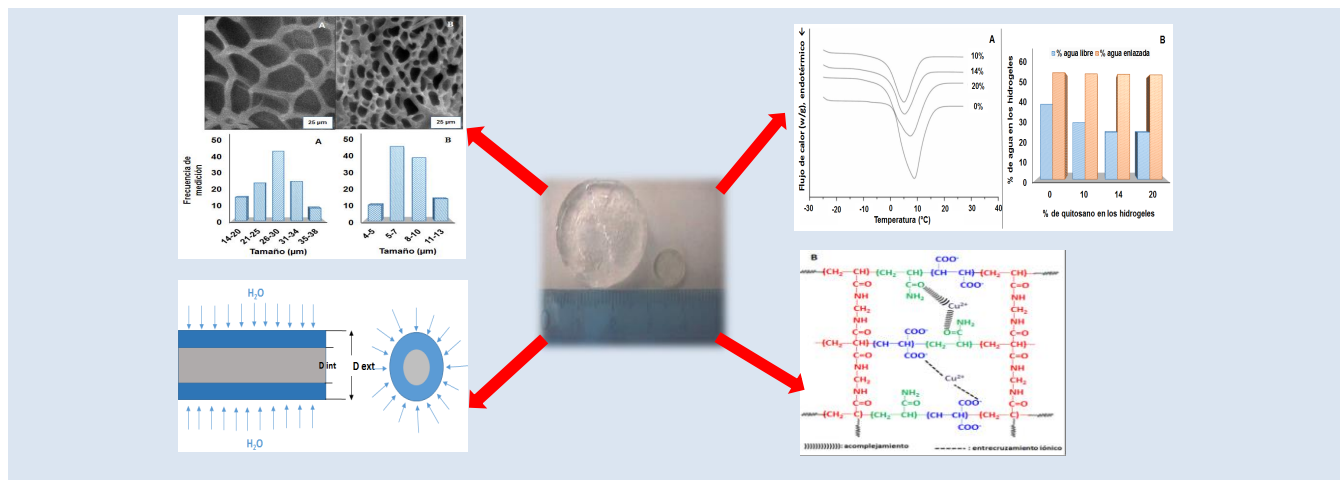
Arnaldo Ramirez^{1,2}, José Luis Benítez^{1,3}, Luisa Rojas de Astudillo¹ y Blanca Rojas de Gáscue^{1*}.

1: Universidad de Oriente. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO “Dra. SusanTai”, Cumaná, Estado Sucre, Venezuela.

2: Universidad de Oriente, Núcleo Bolívar, Unidad de Estudios Básicos, Ciudad Bolívar, Edo. Bolívar.

3: Universidad de Oriente, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Cumaná, Venezuela.

*e-mail: blanca_gascue@yahoo.com



RESUMEN

Hoy en día los hidrogeles son uno de los materiales más versátiles, debido a la facilidad con que es posible incorporar nuevos agentes a su estructura y darle características específicas, originando de esta forma diferentes tipos de geles (copolímeros, terpolímeros, semi-interpenetrados, de doble red, híbridos, etc), los cuales han sido aplicados principalmente en tres campos de desarrollo, como son: agricultura, biomedicina y ambiente. Debido a la importancia que tienen estos materiales en el siguiente trabajo se presenta el estudio de sus propiedades de absorción, interacciones y microestructura, mediante las técnicas analíticas comúnmente usadas: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Microscopia en sus modalidades: Óptica (MO), Electrónica de Barrido (MEB) y Electrónica de Transmisión (MET). Enfocándose en profundizar en el potencial que tienen las mismas para revelar los diferentes aspectos que implican los hidrogeles y sus aplicaciones.

Palabras Clave: Hidrogel, caracterización, FTIR, DSC, MEB, MET.

POLYMERS MATERIALS TYPE HYDROGELS: REVIEW OF THEIR CHARACTERIZATION BY FTIR, DSC, SEM AND TEM

ABSTRACT

Hydrogels have become one of the most versatile materials, because new agents may be incorporated in its structures and providing specific characteristics, which produce different kinds of gels (copolymers, terpolymers, semi-interpenetrating, double network, hybrid, etc.), which have applications in the agriculture, biomedicine and environment. Due to the importance of these materials in the following work is presented the study of their absorption properties, interactions and microstructure, by using the analytical techniques of Fourier transform infrared spectroscopy ((FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Microscopy: Optical (OM), Scanning Electron (SEM) and Transmission Electron (TEM), with the approach of investigating the potential of these techniques to show the different aspects involving hydrogels and their applications

Key words: Hydrogel, Characterization, FTIR, DSC, MEB, MET.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 La ciencia de los materiales, la biomimética y los geles poliméricos

La producción y elaboración de los materiales hasta convertirlos en productos terminados constituyen una parte importante de la economía actual. Pero el diseño de los productos manufacturados y de los sistemas de elaboración necesarios para su producción requiere el conocimiento de la estructura interna y las propiedades de los materiales, de tal manera que puedan elegirse los más adecuados para cada aplicación y crear los mejores métodos para procesarlos [1].

En los últimos años, en el desarrollo y diseño de nuevos materiales, los investigadores se han enfocado en la aplicación y el estudio de la Biomimética, la cual es una ciencia que estudia los modelos de la naturaleza y luego los imita o se inspira en sus diseños y procesos para resolver los problemas humanos. La biomimética es una corriente muy antigua, desde los principios del hombre queriendo imitar lo que hace la naturaleza, desde que el hombre quiso volar, hasta el desarrollo de aviones. La idea central de este concepto es que la naturaleza, imaginativa por necesidad, ha resuelto ya muchos de los problemas que requieren nuevos esfuerzos para ser resueltos actualmente. Los animales, las plantas y los microbios son organismos consumados. A lo largo de su evolución han acertado en lo que funciona, lo que es apropiado y lo que perdura. La emulación consciente de la genialidad de la naturaleza es una estrategia de supervivencia para la humanidad y un camino hacia el futuro sustentable. Mientras más se parezcan y funcionen los productos como el mundo natural, mayor es su probabilidad de sobrevivir en él. Algunas de las mayores aplicaciones de la biomimética se dan en el campo de los biomateriales, ya que se involucra la síntesis o copia de materiales biológicos y su aplicación en diseños prácticos [2].

En este sentido los geles poliméricos son de interés como materiales inteligentes o biomiméticos, ya que responden a cambios fisicoquímicos en su entorno tales como: la composición del solvente, la temperatura, el pH y otros. Estas características han generado que sean investigados ampliamente en cuanto a optimizar su síntesis para diseñar la relación "estimulo-respuesta", en el desarrollo de

sensores de múltiples aplicaciones [3,4].

Este comportamiento característico de los geles, sumado a que durante su síntesis puede impartírsele: biocompatibilidad, biodegradabilidad, naturaleza inerte, buenas propiedades mecánicas, alta resistencia química y térmica, entre otros, ha abierto las puertas a una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas en química, medicina, medio ambiente, agricultura, y en otros campos [5].

1.2 Hidrogeles

Los hidrogeles son geles poliméricos hidrofílicos formados por una red tridimensional que tiene la capacidad de absorber una gran cantidad de agua, hinchándose y aumentando considerablemente su volumen sin perder su forma (Figura 1) [6], hasta alcanzar su máximo grado de hidratación o índice de hinchamiento [7]. En estado seco el gel es un material sólido y duro, pero cuando entra en contacto con una solución acuosa, esta se difunde hacia el interior y el gel se hincha hasta alcanzar un equilibrio fisicoquímico. La difusión incluye la migración de agua en los espacios preexistentes o dinámicamente formados entre las cadenas del hidrogel [8].

Los hidrogeles también han despertado gran interés científico en aplicaciones biomédicas, debido a que presentan características favorables para utilizarlos como vehículos para la liberación controlada y selectiva de fármacos en el organismo: poseen una estructura tridimensional que permite almacenar moléculas pequeña, pueden ser biocompatibles debido al gran contenido de agua que poseen en su estructura, reduciendo de esta forma la irritación producida por fricción de los tejidos con los que entran en contacto, así como también disminuyendo la desnaturalización de proteínas [9].

La propiedad más importante que tienen los hidrogeles es el índice de hinchamiento, el cual es una medida de la cantidad de fluido que puede absorber el hidrogel en su interior [3]. En numerosos estudios se ha demostrado que al variar la composición inicial y la densidad de entrecruzamiento de un hidrogel, se afecta su índice de hinchamiento. Al incrementar el contenido de incorporación del monómero hidrófilo en la reacción de copolimerización, éste aporta una mayor cantidad de grupos afines a las moléculas de agua, favoreciendo así la interacción del hidrogel con las soluciones acuosas [10,11]. Sin embargo, si se

incrementa la proporción de un monómero hidrófobo, este comportamiento se invierte. Esto se debe a que se favorece el aumento de las interacciones entre las cadenas de polímeros, disminuyendo en consecuencia las interacciones de la cadena con las moléculas de agua [12,13].

Por otro lado, a medida que el tamaño de poro de la red decrece, los hidrogeles también pueden exhibir una marcada reducción en el máximo contenido de agua que pueden almacenar. Esta característica puede regularse al incrementar el porcentaje de agente entrecruzante durante la reacción de polimerización. Un aumento del grado de entrecruzamiento reducirá el volumen libre dentro de la estructura de la red del hidrogel, reduciendo el tamaño de los poros [14-16]. La cantidad de fluido absorbido en estado de equilibrio es un balance entre las fuerzas osmóticas originadas por el agua al entrar en la red macromolecular y las fuerzas cohesivas ejercidas por las cadenas macromoleculares que se oponen a esa expansión.



Figura 1. Hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico): a) Hinchado b) xerogel [6].

1.3 Tipos de Hidrogeles en función de su síntesis y algunas aplicaciones

Dependiendo de su estructura química y los componentes utilizados para la síntesis de los hidrogeles, estos se pueden clasificar en los siguientes tipos:

1.3.1 Hidrogeles copolímeros

Los hidrogeles además del agente entrecruzante están formados por dos o más monómeros que

pueden polimerizarse formando cadenas de composición aleatoria o formando bloques (dependiendo de la reactividad de los monómeros y demás condiciones de reacción). Este tipo de hidrogeles puede sintetizarse cuando se desea incorporar o mejorar en el material resultante una propiedad específica de uno de los monómeros, como por ejemplo el carácter hidrófilo y su sensibilidad al pH, entre otros [17,18].

1.3.2 Hidrogeles de redes semi-interpenetradas (semi-IPN)

Los hidrogeles de redes semi-IPN se forman mediante la polimerización y reticulación de un monómero en presencia de un polímero ya formado; de esta manera el polímero queda ocluido en la red tridimensional del hidrogel. Es una de las estrategias que se ha diseñado para mejorar las propiedades mecánicas de los hidrogeles, así como también para incorporar las propiedades del polímero en el material final. Comúnmente se emplean para su obtención biopolímeros como por ejemplo el quitosano [19]. En la figura 2 se representa la estructura de un hidrogel convencional y un hidrogel semi-IPN.

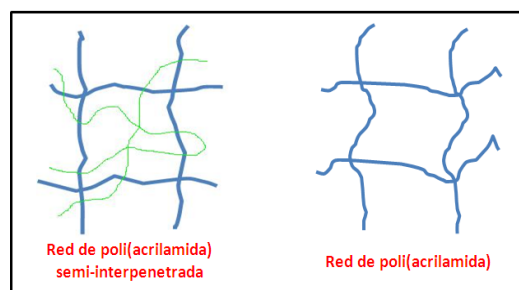


Figura 2. Estructura hidrogel convencional y semi-IPN.

1.3.3 Hidrogeles de doble red

Los geles de doble red (DN) se componen de dos redes interpenetradas (Figura 3) que lo hacen suave pero resistente, por lo que se espera un mejor rendimiento en las propiedades mecánicas. Estos geles blandos y húmedos con alta resistencia mecánica, baja fricción superficial, y altas propiedades de resistencia al deterioro son buenos candidatos como sustitutos de tejidos que soportan carga, y han sido sintetizados de poli(ácido 2-acrilamida-2-metil-1-propansulfónico) (PAMPS) (primera red) y poliacrilamida (PAAm) (segunda red) [20]. Estos hidrogeles presentan propiedades

mecánicas superiores a los convencionales, son obtenidos mediante una síntesis de dos etapas donde la segunda red se forma en presencia de la primera, pueden aplicarse como prótesis de partes blandas como cartílagos [21].

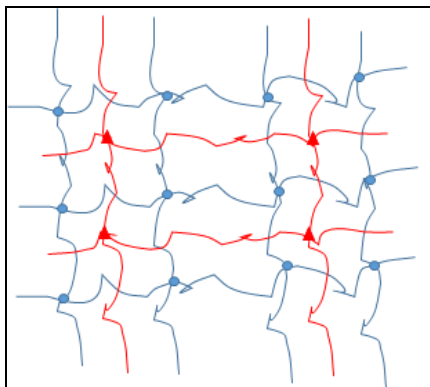


Figura 3. Estructura de las redes poliméricas de doble red (DN): primera red en azul (más entrecruzada), segunda red en rojo (menos entrecruzada) (figura basada en referencia [22]).

1.3.4 Hidrogeles híbridos

A este grupo pertenecen los hidrogeles que presentan además de la fase orgánica constituida por las cadenas de polímeros entrecruzadas, una fase inorgánica con la que puede interaccionar físicamente (ejm: enlaces de hidrogeno) o químicamente (en este caso originando una nueva estructura). Existen varias formas para su síntesis, la más reportada consiste en una polimerización por adición donde se utiliza como media una suspensión acuosa de la fase inorgánica. Este tipo de hidrogel presenta propiedades superiores en comparación con el hidrogel convencional [23]. Nuestro grupo ha estado estudiando este tipo de hidrogeles empleando fases inorgánicas no convencionales como el Lodo Rojo (generado como subproducto por la empresa CVG BAUXILUM), y los finos de Ferrosilicomanganeso (generado como desecho por la empresa HEVENSA). La incorporación de la fase inorgánica a la matriz polimérica ha logrado mejorar la capacidad de hinchamiento del material en hidrogeles híbridos de poli(acrilamida-co-ácido itacónico)/Lodo Rojo [24], y poli(acrilamida)/Lodo Rojo [25], además de también en el último caso, mediante pruebas de análisis dinámico mecánico, se ha observado un aumento en el módulo de almacenamiento (G') proporcional al contenido de Lodo Rojo empleado en la síntesis.

Los hidrogeles son materiales con gran versatilidad que permite aplicarlos en una variedad de campos, incluyendo el ambiental donde se utilizan en el tratamiento de cuerpos acuosos y efluentes industriales contaminados para la remoción de iones de metales tóxicos, o en la recuperación selectiva de metales valiosos en forma iónica (en la Tabla 1 se presentan algunos ejemplos). En este tipo de aplicación sobre todo a bajas concentraciones del ión los hidrogeles ofrecen ventajas significativas respecto a las técnicas utilizadas convencionalmente (extracción por solvente, precipitación, intercambio iónico, electrodeposición, osmosis), las cuales son altamente costosas y con bajo rendimiento a estas condiciones. Entre estas ventajas se pueden mencionar: sus características de red tridimensional, afinidad al agua, fácil aplicación en muestras líquidas, selectividad, capacidad de reutilización y la posibilidad de incorporar grupos químicos específicos mediante síntesis directa (evitando tratamiento post-síntesis necesarios en otros materiales). En nuestro laboratorio se ha estudiado ampliamente la remoción de iones metálicos presentes en muestras acuosas a partir de diversos tipos de hidrogeles como los semi-IPN de: Poliacrilamida/Quitano, en los cuales la incorporación del quitano agregó selectividad al material dándole una mayor afinidad hacia los iones de Ni^{2+} y Cu^{2+} y reduciendo su concentración un 50% respecto a la inicial en un efluente industrial proveniente de una empresa automotriz [26]. También se han investigado hidrogeles semi-IPN de Poliacrilamida/Polihidroxibutirato y Poliacrilamida/poli(Ácido acrílico), confirmando que los grupos ionizables presentes en el polímero son los que pueden incrementar las interacciones electroestática con los cationes del medio. Además se demostró la recuperación efectiva de los iones absorbidos empleando una solución de HNO_3 , para la reutilización de los hidrogeles [27], lo cual es un aspecto importante cuando se plantea utilizar estos materiales a nivel de procesos de tratamiento.

Cuando los hidrogeles poseen grupos ácidos, a bajo pH su capacidad de absorción de iones metálicos disminuye apreciablemente, esto puede ser debido a que los grupos funcionales reactivos dentro de la red polimérica se encuentran protonados y/o se encuentran formando enlaces de tipo “puente de hidrógeno” entre ellos. Al aumentar el pH, la capacidad de absorción aumenta, debido a que se favorece la disociación de los grupos ácidos, y las

interacciones entre el polímero y los iones metálicos aumentan [28,29].

Los hidrogeles sensibles al pH son los más extensamente estudiados. Ellos son capaces de cambiar su forma y volumen con una ligera variación del pH del medio. La capacidad de hinchamiento de un hidrogel con el pH del medio, depende de la estructura química del hidrogel y de la presencia de grupos funcionales ionizables en el mismo. Si el hidrogel no posee ningún grupo funcional ionizable, el pH no tiene ningún efecto sobre el hinchamiento [30]. En general, se tiene que el grado de hinchamiento de un hidrogel se incrementa cuando se aumenta el pH del medio, si el hidrogel posee grupos ionizables aniónicos (grupos ácidos), pero el hinchamiento disminuye si el hidrogel posee grupos funcionales catiónicos (grupos básicos) [10, 31].

La fuerza iónica es una medida de la concentración y la carga de los iones presentes en la solución donde se sumerge el hidrogel. La capacidad de hinchamiento de los hidrogeles disminuye drásticamente al incrementarse la fuerza iónica (concentración) de la solución. Debido a las interacciones entre los grupos ionizados del gel y los iones presentes en la solución (entrecruzamientos iónicos), se genera una disminución en la capacidad de la red para expandirse, lo cual se manifiesta con tamaños de poros más pequeños en el material. Recientemente se ha reportado este fenómeno en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) estudiados en soluciones de Ca^{2+} , en los cuales se observó una disminución del tamaño de poro promedio desde 27 μm (en agua desionizada) hasta 8 μm aproximadamente (en solución de 50 mg/L de Ca^{2+}) estos cambios morfológicos además de afectar la capacidad de hinchamiento del material también causaron una disminución en la cinética de absorción [32].

Además, los hidrogeles también pueden experimentar cambios de volumen en respuesta a pequeñas variaciones en la temperatura; a bajas temperaturas, por lo general, los hidrogeles muestran una buena capacidad de hinchamiento en agua, sin embargo al aumentar la temperatura la matriz polimérica se contrae, debido al incremento de las interacciones entre las cadenas del polímero, y disminución de las interacciones entre estas cadena con las moléculas de agua. Esto ocurre hasta que se produce un cambio en el equilibrio entre los

distintos tipos de interacciones, especialmente las interacciones hidrofóbicas y hidrofílicas, y el hidrogel se hincha al aumentar la temperatura [13,14]. Este comportamiento, también afecta la capacidad de absorción de especies metálicas por los hidrogeles [33].

Por otra parte, en aplicaciones biomédicas se ha reportado, que los hidrogeles no presentan en la mayoría de los casos formación de coágulos cuando entra en contacto con la sangre. Diferentes estudios tanto *in vitro* [9] como *in vivo* [34], han demostrado que los hidrogeles sintéticos a partir de acrilamida presentan una buena biocompatibilidad al no observarse necrosis ni infección del tejido. Al respecto y buscando materiales biodegradables nuestro grupo ha estudiado las propiedades de hidrogeles de poliacrilamida y poliacrilamida semi-interpenetrado con quitosano, al estar en contacto con fluido fisiológico simulado del cuerpo humano [35]. También se han estudiado copolímeros de Poli(acrilamida-co-ácido itacónico) como agente liberador Tygacil un antibiótico de amplio espectro utilizado en el tratamiento combinado de infecciones en artroplastias, osteomielitis y fracturas abiertas en huesos. En este último caso se observó una buena afinidad química hidrogel-antibiótico, lo cual junto a la porosidad que presenta el material permite afirmar, que los geles pueden emplearse como potencial sustituto de otros materiales como el poli(metacrilato de metilo) que requieren tiempos largos de liberación del antibiótico y posterior cirugía para el retiro de la parte afectada [36]. La selectividad y la especificidad se logran escogiendo adecuadamente los monómeros a utilizar. Por ejemplo incorporando monómeros que presentan una solubilidad dependiente de la temperatura como la N-isopropilacrilamida se logran hidrogeles termosensibles [37]. Incorporando monómeros aniónicos como el ácido itacónico, ácido maleico, etc; se obtienen hidrogeles capaces de liberar el fármaco estimulado por un cambio de pH en el medio [38]. También es posible controlar las propiedades de absorción y liberación del gel ajustando los parámetros de síntesis como por ejemplo el medio de polimerización [39], se ha reportado una disminución en la reticulación de hidrogeles de poli(acrilamida-co-metil metacrilato), y un cambio en el mecanismo de difusión de la matriz polimérica, cuando se utiliza otro solvente como medio en lugar de agua desionizada, lo cual, es importante en aplicaciones que requieren

controlen la respuesta de absorción como lentes de contacto, pañales y liberación de fármacos. En la

tabla 1 se presentan algunas aplicaciones biomédicas de los hidrogeles.

Tabla 1. Ejemplos de hidrogeles aplicados en el campo ambiental y biomédico.

<i>Hidrogel</i>	<i>Aplicaciones</i>	<i>Referencia</i>
Poli(N-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico)	Remoción de Cu^{2+}	[40]
Poli (N-vinil-2-pirridona-co-ácido itacónico)	Remoción de Cu^{2+} y Pb^{2+}	[41]
Poli(acrilamida-co-ácido acrílico)	Remoción de Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}	[42]
Poli(acrilamida-co-ácido maleico)	Remoción de Cu^{2+}	[15]
Poli(N-(hidroximetil)metacrilamida-1-allyl-2 tiourea)	Recuperación selectiva de Pt^{2+} y Pd^{2+}	[43]
Poli(N-(hidroximetil)metacrilamida-1-allyl-2 tiourea)	Pre concentración de Au^{2+}	[44]
Copolímeros de Poliacrilamida y semi-IPN de Poliacrilamida con biopolímeros (quitosano y polihidroxialcanoatos)	Remoción de Cu^{2+} y Ni^{2+}	[27]
Tipo terpolímero	Liberación controlada por temperatura del fármaco antitumoral Paclitaxel	[37]
Basado en quitosano	Liberación de insulina en el organismo	[45]
Poli(acrilamida-co-ácido itacónico)	Hidrogeles cargados con antibiótico (Tigeciclina)	[36]
Tipo copolímero	Liberación controlada por el pH de vitamina B12 y Rodamina	[38]
Tipo híbrido	Crecimiento celular e ingeniería de tejidos	[46]

Desde 1960, cuando nacen tal y como los conocemos hoy en día los hidrogeles, se han publicado numerosas revisiones sobre estos materiales, enfocadas en diferentes aspectos de los mismos, por ejemplo, en biomedicina se han publicado: patentes y productos comerciales [47], propiedades muco-adhesivas y bio-adhesivas [48], estructura y absorción de agua [49], biopolímeros en ingeniería de tejidos [50], mezclas de poli(vinilalcohol) para apósitos [51], tendencias y limitaciones de los hidrogeles como patrón de diseño en ingeniería de tejidos [52], principios moleculares y bionanotecnología [53], nanocompuestos para uso externo [54]. Del mismo modo la liberación controlada de fármacos por hidrogeles, se ha expuesto en varios trabajos que

incluyen los siguientes temas: progresos y desafíos [55], nuevos métodos de entrecruzamiento [56], sistemas capaces de ajustar la tasa de liberación del fármaco [57], formulaciones farmacéuticas [58], hidrogeles de quitosano [59], liberación de fármacos oftalmológicos [60], estrategias para la liberación de factores bioactivos [61], hidrogeles sensibles al medio [62]. También se han realizado revisiones enfocadas en la síntesis de hidrogeles utilizando biopolímeros tales como: almidón [63], celulosa [64] y polisacáridos naturales [65]. Otro aspecto relevante de los hidrogeles es su capacidad para responder frente a un estímulo externo, por esto se han categorizado como materiales “inteligentes”, al respecto se han publicado revisiones tales como: hidrogeles híbridos inteligentes [66], hidrogeles

termosensibles obtenidos mediante el método sol-gel [67], perspectiva histórica de hidrogeles inteligentes [68], hidrogeles termosensibles en biomedicina [69]. También la aplicación de los hidrogeles como sensores ha sido documentada mediante las siguientes revisiones: hidrogeles como detectores [70], hidrogeles como sensores y microsensors activados por el pH [71]. En cuanto a la síntesis y propiedades de los hidrogeles, se han escrito varias revisiones algunas de ellas enfocadas en: métodos de síntesis [72], formación in situ de hidrogeles termo sensibles [73], síntesis y factores que afectan las propiedades [74], diseño de hidrogeles semi-IPN [75], preparación y aplicaciones de hidrogeles [76], procesamiento y aplicaciones [77], nuevas rutas para preparar polímeros superabsorbentes [78], optimización de la síntesis por microondas de hidrogeles de alginato de sodio y poli(vinilpirrolidona)[79]. En agricultura, donde estos materiales pueden emplearse para mejorar las propiedades de los suelos, se han reportado algunas revisiones: retención de agua en suelos [80], hidrogeles como dispositivos de liberación controlada de nutrientes [81]. Otras revisiones se han enfocado en los microgeles con variadas aplicaciones: microgeles y nanogeles como plataformas emergentes en ingeniería de tejidos y liberación controlada de fármacos [82], nanocompuestos: visión nanotecnológica [83]. Así mismo su capacidad como superabsorbentes también ha sido revisada [84].

A pesar de todos los trabajos mencionados, no se encontraron monografías desarrolladas en función de las técnicas empleadas para una eficiente caracterización de la microestructura de los hidrogeles y, de las variables de síntesis; de allí la importancia del trabajo que a continuación se presenta.

2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se describe la utilización de la Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la Microscopía para caracterizar estos materiales conocidos como hidrogeles. Se toman ejemplos de publicaciones científicas centrados en hidrogeles basados en poli(acrilamida) en sus diferentes tipos: homopolímeros, copolímeros, semi-interpenetrados, híbridos.

2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es una técnica utilizada comúnmente para estudiar y verificar la incorporación de monómeros a la estructura de hidrogeles, la misma permite observar la presencia de los grupos funcionales característicos de cada monómero. En la rama ambiental donde los hidrogeles son aplicados en el tratamiento de muestras acuosas con el fin de remover contaminantes como los iones de metales pesados, colorantes, aniones, etc. La FTIR brinda la oportunidad de estudiar las interacciones que ocurren entre los contaminantes y la matriz reticulada. Bucarito *et al.* (2014) evaluando la absorción de metales biodisponibles en aguas intersticiales provenientes del Golfo de Cariaco en hidrogeles de poliacrilamida, reportó un desplazamiento en la banda que corresponde al grupo carbonilo desde 1640 cm^{-1} a 1648 cm^{-1} cuando el polímero estuvo en contacto con las aguas intersticiales. Esta diferencia indica que efectivamente las vibraciones del grupo carbonilo se ven afectadas por las interacciones entre los metales presentes en el agua intersticial y el grupo carbonilo del polímero y permitió corroborar los mecanismos propuestos por otros [85].

En la figura 4, se presentan los espectros infrarrojos de hidrogeles de poliacrilamida, los cuales fueron entrecruzados con 1% y 10% de N',N'-metilen-bis-acrilamida. En los espectros se destacan las siguientes señales: dos bandas en la región de 1.650 a 1.670 cm^{-1} atribuidas a la vibración de estiramiento asociada con el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) de las funciones amida y a movimientos de flexión del grupo $\text{N}-\text{H}$, así como bandas de absorción en la región de 3.200 a 3.600 cm^{-1} las cuales son atribuidas a estiramientos de los enlaces $\text{N}-\text{H}$. Una banda a 2.940 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ [86].

2.1.1 Estudio del proceso de polimerización

Esta técnica tiene una gran utilidad en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido la de identificar la presencia de grupos funcionales característicos presentes en los hidrogeles. Además, por esta técnica se puede detectar los grupos funcionales que interaccionan en la estructura tridimensional.

Saraydin *et al.* (1995) estudiaron la Influencia de la

dosis de irradiación γ y del contenido relativo de ácido maleico (AM) en las propiedades espectroscópicas de los hidrogeles de acrilamida (AAM) y AAM/AM. En la figura 5 se presenta la posible reacción de copolimerización entre la acrilamida y monómeros de ácido maleico.

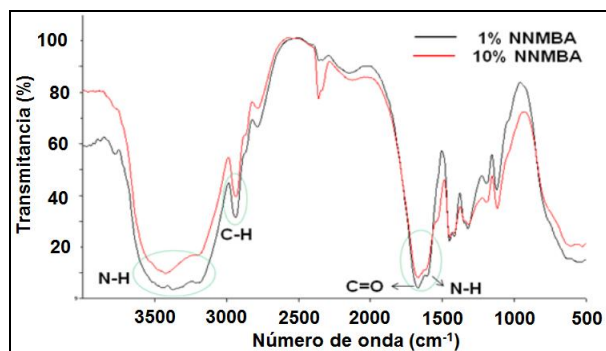


Figura 4. Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida) con 1% y 10% de agente entrecruzante [86].

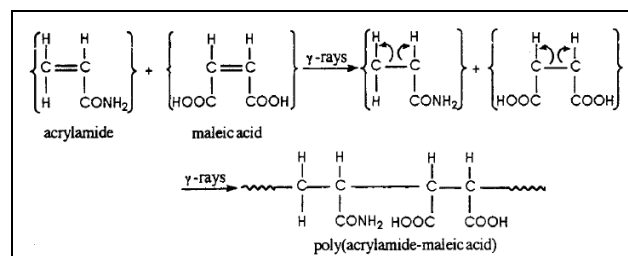


Figura 5. Posible reacción de copolimerización de los monómeros de acrilamida y ácido maleico [87].

Para entender la unión y reticulación de los hidrogeles de poli(acrilamida) y de poli(AAM-co-AM) durante la polimerización, se evaluaron los espectros FTIR de los hidrogeles y se presentan en la figura 6. En los espectros de FTIR de los hidrogeles, una banda alrededor de 1700-1725 cm^{-1} podría atribuirse a grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en ácidos carboxílicos. Un pico fuerte a 1650 cm^{-1} es el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) relacionado con grupos amida. Los picos de absorción mucho más amplios en las regiones de 3100 y 3500 cm^{-1} son bandas N-H y O-H. El pico ancho a 3500 cm^{-1} es un pico característico de amina primaria. El pico débil a 1550 cm^{-1} es una banda relacionada con el grupo carboxilo (COO^-). Los picos débiles a 1000 y 1200 cm^{-1} son bandas de C-N y los picos débiles a 2850 y 1400 cm^{-1} corresponden a grupos $-\text{CH}_2-$ en las cadenas.

La polimerización de hidrogeles de poli(AAM) y poli(AAM-co-AM) avanza sobre los dobles enlaces de la acrilamida y el ácido maleico, porque las bandas N-H se muestran en grandes cantidades en la estructura reticulada. Además, las bandas aproximadamente a 1700 cm^{-1} y entre 3100-3500 cm^{-1} , han aumentado gradualmente con el aumento en el contenido de AM en los hidrogeles.

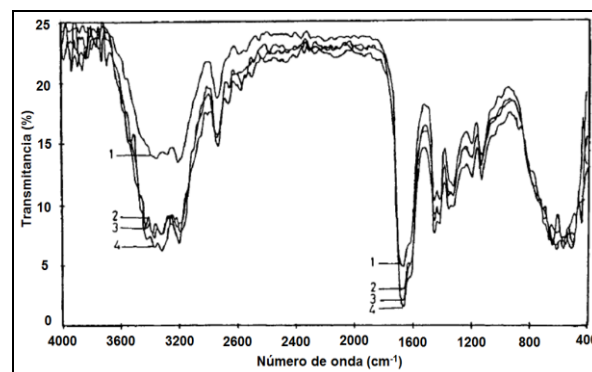


Figura 6. Espectros FTIR de los hidrogeles de poli(AAM-co-AM). Dosis de irradiación 5,20 kGy: (1) 0 mg AM; (2) 20 mg AM; (3) 40 mg AM; (4) 60 mg AM [87].

2.1.2 Estudio estructural de hidrogeles tipo copolímero de poli(acrilamida-co-ácido orgánico)

La utilización de ácidos orgánicos en la síntesis de los hidrogeles permite incrementar significativamente el carácter hidrofílico del hidrogel, así como también le otorga características de sensibilidad al pH, lo cual es muy conveniente en aplicaciones como la liberación controlada de fármacos en sitios específicos del organismo. La variación del índice de hinchamiento frente a un cambio en el pH del medio externo viene dado por la ionización de los grupos carboxílicos del monómero ácido (COOH), la cual ocurre a un pH cercano al valor del logaritmo negativo de la constante de ionización del ácido (pK_a), en la figura 7 se presentan las estructuras y valores de pK_a para algunos ácidos orgánicos utilizados comúnmente en la síntesis de hidrogeles tipo copolímero.

Los grupos funcionales para identificar la presencia del monómero ácido en la estructura del hidrogel tipo copolímero de acrilamida básicamente son: el estiramiento del enlace O-H en la región de los 3300 cm^{-1} , igualmente el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) que aparece en la región de 1700 a 1730 cm^{-1} , Rojas de Gásque *et al.* (2010) Reportó el desplazamiento de

la banda de los grupos carbonilos de la amida y del ácido acrílico en los polímeros lineales desde 1640 cm^{-1} (poliacrilamida) y 1710 cm^{-1} (poliácido acrílico) hacia valores inferiores de número de onda en el hidrogel tipo copolímero 1615 y 1650 cm^{-1} respectivamente (figura 8) [42]. Este desplazamiento de las bandas también fue reportado por Ray *et al.* (2009) en nanogeles de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) donde la banda del grupo carbonilo se desplaza desde 1715 cm^{-1} (en el poli(ácido acrílico)) a 1700 cm^{-1} (en el gel) [88]. Estos desplazamientos pueden deberse a las interacciones tipo puentes de hidrogeno entre los dos monómeros en la estructura del hidrogel.

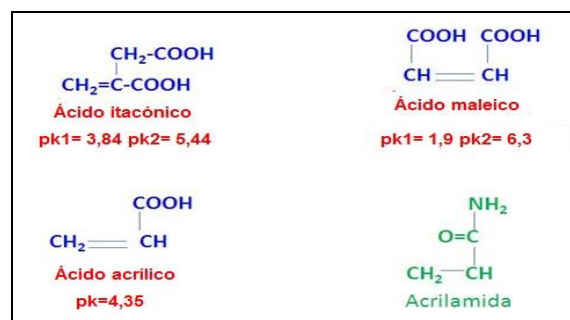


Figura 7. Estructura química de los ácidos orgánicos utilizados comúnmente en la síntesis de hidrogeles copolímeros de acrilamida.

En hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido maleico), además de los picos característicos de la acrilamida mencionados anteriormente también se han observado a 1715 cm^{-1} la banda correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y a 1450 cm^{-1} el estiramiento del enlace $\text{C}-\text{O}$. Es de resaltar que en esta investigación se utilizó la espectroscopía infrarroja para estudiar la interacción del hidrogel con iones metálicos en solución: el hidrogel fue aplicado en la remoción de Cobre (Cu^{2+}) y Plomo (Pb^{2+}) y se pudieron observar cambios en la forma del pico a 1650 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ amida-I de la acrilamida) y un ajuste del pico de la vibración del enlace $-\text{NH}$ desde 1603 a 1610 cm^{-1} que se origina por la participación de la amida primaria a la complejación del Cu^{2+} con los grupos COOH , en la figura 9, se representan las posibles interacciones que ocurren entre el hidrogel y los iones metálicos y que originan el desplazamiento de las señales en el espectro (basado en la referencia [89]). Para hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) se han reportado las bandas de vibración de tensión del

grupo oxidrilo (OH) entre 3000 y 3400 cm^{-1} , la vibración de tensión de los grupos carbonilos entre 1680 y 1730 cm^{-1} . En este caso la ausencia de las bandas características del enlace $\text{C}=\text{C}$ a 1630 cm^{-1} y las bandas de vibración fuera del plano del enlace $=\text{C}-\text{H}$ entre 905 y 915 cm^{-1} confirma la presencia de únicamente copolímero en la muestra indicando que el proceso de purificación del material fue adecuado [8].

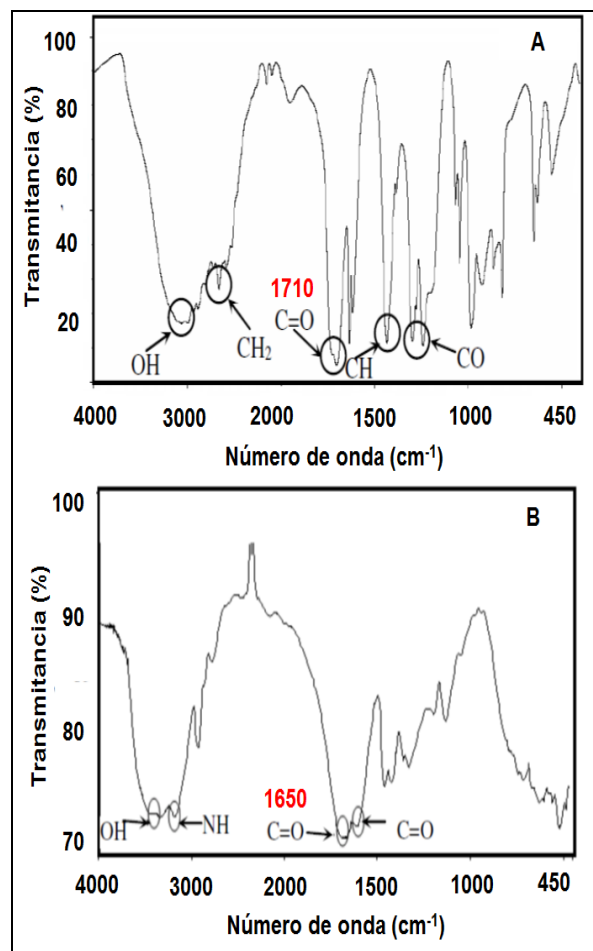


Figura 8. A) Espectro infrarrojo del poli(ácido acrílico), B) Espectro infrarrojo del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) 90/10 (AAm/AAc) [42].

En este sentido es posible utilizar la técnica de espectroscopía infrarroja para estimar cuantitativamente el porcentaje de conversión de los monómeros durante la polimerización, determinando el área bajo la curva de los picos $\text{C}=\text{C}$ de la mezcla antes de la polimerización y el área bajo la curva de los picos $\text{C}=\text{C}$ del copolímero sin purificación, se propone utilizar la siguiente

ecuación

$$\% \text{ Conversión} = \frac{A_{i_{C=C}} - A_{r_{C=C}}}{A_{i_{C=C}}} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde A_r representa el área de un pico característico del doble enlace $C=C$, en el hidrogel

formado sin purificar (cantidad de monómero residual sin reaccionar) y A_i representa el área del mismo pico pero en la mezcla de los monómeros antes de la polimerización.

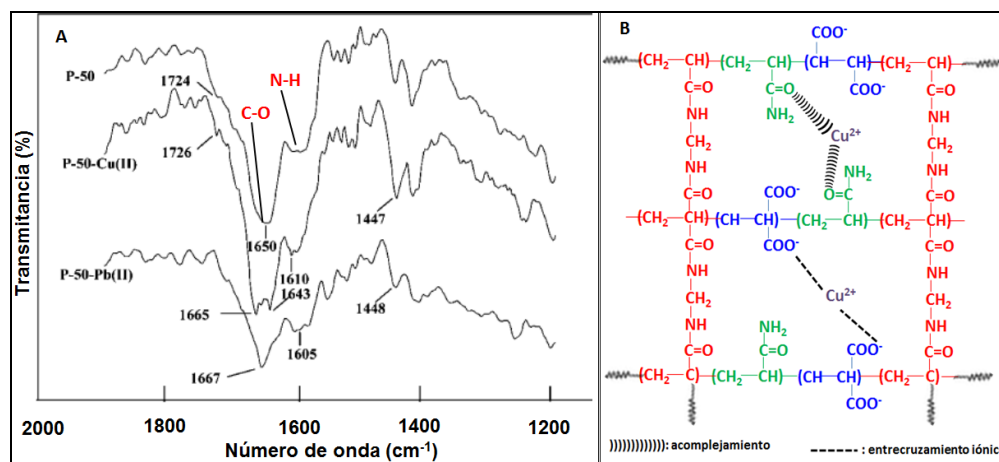


Figura 9. A) Espectro infrarrojo del hidrogel poli(acrilamida-co-ácido maleico) (P-50) y sus complejos de Cu^{2+} y Pb^{2+} , B) posibles interacciones que originan el desplazamiento de las señales en el espectro (basada en la referencia [89]).

2.1.3 Estudio estructural de hidrogeles tipo semi-interpenetrados de poli(acrilamida)

Un hidrogel semi-interpenetrado (semi-IPN) se obtiene mediante el entrecruzamiento y la formación de la red hidrofílica en presencia de un polímero (Figura 2). Para la preparación de hidrogeles semi-IPN se utilizan biopolímeros como el quitosano, alginato, goma guar, polihidroxibutirato entre otros. El análisis y los ejemplos mostrados en este trabajo están enfocados únicamente en el quitosano, el cual se obtiene de la desacetilación de la quitina bajo condiciones básicas, en la figura 10 se representa su estructura química.

El quitosano es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de β -(1-4) D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada). Es uno de los biopolímeros que se han estudiado ampliamente, tiene propiedades que permiten su aplicación en el campo biomédico y ambiental donde es empleado en el tratamiento de aguas para consumo humano. En el espectro infrarrojo del quitosano comúnmente se reportan los siguientes picos: modo vibracional de la amida II en la región comprendida entre 1590 y 1605 cm^{-1} , vibración de estiramiento del enlace

CH_2 alrededor de 1425 cm^{-1} [90], una banda que corresponde al doblaje del grupo $-NH_2$ a 1580 cm^{-1} , la tensión anti simétrica del enlace $C-O-C$ en 1154 cm^{-1} , las vibraciones del esqueleto características de las estructuras piranósica en 1082 y 1032 cm^{-1} [90].

El grado de desacetilación (GD) es uno de los parámetros químicos más importantes capaz de afectar las propiedades y aplicaciones finales que tenga el quitosano, en este sentido la espectroscopia infrarroja es una técnica fácil y rápida para la cuantificación del grado de desacetilación que contiene en quitosano, hay varios métodos que pueden utilizarse, uno de ellos es determinando la relación entre las áreas bajo los picos característicos de las unidades N-acetiladas (A_M) y el área de un pico de referencia que no cambie con el grado de desacetilación de la muestra (A_R), $GD = A_M/A_R$. Como pico característico de las unidades N-acetiladas se puede tomar la vibración de estiramiento de la amida I a 1655 cm^{-1} o el pico correspondiente a la amida II 1560 cm^{-1} (señalados en rojo en figura 10). Entre los picos que se han postulados como referencia se encuentran: el pico de vibración de estiramiento del enlace $-OH$ a 3450 cm^{-1} ; estiramiento del enlace $C-H$ a 2870-2880 cm^{-1} ;

la vibración de flexión del enlace CH_2 centrado a 1420 cm^{-1} ; el estiramiento anti simétrico del puente C-O-C alrededor de 1160 cm^{-1} (señalados en azul figura 10) [90]. La selección de la línea base es un paso clave cuando se utiliza la espectroscopía infrarroja para análisis cuantitativos. En la figura 11 se presentan la selección de las diferentes líneas bases mencionadas en la literatura para la quitina. La línea base se refiere a la línea que permite

cuantificar el área bajo la curva de una banda (la cual es proporcional a la concentración de grupos químicos cuya vibración la generan). En la figura 11 se pueden apreciar la variedad de opciones (b1, b2, b3, b4, b5, b6, b7, b8, b9) que se puede tener, al momento de seleccionar una línea base para cuantificar por FTIR el grado de desacetilación del biopolímero.

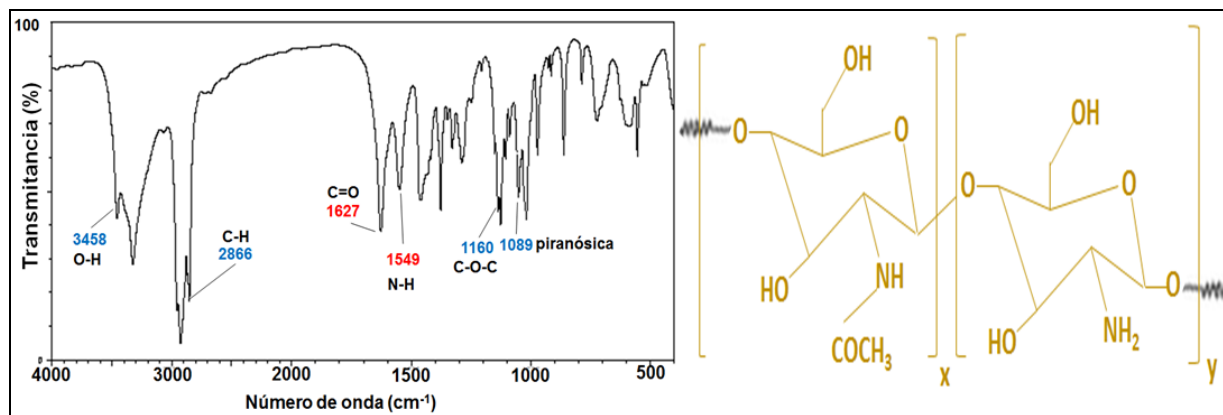


Figura 10. Espectro FTIR de la N-acetil-D-glucosamina y estructura química del quitosano (espectro tomado de página SDBSWeb: <http://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,) 25/9/2015).

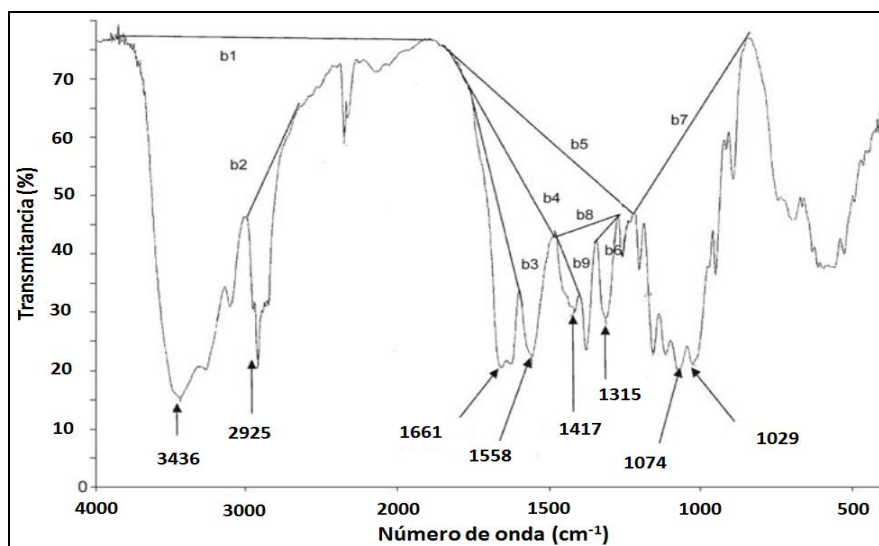


Figura 11. Espectro IR de la quitina. Representación de las diferentes líneas bases que se mencionan en la literatura [90].

En hidrogeles de acrilamida tipo semi-IPN la espectroscopia infrarroja puede utilizarse para estimar la concentración relativa de poli(acrilamida) y quitosano en el hidrogel, un ejemplo de esto fue reportado por Bocourt *et al.* (2008) El cual se seleccionó un pico característico de la poli(acrilamida) (1655 cm^{-1} , amida I) y un pico de

referencia presente solo en el quitosano (vibración del esqueleto propio de estructuras piranósica a 1082 cm^{-1}). El espectro infrarrojo y la relación entre ambos picos (A_{1655}/A_{1082}) en función del contenido de quitosano se representa en la figura 12. Se observa claramente una disminución de la relación de las áreas a medida que se incrementa el contenido

de quitosano. La relación de absorbancia disminuye debido a que se incrementa el área bajo la curva de la señal característica del quitosano (1082 cm^{-1}), esta área es proporcional al contenido del quitosano en los hidrogeles.

La principal limitante que tiene el quitosano para su desarrollo y aplicación en diversas áreas es su poca solubilidad en solventes comunes (es soluble en soluciones concentradas de ácido acético), en este sentido los investigadores han estado desarrollando estrategias para incorporar a la estructura del quitosano grupos funcionales hidrofílicos (funcionalización) con la finalidad de mejorar su solubilidad sin perder sus propiedades positivas.

En algunos casos la espectroscopía infrarroja es una herramienta muy útil para verificar que en lugar de

generarse un hidrogel de tipo semi-IPN, se han producido reacciones de funcionalización entre el quitosano y las cadenas del hidrogel. Un ejemplo de esto lo constituye el trabajo de Mahdavinia *et al.* (2004) [92], sobre hidrogeles de quitosano funcionalizado con poli(acrilamida-co-ácido acrílico), la evidencia de una reacción exitosa está dada por la presencia de un pico intenso a 1563 cm^{-1} que se atribuye a la vibración asimétrica del anión carboxilato (COO^-) la cual también es confirmada por la presencia de un pico a 1401 cm^{-1} que está relacionado con el modo de vibración simétrica de este anión, por otro lado también se detectó a 1670 cm^{-1} un pico correspondiente a la carboxiamida (CONH_2). En la figura 13 se presenta el espectro infrarrojo reportado y la estructura correspondiente.

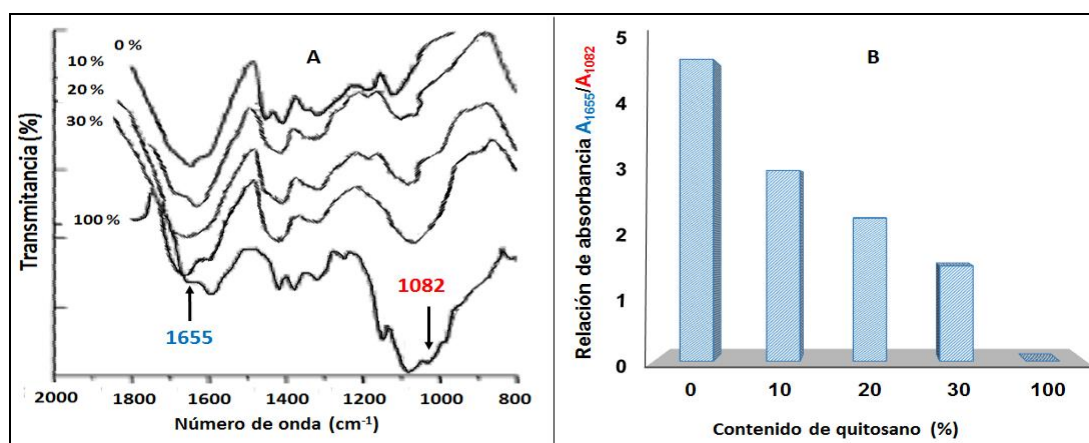


Figura 12. A) Espectro infrarrojo de hidrogeles de acrilamida/quitosano de diferente % quitosano, B) Relación de absorbancia A_{1655}/A_{1082} en función del %quitosano. (Figura basada en la referencia [91]).

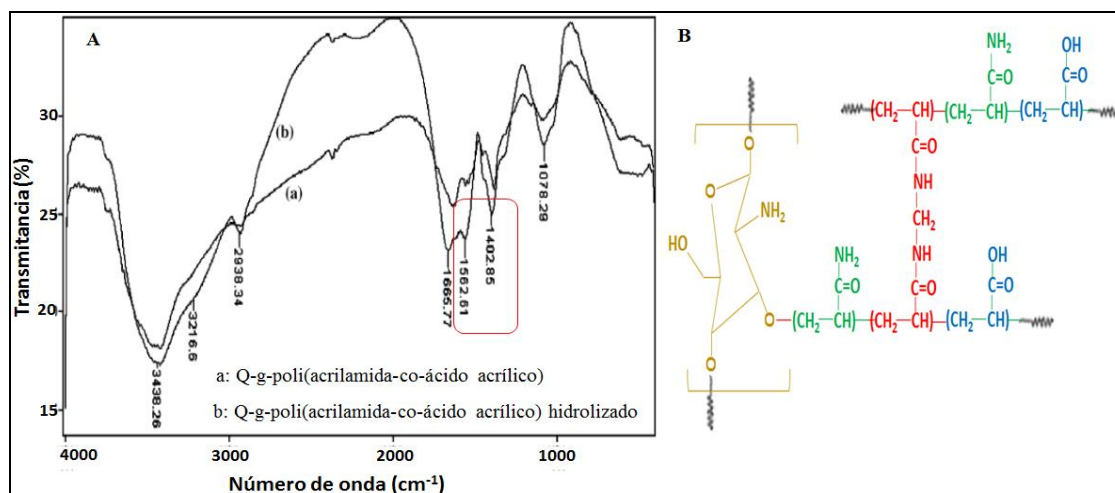


Figura 13. a) Espectro infrarrojo del quitosano-g-poli(acrilamida-co-ácido acrílico), b) estructura química del quitosano-g-poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (figura basada en referencia [92]).

2.1.4 Estudio estructural de hidrogeles tipo híbridos de poli(acrilamida)

Se conocen como hidrogeles híbridos o compósitos aquellos hidrogeles que se obtienen mediante la incorporación de un material inorgánico a la estructura del hidrogel convencional. En este tipo de hidrogeles la espectroscopía infrarroja puede ser bastante útil para elucidar el tipo de fuerza o interacciones involucradas en la formación del nuevo material. Wu *et al.* (2011) [93], plantea que la formación de nanocompósitos de poli(acrilamida)/hectorita ocurre mediante interacciones tipo puentes de hidrógenos entre la matriz orgánica y la arcilla, por la información mostrada en los espectros FTIR de los materiales (figura 14). De ellos se puede deducir que los puentes de hidrogeno se forman con la participación de los grupos amida de la poli(acrilamida) y los grupos oxidrilos (OH) presentes en la superficie de la arcilla (posiblemente ionizados). Así como también a la posible formación de complejos entre los iones metálicos de la superficie y los átomos de nitrógeno de la poli(acrilamida); el espectro infrarrojo del nanocompósito también refleja la efectiva incorporación de la hectorita en el material, que se pone de manifiesto por la señal a 1010 cm^{-1} , la cual comúnmente es asignada a la vibración del enlace Si-O del óxido de silicio (SiO_2).

Vale destacar que el término nanocompósito se aplica debido al tamaño nanométrico de las partículas de la fase inorgánica, en este caso la hectorita sintética (comercializada por Rockwood Co.), la cual al exfoliarse forma capas que tienen un tamaño de 30 nm de diámetro y 1 nm de espesor. Cuando el producto final de este tipo de polimerizaciones también posee tamaño nanométrico, se le conoce como nanogel.

Se observa que el espectro del nanocompósito posee grupos funcionales correspondientes a la hectorita y a la poli(acrilamida) es de resaltar que los picos de la vibración de estiramiento del enlace N-H de las unidades de AAm que se presentan en el hidrogel convencional a 3350 y 3189 cm^{-1} ; sufrieron un desplazamiento hacia valores de 3368 y 3190 cm^{-1} cuando se incorporó la hectorita. Del mismo modo el pico que corresponde a los movimientos del grupo carbonilo (1662 cm^{-1}) se hizo intenso, de acuerdo al autor estas observaciones indican la presencia de fuertes interacciones tipo enlaces de hidrógenos que ocurren mientras la hectorita ayuda

a la formación de la red del material. Es de resaltar la presencia de pico correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si en el nanocompósito (1010 cm^{-1}) lo cual revela la incorporación efectiva de la hectorita a la red de poli(acrilamida).

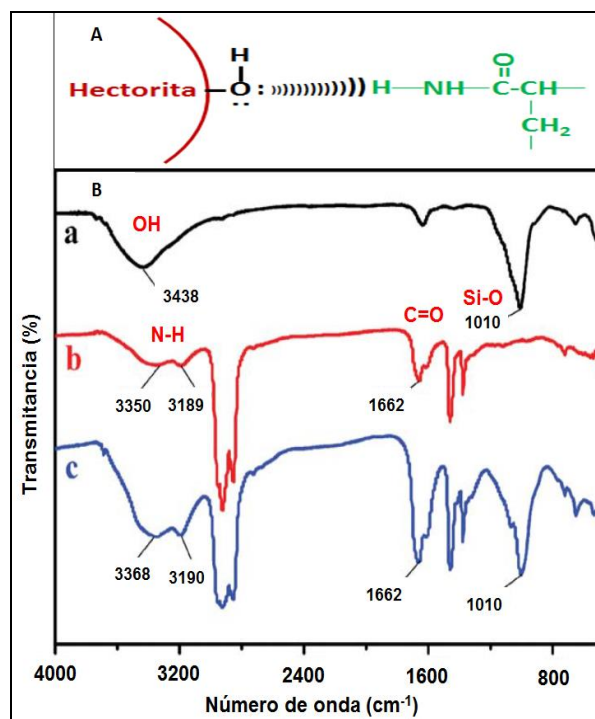


Figura 14. Abajo: espectros infrarrojos de a) Hectorita, b) hidrogel de poli(acrilamida), c) nanocompósito de poli(acrilamida)/hectorita. Arriba: interacción propuesta mediante puente de hidrogeno entre la hectorita y la poli(acrilamida) (figura basada en la referencia [93]).

En el trabajo presentado por Mu y Zheng (2007) [94], la espectroscopía infrarroja fue útil para plantear la incorporación de la fase inorgánica (silsesquioxano poliédrico (POSS)) mediante la formación de enlaces covalentes entre los grupos amida (NH_2) de la matriz de poli(N-isopropil acrilamida) y los grupos epóxido del POSS. Esto en base a la desaparición de la banda que se atribuye a la vibración de estiramiento del grupo epóxido a 910 cm^{-1} (corroborada por RMN-H). También se resalta en el espectro el incremento en la intensidad del pico de la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si en 1110 cm^{-1} a medida que aumenta el porcentaje de la fase inorgánica en la alimentación, en la figura 15 se presenta el espectro infrarrojo correspondiente.

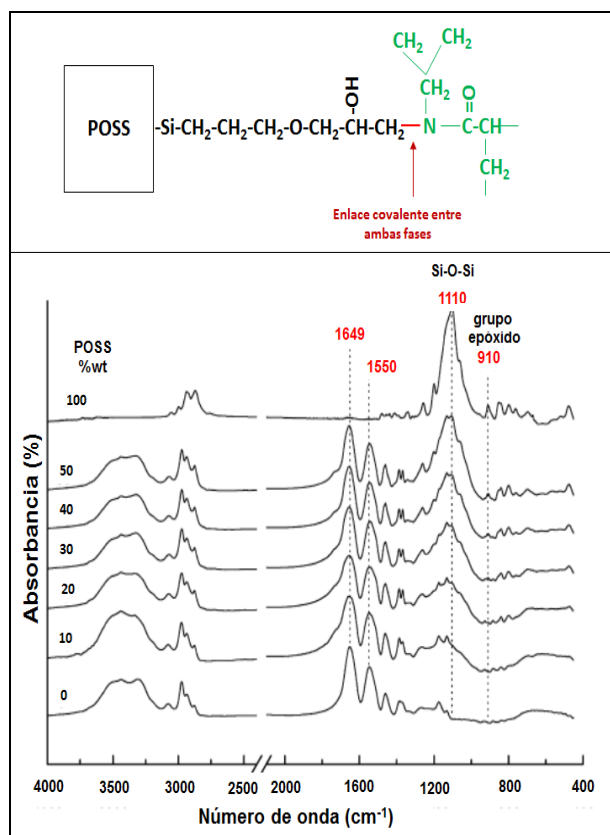


Figura 15. Abajo: Espectro infrarrojo de los hidrogeles híbridos de poli(N-isopropilacrilamida)/POSS. Arriba: entrecruzamiento químico entre poli(N-isopropilacrilamida) y POSS (figura basada en la referencia [94]).

2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica ha sido muy utilizada para el estudio de los hidrogeles. Mediante ella pueden medirse los cambios de masa y efectos térmicos en los hidrogeles, en función de la temperatura. Saraydin *et al.* (1995) estudiaron la influencia de la dosis de irradiación γ y del contenido relativo de ácido maleico (AM) en las propiedades térmicas de los hidrogeles de poliAAM y poli(AAM-co-AM). Para examinar las propiedades térmicas de los hidrogeles se investigaron los cambios en la temperatura de transición vítrea (T_g), y se obtuvieron los barridos de calentamiento de los hidrogeles preparados. Estos se muestran en las figuras 16 y 17.

En la figura 16 se muestra que la T_g del hidrogel reticulado de poliAAM es 195°C, pero esta temperatura disminuye bruscamente con la adición de AM, y los autores indican que esta disminución de T_g puede ser debida al efecto plastificante del AM. No obstante, en los hidrogeles en estado seco

(como los que fueron analizados en este trabajo) es difícil que se presente este efecto, por lo que es posible que esta reducción en la T_g del hidrogel de poli(acrilamida), al copolimerizar con el AM se deba más bien a la irregularidad que se genera en las cadenas por ser un copolímero al azar. No obstante, en los copolímeros la T_g aumentó gradualmente con el incremento del contenido de AM en los hidrogeles. Esto es causado por las interacciones de los grupos carboxilo del AM.

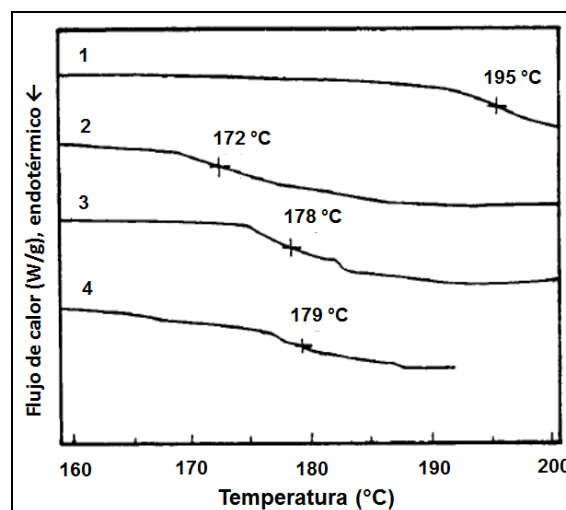


Figura 16. Barridos de calentamiento de los hidrogeles de poliAAM-co-AM. Dosis total de irradiación 4,65 kGy: (1) 0 mg AM; (2) 20 mg AM; (3) 40 mg AM; (4) 60 mg AM.[87].

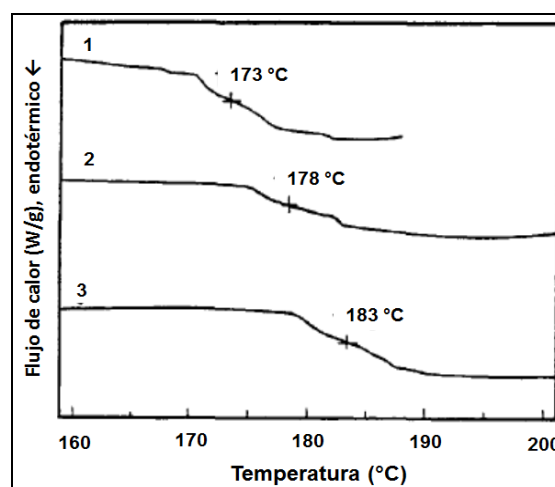


Figura 17. Barridos de calentamiento de los hidrogeles de poliAAM-co-AM conteniendo 40 mg de AM a diferentes dosis de irradiación: (1) 2,00 kGy; (2) 4,65 kGy; (3) 5,71 kGy [87].

En la figura 17 se puede observar que la Tg de los hidrogeles, con el mismo contenido de AM en el hidrogel, aumentó con la dosis de irradiación.

Por su parte, Kim *et al.* (2005) [95], realizaron estudios de DSC para comprender la naturaleza del

agua en hidrogeles semi-IPN hinchados, preparados con diferentes composiciones de quitosano y poli(acrilamida) (PAAm). La figura 18 representa la estructura del hidrogel semi-IPN quitosano/PAAm.

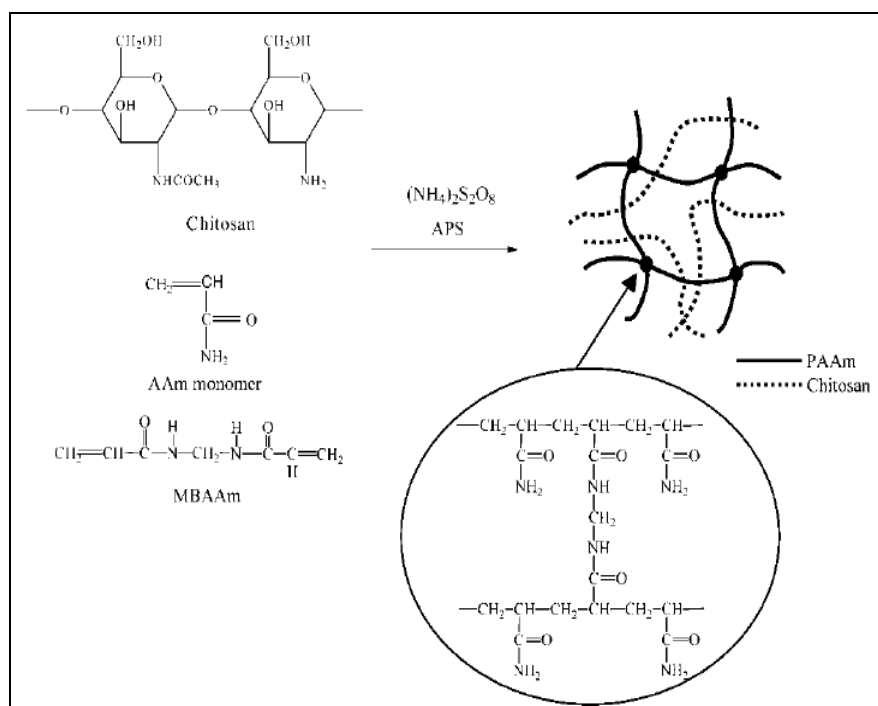


Figura 18. Esquema de la síntesis de los hidrogeles semi-IPNs de PAAm/quitosano (Basada en figura original [95]).

La figura 19 muestra el hinchamiento en agua de los hidrogeles semi-IPN quitosano/PAAm y PAAm. El hinchamiento en agua permite determinar el contenido total de agua en el equilibrio (EWC). Como puede observarse en la misma, los porcentajes de hinchamiento de los hidrogeles semi-IPN fueron entre 385% y 569%, y éstos cambian con el contenido PAAm. La absorción de agua por el hidrogel de PAAm llevó mucho tiempo para alcanzar el equilibrio. El porcentaje de hinchamiento del hidrogel de PAAm fue más alto que los hidrogeles quitosano/PAAm 1/8 (CSPM18), 1/6 (CSPM16), 1/4 (CSPM14).

Los mayores porcentajes de hinchamiento de equilibrio se obtuvieron al aumentar el contenido de PAAm en la estructura del hidrogel. Esto se atribuyó a la PAAm que tiene un gran contenido de grupos hidrófilos. Por lo tanto, las moléculas de agua pueden penetrar en las cadenas de polímero más fácilmente, lo que resulta en una mejora de las propiedades de hinchamiento en agua del hidrogel

semi-IPN.

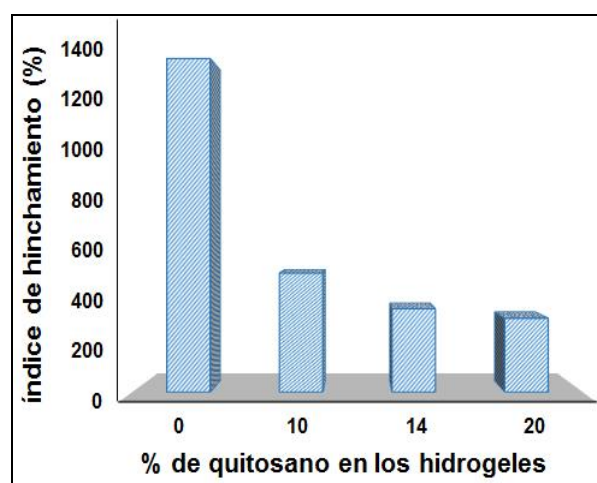


Figura 19. Índice de hinchamiento en equilibrio de los hidrogeles de PAAm y semi-IPNs de PAAm/Quitosano 25°C. (Figura basada en referencia [95]).

Generalmente, los estados del agua en contacto con

los polímeros u otro material pueden ser clasificados en agua libre, la cual no toma parte en los enlaces de hidrógeno con las moléculas del polímero; el agua enlazada congelable o agua intermedia que interactúa débilmente con las moléculas del polímero, y el agua no congelable o agua ligada que se refiere a las moléculas de agua ligadas al polímero mediante puentes de hidrógeno.

De manera que en el caso específico de los hidrogeles el agua absorbida puede clasificarse en tres tipos: agua primaria, agua secundaria (estas dos constituyen el agua total enlazada) y agua terciaria (esta última representa el agua libre). La figura 20 muestra los barridos de calentamiento de los hidrogeles semi-IPN hinchados en agua como una

función del contenido de quitosano. Un pico endotérmico apareció entre -20°C y 10°C , que se atribuyó a la presencia de agua terciaria en los hidrogeles semi-IPN, el agua terciaria es el tipo de agua que es absorbida en el hidrogel, posterior a la saturación de los grupos polares, por las primeras moléculas de agua (agua primaria) y la interacción de los sitios hidrófobos de la red con las siguientes moléculas de agua (agua secundaria). A partir de los datos obtenidos del hinchamiento y por DSC, se calcularon los valores del contenido total de agua en el equilibrio (EWC) y el contenido de agua libre y agua total enlazada, y se presentan en la figura 20.

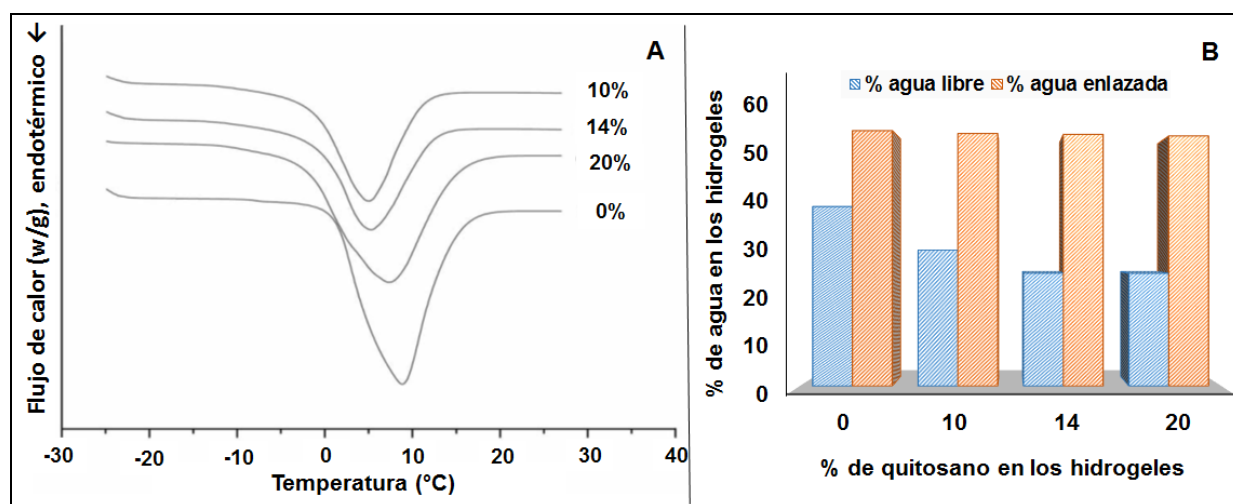


Figura 20. A) Barridos de calentamiento de los hidrogeles de PAAM y semi-IPNs de PAAM/ quitosano hinchados en solución acuosa a 25°C , los porcentajes corresponden a la concentración de quitosano en los hidrogeles. B) estado del agua presente en los hidrogeles. (Figura basada en referencia [95]).

Se expresó el agua enlazada como la diferencia entre los contenidos de agua total y libre. El contenido de agua enlazada en las muestras semi-IPN fue de 55% del contenido total de agua. Se observó que el volumen de agua libre disminuyó con el incremento del contenido de quitosano en los hidrogeles semi-IPN. Al parecer el quitosano por su estructura hidrófoba inhibe la absorción de agua terciaria, la cual está relacionada con el fenómeno de osmosis. No obstante, el contenido de agua enlazada total (primaria más secundaria) permanece casi inalterable respecto al contenido de quitosano en los hidrogeles.

2.3 Caracterización de hidrogeles por microscopía

2.3.1 Microscopía óptica (MO)

Esta técnica permite determinar, además de cambios dimensionales, la penetración de un disolvente dentro de un hidrogel. Conociendo la dependencia temporal del avance del disolvente hacia el interior del gel se puede obtener el coeficiente de difusión de dicho disolvente dentro de la red hinchada.

Ji y Ding (2002) [96], observaron con un microscopio óptico el hinchamiento en agua de un gel cilíndrico seco de poli(ácido acrílico-co-acrilamida) en tiempo real. En la figura 21 se representa el proceso de hinchamiento, mostrando

que el núcleo no hinchado (región en gris con diámetro interno) limita la región de hinchamiento, lo cual conduce, a la formación de un patrón “sinusoidal” durante este proceso.

De acuerdo con los cambios del diámetro interno (d_{int}) y del diámetro (d_{ext}), el proceso de hinchamiento de un hidrogel cilíndrico seco se ha clasificado en etapas [97, 98].

