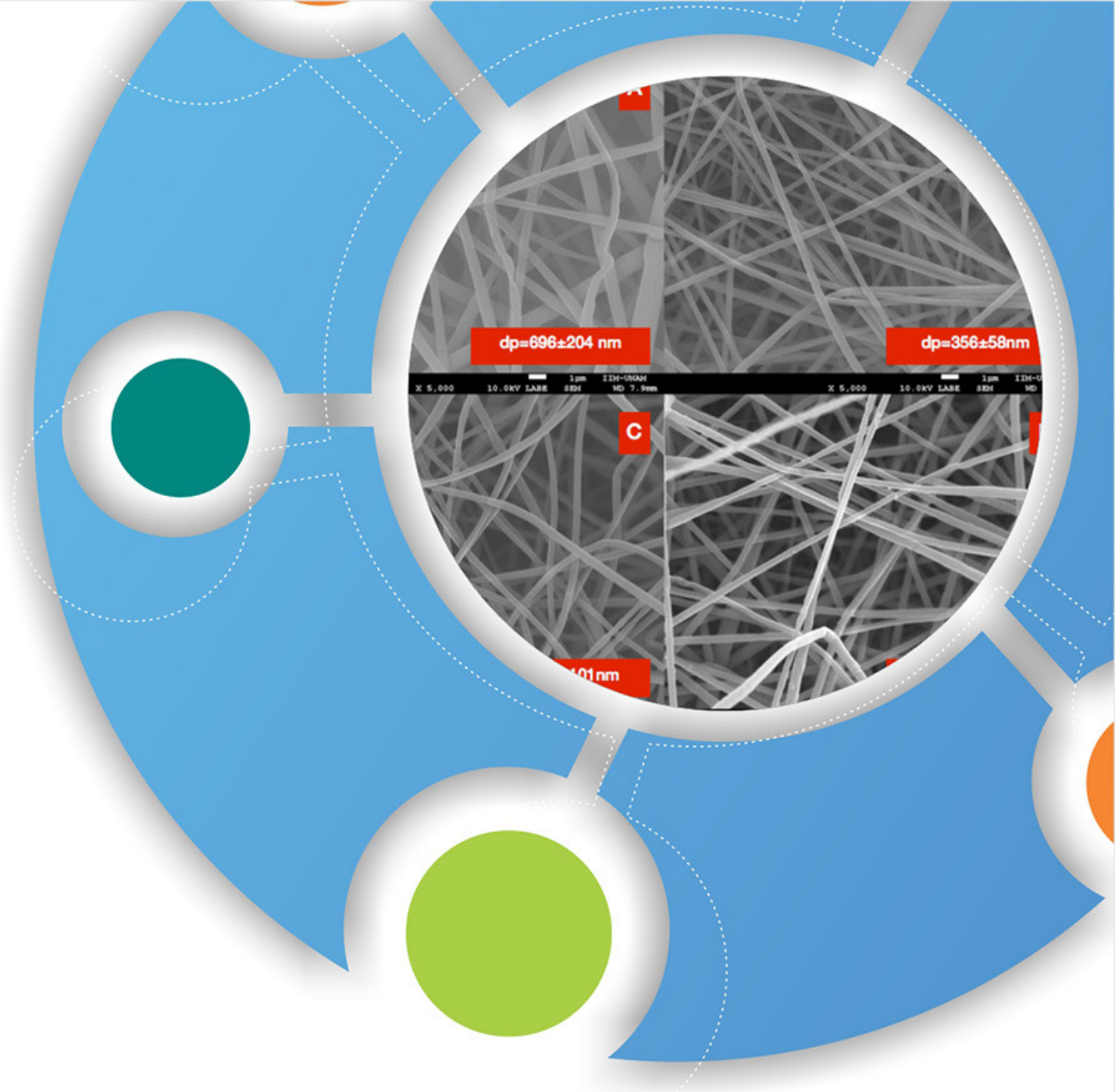




Materiales COMPUESTOS

Revista Informador Técnico, Volumen 79 n2 - Suplemento I - 2015

I Simposio de Materiales Poliméricos
3y 4 de Noviembre de 2015 Cali - Colombia



I SIMPOSIO DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Suplemento I • e-ISSN 2256-5035

CONTENIDO ARTICULOS CORTOS

MATERIALES COMPUESTOS

Desafío para el desarrollo de materiales compuestos de matriz termoplástica y fibras naturales.....	10
Fernando Luna V.	
Obtención de papel piedra a partir de carbonato de calcio y quitosano.....	13
María A. Castellanos, Eduardo Ruíz, María I. Rivas M., Giovanni Rojas	
Comportamiento reológico del material compuesto de almidón de papa (comercial) reforzado con material de guadua (Angustifolia Kunth).....	16
Marcelo Guancha, May Lauren, Juan López, Joan Soto, Stiweñ Rendón, Katheryn Mondragón	
Estudio del recubrimiento Cr/Cr_n mediante la técnica PVD Magnetron Sputtering sobre sustratos de ABS.....	20
Breyner Burbano A., Carlos M. Figueroa E., Walter A. Rengifo U., Mayra A., Villada R., Lina M. Segura, Oscar M. Sánchez Q.	
Obtención y caracterización de