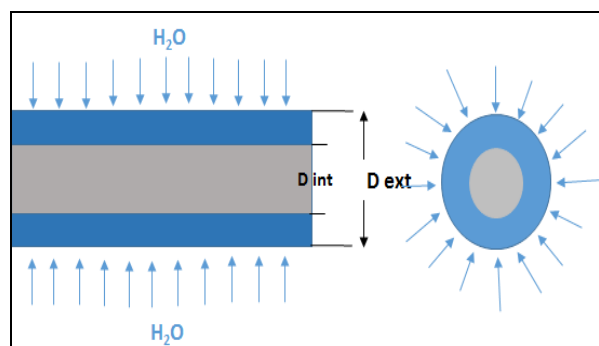


Figura 21. Patrón típico durante el proceso de hinchamiento de un gel cilíndrico seco de poli(ácido acrílico-co-acrilamida). Definición del diámetro externo del gel (d_{ext}) y el diámetro interior de la parte no hinchada (d_{int}). (Figura basada en referencia [96]).

2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La técnica de microscopía electrónica se fundamenta en el uso de electrones para formar imágenes, en este caso de hidrogeles. Nuestro grupo ha presentado y utilizado los parámetros de la técnica del secado de punto crítico, como herramienta de la microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar la morfología en hidrogeles. El tratamiento en el secador de punto crítico los transforma en aerogeles, redes tridimensionales en estado seco, los cuales mantienen el tamaño de los poros que tenían cuando estaban hidratados; permitiendo de esta forma la caracterización morfológica de hidrogeles y la determinación del tamaño de los poros de los mismos [99,100].

Zhao *et al.* (2008) [101], compararon la morfología de hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) sintetizados por dos métodos diferentes. El hidrogel PN se preparó por el método convencional en baño de María y el hidrogel PM se sintetizó por irradiación de microondas. Las figuras 22 y 23 muestran fotografías de MEB de los hidrogeles PN y PM secos e hinchados respectivamente. En estas figuras se muestran los efectos de los métodos de

preparación de los hidrogeles en los parámetros de red de PN y PM. Se puede apreciar con mayor claridad en la figura 23 que la textura de la superficie de PM tenía mayor porosidad que la de PN en estado hidratado, lo que sugiere que la aplicación de irradiación de microondas para preparar el gel de poli(N-isopropilacrilamida) hizo el gel más poroso en comparación con la aplicación del método de calentamiento en baño de agua.

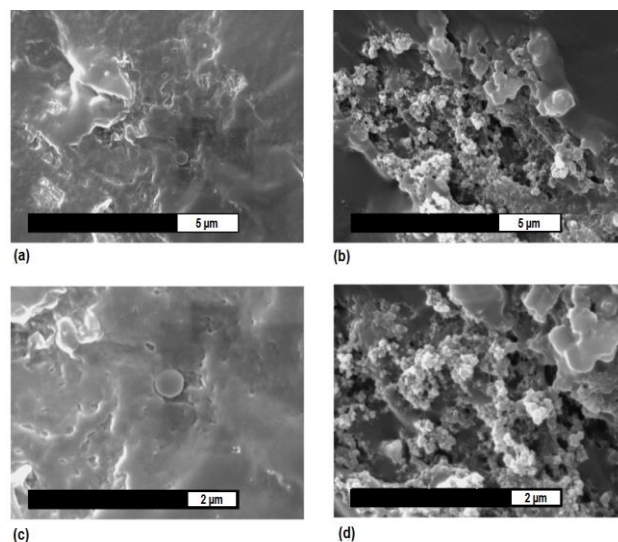


Figura 22. (a) Micrografía MEB de la superficie del gel PN seco (magnificación, 10.000x). (b) Micrografía MEB de la superficie del gel PM seco (magnificación, 10.000x). (c) Micrografía MEB de la superficie del gel PN seco (magnificación, 20.000x). (d) Micrografía MEB de la superficie del gel PM seco (magnificación, 20.000x) [101].

Los hidrogeles PN y PM en la figura 23 muestran claramente los mismos patrones característicos tridimensionales. Los poros más pequeños fueron confinados por la pared alveolada de la matriz del polímero. Sin embargo, el gel PM posee poros más uniformes y más profundos en comparación con el hidrogel de PN, tal como se muestra en la figura 23c y 23d. Estas fotografías MEB pueden mostrar claramente la diferencia en la estructura de la red superficial de PN y PM. En comparación con el método de calentamiento en baño de agua, el uso del método de irradiación de microondas para preparar el hidrogel no sólo lo hizo más poroso, sino que también hizo sus poros más uniformes y más profundos.

Tal diferencia en la estructura de la red de PN y PM, como se muestra en las figuras 22 y 23, tendrán una influencia en su comportamiento de hinchamiento/deshinchamiento.

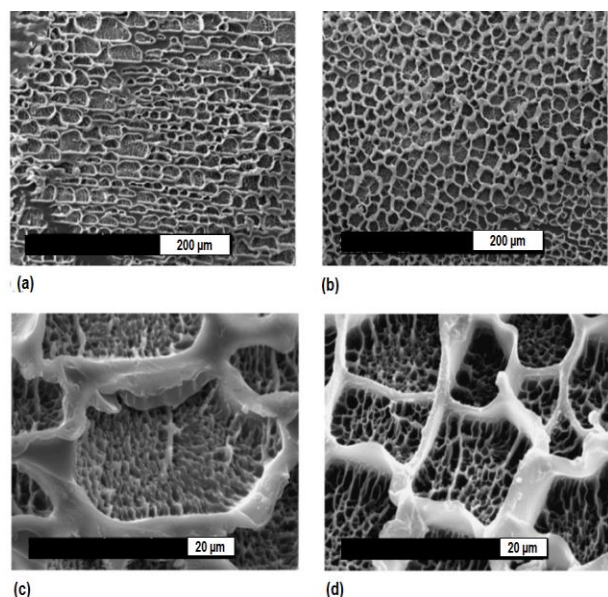


Figura 23. (a) Micrografía MEB de la superficie del gel PN hinchado a 10°C (magnificación, 300x). (b) Micrografía MEB de la superficie del gel PM hinchado a 10°C (magnificación, 300x). (c) Micrografía MEB de la superficie del gel PN hinchado a 10°C (magnificación, 2.000x). (d) Micrografía MEB de la superficie del gel PM hinchado a 10°C (magnificación, 2.000x) [101].

Ramírez *et al.* (2013) [32], utilizaron la microscopia electrónica de barrido para estudiar la morfología superficial de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en presencia de iones Ca^{2+} , encontrando que el material sufrió cambios morfológicos como consecuencia de la interacción de los iones Ca^{2+} con los grupos ionizados en su estructura. Mediante esta técnica pudieron relacionar el comportamiento y algunas propiedades macroscópicas que exhibe el material, con los cambios microscópicos que mostró en su morfología. En la figura 24 se observan las micrografías tomadas y los respectivos histogramas. Resultados similares respecto a la reducción del tamaño de poros se encontraron cuando hidrogeles de poli(acrilamida) se colocaron en contacto con un fluido simulado del cuerpo, lo cual es indicativo de las interacciones presentes entre el fluido y el material. Además también se observaron la presencia de poros interconectados, lo cual es

importante en aplicaciones biomédicas porque se ha reportado que la presencia de poros abiertos es necesaria para asegurar una rápida colonización, cuando hay implante, con los vasos sanguíneos y las células óseas [102], así como también en la liberación de fármacos, la cual es controlada por la relación entre el tamaño del poro y el tamaño de la molécula del fármaco, por otro lado la interconexión de los poros son características de los materiales súperabsorbentes [103]. La porosidad del material puede modificarse y ajustarse a las características de un fármaco en particular, por ejemplo mediante la inclusión de nuevas sustancias durante la síntesis, al respecto Rojas de Gáscue *et al.* [36], han reportado un aumento en el tamaño de poro desde 210 nm-1,4 µm hasta 6,9 µm, cuando se incorpora un monómero biodegradable como el ácido itacónico a la estructura del gel de poli(acrilamida) estudiado para la liberación de un antibiótico.

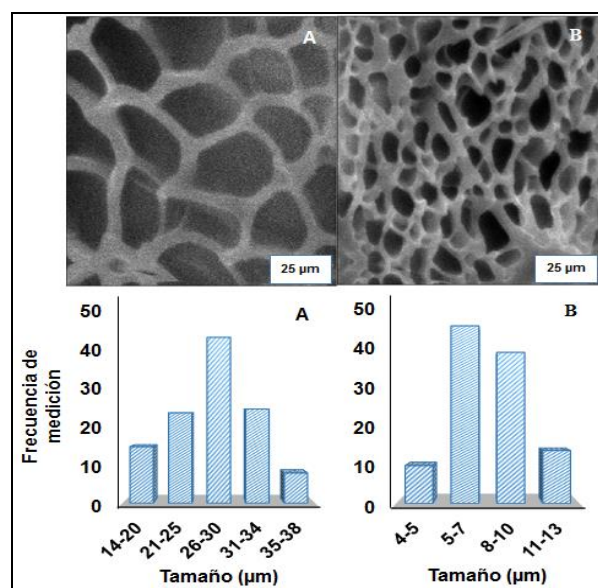


Figura 24. Micrografía MEB e histogramas de las medidas tomadas para la estimación del tamaño de poro de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en: a) agua desionizada, b) solución de iones Ca^{2+} de concentración 50 mg/L. [32]

Es posible realizar un análisis químico de cualquier zona que observemos en el MEB a través de un equipo de dispersión de energía de rayos X (EDX), lo cual, es bastante útil cuando se quiere verificar la absorción en el hidrogel de alguna sustancia o elemento específico. Al respecto Fuentes *et al.* (2011) [104], estudiaron el tratamiento de muestras

acuosas marinas tomadas en distintas estaciones del golfo de Cariaco con hidrogeles de Poliacrilamida, la técnica MEB-EDX permitió determinar que los elementos que absorbió el gel en todas las estaciones fueron Ca y S. El material no absorbió metales tóxicos como Cu, Pb, Cr, Mn entre otros debido posiblemente a las condiciones de pH de cada muestra, que influye tanto en la protonación de los grupos amida del gel como en el estado iónico/no-iónico de los metales.

2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En hidrogeles tipo híbridos (nanocompuestos) donde está presente una fase inorgánica, la microscopía electrónica de transmisión es una buena herramienta

para estudiar la dispersión como el tamaño de partícula de la fase inorgánica distribuida en el material, como ejemplo se cita el trabajo de Huang *et al.* (2011) [105], con nanocompuestos de polivinilalcohol (PVA) y una fase inorgánica nano estructurada (hidróxidos metálicos). Mediante MET se verificó la dispersión homogénea de las nanopartículas en la matriz de PVA, las cuales no sufrieron aglomeración y mantuvieron un tamaño comprendido entre los 80-100nm. La buena dispersión se debe a las interacciones que ocurren entre ambas fases en la suspensión pre síntesis que prevalecen sobre las otras posibles interacciones que puedan darse entre cada fase individualmente. En la figura 25 se presentan la micrografía tomada a estos hidrogeles.

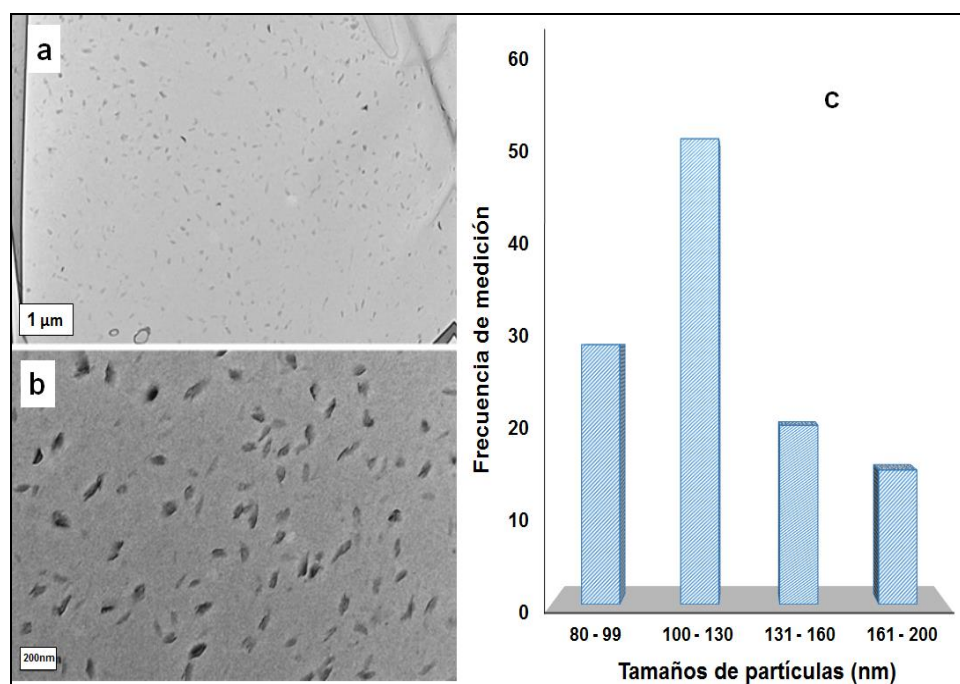


Figura 25. Micrografías tomadas a baja (a) y alta (b) magnificación mostrando la dispersión homogénea de las nanopartículas en los nanocompuestos de PVA. El porcentaje en masa de nanopartículas es 0,2%. c) histograma de tamaño de partículas en las micrografías. (Figura basada en referencia [105].

En la figura 26 se presenta otro ejemplo del trabajo publicado por Xiang y Chen (2007) [106], los cuales formaron nanopartículas de plata mediante reducción in situ en una matriz orgánica hinchada, compuesta por un hidrogel terpolímero de polietilenglicol. En este caso la técnica sirvió para constatar que se obtuvieron partículas más irregulares y agregados de mayor tamaño cuando el índice de hinchamiento empleado en la síntesis fue disminuyendo, por lo cual se concluyó que es

posible ajustar el tamaño y la morfología de las nanopartículas cambiando el índice de hinchamiento del hidrogel donde se forman. En la figura 26 se incluyen el tamaño promedio medido y la desviación estándar de las nanopartículas en cada micrografía.

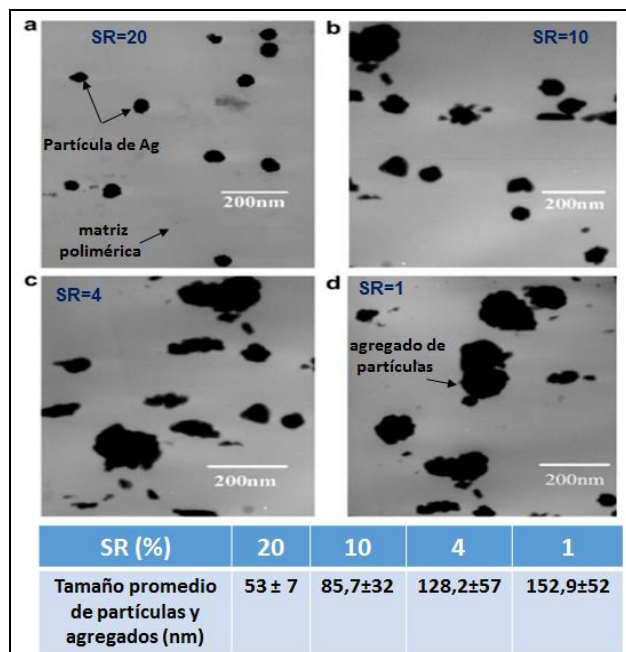


Figura 26. Micrografías TEM de hidrogeles híbridos de poli(HEMA-PEGMA-MAA)/Ag preparados por reducción in situ mediante su carga a varios índices de hidratación (SR), se incluye el tamaño promedio y la desviación estándar de las nanopartículas y agregados en cada micrografía (figura basada en referencia [106]).

3. CONCLUSIONES

La revisión presentada en este trabajo, demuestra cómo pueden emplearse técnicas de caracterización de uso general, tales como FTIR, DSC, MO, MEB y MET para la obtención de información valiosa sobre estos extraordinarios materiales que son los hidrogeles, paseándose por sus diferentes tipos y clasificación, enfocándose en las diversas aplicaciones que estos tienen. Una misma técnica puede revelar diferentes aspectos de un hidrogel, por ejemplo la FTIR, puede emplearse para esclarecer los diferentes mecanismos de formación de los hidrogeles híbridos (lo cual, es un campo poco explorado), estableciendo las interacciones que ocurren entre ambas fases. Pero simultáneamente, la misma técnica, en el campo ambiental permite también establecer la afinidad química de estos materiales hacia un contaminante acuoso como son algunos elementos (Cd, Hg, Pb, As, entre otros). Mientras que en el área biomédica se puede potenciar esta técnica para caracterizar interacciones con fármacos u iones de interés como el calcio. Respecto a la composición de los hidrogeles, la FTIR es de gran utilidad para verificar y comprobar reacciones de copolimerización y funcionalización,

así como también en la cuantificación del polímero semi-interpenetrado en hidrogeles semi-IPN.

Mediante DSC es posible obtener la temperatura de transición vítrea característica y el estado del agua en la red, aspecto importante en el área de los fármacos. Finalmente, las técnicas de microscopía permiten observar y determinar cambios dimensionales del material, así como establecer los cambios morfológicos que se derivan de las interacciones gel-agua, gel-ión y la determinación del tamaño de los poros junto con el tamaño de partícula de la fase inorgánica presente en los hidrogeles híbridos. Esta variables observadas por microscopía tienen relación directa y explican las propiedades macroscópicas que exhibe el material.

En resumen mediante la revisión se establece que las técnicas expuestas pueden contribuir adecuadamente a la caracterización de las propiedades deseables en un hidrogel ideal como lo son: 1) alta capacidad de absorción en presencia de iones (empleando la FTIR se estudian las afinidades polímero/ion, polímero/agua). 2) rapidez de absorción adecuada dependiendo de la aplicación (rapidez de absorción depende de la porosidad y en el caso de los hidrogeles híbridos también de la distribución uniforme de la fase inorgánica en la matriz orgánica, lo cual se puede estudiar por MEB). 3) ausencia de monómero residual (mediante la FTIR se puede verificar la pureza del producto final). 4) alta biodegradabilidad sin formación de especies tóxicas cuando se degrade. 5) incoloro, inodoro y no tóxico. 6) capacidad de reabsorción de solvente o iones (reutilización).

4. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de la Fundación Empresas Polar por la donación del equipo FTIR-ATR a través del Proyecto FP-112686/2013 y el apoyo de FONACIT a través del proyecto F-2013000395.

Se agradece a los autores citados en el artículo por dar la aprobación para utilizar sus resultados en la redacción del mismo.

5. REFERENCIAS

- [1]. Smith W y Ashemi J. Fundamentos de la Ciencia de Ingeniería de Materiales. Primera Edición: McGraw-Hill Inc., DF México, 2006, 908.
- [2]. Rocha Rangel E. Ciencias. 2010; 98:4-8.
- [3]. Katime I, Katime O, Katime D. Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles

- macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones. Primera Edición: Universidad del País Vasco, España, 2004, pp. 336.
- [4]. Yoshida R, Okano T. Stimuli-Responsive Hydrogels and Their Application to Functional Materials: Ottenbrite RM, Park K y Okano T. (eds.), Biomedical Applications of Hydrogels Handbook, USA. Springer Science. 2010;19-43.
- [5]. Pinzón N, Espinosa A, Perilla J, Hernáez E, Katime I. Rev. Iberoamer. Polím. 2002;3(2): 38-54.
- [6]. Rojas de Gáscue B, Prin JL, Ramírez M, García A, Arenas F, Bejarano L, Aguilera R, Katime I. Rev. Iberoamer. Polím. 2008; 9(3):158-163.
- [7]. Agüero L, Zaldivar D, Escobar J. Biomecánica. 2000; 8(1): 58-62.
- [8]. Zuluaga F, Valderruten N, Muñoz F. El Hombre y la Máquina. 2006; 27:100-107.
- [9]. Karadag E, Saraydin D, Cetinkaya S, Güven O. Biomaterials. 1996;17: 67-70.
- [10]. Caykara T, Özyürek C, Kantoglu Ö, Güven O. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2000; 38:2063-2071.
- [11]. Caykara T. y Dogmus M. Macromol. Mater. Eng. 2004; 289:548-551
- [12]. Isik B. Turk J. Chem. 2000; 24: 147-156.
- [13]. Escobar J, García D, Valerino A, Zaldivar D y Katime I. Rev. Iberoam. Polim. 2003; 4(4): 1-13.
- [14]. Caykara T, Kiper S y Demirel G. Eur. Polym. J. 2006; 42: 348-355.
- [15]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin J. L, Lias J, Torres C, Katime I. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. 2007;30 (1): 74-84.
- [16]. Singh B, Sharma D, Gupta A. J. Hazard. Mater. 2008; 154: 278-286.
- [17]. Katime I, Katime O, Katime D. Anales de la Real Sociedad Española de Química. 2005; 2: 35-50.
- [18]. Ramírez A, Benítez J, Contreras D, Guzmán P, Rojas de Gáscue B. Rev. Iberoamer. Polím. 2011; 12(6):308-316.
- [19]. González N, Prin J, Benítez J, Ramírez A, García A, Ramírez M, Sabino M, Rojas de Gáscue B. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; 32(1): 136-144.
- [20]. Nakajima T, Kurokawa T, Furukawa H, Yu Q, Tanaka Y, Osada Y, Gong J. Chin. J. Polym. Sci. 2009; 27 (1): 1-9.
- [21]. Tominaga T, Tirumala V, Lee S, Lin E, Ping Gong J, Wu W. J. Phys. Chem. B. 2008; 112: 3903-3909.
- [22]. Johnson J, Turro N, Koberstein J, Mark J. Prog. Polym. Sci. 2010; 35: 332-337.
- [23]. Haraguchi K. y Takehisa T. Adv. Mater. 2002;14(16):1120-1124.
- [24]. Ramírez A, Prin J, Gómez L, Rojas de Gáscue B, Müller A. "Síntesis y Propiedades de Hinchamiento de un Compósito de Acrilamida-co-Ácido Itacónico y Lodo Rojo". En: Proceedings del XIII SLAP 2012. Bogotá (Colombia): 2012, p.840-843.
- [25]. Ramírez A, Prin JL, Gómez L, Rojas de Gáscue B, Müller A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014;S6: 55-56.
- [26]. Rojas de Gáscue B, Rodríguez R, Prin JL, Ramírez A, Astudillo H, Contreras D, Rojas L, Figueroa Y, Ramírez M, Katime I. Rev. Iberoamer. Polím. 2011;12(6): 342-351.
- [27]. Rojas de Gáscue B, Rodríguez R, Villarroel H, Rojas L, Prin JL, Contreras D, Ramírez A, Gonzalez N, Contreras J. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; S5: 16-19.
- [28]. Akkas P, Yilmaz Z, Sen M. Sep. Sci. Technol. 2007; 42: 1245-1254.
- [29]. Zheng Y, Huang D, Wang A. Anal. Chim. Acta. 2011; 687:193-200.
- [30]. Yang M, Liu B, Gao G, Liu X, Liu F. Chin. J. Polym. Sci. 2010; 28(6): 951-959.
- [31]. Bajpai A, Shukla S, Bhanu S, Kankane S. Prog. Polym. Sci. JPS. 2008; 549:1-31.
- [32]. Ramírez A, Contreras D, Prin JL, Rojas de Gáscue B. Acta Microscópica. 2013; 22(2): 205-209.
- [33]. Inam R.; Gumus Y. y Caykara T. J. Appl. Polym. Sci. 2004; 94:2401-2406.
- [34]. Saraydin D, Ünver-Saraydin S, Karadag E, Koptagel E, Güven O. Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Res B. 2004; 217: 281-292.
- [35]. De Souza M, Rojas de Gáscue B, Otero B, Prin JL, Ramirez A, Figueroa Y, Colina M, Katime I. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; S6: 49-50.
- [36]. Rojas de Gáscue B, Contreras D, Ramírez A, Prin JL, Astudillo H, Roja L, Figueroa Y, Palomo C, Müller A, Katime I. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2012; S5: 39-42.
- [37]. Cheng Y, He C, Ding J, Xiao C, Zhuang X, Chen X. Biomaterials. 2013; 34(38):10338-10347.
- [38]. Ozay O.J. Appl. Polym. Sci. 2014; 131:39660.
- [39]. Moreno R, Penott-Chang E, De Souza M, Rojas de Gáscue B, Müller A. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2014; S6: 43-44.
- [40]. Chen J, Ahmad A, Ooi B. J. Envr. Chem. 2013; 1(3): 339-348.
- [41]. Mümin E, Işıl A, Kubilay G, Gamze G. Can. J. Chem. Eng. 2014; 92(1): 52-59.
- [42]. Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C,

- Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M y Katime I. Rev. LatinAm. Metal. Mat.2010;30(1):28-39.
- [43]. Döker S, Malci S, Dogan M, Salih B. Anal. Chim. Acta. 2005; 553(1-2):73-82.
- [44]. Döker S, Çelikbiçak Ö, Dogan M, Salih B. Microchem. J. 2006; 84(1-2):80-87.
- [45]. Peng Q, Sun X, Gong T, Wu C, Zhang T, Tan J, Zhang Z. Acta Biomater. 2013; 9(2): 5063-5069.
- [46]. Cheung H, Han T, Marecak D, Watkins J, Amsden B, Flynn L. Biomaterials. 2014; 35(6):1914-1923.
- [47]. Caló E, Khutoryanskiy V. Eur. Polym. J. 2015; 65:252–267.
- [48]. Peppas N, Sahlin J. Biomaterials.1996;17(16): 1553–1561.
- [49]. Gibas, I, Janik H. Chem. Chem. Technol. 2010;4(4):297–304.
- [50]. Vlierberghe S, Dubrue P, Schacht E. Biomacromolecules. 2011; 12 (5):1387–1408.
- [51]. Kamoun E, Chen X, Mohy M, Kenawy E. Arabian J. Chem. 2015;8:1–14.
- [52]. Billiet T, Vandenhaute M, Schelfhout J, Van Vlierberghe S, Dubrue P. Biomaterials.2012; 33(26):6020–6041.
- [53]. Peppas N, Hilt J, Khademhosseini A, Langer R. Adv. Mater. 2006;18: 1345–1360.
- [54]. Campbell S, Hoare T. Curr. Opin. Chem. Eng. 2014; 4:1–10.
- [55]. Hoare T, Kohane D. Polymer. 2008; 49: 1993-2007.
- [56]. Hennink W, Van Nostrum S. Adv. Drug Delivery Rev. 2012; 64: 223–236.
- [57]. Kost J, Langer R. Adv. Drug Delivery Rev. 2012; 64: 327–341.
- [58]. Peppas N, Bures P, Leobandung W, Ichikawa H. Eur. J. Pharm. Biopharm. 2000; 50(1):27–46.
- [59]. Bhattarai N, Gunn J, Zhang M. Adv. Drug Delivery Rev.2010; 62:83–99.
- [60]. Xinming L, Yingde C, Lloyd A, Mikhalovsky S, Sandeman S, Howel C, Liewen L. Contact Lens and Anterior Eye. 2008; 31(2): 57–64.
- [61]. Khanh M, Alsberg E. Prog. Polym. Sci.2014; 39(7):1235–1265.
- [62]. Qiu Y, Park K. Adv. Drug Delivery Rev. 2012; 64:49–60.
- [63]. Ismail H, Irani M, Ahmad Z. Inter. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2013; 62(7): 411-420.
- [64]. Chang C, Zhang L. Carbohydr. Polym. 2011; 84(1):40–53.
- [65]. Thakur V, Thakur M. J. Cleaner Prod. 2014;82:1–15.
- [66]. Samchenko Y, Ulberg Z, Korotych O. Adv. Colloid Interface Sci. 2011;168(1–2):247–262.
- [67]. JeongB,Wan Kim S, Bae Y. Adv. Drug Delivery Rev. 2012; 64: 154–162.
- [68]. Buwalda S, Boere K, Dijkstra P, Feijen J. J. Controlled Release. 2014; 190: 254–273.
- [69]. Klouda L, Mikos A. Eur. J. Pharm. Biopharm. 2008;68(1) :34–45.
- [70]. Buenger D, Topuz F, Groll J. Prog. Polym. Sci. 2012; 37, (12):1678–1719.
- [71]. Richter A, Paschew G, Klatt S, Lienig J, Arndt K, Adler H. Sensors. 2008; 8(1):561-581.
- [72]. Mathur A, Moorjani S, Scranton A. J. Macromol. Sci. Part A: Polym. Rev. 1996; 36(2): 405-430.
- [73]. Ruel-Gariépy E, Leroux J. Eur. J. Pharm. Biopharm.2004; 58(2):409–426.
- [74]. Laftaha W, Hashima S, Ibrahima A. Polymer-Plastics Technology and Engineering.2011; 50(14): 1475-1486.
- [75]. Dragan E. Chem. Eng. J.2014; 243:572–590.
- [76]. Ahmed E. J. Adv. Res.2015; 6: 105–121.
- [77]. Ullah F, Othman M.B.H. , Javed F, Ahmad Z, Akil H. Mater. Sci. Eng., C. 2015; 57: 414–433.
- [78]. Hamed O, Jaber F, Hamed E, Adwan K, Jodeh S, Salghi R, Saadeh H. Iran. Polym. J. 2015; 24(10): 849-859.
- [79]. Tally M , Atassi Y. J. Polym. Res. 2015; 22:181.
- [80]. Abedi-Koupai J, Sohrab F, Swarbrick G. J. Plant Nutr. 2008;31(2): 317-331.
- [81]. Laftah W, Hashim S, Ibrahim A. Des. Monomers Polym. 2002; 5(1): 1475-1486.
- [82]. Jiang Y, Chen J, Deng C, Suuronen E, Zhong Z. Biomaterials. 2014; 35(18): 4969–4985.
- [83]. Varsha T, Mini N, Mohan Y, Bajpai S, Bajpai M. J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem. 2007;45(1): 107-119.
- [84]. Zohuriaan-Mehr M, Kabiri K. Iran. Polym. J. 2008;17(6): 451-477.
- [85]. Bucarito J, Fuentes M, Prin JL, García A, Rojas L, Barrios E, Rojas de Gáscue B. Rev. Iberoam. Polim. 2014; 15(1): 7-20.
- [86]. Benítez JL, Contreras D, Guzmán P, Ramírez A, Prin JL, Rojas de Gáscue B. Rev. Iberoam. Polim. 2011; 12(6): 292-299.
- [87]. Saraydin D, Karadag E, Guven O. Polym. Adv. Technol. 1995;6:719-726.
- [88]. Ray D, Mohanta G, Manavalan R, Sahoo P. Int. J. Chem Tech Res.2009;1(3): 627-633.
- [89]. Kaşgöz H y Kaşgöz A. Polymer-Plastics

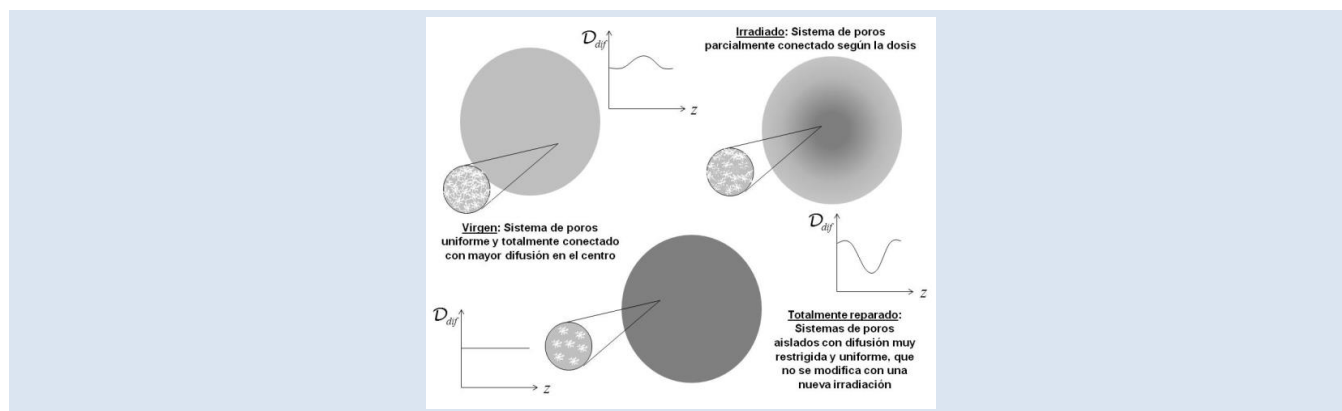
- Technology and Engineering. 2006; 45: 117–124.
- [90]. JolantaKumirska J, Czerwicka M, Kaczyński Z, Bychowska A, Brzozowski K, Thöming J, Stepnowski P. Mar. Drugs. 2010; 8:1567-1636.
- [91]. Bocourt M, Rigñack J, Bada N, Peniche C. Ciencias Químicas. 2008; 39 (2):70-74.
- [92]. Mahdavinia G, Pourjavadi A, Hosseinzadeh H, Zohuriaan MJ. Eur. Polym. J. 2004; 40: 1399–1407.
- [93]. Wu Y, Xia M, Fan Q, Zhang Y, Yu H, Zhu M. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2011; 49:263–266.
- [94]. Mu J, Zheng S. J. Colloid Interface Sci. 2007; 307:377–385.
- [95]. Kim S, Shin S, Kim N, Kim S. J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2005; 42:1073-1083.
- [96]. Ji S, y Ding J. Polym. J. 2002; 34(4): 267-270.
- [97]. Tanaka T, Sun ST, Hirokawa Y, Katayama S, Kucera J, AmiyaYT. Nature, 1987; 325:796.
- [98]. Tanaka T. Physica. 1986; 140A:261
- [99]. Prin JL, González N, Villarroel H, Ramírez M, Rojas de Gáscue B. Rev. LatinAm. Metal. Mat.2012; S5: 20-23.
- [100]. Villarroel H, Prin JL, Rámirez M, Bolívar G, Rojas L, Katime I, Laredo E, Rojas de Gáscue B. Rev. Iberoam. Polím. 2010;11(7): 625-631.
- [101]. Zhao X, Li Z, Xia B, Bajalis E, Xi X, Lin S. Chem. Eng. J.2008;142: 263-270.
- [102]. De Souza M, Figueroa Y, Ramirez A, Prin JL, Guzmán P, Otero B, Rodríguez C, Katime I, Rojas de Gáscue B. Rev. Iber. Polímeros. 2014; 15(4):198-210.
- [103]. González N, Contreras J, López-Carrasquero F, El-Halah A, Torres C, Prin JL, Benítez J, Rojas de Gáscue B. Interciencia. 2013; 38(6): 430-436.
- [104]. Fuentes M, Rojas de Gáscue B, Rojas L, Bucarito J, Prin JL. Rev. Int. Contam. Ambie. 2011; 27(1):5-17.
- [105]. Huang S, Yang Z, Zhu H, Ren L, Tjiu W, Liu T. Macromol. Res. 2011; 20(6): 568-577.
- [106]. Xiang Y, Chen D. Eur. Polym. J.2007;43: 4178-4187.

DEMORA MEDIADA POR FRUCTOSA DEL PROCESO DE RENATURALIZACIÓN DE LA CADENA DE TRIPLE HELICE DE GELATINA EN MEDIO ACUOSO

Jesús Enrique Dávila-Pérez^{1,2*}, Rafael Martín-Landrove²

1: Física Médica C. A., Grupo de Radioterapia Oncológica GURVE, Centro Plaza, Avenida Francisco de Miranda, Caracas Venezuela. 2: Centro de Física Molecular y Médica, Escuela de Física, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Paseo Los Ilustres, Caracas, Venezuela.

*e-mail: jdavila@fisicamedica.com.ve



RESUMEN

La desnaturalización de las cadenas de triple hélice en gelatina, producto de la interacción con radiaciones ionizantes y la evolución del proceso de renaturalización fueron estudiados empleando una mezcla de gelatina tipo B de 250 Bloom y fructosa hidratada con agua tridestilada (gelatina + fructosa), la cual fue irradiada con rayos-X producidos por un acelerador lineal de uso clínico con un potencial de operación de 6 MV para entregar dosis entre 30 y 300 Gy. Tanto la muestra virgen como las irradiadas fueron analizadas por medio de espectroscopia de masas e imágenes por resonancia magnética (IRM) utilizando técnicas basadas en difusión. Los resultados con espectroscopia de masas indican que en las muestras estudiadas no hubo formación de nuevos compuestos para las dosis entregadas. Con técnicas de difusión en un resonador magnético de 1,5 T se pudo hacer el seguimiento de los cambios macroscópicos producidos en la mezcla de gelatina + fructosa correspondiendo a la desnaturalización y posterior renaturalización incompleta de la cadena de triple hélice, lo que indica que ocurrieron cambios de la estructura porosa del material a nivel microscópico con un tiempo de media vida para la renaturalización de $12,46 \pm 0,15$ h.

Palabras Claves: Gelatina, Fructosa, Renaturalización, Radiación, Espectroscopia de Masas, Resonancia Magnética por Imágenes.

DELAY IN FRUCTOSE-MEDIATED RENATURALIZATION PROCESS FOR IRRADIATED TRIPLE-HELIX GELATIN CHAINS IN AQUEOUS MEDIUM

ABSTRACT

The triple-helix denaturalization in gelatin as a result of its interaction with ionizing radiation and evolution of renaturalization process were studied in a hydrated mixture of 250 Bloom type B gelatin, fructose and tridistilled water (gelatin + fructose), which was irradiated with X-rays produced by a clinical linear accelerator with an operating potential of 6 MV in order to deliver a dose between 30 and 300 Gy. Irradiated and non-irradiated samples were analyzed with the use of mass spectroscopy and magnetic resonance imaging (MRI) with diffusion techniques. The mass spectroscopy results indicate that no formation of new compounds took place for delivered doses. With diffusion techniques in a magnetic resonance 1.5 T scanner a follow-up of macroscopic changes in gelatin + fructose mixture could be done as they correspond to a triple-helix denaturalization followed by its incomplete renaturalization, which is an indication that changes in the material porous structure at microscopic level happened with a renaturalization half life time of $12,46 \pm 0,15$ h.

Keywords: Gelatin, Fructose, Renaturalization, Radiation, Mass Spectroscopy, Magnetic Resonance Imaging.

1. INTRODUCCIÓN

La palabra desnaturalización se define como alejarse o estar lejos de la forma natural; en un sentido termodinámico se refiere al cambio de un estado ordenado de las moléculas a otro desordenado, lo que trae consigo un incremento de la entropía del sistema. En este proceso las proteínas pierden las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria, sin que haya una hidrólisis del enlace peptídico; es decir, los enlaces principalmente afectados son los de hidrógeno, los hidrófobos y los iónicos y, en ocasiones, los disulfuros. Esto puede ocurrir por pasos bien definidos y a diferentes velocidades. Cuando una proteína sufre la ruptura de las uniones disulfuro que estabilizan su estructura terciaria es difícil que regrese a su estado natural; pero en ocasiones el proceso puede ser reversible como sucede con la reactivación (o renaturalización) de algunas enzimas.

La desnaturalización producida por las radiaciones ionizantes en colágeno y gelatina tanto por electrones de alta energía así como con fuentes de emisión de rayos γ ha sido objeto de estudio a través de los años [1-9]. Los cambios en las propiedades físicas del colágeno después de la irradiación correspondiente a dosis entre 50 y 500 kGy han sido reportados por Bowes et al. [8]. Los cambios en la pérdida de cristalinidad analizados a partir del patrón de difracción por rayos X para dosis de 100 a 300 kGy, así como los observados a la temperatura de gelificación y el incremento en la solubilidad, indican que se genera una alteración en la estructura molecular para dosis altas. Las pérdidas relativas de aminoácidos varían con las condiciones de irradiación y se ven afectados de igual forma los aminoácidos ácidos y básicos así como los que tienen una estructura en anillo.

Cheung et al. [2] irradiaron colágeno con rayos gamma a dosis altas donde muestran cómo las moléculas de colágeno se dañan fácilmente con dosis comúnmente utilizadas para la esterilización total de productos biomédicos, las cuales están en el orden de 1 Mrad (10 kGy). Al mismo tiempo reportan que la eficacia de la radiación a una dosis más baja que la utilizada para esterilizar completamente un material es cuestionable y en ese caso se observa un menor daño de la cadena principal del péptido de colágeno. Por encima de las dosis de esterilización total se demostró un daño

significativo tanto en colágeno solo como en colágeno en una matriz de tejido reticulado preparado químicamente. El estudio de la digestión por una enzima mostró que frente a una exposición a una dosis muy elevada de radiación, el material resiste la degradación por pronasa. Sin embargo, el análisis de peso molecular mostró un número significativo de enlaces peptídicos que fueron escindidos por la radiación, los cuales podrían causar cambios considerables en las características del material a largo plazo. Leontiou et al. [11] demostraron utilizando microscopia electrónica que al irradiar fibras de colágeno de piel de ratón con radiación gamma y una dosis de 5 Gy, hay modificaciones estructurales de las mismas caracterizadas por un engrosamiento. Para ello compararon estructuras patrón sin irradiar, cuyo diámetro está en el intervalo 64 – 82 nm, con las irradiadas que alcanzaron el intervalo de 110 – 138 nm.

Los efectos reportados a dosis muy altas y muy bajas tanto sobre la gelatina como el colágeno no permiten inferir lo que debe ocurrir en el intervalo que va de decenas a centenas de Gy, ello nos motivó a plantearnos los siguientes objetivos para este trabajo: (a) Estudiar la composición y el comportamiento de la muestra de gelatina + fructosa al ser irradiada con dosis entre 30 y 300 Gy, mediante espectrometría de masas y técnicas de difusión por resonancia magnética, respectivamente. (b) Como parte del estudio por resonancia magnética, cuantificar particularmente el tiempo de vida media útil de la señal en el maniquí para ser analizado.

Adicionalmente es importante señalar que lo fundamental en aplicaciones dosimétricas es que el material sea capaz de producir un daño que pueda correlacionarse con la dosis absorbida tanto en intensidad como espacialmente en su volumen, así como permitir su observación durante un intervalo de tiempo que resulte manejable en la práctica.

1.1 Estabilización del Gel por Adición de la Fructosa

Se conoce que los azúcares modifican las propiedades de gelación de la gelatina, incrementando su resistencia a la deformación del gel y su punto de fusión. La red extendida de proteínas en la gelatina presenta entrecruzamientos que consisten de regiones donde la proteína ha

revertido a la estructura de triple hélice del colágeno [12-14]. La estabilidad de esta estructura, y de aquí la estabilidad de la gelatina, está influenciada por el soluto agregado. Los azúcares y polioles son utilizados para estabilizar la estructura plegada original de proteínas globulares y fibrosas [15,16] debido a su capacidad de desarrollar estructuras tipo puente de hidrógeno con el agua. Estudios sistemáticos han mostrado que la estabilización depende del efecto del azúcar en las propiedades del agua como solvente aumentando su rigidez y punto de fusión debido al incremento en la estabilidad de la cadena de triple hélice [16, 18-20]. En este trabajo se escogió la fructosa por ser una hexosa que puede obtenerse con muy alto grado de pureza.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las muestras para la irradiación

Se preparó una mezcla con 160,0 g de gelatina tipo B de 250 Blomm y 40,0 g de fructosa de alta pureza por litro de agua (0,2 g/mL) en baño de maría a temperatura de 35 °C. Cada muestra se produjo introduciendo la mezcla en una esfera de vidrio de 16 cm de diámetro para formar un maniquí que emule los procesos de transporte de radiación en el cráneo de un paciente. Allí se dejó reposar a temperatura ambiente (22 °C) por 4 horas y posteriormente se llevó a refrigeración a 4 °C por 24 horas.

2.2 Sondeo del maniquí virgen por resonancia magnética

Las muestras (maniqués) fueron llevadas a un equipo de imágenes por resonancia magnética de 1,5 Tesla donde fueron adquiridas las imágenes del maniquí virgen, esto debido a que la difusión por resonancia magnética revela una imagen cuyo contraste es dependiente del movimiento del agua a través del gel el cual se ve alterado por la acción de la radiación. Para la obtención de los perfiles de los coeficientes de difusión se realizaron repetidas series de medidas utilizando técnica de imágenes con resonancia magnética (IRM) con secuencias que permiten obtener mapas del tiempo de relajación transversal T_2 y del tensor asociado al coeficiente de difusión.

2.3 Irradiación de las Muestras

Posteriormente los maniqués fueron irradiados con

un acelerador lineal de uso clínico cuyo potencial de aceleración es de 6 MV, utilizando una geometría de haz angosto y un tamaño de campo de 2,0 cm de diámetro. La forma de irradiación se realizó en un arco de rotación de 270 grados y a un conjunto de 3 muestras se les aplicó una dosis de 30, 100 y 300 Gy. Cada semana fueron irradiadas 3 muestras manteniendo una cuarta muestra virgen como testigo. Durante 10 semanas fueron irradiadas un total de 30 muestras en las mismas condiciones.

2.4 Espectroscopia e imágenes de las muestras

Tanto las muestras irradiadas como las no irradiadas fueron analizadas por espectroscopia de masa. El procedimiento consistió en disolver el gel en agua y añadir 0,5 mM de acetato de sodio y luego es introducido al equipo por inserción directa a la cámara para ionizar la muestra por ESI. Esta técnica tiene la ventaja de que la información en fase de solución se retiene completamente en fase gaseosa y el equipo utilizado fue un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo.

En los estudios de difusión se usa el método Stejskal-Tanner [21] (ver Figura 1), donde con un par simétrico de pulsos de gradiente se incrementa el desfase de los espines observados durante el espín-eco. Los espines que se mueven durante los gradientes de pulsos no recuperan la fase en el tiempo de eco TE y esto causa una pérdida en la amplitud de la señal, la cual viene dada por

$$S(TE) \propto \exp(-TE/T_2) \exp(-bD) \quad (1)$$

donde (γ es el factor giromagnético)

$$b = \gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) \quad (2)$$

La sensibilidad de la señal al movimiento está determinada por el valor del parámetro b . Grandes valores de b pueden obtenerse a través de grandes amplitudes de gradientes G , pulsos de gradiente de larga duración δ , o tiempos entre pulsos de gradientes Δ que sean grandes. En la muestra en estudio con pequeños valores de D la tasa de crecimiento de la varianza del desplazamiento es baja y sufre poca pérdida de señal. En cambio con grandes valores de D la tasa de crecimiento de la varianza del desplazamiento es alta y se produce una señal que se atenúa significativamente.

Los geles estudiados en este trabajo van a ser isótropos y en consecuencia el coeficiente de difusión va a ser una cantidad escalar que es

proporcional a la traza del tensor. En el protocolo de adquisición de los datos se producen en principio imágenes donde hay una primera que está ponderada en T2 (con $b = 0$), así como también hay otras tres que están ponderadas al mismo tiempo en T2 y en las componentes $D_{xx} \equiv D_1$, $D_{yy} \equiv D_2$ y $D_{zz} \equiv D_3$ (con $b = 1000 \text{ s/mm}^2$).

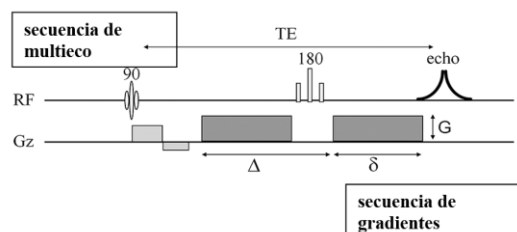


Figura 1. Gradientes de Stejskal-Tanner superpuestos a la secuencia del multieco (par de rectángulos grises).

El protocolo extrae la contribución de T2 en las últimas tres imágenes a través de un cociente simple del resultado de las dos ponderaciones anteriores y usando la Ec. (1). Se producen a continuación mapas de D_1 , D_2 y D_3 tomando el logaritmo del cociente de señales. En principio se puede trabajar con la traza que indicamos anteriormente, pero dado que la muestra es isotrópica y para reducir tiempo de adquisición se trabajó solamente con una componente. Una vez obtenidos los mapas del coeficiente de difusión se pueden extraer perfiles utilizando ventanas rectangulares. En este trabajo estas se tomaron de 16 cm de longitud y nueve pixeles de ancho.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopia de masas

El espectro de masa de la muestra virgen patrón de la mezcla de gelatina y fructosa en agua de alta pureza se muestra en la Figura 2 y el correspondiente a la mezcla irradiada para una dosis de 300 Gy en la Figura 3. De la misma manera los detalles de ambos espectros para su comparación se presentan en la Tabla 1. Se hizo el análisis de todos los iones aductos que se pueden formar con el apoyo de una herramienta de computación desarrollada para ese propósito. El pico dominante, que vamos a encontrar en ambos espectros y que sirve de referencia para la abundancia relativa está ubicado en un valor m/z nominal de 203 y corresponde al ión

aducto formado por la fructosa y el ión precursor de sodio, Na^+ , así como también hay contribución del aducto que incluye los aminoácidos de la gelatina glicina (Gly) y serina (Ser), además del ión precursor de sodio. Igualmente hay iones aductos que incluyen fragmentos de la fructosa para valores de m/z nominal de 127 y 145. Al comparar los dos espectros se observa que la posición de los picos es la misma y ello indica que con la irradiación no se producen compuestos diferentes a los ya existentes en el gel virgen. Hay picos asociados a bases de Schiff y fructosilamidas que debieron formarse al producir el gel por calentamiento y como resultado de reacciones entre la fructosa y los aminoácidos presentes en la gelatina. Estos picos los designamos en la Tabla 1 con las siglas BSF acompañadas con la abreviatura del aminoácido que debió tomar parte en la reacción. Todos los picos tienen asignadas contribuciones de iones aductos de aminoácidos con un ión precursor que puede ser H^+ , Na^+ o H_3O^+ y ellas compiten en porcentaje con aquellas relacionadas a compuestos BSF. Se observa entonces que la mayoría de los picos donde hay contribución de compuestos BSF sufren una reducción porcentual en la muestra irradiada como es el caso de BSF(Arg), BSF(Glu,Lys,Ala,Hlys,Arg), BSF(Hlys) y BSF(Ser) para m/z nominales de 85, 104, 127, 145, 180, 290 y 391, asociadas a los aminoácidos ácido glutámico (Glu), lisina (Lys), alanina (Ala), hidroxilisina (Hlys) y arginina (Arg). La excepción viene dada por un pico de BSF(Hlys), así como BSF(Hpro, Met, Leu, Ileu) y BSF(Tyr) para m/z nominales de 101, 312 y 362, respectivamente, los cuales están asociados a hidroxilisina, hidroxiprolina (Hpro), metionina (Met), leucina (Leu), isoleucina (Ileu) y Tyr (tirosina). Como en todos los picos hay contribución de aductos de aminoácidos de la gelatina, ese incremento puede deberse a una mayor presencia relativa de estos aductos después de la irradiación como ocurre particularmente con los picos de m/z nominales en 87 y 475. Vemos que picos relacionados con BSF(Hlys) reducen su contribución para m/z nominal de 127 y 145, lo que nos indica que su contribución en m/z nominal 312 debiera igualmente disminuir y el incremento global observado debe corresponder a aductos de aminoácidos. Dado que estamos empleando fructosa, se espera que la generación de bases de Schiff o fructosilamidas ocurra con mayor frecuencia con la hidroxilisina y la lisina durante la

generación del gel con calor y entonces con bases de Schiff o fructosilamidas asociadas al resto de los aminoácidos debe ocurrir igualmente una reducción. La reducción en los picos relacionados con compuestos BSF junto con el importante incremento de aquellos con picos de m/z nominal 87 y 475, sugiere que aparte de no haber producción de compuestos nuevos vamos a tener cambios estructurales en el material irradiado y ello da la motivación para estudiar el daño por radiación empleando técnicas de resonancia magnética por imágenes, lo cual va a ser considerado en las siguientes secciones.

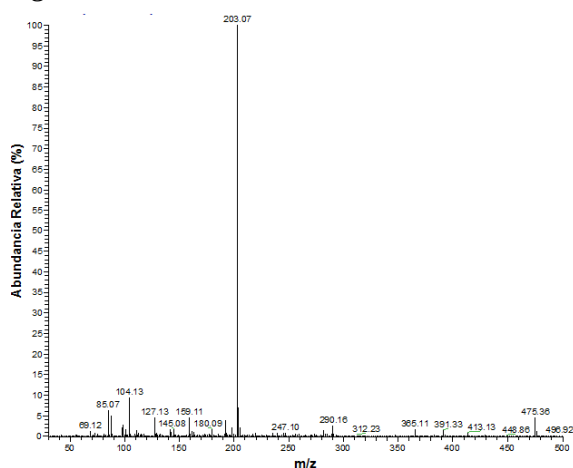


Figura 2. Espectro de masa de la muestra de la mezcla de gelatina y fructosa preparada con agua de alta pureza. Los iones aductos más abundantes corresponden al valor nominal m/z 203, que sirve de referencia para la comparación de abundancias relativas.

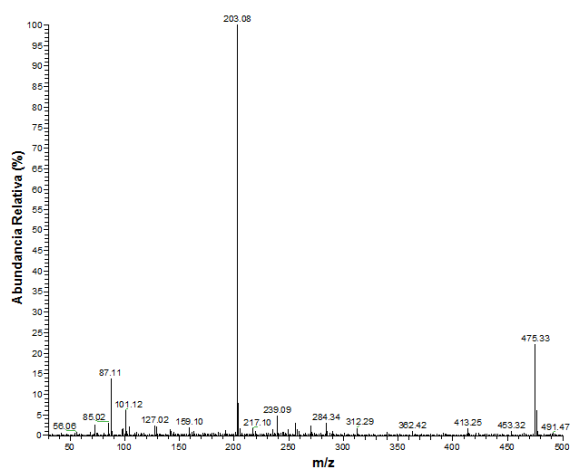


Figura 3. Espectro de masa de la muestra de la mezcla de gelatina y fructosa irradiada con un acelerador lineal operando a un potencial de 6 MV con una dosis entregada de 300 Gy.

Tabla 1. Abundancias Relativas de los Espectros de Masas de Gelatina+Fructosa.

m/z *	Sin Irrad.(%)	Irrad. (%)	Origen
56	0,5	0,8	AA, BSF ausentes
69	1,3	0,8	AA, BSF ausentes
85	6,2	2,6	AA, BSF(Arg)
87	5,0	14,7	AA, BSF ausentes
101	1,5	6,0	AA, BSF(Hlys)
104	9,6	2,2	AA, BSF(Glu, Lys, Ala, Hlys, Arg)
127	4,4	2,3	AA, BSF(Hlys), [C ₄ H ₈ O ₃ +Na] ⁺
145	1,6	0,7	AA, BSF(Hlys), [C ₄ H ₁₀ O ₄ +Na] ⁺
159	4,5	1,8	AA, BSF ausentes
180	1,6	0,5	AA, BSF(Arg)
203 ^a	100 ^a	100 ^a	[C ₆ H ₁₂ O ₆ +Na] ⁺ , [Gly+Ser+Na] ⁺ , BSF ausentes
217	0,6	1,8	AA, BSF ausentes
239	0,5	4,8	AA, BSF ausentes
247	1,0	0,6	AA, BSF ausentes
284	0,6	3,0	AA, BSF ausentes
290	2,5	1,0	AA, BSF(Ser)
312	0,3	1,7	AA, BSF(Hpro, Met, Leu, Ileu)
362	0,3	1,0	AA, BSF(Tyr)
365	1,5	0,5	AA, BSF ausentes
391	1,5	0,6	AA, BSF(Arg)
413	1,0	1,8	AA, BSF ausentes
448	0,3	0,15	AA, BSF ausentes
453	0,1	1,0	AA, BSF ausentes
475	4,5	22,2	AA, BSF ausentes
491	0,2	0,6	AA, BSF ausentes
496	0,2	0,2	AA, BSF ausentes

*: Valor Nominal. ^a: Valor de Referencia

AA: Aductos de Aminoácidos. BSF: Base de Schiff y/o Fructosilamida

3.2 Análisis de las imágenes obtenidas por resonancia magnética

3.2.1 Maniquí sin irradiación: perfil del coeficiente de difusión

Previo a la irradiación de la muestra de gelatina + fructosa se realizó un sondeo de la misma y la imagen obtenida con el mapa del coeficiente de difusión se muestra en la Figura 3. Esta prueba sirve como referencia de base para comparaciones posteriores con los maniqués que recibieron irradiación. La imagen que se presenta en la Figura 4 se ve uniforme pero el perfil del coeficiente de difusión a lo largo de su diámetro revela que hay un máximo central como se ve en la Figura 5. Para el tratamiento cuantitativo de las imágenes va a ser fundamental encontrar la dependencia de ese perfil con la posición.

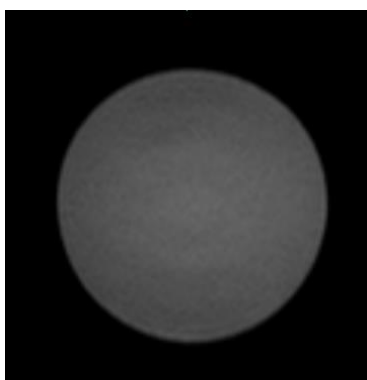


Figura 4. Imagen de resonancia magnética de la muestra de gelatina + fructosa sin irradiar.

Para evaluar la dependencia del coeficiente de difusión con la posición del punto de observación en el maniquí esférico consideramos la función de Green $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ asociada a difusión en presencia de una fuente puntual en $\vec{r}'$ para un medio homogéneo e infinito, en el instante t , punto de observación $\vec{r}$ y que viene dada por la gaussiana

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{(\vec{r} - \vec{r}')^2}{4Dt}\right] \quad (3)$$

cuyo ancho σ viene dado por $\sigma^2 = 2Dt$, siendo D el coeficiente de difusión y es simétrica frente al intercambio de $\vec{r}$ con $\vec{r}'$. La cantidad σ^2 es la varianza de la distribución gaussiana del desplazamiento en el instante t , cuando la difusión ocurre en un medio homogéneo e infinito. Para

evaluar el coeficiente de difusión observado en un punto del maniquí no irradiado en principio se puede emplear una función de Green $G(\vec{r}, \vec{r}')$ que satisfaga condiciones de frontera homogéneas en la superficie esférica del maniquí y ella se puede obtener inmediatamente por el método de imágenes a partir de la función dada en la Ec. (3) con el resultado

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \left\{ \exp\left[-\frac{(\vec{r} - \vec{r}')^2}{4Dt}\right] - \exp\left[-\frac{\frac{r'^2 r^2}{R^2} + R^2 - 2\vec{r}' \cdot \vec{r}}{4Dt}\right] \right\} \quad (4)$$

para posteriormente obtener la varianza efectiva $\sigma_{EF}^2(\vec{r})$ como

$$\sigma_{EF}^2(\vec{r}) \equiv \frac{\int_V d^3r' (\vec{r} - \vec{r}')^2 G(\vec{r}, \vec{r}')}{\int_V d^3r' G(\vec{r}, \vec{r}')} - \langle \vec{r} \rangle^2 \quad (5)$$

donde el desplazamiento medio $\langle \vec{r} \rangle$ corresponde a

$$\langle \vec{r} \rangle \equiv \frac{\int_V d^3r' (\vec{r} - \vec{r}') G(\vec{r}, \vec{r}')}{\int_V d^3r' G(\vec{r}, \vec{r}')} \quad (6)$$

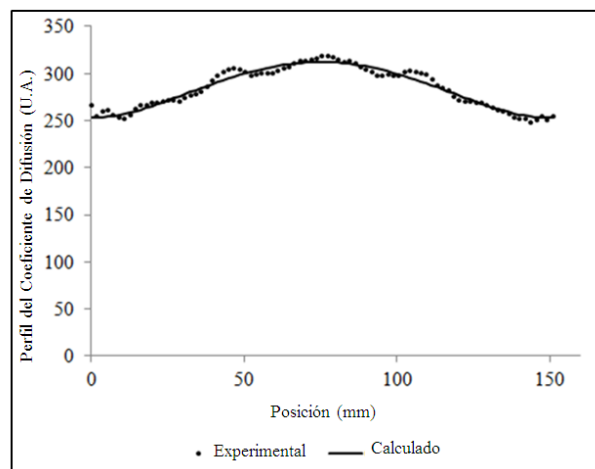


Figura 5. Perfil del coeficiente de difusión (tomado según lo indicado en el Sección 3.4) para el maniquí sin irradiar o virgen que muestra un máximo central, lo que indica que hay mayor difusión en el centro. La línea continua representa lo calculado con la Ec. (14) con un error relativo medio del 1.36%. La relación encontrada es exacta para un maniquí esférico.

Para obtener el perfil podemos usar como referencia la varianza efectiva en el centro o en la superficie del maniquí no irradiado esférico. En nuestro caso el hacer el cálculo detallado de la varianza efectiva

dada por la Ec. (5) puede ser un esfuerzo innecesario ya que $\sigma^2 = 2Dt \ll R^2$. Efectivamente el coeficiente de difusión del medio homogéneo e infinito correspondiente al gel debe tener como cota superior el coeficiente de difusión del agua libre sin barreras, el cual corresponde a

$$D_{\text{agua libre}} = 2560 \pm 270 \mu\text{m}^2/\text{s} \quad (7)$$

y si suponemos un tiempo de medición en el resonador de 10 minutos, así como un maniquí de 16 cm de diámetro, encontramos que

$$\sigma^2 \leq \sigma_{\text{agua libre}}^2 = 0.027 \text{ cm}^2 \ll 256 \text{ cm}^2 = R^2 \quad (8)$$

y ello indica que podemos comparar las varianzas efectivas en el centro y el borde del maniquí con un cálculo sencillo ya que en el primer caso tomamos simplemente el resultado de un medio infinito y en el segundo evaluamos la varianza en la pared de un medio semi-infinito. Entonces en el centro del maniquí esférico, reemplazando la Ec. (3) en la Ec. (5) y Ec. (6), obtenemos

$$\sigma_{EF}^2(\vec{r} = 0) = 3\sigma^2 = 6Dt \quad (9)$$

Para trabajar el medio semi-infinito la función de Green debe anularse en la pared, la cual va a ser perpendicular al eje- z y está colocada en $z' = 0$. Volvemos a usar el método de las imágenes y el resultado es

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sigma^3} \exp\left[-\frac{(x-x')^2}{2\sigma^2}\right] \exp\left[-\frac{(y-y')^2}{2\sigma^2}\right] \otimes \left\{ \exp\left[-\frac{(z-z')^2}{2\sigma^2}\right] - \exp\left[-\frac{(z+z')^2}{2\sigma^2}\right] \right\} \quad (10)$$

Para obtener el desplazamiento medio dado en Ec. (7) hay que tomar el límite cuando $z' \rightarrow 0$ y entonces llegamos a

$$\langle \vec{r} \rangle = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \sigma \hat{z} \quad (11)$$

Empleando la Ec. (5) y la Ec. (10) la varianza efectiva en este caso pasa a ser la contribución en x e y , la cual es de σ^2 cada una y debe sumarse a la contribución $2\sigma^2$ en z , para finalizar restando $\langle \vec{r} \rangle^2$ con el resultado

$$\sigma_{EF}^2(\vec{r} = R\hat{r}) = \left(4 - \frac{\pi}{2}\right) \sigma^2 = 2\left(4 - \frac{\pi}{2}\right) Dt \quad (12)$$

Entonces a partir de la Ec. (9) y la Ec. (12) encontramos la fracción f_0 que representa el cociente del valor en el centro entre el valor en la superficie del maniquí esférico y que viene dada por

$$f_0 \equiv \frac{\sigma_{EF}^2(|\vec{r}| = 0)}{\sigma_{EF}^2(|\vec{r}| = R)} = \frac{3}{4 - \frac{\pi}{2}} \quad (13)$$

Igualmente se puede demostrar empleando la Ec. (10) que la derivada de σ_{EF}^2 como función de z en la superficie se anula. Este último hecho combinado con el resultado de la Ec. (13), donde se evidencia que σ_{EF}^2 tiene un máximo en el centro, permite inferir que la función más sencilla a considerar para representar el perfil es un polinomio de cuarto orden ya que al menos tres puntos tienen derivada nula como funciones de la posición en el perfil, uno en el centro y los otros dos en los extremos. El perfil del coeficiente de difusión en el maniquí sin irradiar viene entonces dado por

$$\frac{D(\xi)}{D_0} = 1 + 64(f_0 - 1) \left(\frac{\xi^4}{4} - \frac{\xi^3}{2} + \frac{\xi^2}{4} \right) \quad \xi \equiv \frac{z}{2R} \quad (14)$$

Donde ahora D_0 es el coeficiente de difusión en la superficie, el cual es el único parámetro a ser ajustado. La Ec. (14) permite calcular el perfil mostrado en la Figura 5 el cual tiene un grado de acuerdo con los observado experimentalmente de 1.36% y va a ser empleado para el tratamiento cuantitativo que permite la obtención de la dosis como función de la posición.

3.2.2 Comparación de las imágenes de dos maniqués irradiados, uno con gelatina y el otro con la mezcla de gelatina+fructosa

Se prepararon dos maniqués, uno de gelatina y otro con la mezcla de gelatina y fructosa. Estos dos maniqués fueron irradiados en idénticas condiciones y sometidos al sondeo por resonancia magnética para obtener los mapas del coeficiente de difusión.

En las imágenes de la Figura 6 se presenta la comparación de la irradiación del maniquí que contiene solo gelatina (Figura 6a) y el maniquí que contiene la mezcla de gelatina y fructosa (Figura 6b), irradiados en las mismas condiciones, es decir, 6 MV de voltaje acelerador y en un arco de rotación de 270 grados para producir la máxima entrega de

300 Gy en el centro. En ellas se puede ver claramente el efecto que produce la adición de la fructosa y que conduce a la visualización del daño por radiación en el maniquí.

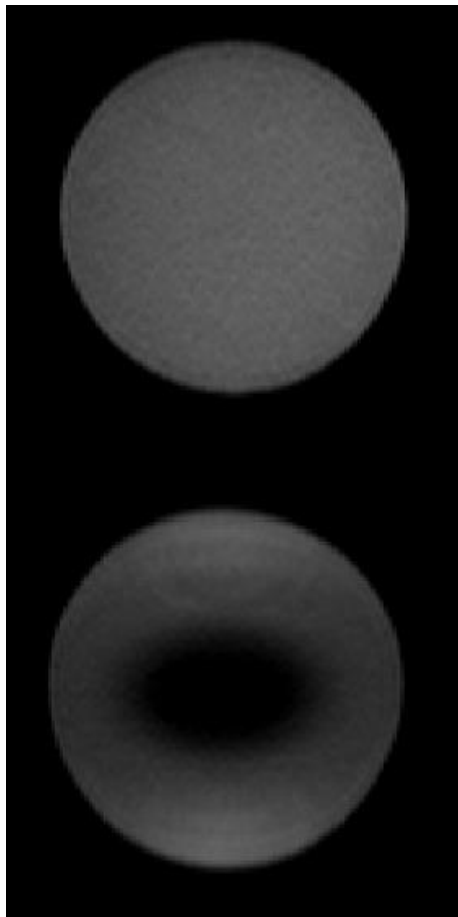


Figura 6. Comparación de los efectos luego de haberse irradiado cada maniquí para llegar a una dosis de 300 Gy y con un potencial de operación de 6 MV para el acelerador lineal clínico. **(a)** Arriba: Imagen del maniquí que contiene solo gelatina. **(b)** Abajo: Imagen del maniquí que contiene la mezcla de gelatina y fructosa. Ambos maniquíes fueron sondeados 24 horas después de la irradiación, la cual se realizó en un arco de rotación de 270 grados y produce la máxima entrega de dosis en el centro.

Las imágenes corresponden a una de las componentes del tensor de difusión ya que por isotropía las otras dos no van a aportar más información. Hay una variación del coeficiente de difusión, donde los tonos más oscuros representan los valores más bajos y ello indica un cambio en la estructura de poros que debe alterar el transporte de agua en el interior del maniquí. Ello debe estar

asociado al entrecruzamiento amino-fructosa que potencia el efecto sobre la desnaturalización de las triples hélices y es consistente con el análisis de los espectros de masas obtenidos, lo cual reitera que el único cambio es estructural. Este entrecruzamiento lleva al sellamiento de poros a todas las escalas y hace que la reparación de las cadenas de triple hélice se lleve a cabo en intervalos de tiempo más largos de manera que pueda ser detectado con técnicas de imágenes.

3.2.3 Efectos a observar con la variación de la dosis

Para explorar la respuesta del material cuando se entrega una dosis por debajo de 300 Gy, se irradiaron muestras para alcanzar dosis de 30 y 100 Gy. Por las intensidades relativas observadas en las imágenes producidas se desprende que el fenómeno tiene una memoria o una edad y que en consecuencia el sondeo debe hacerse en un tiempo lo suficientemente corto como para evitar que la intensidad de la imagen disminuya y no se pueda obtener la información requerida para la comparación con la dosis entregada. Esta alteración de la imagen hacia una disminución de la intensidad con el tiempo evidencia la existencia de mecanismos de reparación en el gel aun cuando tenemos gelatina en presencia de cantidades importantes de fructosa como las empleadas para la mezcla.

Para una verificación adicional de que hay mecanismos de reparación funcionando la siguiente prueba fue hacer el sondeo 72 horas después de la irradiación en el maniquí originalmente irradiado a 100 Gy y el resultado se presenta en la Figura 7. En este caso el mapa de coeficiente de difusión es completamente uniforme y carece de máximo central. Entonces podemos concluir que la señal se va debilitando por la reparación o renaturalización de las cadenas de triple hélice.

Con la motivación que proporciona el resultado anterior, donde a las 72 horas se obtiene un mapa de coeficiente de difusión uniforme, el mismo maniquí fue llevado a irradiación nuevamente pero ahora a una dosis de 300 Gy con el propósito de observar la respuesta a la radiación del gel que ha sido reparado y la reversibilidad que pudiera exhibir dado que uno de los componentes de la mezcla es gelatina. En la Figura 8 podemos apreciar la imagen del maniquí que ha sido irradiado nuevamente para alcanzar una dosis de 300 Gy.

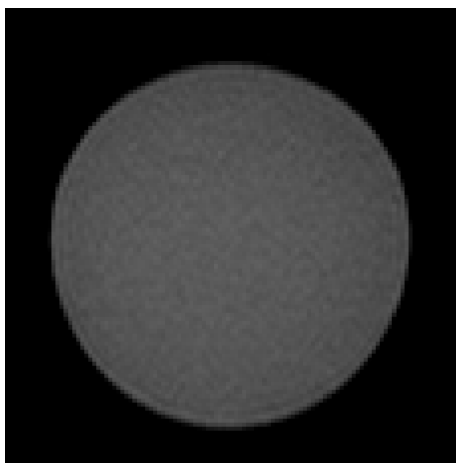


Figura 7. En la imagen se muestra el resultado de la medición del maniquí 72 horas posteriores a la irradiación con 100 Gy y 6 MV.



Figura 8. En la imagen se presenta el maniquí nuevamente irradiado para alcanzar una dosis de 300 Gy. Esta prueba se realizó para verificar la alteración de la respuesta una vez que la reparación del material tiene lugar y al mismo tiempo explorar la posibilidad de volver a usarlo como detector.

Como en la Figura 8 la imagen ofrece un mapa completamente uniforme podemos concluir que la reparación de las cadenas de triple hélice por efecto de la renaturalización es necesariamente incompleta ya que el gel no regresó a su estado original y entonces estamos en presencia de un comportamiento irreversible. Ese no sería el caso si se irradia un maniquí virgen para alcanzar la misma dosis de 300 Gy y el mapa de coeficiente de difusión corresponde a lo mostrado en la Figura 6b donde hay una clara variación en el espacio. Podemos decir entonces que la desnaturalización de las cadenas producto de la irradiación conduce a una

regeneración parcial que altera considerable las funciones del material. Ello no hace el gel reversible y el maniquí no puede usarse para varias irradiaciones. Desde el punto de vista de la práctica clínica esto no es un problema porque los materiales son de fácil acceso y bajo costo.

Analizando lo anterior podemos representar la evolución del maniquí como se indica en la Figura 9. Allí vemos que mientras el maniquí está sin irradiar los poros dentro de la matriz del gel están uniformemente distribuidos y como se muestra en la Figura 5, el coeficiente de difusión en el centro del maniquí tiene un máximo. Luego que el maniquí se irradia la distribución de poros se modifica quedando parcialmente conectada de acuerdo a la zona irradiada y a la dosis entregada. La distribución de poros se afecta localmente y en este caso podemos hablar de una difusión restringida debido a la desnaturalización de las cadenas de triple hélice, lo que lleva a una mayor caída del coeficiente de difusión en las regiones de mayor entrega de dosis. Posterior a esto sucede la renaturalización de las cadenas volviendo a formarse las triples hélices pero no con la configuración original. Debido a esto, los poros se encuentran aislados y parcialmente conectados y la difusión pasa a ser uniforme en todo el gel. Este hecho impide que el gel pueda ser reutilizado para producir cambios con una nueva irradiación.

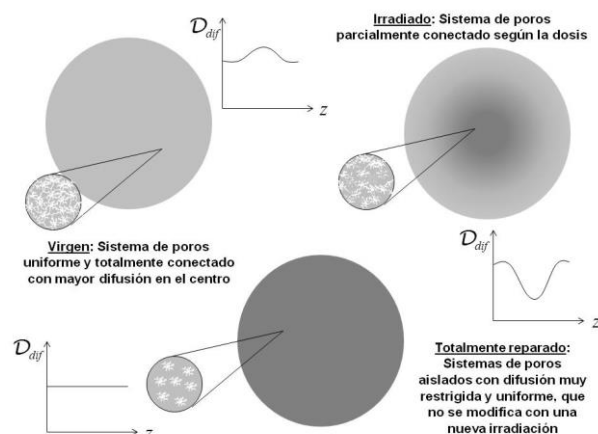


Figura 9. Imagen en la que se aprecia la transformación sufrida por el gel luego de la irradiación y como el sistema de poros sufre cambios por acción de la radiación.

Un resultado reciente que confirma y complementa estos resultados es el obtenido por Zhang et al. [22] donde se evaluó la arquitectura de los poros internos

y las propiedades mecánicas de hidrogeles del colágeno cuando se produce entrecruzamiento por efecto de la radiación gamma, encontrándose que los poros disminuyen de tamaño y el módulo de compresión aumenta.

3.2.4 Teoría asociada al perfil del coeficiente de difusión

Para analizar el problema de manera conveniente consideramos perfiles como los mostrados en la Figura 10. Las mediciones se realizaron para $TE = 90,752\text{ ms}$, $TR = 3107,9\text{ ms}$ y $b = 1000\text{ s/mm}^2$. Allí vemos que la región de interés (normalmente abreviada como ROI, region of interest) corresponde a una ventana rectangular cuyo ancho se selecciona para reducir ruido y al mismo tiempo no producir una distorsión importante en el valor de la señal.

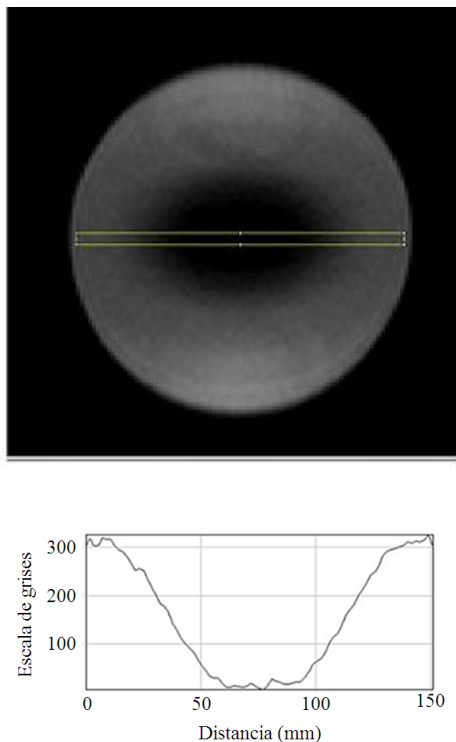


Figura 10. En la figura se presenta la imagen del mapa del coeficiente de difusión (arriba) y el perfil horizontal del maniquí irradiado (abajo) con 100 Gy con potencial de 6 MV. La ventana rectangular se toma según lo indicado en la Sección 3.4.

Una primera observación experimental que es fundamental para establecer la teoría es encontrar que a través de una transformación lineal los perfiles

hallados a 30, 100 y 300 Gy se pueden hacer coincidir dentro de los errores experimentales como puede verse en la Figura 11. Esto va a tener importantes consecuencias que van a ser examinadas más adelante en esta sección y aun en la circunstancia en la que este resultado no sea exacto, ello nos va a permitir dar un paso necesario en la construcción de la teoría.

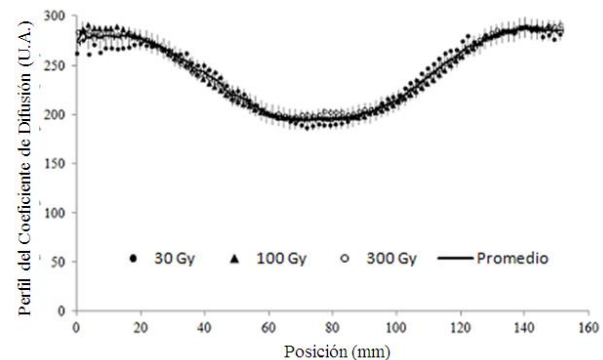


Figura 11. Perfiles del coeficiente de difusión para 30 (2 horas), 100 (24 horas) y 300 (24 horas) Gy en unidades arbitrarias (U. A.) después de aplicar la transformación lineal para hacerlos coincidir de manera óptima y en función de la posición a lo largo del diámetro del maniquí esférico.

Para la comparación de los perfiles hay que recurrir a esta transformación lineal debido a que el resonador en el manejo de las imágenes utiliza una ventana variable de tonos de gris donde hay cambio de escala y de línea base, lo que obliga a trabajar el perfil del coeficiente de difusión en unidades arbitrarias. Para encontrar los factores de escala y línea base se recurrió a un procedimiento de optimización donde uno de los perfiles se toma como referencia. Para encontrar esas cantidades en el caso del perfil α , distinto del que hemos tomado como referencia, buscamos el mínimo de la función de costo Δ_α dada por

$$\Delta_\alpha \equiv \frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{\tilde{D}_{dif,D_\alpha}^{(i)} - \mathcal{D}_{dif,D_{ref}}^{(i)}}{\tilde{D}_{dif,D_\alpha}^{(i)}} \right| \quad (15)$$

donde N_p es el número de puntos experimentales y $\mathcal{D}_{dif,D_{ref}}^{(i)}$ es el conjunto de datos crudos del perfil de coeficiente de difusión experimental que va a ser tomado como referencia. De la misma manera

$\tilde{D}_{dif,D_\alpha}^{(i)}$ es el perfil experimental transformado del coeficiente de difusión, correspondiente al perfil de dosis D_α y que viene dado por

$$\tilde{D}_{dif,D_\alpha}^{(i)} = S_\alpha \mathcal{D}_{dif,D_\alpha}^{(i)} + L_\alpha \quad (16)$$

donde $\mathcal{D}_{dif,D_\alpha}^{(i)}$ representa el conjunto de datos crudos asociados al coeficiente experimental para el perfil de dosis D_α , así como S_α y L_α son respectivamente el factor de escala y la línea base que van a permitir la superposición. Como nuestro principal interés está orientado a desarrollar un nuevo método en dosimetría aplicada a radioterapia, la referencia la vamos a tomar con el perfil de 30 Gy por ser el más cercano a las aplicaciones. Los resultados de las optimizaciones se presentan en la Tabla 2 donde se puede observar que el valor porcentual tanto de la función de costo como del error medio sobre el perfil promedio, están por debajo del valor de la incertidumbre experimental de 4.17%. A continuación se va a extraer la forma funcional del perfil del coeficiente de difusión partiendo de observaciones experimentales como la que acabamos de presentar.

Tabla 2. Resultados de la optimización de la transformación lineal.

a: Perfil de referencia.

Perfil de Dosis (Gy)	S_α	L_α (U.A.)	$100 \times \Delta_\alpha$ (%)	Error Medio (%)
30 ^a	1,0	0,0	0,0	4,17
100	0,297	194,0	3,61	1,57
300	0,292	196,5	3,10	1,03

Para ello consideramos el perfil del coeficiente de difusión en su forma más general como $\mathcal{D}_{dif,\alpha}[z, D_\alpha(z), t_\alpha]$ y ello significa que depende del instante de tiempo t_α en que se realiza la observación, del perfil de dosis $D_\alpha(z)$ y en principio depende de la posición z que estamos tomando a lo largo del maniquí esférico.

Al examinar experimentalmente la evolución del perfil del coeficiente de difusión encontramos dos aspectos importantes, uno es que éste se extingue

entre uno o varios días a partir del momento de la irradiación según la dosis entregada total y se llega a un perfil que dentro de la incertidumbre experimental es constante con respecto a la posición z , es decir, carece de estructura. El otro es que según lo mostrado en la Figura 11 la forma no cambia con la posición z conforme el tiempo transcurre, aunque su amplitud debe decrecer. Estas dos observaciones llevan a considerar

$$\mathcal{D}_{dif,\alpha}[z, D_\alpha(z), t_\alpha] = A_\alpha H[z, D_\alpha(z)] T(t_\alpha) + B_\alpha(t_\alpha) \quad (17)$$

donde $T(t_\alpha)$ decrece de manera que $T(t_\alpha \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ y tomamos $T(t_\alpha = 0) = 1$ y los detalles restantes del perfil se incluyen en $H[z, D_\alpha(z)]$. Por otro lado $B_\alpha(t_\alpha)$ debe alcanzar un valor de saturación cuando $t_\alpha \rightarrow \infty$ y esto permite obtener para tiempos de observación largos el perfil sin estructura anteriormente comentado.

Otra consecuencia de lo observado en la Figura 11 es que $T(t_\alpha)$ debe ser una exponencial decreciente en el tiempo y ello está fundamentado en que la exponencial es la función que preserva su forma frente a un desplazamiento finito del dominio, es decir, al considerar un corrimiento en el tiempo $t \rightarrow t - t_0$ vemos que

$$\begin{aligned} f(t) &= \exp(\alpha t) \rightarrow \\ f(t - t_0) &= \exp[\alpha(t - t_0)] \\ &= \exp(-\alpha t_0) \exp(\alpha t) \propto \exp(\alpha t) \end{aligned} \quad (18)$$

El corrimiento en el tiempo produce escalamiento a través de un factor multiplicativo, aspecto que será tomado en cuenta más adelante. El que la exponencial sea decreciente se desprende de que $T(t_\alpha \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. El mismo argumento no aplica en general para $B_\alpha(t_\alpha)$ ya que corresponde a una línea base, pero lo que sí es cierto es que $T(t_\alpha)$ y $B_\alpha(t_\alpha)$ van a estar correlacionadas en su evolución al proceso de reparación que ocurre en el material después de la irradiación.

La función $H[z, D_\alpha(z)]$ contiene la información relacionada con el daño producido por irradiación en el material para $t_\alpha = 0$. Teniendo en cuenta la situación donde se irradia el maniquí uniformemente

de manera que $D_\alpha(z)$ es una constante C_0 para cualquier z , podemos escribir

$$H[z, D_\alpha(z) \equiv C_0] \propto f_v(z) \quad (19)$$

Donde $f_v(z)$ es el perfil del maniquí virgen o sin irradiar y ello es el resultado de producir daño de manera uniforme, que al no alterar la forma y tener en consecuencia un medio uniforme el perfil del coeficiente de difusión resultante debe ser proporcional al perfil original. La Ec. (19) permite factorizar $H[z, D_\alpha(z)]$ como

$$H[z, D_\alpha(z)] \equiv f_v(z) F[D_\alpha(z)] \quad (20)$$

y entonces la forma final para $\mathcal{D}_{dif,\alpha}[z, D_\alpha(z), t_\alpha]$ corresponde a

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{dif,\alpha}[z, D_\alpha(z), t_\alpha] \\ = A_\alpha f_v(z) F[D_\alpha(z)] \exp(-\lambda_R t_\alpha) + B_\alpha(t_\alpha) \end{aligned} \quad (21)$$

donde $T(t_\alpha) \equiv \exp(-\lambda_R t)$ y λ_R debe ser la constante de desaparición del daño debido a la radiación por el efecto de los mecanismos de reparación. En la misma forma podemos hablar de un tiempo de media vida dado por $T_R \equiv \ln 2 / \lambda_R$. Es importante señalar que debido a que la determinación con el resonador del perfil del coeficiente de difusión no es absoluta por el manejo que se hace de la imagen con ventana variable de tonos de gris, no es posible observar directamente la caída de la exponencial. No obstante haciendo uso de las Ecs. (17) y (21) se puede notar que

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{dif,\beta}[z, D_\beta(z), t_\beta] &= A_\beta f_v(z) F[D_\beta(z)] T(t_\beta) + B_\beta(t_\beta) \\ &= \frac{T(t_\beta)}{T(t_\alpha)} \{A_\beta f_v(z) F[D_\beta(z)] \exp(-\lambda_R t_\alpha) + B_\beta(t_\alpha)\} + B_\beta(t_\beta) - B_\beta(t_\alpha) \frac{T(t_\beta)}{T(t_\alpha)} \\ &= S_\beta \mathcal{D}_{dif,\alpha}[z, D_\beta(z), t_\alpha] + L_\beta \end{aligned} \quad (22)$$

donde vemos que la Ec. (22) tiene la misma forma que la Ec. (16) y está asociada a un corrimiento temporal. El factor de escala S_β viene dado por $S_\beta = \exp[-\lambda_R(t_\beta - t_\alpha)]$. Al examinar el contenido de la Tabla 2 para los perfiles tomados para dosis totales de 100 y 300 Gy se observa que los correspondientes factores de escala tienen valores

muy cercanos, lo cual es compatible con el hecho de que el tiempo de observación después de la irradiación es el mismo y no son iguales por la incertidumbre experimental (2.06% en este caso). Entonces se obtiene como resultado

$$\lambda_R = 0.0556 \pm 0.0007 \text{ h}^{-1}$$

$$T_R = 12.46 \pm 0.15 \text{ h}$$

y la escala de tiempo observada en la práctica para la extinción de los perfiles es consistente con este resultado.

4. CONCLUSIONES

Al irradiar la mezcla de gelatina y fructosa propuesta se produce un daño en el material que altera su estructura de poros y por ende sus propiedades de transporte. Cuando se hizo la prueba con y sin fructosa se pudo comprobar que la respuesta se genera en la muestra que contiene fructosa y no en la que contiene solo gelatina. Esto solo comprueba el hecho que la gelatina se autorepara luego del impacto con radiaciones ionizantes y que al añadirle fructosa a la preparación, está va a hacer más lenta la reparación del daño al punto de hacerla incompleta. Esto queda demostrado cuando al irradiar nuevamente no se producen daños detectables en la muestra que puedan observarse por los métodos de imágenes. La reparación incompleta de la triple hélice es lo que permite que el fenómeno pueda ser observado en las imágenes de resonancia magnética. Aunque la señal al cabo de unos días desaparece del maniquí, el material no queda en el estado original debido a la reparación incompleta. La irradiación del maniquí y tiempo de medición deben estar sincronizadas para evitar que la señal caiga tanto en intensidad que no pueda ser detectada por el equipo de resonancia magnética por imágenes. Las pruebas dieron satisfactorias para 30 Gy medidos 2 horas después, 100 Gy y 300 Gy medidos 24 horas después.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento especial al Grupo Curve de Radioterapia Oncológica y a Física Médica C.A. por el apoyo institucional y económico para la realización de este trabajo. También agradecemos al Servicio de Imágenes MEDIMAGEN y a su personal técnico por el apoyo y colaboración en la realización de los estudios de imágenes con resonancia magnética, al Laboratorio de Espectroscopia de Masas del Centro de Química del

Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y a la MSc Ana Angarita por permitirnos realizar el análisis de las muestras en estudio.

6. REFERENCIAS

- [1]. Gouk SS, Lim TM, Teoh SH, Sun WQ. "Alterations of Human Acellular Tissue Matrix by Gamma Irradiation: Histology, Biomechanical Property, Stability, in vitro Cell Repopulation, and Remodeling", *J. Biomed. Mater. Res. B* 2008; 84B(1):205-217.
- [2]. Cheung DT, Perelman N, Tong D, Nimni ME. "The Effect of γ -Irradiation on Collagen Molecules, Isolated α -chains, and Crosslinked Native Fibers", *J. Biomed. Mater. Res.* 1990; 24(5):581-589.
- [3]. Jiang B, Wu Z, Zhao H, Tang FJL, Wei Q, Zhang X. "Electron Beam Irradiation Modification of Collagen Membrane", *Biomaterials* 2006; 27(1):15-23.
- [4]. Zhang X, Xu L, Huang X, Wei S, Zhai M. "Structural Study and Preliminary Biological Evaluation on the Collagen Hydrogel Crosslinked by γ -Irradiation", *J. Biomed. Mater. Res. A* 2012; 100A(11):2960-2969.
- [5]. Vieira FF, Del Mastro NL. "Comparison of γ -Radiation and Electron Beam Irradiation Effects on Gelatin", *Radiat. Phys. Chem.* 2002; 63(3-6):331-332.
- [6]. Grant RA, Cox RW, Kent CM. "The Effects of Irradiation with High Energy Electrons on the Structure and Reactivity of Native and Cross-linked Collagen Fibres", *J. Cell Sci.* 1970; 7:387-405.
- [7]. Grant RA, Cox RW, Kent CM. "The Effects of Gamma Irradiation on the Structure and Reactivity of Native and Cross-linked Collagen Fibres. *J. Anat* 1973; 115(1):29-43.
- [8]. Bowes JH, Moss JA. "The Effect of Gamma Radiation on Collagen", *Radiat. Res.* 1962; 16:211-223.
- [9]. Cooper DR, Russell AE. "The Decomposition of Soluble Collagen by γ -Irradiation. *Biochem. J.* 1969; 113:263-269.
- [10]. Leontiou I, Matthopoulos DP, Tzaphlidou M, Glaros D. "The Effect of Gamma Irradiation on Collagen Fibril Structure", *Micron* 1993; 24(1):13-16.
- [11]. Veis A. *The Macromolecular Chemistry of Gelatin*. Waltham (Massachusetts, Estados Unidos): Academic Press Inc., 1964.
- [12]. Ohan MP, Dunn MG. "Glucose Stabilizes Collagen Sterilized with Gamma Irradiation", *J. Biomed. Mater. Res. A* 2003; 67A(4):1188-1195.
- [13]. Seto A, Gatt CJ, Dunn MG. "Radioprotection of Tendon Tissue via Cross-linking and Free Radical Scavenging", *Clin. Orthop. Relat. R.* 2008; 466(8):1788-1795.
- [14]. Back JF, Oakenfull D, Smith MB. "Increased Thermal Stability of Proteins in the Presence of Sugars and Polyols", *Biochemistry* 1979; 18:5191-5196.
- [15]. Masutani EM, Kinoshita CK, Tanaka TT, Ellison AKD, Yoza BA. "Increasing Thermal Stability of Gelatin by UV-Induced Cross-Linking with Glucose", *Int. J. of Biomat.* 2014[On-Line]; <http://dx.doi.org/10.1155/2014/979636>.
- [16]. Kaushik JK, Bhat R. "Thermal Stability of Proteins in Aqueous Polyol Solutions: Role of the Surface Tension of Water in the Stabilizing Effect of Polyols", *J. Phys. Chem. B* 1998; 102:7058-7066.
- [17]. Naftalin RJ, Symons MC. "The Mechanism of Sugar-dependent Stabilization of Gelatin Gels. *Biochim. Biophys. Acta* 1974; 30:352 (1):173-178.
- [18]. Oakenfull D, Alan S. "Hydrophobic Interaction in the Gelatin of High Methoxyl Pectins", *Journal of Food Science* 1984; 49(4):1093-1098.
- [19]. Doublier JL, Garnier C, Renarda D, Sanchez C. "Protein-polysaccharide Interactions", *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 2000; 5:202-214.
- [20]. Davidson RJ, Cooper DR. "The Effect of γ -Irradiation on Soluble Collagen. *Biochem. J.* 1968; 107:29.
- [21]. Stejskal, E.O.; Tanner, J. E.; Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *The Journal of Chemical Physics* 42 (1): 288. 1965
- [22]. Zhang X, Zhang Y, Chen W, Xu L, Wei S, Zheng Y, Z Maolin. "Biological Behavior of Fibroblast on Contractile Collagen Hydrogel Crosslinked by γ -Irradiation", *J. Biomed. Mater. Res. A* 2014; 102A(8):2669-2679.

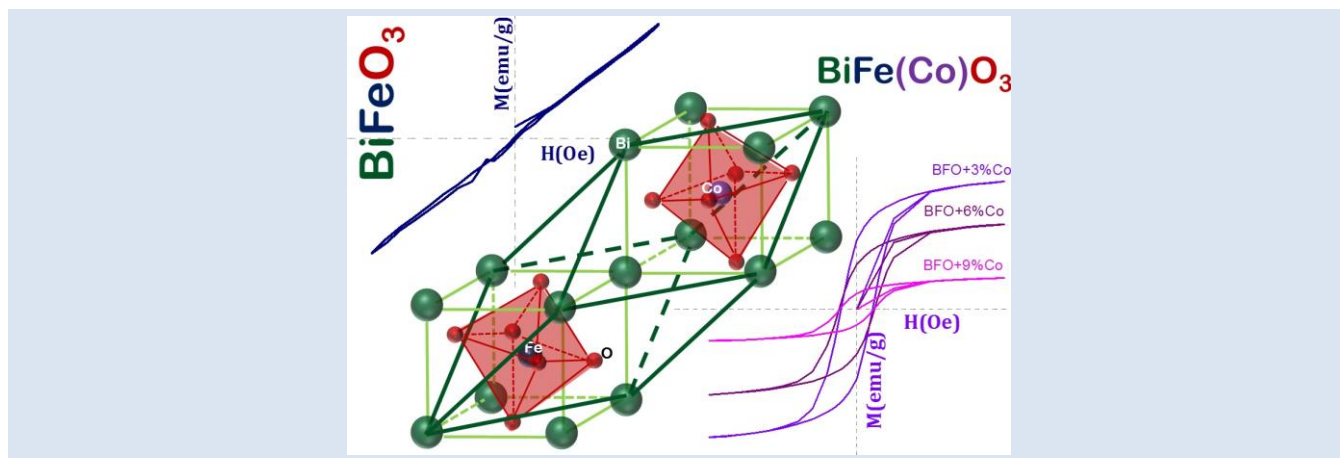
EFFECTO DE LA SUSTITUCIÓN CATIÓNICA EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MICROESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DEL SISTEMA BiFeO_3

Adriana Nieto¹, Felipe Ortiz¹, Alberto Caneiro², Sonia Gaona J.¹, Claudia F. Villaquirán R.^{1*}

1: Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC), Universidad del Cauca. Popayán, Colombia.

2: Departamento de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Bariloche, Argentina.

*e-mail: claudiafernandavillaq@hotmail.com



RESUMEN

En este trabajo se presenta el efecto en las características estructurales y propiedades magnéticas de la sustitución de los cationes que ocupan los sitios A y B, en la estructura cristalina del BiFeO_3 (BFO), en sus propiedades estructurales, microestructurales y magnéticas. Fue utilizado el método gel citrato para sintetizar polvos de los sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con ($x = 0.10, 0.15, 0.20$), $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y = 0.03, 0.06, 0.09$) y $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $x = 0.10, 0.15, 0.20$ y $y = 0.03$. Los polvos obtenidos fueron sometidos a un proceso de lixiviación para minimizar las fases no deseadas. Mediante la caracterización estructural por difracción de rayos X y morfológica por microscopía electrónica de barrido se observó que la sustitución catiónica modifica la estructura cristalina y el tamaño de partícula del BFO. La incorporación de lantano y cobalto genera un comportamiento ferromagnético, reflejado en las curvas de histéresis magnéticas, obtenidas a temperatura ambiente.

Palabras Claves: gel-citrato, DRX, MEB, BFO, ferromagnetismo.

EFFECT OF CATIONIC SUBSTITUTION ON THE STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF BIFEO_3 SYSTEM

ABSTRACT

This paper presents the effect on the structural characteristics and magnetic properties of replacement of cations occupying sites A and B, in the crystal structure of BiFeO_3 (BFO) in their structural and magnetic properties. The citrate gel method was used to synthesize powders of the systems $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ with ($x = 0.10, 0.15, 0.20$), $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($y = 0.03, 0.06, 0.09$) and $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ with $x = 0.10, 0.15, 0.20$ and $y = 0.03$. The obtained powders were subjected to a leaching process to minimize unwanted phases. It was observed, using structural characterization by X-ray diffraction, and morphological characterization by scanning electron microscopy, that cationic substitution alters the crystal structure and the particle size of BFO. Addition of lanthanum and cobalt generates ferromagnetic behaviour reflected in magnetic hysteresis curves obtained at room temperature.

Keywords: gel-citrate, XRD, SEM, BFO, ferromagnetism.

1. INTRODUCCIÓN

La ferrita de bismuto o BiFeO_3 exhibe antiferromagnetismo tipo G y ferroelectricidad a temperatura ambiente [1, 2]. Kumar et al. [3] reportaron que este compuesto presenta estructura cristalina tipo perovskita con simetría romboédrica distorsionada y grupo espacial $R3c$. En esta estructura distorsionada, la dirección hexagonal $[001]_h$ es equivalente a la dirección pseudo-cúbica $[111]_c$, que es el eje de rotación de orden tres del grupo espacial $R3c$. Los cationes Bi^{3+} y Fe^{3+} son desplazados de sus posiciones centrosimétricas dando lugar a un momento dipolar permanente requerido para el ordenamiento ferroeléctrico [4]. El sitio octaédrico está ocupado por el catión Fe^{3+} y el O^{2-} forma cadenas a lo largo de los tres ejes coordenados. El ión oxígeno tiene dos electrones ocupando los orbitales p, orientados a lo largo de la cadena y apuntando en dirección del catión Fe^{3+} , cada uno de los cuales tiene 5 electrones con espines paralelos ocupando los 5 orbitales 3d. Este estado es energéticamente favorable para ambos iones, donde los electrones p del anión O^{2-} sufren una hibridación con los electrones de los orbitales d del Fe^{3+} [5].

La ferrita de bismuto presenta temperaturas de transición de fase magnética y eléctrica muy elevadas, alrededor de 370°C para la transición antiferromagnético-paramagnético (temperatura de Néel) y $\sim 830^\circ\text{C}$ para la transición ferroeléctrico-paraeléctrico (temperatura de Curie) [6], lo que justifica el gran interés de este material en aplicaciones ferromagnéticas y/o piezoeléctricas [7]. Sin embargo, la preparación de cerámicas densas de BiFeO_3 presenta dificultades asociadas a la aparición de fases secundarias y a una densificación incompleta, lo que contribuyen a una elevada densidad de corriente de fuga que junto al bajo coeficiente de acoplamiento magnetoeléctrico, limitan sus aplicaciones tecnológicas [8]. Con el fin de mejorar las propiedades se han estudiado numerosos métodos para la obtención de estos materiales, entre ellos co-precipitación [9], sol-gel [10], síntesis hidrotermal [11], sinterización en fase líquida [12] o asistida por microondas [13] y spark-plasma [14]. Sin embargo la mayoría de estos métodos sigue dando lugar a la obtención del BiFeO_3 con una baja resistividad lo que impide la obtención de un comportamiento ferroeléctrico aprovechable. No obstante y de manera similar a lo que sucede en materiales como el titanato de bario,

se ha observado que se pueden reducir los problemas de alta conductividad eléctrica a través de modificaciones a nivel microestructural, logradas con la inclusión de dopantes, dando lugar a microestructuras más homogéneas y con granos de tamaño controlado permitiendo aumentar la resistividad [7, 15], tal como lo confirman diferentes autores para el BiFeO_3 [16, 17, 18]. El método citrato-gel [19] es un proceso de preparación simple que se usa para obtener partículas nanométricas en la conformación de diferentes materiales, teniendo en cuenta que la calidad y desempeño de estos materiales está fuertemente ligada a las características estructurales y microestructurales de los polvos sintetizados. En el desarrollo de esta investigación se estudió el efecto del dopante en los sitios A y B, sobre las propiedades estructurales, microestructurales y magnéticas en polvos cerámicos de los sistemas multiferroicos $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ ($x = 0, 0.10, 0.15 - y = 0, 0.03, 0.06$ y 0.09) 0.20), sintetizados a través del método citrato gel. Los polvos cerámicos fueron caracterizados por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y la caracterización magnética se realizó a través del análisis de curvas de histéresis obtenidas a través de magnetización dc usando un SQUID.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para la obtención de los polvos cerámicos de BFO mediante el método gel citrato se emplearon como precursores subnitrato de bismuto ($\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$, 98% de pureza-Merck), nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 97% de pureza-Aldrich), óxido de lantano (La_2O_3 , 99% de pureza-Aldrich), acetato de cobalto ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Co}$, 98%-AcrosOrganic) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99% de pureza-Panreac). La relación molar entre ácido cítrico y cationes, utilizada en el proceso de obtención de los polvos cerámicos fue 4:1. Inicialmente se disuelve el ácido cítrico en 10 mL de agua destilada sobre una plancha a 70°C y en continua agitación hasta que se obtiene una solución homogénea y transparente. Los precursores, previamente disueltos en una solución 3M de ácido nítrico, son adicionados a la disolución inicial obteniéndose una solución que debe ser transparente lo que confirma la no formación de precipitados. Luego la temperatura se aumentó a 120°C con el fin de evaporar el agua y facilitar el proceso de gelificación. Después de la obtención del gel, el sistema se trata a una temperatura $\sim 300^\circ\text{C}$ en

un horno hasta que experimenta un proceso de combustión que facilita la reacción y la obtención de polvos de fácil molienda. Los polvos obtenidos a través de este proceso contienen material orgánico por lo que son tratados térmicamente para lograr su eliminación y favorecer la cristalización del sistema; este tratamiento térmico se realizó en un horno a 750°C durante tres horas. Los polvos cerámicos fueron caracterizados mediante difracción de rayos-X en un difractómetro de rayos X Philips, modelo PW3710, con radiación $\text{CuK}\alpha$, $\alpha_1=1.54056\text{\AA}$ y $\alpha_2=1.54439\text{\AA}$, con paso de 0.02° y 2θ en un intervalo de 20° a 60° . Las micrografías fueron obtenidas con el microscopio electrónico de barrido FEI modelo Nova Nano SEM 230 operando a 300 kV. Las curvas de histéresis magnética fueron obtenidas a temperatura ambiente bajo un campo magnético en el intervalo 0-10 kOe utilizando un magnetómetro dc SQUID Quantum Design modelo MPMS 5S.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos X

En la figura 1(a) se presenta el difractograma de rayos X para la muestra de BiFeO_3 sin dopar y tratada térmicamente a 750°C por 3 horas. El patrón de difracción muestra que los compuestos cristalizan en una fase mayoritaria asociada al BiFeO_3 , con un mínimo porcentaje de impurezas, identificadas como una fase deficiente de bismuto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (01-072-1832) y otra con exceso de bismuto $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ (00-046-0416) [20], la aparición de éstas puede estar asociada a la cinética de formación del BiFeO_3 en el sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [21, 22]. Según el análisis realizado con el software X'Pert High Score, en el difractograma del BiFeO_3 sin dopante se presentan señales de difracción características de la fase perovskita con simetría romboédrica y grupo espacial R3c. Los polvos cerámicos de BiFeO_3 fueron lixiviados con diferentes concentraciones de ácido nítrico HNO_3 para tratar de eliminar las impurezas presentes [21, 23], la concentración de 0.5M de ácido nítrico permitió la eliminación de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, como se observa en la figura 1(b).

La figura 2 corresponde a los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$. Se puede evidenciar la presencia de la fase espuria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ siendo que las concentraciones que presentan señales más intensas asociadas a esta fase son las de $x=0.15$ y $x=0.20$;

también se puede observar que la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ se elimina totalmente con la adición de lantano, como lo reporta K. Sen [24]. En estos patrones de difracción también se puede observar que las señales correspondientes a las reflexiones más intensas, en el intervalo de $30^\circ\text{-}33^\circ$, se superponen cuando aumenta el porcentaje de dopaje de lantano. En general los patrones experimentan un corrimiento a ángulos mayores con el aumento de la concentración de lantano (figura 2), debido a la variación de los parámetros de red del sistema [25]. La transformación de fase de romboédrica a Ortorrómica puede tener origen en la diferencia de radio iónico entre el bismuto ($r_{\text{Bi}^{3+}}=1.14\text{\AA}$) y el ion de lantano ($r_{\text{La}^{3+}}=1.22\text{\AA}$) como lo reportan Chen *et al* [26] y Munévar [27]. Dinesh *et al.* [28] observaron que con el aumento de la concentración del dopante, el volumen de celda unitaria se modifica debido a que los radios iónicos efectivos de los iones trivalentes con un número de coordinación de doce se hace más pequeño cuando se aumenta el porcentaje del dopante. Una forma de determinar la relación entre las longitudes de los enlaces d_{A-X} y d_{B-X} es a través del factor de tolerancia definido por la expresión:

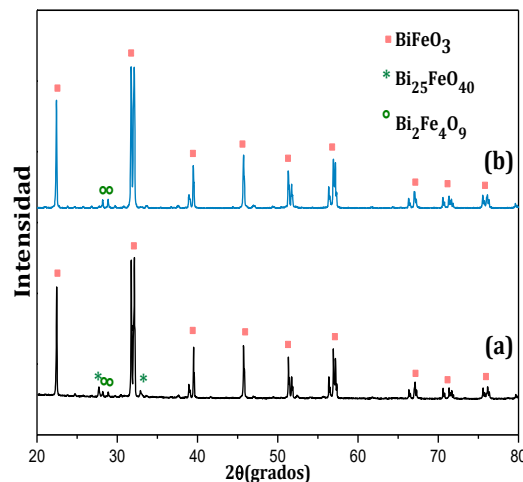


Figura 1. Difractograma de rayos X de polvos de BiFeO_3 sin dopar (a) antes de la lixiviación y (b) después de realizado el proceso de lixiviación.

$$t = \frac{d_{A-X}}{\sqrt{2} d_{B-X}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Este factor será igual a 1 en el caso en que $\sqrt{2} d_{B-X} = d_{A-X}$, donde la estructura presenta simetría cúbica y no existen distorsiones. Para otros

valores se presentarán distorsiones que llevan a la estructura a tener otro tipo de simetría, yendo desde una simetría cúbica a otras con menor simetría como la ortorrómbica y la romboédrica, conservando la estructura perovskita pero con distorsiones en la celda unitaria [27]. Para $t < 1$, se tienen enlaces B-X bajo compresión y los A-X bajo tensión. La estructura alivia esta deformación rotando los octaedros y, consecuentemente, disminuye la simetría del cristal. Las rotaciones más comunes experimentadas por los octaedros son en torno al eje cúbico [001] que lleva a una simetría tetragonal, al rededor del eje cúbico [111] que lleva a una simetría romboedrica $R3c$, y alrededor del eje cúbico [110] que lleva a una simetría ortorrómbica $Pbnm$ o $Pnma$ [27]. No obstante, no hay un acuerdo en el tipo de estructura cristalina asignada al $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ principalmente para $x > 0.20$, según Qing [29] y Zaleskii [30], con el aumento de la concentración del dopante (lantano) la estructura va cambiando de romboédrica ($R3c$) a ortorrómbica ($C222$), sin embargo Chen et al [31] establecieron que la estructura de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ evoluciona desde la romboédrica ($R3c$) a ortorrómbica ($Pnma$) con una fase ortorrómbica intermedia ($C222$). Otros autores, entre los que se cuenta Chen [31] y Yuan [32] sugieren una estructura triclinica ($P1$) para $0.06 < x < 0.24$. Se puede observar que el patrón del $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con un dopaje de lantano igual o superior al 10%, se va asemejando al difractograma del LaFeO_3 ortorrómbico (01-074-2203).

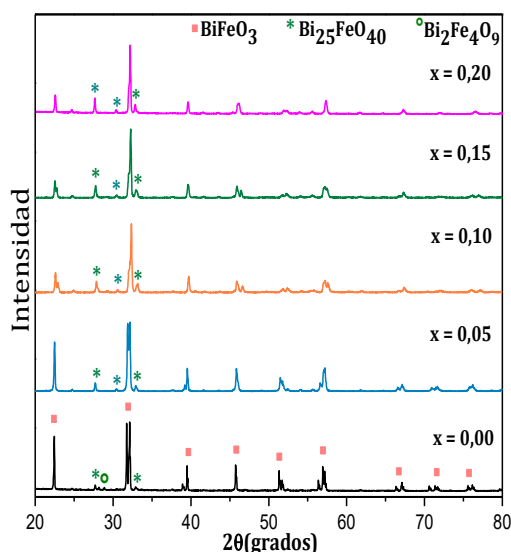


Figura 2. Difractogramas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para diferentes concentraciones de lantano ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$).

En la figura 3 se hace un aumento de las señales mostradas en la figura 2 con el fin de evidenciar el cambio estructural que sufre el BiFeO_3 después de ser dopado con lantano.

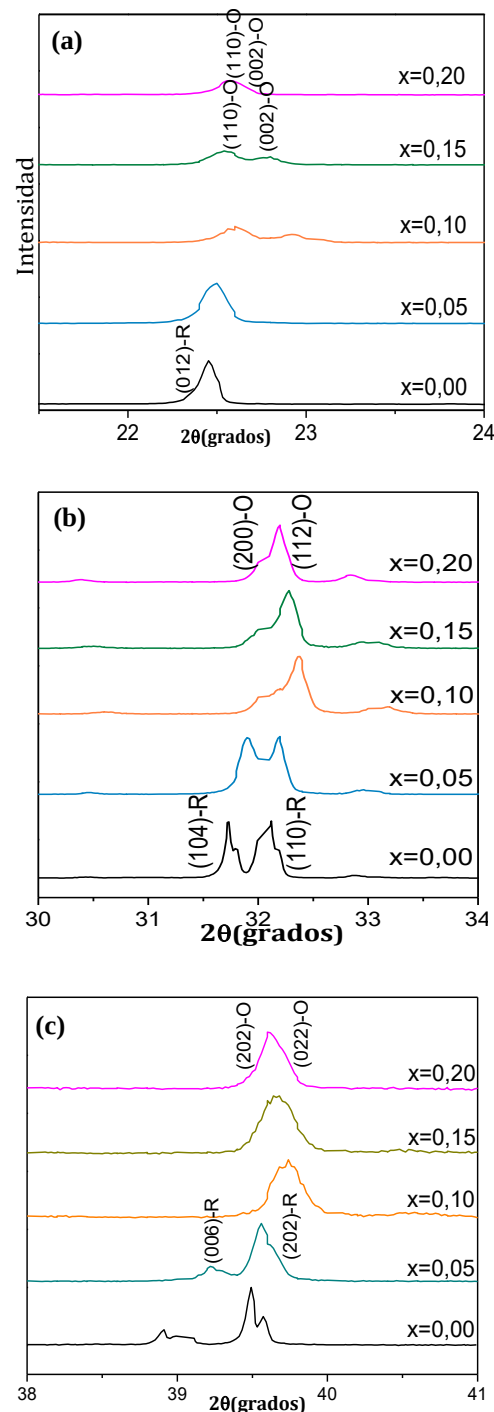


Figura 3. Difractogramas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para diferentes concentraciones de lantano ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) en los intervalos: (a) 21° a 24° , (b) 30° a 34° y (c) 38° a 41° . R representa la fase romboédrica y O la fase ortorrómbica.

En la figura 4(a) se presentan los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para valores de $y=0.03, 0.06$ y 0.09 , estos polvos también fueron sometidos a proceso de lixiviación; como se observa, es notable la disminución de la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, en especial para los polvos dopados con 3% de cobalto.

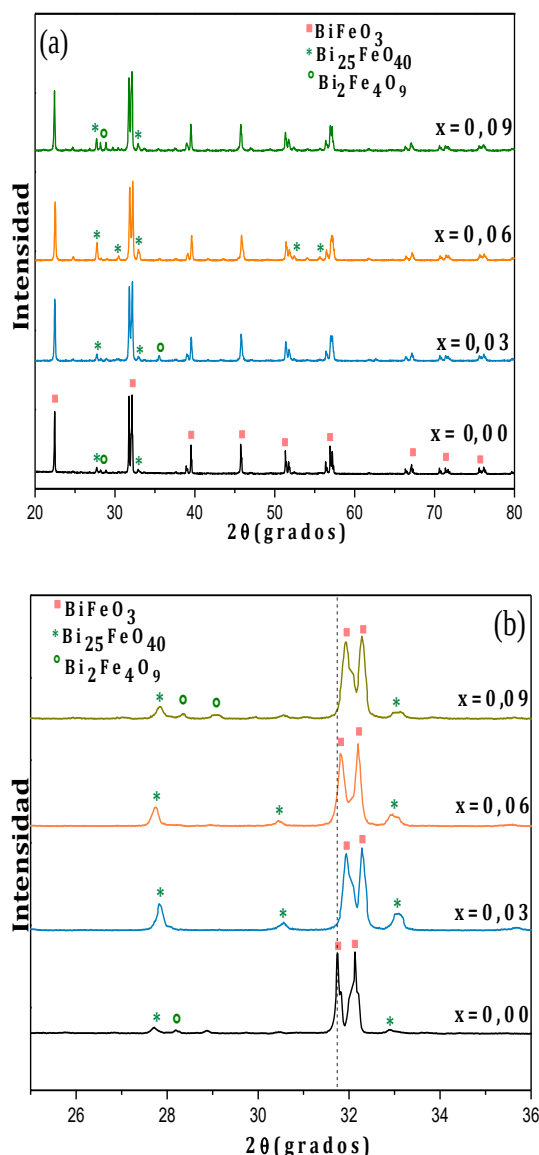


Figura 4. (a) Difractogramas del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para diferentes concentraciones de cobalto ($y=0, 0.03, 0.06, 0.09$) y (b) intervalo de 25° a 36° .

En la figura 4(b) se presenta el intervalo de 25° a 36° de los difractogramas mostrados en la figura 4(a). Se puede observar que la señal alrededor de 32° experimenta un leve corrimiento a ángulos mayores, lo que puede ser debido a una ligera

variación de los parámetros de celda de las muestras obtenidas, sin generarse por ello un cambio en la simetría cristalina. El pequeño cambio en los parámetros de red del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ puede estar asociado a la sustitución del hierro ($r_{\text{Fe}^{3+}}=0.64 \text{ \AA}$) por un catión de menor tamaño como el cobalto ($r_{\text{Co}^{3+}}=0.61 \text{ \AA}$) en posiciones dentro de la celda que tienen coordinación seis [33]. De acuerdo a los anteriores resultados es razonable concluir que los iones de cobalto han sido incorporados en la estructura cristalina del BiFeO_3 [34]. La figura 5 corresponde a los difractogramas de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para una concentración de cobalto de 3% acompañada con una variación de lantano de 10%, 15% y 20%. En estos difractogramas se puede observar que la fase mayoritaria es la asociada al BFO coexistiendo con la fase $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [35]. También es evidente que se presenta una transformación de fase semejante a la observada cuando el BFO se dopa sólo con lantano.

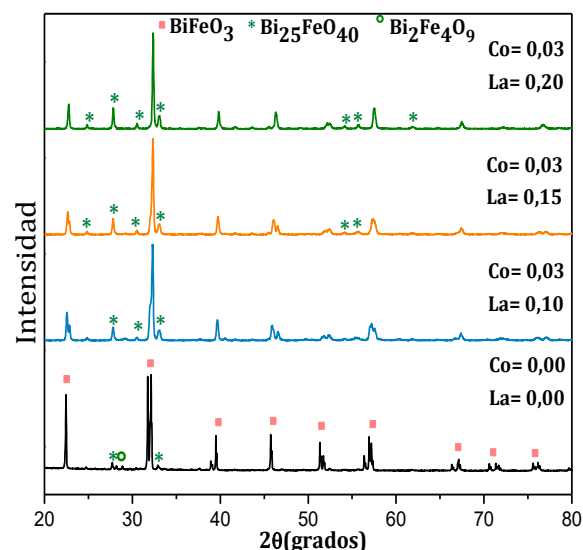


Figura 5. Difractogramas del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para las concentraciones $y=0.03$ ($x=0.1, x=0.15, x=0.20$).

3.2 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 6(a) se muestran las micrografías obtenidas con electrones secundarios, correspondientes a los polvos cerámicos de BiFeO_3 sin tratamiento térmico. Se puede observar la formación de aglomerados de tamaño micrométrico. Después de tratar térmicamente los polvos cerámicos de BFO a 750°C durante 3 horas (Figura 6(b)) se observa la formación de partículas de tamaño micrométrico que experimentan un proceso

de presinterización, apreciándose la formación de cuellos y granos más o menos esféricos. A su vez, los polvos sometidos a proceso de lixiviación posterior al tratamiento térmico (750°C/3h)

presentan partículas en forma de dodecaedros de tamaño no homogéneo y formación de pequeños aglomerados (~3 µm) (Figura 6 (c)).

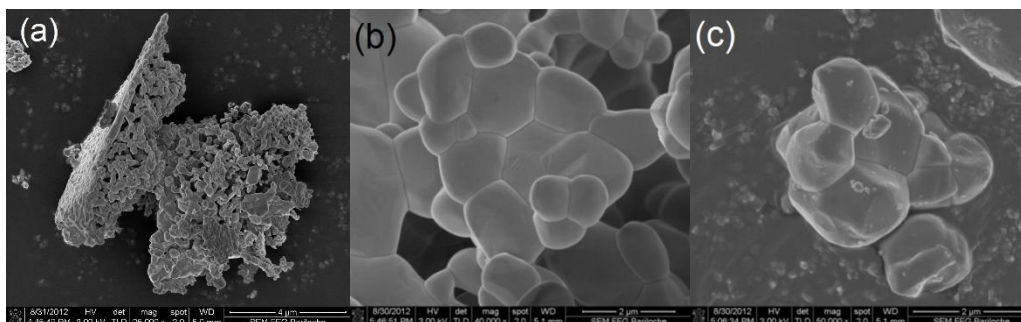


Figura 6. Microscopia electrónica de barrido de los polvos cerámicos del sistema BiFeO_3 (a) sin dopaje y sin tratamiento térmico; (b) sin dopaje y con tratamiento térmico a 750°C por 3 horas; (c) con proceso de lixiviación.

En la figura 7(a) se presentan las micrografías obtenidas para los polvos cerámicos de $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para ($x=0.2$, $y=0$). Se puede observar que ocurre un proceso de sinterización que resulta del tratamiento térmico realizado a los polvos a una temperatura de 750°C durante 3h, lo que genera la formación de placas densas, sin porosidad, con un tamaño uniforme de grano de aproximadamente 250 nm. Se observa claramente que la sustitución con lantano disminuye notablemente el tamaño de grano respecto a los polvos de BiFeO_3 sin dopar, al aumentar la concentración de lantano disminuye el tamaño de partícula, obteniéndose aglomerados conformados por partículas nanométricas. La reducción en el tamaño de partícula puede ser atribuida a la supresión de la concentración de vacancias de oxígeno, lo que conduce a una difusión

más lenta de los iones oxígeno, inhibiéndose el crecimiento de grano [36]. En la figura 7(b) se muestran las micrografías obtenidas para los polvos cerámicos con concentración $x=0$, $y=0.03$ y sometidos a un proceso de lixiviación; se puede observar la formación de aglomerados relativamente homogéneos en tamaño (~250 nm) con formas no definidas; la figura 7(c) corresponde a una concentración $x=0.20$, $y=0.03$. Se puede observar que el efecto del dopaje con lantano es significativo sobre la distribución y tamaño de grano de los polvos cerámicos obtenidos. A medida que se incrementa el porcentaje de lantano disminuye el tamaño de los granos y su distribución es más homogénea.

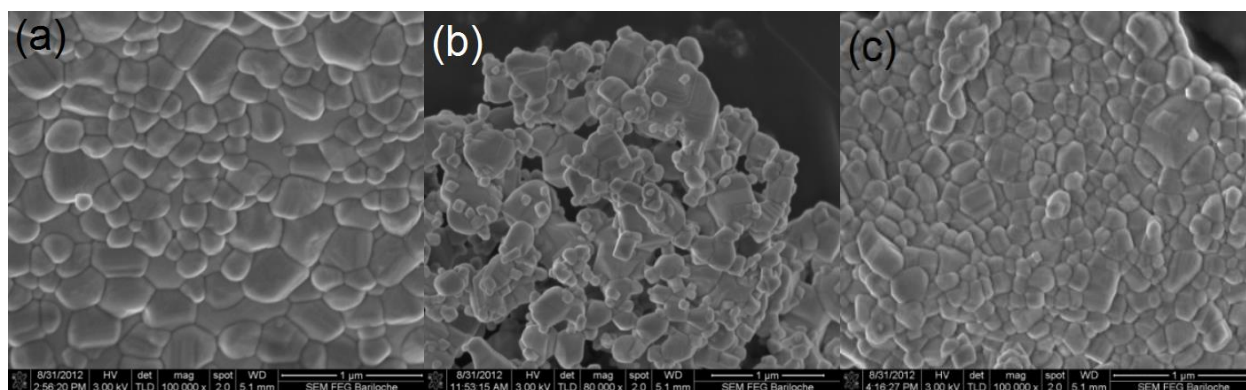


Figura 7. Micrografías de los polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ tratados térmicamente a 750°C por tres horas y con concentraciones (a) $x=0.2$, $y=0$, (b) $x=0$, $y=0.03$ y (c) $x=0.2$, $y=0.03$.

3.3 Caracterización Magnética

Las medidas de magnetización vs campo magnético fueron realizadas a temperatura ambiente ($\sim 298\text{K}$) con un barrido entre -10 y 10 kOe, para todas las muestras analizadas. En la figura 8 se puede observar la respuesta magnética obtenida para la muestra de BiFeO_3 sin dopaje tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas. La parte ampliada de la curva M-H permite observar su no linealidad como resultado de un ferromagnetismo débil, se puede evidenciar una magnetización remanente de aproximadamente 0.001 emu/g y un campo coercitivo de ~ 100 Oe, manifestando ferromagnetismo débil a temperatura ambiente, estos valores concuerdan con lo reportado por Jia y colaboradores [37]. Es conocido que el sistema BiFeO_3 presenta un ordenamiento antiferromagnético tipo G, pero también exhibe un momento magnético residual causado por su estructura tipo “spin canted” (ferromagnetismo débil); el débil orden ferromagnético es el resultado de la no-colinealidad del arreglo de espines en las dos subredes vecinas [37, 38].

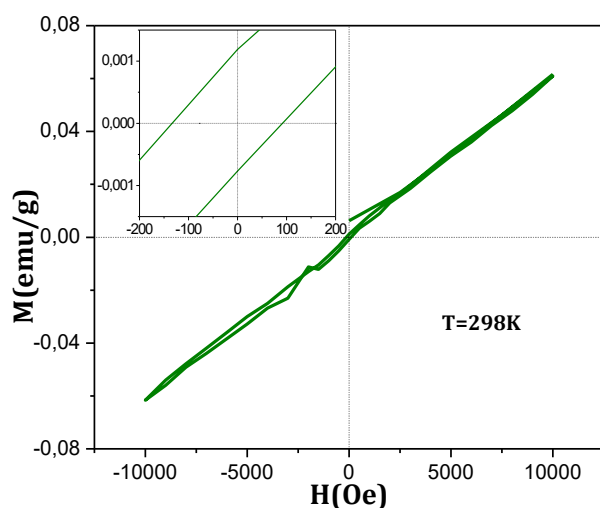


Figura 8. Curva M-H obtenida para el sistema BiFeO_3 sin dopaje tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas.

Las curvas de magnetización vs. campo magnético del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ para $x=0.05$ y 0.2 son presentadas en la figura 9. En los difractogramas presentados en la figura 2, correspondiente a los polvos cerámicos dopados con lantano, se pudo observar la presencia tanto de la fase perovskita como de la fase espuria $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, se ha reportado [39] que esta última fase no es ferroeléctrica ni tienen ordenamiento magnético, por tanto su

presencia no influye sobre los resultados obtenidos en este apartado. En las dos muestras dopadas con lantano, se observa una desviación de la linealidad que es más evidente para la muestra dopada con 5% de lantano, lo que podría deberse al efecto inducido por la deformación de la red, lo que genera una interacción ferromagnética a nanoescala. El efecto de la inclusión de este dopante en las propiedades magnéticas del BiFeO_3 es claramente perceptible a través de la evolución del ciclo de histeresis, lo que permite establecer que el dopaje con este catión contribuye a la respuesta ferromagnética débil observada [40]. El origen de la mejora de las propiedades magnéticas puede atribuirse a un incremento en el “efecto canting” debido a una distorsión estructural o por la no compensación de la magnetización antiparalela perteneciente a las subredes, debido al dopante [41, 42]. Debido a la presencia de una estructura cicloidal de espines en el BFO, el eje antiferromagnético rota a través del cristal con un periodo cuya longitud de onda es de ~ 62 nm, cancelando así la magnetización macroscópica e inhibiendo el efecto magnetoelectrico lineal [43].

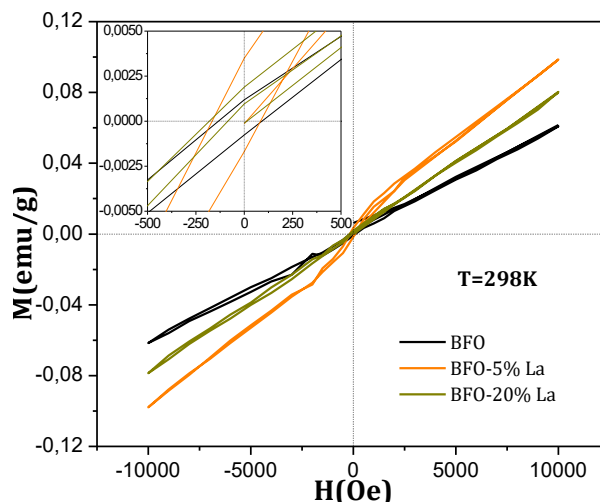


Figura 9. Curvas M-H obtenidas para el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ con $x=0.0$, 0.15 y 0.20 tratadas térmicamente a 750°C durante 3 horas.

Entre las posibles causas que originan el aumento de la magnetización en la ferrita de bismuto debido al dopaje con lantano en el sitio A de la perovskita están [39, 44, 45, 46]: (i) inclusión de un elemento de tierra rara que aumenta la anisotropía magneto-cristalina ocasionado la distorsión de la estructura cicloidal de los espines, (ii) variación en la

inclinación del ángulo en los enlaces Fe-O-Fe, debido a la interacción del hierro con el catión dopante, (iii) incremento en la tensión por deformación, lo que cambia el equilibrio entre las interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas. Entre otras razones reportadas están [47]: (i) la variación de la estequiometría de oxígeno que genera la presencia de iones Fe^{2+} , (ii) el cambio en la estructura como resultado de la diferencia de radios iónicos entre el elemento dopante y el bismuto [48], (iii) el magnetismo de los iones dopantes. Las curvas $M(H)$ obtenidas a temperatura ambiente de las muestras $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ para las concentraciones $x=0.03$, 0.06 y 0.09 se muestran en la figura 10. Se puede observar que todas las curvas presentan un comportamiento evidentemente ferromagnético, posiblemente asociado a la interacción entre los iones Co^{+3} y Fe^{+3} a través de los orbitales d^6 y d^5 respectivamente, ocasionado una ruptura en la estructura tipo G de los espines en la ferrita de bismuto [49]. El comportamiento ferromagnético puede explicarse también por el decremento en la aleatoriedad de la conmutación de los momentos magnéticos causado por los iones de cobalto [50]. La adición de cobalto conduce a una disminución en la distancia entre las partículas magnéticas, generando un incremento en el acoplamiento de los momentos magnéticos [50].

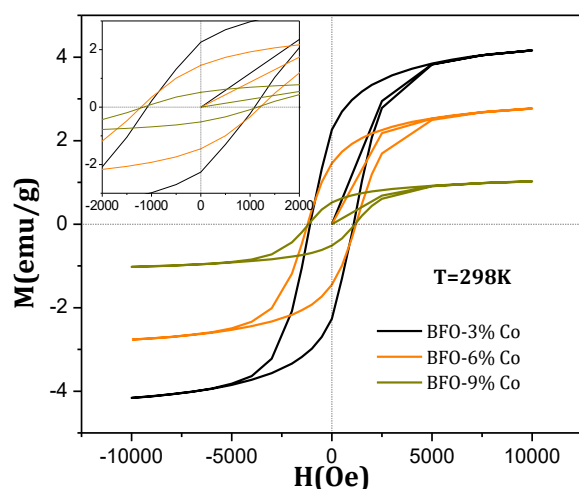


Figura 10. Curva M-H obtenida para el sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $y=0.03$, 0.06 , 0.09 tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas.

El origen de la magnetización puede también estar relacionado con la interacción directa Fe-O-Co proveniente de los octaedros Fe-O y Co-O

adyacentes, que puede favorecer el mejoramiento de la interacción magnética [51]. En otros sistemas ferroeléctricos que poseen octaedros de hierro, se ha reportado [52] que el dopaje con cobalto promueve la inclinación de estos octaedros, generando la deformación de la estructura [53]. La región ampliada permite evidenciar que el campo coercitivo no presenta ninguna variación entre los diferentes dopajes y su valor es de aproximadamente 1000 Oe, también se observa que la magnetización de saturación disminuye considerablemente con el aumento de dopante. El sistema con $y=0.03$ presenta los mayores valores en la magnetización de saturación ($M_s \sim 3.60$ emu/g) y en la magnetización remanente ($M_r \sim 2.29$ emu/g) mientras que para los otros dopajes los valores son menores. Para $y=0.06$ el valor de $M_s \sim 2.29$ emu/g y el de $M_r \sim 1.47$ emu/g y para $y=0.09$ el valor de $M_s \sim 0.82$ emu/g y el de $M_r \sim 0.52$ emu/g. En la figura 11 se pueden observar las curvas M-H correspondientes a las muestras dopadas con cobalto después del proceso de lixiviación. Se evidencia que el comportamiento de las curvas es claramente ferromagnético, con los siguientes valores de magnetización remanente para las concentraciones 3%, 6% y 9% de cobalto 4.84 emu/g, 1.64 emu/g y 1.03 emu/g respectivamente y para las mismas concentraciones de cobalto los valores de la magnetización de saturación son: 7.44 emu/g, 2.25 emu/g y 1.46 emu/g, respectivamente. De los datos anteriores podemos observar que los valores de magnetización de saturación y remanente son mucho mayores que los obtenidos para los polvos sin lixiviar. En la figura 12 se observa la respuesta magnética para el sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $x=0.10$, 0.15 , 0.20 con $y=0.03$. El dopaje con cobalto se mantuvo constante en un 3%, para el cual se obtuvo la mejor respuesta magnética para las muestras dopadas sólo con cobalto sin embargo cuando se hace el dopaje simultáneo de lantano y cobalto este efecto magnético disminuye notablemente.

Para todos los sistemas estudiados se obtuvo un tamaño de partícula mucho mayor a 62 nm (longitud del periodo asociado al arreglo cicloidial de espines en el BFO), por tanto la respuesta magnética observada no proviene del tamaño de partícula asociado a los sistemas analizados.

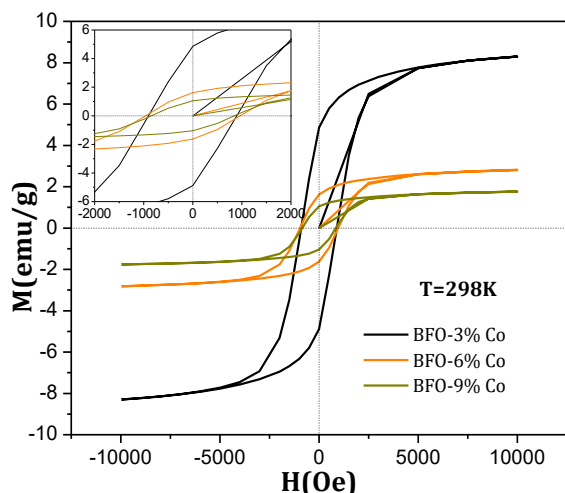


Figura 11. Curva M-H obtenida para polvos cerámicos del sistema $\text{BiFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $x=0.03$, 0.06 y $x=0.09$ tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas, y sometidas a un proceso de lavado.

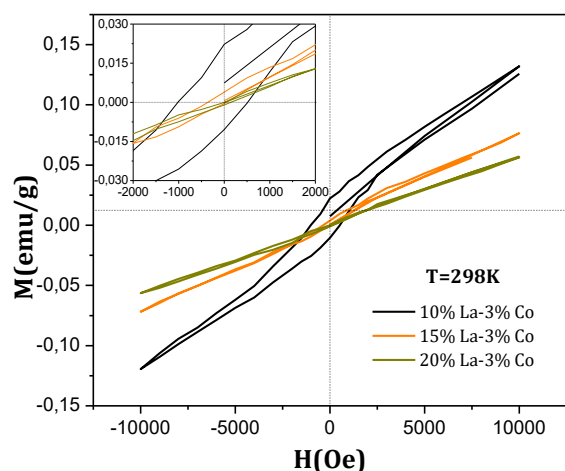


Figura 12. Curva M-H obtenida para polvos cerámicos del sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ con $x=0.10$, 0.15 , 0.20 con $y=0.03$ tratada térmicamente a 750°C durante 3 horas, y sometidas a un proceso de lavado.

4. CONCLUSIONES

El método gel citrato permitió la obtención de BiFeO_3 con fase perovskita mayoritaria para todas las estequiometrias estudiadas, con un porcentaje mínimo de fases espurias, esto evidencia que la homogeneidad a nivel atómico alcanzada en este método favorece la formación de la fase deseada, obteniéndose partículas irregulares y de tamaño nanométrico. El proceso de lixiviación realizado a los polvos cerámicos dopados con cobalto disminuye el porcentaje de fases espurias, lo que se ve reflejado en el considerable aumento de la respuesta magnética de las muestras lavadas. La

inclusión de lantano en pequeños porcentajes en la estructura cristalina del BiFeO_3 genera una distorsión, siendo que para mayores porcentajes de dopante se da la transformación estructural. Ambos, la distorsión y la transformación de fase, afectan la respuesta magnética del material, lo que puede estar ligado con la influencia de la deformación de la estructura sobre el ordenamiento magnético de los espines. El dopaje con cobalto aunque genera una menor distorsión en la estructura que el lantano, mejora considerablemente la respuesta magnética del BiFeO_3 , debido posiblemente a que la presencia del cobalto en algunos de los octaedros de la estructura perovskita hace que se vea afectado el ordenamiento de espines proveniente de los iones de hierro, haciendo que el material obtenga una respuesta ferromagnética, a temperatura ambiente. La sustitución de los iones del sitio B, afecta notablemente la respuesta magnética del material. Los resultados obtenidos del dopaje simultáneo nos llevan a concluir que el dopaje con grandes porcentajes de lantano afecta desfavorablemente la respuesta magnética, por tanto, ya que el lantano favorece el proceso de densificación podría doparse con menores porcentajes de lantano y dopar con cobalto para obtener una buena respuesta magnética. Los sistemas estudiados presentan comportamiento ferromagnético reflejado en las curvas de histéresis magnética obtenidas a temperatura ambiente.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos a la Universidad del Cauca por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1]. Jia D-C, Xu J-H, Ke H, Wang W, Zhou Y. J. Eur. Ceram. Soc. 2009; 29 (14): 3099-3103.
- [2]. Singh H, Kumar A, Yadav KL. Mater. Sci. Eng. B. 2011; 176 (7): 540-547
- [3]. Kumar MM, Palkar VR, Srinivas K, Suryanarayana SV. Appl. Phys. Lett. 2000; 76 (19): 2764-2766.
- [4]. Pandey D, Singh A. Bull. Mater. Sci., 2009; 32 (1): 361-367.
- [5]. García Zaleta DS. Síntesis y caracterización de materiales multiferroicos: BiFeO_3 , dopados con iones de tierras raras (Tesis), Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, México, 2014.

- [6]. Rao DT, Karthik T, Srinivas A, Asthana S. *Solid State Commun.* 2012; 152 (23): 2071-2077.
- [7]. Bernardo M. S., Jardiel T., Peiteado M., Caballero A. C., Villegas M. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 2010; 49 (1): 47-52.
- [8]. Korchagina SK, Ivanov SA, Proidakova VY, Rush SN, Rybakova LF, Sadovskaya NV. *Inorg. Mater.* 2009; 45 (5): 568-573.
- [9]. Shetty S, Palkar VR, Pinto R. *Pramana-J. Phys.* 2002; 58 (5): 1027-1030.
- [10]. Chen F, Zhang QF, Li JH, Qi JY, Lu CJ, Chen XM, Zhao Y. *Appl. Phys. Lett.* 2006; 89 (9): 092910.
- [11]. Chen C., Chen J, Yu S, Che L, Meng Z. *J. Cryst. Growth.* 2006; 291 (1): 135-139.
- [12]. Wang YP, Zhou L, Zhang MF, Chen XY, Liu J-M, Liu ZG. *Appl. Phys. Lett.* 2004; 84 (10): 1731-1733.
- [13]. Luo W, Wang D, Peng X, Wang F. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2009; 51 (1): 53-57.
- [14]. Mazumder R, Chakravarty D, Bhattacharyac D, Sen A. *Mater. Res. Bull.* 2009; 44 (3): 555-559.
- [15]. Caballero AC, Fernández JF, Moure C, Durán P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997; 17 (4): 513-523.
- [16]. Palkar V., Kunkaliya D., Malik, S. K., Bhattacharya, S., *Phys. Rev. B*, 2004; 69 (21):212102.
- [17]. Wang DH, Goh WC, Ning M, Ong CK. *Appl. Phys. Lett.* 2006; 88 (21):212907.
- [18]. Kharel P, Talebi S, Ramachandran B, Dixit A, Naik VM, Sahana MB, Sudakar C, Naik R, Rao MS, Lawes G. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009; 21 (3):036001.
- [19]. Legorreta-García F, Hernández-Cruz LE, García-Delgado FJ, Bolarín-Miró AM, Sánchez de Jesús F. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 2012; 32 (1):12-20.
- [20]. Ianculescu A, Gheorghiu FP, Postolache P, Oprea O, Mitoseriu L. *J. Alloys Compd.*, 2010; 504 (2):420-426.
- [21]. Prado-Gonja J, Villafuerte-Castrejón ME, Fuentes L, Morán E. *Mater. Res. Bull.*, 2009; 44 (8):1734-1737.
- [22]. Prado-Gonjal J, Ávila D, Villafuerte-Castrejón ME, González-García F, Fuentes L, Gómez RW, Pérez-Mazariego JL, Marquina V, Morán E. *Solid State Sci.*, 2011; 13 (11):2030-2036.
- [23]. Puli VS, Kumar A, Panwar N, Panwar IC, Katiyar RS, *J. Alloys Compd.*, 2011; 509 (32):8223-8227.
- [24]. Sen K, Singh K, Gautam A, Singh M. *Ceram. Int.*, 2012; 38 (1):243-249.
- [25]. Cullity, B. D. *Elements of x-ray diffraction.* Massachusetts: Addison Wesley Publishing Company, 1978: p. 340.
- [26]. Chen Z, Hu J, Lu Z, He X. *Ceram. Int.* 2011; 37 (7): 2359-2364.
- [27]. Munévar J, *Síntese e Caracterização do sistema BiFeO3 dopado com terras raras (La, Gd) (Tesis Inédita)*, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2009.
- [28]. Dinesh Varshney D, Sharma P, Satapathy S, Gupta PK. *J. Alloys Compd.*, 2014; 584:232-239.
- [29]. Qing-Hui J, Ce-Wen N, Zhi-Jian S. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006; 89 (7): 2123-2127.
- [30]. Zaleskii AV, Frolov AA, Khimich TA, Bush AA. *Phys. Solid State*, 2003; 45 (1):141-145.
- [31]. Chen J, Yu R, Li L, Sun C, Zhang T, Chen H, Xing X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008; 2008 (23): 3655-3660
- [32]. Yuan GL, Baba-Kishi KZ, Liu JM, Siu Wing O, Wang YP, Liu ZG. *J. Am. Ceram. Soc.* 2006; 89 (10):3136-3139.
- [33]. Rojas-George G, Concha-Balderrama A, Silva J, Fuentes L, Reyes-Rojas A. *Ceram. Int.*, 2015; 41(7):9140-9145.
- [34]. Wang Y, Xu G, Yang L, Ren Z, Wei X, Weng W, Du P, Shen G, Han G. *Mater. Lett.*, 2008; 62 (23):3806-3808.
- [35]. Tanchete T. *Síntese e caracterização de perovskites do sistema BiFeO3 (Tesis)*, Universidade de Trás-os-Montes e Alto-Douro, Brasil, 2007.
- [36]. Priyadharsini P; Pradeep A; Sathymoorthy B; Chandrasekaran G. *J. Phys. Chem. Solids*, 2014; 75 (7):797-802.
- [37]. Jia D-C, Xu J-H, Ke H, Wang W, Zhou Y. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009; 29 (14):3099-3103.
- [38]. Dormann JL, Nogues M. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1990; 2 (5):1223-1238.
- [39]. Khomchenko VA, Shvartsman VV, Borisov P, Kleemann W, Kiselev DA, Bdikin IK, Vieira JM, Kholkin AL. *Acta Mater.*, 2009; 57 (17):5137-5145.
- [40]. Varshney D, Kumar A, Verma K. *J. Alloys Compd.*, 2011; 509 (33):8421-8426.
- [41]. Rodrigues HO, Pires Junior GFM, Almeida JS, Sancho EO, Ferreira AC, Silva MAS, Sombra ASB. *J. Phys. Chem. Solids*, 2010; 71 (9):1329-1336.
- [42]. Mishra RK, Pradhan DK, Choudhary RNP, Banerjee A. *J. Magn. Mater.*, 2008; 320 (21):2602-2607.
- [43]. Lotey GS, Verma NK. *J. Nanopart. Res.*, 2012; 14

- (3):3-11.
- [44]. Mishra RK, Pradhan DK, Choudhary RN, Banerjee A. J. Phys.:Condens. Matter., 2008; 20 (4):04521823.
 - [45]. Sen K, Thakur S, Singh K, Gautam A, Singh M. Mater. Lett., 2011; 65 (12):1963–1965.
 - [46]. Yan F, Zhu TJ, Lai MO, Lu L. Scripta Mater., 2010; 63 (7):780-783.
 - [47]. Zhang X, Sui Y, Wang X, Wang Y, Wang Z. J. Alloys Compd., 2010; 507 (1):157-161.
 - [48]. Zhang S-T, Zhang Y, Lu M-H, Du C-L, Chen Y-F, Liu Z-G, Zhu Y-Y, Ming N-B, Pan XQ. Appl. Phys. Lett., 2006; 88 (16):162901.
 - [49]. Jun Y-K, Hong S-H., Solid State Commun., 2007; 144 (7-8):329-333.
 - [50]. Lawita P, Siriprapa P, Watcharapasorn A, Jiansirisomboon S, Ceram. Int., 2013; 39 (S1): S253–S256.
 - [51]. Xiangyu M, Wei W, Xiaobing C, Yalin L. Appl. Phys. Lett., 2009; 95 (8):082901.
 - [52]. Snedden A, Hervoches CH, Lightfoot P. Phys. Rev. B: Condens. Matter., 2003; 67 (9):092102.
 - [53]. Wang CH, Liu ZF, Yu L, Tian ZM, Yuan SL. Mater. Sci. Eng., B, 2011; 176 (15):1243–1246.

ULTRASONIC PULSE VELOCITY FOR MONITORING THE SUSCEPTIBILITY OF CONCRETE TO SODIUM SULPHATE AND WETTING-DRYING CYCLES

Ricardo A. Cruz H¹, Luis E. Zapata O¹, Luz A. Quintero O², Julián O. Herrera².*

1: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas, Escuela de Ingeniería Civil, Bucaramanga, Colombia. Profesor(es) Escuela de Ingeniería Civil. 2: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Bucaramanga, Colombia. Profesor(es) Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

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

ABSTRACT

The external sulphate attack of concrete is related to the formation of expansive sulphate-containing compounds in the hardened state of the concrete samples. The aim of this research is to study the use of the technique of ultrasonic pulse velocity (UPV) to estimate the mechanical and physical changes during an accelerated attack of sodium sulphate combined with wetting-drying cycles. Each cycle consisted in wetting, drying in oven and cooling. This combination tries to replicate field conditions for concrete samples in sulphate-rich environments under climatic changes (wetting/drying). The experimental program consisted of visual inspection, development of cooling curves, X-ray diffraction analysis, UPV measurements, mass and volume changes as well as compressive strength of concrete specimens. Standard concrete cylinders of 100 x 200 mm were used and the accelerated attack was monitored each 15 cycles with a total of 120 cycles. The results showed that both density (physical) and compressive strength (mechanical) measurements agreed with the UPV behavior registered through the external sulphate attack. In addition, mathematical models relating the compression analysis and the density values with the UPV measures were constructed. Finally, the X-ray diffraction results were successfully correlated with the developed mathematical models.

Key words: sulphate attack, concrete, compressive strength, ultrasonic pulse velocity.

VELOCIDAD DE PULSO ULTRASÓNICO PARA MONITOREO DE LA SUSCEPTIBILIDAD DEL CONCRETO A SULFATO DE SODIO Y CICLOS DE HUMECTACIÓN Y SECADO

RESUMEN

El ataque externo de sulfatos en el concreto está relacionado con la formación de componentes que contienen sulfatos expansivos en el estado endurecido de las muestras de concreto. El objetivo de la presente investigación consiste en estudiar el uso de la técnica de la velocidad de pulso ultrasónico (UPV) para estimar los cambios físicos y mecánicos ocurridos durante el ataque acelerado de sulfato de sodio en conjunto con ciclos de humectación y secado. Cada ciclo consistió en humectación, secado al horno y enfriamiento. Esta combinación trató de simular un típico ambiente rico en sulfatos y sometido a cambios climáticos (humectación/secado). El programa experimental consistió de inspección visual, desarrollo de curvas de enfriamiento, análisis de difracción de rayos X, medidas usando UPV, cambios de masa y de volumen y resistencia a la compresión de las muestras de concreto. En la investigación se usaron cilindros estándar de concreto de 100 x 200 mm y el ataque acelerado fue monitoreado cada 15 ciclos con un total de 120 ciclos. Los resultados mostraron que las medidas tanto de densidad (prueba física) como de resistencia a la compresión (prueba mecánica) fueron efectivamente capturadas por el comportamiento de UPV a lo largo del ataque externo de sulfatos. En adición, se construyeron modelos matemáticos que relacionaron las medidas de densidad y de compresión con los resultados de UPV. Finalmente, los análisis de difracción de rayos X fueron satisfactoriamente correlacionados con los modelos matemáticos desarrollados.

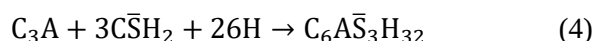
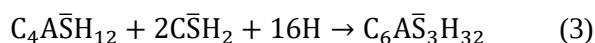
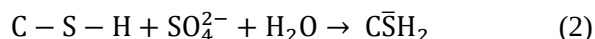
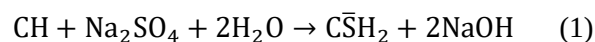
Palabras clave: ataque por sulfato, concreto, resistencia a la compresión, velocidad de pulso ultrasónico.

1. INTRODUCTION

External sulphate attack on concrete structures has been a key durability issue and a subject of extensive investigation. Sulphate attack is defined as a deleterious action involving sulphate ions. Nevertheless, nowadays external sulphate attack is not completely understood [1]. For example, according to Hehdi *et al.* [2] field experience shows that concrete exposed to sulfates can suffer from surface scaling above ground level due to physical attack. This damage has often been ignored and confused with chemical sulfate attack. Therefore, they studied concrete partially-immersed in sulfate solutions and exposed to cyclic temperature and relative humidity. Results show that concrete can experience dual sulfate attack. The lower immersed portion can suffer from chemical sulfate attack, while the upper portion can be vulnerable to physical attack. According to Liu *et al.* [3] chemical sulfate attack is considered a complex physicochemical process that consists in formation of harmful products such as: ettringite, gypsum and thaumasite via chemical reactions with physical crystal growth of these products. On the other hand, physical sulfate attack, also called sulfate salt crystallization or sulfate weathering, refers to the crystallization of sulfates in the pores of concrete without chemical reactions. The mechanism is called physical salt attack because chemical reactions between concrete and crystallizing salt are not involved [4]. In the context of the present document, the word “attack” is understood as an action that has resulted in deterioration or in a loss of durability to the concrete. Also, in the present paper there will not be distinction between chemical or physical sulphate attacks. It is important to clarify because the mere fact of a given chemical reaction involving sulphates or when analyses of concrete reveal high sulphate content is not evidence of damage and/or loss of the durability in concrete structures. However, loss of strength and/or visible deterioration accompanied by high sulphate contents would be evidence of sulphate attack [5]. Sulfate attack in concrete can manifest in the form of [6] (i) expansion and cracking or (ii) through a progressive decrease in the strength and loss of mass due to loss of cohesiveness of the cement hydration products. A particular structure will follow the deterioration process described by (i) or (ii) depending on the associated cation of the sulfate ions, its

concentration and the composition of the cement paste. When concrete cracks, its durability suffers a detriment because the material is more vulnerable to external attacks of different types.

In general, whether or not concrete has undergone sulphate attack can be established by determining the change in the compressive strength since the time of placing the concrete [1]. The principal reactions of sulphates with hydrated cement paste can be described as follows. (i) Calcium sulphate (CaSO_4) reacts: calcium sulphate reacts with C_3A to form ettringite ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$); where following the cement chemistry the symbols C, A, $\bar{\text{S}}$ and H stand for CaO , Al_2O_3 and SO_3 , respectively. Ettringite can cause expansion, cracking, and deterioration of concrete. In addition, calcium sulphate also reacts with sodium and potassium hydroxides. (ii) Magnesium sulphate (MgSO_4) reacts: The magnesium sulphate attack is more severe on concrete than sodium or calcium attack. Magnesium sulphate reacts with all products of hydration of cement. The conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ to gypsum is accompanied by the simultaneous formation of magnesium hydroxide which reduces the alkalinity of the system affecting the stability of the calcium silicate hydrate (C-S-H); when the fact that the term is hyphenated signifies that it is not a well-defined chemical compound [6]. The C-S-H gel is responsible for the strength of cement concrete [7]. (iii) Sodium sulphate (Na_2SO_4): sodium sulphate reacts with portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, monosulphate and unreacted C_3A to form calcium sulphate (gypsum) and ettringite. In this sense, Eqs.(1)-(4) [8] can explain the expansive products formed after the accelerated or normal attack. Eqs.(1)-(4) were written using the cement chemistry: symbols C, A, S, $\bar{\text{S}}$ and H stand for CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , SO_3 and H_2O , respectively.



Based on the numerous cases of premature failure and costly rehabilitation of concrete structures exposed to diverse sulphate environments there have been several laboratory and field investigations related to this topic. For example Bassuoni and

Nehdi [9] studied the durability of a wide range of self-compacting concretes (SCC) to sulfate attack taken into account other concomitant damage mechanics such as environmental conditions and flexural loading. The results revealed the coexistence of complex deterioration processes in SCC under the combined exposure. Chu and Chen [10] presented a theoretical and experimental study on the attenuation of the ultrasonic expansion wave in concrete suffering sulphate attack. The results showed that the magnitude of the attenuation coefficient of concrete increased with time, reflecting damage evolution in the material caused by sulphate attack. Gao *et al.* [11] investigated the damage process of concrete exposed to sulphate attack under flexural loading and drying-wetting cycles. Their results indicated that compared with the single damage process of sulphate attack, flexural loading and drying-wetting cycles can both accelerate the damage process of concrete subjected to sulphate attack. Ouyang *et al.* [12] studied the damage degree through the variation of surface hardness of concrete under sulfate attack. Based on the experimental results, a new method was suggested to express the damage degree.

Sahmaran *et al.* [13] studied the effect of ordinary Portland cement (OPC), sulfate resistant cement (SRPC), and blended cements with different proportions of natural pozzolan and Class F fly ash subject to different exposure regimes: (i) curing in lime-saturated water, (ii) exposure to 5% Na₂SO₄, and (iii) cyclic exposure to 5% Na₂SO₄ solution at room temperature in which the cycles consisted of wetting-drying and heating-cooling. The sulfate resistance of cements was evaluated by measuring the reduction in compressive strength and length change of mortar specimens. The results showed that the performance of blended cements under sodium sulfate at room temperature was better than that of SRPC when the length change was considered. However, for sulfate attack and cycles of wetting-drying and heating-cooling, SRPC was found to perform better than blended cements when the compressive strength losses were considered. Finally, a recent study carried out by Niu *et al.* [14] they investigated the damage process and failure mechanism of shotcrete under the combined actions of sulfate attack and drying-wetting cycle. The results indicated that localization and directivity of defects would lead to the localized distribution of expansive stress. Hence, the crack in defect region

developed significantly faster and was the key factor that limited the durability under sulfate attack.

The present paper is only concerned with external sulphate attack both by using immersion tests and wetting-drying cycles. Looking for more realistic conditions the durability and mechanical tests were carried out on concrete samples instead of neat cement paste or mortar specimens usually employed in cementitious materials. Also, wetting-drying cycles have been implemented in the present work in order to reproduce environmental exposure conditions which usually accompany sulphate attack in field structures. Furthermore, a high sodium sulphate concentration which easily classifies as very severe when following some technical standard has been used to accelerate the deleterious effects on concrete samples. In comparison to the typical full-immersion tests, the present study investigates the durability of concrete samples taking into account physical (cyclic environmental conditions) and structural (compression tests) effects.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1 Materials

The fine aggregate was natural siliceous sand with a fineness modulus of 2.1, a saturated surface dry specific gravity of 2.7 and water absorption of 1.4%. Crushed stone with a maximum nominal size of 19 mm, a saturated surface dry specific gravity of 2.6 and water absorption of 1.3% was also used. The source of the aggregates was maintained the same for all the mixes in order to do not disturb the statistical and/or ultrasonic analyses.

2.2 Casting process of concrete samples

Constituent materials were mixed in a mechanical mixer in accordance to ASTM C192 [15]. The concrete mixes consisted of 400 kg/m³ of ordinary Portland cement conforms to ASTM C1157 [16] with a water-to-cement ratio of 0.5. The total mixing time was fixed at 5 min. The fresh concrete was poured into 100 mm of diameter and 200 mm in height standard cylinders [17] for testing procedures. The formwork removal occurred 24 h after casting. The samples were cured in limewater at 23-25 °C and 100% relative humidity until failure (see Section 2.4 for the age of testing). The proportions (percent by mass) used in the mix design consisted of 17.0 cement, 8.5 water, 44.0 coarse and 30.5 fine aggregate.

2.3 Process of the sulphate attack

To evaluate the durability of the samples to sulphate attack, several tests were carried out on concrete specimens immersed in a Na_2SO_4 solution. Since dried salts do not react with concrete, it is the concentration of sulphates in water in contact with concrete that is relevant [1], therefore the solution used in this work contains a very high sulphate concentration of 160,000 ppm (16% of sodium sulphate). The temperature of the solution was maintained at around 21 ± 2 °C. The solution was renewed each two weeks, and the pH (8.0-10.0) was controlled at regular intervals of 5 days. A total of 120 wetting-drying cycles were implemented in the present work to try to reproduce typical environmental sulphate exposure conditions. Each day of testing was divided in cycles started in cycle number 0 and finishing in the 120 cycle number. The trial was conducted according to ASTM C1012 standards [18].

Each cycle consisted in wetting, drying and cooling. This combination tries to replicate field conditions for concrete samples in sulphate-rich environments under climatic changes (wetting/drying). During the wetting cycle the experimental samples were immersed into the sulphate solution for 2 hours. After that the specimens were dried at the surface by mean of a towel to avoid water leakage inside the oven. Then the specimens were left to dry in the oven at 105 ± 5 °C for 9 hours. The cooling period started when the specimens were left inside the oven (turned off) for 5 minutes before samples were moved in front to electric fans. This process was developed carefully avoiding suddenly temperature changes and therefore crack formation. A cooling curve was registered for 45 minutes which permitted to control the temperature variations between the oven process and the cooling condition. The cooling curve was monitored by mean of a contact thermometer Fluke 54-II with two K-type thermocouples. Two temperature points were simultaneously registered (1) referred as T1 located near the top/bottom of the specimen and (2) called T2 in the middle region of the specimen (Fig. 1). The described accelerated attack was conducted as soon as the standard curing period of 28 days was completed. Before exposure, the initial physic-mechanical properties of the intact specimens were measured (cycle 0).



Figure 1. Accelerated attack on concrete samples: showing the temperature data acquisition.

2.4 Physical and mechanical tests

Twenty-five concrete samples were prepared three of them were used as control samples and the remaining twenty-two specimens were subjected to accelerated sulphate attack. The specimens' distribution related to each type of physical or mechanical test is as follows: four samples for volume and weight change were used, those same samples were used also for UPV measurements and eighteen samples for compression tests. In addition, UPV measurements were registered from the 18 specimens before the compression tests. The destructive compression tests were carried out following ASTM C39 [19] procedure at specific ages (each 15 cycles). The UPV, volume and mass change are nondestructive tests also conducted each 15 cycles started in cycle 0. All the tests were developed after each cycle has been finished, that is, after the cooling period. The accelerated attack started in cycle 0 at the concrete maturity of 28 days, and then every 15 cycles were carried out the tests which consisted of: (1) change of volume, (2) mass change, (3) XRD, (4) compression tests, and (5) UPV measurements. In table 1 is included a resume of all tests carried out on the experimental samples. The volume change tests were carried out using a digital caliper (United Precision Machine Inc.) with high precision (1/100 mm) and the readings were developed on the basis of a mold carefully designed to improve the readings. The mass change tests were carried out using a digital balance (± 1.0 g); also these tests were replicated three times to avoid lecture errors. For the XRD tests the powder (passing sieve N° 40) came from the experimental samples failed in the compression tests. Compression tests were developed using an

Amsler universal testing machine (400 kN in capacity). The UPV measurements were developed using Model Portland cement 1006 Pundit Plus by CNS Farnell Ltda equipped with 54 kHz frequency transducers.

Table 1. Test carried out in experimental samples.

Description	Number of specimens	Test
No attack	3	Compressive strength, UPV and XRD (5 gr)
Sulphate attack	22	Volume and mass changes (4 samples) Compressive strength (18 samples) UPV (all samples) XRD (5 gr)

An acrylic mold (Fig. 2a-2b) was required during the UPV measurements to guarantee the perfect linearity from side to side of the signal because the direct transmission method was employed. Finally, the UPV tests followed the ASTM C597 [20] recommendations.

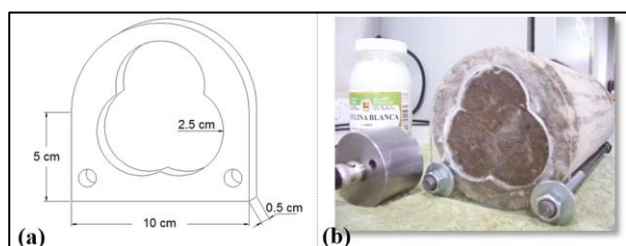


Figure 2. Experimental procedures: (a) UPV mold and (b) UPV setup.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Cooling curve, visual inspection, X-ray diffraction, volume and mass changes

Fig. 3 shows the results of temperature change as registered by the cooling curve when the samples were moved from the oven at 105 ± 5 °C toward room temperature (20-23 °C). As explained earlier the cooling period starts when the oven is turn off, but the cooling curve starts 5 min later when the experimental samples are put in front of fans for approximately 45 min. The results in Fig.3 showed that the samples for the first 15 min of cooling

exhibited the highest temperature change. After 14 min of cooling the highest change in temperature is registered in the middle region of the specimen (called T2) with $\Delta T \approx 35$ °C which corresponds with a cooling rate of 0.058 °C/s. The principal objective of the cooling curve consists in monitoring the crack formation which could be induced for drastic temperature changes (thermal cracking). In this sense, following technical literature [21,22] damage to concrete attributable to dehydration of cement hydrates can take place within the concrete at temperatures a little above 100 °C and/or cooling rates above 0.167 °C/s. Therefore it can be seen that neither the oven process nor the cooling rate reached critical values during the heating and/or cooling stages. From Fig. 3 the oven process reached 78 °C as registered in the moment of initial cooling curve monitoring and the cooling rate was almost three times lower than the critical value of 0.167 °C/s. With regard to the high temperature of 105 °C, it is important to take into account that following specialized literature [23, 24] the C-S-H is not strongly disturbed at temperature under 180 °C, being commonly accepted a temperature of 300 °C as the critical limit to induce strongly effects by loss of interlayer and chemically combine water from the C-S-H [6, 25]; whereas at the range of 100 – 200 °C is when the evaporation of free moisture is expected in concrete samples [24, 26]. Specifically until a temperature of 105 °C the paste suffers dehydration but at higher temperatures the aggregate can suffer some expansion effects which could predominate over the volume change of the cement paste and disturb the results [23].

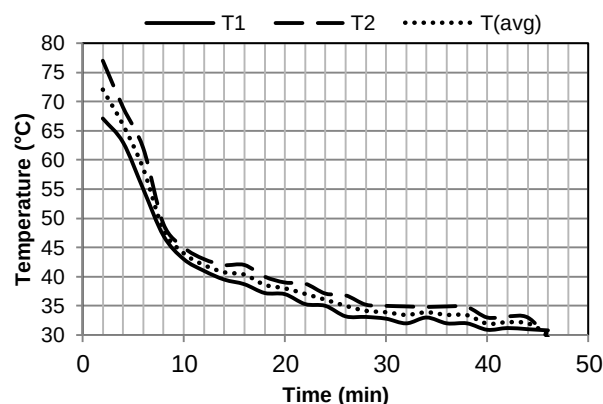


Figure 3. Typical cooling curve: (T1) top/bottom thermocouple and (T2) thermocouple in the middle of the specimen.

During the initial cycles all specimens showed negligible surface damage on the surface. On the other hand, by the end of the exposure, the specimens exhibited marked surface damage which was reflected in small-crack formation (Fig. 4a), scaling (Fig. 4b) and localized expansion (Fig. 4c). Unlike the case of the reference full-immersion in lime water (control specimens), the specimens exposed to both sodium sulphate attack and wetting-drying cycles showed significant surface effects as a result of salt crystallization as confirmed later using XRD analysis. Scaling formation (Fig.4b) is due to leaching of cement materials induced by gypsum formation. The presence of localized expansions (Fig.4c) suggests that expansive products are not formed in a uniform way inside the concrete specimens. The crack formation after 60 cycles is a consequence of formation of expansive products which generate internal tensions that easily exceed the concrete tensile strength and produce cracking (Fig.4c).

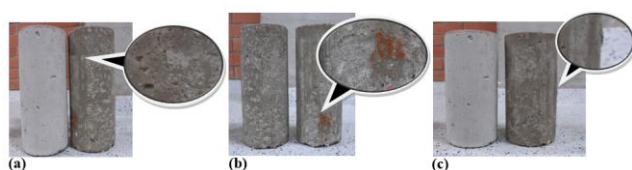


Figure 4. Visual features without attack (left specimen) and immersed in Na_2SO_4 (right specimen): (a) cycle number 90, (b) cycle number 105 and (c) cycle number 120.

With comparison purposes the ASTM C1012 [18] allows an expansion of up to 0.10% for smaller mortar bars and w/cm ratio of 0.485, after 12 months of immersion in a 5% sodium sulphate solution. In the present research, Fig. 5 revealed 0.103% of expansion in diameter after 75 cycles whereas the expansion in length was of 0.117% after 60 cycles of sulphate attack and wetting-drying cycles. In this sense, the present research with the conditions experimented here after 60 cycles suffered a similar attack to those after 12 month of immersion in 5% sulphate solution when following the ASTM standard procedure. At the end of the present experiments all expansion values exceeded 0.10%, that is, the length (0.207%) and diameter (0.218%) expansions were twice the critical value found in the ASTM C1012 reference standard. Therefore, from Eqs.(1)-(4) the symbol $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ stands for gypsum and from Eqs.(1) and (2) it can be seen

that $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ precipitates from the reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and/or calcium silicate hydrates (C-S-H), and the external sulphates. Eq. (2) is showing that the mechanical properties of the concrete samples can be seriously altered because decalcification of C-S-H in a very high sulphate concentration such as in the present work. On the other hand, Eqs. (3) and (4) are showing the formation of ettringite ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) from monosulfoaluminate (Eq. 3) and unreacted tricalcium aluminate (C_3A) grains (Eq. 4).

Fig. 5 shows the results from length, diameter and absorption changes after sulphate exposure. Up to 15 and 30 cycles of accelerated damage, specimens had a tendency to loss diameter and length, respectively. It is promoted by water evaporation inside the specimens. Thereafter, experimental samples experienced an abrupt increase in length up to cycle number 105 and a more moderated but constantly increase in diameter up to cycle number 120. The average absorption of solution each 15 cycles is also shown in Fig. 5. It can be seen that the absorption profile changes through time conforms the attack proceeds. From cycle 0 to 15 the samples experienced the highest change in absorption, this is because the experimental samples come from the oven process and all the internal spaces available to absorb water are empty to do so. Then, during the cycles number 15 and 30 the experiments showed the higher absorption capacities. Thereafter, the process exhibited a decreasing tendency and finally after cycle number 105 the process tended to be stable with approximately 25 g (Fig. 5). The decreasing tendency after 15 cycles suggests crystallization of sodium sulphate with the concomitant reduction in available space into the solid concrete microstructure. The absorption process can continue in a dynamic form because the sulphate attack induces crack formation, therefore new space will be available to be filled with additional crystallization products from the sodium sulphate solution. Despite the extremely high concentration of the sulphate solution in the present work (160,000 ppm of SO_4^{2-}) and the 120 drying-wetting cycles, the specimens did not show any evidence of softening, spalling or macro-cracks on the surface at the end of the exposure period. However, even though the expansions in length and diameter were higher than 0.10% after 60 cycles, the present concrete mixtures cannot be classified as deficient

sulphate resistant, based for example on the full-immersion test followed by the ASTM C1012 [18], because the expansions in the present work were induced by both immersion test and wetting-drying cycles.

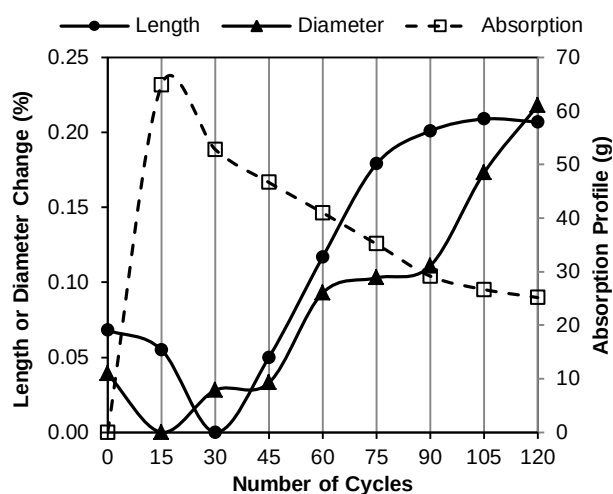


Figure 5. Average of length, diameter and volume changes in the samples after sodium sulphate exposure.

Fig. 6 revealed that in general the mass and volume change followed different patterns. The mass increased from cycle number 15 up to cycle number 60. Thereafter the tendency was toward a reduction as registered at the end of the experimental program (cycle number 120). The increase in mass content is attributable to crystallization of salts from the sulphate attack into the porous structure [21]. Despite the observed surface scaling (Fig. 4b), the experimental samples had slight mass gain over their respective time of exposure. For example, in the last cycle of the experiments the mass content was about 0.05 kg higher than the initial value. The decrease in mass after 60 cycles is related to the scaling and/or leaching processes carried out by the accelerated attack. In general no severe mass loss was observed, the average mass loss through the experimental program was of 1.26% (regards the initial value) and the maximum value was of approximately 1.8% in the cycle number 60 (Fig. 6). On the other hand, the volume change exhibited an initial decrease from cycle number 0 to cycle number 30; thereafter an increasing pattern up to the end of the experimental program (120 cycles) was followed.

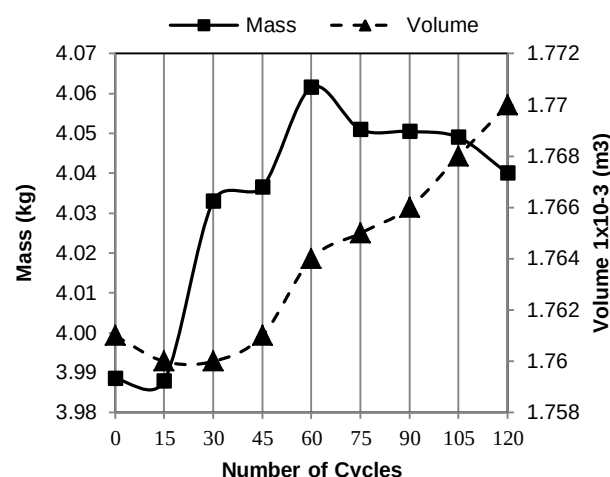


Figure 6. Average of volume and mass in the samples after sodium sulphate exposure.

As explained earlier, the initial decrease in volume is related to the dehydration of the concrete samples induced by loss of evaporable water. The increase in volume is also related to crystallization of salts from the sulphate attack into the porous structure as will be revealed later by XRD analysis. That is, following to Campbell-Allen and Roper [27] one of the most typical forms of deterioration of Portland cement concrete exposed to sulphates may be ascribed to the conversion of CH derived from cement hydration reactions to calcium sulphate (Eq. 5), and the crystallization of this compound with resulting expansion and disruption.



Table 2 shows the XRD analysis carried out through time of exposure of the experimental concrete samples. In Table 2 the source of the crystalline phase is described, that is, the source could be from either the cement, aggregates, cement hydration or from the reaction products coming from the accelerated sulphate attack. As stated earlier (Table 2 and Eqs. 1, 2 and 5), the increase in volume is attributable to formation of expansive products such as gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ or $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$) after 75 cycles of exposure and/or ettringite which was constantly formed through the experiments: $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{A}}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{26}$ following the nomenclature from Table 2 or $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ following the cement chemistry notation (Eqs. 3 and 4). The initial gypsum amount linked to cycle number 0 is related to the cement hydration process, therefore

cannot be considered as deleterious in the present context. From the XRD analysis it is possible to conclude that neither thaumasite nor $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (mirabilite) was formed. Since the sodium sulfate belongs to the type of hydratable salts, at 20 °C and relative humidity (RH) $\geq 72\%$ or 32 °C and RH $\geq 81\%$ the Na_2SO_4 (thenardite) can convert into its hydrated form $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. This change is accompanied with important volumetric expansions as a result of large differences in the densities [6]; whereas progressive replacement of C-S-H with thaumasite usually produces a pulpy mass with non-

binding characteristics [9]. Therefore the XRD results can explain the moderate expansion observed at the end of the test (cycle number 120 with approximately 0.21% of expansion in length and diameter). In addition, the XRD results explain the fact that experimental samples did not suffer the softening processes even though the extremely high sulphate content and the wetting-drying cycles. Finally, the XRD analysis also shown the formation of classical products of sulphate attack such as $\text{Ca}_{1.31}\text{Na}_{4.32}(\text{OH})_{0.94}(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ and Na_2SO_4 .

Table 2. XRD results from experimental concrete samples under sulphate attack

Source ^a	Crystalline phase	Number of Cycles								
		0	15	30	45	60	75	90	105	120
A/C	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$									
A/C	$(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$									
A/C	CaCO_3									
A/C	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$									
A/C	$(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$									
A/C	SiO_2									
A/C	Ca_2SiO_4									
A/C	$\text{KAl}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$									
A/C	TiO_2									
HC	$\text{Ca}(\text{OH})_2$									
HC	$\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5$									
SA	$\text{Ca}_{1.31}\text{Na}_{4.32}(\text{OH})_{0.94}(\text{SO}_4)_3$									
SA	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{26}$									
SA	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$									
SA	Na_2SO_4									
SA	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$									

^a The symbols A/C, HC and SA stand for aggregate and/or cement, cement hydration and sulphate attack, respectively.

3.2 Relationship between density and UPV measurements

Fig. 7 shows the relationship between compressive strength (Sc) expressed in MPa and UPV values (m/s) both as a function of the cycle number. Table 3 summarizes the analysis of variance (ANOVA) results carried out for compressive and UPV values following the so-called fixed-effects model. By using this statistical procedure the mean values of each one of the variables analyzed (Sc and UPV) are supposed to be equal through the experimental

cycles, this is called the null hypothesis. If the null hypothesis is true, the ratio expresses by the *F*-test (*F*₀) follows a Fischer distribution and the *P*-value is supposed to be greater than 0.05 (5% of significance). Since the *P*-values of Table 3 are both considerable smaller than 0.05 there is strong evidence to conclude that the cycle number has a statistical effect on compressive and UPV measurements (5% of significance).

Table 3 shows that cycle number has an effect on both compressive strength and UPV values. However, the ANOVA does not explain which cycle

numbers result in different compressive or UPV mean values, therefore the Fisher Least Significant Difference (LSD) method was used to answer this question at 5% level. By using LSD the null hypotheses to be tested is (Eq. 6):

$$H_0: \mu_i = \mu_j \quad \text{for all } i \neq j \quad (6)$$

Assuming a two-sided alternative, the pair of means μ_i and μ_j is declared statistical significantly different if the relation in Eq. 7 is possible.

$$|\bar{y}_i - \bar{y}_j| > t_{\alpha/2, N-a} \sqrt{MS_E \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)} = LSD \quad (7)$$

The term $N-a$ refers to the degrees-of-freedom, n_i

and n_j are the sample sizes and MS_E is the error mean square. Therefore, the procedure consisting in compares the observed difference between each pair of averages to the corresponding LSD . If Eq. 6 is satisfied then, the conclusion is that population means differ [28]. The results for compressive strength and UPV values are shown in Table 4.

From Fig. 7 it is noted that UPV measurements exhibited a pronounced nonlinear behavior through the sulphate attack and wetting-drying cycles reaching a peak value in the cycle number 60. The compressive strength behavior is also nonlinear but its curvature is lesser pronounced than the UPV behavior through the experimental program.

Table 3. ANOVA results for compression and UPV measurements.

Variable Analyzed	Source of Variation	Sum of Squares	Degrees of Freedom	Mean Square	F_o	P-value
Sc (MPa)	Between cycles	95.77	8	11.97	24.81	0.0000
	Inside cycles	4.342	9	0.48		
UPV (m/s)	Between cycles	8.17E4	8	1.02E4	13.88	0.0003
	Inside cycles	6627.0	9	736.40		

Table 4. Fisher Least Significant Difference for compressive and UPV values.

CONTRAST:	SIGNIFICANT		CONTRAST:	SIGNIFICANT	
Cycles	Sc (MPa)	UPV (m/s)	Cycles	Sc (MPa)	UPV (m/s)
120 – 00	No	No	90 – 45	No	No
120 – 15	No	No	90 – 60	Yes	No
120 – 30	Yes	Yes	90 – 75	Yes	No
120 – 45	Yes	Yes	75 – 00	Yes	Yes
120 – 60	Yes	Yes	75 – 15	Yes	Yes
120 – 75	Yes	Yes	75 – 30	Yes	Yes
120 – 90	Yes	Yes	75 – 45	No	No
120 – 105	Yes	Yes	75 – 60	No	No
105 – 00	Yes	Yes	60 – 00	Yes	Yes
105 – 15	Yes	Yes	60 – 15	Yes	Yes
105 – 30	No	No	60 – 30	Yes	Yes
105 – 45	Yes	No	60 – 45	No	No
105 – 60	Yes	No	45 – 00	Yes	Yes
105 – 75	Yes	No	45 – 15	Yes	Yes
105 – 90	No	No	45 – 30	Yes	Yes
90 – 00	Yes	Yes	30 – 00	Yes	Yes
90 – 15	Yes	Yes	30 – 15	No	No
90 – 30	Yes	Yes	15 – 00	No	Yes

The compressive strength pattern agreed with the UPV measurements and the compression peak coincided with that of the UPV maximum value, that is, in the cycle number 60. However, it is important to take into account that peak value at cycle 60 for Sc and UPV measurements is not statistically different from the peak values found at 45 and 75 cycles following the LSD methodology at 5% of significance (Table 4). Nevertheless, from laboratory tests a nonlinear regression analysis between the average of four UPVs measurements and two compression values were performed obtaining a correlation coefficient equal to 0.9874 by using an exponential model (Eq. 8) which was the best fitted model. The concave pattern (Fig.7) registered in both compression values and UPV measurements could be explained because the presence of voids in concrete decreases its compressive strength [29] and therefore the UPV values. When the water evaporates during dry process, salt is deposited on the surface of the concrete; in consequence, concrete is damaged. It is, therefore, logical to expect leaching of hydration products and/or crack formation induced by sulphate attack to cause a reduction in the compressive strength and therefore in the UPV measurements. Thus, it is reasonable to conclude that the material has suffered damage when a reduction in the mechanical properties through time is observed such as after 60 accelerated cycles in Fig. 7.

$$Sc(UPV) = Exp(-0.7129 + 0.001084 * UPV) \quad (8)$$

There was a general increase in mechanical and physical properties up to 60 cycles due to continuous hydration of the matrix and filling of voids with reaction products both from cement hydration and from the sulphate attack. It is corroborate from the pattern in Figs.5 and 6 where the absorption of the solution and mass content were increased at the beginning of the experimental program (up to 15 cycles for absorption and up to 60 cycles for mass). It is noteworthy to note that mass change, compressive strength and UPV measurements coincided in the peak value at cycle number 60.

Thereafter, the leaching and scaling processes induced loss of mass and the mechanical properties of the concrete samples decreased. In a similar fashion the relationship between two density values

(ρ) expressed as kg/m^3 and UPV measurements as a function of the number of cycles is depicted in Fig.8.

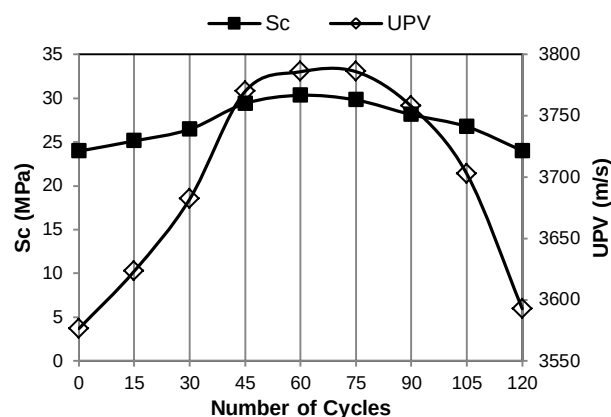


Figure 7. UPV and compressive strength after sodium sulphate exposure.

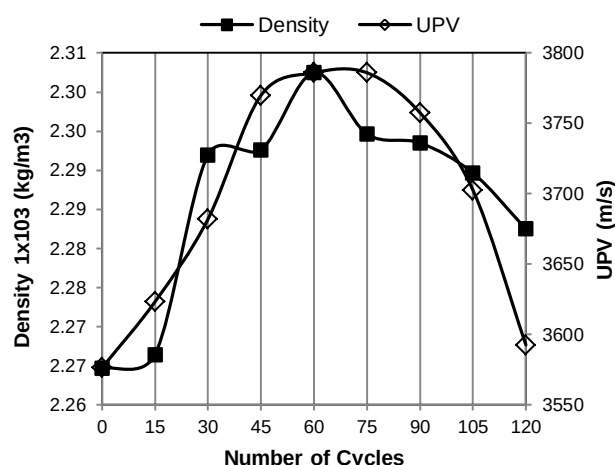


Figure 8. UPV and density changes after sodium sulphate exposure.

The pattern followed by the density is the same as that by the mass change in Fig.6 and UPV values in Fig. 7. Also, the peak value of density is found at the cycle number 60. This trend shows that the most important variable related to the change in density was the mass change rather than the volume change. From laboratory tests a regression analysis between the average of four UPVs and two density values were performed obtaining a correlation coefficient equal to 0.9291 and P -value of 0.0027 by using a linear model (Eq. 9) which was the best fitted model. Since the P -value was smaller than 0.05, the statistical relationship is considered to be strong (at

least at 5% level). Comparatively, the behavior captured in Figs. 7 and 8 agreed with results from Fig.5 where the critical limit of 0.10% from Ref. [18] was reached after 60 and 75 cycles for expansion in length and diameter, respectively. These results provide physical evidence to show that the UPV technique is useful to detect microstructural changes from accelerated sulphate attack on concrete samples. The physical evidence is based on the correlation between the critical expansion and the decrease in the mechanical (Sc) and physical (ρ) properties in concrete specimens.

$$\rho(UPV) = 1789 + 0.1345 * UPV \quad (9)$$

4. CONCLUSIONS

This paper has presented an experimental study on concrete specimens under both accelerated sulphate attack and wetting-drying cycles. Mathematical relationships between density and UPV as well as compressive strength and UPV measurements have been derived. In addition, visual inspection and XRD analyses were carried out. From the present study the following conclusions can be drawn.

The cooling curve results showed that the samples for the first 15 min of cooling exhibited the highest temperature change ($\Delta T \approx 35^\circ\text{C}$) registered in the middle region of the specimen. The temperature change corresponds with a cooling rate of 0.058°C/s . Since damage to concrete attributable to dehydration of cement hydrates can take place above 100°C and/or cooling rates above 0.167°C/s . Therefore it could be concluded that neither the oven process nor the cooling rate reached critical values during the heating and/or cooling stages. Consequently all the results in the present work were attributable solely to the accelerated sulphate and wetting-drying cycles without additional damage induced by thermal cracking.

Unlike the case of the reference full-immersion exposure in lime water at $20\text{--}23^\circ\text{C}$, the specimens exposed to both sodium sulphate attack and wetting-drying cycles showed significant surface effects as a result of salt crystallization as confirmed by XRD analysis. Cracking, scaling and expansions after 60 cycles are a consequence of formation of expansive products which generate internal tensions that easily exceeded the concrete tensile strength.

After 60 cycles of sulphate attack and wetting-

drying cycles there was 0.103% of expansion in diameter; whereas after 75 cycles the expansion in length was of 0.117%. Comparatively, the ASTM C1012 allows an expansion up to 0.10% for smaller mortar bars at w/cm ratio of 0.485 after 12 months of immersion in a 5% sodium sulphate solution. Therefore, it can be concluded that experimental conditions in the present research after 60 cycles suffered a similar attack to those after 12 month of full-immersion following the ASTM standard procedure. Also, at the end of the present experiments after 120 cycles, all expansion values exceeded 0.10%. The length and diameter expansions were in average twice the critical value found in the ASTM C1012 reference standard.

The UPV measurements and compressive strength values exhibited a pronounced nonlinear behavior through the experiments reaching a peak value in the cycle number 60. The compressive strength pattern agreed with the UPV and the compression peak coincided with the UPV maximum value in cycle number 60 (which was statistically similar to cycle's number 45 and 75 following the Fischer's LSD procedure at 5% of significance). A nonlinear regression analysis between the UPV measurements and compression values obtained a correlation coefficient equal to 0.9874 by using an exponential model, which was the best fitted model.

A regression analysis between UPVs and density values (mass and volume change) were performed obtaining a correlation coefficient equal to 0.9291 and P -value of 0.0027 by using a linear model which was the best fitted model. The behavior obtained from laboratory tests between UPV and density values agreed with results from expansion in length and diameter. The critical limit of 0.10% following the ASTM C1012 was reached after 60 and 75 cycles for expansion in length and diameter, respectively. These results provide physical evidence to show that the UPV technique is useful to detect microstructural changes in physical and mechanical properties from accelerated sulphate attack on concrete samples. Finally, no severe mass loss was observed and in general the mass and volume followed different patterns as explained in more detail in the document.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors gratefully acknowledge the technical support of this research to GIMAT and INME

research groups which are part of the Departments of Metallurgy and Materials Science and Civil Engineering, respectively; both at the Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. Also, the authors would like to express their sincere thanks to Engineers R.M. Santamaría and G.A. Quiros for their assistance throughout the experimental part of this study.

6. REFERENCES

- [1]. Neville A.M, Concrete: Neville's insights and Issues, London: Thomas Telford Ltd, 2006, pp. 321.
- [2]. Nehdi M.L., Suleiman A.R., Soliman A.M., Investigation of concrete exposed to dual sulfate attack. Cement and Concrete Research 64, 2014, p. 42-53.
- [3]. Liu Z., Deng D., De Schutter G., Does concrete suffer sulfate salt weathering?. Construction and Building Materials 66, 2014, p. 692-701.
- [4]. Norma ACI Committee web letter: 201.2R, Physcial salt attack, chapter 8, Farmington, Hills, Mich, United States. American Concrete Institute, 2010.
- [5]. Neville A., The confused world of sulfate attack on concrete. Cement and Concrete research 34, 2004, p. 1275-1296.
- [6]. Mehta P.K, Monteiro P.J.M. Concrete-microstructure, Properties and Materials. 3rd ed. New York (USA): McGraw-Hill, 2003.
- [7]. Caldarone M.A., High-Strength Concrete - A Practical Guide, 1st ed., Taylor& Francis, New York, USA, 2009.
- [8]. Idiart A.E., López C.M., Carol I., Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: A meso-scale model. Cement and Concrete Composites 33, 2011, p. 411-423.
- [9]. Bassuoni M.T., Nehdi M.L., Durability of self-consolidating concrete to sulfate attack under combined cyclic environments and flexural loading. Cement and Concrete Research 39, 2009, p. 206-226.
- [10]. Chu H-Y, Chen J.-K., Evolution of viscosity of concrete under sulphate attack. Construction and Building Materials 39, 2013, p. 46-50.
- [11]. Gao J., Yu Z., Song L., Wang T., Wei S. Durability of concrete exposed to sulfate attack under flexural loading and drying-wetting cycles. Construction and Building Materials 39, 2013, p. 33-38.
- [12]. W.-Y. Ouyang, J.-K. Chen, M.-Q. Jiang. Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack. Construction and Building Materials 53, 2014, p. 419-424.
- [13]. Sahmaran M., Erdem T.K., Yaman I.O., Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to wetting-drying and heating-cooling environments. Construction and Building Materials 21, 2007, p. 1771-1778.
- [14]. Niu D.-t., Wang Y.-d., Ma R., Wang J.-b., Xu S.-h., Experiment study on the failure mechanism of dry -mix shotcrete under the combined actions of sulfate attack and drying-wetting cycles. Construction and Building Materials 81, 2015, p. 74-80.
- [15]. Norma ASTM C192, Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19429, United States. American Society for Testing and Materials, 2007.
- [16]. Norma ASTM C1157, Standard Performance Specification for Hydraulic Cement, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19429, United States. American Society for Testing and Materials, 2010.
- [17]. Norma ASTM C470, Standard Specifications for Molds for Forming Concrete Test Cylinders Vertically, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19429, United States. American Society for Testing and Materials, 2008.
- [18]. Norma ASTM C1012. Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19429, United States. American Society for Testing and Materials, 2009.
- [19]. Norma ASTM C39, Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19429, United States. American Society for Testing and Materials, 2011.
- [20]. Norma ASTM C597, Standard Test Method for Pulse Velocity Through Concrete, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19429, United States. American Society for Testing and Materials, 2002.
- [21]. Newman J., Choo B.S., Advanced Concrete Technology -Testing and Quality. Butterworth-Heinemann, Oxford OX2 8DP 200 Wheeler Road, Burlington MA 01803, 2004, ISBN 0 7506 5106 7.
- [22]. Verkehrsblatt-Sammlung Nr. S1056: ZTV-ING, Teil 5 Tunnelbau, Abschnitt 1 Geschlossene Bauweise, Stand 12/2007.

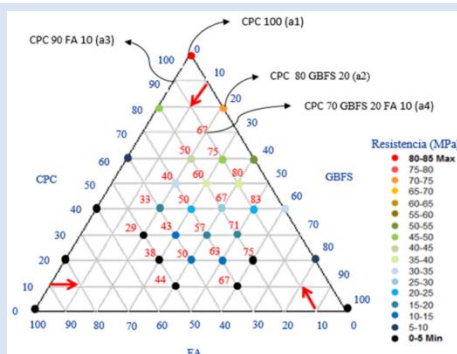
- [23]. Ercolani G.D., Ortega N.F., Señas L., Empleo de Ultrasonidos y Esclerometría en el diagnóstico de estructuras de hormigón afectadas por elevadas temperaturas. Proceedings IV Conferencia Panamericana de END 2007. Buenos Aires (Argentina): Asociación Argentina de Ensayos No Destructivos y Estructurales (AAENDE), 2007, p. 1-10.
- [24]. Di Maio A., Ferreyra Hirschi E., Giaccio G., Zerbino R., Hormigones expuestos a altas temperaturas: evaluación de la permeabilidad y otras propiedades físicas. Anales SAM 1999. Buenos Aires (Argentina): Asociación Argentina de Materiales, 1999, p. 204-209.
- [25]. Colombo M., Felicetti R., New NDT techniques for the assessment of fire-damaged concrete structures. Fire Safety Journal 42, 2007, p. 461-472.
- [26]. Georgali B., Tsakiridis P.E., Microstructure of fire-damaged concrete. A case study. Cement and Concrete Composites 27, 2005, p. 255-259.
- [27]. Campbell-Allen D., Roper H. Concrete Structures: Materials, Maintenance and Repair. New York (USA): Longman Scientific & Technical, Wiley, 1991.
- [28]. Montgomery D. C. Design and Analysis of Experiments. 5th edition. New York (USA): John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [29]. Ashby M.F., Jones D.R. Engineering Materials 1 – An Introduction to Properties, Applications and Design. Third Edition, Butterworth-Heinemann (Elsevier), Linacre House, Jordan Hill, Oxford, 2005.

ANÁLISIS SUPERFICIAL TOPOGRÁFICO DE PASTAS Y CONCRETOS DE CEMENTO COMERCIAL ADICIONADO

Oscar Gutiérrez-Junco^{1*}, Yaneth Pineda-Triana², Enrique Vera-López²

1: Facultad de Ingeniería, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia. 2: Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales INCITEMA - Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, Colombia.

*e-mail: oscarjavier.gutierrez@uptc.edu.co



RESUMEN

Este artículo presenta los resultados de la evaluación de propiedades de cementantes elaborados a partir de la mezcla de cemento portland comercial (CPC), ceniza volante (FA) y escoria de alto horno (GBFS). Inicialmente un total de 30 diferentes combinaciones fueron evaluadas en términos de resistencia a la compresión de pasta cementante para establecer las proporciones óptimas de mezclas binarias y ternarias de las materias primas. Como resultado, cuatro mezclas optimizadas, en representación de las combinaciones más deseables de estos materiales, fueron caracterizadas durante el proceso de fraguado y endurecimiento. La evolución de la resistencia a la compresión fue investigada en especímenes de mortero y concreto. Los resultados mostraron que cementos comerciales mezclados con ceniza volante y escoria de alto horno, como los usados en esta investigación, presentan un comportamiento disminuido en resistencia mecánica, respecto al CPC, ocasionado fundamentalmente por la presencia de adiciones incorporadas en fábrica, las cuales disminuyeron la posibilidad de reacción de la FA y la GBFS agregadas en este trabajo. Finalmente los concretos y las pastas de cemento fueron observados a diferentes edades bajo el microscopio óptico de alta resolución. El análisis superficial topográfico realizado en las pastas permitió relacionar las capacidades cementantes de los materiales con detalles topográficos, destacándose una mayor intensidad topográfica y menor uniformidad en la pasta con mayor cantidad de adición de FA y GBFS. Este cemento corresponde al usado en los morteros y concretos que obtuvieron las menores resistencias en las pruebas de compresión.

Palabras Claves: Análisis superficial topográfico, Cemento hidráulico adicionado, Materiales cementantes suplementarios.

TOPOGRAPHICAL SURFACE ANALYSIS OF PASTE AND CONCRETE MADE WITH BLENDED COMMERCIAL CEMENT

ABSTRACT

This paper presents the findings of the evaluation of the properties of cementing materials elaborated by mixing commercial Portland cement (CPC), fly ash (FA) and blast furnace slag (GBFS). Initially, a total of 30 different samples of mixes were evaluated in terms of compressive strength in order to determine the optimal proportions of binary and tertiary mixtures of the raw materials. As a result, four representative blends of the optimal combinations were characterized during the setting and hardening process. The compressive strength development of mortar and concrete samples was studied. The findings of this analysis show that the commercial cement blended with fly ash and blast furnace slag presents a decrease in the mechanical strength behaviour regarding to CPC, because of the existing additions incorporated by the manufacturer, which decreased the possibility of FA and GBF reactions. Finally, concrete and cementing pastes were analysed with a high resolution microscope during different ages. The superficial topographic analyses of the mortar allow us to relate the cementitious capacities of the materials with the topographic details, highlighting the high topographic intensity and low uniformity in the mortar with the addition of FA and GBFS. The cementing material corresponded to the one used in mortars and concrete which got the lowest strength results in the compression test.

Keywords: Topographical surface analysis, Blended hydraulic cement, Supplementary cementitious materials.

1. INTRODUCCIÓN

La combinación de materiales cementantes suplementarios (SCMs) con cemento portland ordinario (OPC) ha mostrado importantes ventajas técnicas, económicas y ambientales [1,2]. Sin embargo, la reactividad de la mezcla está directamente influenciada por los tipos, calidades y proporciones de las materias primas utilizadas [3].

La ceniza volante (FA) es un subproducto de las estaciones termoeléctricas y la escoria granulada de alto horno (GBFS) un subproducto de la industria del acero. Ambos materiales son SCMs. Respecto a la escoria granulada, McCarter *et al.* [3] y Fonseca *et al.* [4], indican que el nivel de remplazo más utilizado está en el intervalo de 35-65% por peso del total de material cementante. El comité 233 del ACI [5] explica el mecanismo de reacción del cemento adicionado con escoria, mencionando que el principal producto de hidratación es esencialmente el mismo producto principal formado cuando las pastas de OPC se hidratan, o sea silicato de calcio hidratado (CSH). Se produce entonces una densificación de la pasta de cemento, debido al relleno de poros capilares con gel CSH de baja densidad. Sobre la ceniza volante, Özbay *et al.* [6], menciona que es el mineral de mezcla más comúnmente disponible entre los diferentes SCMs. Shaikh y Supit [7], afirman que en aplicaciones generales el remplazo de OPC por FA está limitado a un intervalo de 15 a 20%. De acuerdo con el informe técnico ACI 232.2R [8], el proceso de reacción es similar a la hidratación del cemento portland ya que se produce CSH y aluminatos de calcio hidratados pero a partir de la reacción puzolánica entre la ceniza, el hidróxido de calcio y los álcalis en el concreto.

Flatt *et al.* [9], exponen que la cinética de la hidratación de los cementos adicionados, no está dada por la superposición de las cinéticas de hidratación de sus componentes tomados individualmente. La mezcla de OPC con adiciones conduce a productos de hidratación más complejos que los del solo OPC, debido a la coexistencia de múltiples interdependientes y reacciones simultáneas [4].

Muchas investigaciones llevadas a cabo sobre el uso de la escoria y ceniza (solo escoria o combinación de escoria y ceniza) como sustitución parcial del OPC, indican la baja resistencia a la compresión a

edades tempranas (1 a 7 días) debido a la lenta velocidad de hidratación de la escoria y ceniza. Sin embargo a edades tardías (después de los 28 días y hasta los 365 días) muestran mejores resultados que los concretos de solo OPC [10,11]. De igual manera, se ha comprobado en otras investigaciones que las resistencias disminuyen gradualmente a medida que el nivel de remplazo aumenta. Esto puede ser atribuido al hecho de que el OPC es substituido por adiciones minerales, lo cual conduce a la reducción del contenido de CaO disponible, y en consecuencia la formación inicial de gel CSH se inhibe [12]. Similares conclusiones son mencionadas por Ahmaruzzaman [13] y Juenger y Siddique [14], sobre la sustitución parcial de OPC por ceniza. Ahmaruzzaman [13] afirma que en general las propiedades mecánicas a largo plazo de los concretos con ceniza volante son más altas que las de los concretos con cemento portland debido a la reacción puzolánica; sin embargo, las tasas de fraguado y endurecimiento de los concretos con ceniza a edades tempranas son más lentas, debido a la dilución del cemento.

Algunas críticas a los cementos adicionados con materiales alternativos, mencionadas por Flatt *et al.* [9], son sus bajas resistencias iniciales, las limitadas reservas de adiciones activas y los remplazos reducidos de adiciones no activas, o pobremente reactivas, sin que afecten de manera importante a la resistencia final. De igual manera, se cuestiona su resistencia a la carbonatación.

Según Schneider *et al.* [15], el desarrollo de cementos con varios constituyentes principales, sustituyendo parcialmente el contenido de clinker con SCMs, ha hecho que la producción de OPC disminuya en el tiempo. Un caso particular de estudio, es el caso Colombiano, en el cual las cementeras denominaban su producto acorde a la norma de cemento portland ASTM C150 [16], pero elaboraban el cemento, en algunos casos, usando un modelo de cemento adicionado. Con la expedición de la norma técnica Colombiana NTC 121 de 2014 [17], se rectificó la incongruencia mencionada. En ese contexto, el presente trabajo evalúa un conjunto de propiedades de un cemento diseñado por desempeño (sin restricción en su composición), comercializado en Colombia como portland Tipo I (CPC), y lo comparara con las prestaciones de cementantes elaborados a partir de la combinación del mismo CPC con adiciones de ceniza y escoria.

Se destaca la relación entre la capacidad cementante de los materiales estudiados y los detalles topográficos en pastas y concretos determinados con un análisis superficial topográfico.

Existe una diversa gama de equipos y software para hacer análisis superficiales de la topografía de los materiales [18]. La topografía está relacionada con la morfología o configuración de una superficie. A partir de imágenes de la superficie de la muestra es posible hacer análisis sistemáticos que hacen más objetiva la caracterización del concreto desde el aspecto de su topografía superficial, teniendo en cuenta el efecto de influencias externas sobre la microestructura, así como posibles relaciones con propiedades del material. Diferentes metodologías han sido reportadas para estudiar este tema, en materiales a base de cemento, usando por ejemplo microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, y escaneo láser 3D [19-25]. La descripción de la topografía de la superficie o relieve conlleva el uso de perfiles 2D y superficies espaciales 3D elaboradas con imágenes espaciales de diferentes características (por ejemplo mapas de contorno, mapas multicolor, e isométricos). Una de las posibilidades es el uso del microscopio óptico de alta resolución Leica [26].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Cemento portland comercial (CPC) etiquetado como tipo I [16] y tipo GU [27], producido por una cementera nacional. Ceniza volante (FA) obtenida de la central termoeléctrica “TERMOPAIPA”, la cual emplea carbón bituminoso pulverizado. Se localiza en el departamento de Boyacá, Colombia. Escoria granulada de alto horno (GBFS) obtenida en la empresa “Acerías Paz del Río S.A.”, localizada en el departamento de Boyacá, Colombia. Antes de ser usada, la escoria fue deshidratada y molida en seco. Luego tamizada a través del tamiz de 250 μm . Agregados calizos (Tamaño máximo nominal 25,4 mm), arena lavada (Módulo de Finura 2,24) y arena normalizada 20-30 (Equivalente arena de Ottawa). Agua estándar usada para la elaboración de las mezclas y el curado. Aditivo líquido fluidificante a base de policarboxilatos.

2.2 Preparación de especímenes

Se elaboraron 270 cubos (de 50,8 mm de lado) de pasta cementante, repartidos en 30 combinaciones

de CPC, FA y GBFS, y 3 fechas de prueba. Se usó una relación agua/cementante (a/cm) fija de 0,277, aumentando la fluidez de las mezclas secas (mezclas con FA) con el aditivo. La relación a/cm fija se determinó a partir del ensayo de consistencia normal del CPC siguiendo las pautas de la norma ASTM C187:98 [28].

Se elaboraron 48 especímenes cúbicos de mortero (de 50,8 mm de lado), repartidos en 4 combinaciones de CPC, FA y GBFS, y 4 fechas de prueba. Se usó la arena normalizada y una relación a/cm fija de 0,56 correspondiente a la fluidez de $110 \pm 5\%$ para el CPC [29].

Las demás condiciones de elaboración de los cubos de ensayo se definieron a partir de la norma ASTM C109M:99 [30].

Adicionalmente se elaboraron 60 cilindros de 10 cm de diámetro por 20 cm de altura, repartidos en 4 combinaciones de CPC, FA y GBFS, y 5 fechas de prueba. La relación entre cementante, arena lavada y grava fue de 1:2,4:3,5 y la relación a/cm de 0,58. La norma de referencia fue la ASTM C192/C192M-00 [31].

Un total de tres probetas fueron moldeadas por cada tipo de mezcla, y por cada fecha de ensayo. Los cubos se colocaron en un estado similar de saturación de agua a las 24 h y se mantuvieron de esa manera hasta la fecha del ensayo. Por su parte los cilindros fueron curados sumergidos en agua por 28 días, luego fueron mantenidos hasta el día de la falla, en un ambiente de exposición atmosférica bajo techo y ventilado, a temperatura de 17 °C y humedad relativa de 57% en promedio.

2.3 Técnicas de caracterización y procedimiento experimental

En el presente artículo se incluye los resultados de los siguientes ensayos de caracterización de materias primas: microscopía electrónica de barrido (SEM), con el equipo Leo 410, con vacío en la cámara de $9,85 \times 10^{-5}$ Torr, corriente en el filamento de 1,2 nA y voltaje en el ánodo de 15 kV; análisis de fisisorción de nitrógeno (BET) a 77 K, con previa limpieza de la muestra a 373 K con el equipo Micromeritics ASAP 2020; mediciones de superficie específica con el aparato de Blaine de acuerdo a la norma ASTM C204 [32]; densidad según la norma ASTM C188 [33]; y espectrometría de fluorescencia (XRF), en un equipo PANalytical MiniPal 2, con tubo de Rhodio, trabajando a 10 kV

y 0,002 mA, durante 180 s. Adicionalmente a la ceniza volante se le practicaron los llamados análisis inmediatos del carbón y del coque [34], los cuales corresponden a la evaluación de los porcentajes de humedad, ceniza, materia volátil y carbono fijo.

En cuanto al procedimiento experimental, como punto de partida para la dosificación de las probetas de mortero y concreto, se realizó una serie de pruebas de resistencia a la compresión de cubos de pasta cementante, elaborados con diferentes proporciones de CPC, GBFS y FA. El objetivo de estos ensayos, fue encontrar proporciones óptimas para la combinación binaria y ternaria de los cementantes desde el punto de vista de la resistencia mecánica, para ser usadas en la elaboración de los morteros y concretos. La dependencia entre las resistencias de los concretos, morteros, y el cemento empleado para su elaboración, mencionada por Galán [35], permite hacer esta clase de optimización. Para realizar esto, se evaluó la resistencia a la compresión de 30 dosificaciones de pasta con diferente contenido de CPC, FA y GBFS, a 3, 28 y 56 días de elaboración. La comparación entre las resistencias permitió establecer un patrón de comportamiento general de la resistencia mecánica respecto a las proporciones de las materias primas. Con los mejores resultados y considerando una sustitución mínima del 10% de adición, se definieron las cuatro composiciones para ser usadas en la elaboración de los cementantes de los morteros y concretos (dos combinaciones binarias, una ternaria, y el cementante CPC de referencia).

Se realizaron ensayos de caracterización a los cuatro tipos de cementante seleccionados: determinación de la consistencia normal con el aparato de Vicat, siguiendo el procedimiento de la norma ASTM C187 [28], el cual evalúa la cantidad de agua requerida para obtener una pasta de cementante con una consistencia estandarizada, considerada óptima en términos de fluidez y plasticidad; tiempos de fraguado con la norma ASTM C191 [36], para caracterizar el tiempo en que la pasta tarda en pasar de estado plástico a sólido; y medición del calor de hidratación, a partir del comportamiento térmico de las pastas, de acuerdo con las recomendaciones del método semi-adiabático de la norma BS EN 196-9 [37].

Seguidamente, el programa de pruebas comprendió el monitoreo de la resistencia mecánica de los morteros (cubos) siguiendo la norma ASTM C109

[30], a 3, 7, 28 y 56 días, y de los concretos (cilindros) con la norma ASTM C39 [38], a 3, 7, 28, 56 y 118 días de elaboración, usando las cuatro composiciones cementantes elegidas, con miras a evaluar la participación de la FA y de la GBFS.

Finalmente los concretos y pastas de cementante fueron analizados a diferentes edades con el microscopio óptico de alta resolución Leica Modelo DVM2500. El proceso de evaluación es descrito en la sección 3.3, donde adicionalmente se incluyó en el análisis un paralelo con concreto carbonatado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de materias primas

Las micrografías (SEM) de los tres materiales cementantes utilizados en el estudio se presentan en la Figura 1.

Las microestructuras presentan aspectos que han sido documentados en otros estudios. El CPC muestra variedad de tamaños de partículas dentro de los rangos usuales. La FA muestra sus típicas partículas esféricas con superficies suaves. Se destaca el mayor tamaño estructural de la GBFS respecto a los otros dos cementantes junto con su morfología angular.

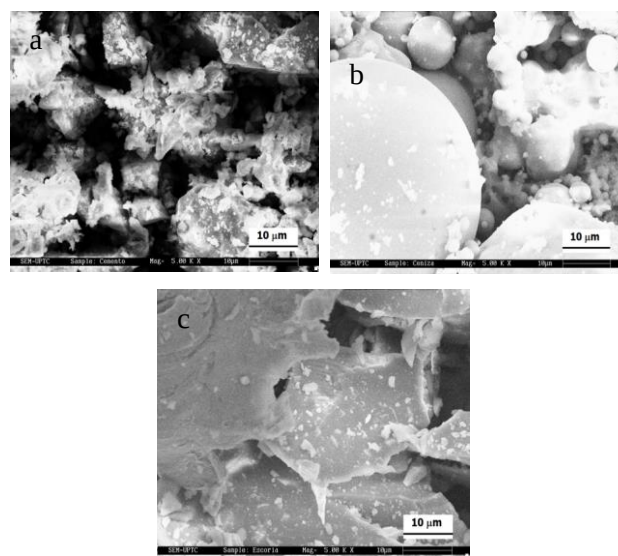


Figura 1. Micrografías SEM de materiales anhidros a un aumento de 5000x (a) CPC; (b) FA; (c) GBFS.

En cuanto a las superficies específicas evaluadas con el permeabilímetro de Blaine, los resultados encontrados fueron para el CPC, 4230 cm²/g, para la FA, 4640 cm²/g, y para la GBFS, 1240 cm²/g. La GBFS, por su menor área superficial, bajo las

condiciones específicas de molienda del presente estudio, presenta la condición más desfavorable para la reacción hidráulica.

En el análisis de fisisorción de nitrógeno, siguiendo el tratamiento matemático propuesto por BET (Brunauer, Emmett y Teller), se obtuvieron los resultados indicados en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis de fisisorción de las materias primas cementantes.

Material	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
CPC	2	0,002	16,9
FA	5	0,010	7,9
GBFS	0,5	0,003	25,48

La reactividad de los materiales cementantes depende de una combinación de factores, tales como la composición química, mineralógica y la finura. Sobre este último, el método de finura Blaine y el análisis de fisisorción coinciden en que la GBFS tiene la menor área superficial. Por su parte la FA, con su mayor área superficial y mayor volumen de poro, hace que las mezclas que contienen CPC-FA demanden más agua para generar manejabilidades comparables a las de las mezclas de solo CPC y de CPC-GBFS. Esta es la razón por la cual fue necesario usar el aditivo plastificante en las pastas con FA, logrando así las manejabilidades requeridas sin agua adicional.

La evaluación de las densidades reportó para el CPC 2,90 g/cm³, para la FA 2,06 g/cm³, y para la GBFS 2,86 g/cm³. El valor inferior de la densidad del CPC comparado con el ~3,15 g/cm³ del OPC (portland puro), da un indicativo del alto contenido de adiciones original del CPC.

En la Tabla 2 se presenta el análisis de óxidos de los materiales cementantes evaluados mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF).

El CPC muestra altos contenidos de CaO y SiO₂, compuestos importantes para la generación de silicatos de calcio hidratados. En la FA se destaca el SiO₂ y el Al₂O₃. Atendiendo al contenido de CaO la FA se puede clasificar como baja en CaO (menor a 10%), siendo esto característico en la combustión de antracita y carbones bituminosos. La actividad hidráulica de las cenizas es mayor conforme

aumenta el contenido de CaO. La GBFS se puede clasificar como una escoria básica al tener una relación CaO/SiO₂ superior a 1, lo cual es favorable en términos de reactividad (potencial hidráulico). Sobre este aspecto la literatura recomienda que la relación en masa (CaO+MgO)/SiO₂ de la escoria sea superior a 1 y que esté constituida por al menos dos tercios de la suma de CaO, MgO y SiO₂.

Los resultados de los análisis inmediatos aplicados a la FA se presentan en la Tabla 3.

Tabla 2. Análisis de óxidos de los materiales cementantes (% en peso).

	CPC	FA	GBFS
SiO ₂	16,51	60,78	33,72
CaO	60,5	0,73	43,93
Al ₂ O ₃	3,6	22,3	16,26
MgO	0,99	0,54	1,36
Fe ₂ O ₃	1,73	4,8	1,07
SO ₃	2,7	- ^a	0,99
MnO	0,03	-	1,36
K ₂ O	0,28	1,57	0,32
TiO ₂	0,13	1,09	0,49

Tabla 3. Análisis inmediatos de la FA.

Parámetro	% en peso
Humedad (H) ^a	0,8%
Ceniza residual ^b	89,04%
Materia volátil (MV) ^c	1,7%
Carbono fijo (CF) ^d	8,46%
Total inquemados ^e	10,16%
Total de pérdidas por calcinación ^f	10,96%

a: ASTM D3173; b: ASTM D3174; c: ASTM D3175; d: ASTM D3172; e: CF+MV; f: CF+MV+H.

Considerando los requisitos químicos de la norma ASTM C618 [39], la FA se puede clasificar como de tipo F. Esta norma presenta un límite máximo de 6% para la pérdida al fuego, no obstante, establece también la posibilidad de usar puzolanas hasta con un 12% de pérdida al fuego en algunos casos. El contenido de carbón en la FA es un resultado de la combustión incompleta del carbón y aditivos orgánicos usados en el proceso de recolección. En su gran mayoría el total de inquemados es carbón

sin quemar.

3.2 Optimización y desempeño de las mezclas

Los resultados de resistencia a la compresión encontrados a 3, 28 y 56 días, para las mezclas binarias de pasta, se presentan en las Figuras 2 y 3. Las mezclas con 100% GBFS, 80% FA y 100% FA no desarrollaron la resistencia necesaria a las 24 horas para poder realizar el posterior curado. La resistencia a la compresión aumenta a medida que aumenta el porcentaje de CPC. Nótese el desfavorable comportamiento de las mezclas con FA particularmente a partir del 40% de sustitución.

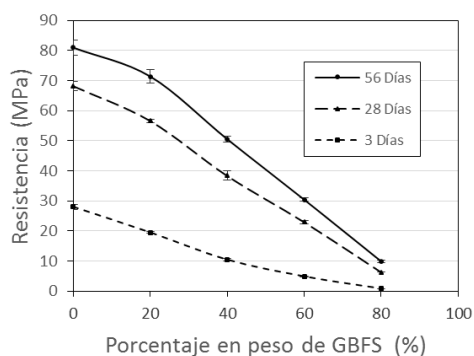


Figura 2. Resistencia a la compresión de cubos de pasta de CPC-GBFS.

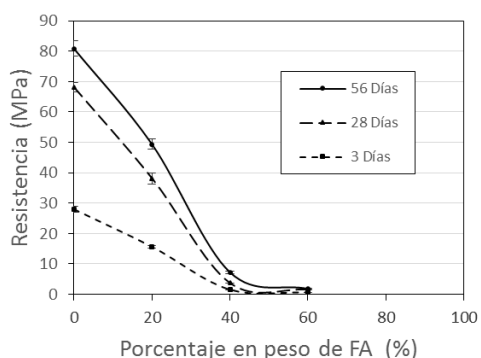


Figura 3. Resistencia a la compresión de cubos de pasta de CPC-FA.

Por su parte las mezclas ternarias de pasta presentaron las resistencias a 3, 28 y 56 días que aparecen en la Figura 4. En esta figura, la nomenclatura usada para identificar las combinaciones asigna porcentajes en peso al CPC (C), a la GBFS (G), y a la FA (F). De las 19 combinaciones ternarias elaboradas, cinco no dieron la solidez suficiente para poder realizar el proceso

de curado. En general, la resistencia a la compresión aumenta con el contenido de CPC y el porcentaje de GBFS resulta más favorable que el de FA.

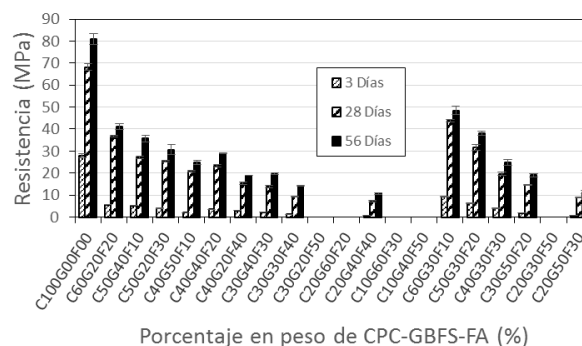


Figura 4. Resistencia a la compresión de cubos de pasta de CPC-GBFS-FA.

La Figura 5 presenta el comportamiento en el tiempo de las mezclas que desarrollaron mayores resistencias a la compresión. El mejor comportamiento lo presentó el cementante compuesto de 100%CPC, seguido del de 80%CPC+20%GBFS. Les sigue el comportamiento de las mezclas de 80%CPC+20%FA y 60%CPC+30%GBFS+10%FA.

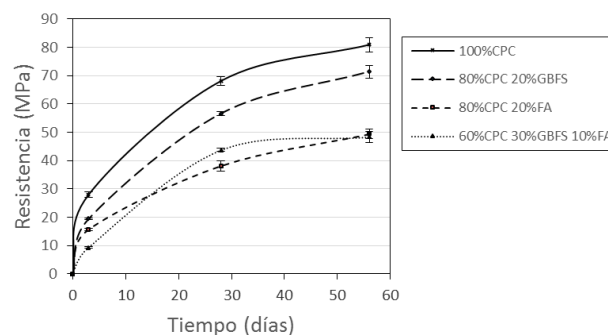


Figura 5. Evolución de la resistencia a la compresión de las cuatro mezclas de pasta con mayor desarrollo de resistencia.

La comparación de la resistencia a la compresión de las mezclas desarrollada hasta el momento permitió definir cuatro composiciones de cementante para ser utilizadas en la elaboración de los morteros y concretos (Tabla 4). Los cementantes a3 y a4 se plantearon en vista del bajo desempeño encontrado en las pastas con CPC-FA y CPC-GBFS-FA, respecto a la pasta de 100%CPC.

La Figura 6 muestra en un diagrama ternario todas las combinaciones empleadas en el análisis de

resistencia de cubos de pasta, incluyendo las cuatro combinaciones que finalmente se seleccionaron. Adicionalmente, se presenta para las combinaciones ternarias un parámetro referido en esta investigación como índice de escoria, dado por la relación $GBFS/(GBFS+FA)*100$, y definido como la cantidad de GBFS con respecto a la cantidad total de GBFS y FA. Se aprecia que para cada porcentaje de CPC parece haber un índice de escoria óptimo y que para la misma resistencia, un decremento en CPC corresponde a un incremento del índice de escoria.

Tabla 4. Cementantes seleccionados para pruebas en morteros y concretos.

Nombre del Cementante	Composición
a1	100%CPC (Referencia)
a2	80%CPC+20%GBFS
a3	90%CPC+10%FA
a4	70%CPC+20%GBFS+10%FA

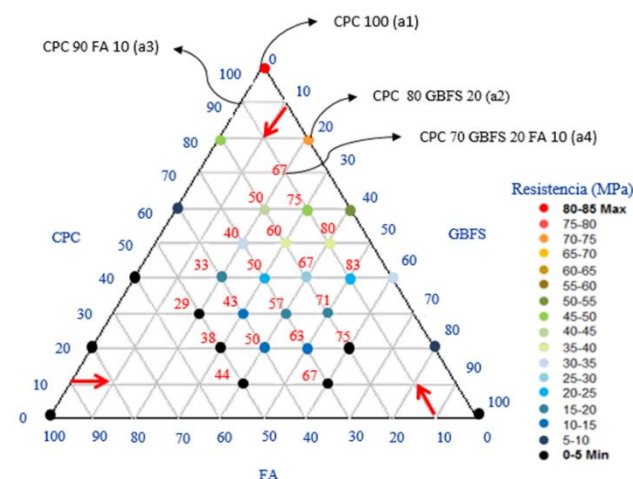


Figura 6. Diagrama ternario de combinaciones CPC-GBFS-FA, índices de escoria y resistencias a 56 días.

Se presenta a continuación los ensayos realizados con las mezclas seleccionadas a1, a2, a3 y a4.

La Tabla 5 muestra los resultados de los ensayos de consistencia normal y tiempos de fraguado. El resultado de consistencia normal de la pasta con cementante a3 muestra el efecto de la alta finura de la FA y por tanto de su elevada superficie específica, demandando la mayor cantidad de agua. Por su parte la GBFS con menor finura, disminuyó la cantidad de agua requerida para obtener la

consistencia normal en la pasta de cementante a2. El resultado de la pasta de cementante a4 sumó los efectos de la FA y la GBFS equiparándose con la pasta de referencia a1. Respecto a los tiempos de fraguado, la mezcla a4 (la más adicionada), presentó la menor velocidad e intensidad de las reacciones de hidratación, retrasándose tanto el inicio como el final del fraguado. La velocidad de endurecimiento fue similar para las otras mezclas.

Tabla 5. Ensayos realizados en pasta (consistencia normal y tiempos de fraguado).

Cementante	Consistencia normal (%)	Tiempo fraguado inicial (h)	Tiempo fraguado final (h)
a1	28,6	4,2	9,8
a2	26,0	4,2	9,8
a3	30,0	4,1	9,7
a4	28,5	4,7	10,7

La Figura 7 presenta el registro de penetraciones usado para la determinación de los tiempos de fraguado mediante el aparato de Vicat.

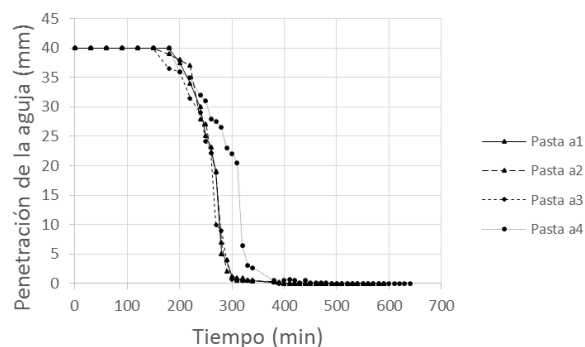


Figura 7. Ensayos de tiempos de fraguado de pastas.

El registro de cambio de temperatura en las pastas para la evaluación del calor de hidratación se presenta en la Figura 8. Este gráfico da origen al de pendientes $\Delta\text{Temperatura}/\Delta\text{Tiempo}$ mostrado en la Figura 9. Se observa que los tiempos de fraguado inicial y final concuerdan con el inicio del aumento de la pendiente de cambio de temperatura y con el valor pico de temperatura respectivamente. La Figura 10 presenta la evolución del calor emanado durante el ensayo y la Tabla 6 presenta los resultados de la evaluación del calor de hidratación.

Como resultado se tiene que el calor desprendido, en

la pasta de solo CPC, es más alto con respecto a las de CPC mezclado con adición. La pasta de cementante a1 presenta la mayor energía interna, lo que hace que sea el material de mayor reactividad y por tanto el más inestable y con mayor retracción. Le sigue la pasta de cementante a3 y luego la de a2. La pasta de cementante a4 tiene el menor calor de hidratación, lo que conlleva un menor riesgo de fisuramiento, cualidad deseada para estructuras de concreto en masa.

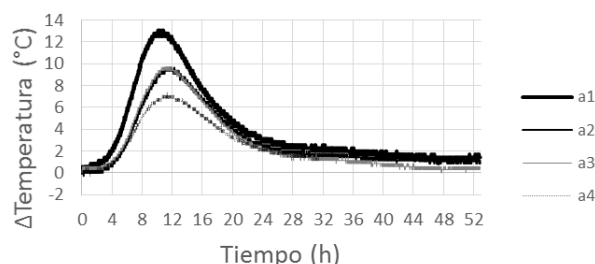


Figura 8. Registro de cambio de temperatura en las pastas.

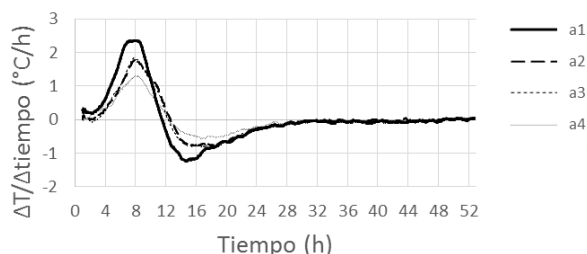


Figura 9. Pendientes de cambio de temperatura en el tiempo.

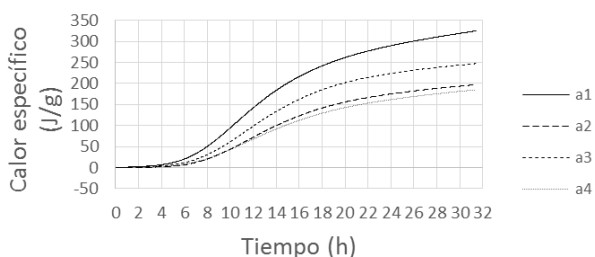


Figura 10. Calor específico acumulado en el tiempo.

Respecto a los morteros, todos se realizaron con la arena normalizada y con la cantidad de agua evaluada mediante el ensayo de fluidez del mortero de referencia (cementante a1). Nótese la mayor relación a/cm requerida para lograr fluidez de $110 \pm 5\%$ del mortero de referencia respecto a un mortero de cemento portland puro (0,56 vs $\sim 0,485$), indicativo de las adiciones originarias en el CPC.

Por su parte los concretos se elaboraron con cementante, arena lavada y grava, en relación 1:2,4:3,5 y relación a/cm de 0,58.

La Figura 11 muestra la resistencia a la compresión encontrada en los morteros con cementantes a1, a2, a3 y a4. De igual manera la Figura 12, pero para las probetas en concreto.

Tabla 6. Ensayo realizado en pasta (calor de hidratación – Método semi-adiabático).

Cementante	Cambio máximo de temperatura (°C)	Calor específico ^a (J/g)
a1	13,1	325
a2	9,9	197
a3	9,7	247
a4	7,7	185

a: Rango de tiempo 31,4 h.

Los morteros y concretos con cementante a2, a3 y a4 presentan, de manera concordante, disminución en sus propiedades mecánicas, con respecto a las probetas de referencia que utilizan solo el cemento de producción nacional (cementante a1). Esto puede justificarse en la inferior reactividad del CPC en combinación con las adiciones, indicando que el porcentaje de adición total en las mezclas (correspondiente a la que originariamente trae el CPC y la adicionada), es demasiado alto respecto a la cantidad y tipo de clinker presente en el CPC. Las mezclas con cementante a4 presentaron el menor potencial hidráulico debido al mayor contenido de adición.

El efecto del tipo de cementante en el comportamiento mecánico del mortero y del concreto, concuerda con los resultados encontrados en las pastas. Con menor concentración de adición las mezclas con cementante a3 lograron superar las resistencias de las mezclas con a2, a pesar del alto contenido de inquemados de la FA.

Los resultados de resistencia a largo plazo de los concretos muestran una leve tendencia al aumento, aunque hay que considerar que a partir del día 28 de elaboración de los cilindros, estos fueron retirados del ambiente de saturación húmeda para ser localizados en un ambiente de exposición atmosférica bajo techo y ventilado. No obstante se aprecia el efecto hidráulico de la humedad remanente en los cilindros y su secado progresivo

entre el día 28 y el 56.

En el caso de los morteros la tendencia al aumento de la resistencia se mantiene de manera significativa durante los 56 días de duración de las pruebas, tiempo en el cual los cubos estuvieron en condición de curado.

A edades tempranas, durante los primeros 28 días, las mezclas con solo CPC (pasta, mortero y concreto) presentan el mayor aumento de resistencia, indicando que la reacción hidráulica y puzolánica de las mezclas con adiciones es más lenta y menos efectiva. Mientras que los resultados a mediano y largo plazo de todas las mezclas muestran una tendencia similar.

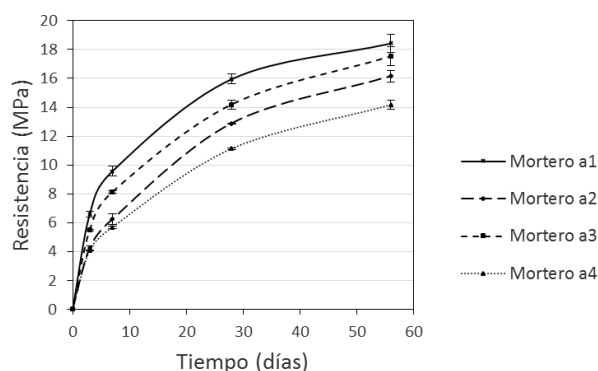


Figura 11. Evolución de resistencia de morteros.

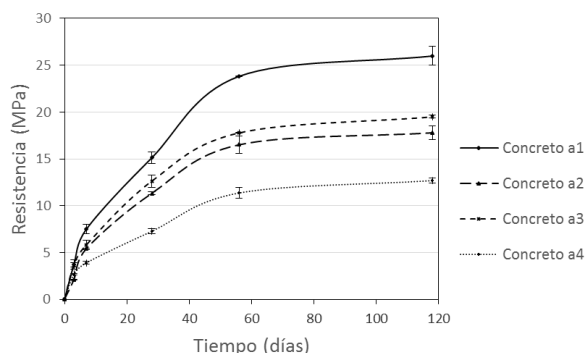


Figura 12. Evolución de resistencia de concretos.

3.3 Análisis superficial topográfico de los concretos

Los concretos elaborados con los cementantes a1, a2, a3 y a4 fueron analizados a diferentes edades con el microscopio óptico de alta resolución Leica Modelo DVM2500 [26]. Este equipo permite ver y analizar la geometría y la textura de las superficies. Entre sus funciones se encuentra el cálculo de parámetros de textura, y la generación de mapas en

altura e imágenes de intensidad de la topografía de la superficie. Por un lado las herramientas visuales como las imágenes de intensidad permiten que se vea de manera perfeccionada la topografía de la superficie y la distribución de profundidad; de otra parte los parámetros calculados conforme a la norma ISO 25178 [40] permiten de una manera numérica caracterizar las superficies. La norma ISO 25178 es la primera norma internacional que tiene en cuenta la especificación y medida de texturas de superficies 3D [41]. Ejemplo de estas medidas son los parámetros de altura, los cuales son evaluados sobre el área de la textura de la superficie involucrando una distribución estadística de los valores de altura en el eje z. Uno de los parámetros de altura es la altura media aritmética de la superficie S_a (ecuación 1) [40].

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |z(x,y)| dx dy \quad (1)$$

En este estudio el análisis de imágenes fue usado para determinar la posible relación entre la intensidad de la topografía de la superficie de los cementantes con las propiedades mecánicas encontradas. Teniendo en cuenta que la estructura del concreto puede ser clasificada aproximadamente en los niveles micro ($<1 \mu\text{m}$), meso (entre $1 \mu\text{m}$ y 1cm) y macro (mayor a 1cm) [42], la evaluación fue enfocada en un nivel meso. Para proporcionar homogeneidad de análisis en este nivel, el análisis superficial topográfico de las muestras puede requerir una preparación adecuada de la superficie mediante un pulimento [43]. Cuando la matriz de pasta de cemento es débil, en ese proceso, se puede generar arranque de granos que pueden rayar la superficie y socavación de la pasta alrededor de las partículas de agregado. Una metodología recomendada para preparar las secciones de análisis para inspección microscópica es la presentada por la norma ASTM C457 [44]. La norma menciona que en casos donde se presenten grandes irregularidades, se prepare la superficie puliéndola con abrasivos de carburo de silicio sucesivamente más finos hasta que la superficie sea apropiada para la observación microscópica. Para el caso de este estudio, se preparó las superficies puliéndolas con lijas No. 80, 180, 220 y 320 (designación ANSI-CAMI). De vez en cuando durante el pulimento, y cuando se cambió a un abrasivo más fino, se limpiaron todas las superficies

con un cepillo cosmético blando.

Con el fin de verificar las medidas realizadas con el microscopio óptico de alta resolución Leica antes de dar inicio a las mediciones se realizó la verificación de la profundidad por comparación respecto a un patrón de referencia MITUTOYO ref. 150178 (bloque de calibración de 1mm de espesor), realizando un perfil de altura.

La Figura 13 presenta la topografía superficial de los concretos a una edad de 118 días y sin tratamiento artificial de carbonatación. Las alturas medias aritméticas obtenidas de las superficies fueron: para el concreto con cementante a1 40,8 μm , para el concreto con cementante a2 31,2 μm , para el concreto con cementante a3 54,9 μm , y para el concreto con cementante a4 24,3 μm . La Figura 14 presenta la topografía superficial de los concretos carbonatados artificialmente a la edad de 118 días. Las alturas medias aritméticas encontradas de las superficies fueron: para el concreto con cementante a1 54,3 μm , para el concreto con cementante a2 17,1 μm , para el concreto con cementante a3 79,7 μm , y para el concreto con cementante a4 42,6 μm . Las Figuras 15-18 muestran la evolución de los concretos no carbonatados artificialmente a partir de micrografías a 3, 7, 28, y 56 días. La comparación de imágenes no arrojó importantes diferencias entre el uso de uno y otro cementante; tampoco se distinguió el tratamiento por carbonatación. La heterogeneidad de los materiales y la interacción con los agregados durante la preparación de las muestras, interfirió en las alturas de superficie generadas. Por tal motivo se recurrió al análisis en pastas de cementante.

3.4 Análisis superficial topográfico de las pastas

Se elaboraron pastas de cementante a1, a2, a3, y a4, para ser analizadas topográficamente a 3, 28, 56, y 118 días de edad. Las pastas fueron sumergidas en agua desde el día siguiente a su elaboración, hasta el día 56, fecha en la cual se colocaron en bolsas plásticas selladas para evitar la carbonatación. Las superficies de las muestras se prepararon similarmente a las superficies del análisis topográfico de los concretos. La Figura 19 presenta la topografía superficial de las pastas a 118 días de edad. Las alturas medias aritméticas obtenidas de las superficies fueron: para la pasta con cementante a1 12,2 μm , para la pasta con cementante a2 16,3 μm , para la pasta con cementante a3 12,1 μm , y para la pasta con cementante a4 28,5 μm . Las Figuras 20-23

presentan la evolución de las pastas a partir de micrografías tomadas a 3, 28, 56, y 118 días de edad. En la parte inferior de cada foto se presenta la altura media aritmética calculada. En términos generales sobresalen las mayores alturas obtenidas con la pasta de cementante a4, seguidas de las alturas de las pastas con cementante a2. Hay que destacar que las menores resistencias mecánicas de las mezclas de mortero y concreto fueron obtenidas con estos mismos cementantes.

Los resultados del análisis superficial topográfico realizado en las pastas se pueden relacionar con la capacidad cementante de los materiales estudiados. Los detalles topográficos en las muestras permitieron identificar una mayor uniformidad y densidad en el cementante a1 (Figura 19.a y Figura 20) en comparación con el cementante a4 (Figura 19.d y Figura 23). La parcial integración de la FA y de la GBFS a la masa total fue evidenciada en las imágenes pudiéndose observar partículas de apreciable tamaño inactivas o hidratadas muy incipientemente. Este hecho afectó de manera significativa las propiedades mecánicas de los morteros y concretos elaborados con los cementantes a2, a3 y a4.

Las características físicas y de composición de las materias primas permiten hacer las siguientes observaciones: se identificó contenido de calcita en el CPC (16%); la pérdida por ignición para el CPC fue de 13.45% mayor a la permitida por la clasificación estándar ASTM C150; se encontraron superficies específicas Blaine en el CPC mayores a las típicas encontradas en un OPC ($\sim 3818 \text{ cm}^2/\text{g}$), y densidades del CPC menores a las del cemento portland ordinario; se encontró una menor proporción de contenido amorfo en la FA (33%) respecto a la GBFS (97%), y como es típico, mayor contenido de CaO en la GBFS que en la FA. Con estos resultados al parecer la GBFS tiene un mejor comportamiento debido a que es una adición más activa, y fundamentalmente se detecta la presencia de adiciones incorporadas de fábrica en el CPC, las cuales disminuyen la posibilidad de reactividad de la FA y la GBFS agregadas en este estudio. Adicionalmente el bajo contenido amorfo, el bajo contenido de CaO, y los altos inquemados de la FA, comprometieron desfavorablemente su actividad puzolánica. Bajo estas circunstancias se puede interpretar que a mayor contenido de adición mayor cantidad de GBFS y FA no reactiva, menor cantidad

de silicato de calcio hidratado (CSH), menor resistencia, y también mayor altura media aritmética evaluada en la topografía superficial de las pastas.

Esto explica por qué la pasta con cementante a1 ofreció la menor intensidad topográfica, la pasta con cementante a2 y a3 intensidades intermedias, y la pasta de cementante a4 la mayor intensidad. Concordantemente las mayores y menores resistencias mecánicas en morteros y concretos,

fueron adquiridas con los cementantes usados en las pastas de menor y mayor intensidad topográfica respectivamente.

Por supuesto, la reactividad de las adiciones, y en general el mecanismo de hidratación, también se vio influenciado por otros factores como el tamaño de las partículas y el área superficial específica de la FA y la GBFS molida.

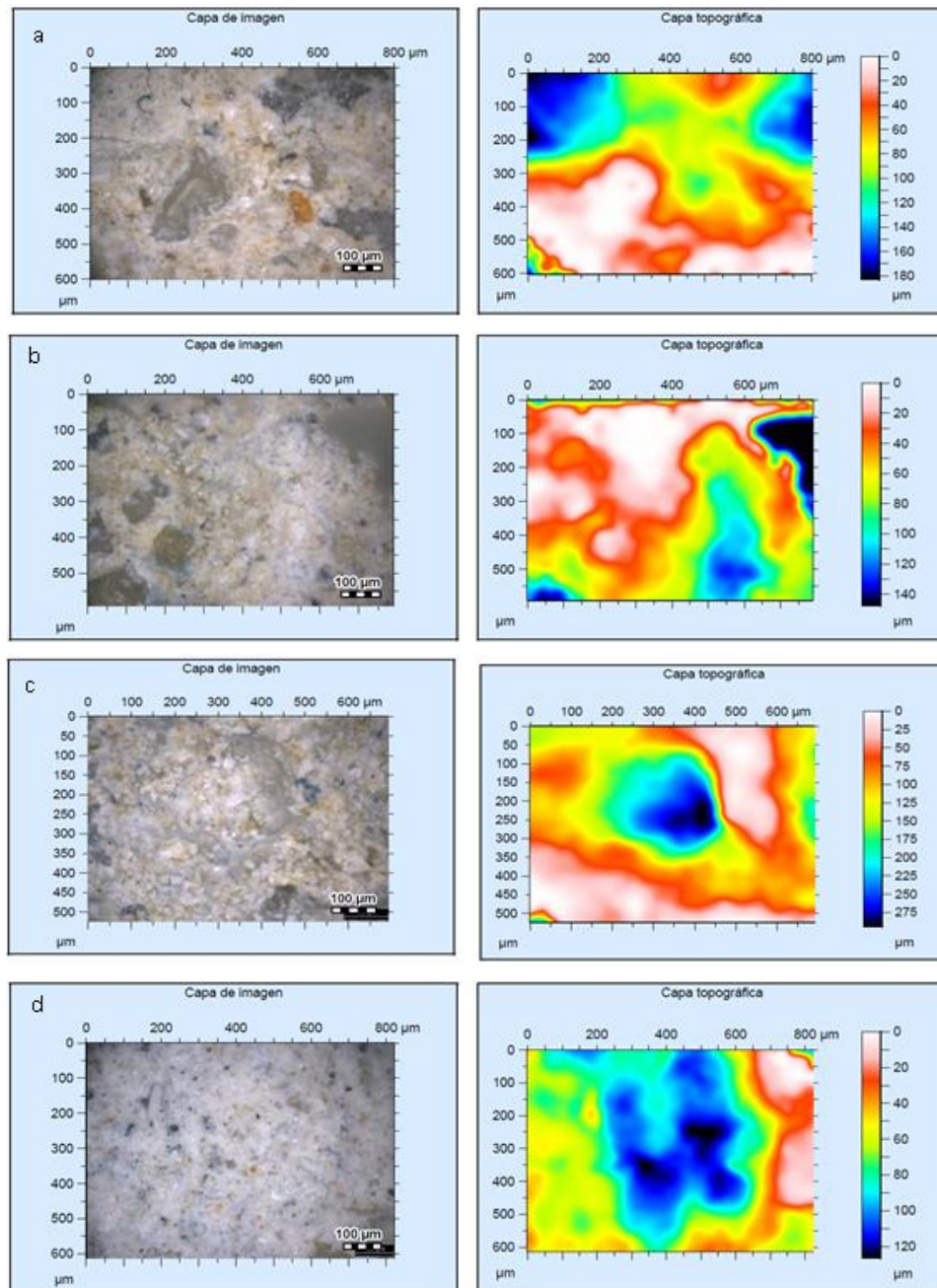


Figura 13. Micrografías ópticas de alta resolución de concretos sin carbonatación artificial con 118 días de edad a 350x (a) a1; (b) a2; (c) a3; (d) a4.

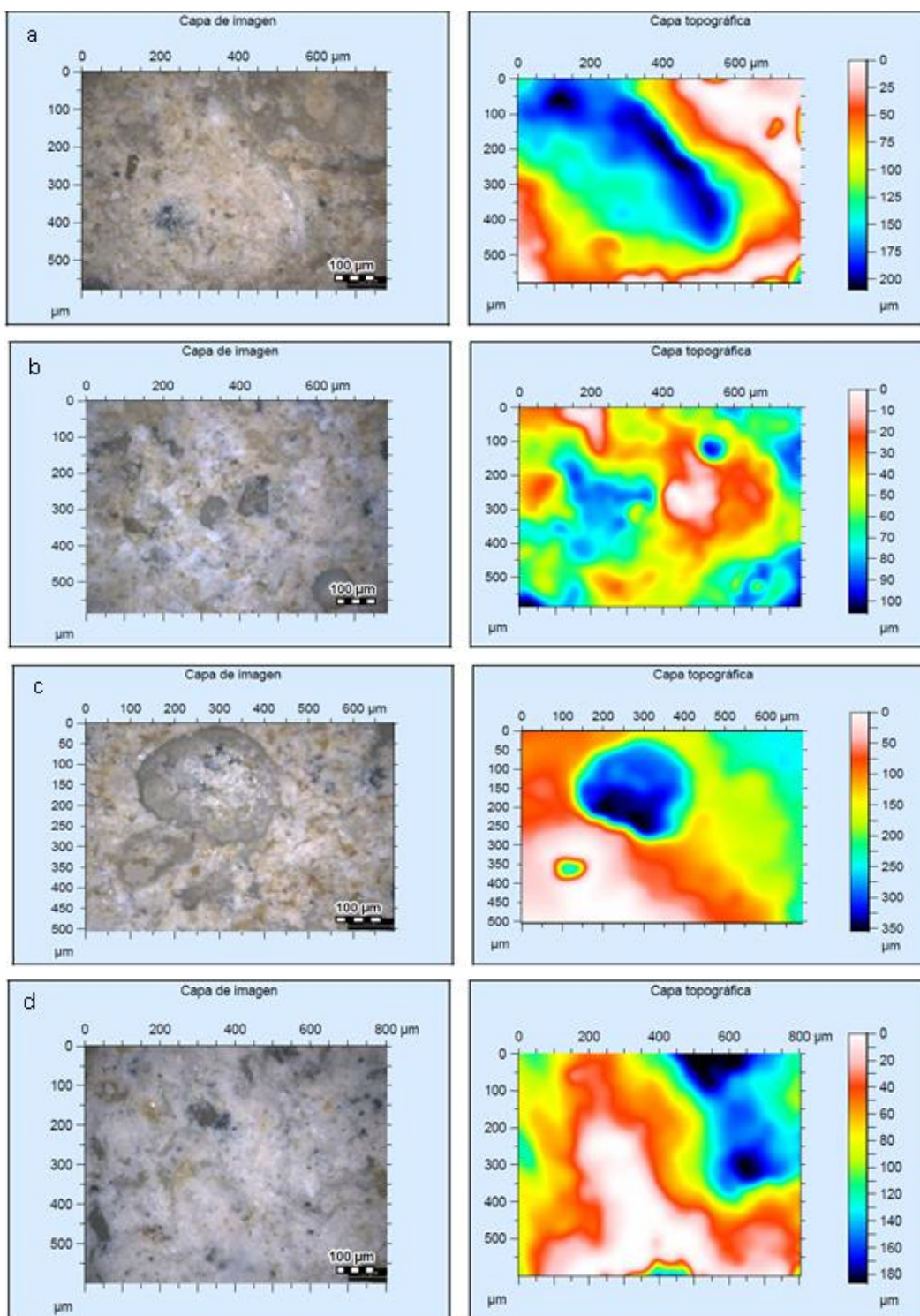


Figura 14. Micrográficas ópticas de alta resolución de concretos con carbonatación artificial a 118 días de edad y 350x (a) a1; (b) a2; (c) a3; (d) a4.

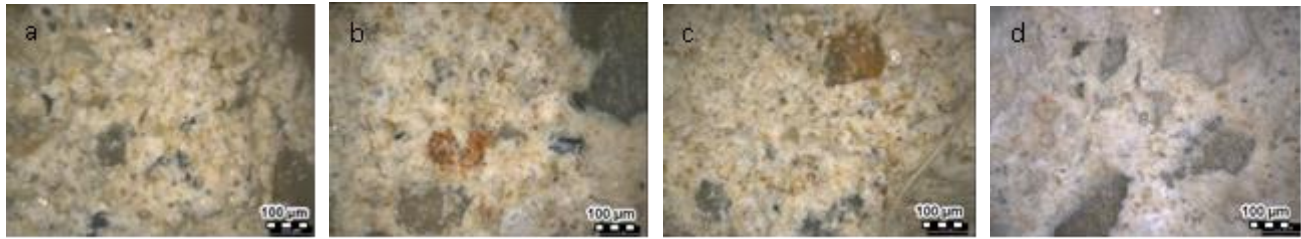


Figura 15. Micrografías ópticas de alta resolución de concretos de cementante a1 con aumento de 350x a la edad de (a) 3 días; (b) 7 días; (c) 28 días; (d) 56 días.

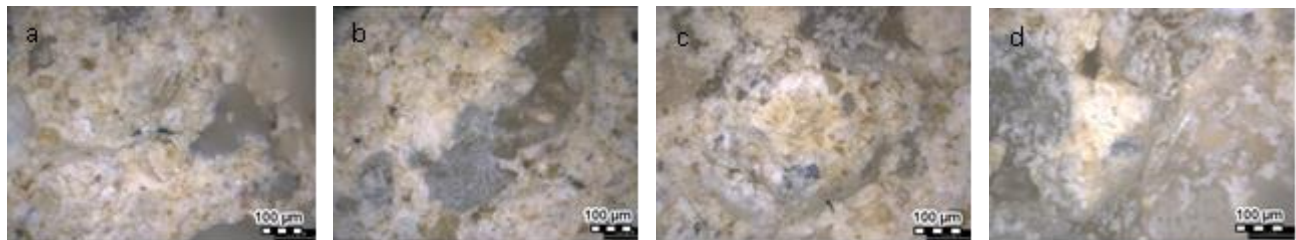


Figura 16. Micrografías ópticas de alta resolución de concretos de cementante a2 con aumento de 350x a la edad de (a) 3 días; (b) 7 días; (c) 28 días; (d) 56 días.

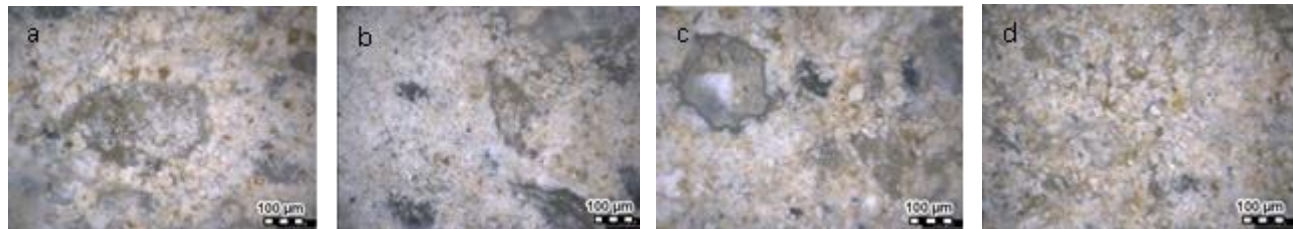


Figura 17. Micrografías ópticas de alta resolución de concretos de cementante a3 con aumento de 350x a la edad de (a) 3 días; (b) 7 días; (c) 28 días; (d) 56 días.

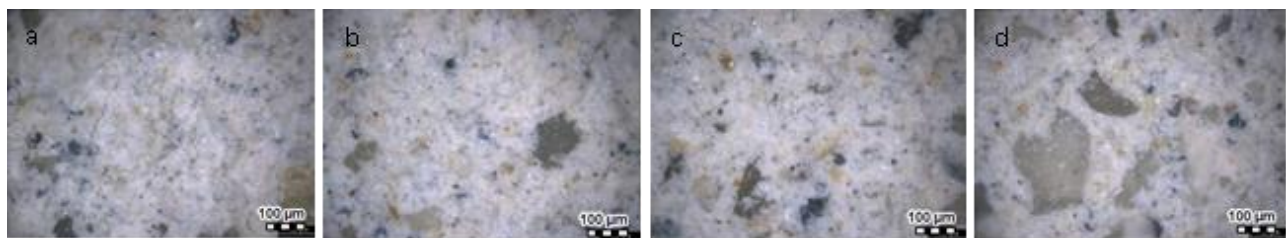


Figura 18. Micrografías ópticas de alta resolución de concretos de cementante a4 con aumento de 350x a la edad de (a) 3 días; (b) 7 días; (c) 28 días; (d) 56 días.

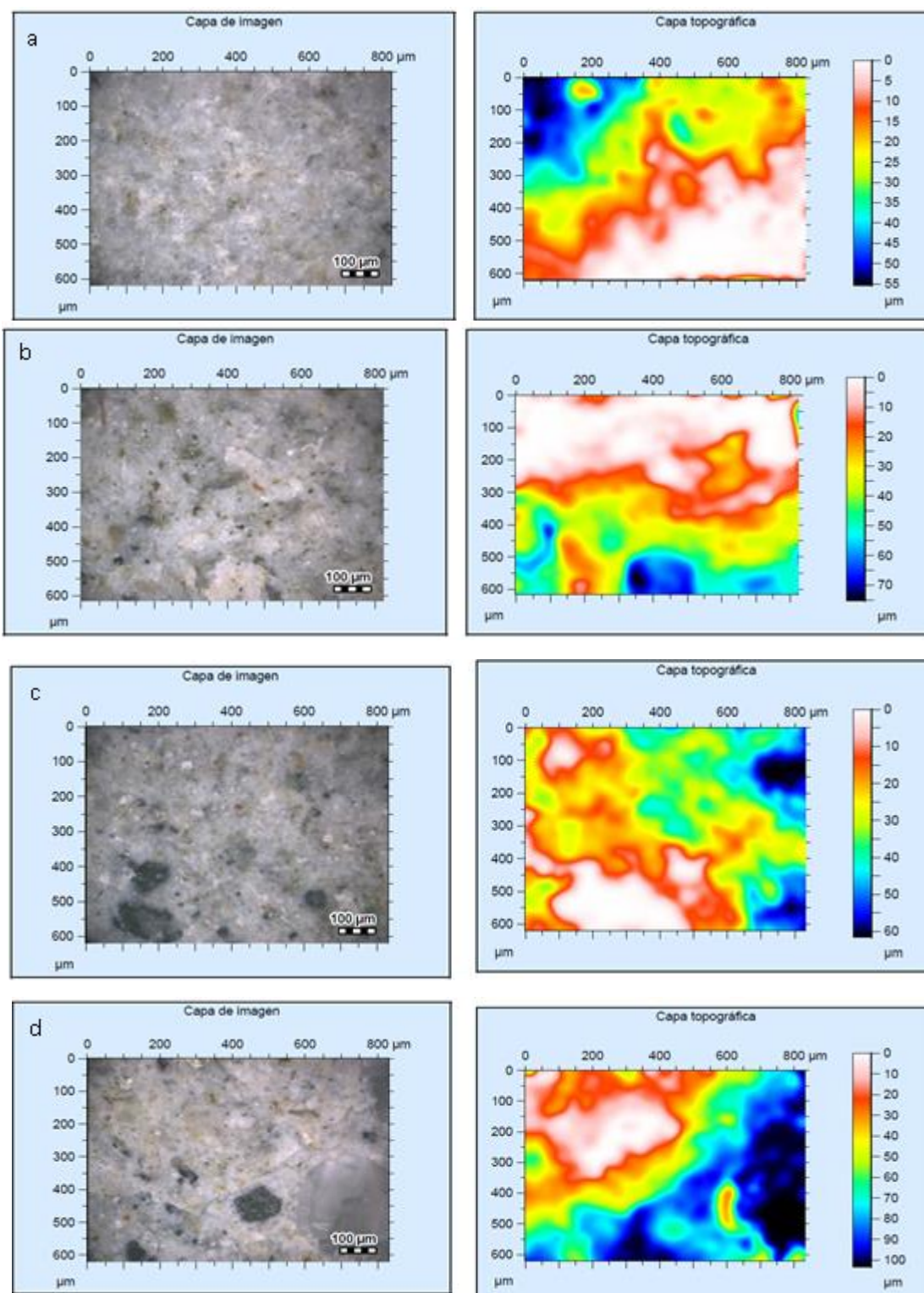


Figura 19. Micrografías ópticas de alta resolución de pastas con 118 días de edad a 350x (a) a1; (b) a2; (c) a3; (d) a4.

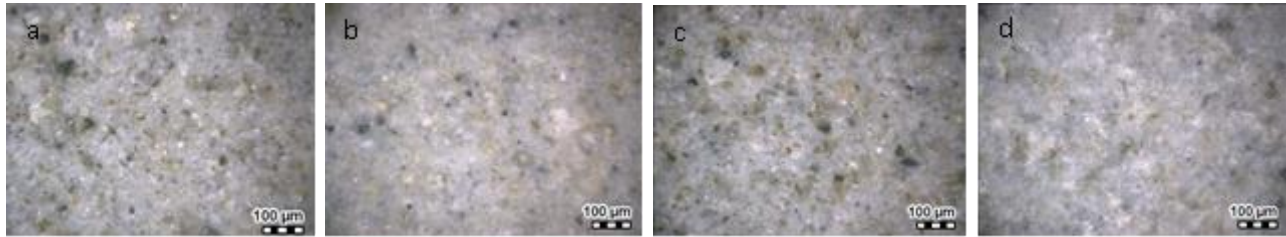


Figura 20. Micrografías ópticas de alta resolución de pastas de cementante a1 con aumento de 350x a la edad de (a) 3 días; (b) 28 días; (c) 56 días; (d) 118 días.

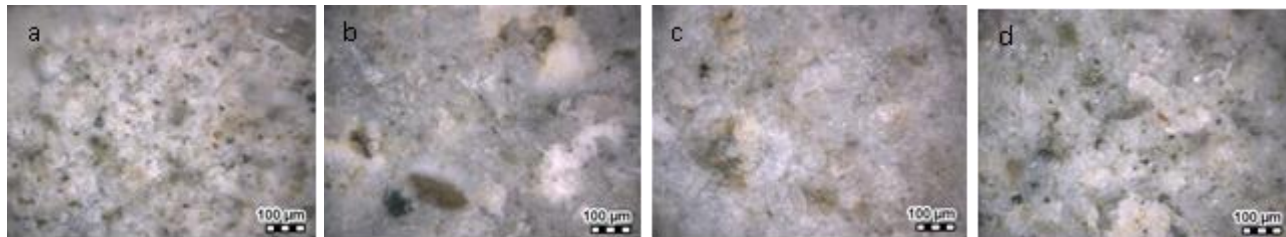


Figura 21. Micrografías ópticas de alta resolución de pastas de cementante a2 con aumento de 350x a la edad de (a) 3 días; (b) 28 días; (c) 56 días; (d) 118 días.

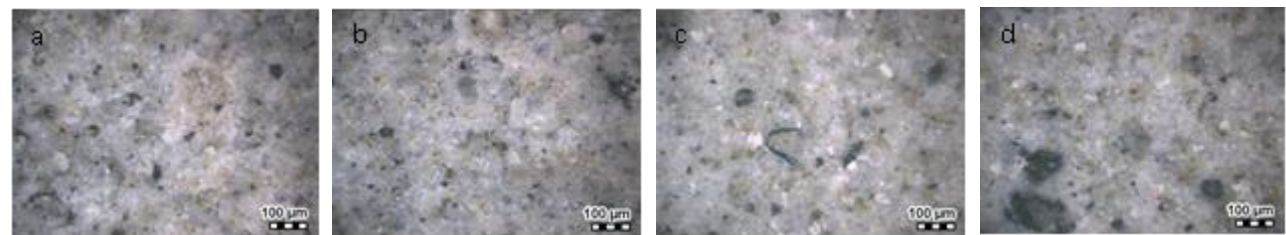


Figura 22. Micrografías ópticas de alta resolución de pastas de cementante a3 con aumento de 350x a la edad de (a) 3 días; (b) 28 días; (c) 56 días; (d) 118 días.

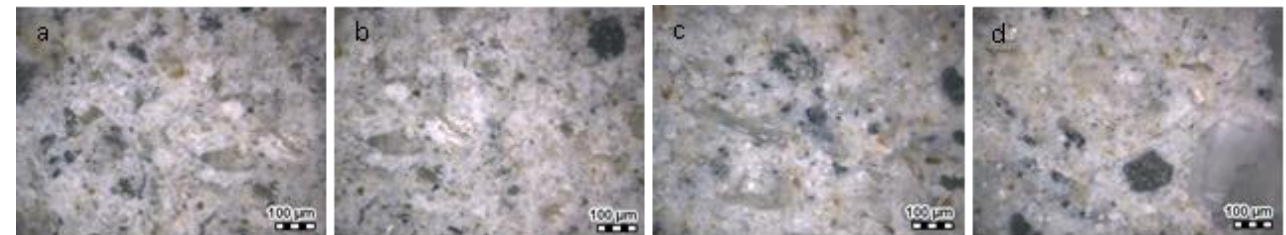


Figura 23. Micrografías ópticas de alta resolución de pastas de cementante a4 con aumento de 350x a la edad de (a) 3 días; (b) 28 días; (c) 56 días; (d) 118 días.

4. CONCLUSIONES

La FA y la GBFS, a pesar de ser consideradas adiciones activas, no adquirieron la capacidad suficiente de reacción con el agua en ambiente alcalino y con el hidróxido cálcico disponible de la hidratación del CPC, para obtener mayores resistencias a las presentadas por las mezclas de solo

CPC. En todos los casos se mostró desmejora en la resistencia mecánica, evidenciando la formación de productos menos cohesivos y estables.

Se evidenciaron altos contenidos de adiciones en el CPC, propios de su elaboración, los cuales sumados a los SCMs usados en la investigación, constituyeron una sobre exigencia de alcalinidad que no permitió aprovechar la reactividad plena de

las adiciones.

Especímenes de concreto y pasta fueron analizados a diferentes edades con el microscopio óptico de alta resolución. La topografía superficial de los concretos mostró imágenes que no aportaron diferencias entre el uso de uno y otro cementante. La heterogeneidad de los materiales y la interacción con los agregados durante la preparación de las muestras, interfirió en las alturas de superficie generadas. En las pastas de cementante analizadas topográficamente se encontraron las mayores alturas en las superficies obtenidas con la pasta de cementante a4, las cuales corresponden a las que tienen las menores resistencias mecánicas en las mezclas de mortero y concreto. Este comportamiento topográfico fue característico del cementante a4, el cual contiene el mayor contenido de adición.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, el Instituto para la Investigación e Innovación en Ciencia y Tecnología de Materiales INCITEMA, y la Universidad Nacional de Colombia.

6. REFERENCIAS

- [1]. Jalal M, Pouladkhan A, Harandi OF, Jafari D. *Constr Build Mater.* 2015; 94: 90-104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.001>.
- [2]. Fernández-Carrasco L, Torrén-Martín D, Martínez-Ramírez S. *Cement Concrete Comp.* 2012; 34 (10): 1180-1186. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.06.016>.
- [3]. McCarter WJ, Chrisp TM, Starrs G, Adamson A, Basheer PAM, Nanukuttan SV, Srinivasan S, Green C. *Cem. Concr. Res.* 2013; 50: 26-33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.008>.
- [4]. Fonseca FS, Godfrey RC, Siggard K. *Constr Build Mater.* 2015; 94: 719-727. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.115>.
- [5]. American Concrete Institute. *Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete*, Technical Report ACI 233R-95 (Reapproved 2000). EE.UU: ACI Committee 233, 2000.
- [6]. Özbay E, Sahmaran M, Lachemi M, Yücel HE. *ACI Mater. J.* 2013; 110 (1): 3-43.
- [7]. Shaikh FUA, Supit, SWM. *Constr Build Mater.* 2015; 82: 192-205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.068>.
- [8]. American Concrete Institute. *Use of Fly Ash in Concrete*, Technical Report ACI 232.2R-03. EE.UU: ACI Committee 232, 2003.
- [9]. Flatt RJ, Roussel N, Cheeseman CR. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012; 32: 2787-2798. [doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.012](http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.012)
- [10]. Makhoulfi Z, Chettih M, Bederina M, Hadj Kadri EL, Bouhicha M. *Constr Build Mater.* 2015; 95: 647-657. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.050>
- [11]. Jeong Y, Park H, Jun Y, Jeong JH, Oh JE. *Constr Build Mater.* 2015; 95: 96-107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.158>.
- [12]. Bostanci SC, Limbachya M, Kew H. *J Clean Prod.* 2015; Article in press: 1-11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.070>.
- [13]. Ahmaruzzaman M. *Prog Energ Combust.* 2010; 36 (3): 327-363. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>.
- [14]. Juenger MCG, Siddique R. *Cement Concrete Res.* 2015; 78: 71-80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.011>.
- [15]. Schneider M, Romer M, Tschudin M, Bolio H. *Cement Concrete Res.* 2011; 41: 642-650. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.011>.
- [16]. Norma ASTM C 150, *Standard Specification for Portland Cement*, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
- [17]. Norma NTC 121, *Especificación de desempeño para cemento hidráulico*, Bogotá DC. (Colombia): Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, 2014.
- [18]. Mathia TG, Pawlus P, Wiczorowski M. *Wear.* 2011; 271: 494-508. [doi:10.1016/j.wear.2010.06.001](http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.06.001)
- [19]. Vlahović MM, Savić MM, Martinović SP, Boljanac TĐ, Volkov-Husović TD. *Mater. Des.* 2012; 34: 346-354. [doi:10.1016/j.matdes.2011.08.026](http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.08.026)
- [20]. Hoła J, Sadowski Ł, Reiner J, Stach S. *Constr Build Mater.* 2015; 84: 111-120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.014>
- [21]. Horgnies M, Chen JJ. *Cement Concrete Comp.* 2014; 52: 81-90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.05.014>

10

- [22]. Fiorio B. Constr Build Mater. 2005; 19: 366-375. doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.07.020
- [23]. Erdem S, Dawson AR, Thom NH. Cement Concrete Res. 2012; 42: 447-458. doi:10.1016/j.cemconres.2011.11.015
- [24]. Korpa A, Kowald T, Trettin R. Cement Concrete Res. 2008; 38: 955-962. doi:10.1016/j.cemconres.2008.02.010
- [25]. Ferrari L, Kaufmann J, Winnefeld F, Plank J. Constr Build Mater. 2012; 35: 92-96. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.089>
- [26]. Leica Microsystems. Brochure LAS Maps Start - Software de procesamiento de imágenes de superficies y metrología [en línea]. Heerbrugg (Suiza), 2011 [citado 8-oct-2015]. Disponible a través de: <http://www.leica-microsystems.com>
- [27]. Norma ASTM C1157/C1157M, Standard Performance Specification for Hydraulic Cement, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2011. doi:10.1520/C1157_C1157M-11
- [28]. Norma ASTM C187, Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1998.
- [29]. Norma ASTM C230/C230M, Standard Specification for Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1998.
- [30]. Norma ASTM C109/C109M, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens), West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
- [31]. Norma ASTM C192/C192M, Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2000.
- [32]. Norma ASTM C204, Standard Test Method for Fineness of Hydraulic Cement by Air Permeability Apparatus, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1996.
- [33]. Norma ASTM C188, Standard Test Method for Density of Hydraulic Cement, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1995.
- [34]. Norma ASTM D3173, Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2011. doi:10.1520/D3173-11
- [35]. Galán I. Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH, Tesis Ph.D. Madrid (España): Universidad Complutense de Madrid, 2011.
- [36]. Norma ASTM C191, Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1999.
- [37]. British Standards Institution, "Methods of testing cement, Heat of hydration, Semi-adiabatic method". En: BS EN 196-9, British Standard, 2003.
- [38]. Norma ASTM C39/C39M, Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2001.
- [39]. Norma ASTM C618, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 2005.
- [40]. Norma ISO 25178-2, Geometrical product specifications (GPS) - Surface texture: Areal - Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters, Geneva (Switzerland): International Organization for Standardization, 2012.
- [41]. Kalisz J, Zak K, Grzesik W, Czechowski K. Journal of Machine Engineering. 2015; 36 (1): 71-80.
- [42]. Ozturk AU. Comp Mater Sci. 2007; 41: 127-133. doi:10.1016/j.commat.2007.03.006
- [43]. Norma ASTM C856, Standard Practice for Petrographic Examination of Hardened Concrete, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1995.
- [44]. Norma ASTM C457, Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete, West Conshohocken, Pa. (EE.UU.): American Society for Testing and Materials, 1998.

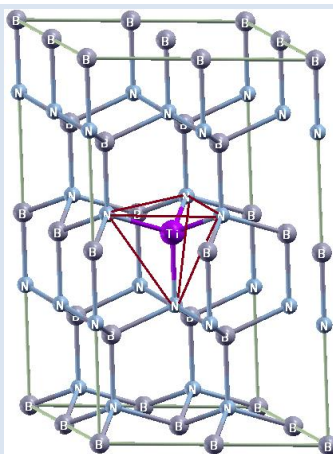
ELECTRONIC STRUCTURE AND THE HALF-METALLIC FERROMAGNETIC BEHAVIOR OF THE Ti-DOPED BN SYSTEM STUDIED USING FIRST-PRINCIPLES

Gladys Casiano Jiménez¹, César Ortega López¹, Miguel J. Espitia R.^{2*}

1: Grupo Avanzado de Materiales y Sistemas Complejos GAMASCO, Universidad de Córdoba, Montería Colombia.

2: Grupo GEFEM. Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá D.C., Colombia

* e-mail: mespitiar@udistrital.edu.co



ABSTRACT

In this work using the first-principles in the framework of Density Functional Theory the structural properties, electronic structure and magnetism of Ti-doped w-BN are studied. Our calculations were performed with the ultrasoft pseudopotentials method, employed exactly as implemented in Quantum ESPRESSO code. For the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ concentrations it is found a ferromagnetic and half-metallic behavior with 100% carrier spin polarization of the conduction carriers in the ground state. The calculations showed that the substitution of a Ti atom at the B site ($B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ compound) introduces a magnetic moment of $1.0 \mu_B$, while two Ti atoms substitutions ($B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compound) introduce a magnetic moment of $2.0 \mu_B$. These magnetic properties come from hybridization and polarization of states Ti-3d and their first neighboring B-2p and first neighboring N-2p atoms. Calculated magnetic properties indicate that Ti-doped w-BN compound can potentially be used in diluted magnetic semiconductors or as spin injectors.

Keywords: w-BN, half-metallic behavior, electronic and magnetic properties.

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y COMPORTAMIENTO SEMIMETÁLICO Y FERROMAGNÉTICO DEL SISTEMA BN DOPADO CON Ti ESTUDIADO USANDO PRIMEROS PRINCIPIOS

RESUMEN

En este trabajo usando primeros principios en el marco de la Teoría del funcional de la Densidad, se estudiaron las propiedades estructurales, la estructura electrónica y magnetismo del w-BN dopado con Ti. Nuestros cálculos fueron ejecutados con el método de pseudopotenciales ultrasuaves, tal como está implementado en el código Quantum ESPRESSO. Se encontró que las concentraciones $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ y $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ poseen un comportamiento ferromagnético y semimetálico con una polarización de espín del 100% de los portadores de conducción en el estado base. Los cálculos muestran que la sustitución con un átomo de Ti en el sitio del B (compuesto $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$) introduce un momento magnético de $1.0 \mu_B$, mientras que la sustitución con dos átomos de Ti (compuesto $B_{0.875}Ti_{0.125}N$) introduce un momento magnético de $2.0 \mu_B$. Estas propiedades magnéticas provienen de la hibridación y polarización de los estados Ti-3d y de sus primeros vecinos N-2p y B-2p. Estas propiedades indican que w-BN dopado con Ti puede ser potencialmente usado como un semiconductor magnético diluido o como inyectores de espín.

Palabras Claves: w-BN, comportamiento semimetálico, propiedades electrónicas y magnéticas.

1. INTRODUCTION

In recent years, many experimental and theoretical studies on the properties of boron nitride (BN) [1-5] due to its excellent physical, mechanical, and thermal properties, such as high-temperature stability, chemical inertia, a high degree of hardness, a low coefficient of thermal expansion, a high melting point, and high thermal conductivity [6-9]. BN is a semiconducting material BN and has a broad range of potential applications, such as in high-temperature ceramic material that can withstand an extremely harsh environment, radio frequency and high-frequency high-power laser diodes, light-emitting diodes operating in the ultraviolet region, solar detectors, field-effect transistors, and high electron mobility transistors [10-15]. Owing to the variable bonding character, BN can exist in different crystallographic phases, such as zincblende (cubic) boron nitride (c-BN) [16-18], wurtzite (w), boron nitride (w-BN) [17, 19, 20], hexagonal (h) boron nitride (h-BN) [4, 5], and rhombohedral (r) boron nitride (r-BN) [1, 2]. Boron nitride has been experimentally grown in hexagonal [5], zincblende [18], and wurtzite [20] phases. At the same time, theoretical and experimental investigations have shown that h-BN and r-BN are easily compressible, while the sp^3 hybridized in c-BN and w-BN phase belongs to the class of superhard materials. Over the last few years, BN has received extensive attention because of its possible use as a diluted magnetic semiconductor (DMS) with potential applications in the field of spintronic. For these applications, ferromagnetism at room temperature is a requirement. Recently, high-temperature ferromagnetism has been reported by many researchers for several types of transition-metal (TM)-doped semiconducting oxides and nitrides [21-23]. Kurdyumov et al. [19] and Soma et al. [20] grew and characterized w-BN. Ohba et al. [24] studied the structural, dielectric and dynamic properties of w-BN using first-principles calculations. He et al. [25], by means of DFT, proved that TM (TM = V, Cr, and Mn)-doped BN nanotubes can be used in spintronic. Boukra et al. [26], using first-principles calculations, showed that Mn-doped c-BN exhibits half-metallic and magnetic behavior. Lopez et al. [27] investigated the electronic and magnetic properties of Mn adsorption on the w-BN(0001) surface. However, investigations of Ti-, V- and Cr-doped w-BN in

volume, whether theoretical or experimental, are rare. For this reason, in the present paper we present a systematic theoretical study of the structural, electronic, and magnetic properties of the Ti-doped w-BN, $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ concentrations, due to potential applications in dilute magnetic semiconductors, spin injectors, and other applications in spintronic.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

The calculations were performed within the DFT framework using the Quantum ESPRESSO package [28]. The correlation and exchange effects of the electrons were dealt with using the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke, and Ernzerhof (PBE) [29]. Electron-ion interactions were treated with the pseudopotential method [30, 31]. The electron wave functions were expanded into plane waves with a kinetic energy cutoff of 40 Ry. For the charge density, a kinetic energy cutoff of 400 Ry was used. A $6 \times 6 \times 4$ Monkhorst-Pack mesh [32] was used to generate the k-points in the unit cell. The calculations were performed taking into account the spin polarization. To calculate the structural, electronic, and magnetic properties of pure BN, a 32-atom $2a \times 2b \times 2c$ wurtzite supercell was considered. The $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ concentrations were obtained by substituting one and two B-atoms in the supercell in the positions shown in Fig.1. Pure w-BN and the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds were modeled according to the special quasirandom structures approach [33], and the disorder aspects were ignored.

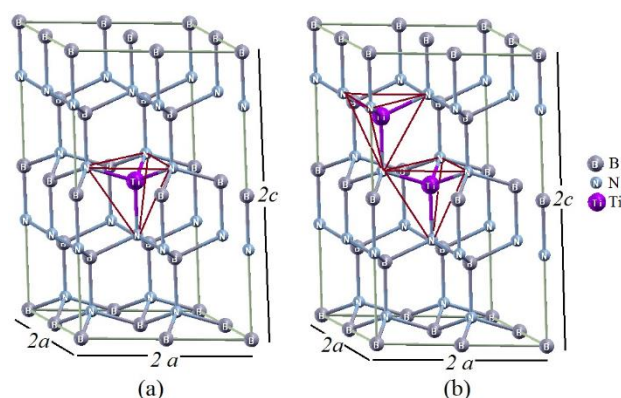


Figure 1. Unit cell of the ternary compound: (a) $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ (b) $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ after structural relaxation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Structural parameters

To determine the structural properties in the ground state, such as the lattice constant (a_0), the bulk modulus (B_0), the c/a ratio, and the total energy (E_0) of pure BN, $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ concentrations in the wurtzite structure, the total energy of the crystal was minimized as a function of supercell volume. The results were fit to the Murnaghan equation of state [34]. Additionally, the total energy variation was calculated as a function of the volume for the ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) phases in order to find the most favorable magnetic phase of the Ti-doped w-BN compounds. For this purpose, the $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compound was used to get even numbers of Ti atom for switching spin state up and down. Figure 2 shows the energy-volume curves for $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ concentrations.

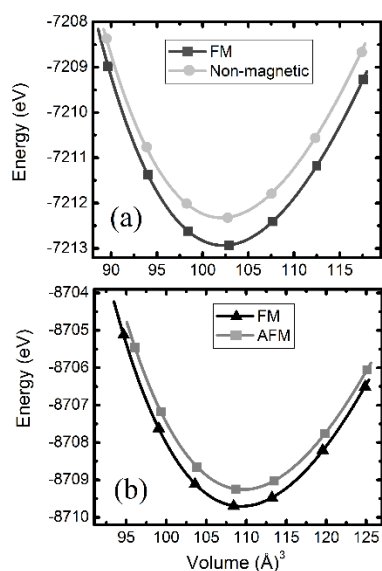


Figure 2. Total energy as a function of volume for (a) $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ (b) $B_{0.875}Ti_{0.125}N$.

Table 1. Lattice constant, c/a ratio, bulk modulus, total energy, and magnetic moment per cell of pure BN, $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ in the wurtzite structure. ^a Experimental Reference [20]. ^b Theoretical Reference [24]. ^c Theoretical Reference [35].

Compound	$a(\text{\AA})$	c/a	B_0 (GPa)	E_0 (eV)	μ (μ_B/cell)
BN	2.555	1.655	398.65	- 5717.368	0.0
	2.553 ^a	-	-	-	-
	2.532 ^b	1.654 ^b	396 ^b	-	-
	2.556 ^c	1.656 ^c	403 ^c	-	-
$B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$	2.587	1.696	323.76	- 7212.934	1.0
$B_{0.875}Ti_{0.125}N$	2.614	1.710	366.72	-8709.705	2.0

We can see in Figure 2(a) for the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ compound the calculated total energy of spin polarized state (FM phase) is lower than that of the non-spin polarized state (non-magnetic phase) by about 66.4 meV, while for the $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compound in the ground state the calculated total energy of spin polarized state (FM phase) is lower the AFM state, being the total energy differences between the FM and AFM states ($\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$) by about 45,23 meV, which indicates that the ground state of Ti-doped BN is ferromagnetic.

The lattice constant, the c/a value, the bulk modulus (B_0), the total energy (E_0), and the magnetic moment (μ_B) per cell are listed in Table 1, along with available experimental data and from other theoretical studies.

The calculated lattice constant (2.555 Å) for pure BN is in excellent agreement with that of experimental results (2.553 Å) [20]. Additionally, the lattice constant and c/a ratio agree well with values reported in other theoretical studies [24, 35], since they differ by less than one percent. The bulk modulus of w-BN agrees well with other theoretical studies [24, 35], with an error of about 0.97%. Calculated bulk modulus for w-BN is close to that of diamond (442 GPa). This may be attributed to the strong sp^3 B-N bonding and to a structure similar to diamond. We note that the values of the bulk modulus of the pure BN, $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ concentrations are higher, which confirms that they are quite rigid, making them good candidates for possible application in devices operated at high temperature and high power, as well as in hard coatings.

For the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ compound a similar result was obtained for Casiano et al. [36] in your study of $B_{1-x}Ti_xN$ ($x = 0.0625$) using first-principles calculations.

We can see in the table 1, when one and two B atoms in the $2a \times 2b \times 2c$ supercell is substituted with Ti atoms, the lattice constant in the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compound increases with respect to pure w-BN. This increase in the parameters may be due the radius of the Ti atom (1.47 Å) is much bigger than the atomic radius of B (0.98 Å). A similar behavior has been reported by Fan et al. [37] for $Al_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ compound in the wurtzite structure.

3.2 Electronic and magnetic properties

The theoretical lattice constants and the c/a ratio of pure BN, $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds in the wurtzite structure, listed in Table 1, were used to calculate the band structure and the spin-polarized density of states (DOS) along the high-symmetry paths in the first Brillouin zone. The band structure for pure BN and the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds are shown in Fig. 3.

Fig. 3(a) shows the band structure of pure BN. This confirms the indirect semiconductor behavior, with the top of the valence band located at the Γ point and the bottom of the conduction band at the K point of the Brillouin zone. We found an indirect band gap of about 5.4 eV. This value was calculated using the pseudopotential method and the GGA approximation; the magnitude of this gap agrees well with values reported in other theoretical papers, for example, 5.23 eV [35] calculated via the FP-LAPW-GGA method, 5.45 eV [38] calculated via LMTO-LDA, and 5.81 eV [39, 40] calculated via the OLCAO-LDA method. We note that the band gap calculated in the present paper (5.4 eV) is very close to the value of reference [38] calculated with the LDA approximation. This can be attributed to the fact that B and N atoms are light, and “since the variation of the electronic charge density in the light elements is small, the charge density gradient corrections involved in GGA are not large, and consequently this exchange correlation functional gives results similar to LDA, which is based on a uniform electron gas approximation with no gradient correction” [41].

Figures 3(b) and 3(c) show the band structure of the ternary $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds, respectively. We can observe that the minority spin (down) states preserve a band gap, with an energy gap 3.13 eV and 3.16 eV, respectively; but in the majority spin (up) states there is a penetration

towards the prohibited energy zone of the states 3d-Ti in greater proportion and states 2p-N and 2p-B in lesser proportion. Therefore, due to the substitution of a boron atom with Ti-atoms in the w-BN structure, it loses its semiconductor nature.

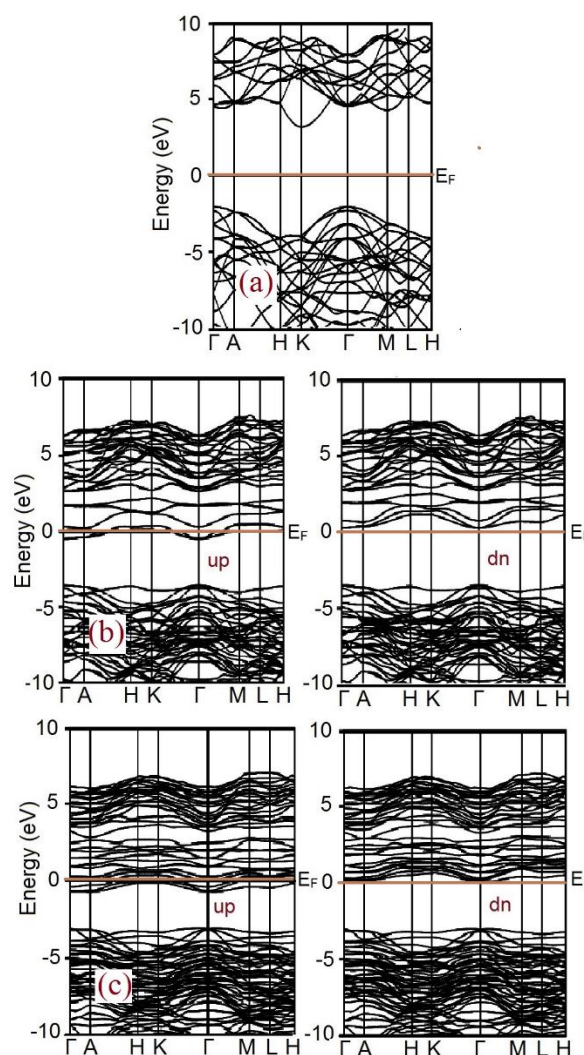


Figure 3. Band structure for (a) BN (b) $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ (c) $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds

The allowed ternary compounds exhibit half-metallic behavior, because spins up are conductors and spins down are semiconductors. We can see that the spin up orientation of the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds is partially filled and exhibits dispersed bands near the Fermi level. High polarization of the conduction carriers is confirmed by the fact that the Ti atom dopants couple ferromagnetically and that there is a high presence of conduction carriers in the majority spin channel. These compounds exhibit a spin polarization of

100% of the conduction carriers, and they are responsible for the conduction in Ti-doped w-BN. This is a requirement for spin injectors [42, 43]. This finding suggests that these ternary compounds can be efficiently used in spintronics.

In order to study the atomic contribution to the ferromagnetism, we calculated the total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) for the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds. The TDOS and PDOS are shown in Fig. 4 (a and b). The total density of states confirms that due to the Ti-atom substitution at the B site, the compounds have a half-metallic character. Fig. 4 (a and b) shows that the valence band between -10 and -3 eV originate mainly from hybrid states 2p-B and 2p-N. Additionally, in the valence band near the Fermi level, the spin-up density is mainly dominated by the 3d-Ti states and to a lesser extent by the 2p-B and 2p-N states, which cross the Fermi level. This indicates that all the magnetic properties come from strong hybridization between 3d-Ti and 2p-N states mainly, with a minimum contribution by 2p-B. A similar result was obtained by Boukra et al. [26] in their first-principles study of the magnetic properties of $B_{0.9375}Mn_{0.0625}N$ in the zincblende phase.

As we can see in Fig. 4 (a and b), the TDOS confirms the presence of some unoccupied states at the top of the valence band near the Fermi level, because there is no contribution of spin down in the valence band and the majority spin exhibits a hybridization between the 3d-Ti, 2p-B, and 2p-N states, resulting in a magnetic moment of $1.0 \mu_B/\text{cell}$ for the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $2.0 \mu_B/\text{cell}$ for $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds, respectively. These magnetic moment values are integers; therefore, this again confirms that each compound is half-metallic. In Figure 1 (a and b) and Figure 4 (a and b), we note that the tetrahedral crystal field formed by N-ions split fivefold 3d-MT (Ti, V and Cr) states into threefold degenerate high-energy t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz}) and twofold degenerate low-energy e_g (d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$) states. The crystal field splitting energy (defined as the energy difference between the e_g and t_{2g} states) is lesser than the exchange splitting energy (defined as the energy necessary to pair up electrons in the same orbitals), resulting in empty spin-down states which merge with the conduction band states. The hybridization between the 3d-Ti, 2p-B, and p-2p states induces finite magnetization in Ti as well

as neighboring N- and B-atoms. We calculated the contribution of each atom to the total magnetic moment: for $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ we found that main contribution to the magnetic moment is by the 3d-Ti orbitals ($0.88 \mu_B$), while each of the neighboring N and B atoms also contribute a small part ($0.011 \mu_B$ and $0.034 \mu_B$, respectively). Whereas for the $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compound the local contribution is $0.86 \mu_B$ for the Ti atom and $0.019 \mu_B$ and $0.031 \mu_B$ for the N and B atoms, respectively. In both compounds, the main contribution to the magnetic moment comes from the Ti atom. Boukra et al. [26] obtained a similar result in their first-principles study of the magnetic properties of the Mn-doped c-BN compound. Additionally, a similar behavior has been found for other III nitrides, for example V-doped GaN [44], Ti-doped AlN [45], V-doped AlN [46], and MT (MT = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)-doped AlN [47], where the main contribution to the total magnetic moment comes from the MT ion.

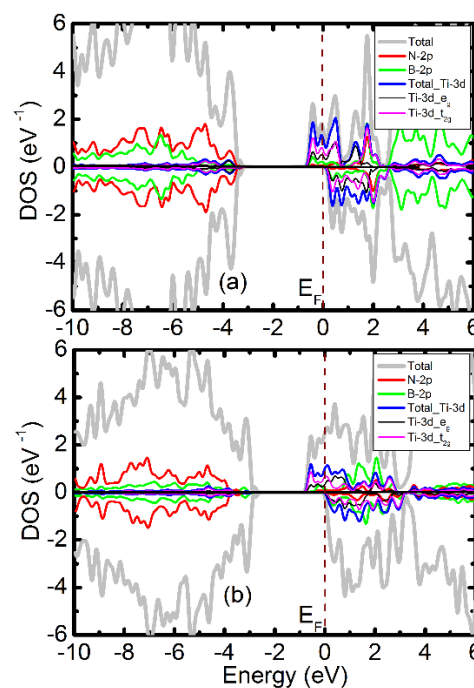


Figure 4. Total and partial density of states of the allowed ternary compounds (a) $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ (b) $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds.

4. CONCLUSION

First-principles total energy calculations to determine the structural, electronic, and magnetic properties of the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds were carried out. The calculated values

of the bulk modules were quite high; therefore, the ternary compounds are quite rigid. Therefore, could be used in devices operating high temperatures and for hard coatings. Also, we found that the compounds exhibit ferromagnetic and half-metallic behavior, due to the hybridization and polarization of 2d-Ti, 2p-N, and 2p-B orbitals that cross the Fermi level. Finally, we found that the $B_{0.9375}Ti_{0.0625}N$ and $B_{0.875}Ti_{0.125}N$ compounds exhibit magnetic properties with magnetic moments $1 \mu_B$ and $2 \mu_B$ per supercell, respectively. Therefore, these compounds are possible candidates for spintronic applications.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank the Research Division of Córdoba University for its financial support.

6. REFERENCES

- [1]. Furthmüller J, Hafner J, Kresse G. Phys. Rev. B 1994; 50: 15606.
- [2]. Liu L, Feng YP, Shen ZX. Phys. Rev. B 2003; 68: 104102.
- [3]. Kharlamov VS, Kulikov DV, Trushin YV. Vacuum 1999; 52: 407-410.
- [4]. Gao SP. Solid State Commun. 2012; 152: 1817-1820.
- [5]. Wittkowski T, Jorzick J, Jung K, Hillebrands B. Thin Sol. Films 1999; 353: 137-143.
- [6]. Wena G, Wu GL, Lei TQ, Zhou Y, Guo ZX. J. Europ. Ceram. Soc. 2000; 20: 1963-1928.
- [7]. Eicheler J, Lesniak C. J. Europ. Ceram. Soc. 2008; 28: 1105-1109.
- [8]. Lin Z, Yan-Liu A, Moon K, Wong CP. Comp. Sci. and Tech. 2014; 90: 123-128.
- [9]. Evans DA, McGlynn AG, Towlson BM, Gunn M, Jones D, Jenkins TE, Winter R, Poolton NR, J. Phys: Condens. Matt. 2008; 20: 075233.
- [10]. Wang H, Taychatanapat T, Hsu A, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo P, Palacios T. Elect. dive. Lett. 2011; 32 (9): 1209-1211.
- [11]. Pittroff W, Erbert G, Beister G, Bugge F, Klein A, Knauer A, Maeger J, Ressel P, Sebastian J, Staske R, Traenkle G. IEEE Trans. 2001; 24: 434-441.
- [12]. Subramani S, Devarajan M. IEEE Trans. 2014; 61: 3213-3216.
- [13]. Takahashi S, Yusuke I, Akinori K, Yuji H, Hirotaka O. J. Allo. And Comp. 615 (2014) 141-145.
- [14]. Watanabe K, Taniguchi T, Miya K, Sato Y, Nakamura K, Niiyama T, Taniguchi M. Diam. and Relat. Mat. 2011; 20: 849-852.
- [15]. Ishida H, Rimdusit S. Thermochimica Acta 1998; 320: 177-186.
- [16]. Kanoun MB, Mera A. E, Mera G, Cibert J, Aourag H. Solid-State Elect. 2014; 48: 1601-1606.
- [17]. Cappellini G, Satta G, Tenelsen K, Bechstedt F. Phys. Status Sol. B 2000; 217: 861
- [18]. Bundy FP, Wentorf RH. J. Chem. Phys. 1963 38: 1144.
- [19]. Kurdyumov AV, Solozhenko VL, Zelyavski WB. J. Appl. Cryst. 1995; 28: 540-545.
- [20]. Soma T, Sawaoka S, Saito S. Mater. Rese. Bulle. 1974; 9: 755-762.
- [21]. Gonzalez N, Majewski JA, Dietl T. Phys. Rev. B 2011; 83: 184417.
- [22]. Vargas-Hernandez C, Espitia-Rico M, Báez R. Comp. Condens. Matt. 2015; 4: 1-5.
- [23]. Cui XY, Fernandez-Hevia D, Delley B, Freeman AJ, Stampfl C. J. Appl. Phys. 2007; 101: 103917.
- [24]. Ohba N, Miwa K, Nagasako N, Fukumoto A. Phys. Rev. B 2001; 63: 115207.
- [25]. He KH, Zheng G, Chen G, Wan M, Ji GF. Phys. B Condens. Matt. 2008; 403: 4213-4216.
- [26]. Boukra A, Zaoui A, Ferhat M. Superla. and Microstru. 2012; 52: 880-884.
- [27]. Lopez W, Rodríguez JA, Fajardo F, Cardona R. J. Mag. and Mag. Mat. 2008; 320: e249-e252.
- [28]. Giannozzi P, Baroni S, Bonin NJ. Condens. Matt. 2009; 21: 395502.
- [29]. Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 1996; 77: 3865.
- [30]. Vanderbilt D. Phys. Rev. B 1990; 41: 7892.
- [31]. Laasonen K, Pasquarello A, Car R, Lee C, Vanderbilt D. Phys. Rev. B 1993; 47: 10142.
- [32]. Monkhorst H, Pack J. Phys. Rev. B 1976; 13: 5188.
- [33]. Zunger A, Wei SH, Ferreira L, Bernard J. E. Phys. Rev. Lett. 1990; 65: 353.
- [34]. Murnaghan FD. Proceedings of the National Academy Science U.S.A 1944; 30: 244-24
- [35]. Shimada K, Sota T, Suzuki K. J. Appl. Phys. 1998; 84: 4951.
- [36]. Fan SW, Yao KL, Huang ZG, Zhang J, Gao GY, Du GH. Chem. Phys. Lett. 2009; 482: 62-65
- [37]. Casiano Jiménez G, Ortega C, Espitia-Rico M. J. Mag. and Mag. Mat. 2016; 402: 156-160
- [38]. Christensen N. E, Gorczyca I. Phys. Rev. B 1994; 50: 4397.
- [39]. Xu Y.-N, Ching W. Y. Phys. Rev. B 1991; 44: 7787.

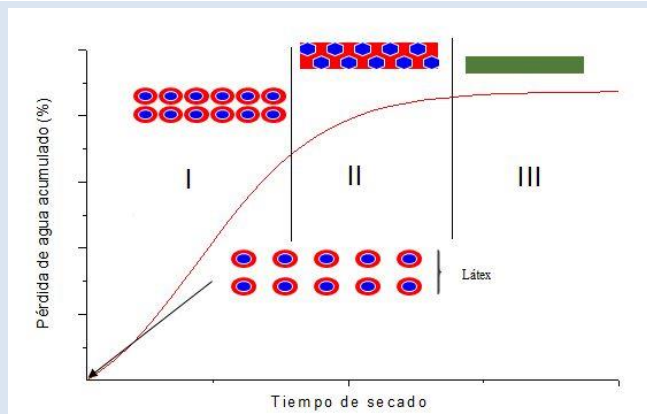
- [40]. Xu Y.-N, Ching W.Y. Phys. Rev. B 1993; 48: 4335.
- [41]. Ahmed R, Aleem F, Javad Hashemifar S, Akbarzadeh H. Phys. B 2007; 400: 297–306
- [42]. Ohno Y, Young D.K, Beschoten B, Matsukura F, Awschalom D.D. Nat. 1999; 402: 790.
- [43]. Espitia-Rico M, Díaz J, Ortega C. Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2015; 35 (2): 165-172.
- [44]. G. Yao, G. Fan, H. Xing, S. Zheng, J. Ma, S. Li, Y. hang, M. He, Chem. Phys. Lett., 529 (2012) 35–38
- [45]. Fan S.W, Yao K.L, Huang Z.G, Zhang J, Gao G.Y, Du G.H. Chem. Phys. Lett. 2009; 482: 62–65.
- [46]. Yao G, Fan G, Xing H, Zheng S, Ma J, Zhang Y, He L. J. Mag. and Mag. Mat. 2013; 331: 117–121.
- [47]. Kaczkowski J, Jezierski A. Acta Phys. Pol. A 2009; 115: 1-3.

COMPARACIÓN DE PERMEABILIDADES DE LAS PELÍCULAS DE POLÍMEROS PS/PAB SINTETIZADAS POR POLIMERIZACIÓN EN MICROEMULSIÓN Y EMULSIÓN

Mercedes Puca Pacheco^{1*}, María Guadalupe Neira Velázquez², Gonzalo Canché Escamilla³

1: Departamento de Ingeniería Industrial y Comercial, Universidad San Ignacio de Loyola, Av. La Fontana No 550, Lima12, Perú. 2: Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo, No. 140, Col. San José de los Cerritos, CP. 25294, Saltillo, Coahuila, México. 3: Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Calle 143, No. 130, CP 97200, Mérida, Yucatán, México

* e-mail: mpucap@hotmail.com



RESUMEN

En el presente trabajo se ha estudiado la permeabilidad de películas poliméricas que presentaron un núcleo y coraza compuesto por poliestireno y poli(acrilato de butilo) respectivamente, en proporción 40:60. Se realizó mediciones de coeficientes de permeabilidad a películas de polímero núcleo-coraza PSt/PBA = 40/60 empleando la Cámara de Permeación "Voyager". Los gases permeados fueron, nitrógeno, oxígeno, metano y dióxido de carbono, a una temperatura de 35°C y presiones de 2 y 4 atmósferas. De acuerdo a los resultados obtenidos, las permeabilidades de las películas empleando látex obtenido por polimerización en microemulsión fueron menores respecto a las obtenidas usando látex de polímeros núcleo-coraza obtenidos por polimerización en emulsión, y esto se debe a que mediante la polimerización en microemulsión se obtuvo nanopartículas de menor diámetro respecto a los obtenidos por emulsión. Asimismo, se encontró una relación directa entre el coeficiente de permeabilidad de los gases con las temperaturas críticas de los gases.

Palabras clave: Permeabilidad, películas poliméricas, polimerización.

PERMEABILITIES COMPARISON OF POLYMER FILM PS/PBA SYNTHESIZED BY POLYMERIZATION IN EMULSION AND MICROEMULSION

ABSTRACT

In this work we have studied the permeability of polymer films that had a core and shell composed by polystyrene and poly (butyl acrylate) in a mass relation of 40 and 60, respectively. Permeability coefficient measurements were made in the Permeation Chamber "Voyager". The permeated gases were nitrogen, oxygen, methane and carbon dioxide at a temperature of 35 °C and pressures of 2 and 4 atmospheres. According to the results, the permeabilities of the films using latex obtained by polymerization in microemulsion were lower compared to those obtained using latex core-shell polymer obtained by emulsion polymerization and this is due to that smaller diameter nanoparticles were obtained by microemulsion polymerization than those obtained by emulsion. Also, a direct relationship between the coefficient of permeability of gases with critical temperatures of the gases was found.

Keywords: permeability, polymeric films, polymerization.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros núcleo/coraza combinan las propiedades de dos polímeros distintos, uno rígido y otro ahulado [1]. Estos polímeros son obtenidos en un proceso de dos etapas: en la primera etapa se prepara la semilla de uno de los polímeros mientras que en la segunda etapa se agrega el otro monómero (y con frecuencia también se agrega pequeñas cantidades de un monómero funcionalizado para impartir mejores propiedades), el cual (o los cuales) forma(n) la coraza. El obtener este tipo de estructura, es muy importante ya que se puede lograr un efecto de sinergismo empleando dos polímeros con distintas propiedades.

Cabe recalcar que el empleo de partículas núcleo/coraza ayuda en la formación de película por la interdifusión de las cadenas poliméricas y que es una alternativa al empleo de solventes orgánicos, los cuales frecuentemente se adicionan en pequeñas cantidades a los látex para promover la formación de película, pero que debido a su toxicidad y por razones ecológicas, se ha prohibido su empleo [2].

Hay dos fenómenos principales durante el proceso de formación de la película, tales como la evaporación y deformación de las partículas poliméricas. Es necesario tener en cuenta que si la temperatura de filmificación es demasiado alta, la deformación de la partícula es más rápido que la evaporación, la cual causa la formación de burbujas en la película polimérica, pero si la temperatura de filmificación es demasiado baja o cerca a la temperatura de transición vítrea (T_g), las partículas necesitarían más tiempo para coalescer [3]. Por tanto, la solución es formar las películas a una temperatura en el rango de 10-20 °C más alto que la T_g de los polímeros presentes. En este experimento se tuvo que trabajar a una temperatura de formación de película de 25 °C; es decir, a una temperatura mayor de la temperatura de transición vítrea del poli(acrilato de butilo) ($T_g = -50^\circ\text{C}$), pero menor que la temperatura de transición vítrea del poliestireno ($T_g = 100^\circ\text{C}$), para evitar inversión de la coraza; es decir, se mantenga la estructura núcleo-coraza, aunque el núcleo fue entrecruzado para evitar la interpenetración de las cadenas desde la coraza hacia el núcleo.

Entre las aplicaciones de los polímeros núcleo-coraza se encuentra los recubrimientos (pinturas), adhesivos, manufactura de papel y tela y

modificadores de impacto [4]. Por otra parte, la permeabilidad es una propiedad que tiene gran importancia en la utilización de los plásticos del sector envase; por ejemplo, en láminas, películas y envases. En la mayoría de los casos se requiere que los materiales plásticos eviten el paso de determinados gases como el CO_2 , O_2 y otros. Además, el estudio del transporte de especies en sistemas poliméricos tienen un gran relevancia para diferentes aplicaciones [5,6].

Por ello, el estudio de las propiedades de permeabilidad es fundamental para prever las atmósferas que se pueden obtener cuando un plástico es utilizado para almacenar productos naturales vivos que presentan tasa respiratoria. En particular, es necesario conocer las permeabilidades de los plásticos ya que permiten realizar diseños de envases que pueden ser usados en alimentos, como membranas de separación gaseosa o en recubrimientos anticorrosivos [5,6]. La permeación de un gas a través de una membrana polimérica tiene lugar en tres etapas: La disolución de un gas en la interfase membrana-disolución, la difusión de un gas a través de la membrana polimérica y la aparición del gas en la interfase opuesta de menor concentración. [7,8,9]

Por ello, el presente estudio permite dar a conocer que obteniendo partículas de polímero núcleo/coraza de tamaños de diámetro de partícula menores de 50 nm, éstas presentan menor permeabilidad frente a gases, comparado con las películas poliméricas preparadas a partir del látex, obtenidas por polimerización en emulsión; es decir, el tamaño de partícula influye notoriamente sobre la permeabilidad frente a los gases estudiados como el CO_2 , O_2 , CH_4 y N_2 .

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos

El estireno (St) con una pureza de 99%, adquirido de Scientific Polymer Products (SPP), fue pasado a través de una columna de intercambio iónico (TR-7 de Scientific Polymer Products) para eliminar el inhibidor (t-butylcatecol). El acrilato de butilo (BuA) con una pureza de 99%, adquirido de Scientific Polymer Products (SPP), fue pasado a través de una columna de intercambio iónico (HR-4 de Scientific Polymer Products) para eliminar el inhibidor (metiléster de hidroquinona). El agente entrecruzante y compatibilizante empleado fue el

metacrilato de alilo (ALMA) de Aldrich con una pureza del 98%. El bromuro de potasio (KBr) provenía de Scientific Polymer Product con una pureza de 99.3%. El fosfito de dibutilo con una pureza de 96% fue adquirido de Aldrich. Como surfactantes se emplearon el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), con una pureza del 99%, y el Bromuro Dodeciltrimetil amonio (DTAB) con una pureza del 98% y fueron adquiridos de Aldrich. Como sales se emplearon el bromuro de potasio (KBr) y el Fosfito de dibutilo (DBP). Como iniciadores se utilizó el persulfato de potasio (KPS) con una pureza de 99%, y el dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) (V-50) con una pureza de 99.5% de Wako Pure Chemical Industries. Como inhibidor de la reacción se usó hidroquinona (HQ) con una pureza de 99.5% de Productos Químicos Monterrey S.A.

2.2 Síntesis de los polímeros núcleo –coraza

La reacción se llevó a cabo mediante un proceso de polimerización en dos etapas: Para la obtención del látex con diámetro más pequeño se empleó la técnica de polimerización en microemulsión en presencia de sales, tales como una inorgánica como el bromuro de potasio (SI) y una sal orgánica como el fosfito de dibutilo (SO), y por otra parte, sin sal (SS), donde en estos tres casos se empleó 4 g de estireno para la formación del núcleo y 6 g de acrilato de butilo para la formación de la coraza.

Por otra parte, se llevó a cabo la polimerización en emulsión para la obtención de 10 y 20% de contenido de sólidos, la cuál está codificada como E10 y E20 respectivamente.

2.2.1 Síntesis de los polímeros núcleo –coraza por polimerización en microemulsión

2.2.1.1 Primera etapa (formación del núcleo)

Las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo a 60 °C en un reactor de tres bocas de 250 ml. Primero se disolvió 14.4 g DTAB en 81.6 g de agua bidestilada (con o sin sal) y luego se añadió 4 g de estireno y 0.04 g de metacrilato de alilo (ALMA). Para dar inicio a la reacción se agregó el V-50 (iniciador). Para mantener una atmósfera inerte, se burbujeó N₂ durante la reacción. La reacción tuvo una duración de 1 hora (ver figura 1).

A continuación se muestran las composiciones (% en peso) de las microemulsiones tipo o/w (aceite/agua) empleadas para la polimerización:

- Microemulsión sin sal (SS): 4.0% St/14.4% DTAB/ 81.6 %H₂O.
- Microemulsión con sal inorgánica (SI): 4.0% St/14.4% DTAB/81.6 % solución acuosa 1 M de KBr.
- Microemulsión con sal orgánica (SO): 4.0% St/14.4% DTAB/2.38% DBP/79.22% H₂O.

2.2.1.2 Segunda etapa (formación de la coraza)

Al látex obtenido en la primera etapa, se adicionó 6 g de acrilato de butilo y 0.06 g de ALMA (agente entrecruzante) para la formación de la coraza. Esta segunda etapa tuvo una duración de 1 hora.

2.2.2 Síntesis de los polímeros núcleo – coraza por polimerización en emulsión

2.2.2.1 Primera etapa (formación de núcleo)

En primer lugar se disolvió 1 g de CTAB; 88.9 g agua bidestilada; 10 g de estireno y 0.1 g de ALMA para obtener la emulsión, la cual fue también mantenido en agitación constante de 450 rpm y en ambiente inerte mediante burbujeo con gas nitrógeno y luego se agregó 0.1 g de persulfato de amonio (iniciador) para iniciar la reacción. Esta primera etapa tuvo una duración de 1 hora.

2.2.2.2 Segunda etapa (formación de la coraza)

Al látex formado en la primera etapa se le agregó 15 g de acrilato de butilo, la cual se dosificó a una velocidad de adición de 1.17 g/min, y una vez terminado la dosificación, se dejó reaccionar durante 3 horas para evitar que quede monómero residual y así se obtengan altas conversiones (ver figura 2).

De la misma forma se llevó a cabo para la obtención del látex con un contenido de sólidos de 20 % en la semilla a base de poliestireno, luego fue diluida hasta un contenido de sólidos del 10% y adicionado 15 g de acrilato de butilo para la formación de la coraza.

2.3 Formación de la película

La formación de la película se llevó a cabo empleando látex de polímeros PSt/PAB con composición 40/60 con un contenido de alrededor del 20% de sólidos que fueron concentrados a partir de los látex con bajo contenido de sólidos obtenidos mediante polimerización en microemulsión.

Para ello a los látex obtenidos con bajo contenido de sólidos se le eliminó previamente el tensioactivo y

las sales mediante lavados usando una celda de ultrafiltración, fueron concentrados por evaporación mediante agitación, hasta alcanzar la concentración

de alrededor del 20%. Para obtener las películas los látex se vertió en cajas petri y se secó a 25°C durante 5 días.

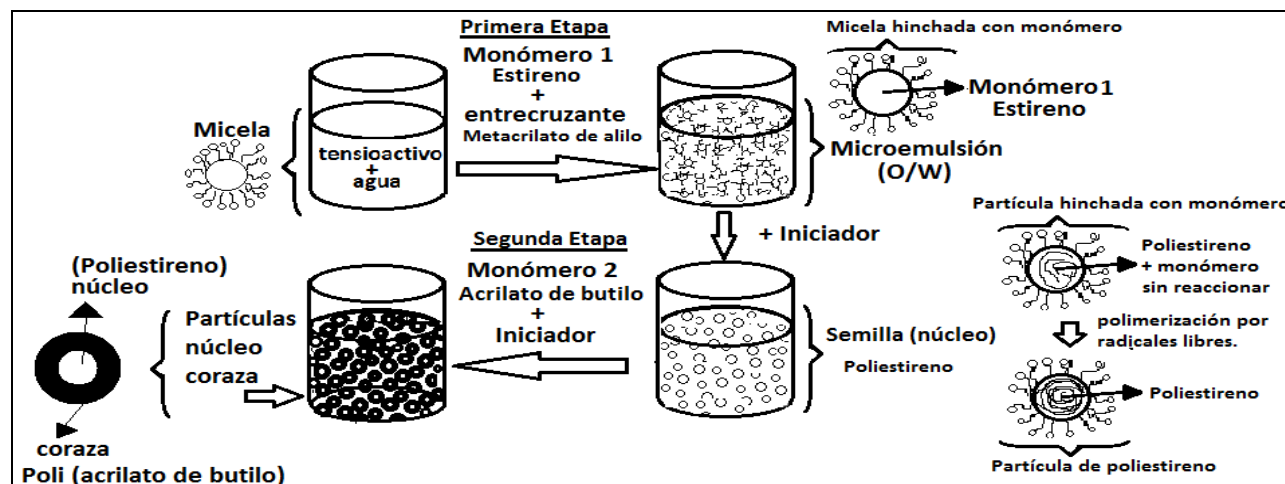


Figura 1. Proceso de síntesis de polímeros núcleo –coraza sintetizado por polimerización en microemulsión.

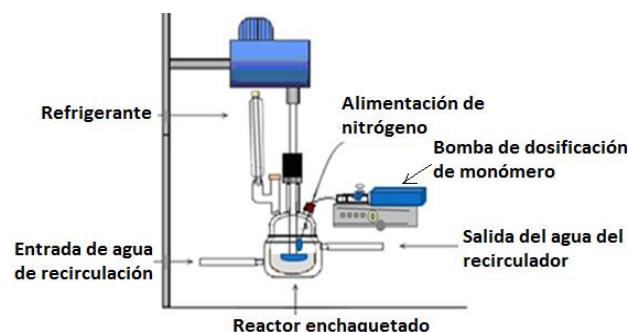


Figura 2. Diagrama del sistema empleado en las reacciones de polimerización en emulsión.

2.4 Caracterización

Las mediciones de tamaños de partículas se realizaron en un dispersor Malver 4700 equipado con un láser de He-Ne con una longitud de onda de 664 nm y una potencia de 60 mW. Se trabajó a 25 °C con un ángulo fijo de 90° y aperturas de 100, 200 y 300. Los látex originales fueron diluidos, dependiendo de la concentración del mismo con agua de grado HPLC filtrada mediante un filtro de 0.2 µm.

Los pesos moleculares de los polímeros obtenidos se determinaron en un cromatógrafo de permeación en gel Perkin Elmer modelo LC 30 RI, equipado con un fotómetro láser Dawn F De Wyatt Technology, y se utilizó el tetrahidrofurano (THF) grado

cromatográfico de Merck, como fase móvil.

La determinación de las transiciones vítreas (T_g) se midieron empleando un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments modelo Q100. Las corridas se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de -80 a 150 °C mediante un sistema de enfriamiento. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min. La cantidad de muestra empleada fue entre 9 y 12 mg y se usaron crisoles de aluminio de TA Instruments.

Para observar la morfología de las partículas de polímero en el microscopio electrónico de transmisión JEOL CX-100; el látex fue teñido con ácido fosfotúngstico (PTA) de Electrón Microscopy Sciences.

Se realizó mediciones de coeficientes de permeabilidad a películas de polímero núcleo-coraza PSt/PBA = 40/60. Las películas poliméricas presentaron un espesor de 20 ± 0.1 micrones. Los gases permeados fueron, nitrógeno, oxígeno, metano y dióxido de carbono, a una temperatura de 35°C y presiones de 2 y 4 atmósferas.

Las mediciones fueron realizadas en la Cámara de Permeación “Voyager” y el método utilizado para determinar la constante de permeabilidad, P , se basa en la medición del incremento de la presión con el tiempo sobre la parte de aguas debajo de la membrana a volumen constante, bajo condiciones donde el diferencial de presión entre la sección de

aguas arriba y aguas debajo de la membrana permanece constante.

El coeficiente de permeabilidad, P , está dado, en este tipo de medición, por la ecuación (1):

$$P = \frac{VIR^N}{ART_p} \left[\frac{dp}{dt} \right] \quad (1)$$

Donde:

V : Volumen de expansión del gas perneado, (cm^3),

A : Área de la membrana, (cm^2),

RN : Corrección del volumen que ocupa un mol de gas en condiciones estándar, (STP, 76 cmHg, 25°C),

$1 \text{ mol} = 22,415 \text{ cm}^3$ (STP).

La unidad convencional para expresar la permeabilidad es el Barrer, donde:

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \cdot \frac{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}.$$

La permeabilidad P_1 mide la velocidad de transporte de la especie permeante 1 en estado estable y es definido como sigue:

$$P_1 = \frac{\bar{N}_1 l}{p_1^u - p_1^d} \quad (2)$$

En donde $\bar{N}_1$ es el flujo molar de la especie 1 en una película polimérica de espesor l , y la diferencia en presiones parciales ($p_1^u - p_1^d$) entre las fases aguas arriba y aguas abajo, es la fuerza motriz del proceso [10, 11].

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Tabla 1 se reporta las conversiones obtenidas al final de la primera y segunda etapa, donde en la primera etapa se obtuvo conversiones mayores que el 89 %, lo cual indica que la probabilidad de que se formen copolímeros de PS-PAB durante la segunda etapa, es muy baja.

La Tabla 1 también muestra los diámetros promedio de las partículas al final de la primera y segunda etapa de síntesis de los polímeros núcleo-coraza. En esta tabla se puede observar que los diámetros promedio de las partículas al final de la segunda etapa son mayores que los de la primera etapa. Este crecimiento de las partículas sugiere que el monómero agregado en la segunda etapa polimeriza

sobre la semilla para formar la coraza. Sin embargo, el incremento del diámetro no descarta la formación de otras morfologías o la formación de nuevas partículas de homopolímero.

Para estimar la cantidad del segundo monómero que se incorpora sobre las semillas, se comparó el tamaño de partícula experimental con el valor esperado. Se supuso que (i) todo el monómero que reaccionaba en la segunda etapa se incorporaba en las partículas (núcleo) de manera uniforme, (ii) todas las partículas son del mismo tamaño y (iii) no se forman nuevas partículas. El diámetro de partícula del polímero núcleo/coraza se estimó usando las siguientes ecuaciones:

$$v_1 = \frac{4\pi r_1^3}{3} = \frac{\pi d_1^3}{6} \quad (3)$$

$$v_2 = \frac{\pi d_2^3}{6} \quad (4)$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3} = \frac{m_1 C_1 / \rho_1}{\left(\frac{m_1 C_1}{\rho_1} + \frac{m_2 C_2}{\rho_2} \right)} \quad (5)$$

donde: d_1 y d_2 son los diámetros de la semilla y de la partícula núcleo/coraza, respectivamente; v_1 y v_2 son los volúmenes de la semilla (núcleo) y de la partícula núcleo/coraza (segunda etapa); m_1 y m_2 son las masas del núcleo y de la partícula núcleo/coraza; d_1 es el diámetro de partícula del núcleo (experimental) y d_2 es el diámetro de partícula núcleo/coraza; C_1 y C_2 son las conversiones experimentales en la primera etapa, y en la segunda etapa, respectivamente; y ρ_1 y ρ_2 son las densidades del polímero en el núcleo y en la coraza, respectivamente (1.06 g/cm^3 para PSt y 1.08 g/cm^3 para PAB).

$$d_2 = \sqrt[3]{\frac{d_1^3 \cdot \left(\frac{m_1 C_1}{\rho_1} + \frac{m_2 C_2}{\rho_2} \right)}{m_1 C_1 / \rho_1}} \quad (6)$$

Dentro del error experimental y con las consideraciones hechas, los valores de los diámetros calculados y medidos son similares en la mayoría de los casos, indicando que casi todo el monómero adicionado en la segunda etapa se incorporaba sobre las semillas.

En la Tabla 2 se reporta los pesos moleculares

promedio en peso y en número obtenidos al final de la reacción. En general, los valores obtenidos son altos. También se puede apreciar que los pesos moleculares obtenidos cuando se utilizó la sal inorgánica son similares a los de los polímeros obtenidos sin utilizar sal y sus altos valores indica que la terminación de crecimiento de cadena es por transferencia a monómero. Sin embargo, cuando se utilizó la sal orgánica los pesos moleculares disminuyeron, lo cual sugiere otro mecanismo

adicional de terminación, que podría ser transferencia de cadena al DBP. Sin embargo, ésta hipótesis no se investigó. Asimismo, se obtuvieron mayores valores de pesos moleculares del poliestireno sintetizado mediante polimerización en microemulsión (sin sal (SS); sal orgánica (SO) y Sal inorgánica (SI)), comparado con los sintetizados mediante polimerización en emulsión (E10).

Tabla 1. Diámetro de partícula y conversiones en cada etapa de la síntesis de polímeros PSt/PAB = 40/60 obtenidos mediante polimerización en microemulsión y en emulsión.

Películas de polímeros Núcleo - coraza (PS/PAB=40/60)	Diámetro de partícula (Dn)			Conversión Xf (%)	
	1ra Etapa	2da Etapa	Diámetro Calculado (2da Etapa)	1ra Etapa	2da Etapa
Sal orgánica (SO)	24,3 ± 1,1	28,3 ± 2,2	32,9	93,0	93,0
Sal inorgánica (SI)	23,5 ± 0,9	29,0 ± 1,5	31,9	89,0	92,0
Sin sal (SS)	27,1 ± 0,8	30,7 ± 2,1	36,4	99,0	96,0
E10	59,3 ± 2,2	74,4 ± 4,6	79,1	96,0	89,6
E20	69,5 ± 3,1	85,5 ± 5,5	93,2	98,0	94,0

Tabla 2. Pesos moleculares de muestras de poliestireno obtenido por polimerización en microemulsión, en presencia de sal orgánica (SO), sal inorgánica (SI) y sin sal (SS) y mediante polimerización en emulsión (E10).

Poliestire	M _w	M _n	I _d
Sal orgánica (SO)	2'034,193	1'707,745	1.19
Sal inorgánica (SI)	2'665,214	2'287,110	1.17
Sin sal (SS)	2'628,403	2'325,636	1.13
E 10	1'435,200	1'134,600	1.26

En la polimerización en microemulsión se ha reportado que el mecanismo dominante de terminación del crecimiento de radicales es por transferencia de cadena a monómero (El-Aasser, 1992)[12]. Con el fin de determinar si este es el caso en las reacciones estudiadas en la presente investigación, se utilizó la ecuación propuesta por Gilbert (1995)[13] que es aplicable a un sistema 0-1 y en donde las cadenas terminan su crecimiento únicamente por transferencia de cadena a monómero (TCM):

$$P(M) = \exp \left\{ - \frac{k_{Tr}}{k_p} \frac{M}{M_0} \right\} \quad (7)$$

Aquí P(M) es la frecuencia de distribución de peso molecular en número, M es el peso molecular del polímero (g/mol), M₀ es el peso molecular del monómero (104.15 g/mol), k_{Tr} es la constante de velocidad de terminación por transferencia de cadena y k_p es la constante de la velocidad de propagación.

De acuerdo a la ecuación (7), una gráfica del logaritmo de ambos lados de la ecuación, debe producir una línea recta, cuya pendiente tiene un

valor igual a $\left\{ - \frac{k_{Tr}}{k_p} \frac{M}{M_0} \right\}$ de donde se puede

calcular el valor de $\frac{k_{Tr}}{k_p}$.

La figura 3 muestra claramente que tanto con la sal inorgánica como en el sistema sin sal, se obtienen líneas rectas con una pendiente de -5×10^7 , de la cual se obtiene que CM = 5×10^{-5} . En el caso de la polimerización utilizando la sal orgánica se observa

una curvatura y una disminución de la pendiente de -10×10^{-7} lo que sugiere que existen mecanismos adicionales de terminación.

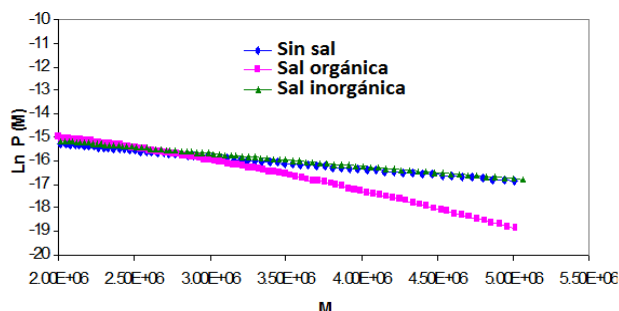


Figura 3. Curvas de distribución de población en número versus el peso molecular.

Por otra parte, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se detectó dos temperaturas de transición vítrea, lo cual nos indica la presencia de dos fases de polímero segregados en el material. Las temperaturas de transición vítrea de polímeros

núcleo/coraza con la composición 40/60 reportados en la Tabla 3 muestra claramente la temperatura de transición más baja, cerca de -50°C , corresponde al poli(acrilato de butilo) mientras que el mayor, a 100°C , corresponde a la Tg del poliestireno. De ello es posible inferir que se ha formado partículas núcleo/coraza, debido al crecimiento de la partícula (Tabla 1) y a la presencia de dos fases. Además, en todos los casos la Tg del poliestireno (semilla) formado en la primera etapa presentó valores mayor de 100°C , debido al entrecruzamiento producido al emplearse el metacrilato de alilo.

La Figura 4 muestra fotografías obtenidas mediante TEM de los polímeros núcleo/coraza de PST/PAB. Aquí se observa partículas donde la parte central es esférica (PSt) y la capa exterior (oscura) no está muy definida debido a que el poli(acrilato de butilo) al exponerse al haz incidente del TEM, se funde debido a su bajo valor de Tg (-48°C).

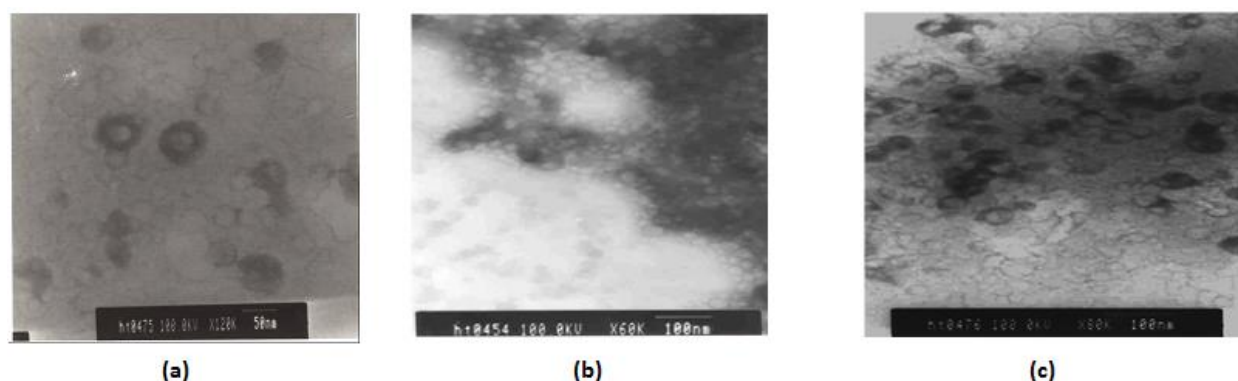


Figura 4. Fotografía obtenidos en el TEM de polímeros núcleo/coraza PST/PAB =40/60 obtenidos con: (a) ausencia de sales (SS); (b) presencia de sal inorgánica (SI) y (c) sal orgánica (SO). [10]

En la Tabla 4 se reporta los coeficientes de permeabilidad de las películas de polímeros núcleo-coraza, en donde se aprecia que la permeabilidad frente a gases tales como: metano, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, disminuye conforme el diámetro de partícula decrece.

Es necesario recordar que los polímeros son generalmente amorfos ó semi- cristalinos, en donde el semi- cristalinos consiste de una combinación compleja de regiones amorfas y cristalinas. En la región cristalina, los segmentos del polímero son plegadas y empaçadas en forma paralela, y forma una fase de tamaño finito. Mientras que las

moléculas pequeñas sólo se presentan en regiones amorfas debido a la movilidad de la cadena es considerablemente restringido en la fase cristalina, liderando la difusión y disolución difícil [15].

Según reportado por Kanehashi et. al [16] las propiedades de transporte, tales como la permeabilidad, solubilidad y difusividad disminuyen con el incremento de la cristalinidad. Sin embargo, sólo cuando presentaron bajos rangos de cristalinidad no se encontró efecto sobre la permeabilidad.

Tabla 3. Temperaturas de transición vítrea (T_g) de los polímeros núcleo/coraza obtenidos mediante polimerización en microemulsión en presencia y en ausencia de sales y en emulsión.

Polímeros	PSt	PSt / PAB	
Núcleo-coraza	(semilla)	40 / 60	
PSt/PAB= 40/60	T_{g2}	T_{g1}	T_{g2}
Sal orgánica (SO)	106.5	-40.2	102.4
Sal inorgánica (SI)	106.7	-40.8	99.5
Sin sal (SS)	107.5	-41.7	104.3
Emulsión (E10)	108.1	-44.4	106.3

Por tanto, en el presente trabajo es posible inferir que al presentar nuestro polímero PS/PAB = 40/60

dos valores de T_g 's, estos son considerados como polímero amorfo, y que la disminución de sus permeabilidades de los polímeros sintetizados se debe a la disminución de los tamaños de partícula y a la morfología tipo núcleo –coraza, compuesto por polímeros de poliestireno y poli(acrilato de butilo) con altos pesos moleculares con baja polidispersidad, la cual hace posible un mejor ordenamiento en la formación de la película polimérica.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 4, se ha apreciado que en todas las membranas de PSt/PAB, los coeficientes de permeabilidad frente a gases como el metano y oxígeno presentaron valores muy similares.

Tabla 4. Coeficiente de permeabilidad a los gases metano, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono de diversas membranas a 35°C, a 2 y 4 atmósferas.

Películas de polímeros núcleo-coraza (PS/PAB)	Coeficientes de permeabilidad (Barrer)							
	O_2		N_2		CH_4		CO_2	
	2 atm	4 atm	2 atm	4 atm	2 atm	4 atm	2 atm	4 atm
Sal orgánica (SO)	16.27	16.43	5.66	5.63	15.89	15.94	111.18	116.20
Sal inorgánica (SI)	30.36	30.11	10.25	-	29.40	-	211.18	-
Sin sal (SS)	16.66	16.77	6.96	6.04	17.75	17.11	129.22	122.54
E10	111.44	108.73	37.67	36.85	109.68	110.15	683.93	772.29
E20	158.23	162.68	58.29	54.01	162.44	153.87	1090.96	1091.28

Por otra parte todas las membranas de PSt/PAB = 40/60 presentaron una mayor permeabilidad frente al CO_2 respecto a los otros gases como el oxígeno, nitrógeno y metano y esto se debe a que el gas se está solubilizando en la membrana, es decir la permeabilidad depende de la polaridad del enlace, en este caso a pesar de ser una molécula apolar con geometría molecular lineal y presentar mayor longitud de enlace con un valor de 232.6 pm, y siendo de tamaño mayor respecto a los otros gases estudiados, su solubilización se debe a la polaridad del enlace C=O, que interacciona con los grupos carboxilatos del poli(acrilato de butilo). De ello también se concluye, que la permeabilidad de una molécula gaseosa de bajo peso molecular no depende de su tamaño molecular sino de sus temperaturas críticas y posiblemente de su geometría molecular.

El orden de mayor a menor coeficiente de permeabilidad de los gases en las membranas fueron

$CO_2 > O_2 > CH_4 > N_2$ [17]. Este orden es consistente con la condensabilidad del gas, ya que los valores de coeficiente de permeabilidad de los gases se incrementan conforme la temperatura de condensación es mayor, debido a que se van haciendo más solubles en la membrana, lo que facilita su paso a través de ella, las temperaturas críticas de los gases estudiados son: 304.2 K (CO_2), 190.7 K (CH_4), 154.4 K (O_2) y 126.2 K (N_2) [17]. Aunque es importante notar que los coeficientes de permeabilidad para los gases O_2 y CH_4 son muy similares. Asimismo, la permeabilidad de CO_2 incrementa ligeramente al aumentar la presión de alimentación de 2 a 4 atm, y según estudios realizados se esperaría que la permeabilidad de CO_2 disminuya debido a su baja solubilidad de CO_2 en polímeros vítreos a presiones más altas ya que el polímero núcleo coraza contiene al poliestireno, pero al estar presente el poli(acrilato de butilo) como coraza, este favorecería la plastificación de la membrana haciéndolo más permeable por el gas

penetrante [18-21].

Sin embargo, la permeabilidad no se ve afectada cuando la presión incrementa para los gases, N₂, O₂ y CH₄.

4. CONCLUSIONES

Las películas poliméricas de polímeros PS/PAB = 40/60 obtenidas usando látex de polímeros sintetizados por polimerización en microemulsión presentaron menor permeabilidad respecto a las preparadas a partir del látex obtenido mediante polimerización en emulsión con similar composición.

Las permeabilidades frente a gases como el N₂, O₂, CH₄ y CO₂ en las películas poliméricas con estructura núcleo coraza de PSt/PAB a una relación másica de 40:60 respectivamente, disminuyen conforme disminuyen el diámetro de las nanopartículas.

El coeficiente de permeabilidad de los gases incrementa en la misma razón en la que incrementa las temperaturas críticas de los gases, esto es dependiendo de su condensabilidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) por el apoyo en la medición de las permeabilidades de las películas poliméricas realizadas en la Unidad de Materiales.

6. REFERENCIAS

- [1]. Shivers R. Langmuir. 1993 ; (9) : 2053-2065
- [2]. Juhué D, Lang J. Macromolecules. 1995 (28) : 1306-1308.
- [3]. Abele S, Gauthier C, Graillat C, Guyot A. Polymer. 2000 (41) : 1147-1155
- [4]. Pinenq P, Winnik M.A. JCT, Journal of Coatings Technology. 2000 ; 72 (903) : 45-61.
- [5]. Catalá R, Gavara R. Food Science and Technology International. 1996 (2) : 281-291
- [6]. Cameron A.C, Talasila P.C, Joles D.W. HortScience. 1995 ; 30 (1) : 25-34
- [7]. Lebovite A. Revista de Plásticos Modernos. 1966 ; 121 : 535-553.
- [8]. Ibañez J.A. Fundamentos de los Procesos de Transporte y Separación de membranas. Ed. Universidad de Murcia. Serie : Procesos de Transporte y Separación de Membranas. 1989 ; Vol 1 Murcia. España, 171 p.
- [9]. Sperling L.H. Diffusion and permeability in polymers. En : Introduction to Physical Polymer Science. New York, EE.UU., John Wiley & Sons. Inc., 1989; p. 146-151.
- [10]. Sarti G.C, Minelli M. Fluid Phase equilibria. 2015; 1-8.
- [11]. Sarti G.C, Minelli M. Journal of Membrane Science. 2013; 429-439
- [12]. Gilbert R.G., Emulsion polymerization, Academia Press, New York (1995).
- [13]. El- Aasser M.S., Guo J.S., Sudol E.D., Vanderhoff J.W. J. Polym. Sci., Polym.Chem, 1992; 30, 691
- [14]. Puca M. Síntesis y Caracterización de polímeros nanoestructurados mediante polimerización en microemulsión y su aplicación en la formación de películas. Tesis de doctorado. Universidad de Guadalajara. México, Guadalajara. 2005.
- [15]. Kanehashi S, Kusakabe A, Sato S, Nagai K. Journal of Membrane Science 2010; 365 : 40-51
- [16]. Paul D.R, Yampol'skii Y:P. Polymeric Gas Separation Membranes, CRC, Boca Raton, FL, 1994.
- [17]. Poling B.E, Prausnitz J.M, O'Connell J.P, The Properties of Gases and Liquids, fifth ed., McGraw-Hill, New York, 2000
- [18]. Bhide B. D, Voskericyan A, Stern S.A. J. Membr. Sci. 1998; 140: 27-49.
- [19]. Arnold M.E, Naga i.K, Freeman B.D, Spontak R. J, Betts D.E, DeSimone J.M, Pinnau I. Macromolecules 2001; 34: 5611-5619.
- [20]. Fakirov S, Gogeva T. Makromol. Chem. 1990; 191: 603-614.
- [21]. Tsutsui K, Yoshimizu H, Tsujita Y, Kinoshita T.J. Appl. Polym. Sci. 1999; 73: 2733-2738.

COMPORTAMIENTO MECANICO DE SISTEMAS CEMENTANTES TERNARIOS (CEMENTO PORTLAND - CENIZA VOLANTE - ESCORIA DE ALTO HORNO)

Jhon Cárdenas Pulido^{1}, Juan Lizarazo-Marriaga², Willian Aperador Chaparro¹*

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

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

* e-mail: u1100907@unimilitar.edu.co



RESUMEN

En este artículo se presentan los resultados de una investigación encaminada a evaluar el efecto de sistemas cementantes ternarios conformados por adiciones de ceniza volante y escoria de alto horno, sobre las propiedades mecánicas de compresión, módulo de elasticidad y relación de Poisson, tracción y módulo de rotura del concreto. El programa experimental comprendió el ensayo de 120 especímenes de concreto para 8 mezclas con diferentes dosificaciones de cemento Portland, ceniza volante y escoria de alto horno. La caracterización de las mezclas en estado endurecido se realizó mediante análisis de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados obtenidos indican que los concretos adicionados presentan las mejores propiedades mecánicas para contenidos simultáneos de cenizas volantes y escorias de alto horno equivalentes al 10%, y que las propiedades mecánicas de las mezclas ternarias dependen fundamentalmente del desempeño mecánico de las mezclas binarias. Además, se observó que para las mezclas ternarias, la ceniza volante y la escoria de alto horno no presentan interacción mútua, sino más bien estos materiales coexisten en la matriz y aportan de forma independiente resistencias al concreto, producto de su reacción con el cemento Portland.

Palabras claves: Concretos adicionados, mezclas ternarias, propiedades mecánicas.

MECHANICAL PERFORMANCE OF BLENDED TERNARY CEMENTITIOUS SYSTEMS (PORTLAND CEMENT-FLY ASH-BLAST FURNACE SLAG)

ABSTRACT

In this paper are summarized the results of a research aimed to study the effect of ternary cementitious systems on the mechanical properties of concrete in compression, modulus of elasticity, Poisson's ratio and modulus of rupture. The experimental program included the test of 120 concrete specimens from 8 mixtures having different dosages of Portland cement, fly ash and blast furnace slag. The characterization of the blends in hardened state was performed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. The results indicate that blended concretes have the best mechanical properties for same contents of fly ash and blast furnace slag equivalents to 10%. Also, the mechanical properties of ternary blends mainly depend on the mechanical properties of binary blends. Furthermore it was observed that for ternary blends, fly ash and blast furnace slag did not show any interaction between their mechanical properties. It is believed that these materials coexist together in the matrix and provide to the concrete an increase in the strength due to the independent reaction of each with the Portland cement.

Keywords: Blended concretes, ternary blend mixtures, mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, el empleo de adiciones minerales en el concreto representa una práctica común en la industria de la construcción y las obras civiles. Este hecho obedece a las oportunas medidas que se han adoptado para reducir los efectos de gases tóxicos emitidos a la atmósfera por causa de la fabricación del cemento Portland. La producción de concreto, segundo material más usado a escala mundial después del agua, es de aproximadamente 11.5 billones de toneladas cada año, con un consumo de 1.5 billones de toneladas de cemento, 9 billones de toneladas de agregados y 1 billón de toneladas de agua [1]. Asimismo, se afirma que para el proceso de manufactura de una tonelada de cemento Portland ordinario se libera alrededor de una tonelada de CO_2 a la atmósfera. Por lo tanto, la inclusión de adiciones minerales en las mezclas de concreto parece ser una opción adecuada para mitigar esa liberación de gases contaminantes que deterioran el entorno y la calidad de vida de sus habitantes. Las adiciones minerales se caracterizan por ser materiales puzolánicos, subproductos de los procesos industriales, que por sí solos carecen de propiedades cementantes pero que en condiciones apropiadas aportan endurecimiento y durabilidad al concreto. Ejemplo de ello son las cenizas volantes y las escorias siderúrgicas o de alto horno. De acuerdo con Wang y Lee [2], las cenizas volantes y escorias presentan diferentes composiciones químicas, tales como la fase vítrea, los contenidos de SiO_2 y CaO y en general diferente estequiometría en las reacciones de hidratación. Además, su velocidad de hidratación dependerá de la reactividad y de la cantidad de hidróxido de calcio presente en las mezclas hidratadas [3].

La incorporación de escoria de alto horno o ceniza volante en el concreto, de forma independiente, puede generar algunas ventajas técnicas en el compuesto, tanto en su estado fresco como en el endurecido. Sin embargo, la combinación de estos materiales en mezclas ternarias y sus efectos sobre las prestaciones mecánicas del concreto no han sido completamente determinados. Sengul y Tasdemir [4], afirman que por el uso de diferentes puzolanas juntas, algunas de las deficiencias pueden ser compensadas y se pueden obtener concretos más amigables con el medio ambiente. Li et al. [5] comprobaron que se mejoraban las resistencias a compresión y flexión del concreto cuando la ceniza

volante se adicionaba en una proporción adecuada a la escoria a lo cual denominaron un efecto de complemento mutuo y superioridad. Las mezclas ternarias de cemento Portland, escoria de alto horno y ceniza volante suelen ser desarrolladas para concreto masivo con el propósito de evitar el desarrollo de fisuras térmicas debido al calor de hidratación del cemento [6]. De hecho, un óptimo desempeño del concreto con características de resistencia, estabilidad dimensional, impermeabilidad y alta trabajabilidad puede ser logrado por mezclas de composición ternaria [7]. Referente a los aspectos durables, Li y Zhao [8] afirman que las mezclas ternarias con cemento Portland, ceniza volante y escoria presentan un excelente comportamiento a corto y largo plazo en resistencias a compresión y resistencias a ataque de sulfatos (H_2SO_4), y esta combinación mejora la microestructura y el grado de hidratación. De este modo, cuando las adiciones minerales de cenizas volantes y escorias son usadas juntas, mejores resultados pueden ser siempre logrados [9].

El objeto del presente trabajo consiste en evaluar la influencia de sistemas cementantes ternarios sobre el desempeño mecánico del concreto. Para tales efectos se confeccionaron especímenes de concreto con diferentes dosificaciones de ceniza volante y escoria de alto horno combinados con el cemento Portland. Los resultados experimentales fueron utilizados para formular ecuaciones de predicción que describen el comportamiento de los concretos adicionados en función del porcentaje de adiciones utilizado. Así, un mejor entendimiento sobre el comportamiento de los concretos adicionados fomentará una construcción más sana y sostenible con el medio ambiente sin disminución alguna en las propiedades de resistencia y vida útil, además de una disminución en costos de fabricación por la utilización y aprovechamiento de algunos subproductos industriales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El programa experimental incluyó la manufactura de 8 mezclas de concreto constituidas por 4 mezclas de composición ternaria y 4 mezclas de control con una composición binaria, para diferentes dosificaciones de cemento Portland, ceniza volante y escoria de alto horno. Los ensayos se realizaron sobre 120 especímenes conformados por 96 especímenes cilíndricos y 24 especímenes en forma de vigas, para las diferentes mezclas elaboradas.

2.1 Materiales

En este estudio se utilizó cemento Portland comercial Tipo I, ceniza volante clase F proveniente de la planta termoeléctrica de Sochagota (Colombia) y escoria granulada de alto horno proveniente de la planta de Acerías Paz del Río (Colombia). La caracterización de estos materiales se realizó mediante ensayos de fluorescencia de rayos X, su composición química se resume en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de los materiales cementantes empleados.

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

Como material pétreo se empleó agregado fino tipo arena de río con módulo de finura de 3,04 y absorción de 0,81%. Como agregado grueso se utilizó una grava fina de color gris con Tamaño Máximo Nominal (TMN) de 12 mm.

2.2 Mezclas de concreto

Todas las mezclas se diseñaron para un contenido de material cementante de aproximadamente 395 kg/m³ y una relación agua/cemento fija de 0,5. Para tales efectos, se prepararon 4 mezclas de composición ternaria variable con cemento Portland y reemplazos parciales de ceniza volante y escoria de alto horno, y 4 mezclas de control con una composición binaria entre cemento Portland - ceniza volante y cemento escoria de alto horno, de forma independiente. Las proporciones de las mezclas se resumen en la Tabla 2. Las abreviaciones PC, FA y BFS se utilizaron para identificar a los materiales cemento Portland, ceniza volante y escoria de alto horno, respectivamente, por sus siglas en inglés. También fueron introducidos a la nomenclatura los

porcentajes de reemplazo del material cementante principal: por ejemplo, PC8-FA2 representa la mezcla de 80% cemento Portland y 20% ceniza volante; PC8-FA1-BFS1 representa la mezcla de 80% cemento Portland, 10% ceniza volante y 10% escoria de alto horno; PC4-FA2-BFS4 representa la mezcla de 40% cemento Portland, 20% ceniza volante y 40% escoria de alto horno. El diseño se realizó para 1 m³, por lo que para las diferentes mezclas los contenidos de cada material variaron entre si teniendo en cuenta las diferencias en densidad entre el cemento Portland y las adiciones.

2.3 Descripción del equipo y la instrumentación

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

2.3.1 Resistencia a compresión

La resistencia a compresión se determinó a partir de los especímenes en forma de cilindros con dimensiones de 15x30 cm, a edades de 28 y 90 días, siguiendo el procedimiento de la norma ASTM-C-39 (2015) [10]. La carga se aplicó utilizando una prensa hidráulica controlada por un sistema automatizado y la velocidad de aplicación de carga fue de 0,25 MPa/s. Para una adecuada aplicación de la carga sin excentricidades, se contempló la utilización de discos metálicos y de neopreno. La configuración del ensayo y la falla característica de un espécimen se muestran en la Figura 1.

2.3.2 Módulo de elasticidad y relación de Poisson

El módulo de elasticidad secante o módulo de Young y la relación de Poisson fueron determinados a partir de los especímenes cilíndricos con dimensiones de 15x30 cm con el procedimiento de la norma ASTM-C-469 (2014) [11]. La configuración del ensayo se muestra en la Figura 2. En los ensayos se utilizó un dispositivo compresómetro-extensómetro que está constituido por tres anillos articulados por pivotes para mantener las distancias entre cada anillo. Dos transductores de desplazamiento se encuentran acoplados al dispositivo y están encargados de

registrar los cambios en la longitud (desplazamiento longitudinal) y el diámetro (desplazamiento transversal) del espécimen cuando es sometido a esfuerzos de compresión mediante una fuerza axial. La carga fue aplicada por una prensa hidráulica

controlada por un sistema automatizado, y fue aplicada a una velocidad de 0,25 MPa/s. Para determinar el módulo de elasticidad y relación de Poisson, se aplicó una carga equivalente al 50% de la resistencia máxima en compresión.

Tabla 2. Proporciones de las mezclas de concreto.

Identificación	PC (kg/m ³)	FA (kg/m ³)	BFS (kg/m ³)	Agregado grueso (kg/m ³)	Agregado fino (kg/m ³)	Agua (kg/m ³)	Silicato de sodio (kg/m ³)	Plastificante (kg/m ³)
PC8-FA2	316,3	79,1	-	880,1	732,9	197,7	19,8	-
PC8-BFS2	318,9	-	79,7	887,5	739,1	199,3	19,9	-
PC6-FA4	234,8	156,5	-	871,1	725,3	195,6	19,6	-
PC6-BFS4	238,6	-	159,1	885,2	737,1	198,8	19,9	-
PC8-FA1-BFS1	317,5	39,7	39,7	883,5	735,6	198,4	19,8	4,0
PC6-FA2-BFS2	236,8	78,9	78,9	878,4	731,4	197,3	19,7	4,0
PC4-FA2-BFS4	157,5	78,8	157,5	876,7	730,3	196,9	19,9	4,0
PC4-FA4-BFS2	156,3	156,3	78,2	870,1	724,5	195,4	19,5	3,9

Tabla 3. Descripción y cantidad de ensayos mecánicos.

Identificación	Resistencia a compresión, f_c		Módulo de elasticidad, E_c , y relación de Poisson, ν	Resistencia a tracción, f_t	Módulo de rotura, f_r	Subtotal	Total especímenes
	28 días	90 días					
PC8-FA2	3	3	3	3	3	15	120
PC8-BFS2	3	3	3	3	3	15	
PC6-FA4	3	3	3	3	3	15	
PC6-BFS4	3	3	3	3	3	15	
PC8-FA1-BFS1	3	3	3	3	3	15	
PC6-FA2-BFS2	3	3	3	3	3	15	
PC4-FA2-BFS4	3	3	3	3	3	15	
PC4-FA4-BFS2	3	3	3	3	3	15	



Figura 1. Configuración del ensayo de resistencia a compresión.

2.3.3 Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción se determinó mediante el método de tensión indirecta de especímenes con dimensiones de 15x30 cm en forma de cilindros, y se siguieron las recomendaciones de la norma ASTM-C-496 (2011) [13]. La carga fue aplicada por una prensa hidráulica controlada por un sistema automatizado hasta la falla, y la velocidad de aplicación de la carga fue de 1290 N/s. La configuración del ensayo se muestra en la Figura 3.

2.3.4 Módulo de rotura

Los especímenes en forma de vigas con dimensiones de 15x15x60 cm fueron ensayados a flexión siguiendo el procedimiento de la norma ASTM-C-78 (2015) [14]. La aplicación de la carga se efectuó mediante la utilización de un marco de carga servo-

controlado con capacidad máxima 100 kN. La velocidad de aplicación de carga fue de 130 N/s y consistió en la aplicación de dos cargas puntuales continuas y sin impactos sobre el tercio central o tercio medio del espécimen. La configuración del ensayo se muestra en la Figura 4.

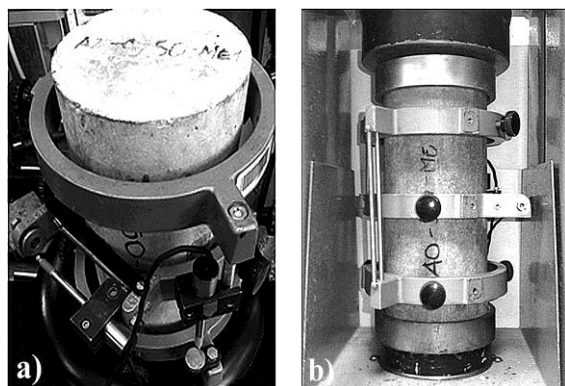


Figura 2. Configuración del ensayo de módulo de elasticidad y relación de Poisson: a) transductores de desplazamiento, b) dispositivo compresómetro-extensómetro. Cárdenas *et al.* [12].

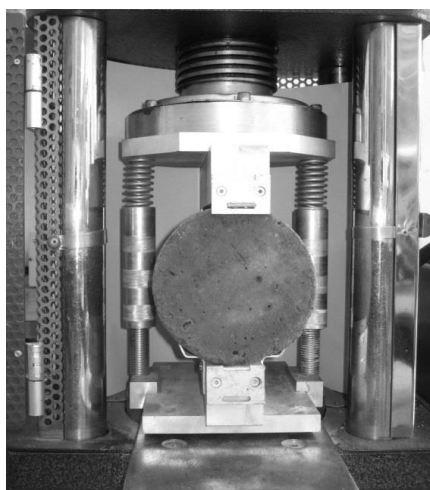


Figura 3. Configuración del ensayo de resistencia a tracción.

2.3.5 Difracción de rayos X y Microscopía electrónica de barrido

Las mezclas ternarias fueron caracterizadas mediante un difractómetro de rayos X (DRX). El arreglo experimental corresponde a Goniómetro PW3050/60 (θ/θ), manejado bajo un sistema XPERT-PRO usando una radiación monocromática de Cu K α 1,54 Å, operado a 40 kV y 40 mA bajo condiciones de temperatura de 25°C. El barrido

sobre la superficie fue realizado desde $2\theta = 20,01^\circ$ hasta $2\theta = 65^\circ$ con un paso $2\theta = 0,02^\circ$ a un tiempo de barrido de 1 segundo, utilizando la base de datos de difracción del equipo, además se empleó el programa MAUD el cual es un programa de análisis que se basa en el método Rietveld, este método consiste en ajustar un diagrama teórico para que coincida en su totalidad con el observado. El análisis microestructural se realizó, mediante la técnica de imágenes composicionales por electrones retrodispersados en microscopía electrónica de barrido (MEB) y las fases presentes se determinaron mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX).



Figura 4. Configuración del ensayo de módulo de rotura.

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

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados de los ensayos obtenidos para los especímenes de concreto adicionados. A partir de los resultados, se analizaron las tendencias correspondientes y se formularon varios modelos de predicción de cada parámetro mecánico evaluado en función del porcentaje de ceniza volante y de escoria de alto horno utilizados.

3.1 Caracterización morfológica de las mezclas

3.1.1 Microscopia electrónica de barrido

En esta sección se presentan exclusivamente los resultados de la caracterización físico-química para la mezcla 40% cemento Portland, 40% ceniza volante y 20% escoria de alto horno (PC4-FA4-BFS2), pues esta mezcla resultó ser la más representativa de las 4 mezclas ternarias evaluadas en términos de su morfología. Es decir, los resultados de microscopía electrónica de barrido de la mezcla PC4-FA4-BFS2 resultaron muy similares a los encontrados en las demás mezclas ternarias, esto es, PC8-FA1-BFS1, PC6-FA2-BFS2 y PC4-FA2-BFS4.

En la Figura 5, se muestra la formación de partículas esféricas para la mezcla ternaria PC4-FA4-BFS2. Esta formación se debe a la influencia de una serie de complejos cambios fisicoquímicos que ocurren en las partículas, el más notable es la rápida conversión a formas esféricas como resultado de las fuerzas de tensión superficial actuando durante la fusión para minimizar la energía libre superficial. Además de la determinación de parámetros físicos, en la Figura 5 se muestra la caracterización química de la mezcla PC4-FA4-BFS2. La composición química de la mezcla PC4-FA4-BFS2 (Figura 5) se deriva de la influencia del contenido de elementos predominantes que indica el potencial de aplicabilidad de las cenizas volantes y escoria siderúrgica sobre el posible impacto ambiental de la aplicación del producto obtenido en una mezcla cementante.

3.1.2 Difracción de rayos X

En la Figura 6 se observa la abundancia de fases vítreas en la mezclas ternarias hidratadas a causa de los altos porcentajes de ceniza volante y escoria siderúrgica presentes. Estas fases vítreas son generadas por el enfriamiento rápido de los materiales en el proceso de obtención. Por ejemplo, durante la generación termoeléctrica de las cenizas volantes, las partículas de carbón salen de los quemadores arrastradas por la corriente de gases y pasan rápidamente a un régimen de temperaturas más bajas donde son enfriadas a un estado sólido vítreo. La velocidad de enfriamiento depende del tamaño de la partícula: las partículas grandes enfrían más lentamente permitiendo la cristalización en su interior. Además, algunas de las partículas infladas explotan y forman pequeñas gotas fundidas. Otras

partículas son enfriadas de la misma forma que las partículas sólidas cuando abandonan definitivamente la llama y se mantienen como esferas huecas con variaciones en el espesor de las paredes. Además, una consecuencia de la presencia de gases (O_2 , CO_2 , SO_2 y H_2O) es su posible actuación en las reacciones secundarias con el vidrio que conllevan a la polimerización o despolimerización de las unidades de sílice de las partículas de ceniza.

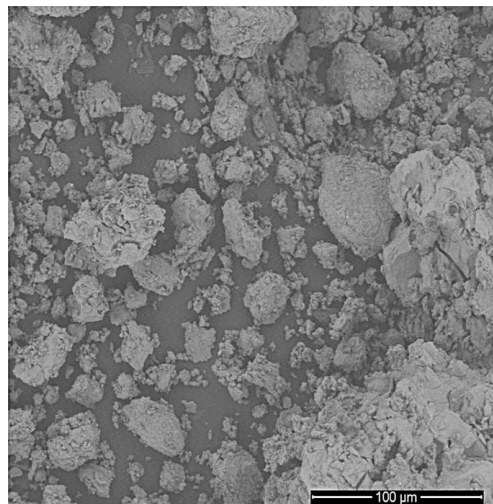


Figura 5. Micrografía de la mezcla PC4-FA4-BFS2 en estado hidratado.

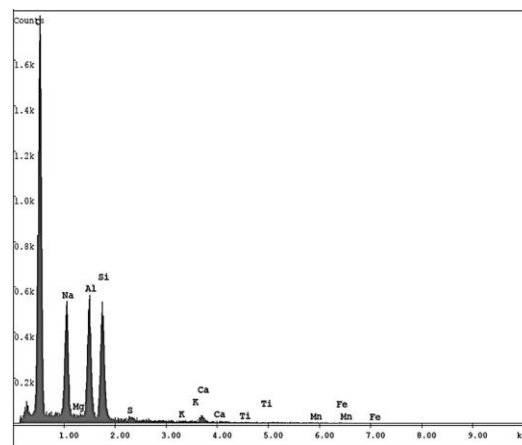


Figura 6. Espectro de radiación X emitido por la mezcla PC4-FA4-BFS2 en estado hidratado, en donde se observa el microanálisis químico semicuantitativo y se encuentran componentes de hierro, potasio, azufre, aluminio, silicio, sodio, magnesio, manganeso, entre otros constituyentes básicos de la ceniza volante y la escoria de alto horno.

El espectro de difracción de rayos X mostrado en la Figura 7 para las mezclas ternarias evaluadas permite la identificación de las fases vítreas, llevada

a cabo a partir de las densidades de distribución interatómicas. En el espectro se determina que el sistema está compuesto por un gran porcentaje por Tridimita, también conocida como óxido de silicio (SiO_2) estabilizado con un metal alcalino [15,16]; correspondiente a un mineral inorgánico con un sistema cristalino monoclinico, con un número de PDF - 18-1170 (PDF : Powder Difraccion File). La Tridimita se obtiene debido al proceso de sintetizado porque no hay una forma natural para su formación, para lo cual se requiere una temperatura de síntesis de 1.100°C . El otro compuesto corresponde a Mayenita el cual está mezclado con cristales de óxido de calcio y óxido de aluminio (12/7), su fórmula química es $\text{Al}_{14}\text{Ca}_{12}\text{O}_{33}$ (PDF - 01-070-2144) y tiene un sistema cristalino cúbico. El compuesto de tipo Mayenita es un sistema en el que una parte o la totalidad de los iones de oxígeno libre en las celdas se sustituyen por otros aniones dentro del intervalo en el que se mantienen, en un cristal de Ca y una estructura de celda formada por el compuesto de tipo AlO: el oxígeno en las celdas se sustituye por electrones por medio del tratamiento y forman un compuesto de tipo Mayenita conductora [17]. Otro mineral con un porcentaje mínimo en la mezcla es la Srebrodolskita con un PDF- 01-074-0802 [18], su fórmula química es $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y corresponde a un sistema cristalino tipo ortorrómbico. El Srebrodolskita es un compuesto estable y su formación se debe a altas temperaturas. Otro compuesto similar al anterior presente en la mezclas ternarias es la Brownmillerita (óxido tetracálcico y dialuminio) (PDF - 01-074-0803), que tiene los componentes $\text{Al}_2\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ y posee también una estructura ortorrómbica [19]. La Brownmillerita es uno de los componentes responsables de las propiedades hidráulicas que tienen las mezclas ternarias elaboradas en el presente trabajo. Adicionalmente la Brownmillerita es un compuesto hallado en cementos tradicionales como el Portland tipo I: la Brownmillerita es estable a temperaturas de 1200°C , por lo tanto su producto de transformación presenta una composición de fase similar a la del Clinker [20]. También fueron observados los compuestos de óxido de magnesio y dialuminio (PDF - 01-073-2210), los cuales poseen una estructura cúbica y fueron identificados en algunos de los minerales principales de las escorias siderúrgicas de alto horno como el magnesio. Otro compuesto presente es el carbonato de calcio y magnesio (Dolomita) PDF - 36-426 [21] conocida

como piedra caliza, la cual tiene una formula química correspondiente a $\text{C}_2\text{Ca}_1\text{Mg}_1\text{O}_6$. La Dolomita posee una estructura cristalina hexagonal, y está constituida esencialmente por aluminosilicatos hidratados que proporcionan características alcalinas. También, los óxidos de magnesio presentes en el sistema forman silicatos de magnesio estables, siendo estos responsables de las propiedades mecánicas de las mezclas en estado endurecido. El otro compuesto identificado fue el silicato de aluminio (PDF- 01-074-4146), también denominado Mullita, con la formula química $\text{Al}_{4.68}\text{O}_{9.66}\text{Si}_{1.32}$, el cual posee una estructura cristalina ortorrómbica. La Mullita se forma debido a que la sílice se encuentra en equilibrio con alúmina y óxidos de calcio o hierro dando lugar a su cristalización, la cual corresponde a una fase vítrea aluminosilicatada: por lo tanto la Mullita tiene un especial interés para la obtención de materiales cementicios. Finalmente, el otro compuesto observado fue el cuarzo (PDF - 98-010-7202) correspondiente a la fase inorgánica presente en cada una de las mezclas ternarias.

3.2 Caracterización mecánica de las mezclas

3.2.1 Resistencia a compresión

Los resultados de los ensayos de resistencia a compresión, f_c , para las mezclas ternarias a edades de 28 días y 90 días se muestran en la Tabla 4. De igual forma, los resultados en compresión para las mezclas binarias a edades de 28 y 90 días se muestran en la Tabla 4, y son mediciones de referencia adaptadas del trabajo de Cárdenas *et al.* [12]. Las tendencias obtenidas en resistencia a compresión de las mezclas ternarias se muestran en las Figuras 7 y 8.

Como se observa en la Tabla 4 y en las Figuras 8 y 9, se obtuvieron los valores más altos de resistencia a compresión cuando los contenidos de ceniza volante y escoria de alto horno fueron equivalentes al 10%. Para la edad inicial evaluada a 28 días, se obtuvo que la mezcla PC8-FA1-BFS1 exhibió resistencias a compresión 20% mayores que la mezcla PC8-FA2-BFS2. A mayor contenido de adiciones al cemento se produce un menor desempeño mecánico del concreto en edades tempranas. También se obtuvo que la mezcla ternaria con mayor contenido de ceniza volante (PC4-FA4-BFS2), presentó resistencias a compresión 14% mayores con respecto a la mezcla

ternaria con el mayor contenido de escoria siderúrgica, correspondiente a la PC4-FA2-BFS4. Lo anterior puede ser atribuido a que en edades tempranas, los mayores contenidos de ceniza sin reaccionar actuaron como relleno en las porosidades de la matriz.

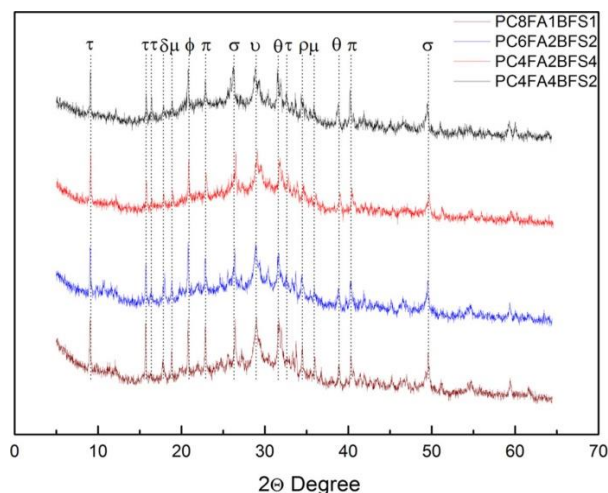


Figura 7. Difractómetro de rayos X de las mezclas ternarias τ : Tridymite; δ : Braunmillerie; μ : Mayenite; ϕ : Dolomite; π : Mullite; σ : Quartz; υ : Pyrolusite; θ : Dialuminium; ρ : Srebrodolskite.

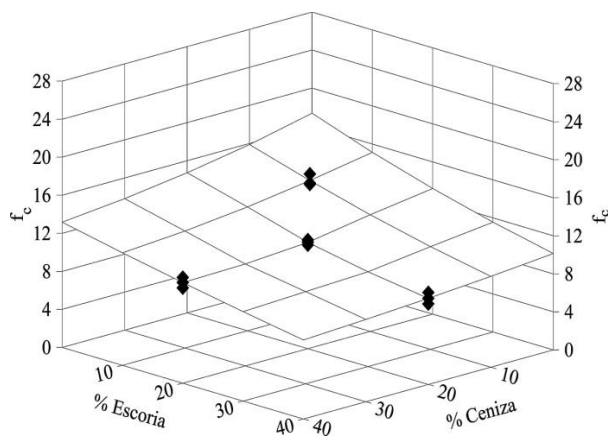


Figura 8. Tendencias obtenidas en compresión a 28 días.

Para la edad final evaluada a 90 días, se observó que la mezcla PC8-FA1-BFS1 exhibió resistencias a compresión 6% mayores a la mezcla PC8-FA2-BFS2, y en comparación con los resultados a 28 días, se evidencia el desarrollo de resistencias por la combinación de las adiciones minerales de ceniza y escoria en altos contenidos. Además, como se observa en la Tabla 4, la resistencia a compresión

25.14 MPa correspondiente a la mezcla PC8-FA1-BFS1, estuvo comprendida entre los valores 23.13 MPa y 27.77 MPa de las mezclas binarias PC8-FA2 y PC8-BFS2, respectivamente; y la resistencia a compresión 23.59 MPa de la mezcla PC6-FA2-BFS2 estuvo comprendida entre los valores 20.30 MPa y 26.77 MPa de las mezclas binarias PC6-FA4 y PC6-BFS4, respectivamente. En consecuencia, es posible afirmar que la resistencia a compresión de mezclas ternarias depende fundamentalmente del aporte de las mezclas binarias de forma separada: en este estudio, las resistencias a compresión de las mezclas ternarias resultaron ser aproximadamente el promedio en compresión de las mezclas binarias.

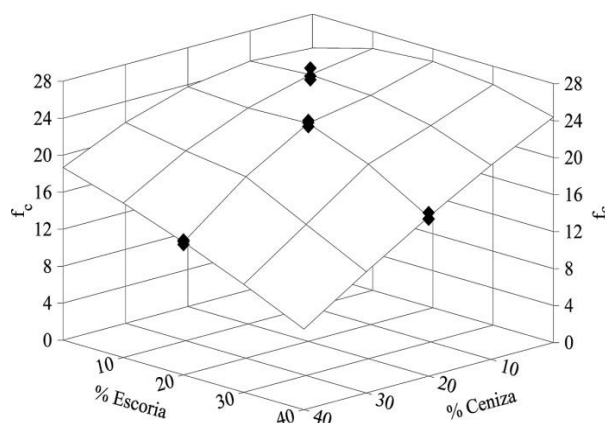


Figura 9. Tendencias obtenidas en compresión a 90 días.

La mezcla ternaria con mayor contenido de ceniza volante (PC4-FA4-BFS2), presentó resistencias a compresión 16% menores a la mezcla ternaria en contraste con la mezcla con el contenido más alto de escoria (PC4-FA2-BFS4). Esto se debe a que aún cuando la reacción puzolánica de la ceniza es lenta, la escoria logra hidratarse más rápidamente con el tiempo y aporta mayores resistencias a compresión del concreto. Lawrence *et al.* [22] indicó que la adición de ceniza volante puede retardar la hidratación del cemento, lo cual puede ser atribuido a los iones aluminatos o a la materia orgánica disuelta de la ceniza volante en la fase acuosa. También, Li *et al.* [5] afirman que durante el escenario posterior de las mezclas ternarias con adiciones de ceniza volante y escoria, el grado de hidratación de la ceniza es bajo pero la escoria produce buenos efectos en el desarrollo de resistencias, lo cual es acorde a los resultados del presente estudio. Sin embargo, la hidratación de las

adiciones minerales resulta más compleja que la sola hidratación del cemento. Por ejemplo, Wang y Lee [2] afirman que la ceniza volante conformada por fases de aluminio y sílice, en sí misma posee ninguna o algunas propiedades cementantes, pero que en una forma finamente dividida y en presencia de humedad químicamente reacciona con el hidróxido de calcio del cemento que lo consume para formar compuestos con propiedades cementantes. Asimismo, Fraay *et al.* [23] manifiestan que la reacción puzolánica de la ceniza volante en el concreto depende del rompimiento y disolución de la fase vítrea cuando el pH de la solución de poros es mayor a 13: esto significa que solo con el tiempo la ceniza volante podrá reaccionar bajo condiciones de alcalinidad

apropiadas. En cuanto a la hidratación de la escoria, Sengul y Tasdemir [4] afirman que el pH del agua de poros cercano a 12 es suficiente para la disolución y reacción de la escoria, y este nivel de alcalinidad ocurre en un corto periodo después de mezclar el cemento, la escoria y el agua; por tanto esta ágil reacción es uno de los factores que causan grandes resistencias tempranas de los concretos con escoria. En el presente trabajo, la adición de escoria promovió las mayores resistencias a compresión a edad de 90 días para todas las mezclas fabricadas, en comparación con la ceniza volante, lo cual puede ser atribuido a la naturaleza hidráulica de la escoria y la lenta reacción puzolánica de la ceniza.

Tabla 4. Resultados de resistencia a compresión a 28 y 90 días para cada tipo de mezcla.

Identificación	f_c 28 días, MPa					f_c 90 días, MPa				
	Esp 1	Esp 2	Esp 3	X	CV%	Esp 1	Esp 2	Esp 3	X	CV%
PC8-FA2	14,45	15,08	13,92	14,50	3,3	23,19	24,80	21,46	23,13	1,8
PC8-BFS2	17,11	16,99	17,32	17,16	0,8	27,83	28,76	27,57	27,77	5,9
PC6-FA4	9,48	9,85	9,21	9,53	0,3	20,59	21,25	20,59	20,30	5,9
PC6-BFS4	13,61	13,82	13,29	13,72	0,2	26,81	26,05	26,89	26,77	1,4
PC8-FA1-BFS1	13,70	13,58	14,66	13,98	3,5	24,98	24,60	25,84	25,14	2,1
PC6-FA2-BFS2	11,20	10,89	11,43	11,17	2,0	23,64	23,88	23,23	23,59	1,1
PC4-FA2-BFS4	9,05	9,67	8,48	9,07	5,4	17,02	17,69	16,99	17,23	1,9
PC4-FA4-BFS2	11,13	10,02	10,60	10,58	4,3	14,10	14,43	14,59	14,47	1,4

En relación al desarrollo de resistencias a compresión de 28 a 90 días de edad, como se observa en la Tabla 4 y las Figuras 8 y 9, las mezclas ternarias PC8-FA1-BFS1, PC6-FA2-BFS2, PC4-FA2-BFS4 y PC4-FA4-BFS2 exhibieron incrementos de 44%, 53%, 47% y 27%, respectivamente. Con base en estos resultados, se aprecian mayores incrementos de resistencia con mayores contenidos de escoria e incrementos menores cuando el contenido de ceniza volante predomina en la matriz.

3.2.2 Módulo de elasticidad y relación de Poisson

Los resultados de los ensayos de módulo de elasticidad, E_c , y relación de Poisson, ν , para las mezclas ternarias a edad de 90 días se muestran en la Tabla 5. De igual forma los resultados de módulo

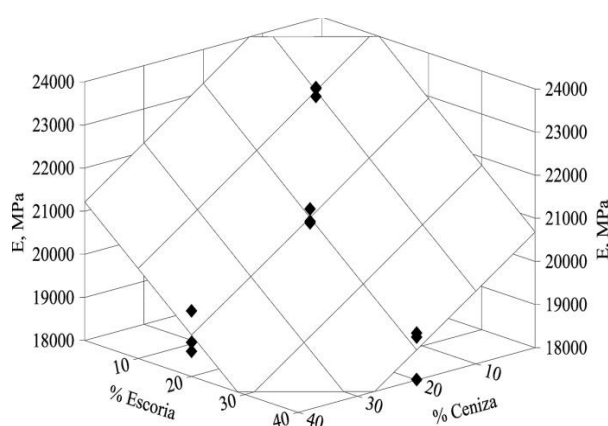
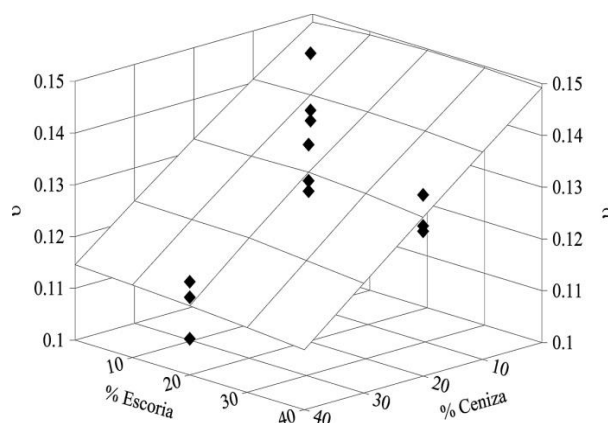
de elasticidad y relación de Poisson para las mezclas binarias se muestran en la Tabla 5, y son mediciones de referencia adaptadas del trabajo de Cárdenas *et al.* [12]. Las tendencias obtenidas en módulo de elasticidad y relación de Poisson para las mezclas ternarias se muestran en las Figuras 10 y 11, respectivamente.

3.2.2.1 Módulo de elasticidad

Como se observa en la Figura 10, la mezcla PC8-FA1-BFS1 presentó valores de módulo de elasticidad 9% en incremento con referencia a la mezcla PC6-FA2-BFS2; y la mezcla ternaria con mayor contenido de ceniza volante, esto es PC4-FA4-BFS2, presentó módulos de elasticidad 2% más que la mezcla ternaria con el valor más alto de

Tabla 5. Resultados de módulo de elasticidad y relación de Poisson para cada tipo de mezcla.

Identificación	Módulo de elasticidad, E , MPa					Relación de Poisson, ν				
	Esp 1	Esp 2	Esp 3	X	CV%	Esp 1	Esp 2	Esp 3	X	CV%
PC8-FA2	22938	23120	22678	22912	0,8	0,141	0,139	0,138	0,139	0,8
PC8-BFS2	23338	23579	23128	23348	0,8	0,154	0,157	0,152	0,154	1,2
PC6-FA4	21906	21698	21789	21798	0,4	0,122	0,120	0,123	0,122	0,8
PC6-BFS4	20402	20689	20007	20366	1,4	0,150	0,152	0,149	0,150	0,7
PC8-FA1-BFS1	22951	23155	23135	23080	0,4	0,136	0,149	0,138	0,141	4,1
PC6-FA2-BFS2	20846	21133	20810	20930	0,7	0,129	0,138	0,131	0,133	2,9
PC4-FA2-BFS4	18010	18895	18912	18605	2,6	0,128	0,129	0,135	0,131	2,4
PC4-FA4-BFS2	18683	19570	18789	19014	2,1	0,118	0,115	0,107	0,113	4,1

**Figura 10.** Tendencias obtenidas en módulo de elasticidad.**Figura 11.** Tendencias obtenidas en relación de Poisson.

contenido de escoria PC4-FA2-BFS4. También la mezcla PC8-FA1-BFS1 presentó el valor más elevado de módulo de elasticidad de todas las mezclas ternarias. Como se observa en la Figura 9, la adición 40% de ceniza en la mezcla PC4-FA4-BFS2 incrementa ligeramente el módulo de

elasticidad del concreto en comparación con el 40% de adición de escoria para la mezcla PC4-FA2-BFS4, esto debido a la reducción en la porosidad que confieren las partículas de ceniza a la matriz. Así, cuando el porcentaje de reemplazo de la ceniza volante es alto, el efecto microllenante por estancamiento llega a ser significativo [2]. De hecho, ha sido demostrado que el efecto filler o efecto llenante de las adiciones minerales puede ser igual o más importante que sus efectos puzolánicos [24]. En adición, como se observa en la Tabla 5, el módulo de elasticidad de la mezcla ternaria PC8-FA1-BFS1 estuvo comprendido entre los valores de las mezclas binarias PC8-FA2 y PC8-BFS2, y el módulo de elasticidad de la mezcla ternaria PC6-FA2-BFS2 estuvo comprendido entre los valores de las mezclas binarias PC6-FA4 y PC6-BFS4.

3.2.2.2 Relación de Poisson

Como se observa en la Figura 11, la mezcla PC8-FA1-BFS1 presentó los valores más altos de relación de Poisson de las mezclas ternarias. También la mezcla PC8-FA1-BFS1 exhibió valores de relación de Poisson 6% de incremento con referencia a la mezcla PC6-FA2-BFS2. De forma similar la mezcla ternaria con el contenido de ceniza volante más alto, esto es PC4-FA4-BFS2, presentó valores de relación de Poisson 14% de decremento con respecto a la mezcla ternaria con el más alto contenido de escoria PC4-FA2-BFS4, esto corresponde al efecto de relleno que proporcionan las partículas de ceniza en el concreto, ya que aumentan su rigidez y disminuyen su deformabilidad. Adicionalmente, como se observa en la Tabla 5, la relación de Poisson 0.141 de la mezcla ternaria PC8-FA1-BFS1 estuvo comprendida entre los valores 0.139 y 0.154

correspondientes a las mezclas binarias PC8-FA2 y PC8-BFS2; y la relación de Poisson 0.133 de la mezcla ternaria PC6-FA2-BFS2 estuvo comprendida entre los valores 0.122 y 0.150 propios de las mezclas binarias PC6-FA4 y PC6-BFS4, respectivamente.

3.2.3 Resistencia a la tracción

Los resultados de los ensayos en tracción, f_t , para las mezclas ternarias a edad de 90 días se muestran en la Tabla 6. De igual forma, los resultados en módulo de rotura para las mezclas binarias se muestran en la Tabla 6, y son mediciones de referencia adaptadas del trabajo de Cárdenas *et al.* [12]. Las tendencias obtenidas en resistencia a la tracción para las mezclas ternarias se muestran en la Figura 12.

Tabla 6. Resultados de resistencia a tracción para cada tipo de mezcla [MPa].

Identificación	Esp 1	Esp 2	Esp 3	$\bar{X}$	CV%
PC8-FA2	3,11	3,37	3,19	3,22	3,3
PC8-BFS2	3,33	3,45	3,49	3,42	3,4
PC6-FA4	2,83	2,80	2,58	2,74	2,7
PC6-BFS4	3,28	3,20	3,11	3,20	3,2
PC8-FA1-BFS1	3,20	3,41	3,48	3,36	3,5
PC6-FA2-BFS2	2,68	2,99	2,95	2,87	4,8
PC4-FA2-BFS4	2,22	2,51	2,34	2,36	5,0
PC4-FA4-BFS2	1,90	1,66	2,03	1,86	8,2

El comportamiento en tracción de las mezclas ternarias fue similar al hallado en compresión. Como se observa en la Figura 12, la mezcla PC8-FA1-BFS1 presentó los valores más significativos de resistencia a tracción de todas las mezclas ternarias. Se observó que la mezcla PC8-FA1-BFS1 exhibió resistencias a tracción 15% con mayor valor en comparación a la mezcla PC6-FA2-BFS2; y la mezcla ternaria con el contenido mayoritario de ceniza volante (PC4-FA4-BFS2), presentó resistencias a tracción 21% menores a la mezcla ternaria con mayor contenido de escoria PC4-FA2-BFS4. Adicionalmente, como se observa en la Tabla 6, la resistencia a tracción 3.36 MPa de la mezcla ternaria PC8-FA1-BFS1 estuvo comprendida entre los valores 3.22 MPa y 3.42 MPa de las mezclas binarias PC8-FA2 y PC8-BFS2, respectivamente; y la resistencia a tracción 2.87 MPa de la mezcla ternaria PC6-FA2-BFS2 estuvo comprendida entre los valores 2.74 MPa y 3.20 MPa de las mezclas binarias PC6-FA4 y PC6-BFS4, respectivamente.

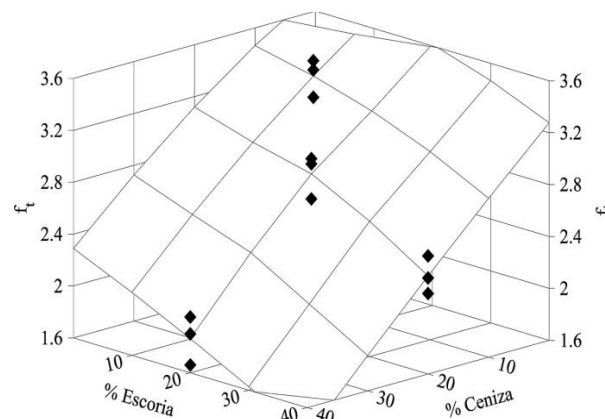


Figura 12. Tendencias obtenidas en tracción.

3.2.4 Módulo de rotura

Los resultados de los ensayos en módulo de rotura, f_r , para las mezclas ternarias a edad de 90 días se muestran en la Tabla 7. De igual forma, los resultados en módulo de rotura para las mezclas binarias se muestran en la Tabla 7, y son mediciones de referencia adaptadas del trabajo de Cárdenas *et al.* [12]. Las tendencias obtenidas en módulo de rotura para las mezclas ternarias se muestran en la Figura 13.

El comportamiento en módulo de rotura de las mezclas ternarias fue similar al hallado en compresión. Como se observa en la Figura 13, la mezcla PC8-FA1-BFS1 presentó los mayores incrementos de módulo de rotura de todas las mezclas ternarias.

Tabla 7. Resultados de módulo de rotura para cada tipo de mezcla [MPa].

Identificación	Esp 1	Esp 2	Esp 3	$\bar{X}$	CV%
PC8-FA2	3,27	3,20	3,41	3,29	2,7
PC8-BFS2	3,43	3,50	3,64	3,52	2,4
PC6-FA4	2,93	3,05	2,90	2,96	2,2
PC6-BFS4	3,39	3,27	3,41	3,36	1,9
PC8-FA1-BFS1	3,59	3,63	3,23	3,48	5,2
PC6-FA2-BFS2	2,93	3,19	3,02	3,05	3,5
PC4-FA2-BFS4	2,01	1,95	2,39	2,12	9,2
PC4-FA4-BFS2	2,10	2,33	2,23	2,22	4,2

Se observó que la mezcla PC8-FA1-BFS1 exhibió valores de módulo de rotura 12% más altos que la mezcla PC6-FA2-BFS2; y la mezcla ternaria con la mayor proporción de contenido de ceniza volante, esto es PC4-FA4-BFS2, presentó valores de módulo de rotura del 4% de disminución con referencia a la

mezcla ternaria con un alto contenido de escoria PC4-FA2-BFS4. Adicionalmente, como se observa en la Tabla 7, el módulo de rotura 3.48 MPa de la mezcla ternaria PC8-FA1-BFS1 estuvo comprendido entre los valores 3.29 MPa y 3.52 MPa de las mezclas binarias PC8-FA2 y PC8-BFS2, respectivamente; y el módulo de rotura 3.05 MPa de la mezcla ternaria PC6-FA2-BFS2 estuvo comprendido entre los valores 2.96 MPa y 3.36 MPa de las mezclas binarias PC6-FA4 y PC6-BFS4, respectivamente.

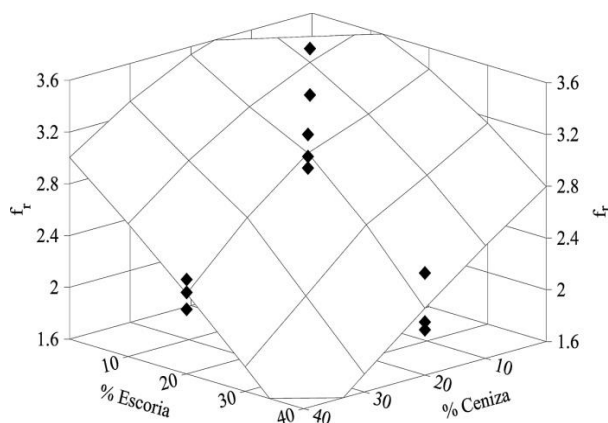


Figura 13. Tendencias obtenidas en módulo de rotura.

3.2.5 Sinergia entre las adiciones de ceniza volante y escoria en el concreto

El efecto combinado de las adiciones de ceniza volante y escoria de alto horno sobre el desempeño mecánico del concreto ha sido examinado en el presente estudio. Los resultados obtenidos en los ensayos de resistencia a compresión, tracción, módulo de rotura, módulo de elasticidad y relación de Poisson, en general, permiten demostrar que las propiedades de las mezclas ternarias se encuentran comprendidas dentro del intervalo de propiedades mecánicas de las mezclas binarias, aproximadamente como el promedio de sus valores. Por ejemplo, para los ensayos en compresión a 90 días, se observó que la mezcla ternaria PC8-FA1-BFS1 con una resistencia de 25.14 MPa, superó la resistencia obtenida por la mezcla binaria PC8-FA2 (23.13 MPa) pero a su vez fue menor a la resistencia obtenida por la mezcla PC8-BFS2 (27.77 MPa). También, la mezcla ternaria PC6-FA4-BFS4 exhibió una resistencia en compresión de 23.59 MPa mayor a la resistencia presentada por la mezcla binaria PC6-FA4 (20.30 MPa) y menor a la resistencia de la mezcla PC6-BFS4 con 26.77 MPa.

Por lo tanto, como se observa en las Figuras 8 a 13 para las edades de 28 y 90 días evaluadas en este estudio, en general las propiedades mecánicas de las mezclas ternarias pueden ser calculadas aproximadamente como el promedio de las propiedades de las mezclas binarias. Tan y Pu [25] evaluaron la combinación de ceniza volante y escoria de alto horno finamente molidos mediante adiciones simultáneas de 10% para los dos materiales, y encontraron que la resistencia a compresión del concreto al incorporar esta combinación resultó mayor a la resistencia de los concretos con adiciones 10% de ceniza volante y 10% escoria de alto horno por aparte; de manera que Tan y Pu [25] concluyen que la combinación de ceniza volante y escoria de alto horno presenta una mayor actividad y resistencia a compresión que cada uno de estos componentes adicionados por separado. No obstante, Hale *et al.* [26] evaluaron la influencia del cemento con escoria y ceniza volante sobre las propiedades del concreto para ser usado en pavimentos, y observaron que la resistencia a compresión de las mezclas ternarias estuvo comprendida entre los valores de las mezclas binarias de ceniza y escoria, lo cual es acorde a los resultados encontrados en el presente estudio. Por su parte, Gesoglu *et al.* [27] efectuaron un estudio experimental para investigar las propiedades de los concretos autocompactantes con adiciones minerales y como resultado, se observó que las resistencias a compresión de las mezclas ternarias con ceniza volante y escoria estuvieron comprendidas entre los valores de las mezclas binarias de escoria de alto horno como límite superior y ceniza volante como límite inferior, aproximadamente como el promedio de estos valores; esta tendencia del mismo modo fue observada en el presente trabajo para todas las propiedades mecánicas evaluadas a edades de 28 y 90 días. Similares resultados han sido hallados en otros estudios [4,28,29].

El efecto de sinergia entre la adiciones de ceniza volante y escoria de alto horno en la mezcla asimismo ha sido descrito previamente. Fraay *et al.* [23] afirman que los cementos con bajo desarrollo de pH tales como los mezclados con humo de sílice y escoria de alto horno ocasionan que la ceniza volante en la mezcla sea menos reactiva. La reacción de la ceniza volante tipo F requiere alta alcalinidad del agua de poros, y su alcalinidad se reduce cuando el humo de sílice o la escoria están presentes en la mezcla. Consecuentemente, la

reactividad de la ceniza volante en estas condiciones es reducida [30]. Berry [31] examinó el desarrollo de resistencias en compresión de morteros hechos con mezclas de cemento Portland, ceniza volante y escoria de alto horno y observó que no hay interacciones entre la escoria y la ceniza volante, y que cada componente manifiesta sus propias propiedades cementantes en el proceso de hidratación, efecto que también fue evidenciado en el presente estudio. También, Burris y Riding [28] sugieren que la ceniza volante clase F en mezclas ternarias con humo de sílice o con escoria de alto horno no reacciona sinérgicamente en relación al desarrollo de resistencias a compresión y por

consiguiente las resistencias de estas mezclas ternarias con ceniza volante y escoria de alto horno o humo de sílice pueden ser predichas superponiendo los efectos de cada material individualmente. En virtud de lo señalado, y con base en los resultados del presente estudio, es oportuno afirmar que la ceniza volante y la escoria no presentan interacción alguna en sus propiedades, sino más bien estos materiales coexisten en la matriz y aportan de forma individual resistencias al concreto a casusa de su reacción con el cemento Portland.

Tabla 8. Ecuaciones propuestas para la determinación de las propiedades mecánicas de las mezclas ternarias.

Propiedad	Ecuación Propuesta	Unidad
Resistencia a compresión	$f_c = A + B \cdot \% \text{Ceniza} + C \cdot \% \text{Escoria}$	MPa
Módulo de elasticidad	$E_c = A + B \cdot \% \text{Ceniza} + C \cdot \% \text{Escoria}$	MPa
Relación de Poisson	$\nu = A + B \cdot \% \text{Ceniza} + C \cdot \% \text{Escoria}$	-
Resistencia a tracción	$f_t = A + B \cdot \% \text{Ceniza} + C \cdot \% \text{Escoria}$	MPa
Módulo de Rotura	$f_r = A + B \cdot \% \text{Ceniza} + C \cdot \% \text{Escoria}$	MPa

Tabla 9. Constantes de las ecuaciones propuestas para la determinación de las propiedades mecánicas de las mezclas.

Parámetro	Constante			Coeficiente de correlación
	A	B	C	
f_c 28 días	15,7261	-0,0626	-0,1385	$r = 0,92$
f_c 90 días	31,2227	-0,3191	-0,1761	$r = 0,90$
E_c	25208,5760	-96,4841	-116,9008	$r = 0,96$
ν	0,1510	9,136E-4	-4,695E-5	$r = 0,87$
f_t	4,0521	-0,0443	-0,0196	$r = 0,93$
f_r	4,2412	-0,0313	-0,0365	$r = 0,81$

A partir de las tendencias de los resultados medidos, en la Tabla 8 se proponen modelos de predicción de los parámetros mecánicos para las mezclas ternarias, y en la Tabla 9 se presentan las constantes empleadas en dicha determinación. La dispersión de estos parámetros fue evaluada mediante el coeficiente de correlación r , definido como un indicador de la intensidad de la relación lineal entre los valores estimados y los datos experimentales. Con base en los valores r de las ecuaciones, se puede afirmar que los modelos de predicción propuestos son adecuados, ya que estos valores

varían entre 0.80 y 0.96; es decir, son cercanos a 1. Lo anterior indica que existe una estrecha relación entre los parámetros observados y los calculados.

4. CONCLUSIONES

En el presente estudio se ha evaluado el efecto de las adiciones de ceniza volante y escoria de alto horno sobre las propiedades mecánicas de concretos de composición ternaria, y se han efectuado ensayos de laboratorio para determinar su comportamiento en función de las dosificaciones empleadas. Lo resultados hallados permiten concluir lo siguiente:

La mezcla con adiciones 10% ceniza volante y 10% escoria de alto horno resultó ser la de mejor desempeño mecánico entre las 4 mezclas ternarias evaluadas. Adicionalmente, se observó que reemplazos mayores al 10% de ceniza volante y escoria de alto horno disminuyen las resistencias a compresión, tracción y módulo de rotura del concreto a la edad final evaluada de 90 días.

Para edades iniciales de mezclas de concreto adicionadas, en el presente estudio evaluadas a 28 días, los contenidos predominantes de ceniza volante representan menor desempeño mecánico del concreto, en comparación con las adiciones de escoria de alto horno. Lo anterior puede ser atribuido a que en edades tempranas, la forma esférica de las partículas y los mayores contenidos de ceniza sin reaccionar se alojan en las porosidades y permanecen inertes al interior de la matriz cementante.

La adición de escoria de alto horno promovió las mayores resistencias a compresión a edad de 90 días para todas las mezclas ternarias, en comparación con la ceniza volante, lo cual puede ser atribuido a la naturaleza hidráulica de la escoria y la lenta reacción puzolánica de la ceniza volante. Asimismo, el efecto de la escoria fue notable en el mejoramiento y optimización de las demás propiedades mecánicas evaluadas, esto es, resistencia a la tracción, módulo de rotura, módulo de elasticidad y relación de Poisson. No obstante, para el caso de la ceniza volante, se espera que dichas propiedades mecánicas incrementen en edades posteriores a causa de la reacción puzolánica generada.

La resistencia a compresión de mezclas ternarias depende fundamentalmente del aporte de las mezclas binarias por independiente. Así, para la edad final evaluada a 90 días, las resistencias a compresión de las mezclas ternarias resultaron ser aproximadamente el promedio en compresión de las mezclas binarias. En este sentido, se observó que la ceniza volante y la escoria no presentan interacción alguna en sus propiedades, sino más bien estos materiales coexisten en la matriz y aportan de forma independiente resistencias al concreto a causa de su reacción con el cemento Portland. Las tendencias obtenidas en los ensayos de resistencia a la tracción, módulo de rotura, módulo de elasticidad y relación de Poisson resultaron ser similares a las observadas en compresión.

Las ecuaciones propuestas aplican para sistemas ternarios de concretos adicionados empleando cenizas volantes y escorias de alto horno, con resistencias a compresión a 90 días entre 15 y 25 MPa. No obstante, aunque los resultados pueden variar ligeramente de acuerdo a la naturaleza de las cenizas y escorias, dichas ecuaciones ilustran adecuadamente el comportamiento de este tipo de concretos y sus propiedades mecánicas de compresión, módulo de elasticidad y relación de Poisson, tracción y módulo de rotura.

5. AGRADECIMIENTOS

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

6. REFERENCIAS

- [1]. Olanrewaju, D.O., Akinpelu, A.A., "Lightweight concrete using local industrial by product," *Journal of Mechanics Engineering and Automotion*, vol. 4, pp. 505-510, 2014.
- [2]. Wang, X.Y., Lee, H.S., "Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag," *Cement and Concrete Research*, vol 40, pp. 984-996, 2010. DOI:10.1016/j.cemconres.2010.03.001.
- [3]. Saeki, T., Monteiro, P.J.M., "A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixture," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 10, pp. 1914-1921, October 2005. DOI:10.1016/j.cemconres.2004.11.018.
- [4]. Sengul, O., Tasdemir, M., "Compressive strength and rapid chloride permeability of concretes with ground fly ash and slag," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol.21, no. 9, pp. 494-501, September 2009. DOI:http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2009)21:9(494).
- [5]. Li, D., Shen, J., Chen, Y., Cheng, L., Wu, X., "Study of properties of fly ash-slag complex cement," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 9, pp. 1381-1387, September 2000. DOI:10.1016/S0008-8846(00)00360-4.
- [6]. Nagataki, S., "Mineral admixtures in concrete: State of the art and trends". En: *Proceedings on Concrete Technology: Past, Present, and Future*, SP-144. Detroit: American Concrete Institute, 1994, p. 447.
- [7]. Wang, D.H., Chen, Z.Y., "Mix Design of High Performance Concrete," *Concrete (in Chinese)*,

- No. 3, June 1996.
DOI:http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392011005000088.
- [8]. Li, G., Zhao, X., "Properties of concrete incorporating fly ash and ground granulated blast-furnace slag," *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, no. 3, pp.293–299, April 2003. DOI:10.1016/S0958-9465(02)00058-6.
- [9]. Shen, D.S., Mao, Z.E., "High quality fly ash concrete", Shanghai Science and Technology Press, pp. 54-57, 1992.
- [10]. Norma ASTM C 39-15, Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens, Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2015.
- [11]. Norma ASTM C 469-14, Standard test method for static modulus of elasticity and Poisson's ratio of concrete in compression, Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2014.
- [12]. Cárdenas, J., Lizarazo, J., Aperador, W., "Comportamiento mecánico de sistemas cementantes binarios (cemento portland – ceniza volante – escoria de alto horno)," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 36, no. 1, pp. 78-98, Diciembre 2015.
- [13]. Norma ASTM C 496-11, Standard test method for splitting tensile strength of cylindrical concrete specimens, Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2011.
- [14]. Norma ASTM C 78-15, Standard test method for flexural strength of concrete (using simple beam with third-point loading), Vol. 04.02, Filadelfia (EE.UU.): American Society of Testing and Materials (ASTM), 2015.
- [15]. Pap, A.E., Kordas, K., Peura, R., Leppavuori, S., "Simultaneous chemical silver and palladium deposition on porous silicon," *FESEM, TEM, EDX and XRD investigation Applied Surface Science*, vol. 201, no. 1-4, pp. 56–60, November 2002. DOI:10.1016/S0169-4332(02)00489-0.
- [16]. Khankhaje, E., Hussin, M.W., Mirza, J., Rafieizonooz, M., Salim, M.R., Siong, H.C., Warid, M.N.M., "On blended cement and geopolymer concretes containing palm oil fuel ash," *Materials & Design*, vol. 89, no. 5, pp. 385-398, January 2016. DOI:10.1016/j.matdes.2015.09.140.
- [17]. Qiao, X.C., Ng, B.R., Tyrer, M., Poon, C.S., Cheeseman, C.R., "Production of lightweight concrete using incinerator bottom ash," *Construction and Building Materials*, vol. 22, no. 4, pp. 473-480, April 2008. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2006.11.013.
- [18]. Salah, A. Abo-El-Enein, Hamdy, A. El-Sayed, Ali, H. Ali, Yasser, T.M., Hisham M.K., Ahmed S.O., "Physico-mechanical properties of high performance concrete using different aggregates in presence of silica fume," *HBRC Journal*, vol. 10, no. 1, pp. 43-48, April 2014. DOI:10.1016/j.hbrcj.2013.06.002.
- [19]. Ectors, D., Neubauer, J., Goetz-Neunhoeffler, F., "The hydration of synthetic brownmillerite in presence of low Ca-sulfate content and calcite monitored by quantitative in-situ-XRD and heat flow calorimetry," *Cement and Concrete Research*, vol. 54, pp. 61-68, December 2013. DOI:10.1016/j.cemconres.2013.08.011.
- [20]. Stöber, S., Redhammer, G., Schorr, S., Prokhnenko, O., Pöllmann, H., "Structure refinements of members in the brownmillerite solid solution series $\text{Ca}_2\text{Al}_x(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{2-x}\text{O}_5+\delta$ with $1/2 \leq x \leq 4/3$," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 197, pp. 420-428, January 2013. DOI:10.1016/j.jssc.2012.08.032.
- [21]. Mikhailova, O., Yakovlev, G., Maeva, I., Senkov, S., "Effect of dolomite limestone powder on the compressive strength of concrete," *Procedia Engineering*, vol. 57, pp. 775-780, 2013. DOI:10.1016/j.proeng.2013.04.098.
- [22]. Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E., "Mineral admixtures in mortars: effect of inert materials on short-term hydration," *Cement and Concrete Research*, vol. 33, pp. 1939–1947, 2003. DOI:10.1016/S0008-8846(03)00183-2.
- [23]. Fraay, A.L.A., Bijen, J.M., De Haan, Y.M., "The reaction of fly ash in concrete: A critical examination," *Cement and Concrete Research*, vol. 19, no.2, pp. 235–246, March 1989. DOI:10.1016/0008-8846(89)90088-4.
- [24]. Isaia, G.C., Gastaldini, A.L.G., Moraes, R., "Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high performance concrete," *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, no. 1, pp. 69–76, January 2003. DOI:10.1016/S0958-9465(01)00057-9.
- [25]. Tan, K., Pu, X., "Strengthening effects of finely ground fly ash, granulated blast furnace slag and their combination," *Cement and Concrete Research*, vol.28, no.12, pp.1819-1825, December 1998. DOI:10.1016/S0008-8846(98)00158-6.
- [26]. Hale, W.M., Freyne, S.F., Bush Jr, T.D., Russell, B.W., "Properties of concrete mixtures containing slag cement and fly ash for use in transportation

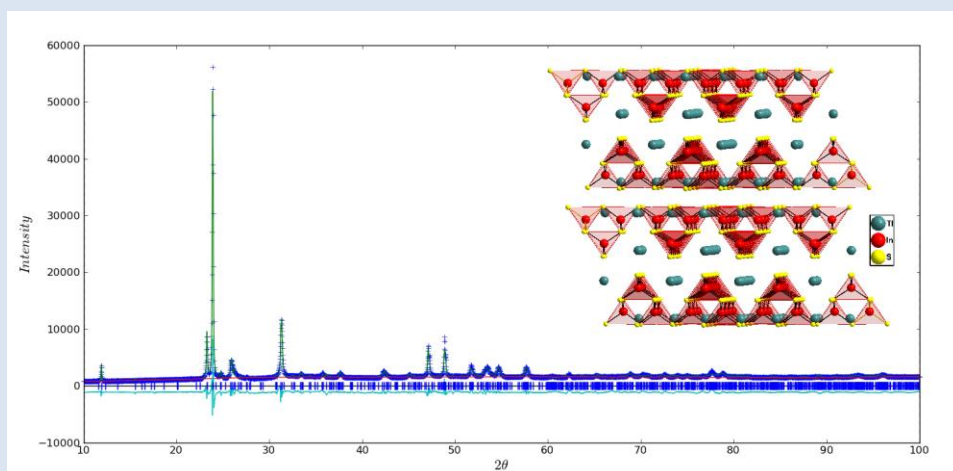
- structures” *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 1990–2000, September 2008. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2007.07.004.
- [27]. Gesoglu, M., Güneyisi, E., Özbay, E., “Properties of self-compacting concretes made with binary, ternary, and quaternary cementitious blends of fly ash, blast furnace slag, and silica fume,” *Construction and Building Materials*, vol. 23, no. 5, pp. 1847–1854, May 2009. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2008.09.015.
- [28]. Burris, L.E., Riding, K.A., “Diffusivity of binary and ternary concrete mixture blends,” *ACI Materials Journal*, vol. 111, no. 4, pp. 373–382, July 2014.
- [29]. Sung-IL Jeon, Jeong-Hee Nam, Jin-Beom Lee, Soo-Ahn Kwon, “Physical property of ternary blend concrete using finely-ground fly ash and finely-ground granulated blast furnace slag”, En: *Proceedings del 13th REEAA Conference*. Korea: Road Engineering Association of Asia and Australasia, September 2009, p. 11.
- [30]. Neville, A. *Properties of Concrete*, 5a ed. England: Pearson Educational Ltd., 2011, p. 872.
- [31]. Berry, E.E., “Strength Development of Some Blended Cement Mortars,” *Cement & Concrete Research*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, January 1980. DOI:10.1016/0008-8846(80)90046-0.

SOBRE LA ESTRUCTURA DEL SEMICONDUCTOR TIInS_2

Analio Dugarte¹, Jines Contreras¹, Graciela Díaz de Delgado¹, Miguel Delgado^{1*}, Ildelfonso Molina-Molina², Christian Power²

1: Laboratorio de Cristalografía-LNDRX, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela. 2: Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

* e-mail: miguel@d@ula.ve.



RESUMEN

En la revisión de un estudio estructural del semiconductor TIInS_2 reportado recientemente se encontró que la celda unidad propuesta no indexa satisfactoriamente el patrón de difracción de rayos X de polvo registrado en dicho estudio, para el mencionado semiconductor. En el presente trabajo se propone una celda unidad monoclinica diferente que es capaz de indexar correctamente los 28 máximos registrados del patrón de difracción reportado. Los parámetros de esta celda monoclinica son: $a=10,884(4)$ Å, $b=10,921(5)$ Å, $c=15,113(6)$ Å, $\beta=100,54(8)^\circ$. Estos parámetros son similares a los de una de las celdas reportadas previamente para este material. El refinamiento estructural realizado usando el Método de Rietveld demostró que la celda encontrada es la correcta y que la estructura del material estudiado es la misma que la reportada previamente en el grupo espacial $C2/c$ (No. 15).

Palabras claves: TIInS_2 , Semiconductores, Difracción de rayos X, Método de Rietveld.

ON THE STRUCTURE OF THE SEMICONDUCTOR TIInS_2

ABSTRACT

After reviewing a recently reported structural study of the semiconductor TIInS_2 , it was found that the unit cell proposed in the study does not satisfactorily index the X-ray powder diffraction pattern recorded for the above mentioned semiconductor. In this contribution, a different monoclinic unit cell that is able to properly index the 28 diffraction maxima of the registered pattern is presented. The parameters of the monoclinic unit cell obtained are: $a=10.884(4)$ Å, $b=10.921(5)$ Å, $c=15.113(6)$ Å, $\beta=100.54(8)^\circ$, which are very similar to the parameters of one of the unit cells previously reported for this material. The structure refinement carried out using the Rietveld Method showed that the structure of the material under study is the same one reported previously in space group $C2/c$ (No. 15).

Keywords: TIInS_2 , Semiconductors, X-Ray Diffraction, Rietveld method.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales semiconductores pertenecientes a la familia de compuestos del tipo TBX_2 , donde $\text{B} = \text{Ga}$ o In y $\text{X} = \text{S}$, Se o Te , han sido objeto de numerosos estudios en atención a la marcada anisotropía de sus interesantes propiedades físicas. Por estas propiedades se les ha considerado como buenos candidatos para diversas aplicaciones optoelectrónicas [1-2]. Debido a la disposición de sus átomos, en forma de cadenas o láminas, sus electrones están limitados a moverse preferentemente en una o dos direcciones. Por ello son considerados como semiconductores de baja dimensionalidad [3].

Como se señala en un trabajo anterior [4], se ha reportado la existencia de varios polimorfos del TlInS_2 pertenecientes a distintos sistemas cristalinos. Algunos de ellos sólo existen en condiciones de altas temperaturas y altas presiones. En el banco de datos cristalográficos *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*, que contiene alrededor 180.000 reportes estructurales de materiales inorgánicos [5], se encuentran 8 reportes para el TlInS_2 . En dos de ellos se señala que la celda unidad en la que cristaliza este material es hexagonal. Uno de esos estudios se realizó en condiciones de altas presiones [6] mientras que el otro se realizó sobre una película delgada [7]. A temperaturas superiores a 788 K, se encontró que este material exhibe una estructura romboédrica [6]. En condiciones normales de temperatura y presión se han reportado dos tipos estructurales. Uno de ellos está basado en una celda monoclinica [8,9,10] mientras que un segundo tipo de estructura se describe en una celda tetragonal [11,12]. Se ha argumentado que la celda en la que cristaliza este material es la monoclinica porque la tetragonal reportada resulta por maclado de la celda monoclinica debido a que en esta celda los parámetros a y b tienen valores muy cercanos [13]. Otro factor que pudiera haber contribuido a la confusión acerca de la naturaleza de la estructura de este material es la complicación generada por el fenómeno de orientación preferencial presente en patrones de difracción de polvo producidos por materiales con una marcada morfología laminar. Este es el caso de la mayoría de los miembros de la familia de semiconductores del tipo TBX_2 , antes señalada.

En un estudio estructural realizado recientemente por Molina-Molina *et al.* [4], usando difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, se reportó que el TlInS_2 cristaliza en una celda monoclinica con parámetros $a=8,609$ Å, $b=14,904$ Å, $c=9,471$ Å, $\beta=110,44(8)^\circ$. Sin embargo, al comparar la posición de los máximos de difracción observados en el patrón de difracción registrado con los calculados usando la celda propuesta, ésta no logra explicar la posición de un importante número de máximos del patrón registrado. Ante las serias inconsistencias encontradas con los resultados reportados se planteó la necesidad de revisar dicho estudio. Los resultados de esa revisión se presentan en esta contribución.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El patrón de difracción de polvo analizado en el presente estudio para el TlInS_2 (ver Figura 1) es el mismo patrón registrado en un estudio anterior reportado por Molina-Molina *et al.* [4], que se corresponde con el mostrado en la figura 2 del mencionado estudio. Dicho patrón se registró en un difractómetro de rayos X de polvo con goniómetro Philips PW 1050/25, automatizado por Crystal Logic Inc., que posee geometría Bragg-Brentano. Se usó radiación de Cu, con un filtro de Ni ($\lambda(\text{CuK}\alpha_1)=1,54059$ Å y $\lambda(\text{CuK}\alpha_2)=1,54443$ Å), proveniente de una fuente operada a 40 kV y 25 mA. El barrido se realizó desde 10° hasta 90° (en 2θ), en pasos de $0,02^\circ$ con un tiempo de exposición de 10 seg/paso. Este difractómetro está equipado con un monocromador de grafito, colocado en la región del haz difractado.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

La Tabla 2 de un trabajo anterior [4], cuyos datos se transcribieron en la Tabla 1 del presente reporte, sólo contiene una fracción de los máximos registrados en el patrón de difracción mostrado en la Figura 2 del mencionado trabajo. En esa tabla sólo se reportan los máximos observados con valores de 2θ menores a 36° . Igualmente se observa en dicha tabla que al primer y tercer máximo (registrados a $11,940^\circ$ y $13,360^\circ$, respectivamente) se les asignó el mismo conjunto de índices de Miller (001). Este hecho es inadmisibles desde el punto de vista cristalográfico. En el mencionado trabajo se señala que del patrón SAED tomado a lo largo de la dirección [010] "...se obtiene los parámetros de red

aproximadamente igual a: $a=14,75$ Å y $b=15,00$ Å,..." Se afirma que estos parámetros están "...en excelente acuerdo con los encontrados hasta el momento por los estudios de difracción de rayos-X" ($a=8,609$ Å, $b=14,904$ Å, $c=9,471$ Å, $\beta=110,44(8)^\circ$). Estos factores motivaron la revisión del indexado reportado, usando los mismos datos del patrón de difracción registrado por Molina-Molina *et al.* [4].

Para visualizar mejor la posición de los máximos del patrón se graficó, con el Programa WinPlotr [14], la raíz cuadrada de la intensidad en función de 2θ (ver Figura 2). Al comparar el patrón de difracción registrado con el calculado con el programa Mercury [15], usando los parámetros cristalográficos que describen la estructura monoclinica reportada en la entrada número 600863 del ICSD [5,8], se encontró que el patrón calculado contiene todos los máximos del patrón de difracción registrado, aunque un importante número de máximos calculados no aparece en el patrón registrado (ver Figura 3). La naturaleza laminar de la estructura del TlInS_2 hizo sospechar que el fenómeno de orientación preferencial pudiera haber disminuido considerablemente la intensidad de las reflexiones provenientes de planos cristalinicos ortogonales al plano de la lámina haciendo que muchas de ellas no aparezcan en el patrón registrado.

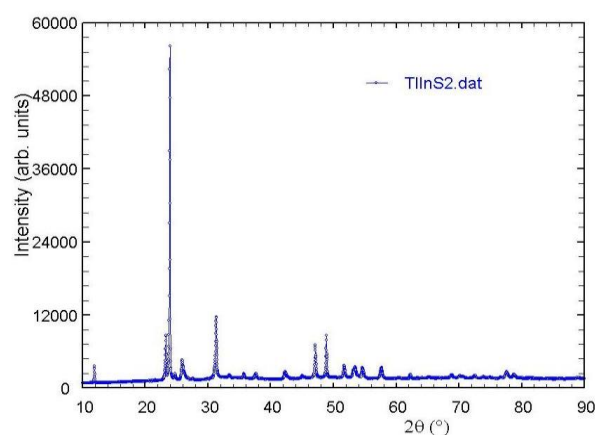


Figura 1. Patrón de difracción de polvo registrado para el TlInS_2 , reportado en [4].

Si al calcular el patrón de difracción se incorpora el fenómeno de orientación preferencial generada por una estructura laminar, perpendicular al eje c de la celda unidad, con un factor de March-Dollase de 0,4 [16] se obtiene un patrón de difracción que es muy

similar al registrado experimentalmente. Ello se puede evidenciar en la superposición de ambos patrones que se presenta en la Figura 4.

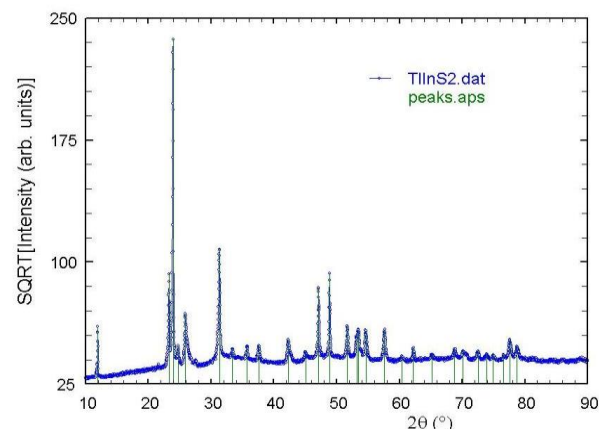


Figura 2. Máximos de difracción observados en el patrón registrado para el TlInS_2 . Para mejor visualización de la posición de los máximos se graficó la raíz cuadrada de la intensidad vs. 2θ

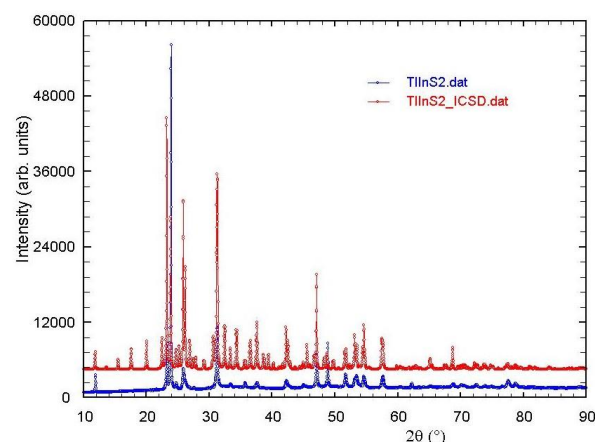


Figura 3. Superposición del patrón registrado con el calculado usando los datos cristalográficos reportados para el TlInS_2 (ICSD-No. 600863).

La coincidencia observada demuestra que los parámetros de la celda unidad del material que produjo el patrón registrado son muy similares a los parámetros de celda que fueron usados en el cálculo del patrón de difracción. Estos parámetros son: $a=10,91(3)$ Å, $b=10,91(3)$ Å, $c=15,14(3)$ Å, $\beta=100,0(2)^\circ$. Al analizar el patrón de difracción registrado con el programa NBS*AIDS83 [17], usando los parámetros de celda antes señalados como parámetros iniciales en el proceso de ajuste por mínimos cuadrados y luego de varios ciclos, el refinamiento condujo a los siguientes parámetros:

$a=10,884(4)$ Å, $b=10,921(5)$ Å, $c=15,113(6)$ Å, $\beta=100,54(8)^\circ$. En la tabla 2 se muestra el resultado del ajuste realizado. Puede verse que la celda

obtenida en este estudio reproduce correctamente la posición de todos los máximos (2 θ) del patrón de difracción registrado para el TlInS₂.

Tabla 1. Índices de Miller, distancias interplanares y ángulos (2 θ) observados y calculados (Transcripción de la Tabla 2 de [4]).

h	k	l	d Obs	d Calc	Dif (d)	2 θ Obs	2 θ Calc	Dif (2 θ)
0	0	1	7.40618	7.40416	0.00202	11.940	11.943	-0.003
1	1	-1	7.12101	7.10663	0.01437	12.420	12.445	-0.025
0	0	1	6.62202	6.63208	-0.01006	13.360	13.340	0.020
1	2	0	5.71223	5.71481	-0.00258	15.500	15.493	0.007
1	2	-1	5.46695	5.48112	-0.01417	16.200	16.158	0.042
0	3	0	4.98176	4.97398	0.00778	17.790	17.818	-0.028
1	1	-2	4.11463	4.11568	-0.00105	21.580	21.574	0.006
1	2	1	3.94151	3.93671	0.00480	22.540	22.568	-0.028
2	2	0	3.81618	3.81610	0.00008	23.290	23.291	0.000
1	2	-2	3.71739	3.71315	0.00423	23.918	23.946	-0.028
0	1	2	3.58721	3.58988	-0.00268	24.800	24.781	0.019
1	4	0	3.43654	3.43831	-0.00177	25.906	25.892	0.014
2	4	0	2.85491	2.85537	-0.00046	31.307	31.301	0.005
1	5	1	2.51007	2.50784	0.00223	35.743	35.776	-0.033
4	0	-1		2.51003	0.00004		35.744	

La similitud que se observa en la figura 4, entre el patrón de difracción registrado y el calculado usando los datos cristalográficos reportados para el TlInS₂ por Voroshilov *et al.* [8], sugiere que la estructura del material que produjo el patrón registrado se corresponde con la estructura reportada para este semiconductor, por estos autores, en la celda monoclinica con grupo espacial *C2/c* (No. 15). Para verificar esta suposición se realizó el refinamiento estructural por el Método de Rietveld, con el programa GSAS-II [18], usando como modelo inicial las posiciones atómicas reportadas para dicha estructura [8]. En el refinamiento se ajustaron inicialmente el factor de escala, el desplazamiento del cero del patrón, 18 coeficientes de Chebychev para definir la radiación de fondo, los cuatro parámetros de la celda unidad (*a*, *b*, *c* y β), los tres parámetros asociados con el ancho de los máximos de difracción (*U*, *V*, *W*), un parámetro con la corrección de la asimetría de los picos y los dos parámetros que expresan la contribución gaussiana y lorentziana de dichos máximos en la función pseudo-Voigt utilizada y su dependencia con el

ángulo 2 θ .

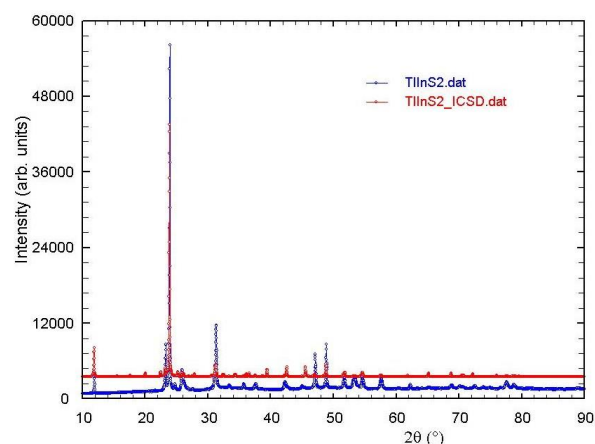


Figura 4. Superposición del patrón registrado para el TlInS₂ con el calculado incorporando el fenómeno de orientación preferencial.

Luego de haberse realizado el ajuste del patrón se observó una notable diferencia entre las intensidades medidas y las calculadas para varios máximos de

difracción, similar a la observada en la figura 3. Este hecho ratificó la presencia de una importante “orientación preferencial” en la muestra analizada. Esto es, los cristalitos presentes en la muestra no están orientados al azar. Por su naturaleza laminar, un gran número de ellos se depositan preferencialmente en el portamuestra sobre su plano laminar. Ello aumenta considerablemente la

intensidad de las reflexiones provenientes de dichos planos mientras que la intensidad de las reflexiones provenientes de planos cristalinos ortogonales al plano de la lámina disminuye notablemente haciendo que muchas de dichas reflexiones no aparezcan en el patrón de difracción registrado o se manifiesten muy débilmente.

Tabla 2. Análisis del patrón de difracción registrado para el TiInS_2 .

N	$2\theta_{obs}$	d_{obs}	I/I_0	h	k	l	$2\theta_{calc}$	d_{calc}	$\Delta 2\theta$
1	11,936	7,4087	5,1	0	0	2	11,903	7,4290	-0,033
2	23,290	3,8163	13,0	-2	2	0	23,257	3,8216	-0,033
3	23,918	3,7175	100,0	0	0	4	23,937	3,7145	0,019
4	24,778	3,5903	1,5	2	2	1	24,783	3,5897	0,005
5	25,906	3,4365	58	-3	1	1	25,896	3,4379	-0,010
6	31,307	2,8549	18,2	-2	2	4	31,285	2,8568	-0,022
7	33,402	2,6804	0,8	-4	0	2	33,434	2,6780	0,032
8	35,743	2,5101	1,4	-2	2	5	35,740	2,5103	-0,003
9	37,630	2,3884	1,5	-4	0	4	37,639	2,3879	0,009
10	42,330	2,1335	2,3	-5	1	1	42,335	2,1332	0,005
11	45,036	2,0114	0,7	0	4	5	45,056	2,0105	0,020
12	47,115	1,9273	9,8	-4	4	1	47,115	1,9274	0,000
13	48,859	1,8625	12,7	-3	5	0	48,854	1,8627	-0,005
14	51,715	1,7662	3,6	-5	1	6	51,728	1,7658	0,013
15	53,190	1,7206	2,1	-6	2	2	53,247	1,7189	0,057
16	53,465	1,7124	2,9	-4	4	5	53,470	1,7123	0,005
17	54,648	1,6781	3,0	-1	3	8	54,696	1,6768	0,048
18	57,610	1,5987	3,4	2	6	3	57,616	1,5985	0,006
19	60,379	1,5318	0,4	1	7	1	60,396	1,5315	0,017
20	62,229	1,4907	1,2	-6	4	0	62,116	1,4931	-0,113
21	65,266	1,4284	0,5	-4	4	8	65,268	1,4284	0,002
22	68,805	1,3634	0,9	-3	3	10	68,802	1,3634	-0,003
23	70,189	1,3398	0,7	-5	3	9	70,191	1,3398	0,002
24	72,562	1,3017	0,8	-2	6	8	72,540	1,3021	-0,022
25	73,939	1,2809	0,5	3	1	10	73,905	1,2814	-0,034
26	74,979	1,2657	0,4	-5	7	2	74,978	1,2657	-0,001
27	76,632	1,2424	0,4	-5	1	11	76,657	1,2421	0,025
28	77,589	1,2295	1,9	-2	8	5	77,601	1,2293	0,012

Para modelar la orientación preferencial presente inicialmente se utilizó la función de March-Dollase con un coeficiente de 0,600. Los factores de discrepancia entre el patrón calculado y el registrado, R_p y R_{wp} , disminuyeron de 0,12132 y 0,23174 a 0,11577 y 0,19557, respectivamente, confirmando la presencia de orientación preferencial. Para modelar de una mejor manera este fenómeno, se usó el algoritmo basado en una función de esféricos armónicos implementado en el programa GSAS-II [18]. En la figura 5 se muestra el ajuste final obtenido entre el patrón de difracción

calculado y el registrado, luego de haber incorporado la orientación preferencial, en el refinamiento de las posiciones y los factores de desplazamiento de todos los átomos cristalográficamente independientes. Los parámetros estructurales y los factores de desacuerdo obtenidos en el último ciclo de refinamiento están contenidos en la tabla 3.

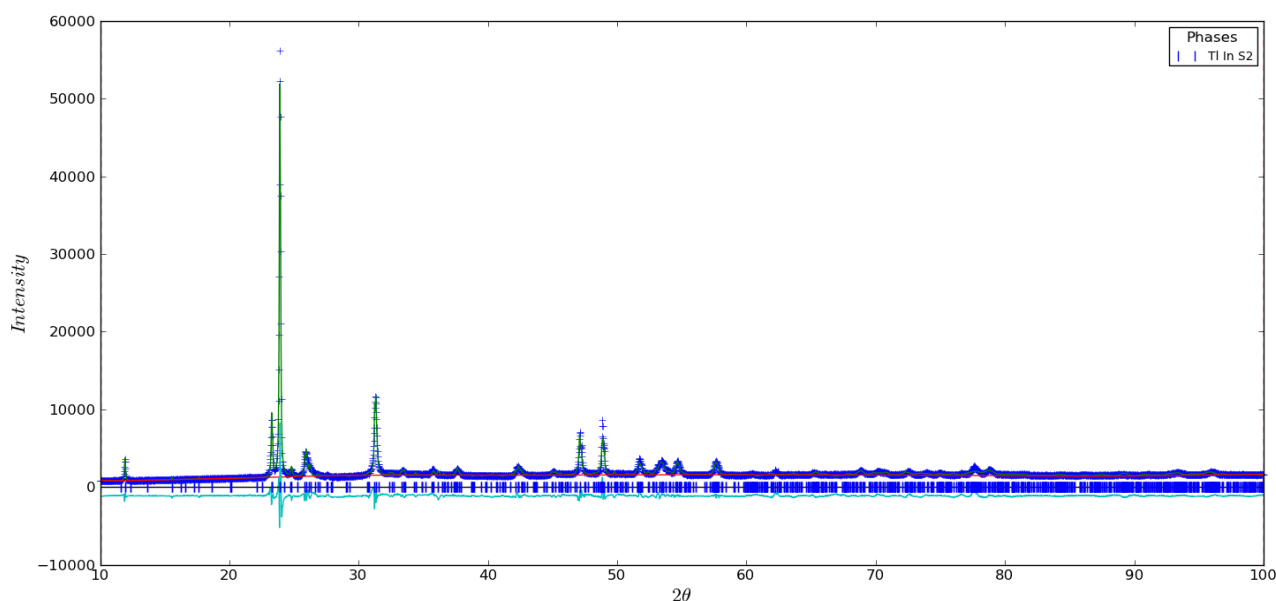


Figura 5. Ajuste final del modelo refinado por el método de Rietveld con el programa GSAS-II [18].

Las posiciones de los átomos que constituyen la estructura se presentan en la tabla 4 mientras que en la tabla 5 se presentan las distancias y ángulos de enlaces de la estructura.

Tabla 3. Datos cristalográficos del semiconductor TlInS_2 obtenidos por el Método de Rietveld.

Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$C2/c$ (N° 15)
a (Å)	10,8798(5)
b (Å)	10,9464(5)
c (Å)	15,1440(2)
β (°)	100,091(6)
V (Å ³)	1775,68(9)
Z	4
R_e	0,02369
R_p	0,05373
R_{wp}	0,07747
R_b	0,08207
GoF	3,277

En la figura 6 se presenta una vista de la estructura del TlInS_2 a lo largo de la dirección [110], que evidencia la naturaleza laminar de este material. Esta figura fue elaborada con el programa Diamond [19]. Allí se observan las capas formadas por

tetraedros InS_4 que comparten vértices y se apilan a lo largo del eje c . En la estructura, algunos de los átomos de Tl se intercalan entre las capas de los tetraedros.

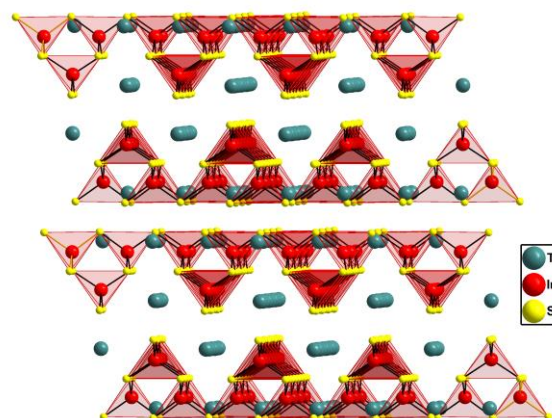


Figura 6. Proyección de la estructura laminar del TlInS_2 a lo largo de la dirección [110].

Se debe señalar que este tipo de estructura se ha reportado para otros dos semiconductores pertenecientes a la familia de compuestos del tipo TlBX_2 , donde $B = \text{Ga}$ o In y $X = \text{S}$, Se o Te . Ellos son el TlGaS_2 y TlGaSe_2 [5].

Tabla 4. Coordenadas atómicas del TlInS_2 obtenidas luego del refinamiento estructural del TlInS_2 realizado por el Método Rietveld.

Átomos	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Tl(1)	0,4613(5)	0,3102(5)	0,10930(23)	0,0161(10)
Tl(2)	0,2809(4)	0,0625(8)	0,38818(24)	0,0161(10)
In(1)	0,1018(5)	0,1891(8)	0,16142(25)	0,0121(21)
In(2)	0,1462(5)	0,4370(8)	0,33859(23)	0,0121(21)
S(1)	0	0,0547(9)	1/4	0,028(4)
S(2)	0	0,5683(8)	1/4	0,028(4)
S(3)	0,2573(5)	0,3142(6)	0,2499(4)	0,028(4)
S(4)	0,0439(12)	0,3117(13)	0,4322(8)	0,028(4)
S(5)	0,2063(10)	0,0617(11)	0,0710(6)	0,028(4)

Tabla 5. Distancias y ángulos de enlaces en la estructura del TlInS_2 .

Enlace	Distancia (Å)	Átomos	Ángulos (°)	Átomos	Ángulos (°)
In1-S1	2,390(9)	S1-In1-S3	112,9(2)	S3-In2-S4	110,3(5)
In1-S3	2,396(9)	S1-In1-S5	106,1(5)	S3-In2-S5 _c	107,1(4)
In1-S5	2,379(13)	S1-In1-S4 _a	111,1(4)	S4-In2-S5 _c	109,2(4)
In1-S4 _a	2,353(15)	S3-In1-S5	107,2(4)	In1-S1-In1 _a	104,0(5)
In2-S2	2,377(8)	S3-In1-S4 _a	110,3(5)	In2-S2-In2 _a	105,6(4)
In2-S3	2,375(9)	S4 _a -In1-S5	109,1(4)	In1-S3-In2	105,1(3)
In2-S4	2,384(15)	S2-In2-S3	112,3(2)	In1 _a -S4-In2	107,8(5)
In2-S5 _c	2,354(12)	S2-In2-S4	110,3(4)	In1-S5-In2 _b	110,6(4)
		S2-In2-S5 _c	107,4(5)		

Condiciones de simetría (^a = -x, y, 1/2-z; ^b = 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; ^c = 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z).

4. CONCLUSIONES

El análisis del patrón de difracción de rayos X de polvo registrado en un estudio anterior para el semiconductor TlInS_2 mostró que este material cristaliza en una celda monoclinica con parámetros: $a=10,884(4)$ Å, $b=10,921(5)$ Å, $c=15,113(6)$ Å, $\beta=100,54(8)^\circ$ y no en una celda con parámetros $a=8,609$ Å, $b=14,904$ Å, $c=9,471$ Å, $\beta=110,44(8)^\circ$ como erróneamente se reportó en dicho estudio. Los parámetros obtenidos en el presente trabajo son semejantes a los reportados en caracterizaciones estructurales del mencionado semiconductor, realizados con anterioridad. El refinamiento estructural por el Método de Rietveld usando el programa GSAS-II demostró que la celda unidad obtenida en el presente trabajo describe correctamente la posición de todos los máximos de difracción del patrón registrado. De igual manera, la

estructura reportada en el grupo espacial $C2/c$ (No. 15) ajusta correctamente el perfil completo del patrón de difracción registrado por lo que efectivamente dicho patrón se corresponde con la estructura monoclinica reportada para el semiconductor TlInS_2 .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del FONACIT a través del Proyecto LAB-97000821.

6. REFERENCIAS

- [1]. Johnsen S, Z. Liu Z, Peters JA, Jung-Hwan Song, Peter SC, Malliakas CD, Cho NK, Jin H, Freeman AJ, Wessels BW, Kanatzidis MG. Chem. Mater. 2011; 23 (12): 3120-3128.
- [2]. Ibragimov TD, Aslanov II. Solid State Commun. 2002; 123: 339-341.

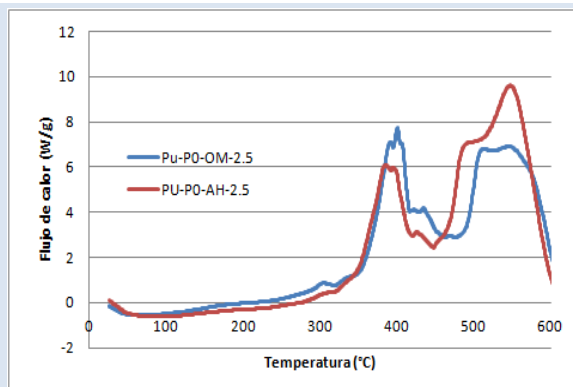
- [3]. A.M. Panich. J. Phys. Condens. Matter. 2008; 20: 293202-1–293202-42.
- [4]. Molina-Molina I, Avila-Godoy R, Acosta DR, Mora AJ, Delgado GE, Paredes-Dugarte S, Power CH, Nieves L. Acta Microscopica, 2014; 23 (1): 18-22.
- [5]. ICSD, Inorganic Crystal Structure Database, Karlsruhe (Germany), 2015: FIZ
- [6]. Range KJ, Engert G, Mueller W, Weiss A. Z. Naturforsch. 1974; 29b: 181-185.
- [7]. Agaev KA, Gasymov VA, Chiragov MI. Soviet Physics, Crystallography, 1973; 18: 226-227.
- [8]. Voroshilov YuV, Potorii MV, Shevchenko SV. Inorg. Mater. 1986; 22 (3): 434-436.
- [9]. Guseinov GD, Abdinbekov SS, Godzhaev MM, Agamaliyev DG. Inorg. Mater. 1989; 25 (2): 184-187.
- [10]. Guseinov GD, Seidov FM, Dzhuraev SN, Kerimova EM. Inorg. Mater. 1991; 27 (3): 377-379.
- [11]. Godzhaev EM, Bairamov DD, Mamedov SD, Guliev LA, Godzhaeva FM. Inorg. Mater. 1989; 25 (1): 13-16.
- [12]. Godzhaev EM, Nazarov AM. Inorg. Mater. 1992; 28 (9): 1483-1486.
- [13]. Henkel W, Hochheimer HD, Carlone C, Werner A, Ves S, Schnering HG. Phys. Rev. 1982; B 26 (6): 321-3221.
- [14]. Roisnel T, Rodríguez-Carvajal J, “WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis”. En Proceeding of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC-7), Materials Science Forum. Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, 2000, p.118-123.
- [15]. Macrae CF, Bruno IJ, Chisholm JA, Edgington PR, McCabe P, Pidcock E, Rodriguez-Monge L, Taylor R, van de Streek J, Wood PA. J. Appl. Cryst. 2008; 41 (2): 466-470.
- [16]. Dollase WA. J. Appl. Cryst. 1986; 19 (4): 267-272.
- [17]. Mighell AD, Hubbard CR, Stalick J. “NBS* AIDS80: A Fortran Program for Crystallographic Data Evaluation”, National Bureau Standards (USA), 1981. Tech. Note 1141.
- [18]. Toby BH, RB. Von Dreele RB. J. Appl. Cryst. 2013; 46(2), 544–549
- [19]. K. Brandenburg. “DIAMOND Release 3.0”, Crystal Impact GbR. Bonn, Germany. 2004.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLIURETANOS OBTENIDOS A PARTIR DE POLIOLES DERIVADOS DEL ACEITE DE HIGUERILLA Y DIFERENTES ADITIVOS RETARDANTES DE LLAMA

Juan S. Páez¹, Laura K. Granados¹, Manuel F. Valero^{1*}

1: Programa de Ingeniería Química, Universidad de La Sabana, Chía, Colombia. Universidad de La Sabana, Campus Universitario del Puente del Común, Autopista Norte de Bogotá, D.C. Call Center: 861 5555 / 861 6666. Fax: 8615555 Ext. 3341 Apartado: 140013. www.unisabana.edu.co. Chía, Cundinamarca, Colombia.

*manuelvv@unisabana.edu.co.



RESUMEN

Se sintetizaron poliuretanos (PUs) a partir de polioles derivados del aceite de higuera (CO) y diisocianato de isoforona (IPDI) con relación NCO/OH = 1 a los cuales se les adicionaron retardantes de llama en diferentes concentraciones. Se obtuvieron los polioles P0 y P1 a partir de una reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Durante la síntesis al prepolímero de poliuretano se les adicionó diferentes aditivos como el Hidróxido de aluminio (HA) y el Óxido de Molibdeno (OM) para evaluar su efecto como retardantes de llama del poliuretano. Los procesos de degradación térmica y las reacciones de combustión se investigaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se evaluó el cambio en el comportamiento mecánico de los materiales sin y con aditivos mediante ensayos de tensión/deformación y dureza shore A. Los resultados obtenidos muestran que el hidróxido de aluminio (HA) tiene mejores características como retardante de llama sobre el óxido de molibdeno (OM) en una proporción de 2.5 % para los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera y polioles derivados.

Palabras Clave: Poliuretanos, aceite de higuera, retardantes de llama, degradación térmica.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYURETHANES OBTAINED FROM POLYOLS DERIVED FROM CASTOR OIL WITH DIFFERENT PROPORTIONS OF FLAME RETARDANT

ABSTRACT

Polyurethanes were synthesized from polyols derived from castor oil (CO) and isophorone diisocyanate (IPDI) with NCO/OH=1; different flame retardants were added in different proportions. Polyols (P0 and P1) were obtained from a transesterification reaction of castor oil with pentaerythritol. It was added to the polyurethanes additives such as aluminum hydroxide (AH) and molybdenum oxide (OM) in order to evaluate the effect as flame retardant. Thermal degradation and combustion reactions were investigated using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetric (DSC). The change in the mechanical properties such as stress/strain and shore A hardness were evaluated with and without additives. Aluminum hydroxide (AH) has better characteristics as flame retardant than molybdenum oxide for the polyurethanes obtained from castor oil modified.

Keywords: polyurthanes, castor oil, flame retardant, thermal degradation.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día los poliuretanos (PUs) son materiales que se utilizan en diversas aplicaciones. Los poliuretanos en general se caracterizan por tener una alta inercia química. Una de las principales aplicaciones de los poliuretanos es la de aislante debido a su baja reactividad con diferentes sustancias químicas y su baja conductividad térmica. Adicionalmente, los poliuretanos poseen una alta rigidez estructural y por tanto pueden ser utilizados como un complemento ideal para los materiales de construcción reduciendo el costo de las obras. Al ser impermeable, se adapta a la mayoría de ambientes ya que no se afecta por la presencia de humedad. Además el poliuretano puede sintetizarse casi sobre cualquier superficie, lo que permite utilizarlo en procesos de sellado o reparación de fisuras o grietas [1].

Sin embargo, actualmente el uso del poliuretano ha sido cuestionado debido a que posee un bajo punto de ignición, por lo que tiende a arder de manera rápida; además de resultar tóxica para los humanos, pues cuando se da la combustión los gases generados por las espumas o resinas de poliuretanos están catalogados como tóxicos [2]. En caso de un incendio los poliuretanos se catalogan como materiales peligrosos debido a su alta inflamabilidad lo que favorece los procesos de combustión y por lo tanto aumenta el volumen de fuego por lo que se disminuye la posibilidad de extinción del mismo [3]. Con base en lo anterior el diseño de polímeros modificados con algunos aditivos son una alternativa para la mejora de propiedades de los mismos, en este caso el uso de aditivos retardantes de llama es una innovación para el sector industrial de los nuevos materiales.

Con la prohibición de los aditivos halogenados debido a los altos índices de contaminación se optó por evaluar nuevas alternativas para los aditivos como las bases fosforosas y las sales metálicas hidrogenadas. T.C. Chang y colaboradores evaluaron la degradación de un poliuretano en combinación de fósforo mediante análisis térmico diferencial (DTA) en el cual se demostró que la reactividad del poliuretano modificado (en términos de la temperatura inicial de degradación térmica y la energía de activación) fue mayor a la del poliuretano en ausencia de fósforo y por lo tanto se reducía la facilidad de combustión del poliuretano [4].

Meng Zhang y colaboradores realizaron un estudio sobre el análisis de propiedades mecánicas y térmicas de poliuretanos sintetizados a partir de aceite de hígado de hígado modificado (MCOs) con y sin aditivo retardante de llama. Los resultados indicaron que las espumas de poliuretano (PUF) preparados a partir de polioles modificados de aceite de hígado de hígado tenían mejores propiedades mecánicas y conductividades térmicas que el poliuretano comercial. Además, las PUF modificadas mostraron una alta estabilidad térmica mayor durante el proceso de pirólisis. También encontraron que la adición de polifosfato amónico (APP) como retardante de llama en PUF puede disminuir significativamente su tasa de liberación de calor (HRR), la liberación de calor total (THR) y la pérdida de masa. Estos resultados indican que el APP tiene un mejor efecto sinérgico con polioles de poliéster anhídrido ftálico que los polioles grasos de cadena larga [5]. Jin Jing y colaboradores evaluaron espumas rígidas de poliisocianurato-poliuretano, grafito expandible (EG) en combinación con hidróxido de aluminio (HA) con el fin de mejorar la resistencia a la llama. Se determinó que existía un efecto sinérgico de la combinación de EG con HA. Este efecto se explicó en términos de que el HA y EG podrían sinérgicamente acelerar la degradación inicial del material y formar rápidamente carbón intumesciente que podría desacelerar la degradación térmica de los fragmentos de combustibles volátiles y productos menos combustibles difundidos en la zona de llama. Al combinar el EG con el HA se formaría una capa de carbón que podría actuar como una barrera de aislamiento térmico e impedir de manera efectiva la transferencia de masa de productos degradados entre la matriz polimérica y la zona de quema lo que resulta en el retardo de la llama [6].

En este trabajo se sintetizaron poliuretanos a partir de polioles derivados del aceite de hígado de hígado (original y modificado por transesterificación con pentaeritritol). A estos poliuretanos se les adicionó diferentes retardantes de llama como el Hidróxido de aluminio (HA) y el Óxido de Molibdeno (OM). Los retardantes de llama son los encargados de generar un cambio en la reacción de pirólisis en los polímeros para disminuir su acelerada combustión y evitar o disminuir el nivel de riesgo que estos materiales poseen al estar expuestos a la llama [7]. El objetivo del estudio fue determinar cuál es el

efecto de la adición de los retardantes de llama sobre las propiedades térmicas del poliuretano y su resistencia al fuego. Los procesos de degradación térmica y las reacciones de combustión se investigaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se evaluó el cambio en el comportamiento mecánico de los materiales sin y con aditivos mediante ensayos de tensión/deformación y dureza shore A. Con este trabajo se busca aportar en el conocimiento de los poliuretanos y la mezcla con aditivos que permitan retrasar los efectos de llama (mejorar la resistencia a la combustión) sin afectar de manera significativa las propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas del poliuretano, y así contribuir a la innovación en materiales que reduzcan el número de peligros y riesgos hacia el ser humano.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El aceite de higuera (índice de hidroxilo: 163 mg KOH/g) utilizado fue grado USP. Se utilizó Pentaeritritol grado analítico marca Fisher. Las sales halogenadas utilizadas como retardantes de llama fueron de grado analítico marca Aldrich. Se utilizó para la síntesis del poliuretano diisocianato de isoforona (IDPI) marca Aldrich.

2.2 Síntesis de los polioles derivados del aceite de higuera

El aceite de higuera se modificó por transesterificación usando pentaeritritol. La reacción se realizó dentro de un balón reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, atmósfera inerte y condensador de reflujo. El aceite de higuera y el pentaeritritol se agregaron en el balón reactor. Se adicionó óxido de plomo como catalizador con una relación de 0,05% (%wPbO/wpoliol). Se utilizaron dos porcentajes de pentaeritritol para obtener los polioles denominados P0 y P1 (los porcentajes de pentaeritritol e índice de hidroxilo de los polioles se reportan en la Tabla 1). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de $210 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 horas [8]. El esquema de la reacción se observa en la Figura 1.

2.3 Preparación de los poliuretanos con y sin aditivo retardante

El aceite de higuera y los polioles se mezclaron

con el isocianato de isoforona (IPDI), con una relación de NCO y OH igual a 1 (la mezcla se agitó de manera constante). El prepolímero obtenido se sometió a vacío y luego se vertió en un molde de acero. La etapa de curado del mismo, se dividió en dos etapas, la primera se llevó a cabo a temperatura ambiente y la segunda a 90°C , ambas durante 4 horas [8]. Esto para poliuretanos sin aditivo. Por otro lado, para los poliuretanos con aditivo retardante de llama, el proceso de polimerización se desarrolló de igual manera, únicamente se adicionó el aditivo a la mezcla de poliol y diisocianato antes de la obtención del prepolímero. Se utilizaron diferentes aditivos como el Hidróxido de aluminio (HA) y el Óxido de Molibdeno (OM). Los retardantes de llama se adicionaron en las siguientes proporciones 2,5 - 5 y 7,5% (%w/w) con respecto a la masa de poliol. Los poliuretanos obtenidos se denominaron de la siguiente manera: PU-X-Y-Z. Siendo, X: el tipo de poliol (se utilizaron tres polioles: aceite de higuera (CO), poliol 0 (P0) y poliol 1 (P1)); Y: el tipo de retardante de llama (se utilizó el Hidróxido de aluminio (HA) y el Óxido de Molibdeno (OM)) y Z: el porcentaje de agente retardante (se evaluaron cuatro porcentajes: 0, 2,5, 5 y 7,5 (%w/w)). Los poliuretanos obtenidos se reportan en la Tabla 2.

Tabla 1. Porcentajes de pentaeritritol e índice de hidroxilo de los polioles derivados del aceite de higuera modificado por transesterificación.

Poliol	Porcentaje en peso de pentaeritritol (%w/w aceite)	Índice de hidroxilo (mg KOH/mg muestra)
Aceite de higuera (CO)	0	163
Poliol 0 (P0)	1.3	191
Poliol 1 (P1)	2.6	236

2.4 Caracterización de los elastómeros de poliuretano

Para los ensayos de tensión/deformación se utilizó una máquina de tensión universal, con mordazas cilíndricas que sostienen la muestra. La velocidad de la prueba fue de 0,2 pulgadas/minuto a una temperatura $19 \pm 2^\circ\text{C}$, según la norma ASTM D638. Las dimensiones de las muestras a utilizar fueron de 40 mm x 6 mm x 3 mm. Estas pruebas se

realizaron por triplicado. La dureza Shore A se determinó utilizando un durómetro shore A con punzón, y se tomaron medidas en al menos 10 puntos dentro de la lámina del material (ASTM D785). El comportamiento térmico se evaluó mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) (ASTM D7309-07). El análisis TGA y DSC se llevó a cabo en una termobalanza Mettler Toledo DSC/TGA1, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto entre el intervalo de 25-700 °C. Los ensayos se realizaron bajo una atmósfera de aire. Finalmente el poliuretano se analizó por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Para éste análisis el material se cortó en láminas delgadas. Este análisis se llevó a cabo en un espectrómetro FTIR Thermo Scientific Nicolet iS10 entre un intervalo de longitud de onda que va de 4000 a 400 cm⁻¹. El análisis se realizó con base en la medición del cambio en la intensidad de los picos de los grupos funcionales al inicio y al final de la reacción.

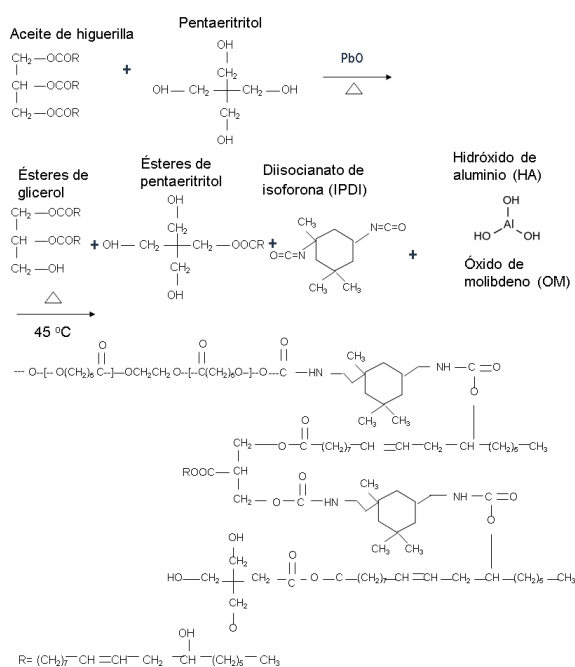


Figura 1. Esquema de síntesis para la obtención de poliuretanos a partir de polioles derivados del aceite de higuera modificado por transesterificación, sin y con aditivos retardantes de llama.

RESULTADOS

En la Figura 2 se observan los termogramas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera y polioles derivados (Poliol 0 y polioliol 1, con índices de hidroxilo de 191 y 236 mgKOH/mg muestra, respectivamente) sin aditivos. En los termogramas se presentan tres regiones de degradación. En la primera región, entre 200 y 320 °C, hay una pérdida aproximada del 10% en peso del material que corresponde a la degradación de componentes minoritarios del aceite de higuera. En la segunda región comprendida entre 320 y 400 °C existe una pérdida cercana al 40% en peso. Esta etapa de descomposición corresponde al rompimiento de los enlaces uretano de los segmentos duros. La tercera región se relaciona con la descomposición de los segmentos suaves del poliuretano (cadenas de triglicéridos de ácidos grasos del aceite de higuera)[9].

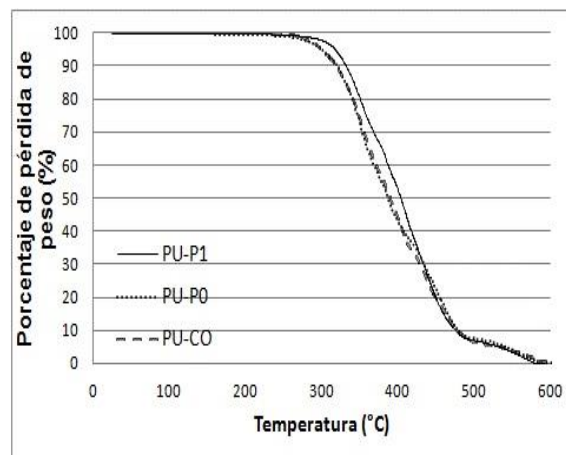


Figura 2. Termogramas TGA de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera, polioliol 0 y polioliol 1 sin aditivos retardantes de llama.

En la Tabla 2 se muestran la temperatura inicial de degradación, las temperaturas de degradación intermedias para un porcentaje de pérdida de peso específico y el porcentaje final de residuo. Se observa que al utilizar un polioliol con mayor índice de hidroxilo en la síntesis del poliuretano la estabilidad térmica aumenta debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento y el aumento en la longitud de los segmentos suaves del polioliol debido a la modificación del aceite por transesterificación (a mayor rigidez de la molécula mayor estabilidad térmica) [10]. Se observa en

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE

general que la temperatura inicial de degradación no varía de manera significativa. Este resultado se debe a que la degradación térmica de los poliuretanos inicia con la descomposición de los segmentos duros. Al modificar el aceite de

higuerilla por transesterificación se modifica fundamentalmente la estructura del polioliol y por lo tanto la estructura de los segmentos suaves y no la de los rígidos.

Tabla 2. Temperaturas de degradación térmica y porcentaje de residuo de los poliuretanos obtenidos a partir de polioliol derivados del aceite de higuerilla sin y con adición de aditivos de retardantes de llama.

Poliuretano	T _{onset} (°C) ± 1 °C	T _{10%} (°C) ± 1 °C	T _{50%} (°C) ± 1 °C	Residuo (%) a 500 °C ± 0.2
Aceite de Higuerilla				
PU-CO-0-0	250	305	380	1.5
PU-CO-AH-2.5	253	309	385	2.1
PU-CO-AH-5	254	310	386	2.3
PU-CO-AH-7.5	255	311	387	2.4
PU-CO-OM-2.5	252	307	383	1.8
PU-CO-OM-5	253	308	385	1.9
PU-CO-OM-7.5	253	309	386	2.0
Poliol 0				
PU-P0-0-0	253	306	386	3.5
PU-P0-AH-2.5	257	310	389	4.7
PU-P0-AH-5	258	311	390	4.9
PU-P0-AH-7.5	259	310	390	5.1
PU-P0-OM-2.5	255	308	388	4.1
PU-P0-OM-5	256	309	389	4.3
PU-P0-OM-7.5	257	308	390	4.5
Poliol 1				
PU-P1-0-0	255	308	392	4.1
PU-P1-AH-2.5	259	311	396	5.8
PU-P1-AH-5	260	311	397	6.0
PU-P1-AH-7.5	261	312	398	6.2
PU-P1-OM-2.5	258	309	393	5.3
PU-P1-OM-5	260	310	395	5.5
PU-P1-OM-7.5	261	311	395	5.8

En la Figura 3.a se observa el efecto del porcentaje del retardante de llama en los termogramas, en este caso para los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuerilla e hidróxido de aluminio (HA) con porcentajes de 0, 2.5, 5 y 7.5% (%w/w). En este caso se observan las tres regiones de degradación mencionadas anteriormente. Se observan pequeños cambios en los porcentajes de pérdida de masa en las diferentes regiones. Este comportamiento se repite al utilizar como retardante de llama el óxido de molibdeno (OM),

tal como se muestra en la Figura 3.b. En la Figura 3.c se observa la comparación al utilizar diferentes retardantes de llama en la misma proporción (2.5%). En la Tabla 2 se observa que al incrementar el contenido de retardante de llama, tanto para el HA como para el OM, la temperatura inicial de degradación térmica y el porcentaje de residuo aumentan. Se observa que el HA tiene mejores propiedades como retardante de llama sobre el OM (este efecto se observa de manera más evidente para un porcentaje de agente modificador del

2.5%). Este resultado podría deberse a que el HA es más compatible con la matriz de poliuretano y tiene una mayor habilidad para formar puentes de hidrógeno.

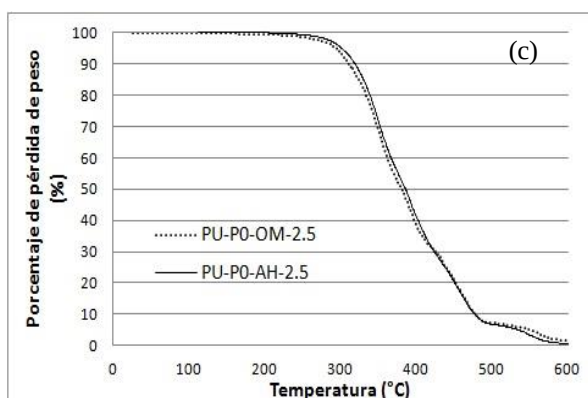
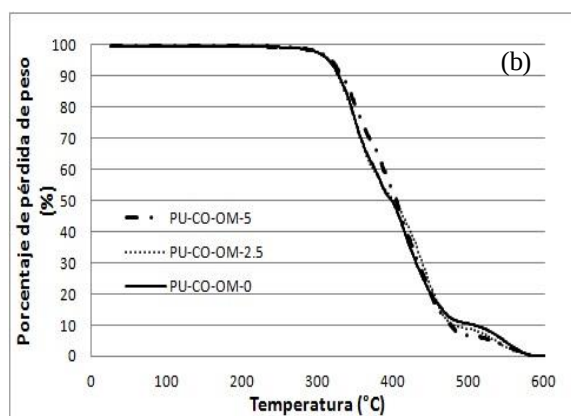
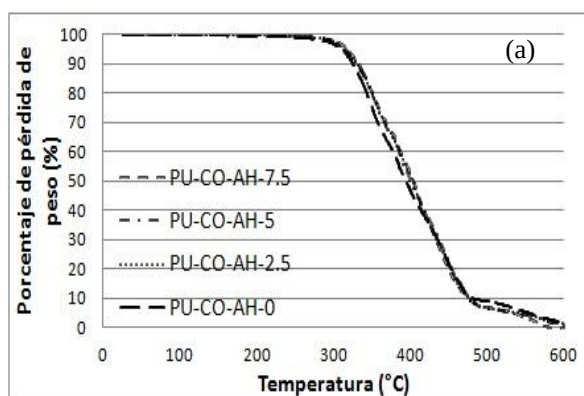


Figura 3. Termogramas TGA de (a) poliuretanos obtenidos a partir de CO con diferentes porcentajes de AH, (b) poliuretanos obtenidos a partir de CO con diferentes porcentajes de OM y (c) poliuretanos obtenidos a partir de P0 con diferentes retardantes de llama en igual proporción, 2.5%.

Las pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se utilizaron principalmente para evaluar el flujo de calor, específicamente la entalpía, que requiere un material para su degradación térmica. En la Figura 4 se observan los termogramas DSC para los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera y polioles derivados, sin aditivos. Se observa que se requiere un mayor flujo de calor en la medida en que se utiliza un poliol con mayor índice de hidroxilo. Este resultado se explica en términos que es necesaria una mayor energía para romper los enlaces adicionales debido al incremento de la densidad de entrecruzamiento antes de que se lleve a cabo el rompimiento total de la red de poliuretano [10, 15]. Las entalpías de fusión de los poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuera sin y con adición de aditivos de retardantes de llama se reportan en la Tabla 3.

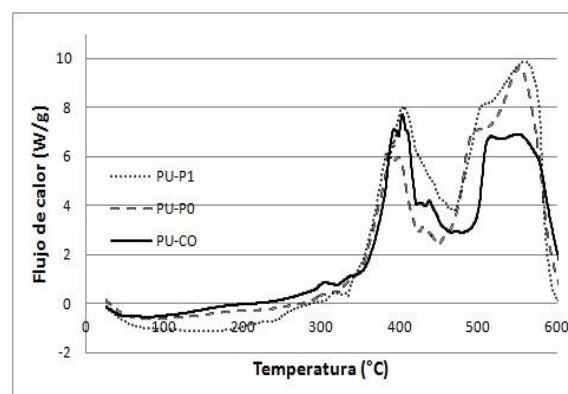


Figura 4. Termogramas DSC de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera, poliol 0 y poliol 1 sin aditivos retardantes de llama.

Tabla 3. Entalpías de fusión de los poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuera sin y con adición de aditivos de retardantes de llama.

Entalpía de fusión (W/g) ± 0.20				
Aditivo	Porcentaje (%)	PU-CO	PU-P0	PU-P1
HA	0	7.9	8.4	9.1
	2.5	11.4	12.1	13.0
	5	8.1	10.6	10.6
	7.5	9.7	10.9	10.5
	0	7.9	8.4	9.1
OM	2.5	8.5	10.8	10.3
	5	7.9	8.5	9.8
	7.5	6.9	8.5	9.5

En la Figura 5.a se observa el efecto del porcentaje del retardante de llama en los termogramas DSC, en este caso para los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera e hidróxido de aluminio (HA) con porcentajes de 0, 2.5, 5 y 7.5% (%w/w). Se observan diferentes picos endotérmicos debido al rompimiento de la microestructura del poliuretano (segmentos suaves y segmentos rígidos). Se observa que al adicionar 2.5% de HA el tamaño de los picos aumenta, es decir se requiere una mayor energía (flujo de calor) para lograr la fusión del material. Esto ocurre debido a que al adicionar el retardante de llama se generan interacciones intermoleculares adicionales tipo puentes de hidrógeno. Sin embargo al incrementar el porcentaje de los aditivos por encima del 2.5% la tasa de liberación de calor disminuye y en la gran mayoría de casos tiende a un valor constante. En la Figura 5.b se observa que el incremento del flujo de calor es proporcional al aumento de OM, hasta un porcentaje del 5%. Este efecto se explica en términos de que al adicionar el retardante de llama (AH y OM) se afecta la composición endotérmica de la carga, debido a dos factores. El primero está relacionado con el incremento en la liberación de gases que son no combustibles que diluyen los gases que si son combustibles. Y el segundo se debe a que el residuo inorgánico generado podría actuar como barrera térmica. Finalmente se observa que la forma de las curvas es más suave para los poliuretanos que contienen AH con respecto a los que contienen OM (Figura 5.c). Este resultado podría deberse a que al utilizar AH podría formarse una mayor cantidad de residuo de carbón sobre la superficie del material, lo que puede conducir a una mejora en el retardo de la llama [11, 12].

En la Tabla 4 se muestran los valores de la tensión de ruptura para los poliuretanos obtenidos a partir de los polioles derivados del aceite de higuera sin la adición de aditivos. Las largas cadenas de ácidos grasos del aceite de higuera con baja funcionalidad (entre 2 y 3) conducen a la formación de poliuretanos elastoméricos flexibles, en contraste polioles con mayor funcionalidad (mayor que 3) conducen a la formación de poliuretanos más rígidos debido al entrecruzamiento. Se observa un incremento en el módulo de elasticidad, tensión de ruptura y dureza shore A en la medida en que se utiliza para la síntesis del poliuretano un poliol con mayor índice de hidroxilo. Este aumento se debe a que al aumentar el índice de hidroxilo del poliol

aumenta tanto el entrecruzamiento químico (cantidad de enlaces uretano) como el entrecruzamiento físico (fuerzas intermoleculares entre los segmentos suaves y rígidos del poliuretano) [15, 18].

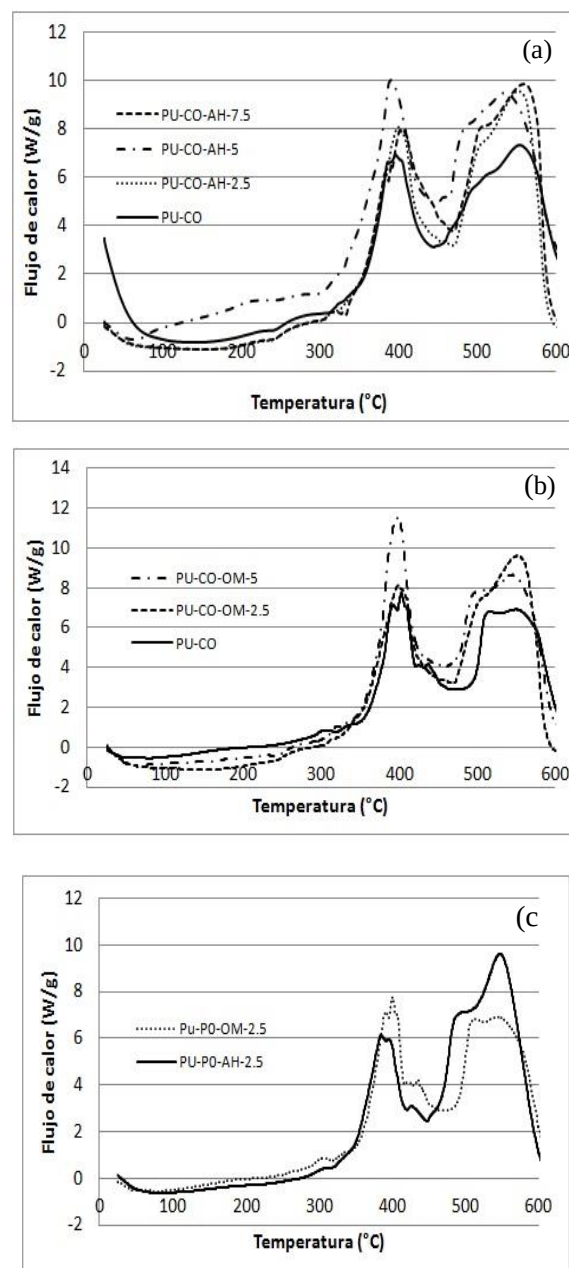


Figura 5. Termogramas DSC de (a) poliuretanos obtenidos a partir de CO con diferentes porcentajes de AH, (b) poliuretanos obtenidos a partir de CO con diferentes porcentajes de OM y (c) poliuretanos obtenidos a partir de P0 con diferentes retardantes de llama en igual proporción, 2.5%.

En la Tabla 4 se observan las propiedades mecánicas de los poliuretanos con aditivos retardantes de llama. Los aditivos retardantes de llama actúan como agentes reforzantes del material (fillers). Las interacciones tipo puentes de hidrógeno entre el agente reforzante y la matriz de poliuretano conducen a un aumento de la rigidez. En general se observa que para porcentajes del 5% y superiores se muestra una disminución significativa en las propiedades mecánicas del material (para los dos aditivos, AH y OM). Este efecto se debe a que para lograr un efecto considerable de los aditivos se requiere grandes cantidades del componente, y por lo tanto se afecta la procesabilidad y reología de la mezcla,

disminuyendo las propiedades mecánicas del poliuretano obtenido. Es posible que al aumentar el contenido del retardante de llama por encima del 5% se formen aglomerados. Con la formación de agregados disminuye el área de contacto entre el aditivo y la matriz de poliuretano, por lo que las interacciones tipo puentes de hidrógeno disminuyen. Estos agregados de aditivos también proveen de múltiples sitios en los cuales se puede iniciar la fractura. Al formarse agregados la energía de ruptura del material disminuye debido a que los agregados disminuyen la movilidad de las cadenas, por lo que se reduce la habilidad del material para disipar energía [16, 17].

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuera modificados por transesterificación sin y con aditivos retardantes de llama (AH y OM).

Poliuretano	Tensión de ruptura (Kpa) ± 10	Elongación de ruptura (%) ± 5	Módulo de elasticidad (KPa) ± 0.020	Dureza Shore A ± 2
Aceite de Higuera				
PU-CO-0-0	1000	200	1.135	48
PU-CO-AH-2.5	1250	170	1.165	53
PU-CO-AH-5	1150	180	0.980	50
PU-CO-AH-7.5	940	210	0.775	46
PU-CO-OM-2.5	1180	189	1.155	49
PU-CO-OM-5	990	175	0.875	45
PU-CO-OM-7.5	875	184	0.690	42
Poliol 0				
PU-P0-0-0	4570	170	2.065	52
PU-P0-AH-2.5	4730	150	2.225	55
PU-P0-AH-5	4610	161	1.930	51
PU-P0-AH-7.5	4380	177	1.750	48
PU-P0-OM-2.5	4630	165	2.110	53
PU-P0-OM-5	4490	180	1.840	49
PU-P0-OM-7.5	4210	190	1.690	44
Poliol 1				
PU-P1-0-0	5420	150	4.010	60
PU-P1-AH-2.5	5750	130	4.125	65
PU-P1-AH-5	5620	147	3.875	61
PU-P1-AH-7.5	5440	145	3.760	58
PU-P1-OM-2.5	5500	155	4.020	61
PU-P1-OM-5	5240	164	3.765	57
PU-P1-OM-7.5	5080	171	3.665	55

En análisis FTIR de los materiales se realizó a los poliuretanos obtenidos a partir de los polioles derivados del aceite de higuera sin y con adición de aditivo de AH y OM al 2.5% (dicha selección se realizó con base en los resultados del análisis térmico). En la Figura 6.a, 6.b y 6.c se observa el espectro FTIR de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera, poliol 0 y poliol 1, respectivamente. Para efectos de la comparación el estudio cualitativo se realizó con base en la intensidad de la banda correspondiente a los grupos CH_2 , a una longitud de onda de 2945 cm^{-1} , como banda de referencia debido a que no cambia en intensidad. En el espectro se observa que al adicionar el retardante de llama en porcentajes de 2.5 % (tanto para el AH como para el OM) la banda correspondiente al grupo uretano a una longitud de onda de 3500 cm^{-1} no cambia en intensidad. De igual manera se registró un aumento de intensidad en la banda correspondiente al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) a una longitud de onda entre 1650 y 1800 cm^{-1} . El aumento en la intensidad de esta banda está relacionado con el incremento de la intensidad de los puentes de hidrógeno. Adicionalmente no se revelan bandas adicionales al adicionar el retardante de llama por lo que podría descartar una interacción química entre la matriz de poliuretano y los aditivos retardantes de llama. Finalmente se observa en las figuras que la intensidad de los puentes de hidrógeno es más fuerte cuando se adiciona AH como retardante de llama que cuando se adiciona OM (en todos los casos) [19,20].

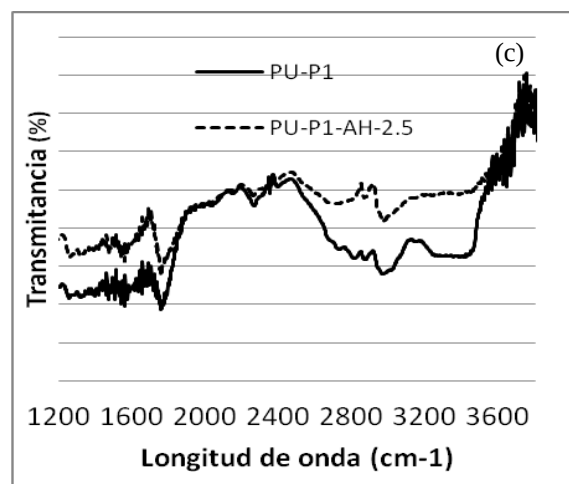
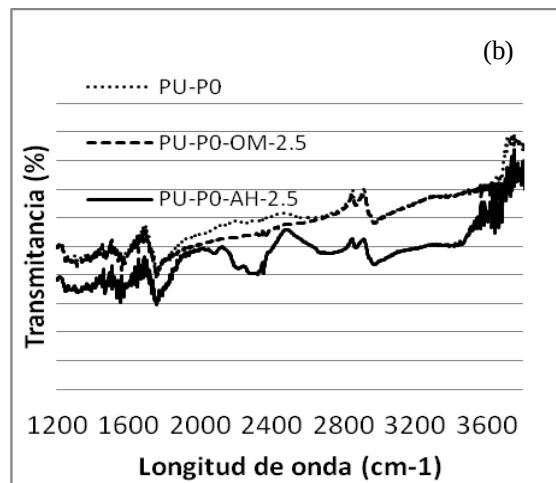
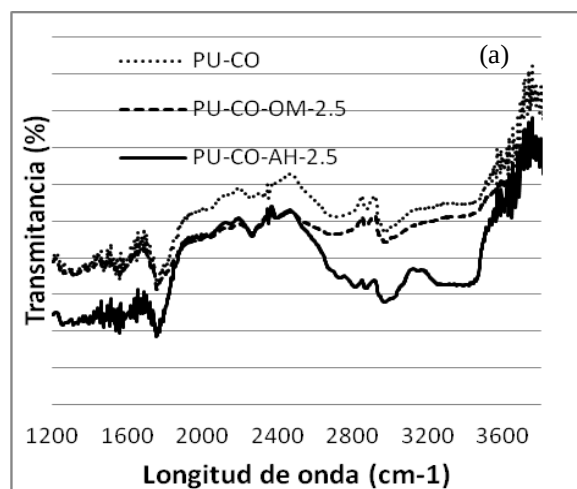


Figura 6. Espectros FTIR de los poliuretanos obtenidos a partir de los polioles derivados del aceite de higuera sin y con adición de aditivos AH y OM al 2.5% (%w/w). (a) PU-CO, (b) PU-P0 y (c) PU-P1.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron poliuretanos obtenidos a partir de polioles derivados del aceite de higuera (CO, P0 y P1) con adición en diferentes proporciones de dos aditivos retardantes de llama, el hidróxido de aluminio (AH) y el óxido de molibdeno (OM). Los poliuretanos obtenidos se caracterizaron en relación a sus propiedades térmicas y mecánicas. Los resultados obtenidos muestran que para los poliuretanos sintetizados el aditivo más favorable fue el hidróxido de aluminio en una proporción de 2.5% (%w/w). Se demostró que al adicionar el hidróxido de aluminio se mejoraban las propiedades térmicas (disminución en la tasa de liberación de calor) del material durante el proceso

de pirólisis sin afectar de manera significativa las propiedades mecánicas (de hecho para dicho porcentaje se obtuvieron materiales más rígidos en comparación con los homólogos sin aditivo).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la dirección de investigación (DIN) de la Universidad de La Sabana por la financiación del proyecto (ING-150-2014).

6. REFERENCIAS

- [1]. Koniga, A. and Krobe, E. *Polymers for advanced technologies*, 22, pp. 5-13. 2011
- [2]. Trirumal, M.; Singha, N. K.; Khastgir, D.; Manjunath, B. S. and Naik, Y. P. *J. Appl. Polym. Sci.*, 116, pp. 2260-2268. 2010.
- [3]. Heinen, M; Gerbase, A. E. and Petzhold, C. L. *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 76-86, 2014.
- [4]. T. C. Chang, W. S. Shen, Y. S. Chiu, and S. Y. Ho. *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, no. 3, pp. 353-360, 1995.
- [5]. M. Zhang, H. Pan, L. Zhang, L. Hu, and Y. Zhou. *Ind. Crop. Prod.*, vol. 59, pp. 135-143, 2014.
- [6]. J. Jin, Q. Dong, Z. Shu, W. Wang, and K. He. *Procedia Eng.*, vol. 71, pp. 304-309, 2014.
- [7]. A. Derden and D. Huybrechts. *J. Clean. Prod.*, vol. 53, pp. 167-175, 2013.
- [8]. Valero, M. F and Gonzalez A. *Journal elastomers and plastics*, 44 (5), pp. 433-442, 2012.
- [9]. Gupta, T. and Adhikari, B. *Thermochim acta*, 402, pp. 169-181. 2003.
- [10]. Chen, X.; Huo, L.; Jiao, C. and Li, S. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, pp. 186-191. 2013.
- [11]. Chen, X. L.; Jiao, C. M.; and Li, S. X. *Journal of polymer Research*, 18, pp. 2229-2237. 2011.
- [12]. Chen, X. L. and Jiao, C. M. *Polym. Degrad. Stab.*, 93, pp. 2222-2225, 2008
- [13]. Liu, J. and Ma, D. J. *Appl. Polym. Sci.* 84, pp. 2206-15. 2002.
- [14]. Pinto U.A.; Vinconte, L.L.Y.; Gallo, J. and Nunes, R.C.R. *Polym. Degrad. Stab.*, 69, pp. 257-60. 2000
- [15]. Chattopadhyay, D. K. and Raju, K. V. S. N. *Prog. Polym. Sci.* 32, pp. 352-418. 2007.
- [16]. Ding, H.; Wang, J.; Wang, C.; and Chu, F. *Polym. Degrad. Stab.*, 124, pp. 43-50. 2016.
- [17]. Tang, Q.; Yang, R.; and He, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, pp. 9714-9720. 2014.
- [18]. Wu, G.; li, J. and Luo, Y. *Polym. Degrad. Stab.*, 123, pp. 36-46. 2016.
- [19]. M. Zhang, H.; Zhang, L. Hu, and Y. Zhou. *Ind. Crop. Prod.*, vol. 52, pp. 380-388, 2014.
- [20]. Chan, S.; Zhuo, H.; Chen, S.; Ge, Z.; Yuan, H. and Luo, J. *Thermochim acta*, 543, pp. 281-287. 2012.

ANÁLISIS DE LA FALLA POR CORROSIÓN DEL ACERO AISI 310 S USADO COMO SOPORTE DE PANELES DE HORMIGÓN REFRACTARIO EN UN ENFRIADOR DE CLINKER

Luis M. Castellanos^{1*}, Francisco J. Bolívar², Halder R. Lugo^{1*}

1,3: Universidad Tecnológica de Bolívar. Campus Tecnológico Km 1. Vía Turbaco, Cartagena de Indias, Colombia.

2: Francisco J. Bolívar, CIDEMAT, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia .

*lcastellano@unitecnologica.edu.co.



RESUMEN

En este artículo se presenta la evaluación de la falla por corrosión del acero AISI 310 S, usado como soporte de los paneles de hormigón refractario en un enfriador de Clinker, bajo una combinación de altas temperaturas y atmósferas con elevadas concentraciones de azufre y de carbono. Se realizó un análisis microestructural por microscopía óptica y microscopía electrónica con microanálisis químico por espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (MEB/EDX). Se utilizó espectroscopia Raman con el fin de determinar los compuestos formados en las capas de óxido. Para comprender el mecanismo de corrosión se realizó una simulación termodinámica tomando como base la composición del acero 310S y temperaturas entre 700 y 1100 °C en una atmósfera rica en azufre y bajo oxígeno. Se determinó que la degradación del material se debió a un proceso combinado de carburación y sulfidización. Como resultado, por un lado ocurre empobrecimiento en cromo en algunas zonas debido a la formación de carburos y por otro lado la formación de compuestos eutécticos de sulfuros de níquel (Ni-N3S2) con puntos de fusión inferiores a los 800 °C, los que bajo estas condiciones produjeron pérdidas de material en detrimento de sus propiedades mecánicas.

Palabras Claves: Acero 310 S, Sulfuro de níquel, Hormigón refractario, Corrosión a alta temperatura.

CORROSION FAILURE ASSESSMENT ON AISI 310S STEEL USED AS SUPPORT OF REFRACTORY CONCRETE PANELS IN A CLINKER COOLER

ABSTRACT

This article presents the corrosion failure assessment on AISI 310 Steel, used as support of refractory concrete panels in a Clinker cooler under a combination of high temperatures and atmospheres with high concentration of sulfur and carbon. It was performed a microstructural analysis by scanning electron microscope with energy-dispersive X-Ray Spectrometer and by optic microscopy techniques. Furthermore it was used Raman spectroscopy in order to determinate the compounds formed in the rust layers. To understand the proposed corrosion mechanism, a thermodynamic simulation was performed on the basis of the 310S steel alloy main elements and temperatures between 700 and 1100 °C in an atmosphere mostly compound by sulfur and low oxygen. The results demonstrate that the material degradation occurred due to a combined process of carburization and sulfidication. As a result of these processes, on one side, it was the impoverishment of chrome in some areas due to the formation of carbides, on the other side, some nickel sulphides compounds emerge as eutectic compounds (Ni-N3S2) with melting points lower than 800 °C, which under this conditions, produce losses of material at the expense of their mechanical properties.

Keywords: 310 S Steel, Nickel sulphide, Refractory concrete, High temperature corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

En este artículo, se presenta la evaluación de un caso real de falla ocurrido en la zona caliente ($T > 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) del enfriador de Clinker de un horno rotatorio de la línea seca de una planta productora de cemento, donde se presentó el desprendimiento de algunos de los paneles de hormigón refractario debido a las fallas ocurridas en los soportes de acero inoxidable austenítico del tipo AISI 310 S.

El problema provocado por el deterioro de dichos paneles ocasionó que las barras de acero quedaran expuestas a elevadas temperaturas, en un ambiente altamente agresivo. Como consecuencia de esto se produjo un detrimento de las propiedades mecánicas del sistema y una degradación por corrosión significativa del acero en la zona expuesta a la agresividad de la atmósfera del horno, siendo este último aspecto el problema de interés en este artículo.

Aunque no se tiene la información precisa de la composición de los gases en las atmósferas de combustión del horno, se sabe que existieron altos niveles de azufre en la misma, una evidencia de ello es la coloración verdosa – amarilla del hormigón refractario en todo el horno. Por otro lado, según controles de emisiones de SO_2 en la chimenea, se demuestra que éstas han estado por encima del rango $(200\text{--}400)\text{ mg/Nm}^3$, estimado bajo el concepto de mejores técnicas disponibles para la producción de cemento en plantas de vía seca [1].

Los aceros inoxidables austeníticos son muy utilizados en diferentes procesos industriales para la fabricación de componentes donde son expuestos a elevadas temperaturas, por tener una buena resistencia a la fluencia en caliente, a la oxidación, a la corrosión y además de tener un costo moderado. La resistencia a la oxidación de estos aceros está determinada por el contenido de cromo de los mismos. Es decir, aceros que tengan un contenido de cromo inferior a 18% en peso, pueden soportar temperaturas inferiores a los $816\text{ }^{\circ}\text{C}$, aceros en el rango de 18% a 20%, pueden soportar temperaturas de hasta $982\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que aceros con contenidos de cromo superiores a 25% como es el caso de los aceros AISI 309, AISI 310 o AISI 446, son los que pueden soportar temperaturas hasta de $1093\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósferas oxidantes [2,3].

El buen comportamiento de estos aceros a elevadas temperaturas, es debido a que permiten la formación de una capa protectora de óxido de cromo, Cr_2O_3 . Sin embargo, cuando las temperaturas son muy bajas, es decir inferiores a los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ o en atmósferas de vapor de agua, su comportamiento no es tan bueno ya que bajo estas condiciones no se favorece la formación de dicha capa o ésta es inestable, como ocurre con las atmósferas de vapor resultando un proceso acelerado de oxidación, lo que provoca acortar la vida útil de dichos materiales, expuestos bajo estas condiciones [4,5].

Por otro lado, a temperaturas superiores a los $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ esta capa de óxido se desestabiliza debido a que comienza un proceso de evaporación de estos componentes [6]. Por tanto, las condiciones de temperatura donde se logra el mejor comportamiento de estos aceros es en el rango de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en atmósferas con presencia de oxígeno, ya que en dicho rango de temperatura se logra la formación de una capa compacta de Cr_2O_3 , la cual tiene un efecto de barrera de difusión que permite reducir de forma significativa el proceso de oxidación.

En algunos procesos industriales como en el caso de la industria cementera, se cuenta además con la presencia de azufre proveniente de la materia prima y de los combustibles usados en el proceso de combustión para la fabricación del Clinker. En la literatura se encuentra reportado la influencia nociva que pueden tener los compuestos de azufre como el SO_2 sobre los materiales metálicos a temperaturas superiores a los $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [2,7-9].

Adicionalmente, en condiciones de bajas presiones parciales de oxígeno y en presencia de compuestos de azufre, la formación de la capa protectoras de Cr_2O_3 se dificulta y la degradación del material se debe principalmente a la formación de compuestos de azufre, los cuales tienen una alta velocidad de formación, pero a diferencia de los óxidos estos no son protectores, lo que genera un rápido deterioro del material. Estos sulfuros tienen unos puntos de fusión más bajos que los óxidos y las capas que se forman son densas pero no adherentes, lo que genera un rápido desprendimiento de los mismos.

Por otro parte, las aleaciones con altos contenidos de níquel y molibdeno pueden formar eutécticos de bajas temperaturas de fusión, como por ejemplo el Ni_3S_2 con un punto de fusión de $635\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el

Mo₂S₃ con punto de fusión de 664 °C. Estos eutécticos pueden ocasionar un deterioro acelerado del material y una pérdida de las propiedades mecánicas del mismo [8].

Se ha encontrado que los aceros auténticos en atmósferas de vapor de azufre exhiben altas tasas de corrosión, sin embargo de todos ellos los que mejor comportamiento presentan en dichas atmosferas y en el rango de temperaturas inferiores a 571 °C son el 310 y el 314 que tienen unas tasas de 18,9 y 16,9 mpy, respectivamente; los que peor comportamiento presentan en dichas condiciones son el 321 y el 316, que tienen unas tasas de oxidación de 54,8 y 31,1 mpy, respectivamente [2].

El objetivo de esta investigación es determinar las causas y el posible mecanismo de la degradación de los soportes de acero 310S, que contribuyeron al desprendimiento de los paneles de hormigón refractario, ubicados en la zona de mayor temperatura del enfriador de Clinker del horno rotatorio y de esta forma las empresas puedan tomar las acciones correctivas para evitar o mitigar la ocurrencia de este problema.

Los resultados tienen un gran valor para la industria de procesos que utilizan aceros austeníticos al cromo - níquel a altas temperaturas en atmósferas ricas en carbono y azufre, mostrando la vulnerabilidad de estas aleaciones al deterioro microestructural por la combinación de carburación y sulfidización, con la formación de compuestos eutécticos de sulfuro de níquel, que provocan pérdida de masa a elevadas temperaturas en detrimento de las propiedades mecánicas.

El trabajo tiene una contribución metodológica, mostrando cómo profundizar en la evaluación del mecanismo de falla de un material integrando diferentes técnicas experimentales de análisis (inspección visual, microscopía óptica, microscopía electrónica y espectroscopia Raman) con la simulación termodinámica de los cambios de fase de la aleación frente a los cambios de temperatura en atmósferas que reproducen las condiciones de trabajo, lo cual permite complementar el análisis del caso.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El presente estudio fue realizado sobre la falla ocurrida en el acero AISI SAE 310 S utilizado como ganchos soporte de los paneles de hormigón refractario en un enfriador de clinker. En la tabla 1

se presenta la composición química usado del acero en la zona no afectada de un gancho, obtenida mediante un análisis por espectrometría de emisión óptica con un espectrómetro Shimadzu OES 5500.

Tabla 1. Composición química del acero objeto de estudio.

Consecutivo No. 161013-48			Muestra: Usada horno gas			
Elemento	Carbono (C)	Silicio (Si)	Manganeso (Mn)	Azufre (S)	Fósforo (P)	Níquel (Ni)
%p/p	0,044	0,319	1,507	0,007	0,035	18,832
Elemento	Cromo (Cr)	Molibdeno (Mo)	Aluminio (Al)	Cobre (Cu)	Titanio (Ti)	Vanadio (V)
%p/p	25,624	0,287	0,015	0,262	0,006	0,09

Para estudiar este caso de falla se realizó la siguiente metodología experimental. El primer paso fue realizar una inspección visual y la obtención de muestras del acero deteriorado durante la parada de la planta. Las probetas para el estudio de corrosión se extrajeron de los extremos de las barras cilíndricas más afectadas (figura 1).



Figura 1. Obtención de probetas para análisis microestructural y espectroscopía Raman.

El segundo paso fue el estudio por microscopía óptica con el fin de determinar los cambios microestructurales que ocurrieron debido a la exposición de las muestras a elevadas temperaturas y atmosferas con altos contenidos de carbono y azufre. Las probetas se encapsularon con resina fenólica, fueron desbastadas y pulidas con pasta de diamante hasta 0,5 micras. El ataque químico se hizo con el reactivo número 89 de la norma ASTM 407 (10 ml de HNO₃, 10 ml de ácido acético, 15 ml de HCl y 4 gotas de glicerol). Se examinaron primero sin ataque químico y luego con ataque en un microscopio óptico Olympus GX.

Luego, utilizando las mismas probetas se procedió a realizar un estudio de la capa de óxido mediante microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (MEB/EDX), Marca JEOL JSM-6490 LV, con el

fin de evaluar la morfología y composición química de las capas de óxido formadas sobre el acero. Para precisar qué compuestos se forman en las capas de estos óxidos se realizó espectroscopia Raman sobre las mismas probetas, para esto se utilizó un espectrómetro con focal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución, el cual está equipado con un láser He/Ne de 633 nm.

Para poder interpretar la información obtenida por las técnicas anteriores y con el propósito de lograr una mejor comprensión del mecanismo de falla por corrosión del acero 310 S, se realizó un estudio termodinámico con el programa de simulación Factsage®, que permitió obtener los diagramas predominantes a varias temperaturas del sistema Fe – Cr y Fe – Ni en atmósferas con SO₂ y O₂ para el rango de temperaturas de 700 °C a 1100 °C.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Análisis de la inspección visual

Se pudo observar que en el enfriador de clinker de la línea seca de la fábrica de cemento, se presentó

un fallo por desprendimiento de bloques de hormigón refractario en la zona de mayor temperatura de dicho sistema (figura 2a) y degradación significativa del hormigón refractario en todo el horno (figura 2b).

En la inspección visual realizada en el sitio se detectó rompimiento del hormigón refractario con un grave deterioro del acero AISI 310 S en forma de ganchos soldados, que soportan las placas de hormigón refractario. Se evidencia tres modos de fallas en un mismo gancho, Figura3, fluencia termoplástica, fractura de la unión soldada con el acero A-36 y corrosión en los extremos cercanos al Clinker.

Aunque en el proyecto se realizó un análisis completo de las causas del desprendimiento de los bloques de hormigón refractario, incluyendo aspectos mecánicos, esta presentación se limita a la evaluación de la falla por corrosión sufrida por los ganchos del acero 310 S. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la caracterización metalográfica realizada a probetas obtenidas de estas barras.

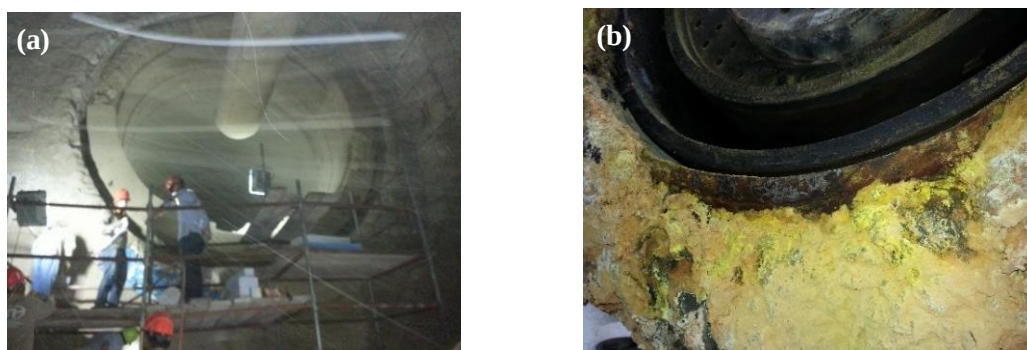


Figura 2. Imágenes extraídas en la parada de planta: (a) Zona de desprendimiento de bloques refractarios en el enfriador de clinker. (b) Apariencia y daño en el refractario y en aceros del quemador del horno.

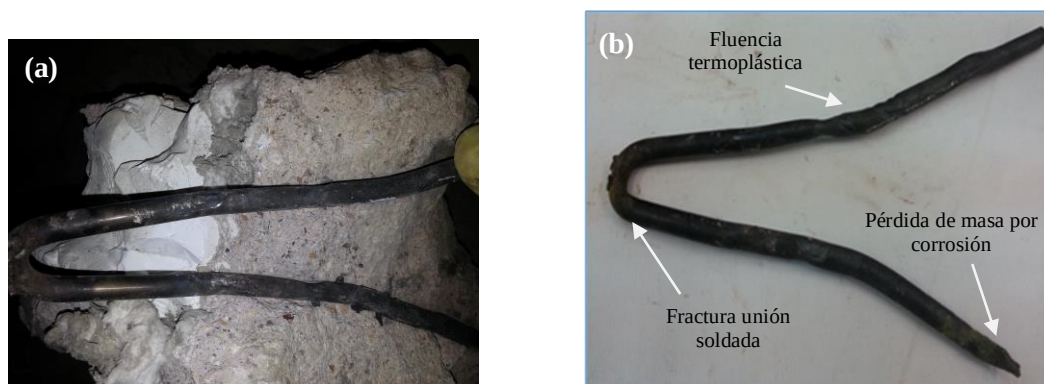


Figura 3. (a) Sección del bloque refractario con un soporte. (b) Soporte mostrando los modos de falla.

3.2 Análisis microestructural en la sección transversal de la probeta de acero 310 S

Se realizó un análisis metalográfico de varias muestras del acero extraídas de diferentes partes de la barra, tanto de la zona central como de las regiones afectadas por los procesos de oxidación y fluencia en caliente. En la figura 4 se presentan las micrografías de una probeta obtenida de la sección transversal de una barra deteriorada, como se mostró en la sección 2 (figura 1). En las probetas sin ataque químico (figura 4a y 4b) se puede observar una capa de óxido irregular con bastante

porosidad. La micrografía (figura 4c) corresponde a la muestra anterior con ataque químico, observándose un gran número de precipitados posiblemente de carburos formados por la exposición a elevadas temperaturas del material. En el interior, debajo de la capa de óxido, (figura 4d) se puede observar la austenita con granos equiaxiales típica del acero 310 S. La composición química de los precipitados en la microestructura se presenta más adelante con la caracterización por MEB/EDX.

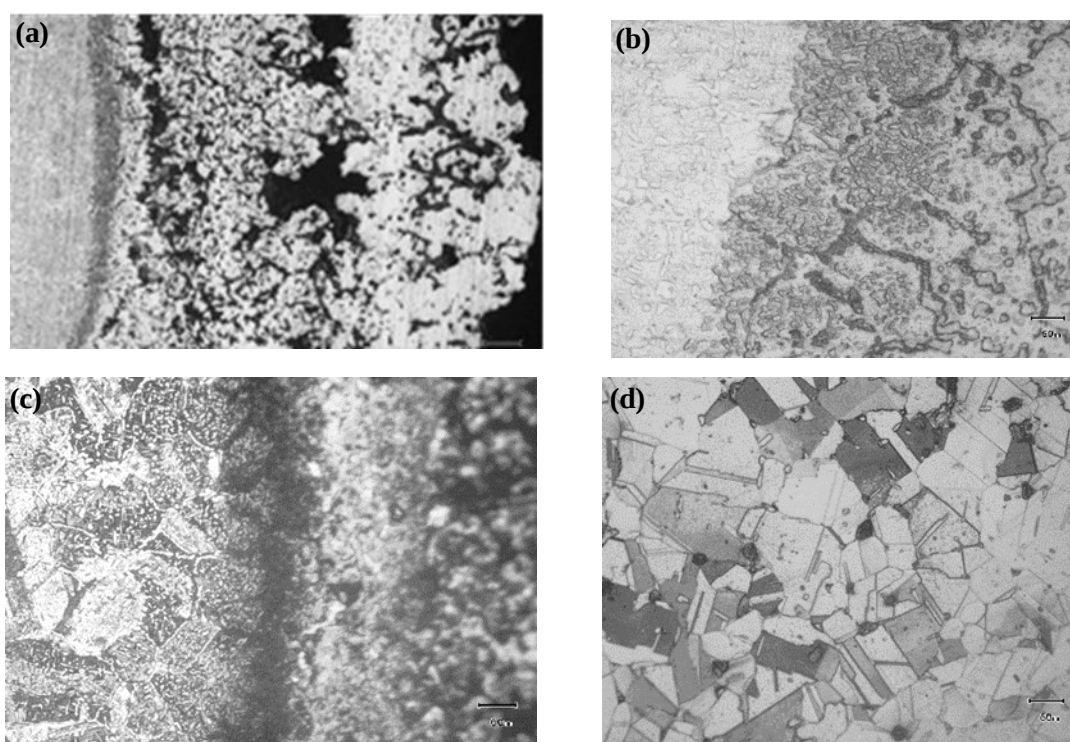


Figura 4: Micrografías ópticas del acero corroído: (a) Sin ataque químico a 50X, (b) Substrato y capa de óxido, sin ataque a 200 X, (c) Substrato y capa de óxido, atacada a 100 X, (d) Zona interior atacada, fase austenita a 200 X.

3.3 Análisis de la zona afectada por microscopia electrónica de barrido (MEB/EDX)

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis del corte transversal realizado sobre la capa de óxido formada en una de las barras soportes de los paneles de hormigón refractario en el enfriador de Clinker. Como se puede apreciar (figura 5), esta capa de óxido es bastante heterogénea y su espesor depende de la temperatura y la composición de la atmósfera del horno. Para el estudio se han seleccionado tres zonas de una

probeta: la zona 1, corresponde al interior de la barra pero muy cercana a la capa visiblemente corroída y afectada por la difusión del carbono y el azufre; la zona 2, corresponde a la parte de la capa corroída sobre el sustrato de acero, la que se va volviendo porosa y la zona 3, corresponde a la parte más externa de la capa corroída en proceso de desprendimiento.

De forma general en los estudios realizados por MEB/EDX de la capa corroída, zonas 2 y 3, se observan dos constituyentes microestructurales, uno de color blanco y otro de color gris oscuro. El

microanálisis químico por EDS en las regiones blancas muestra un fuerte incremento en el contenido de carbono y altos contenidos de hierro y níquel, además una reducción significativa del contenido de cromo con respecto a la aleación base. Por otro lado, en la región gris se observan altos contenidos de carbono, azufre y cromo y una reducción del contenido de hierro y con muy bajos contenidos de níquel.

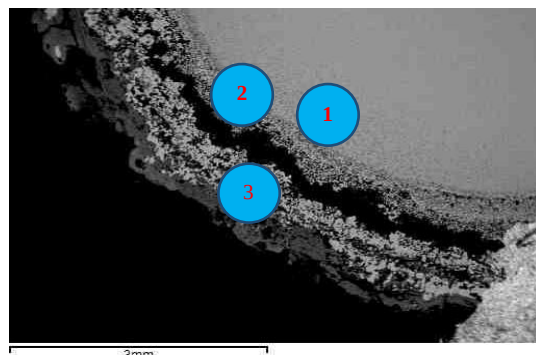


Figura 5: Micrografía por MEB de una probeta corroída del acero 310 S, mostrando las tres zonas caracterizadas.

Adicional a este microanálisis químico puntual se realizaron mapeos de composición química en cada zona, lo que permitió comprender mejor el mecanismo de deterioro. En los cuales se observa que las regiones blancas tienen una gran cantidad de níquel y hierro y las regiones grises tienen una fuerte presencia de azufre y cromo. Por otro lado, se observa que el Fe y el carbono se encuentran distribuidos en ambas regiones. A continuación se presentan de forma más detallada los resultados obtenidos de la caracterización de dichas zonas.

3.3.1 Evaluación de la zona 1

En correspondencia con los análisis realizados mediante microscopía óptica en esta zona, el análisis por MEB/EDX (figura 6a), revela una gran cantidad de precipitados en los límites de grano y en el interior de los mismos, fases oscuras. El análisis de la composición química (figura 6b) evidencia altos contenidos de cromo y carbono, lo que indica que en su mayoría son precipitados de carburo de cromo, los cuales se formaron por la difusión de carbono dentro del acero ocasionado por la exposición a temperaturas cercanas a los 1000 °C, en una atmósfera reductora con altos contenidos de carbono. Por otro lado, en la zona blanca

correspondiente al sustrato de acero, se observa una reducción significativa del contenido de cromo debido a la formación de dichos precipitados, lo cual significa la pérdida de las propiedades frente a la corrosión y a la oxidación en dicha zona.

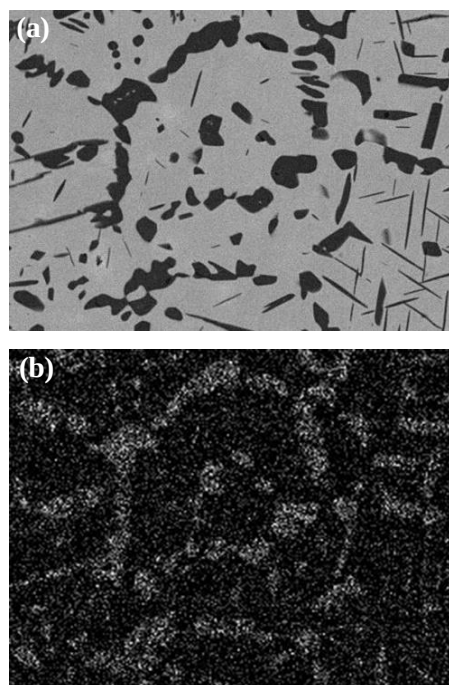


Figura 6. Micrografías por MEB de la zona 1: (a) Mostrando el carburo de cromo, (b) Mapeo del cromo por EDS.

3.3.2 Evaluación de la zona 2

En la imagen por MEB (figura 7) de la zona de la capa de óxido sobre el sustrato evidencia la existencia de una región clara, rodeada por otra de color gris. El mapeo de concentración revela que la primera está formada principalmente por los siguientes elementos C, Cr, Fe y Ni, lo que indica que la región clara corresponde al metal base, en la cual se aprecia además una alta difusión de carbono y un empobrecimiento en el contenido de cromo. La región en gris oscuro se encuentra constituida principalmente por los siguientes elementos C, S, Cr, Fe y Ni, por lo que se puede decir que ésta se encuentra formada posiblemente por sulfuros y carburos de estos elementos. La formación de este tipo de compuestos se debió a la exposición del material a una atmósfera reductora con altos contenidos de carbono y azufre a elevadas temperaturas. Lo que ha conducido a un ataque significativo del material como se aprecia en estos análisis. Es importante señalar la aparición de

algunas zonas oscuras, poros, constituyendo una pérdida de masa cuyas causas se discuten más

adelante.

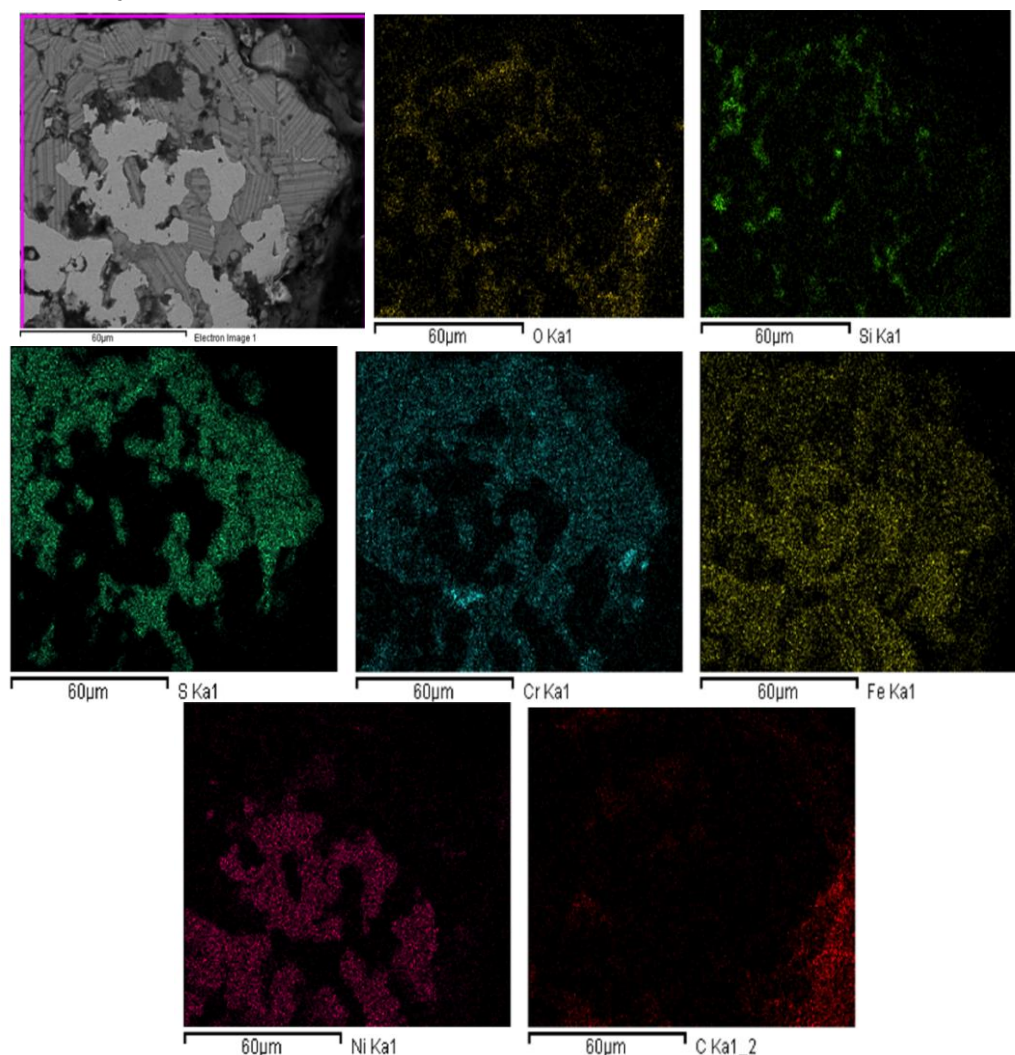


Figura 7. Micrografías por MEB en la zona 2, mostrando la capa de óxido sobre el sustrato, con sus respectivos mapeos por EDS de los elementos indicados.

3.3.3 Evaluación de la zona 3

En la imagen por MEB (figura 8) de la capa externa de óxido muy porosa rica en desprendimiento se evidencia la existencia de dos regiones, una blanca y otra de color gris oscuro, la primera es muy similar por su composición química a la observada sobre el sustrato, zona 2. El mapeo de concentración indica que la región gris está formada por altos contenidos de los siguientes elementos: C, O, Cr, Fe y Ni. A diferencia de lo determinado en la zona 2, esta

región gris está constituida posiblemente por una mezcla de óxidos de hierro y de cromo por la gran cantidad de oxígeno presente. Adicionalmente, esta región gris es muy porosa y no contiene sulfuros, por lo que se puede inferir que como consecuencia de dicho ataque se está produciendo una pérdida significativa de material, reduciendo o eliminando la presencia de fases ricas en azufre, consecuencia del daño por sulfidización.

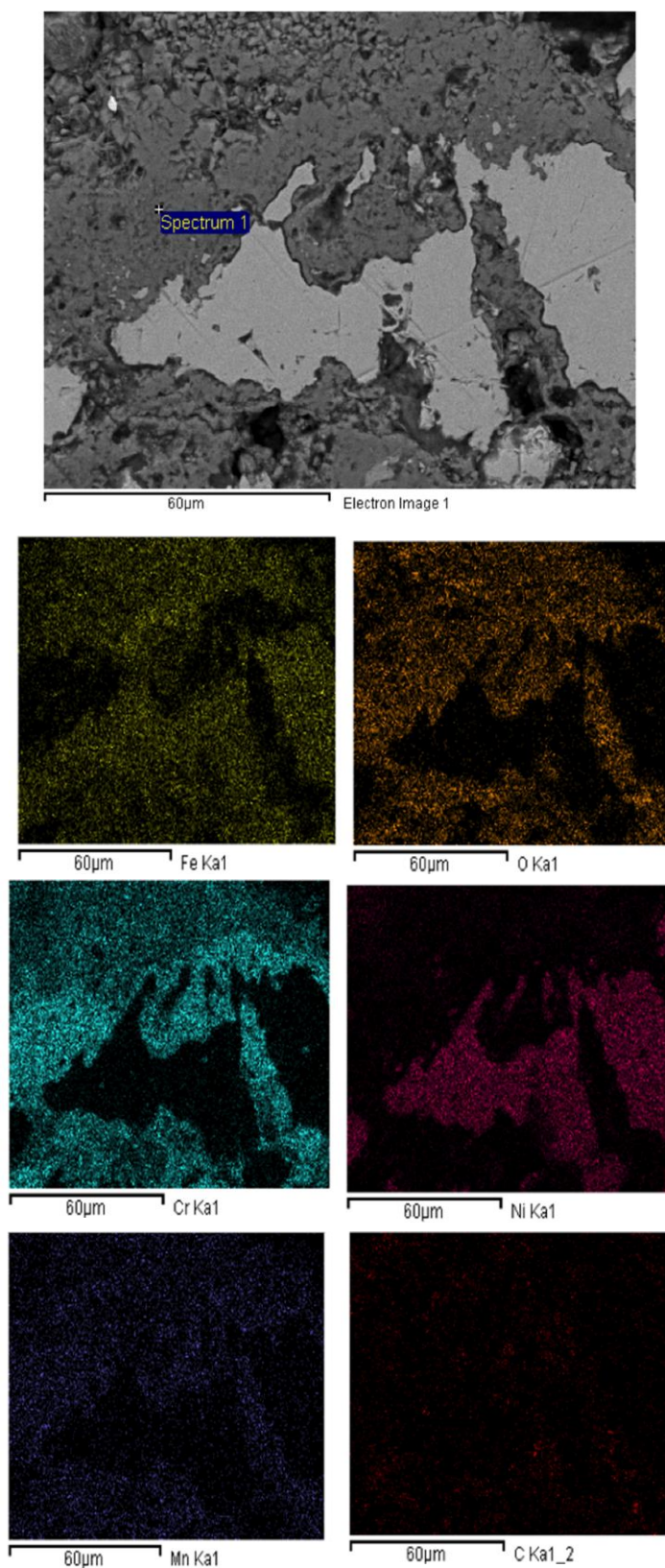


Figura 8. Micrografías por MEB en la zona 3, parte externa del desprendimiento, con sus respectivos mapeos por EDS de los elementos indicados. No se detectó la presencia de azufre.

3.3.4 Análisis de la capa de óxido mediante espectroscopia Raman

Con el propósito de determinar la composición estructural de los compuestos que conforma la capa de óxido, se realizó un análisis mediante espectroscopia Raman en varios puntos del corte transversal de la muestra. Se pudo determinar que la composición química de la capa es bastante heterogénea, corroborándose a lo que se había predeterminado mediante MEB/EDX, que esta capa estuvo formada principalmente por óxidos, carburos y sulfuros. Se muestran tres espectros obtenidos (figura 9); el superior corresponde a la capa de óxido muy cercana al sustrato, la cual está formada principalmente por óxidos de cromo Cr_2O_3 , sulfuro de níquel y compuesto de carbono; el espectro intermedio se obtuvo en la región gris al centro de la capa corroída y muestra que estos compuestos están principalmente formados de sulfuro de níquel y sulfuro de hierro; el espectro inferior se obtuvo de la capa oscura de la parte exterior de la muestra, los resultados permitieron determinar que esta capa está principalmente formada por magnetita Fe_3O_4 [10,11].

Adicionalmente, fueron analizadas las regiones blancas que se encuentra en medio de los precipitados grises, sin embargo esta fase no emite vibraciones, posiblemente porque se trata de la aleación base, tal como se pudo corroborar mediante microscopía electrónica de barrido.

En las imágenes de mayor interés obtenidas por microscopía óptica en el equipo Raman se destaca que los precipitados grises en la zona interior de la capa corroída no son estables, ya que con las altas temperaturas se transforman en compuestos oscuros (figura 10), los que posteriormente se disuelven dejando porosidad en dicha zona. Este resultado explica la aparición de fases oscuras en la región gris de la misma zona (zona 2) estudiada por MEB/EDX.

Lo anterior indica que como consecuencia de la exposición del material a altas temperaturas se ha producido la formación de unos precipitados oscuros, muy bien definidos en proceso de transformación y disolución. De acuerdo al análisis espectral, éstos son compuestos ricos en Ni y Fe, los cuales son inestables con la temperatura.

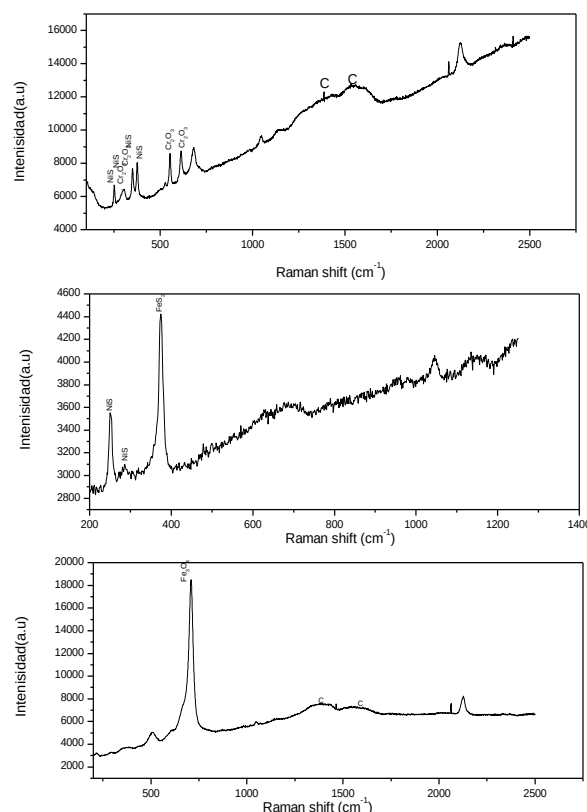


Figura 9. Resultado de la espectroscopia Raman realizado en tres puntos: el espectro superior de la región gris próxima al sustrato, el espectro intermedio de la región gris al centro de la capa corroída y el espectro inferior de la zona externa porosa y oscura.

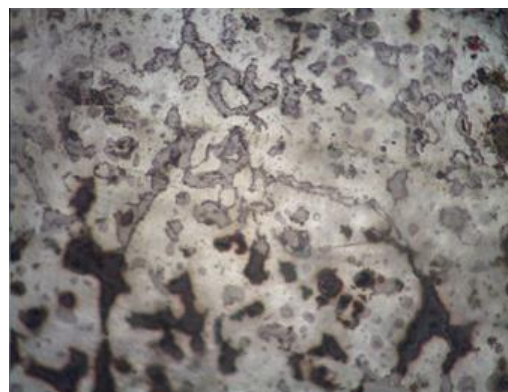


Figura 10. Micrografía óptica obtenida en el equipo Raman del interior de capa de óxido.

3.3.5 Simulación termodinámica

Se ha encontrado que la presencia de azufre en los combustibles fósiles, puede conducir a serios problemas de oxidación y corrosión a elevadas temperaturas en diferentes procesos industriales (industria química, petroquímica, cementera etc.)

[11,12]. Este tipo de degradación se caracteriza por tener atmósferas con bajas presiones parciales de oxígeno y con moderadas presiones parciales de azufre y presencia de carbono, las cuales conducen a un rápido proceso de degradación por sulfidización, bajo condiciones muy similares a éstas estuvieron expuestos los ganchos de acero 310 S que soportaban el refractario objeto de este estudio.

Con el propósito de lograr una mejor comprensión

de las causas que ocasionaron la falla del gancho de acero 310 S, se planteó realizar unas simulaciones termodinámicas mediante el programa de simulación Factsage. Como parámetros para dicha simulación se seleccionaron los principales elementos de aleación del acero AISI 310S en el rango de temperaturas entre 700 y 1100 °C y atmósfera con altos contenidos de azufre, para estas condiciones se construyeron los diagramas de predominantes (figura 11).

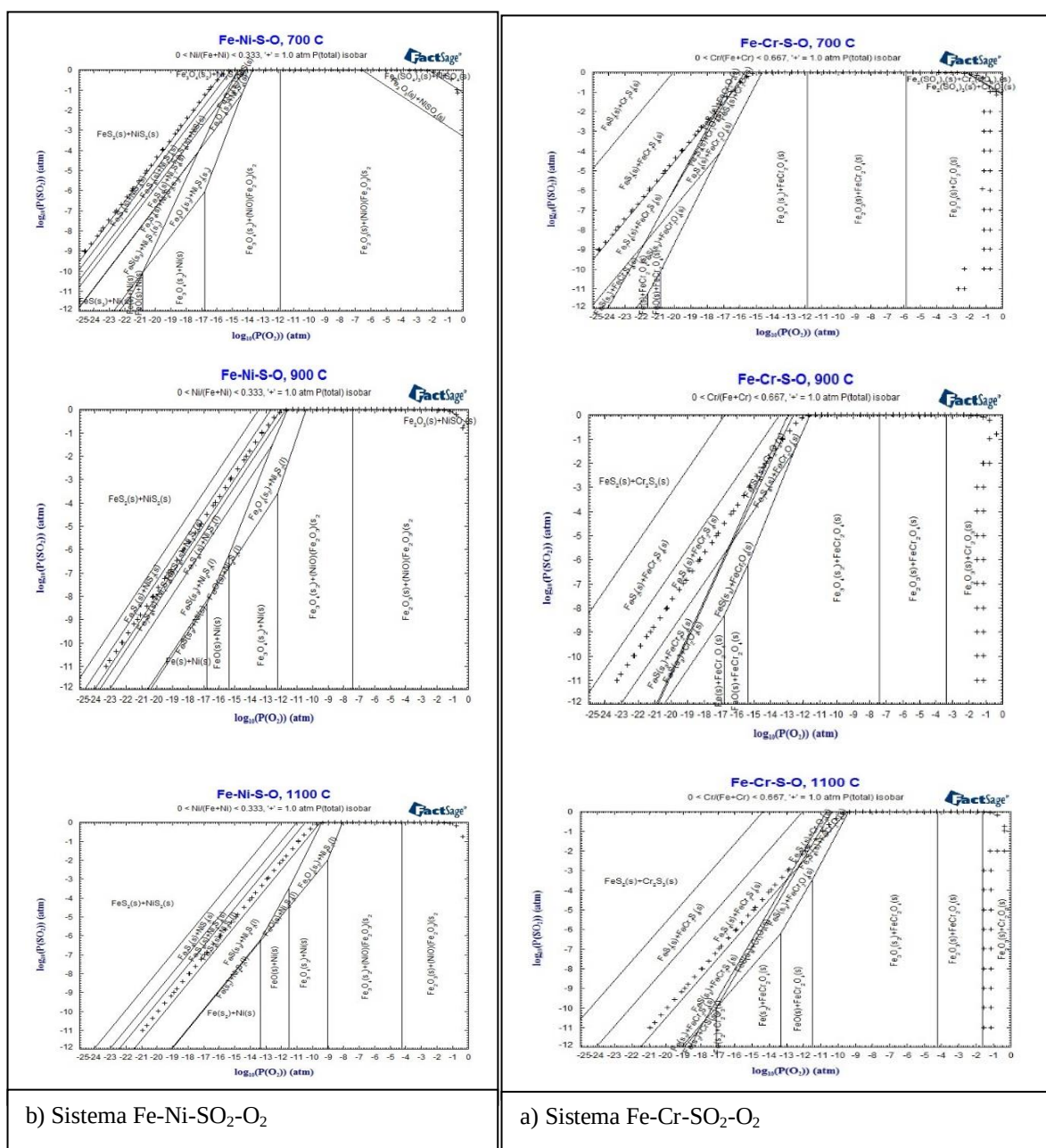


Figura 11. Diagramas de predominantes obtenidos en la simulación termodinámica.

Estos diagramas, simulando el comportamiento termodinámico de aleaciones Fe – Cr y Fe – Ni en atmósferas con SO_2 y O_2 , bajo las condiciones anteriormente mencionadas, permiten determinar las regiones de estabilidad de los óxidos y de los compuestos de azufre de acuerdo a las presiones parciales de oxígeno y de óxido de azufre, en función de la temperatura para una aleación hierro cromo (figura 11a). Se observa a partir de la figura que a bajas presiones de oxígeno son más estables los compuestos de azufre y que dicha zona de estabilidad va creciendo a medida que se aumenta la temperatura, es decir, que se incrementa la probabilidad de formación de los compuestos FeS y CrS con presiones parciales menores de SO_2 cuando la temperatura es más elevada.

Por otro lado, las simulaciones termodinámicas para el sistema Fe – Ni (figura 11b), bajo similares condiciones de temperatura, indican que esta aleación tiene la misma tendencia que las aleación

Fe-Cr. Sin embargo, se observa que para este caso de los compuestos de azufre se forman a presiones parciales inferiores a las del sistema Fe-Cr y como en el caso anterior, se ve favorecida su formación cuando la presión parcial de oxígeno es inferior y la temperatura es mayor.

Adicionalmente, en este diagrama se puede observar que bajo condiciones de elevadas temperaturas, superiores a $900\text{ }^\circ\text{C}$, bajas presiones parciales de oxígeno y en presencia de SO_2 se puede formar el compuesto Ni_3S_2 , el cual constituye una fase eutéctica de bajo punto de fusión, como se muestra en el diagrama de fases Ni – S obtenido a partir de la simulación (figura 12), lo que permite concluir que se formaría y se degradaría rápidamente bajo dichas condiciones. La presencia de este compuesto puede conducir a un proceso de degradación altamente acelerado del acero.

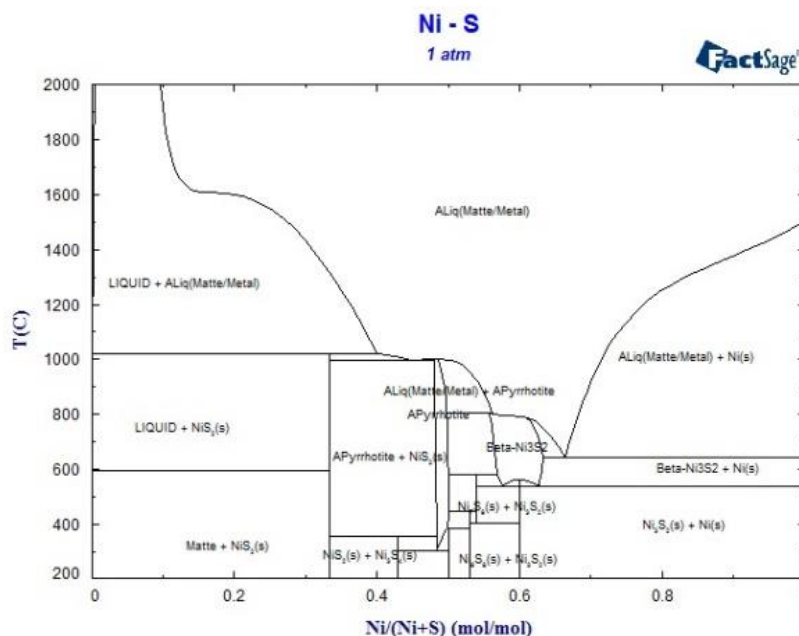


Figura 12. Diagrama de fases del sistema Ni – S, obtenido por la simulación termodinámica, mostrando la reacción eutéctica de Ni – Ni_3S_2 a una temperatura de $635\text{ }^\circ\text{C}$.

Con base a esto, se puede explicar lo observado por espectroscopia Raman, donde se determinó la presencia de sulfuros de níquel y adicionalmente se observaron unas zonas oscuras, que mostraron la evidencia de la formación y desaparición (figura 10) de dichos compuestos. Esto es debido a la fusión de los mismos ya que forma un eutéctico de Ni – Ni_3S_2 a temperaturas inferiores a $800\text{ }^\circ\text{C}$. Vale

señalar que el acero se encontraba en una zona donde el clinker alcanza temperaturas superiores a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$, lo que condujo a una rápida degradación del material.

De acuerdo a los análisis realizados mediante las técnicas de caracterización y los resultados obtenidos de la simulación termodinámica, se pudo establecer que la falla catastrófica presentada en el

acero 310 S se debió principalmente a que éste estuvo expuesto a una atmósfera con altos contenidos de azufre y carbono a temperaturas muy elevadas, superiores a 900 °C, lo que ocasionó un proceso acelerado de oxidación de los ganchos de acero 310 S, como consecuencia de la difusión de altos contenidos de carbono y azufre sobre la superficie de acero. Debido a dicha difusión se produjo la formación de compuestos de azufre y carbono, tales como sulfuros de níquel y carburos de cromo principalmente y el empobrecimiento en cromo en la aleación base, próxima a la formación de dichos precipitados. Esto causó el detrimento de las propiedades mecánicas del material y posibilitó la fluencia en caliente del mismo, conduciendo a su falla catastrófica. Por tanto, de acuerdo a este análisis de falla toma especial relevancia mantener un control muy riguroso de las condiciones de operación del horno.

Un parámetro que puede ayudar a controlar las condiciones adecuadas de operación del proceso de clinkerización, es el valor del módulo de sulfatos corregido [13]. El cual se ha estimado que debe estar entre 83 % y 95%, para garantizar la calidad del producto y bajos niveles de dióxido de azufre en la salida de los gases. Si el módulo de sulfatos corregido es superior al 95 %, aparecen costras y anillos de sulfatos de calcio y la presencia de SO₂ en los gases de salida; Si el horno opera en estas condiciones se genera un proceso acelerado de corrosión en los aceros inoxidable austeníticos, especialmente con altos contenidos en níquel, como son por ejemplo el 321, 353 MA y el 310 S. La degradación en este tipo de atmósferas está condicionada por la aparición de fases eutécticas de bajo punto de fusión. Como consecuencia de lo anterior, para evitar fallas catastróficas en los componentes de aceros inoxidable austeníticos, se hace necesario tener un estricto control de los procesos que eviten la formación de compuestos de azufre, los cuales son altamente agresivos, especialmente cuando las temperaturas de estos procesos son superiores a los 800 °C y con bajas presiones parciales de oxígeno. Este efecto se acentúa más en aleaciones con altos contenidos de níquel.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede establecer que las principales causas del daño sufrido por los soportes de acero 310S de los paneles

de hormigón refractario fue debido a la exposición de dichos soportes a temperaturas muy elevadas, superiores a los 1000 °C, y por la presencia de una atmósfera altamente agresiva formada principalmente por compuestos de azufre, carbono y bajos contenidos de oxígeno. Estas elevadas temperaturas produjeron un proceso de difusión acelerada primordialmente de carbono y azufre, lo que posibilitó la precipitación de carburos dentro de la estructura austenítica del acero, provocando un empobrecimiento en cromo y por consecuencia dichas zonas fueron más susceptibles al ataque por los compuestos de azufre.

Adicionalmente, los análisis realizados y la simulación termodinámica muestran que al tener atmósferas con bajos contenidos de oxígeno es favorable la formación de óxidos de cromo o espinelas mixtas de hierro cromo, los cuales pueden actuar como barreras de difusión retardando el proceso de oxidación.

Se determinó que la degradación del material se debió a un proceso combinado de carburación y sulfidización. Como resultado, por un lado ocurre empobrecimiento en cromo en algunas zonas debido a la formación de carburos y por otro lado la formación de compuestos eutécticos de sulfuros de níquel (Ni-N₃S₂) con puntos de fusión inferiores a los 800 °C, los que bajo estas condiciones produjeron pérdidas de material en detrimento de sus propiedades mecánicas, contribuyendo a la falla y desprendimiento prematuro de los bloques refractarios.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al PhD. Javier Orosco del Politécnico de Valencia en España por su apoyo en los análisis por MEB/EDX, Así como a todos los profesionales y técnicos que de alguna forma apoyaron en el desarrollo del proyecto de investigación que generó este artículo.

6. REFERENCIAS

- [1]. Canales, C., O. Giménez, and A. Avellaneda, "Guía de Mejores Técnicas Disponibles En España de Fabricación de Cemento" (Barcelona, 2004), http://www.prtr-es.es/data/images/Gu%C3%ADa_MTD_en_Espa%C3%B1a_Sector_Cemento-BA18C5917BE0DC9D.pdf.
- [2]. Nikulin, I., R. Kaibyshev, and V. Skorobogatikh, *J. Phys. Conf. Ser.* 240 (2010): p. 012071.

- [3]. Yan, Y.F., X.Q. Xu, D.Q. Zhou, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, and Z.P. Lu, *Corros. Sci.* 77 (2013): pp. 202–209.
- [4]. Zurek, J., M. Michalik, F. Schmitz, T.U. Kern, L. Singheiser, and W.J. Quadakkers, *Oxid. Met.* 63 (2005): pp. 401–422.
- [5]. Young, D.J., and B. a. Pint, *Oxid. Met.* 66 (2006): pp. 137–153.
- [6]. Kim, D., C. Jang, and W.S. Ryu, *Oxid. Met.* 71 (2009): pp. 271–293.
- [7]. Ghosh, D., and S.K. Mitra, *High Temp. Mater. Process.* 34 (2015): pp. 107–114, <http://www.degruyter.com/view/j/htmp.2015.34.issue-2/htmp-2014-0042/htmp-2014-0042.xml>.
- [8]. Elliott, P., *Chem. Eng. Prog.* 97 (2001): pp. 75–81.
- [9]. Ghosh, D., and S.K. Mitra, *J. Mater. Eng. Perform.* 23 (2014): pp. 1703–1710, <http://link.springer.com/10.1007/s11665-014-0938-3>.
- [10]. Anthymidis, K., E. Stergioudis, and D. Tsipas, *Mater. Lett.* 51 (2001): pp. 156–160.
- [11]. Tjokro, K., D.J. Young, R. Johansson, B. Ivarsson, K. Tjokro, D.J. Young, R. Johansson, and B. Ivarsson, *J. Phys.* (1993).
- [12]. Narita, T., “High-Temperature Sulphidation of Iron-Based Alloys,” in *High-Temperature Oxid. Sulphidation Process.*, ed. J.D Embury (Ontario: Pergamon Press, Inc., 1990), pp. 70–81, <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080404233500100>.
- [13]. Santamaria, F.S., *Mater. Construcción* (1982): pp. 67–80, <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2309492>.

TITULO DEL MANUSCRITO

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

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

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

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

RESUMEN

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

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

TITLE OF THE MANUSCRIPT

ABSTRACT

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

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

1.- INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.- PARTE EXPERIMENTAL

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

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

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

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

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

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

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

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

2.1.- Texto principal

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

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

2.1.1.- Títulos

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

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

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

3.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1.- Figuras y Tablas

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

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

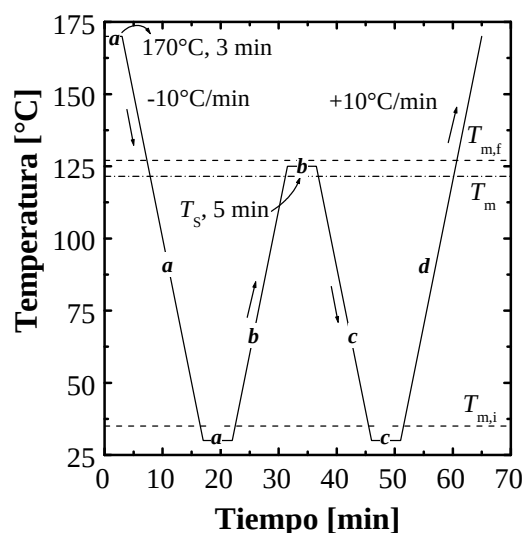


Figura 1. Tratamiento térmico de autonucleación aplicado en un equipo DSC a un PELBD.

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

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

Propiedades	PET-1	PET-2	PET-3
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-¹H) 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 pto), así como tamaño de los símbolos (igual o superior a 7 pto). 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 ajustes 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 pto.

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).

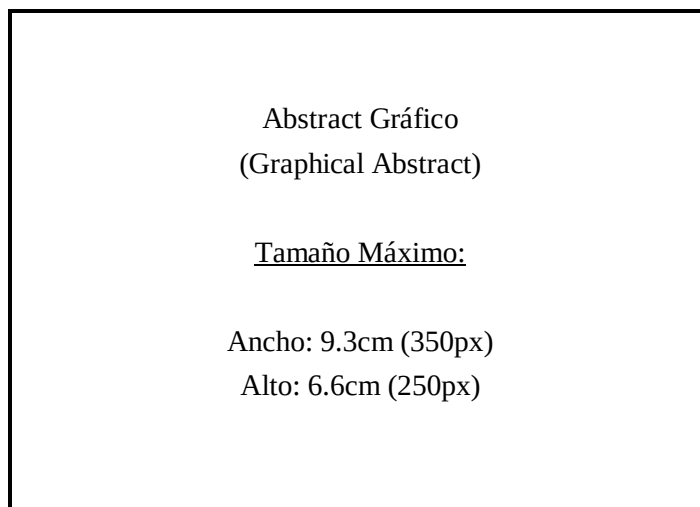
En el caso de una figura tomada sin modificación alguna de un trabajo ya publicado, no es suficiente con citar una referencia, ya que se puede estar violando “Derechos de Autor” (este es particularmente importante en caso de que la fuente bibliográfica sea un artículo científico). Es necesario que el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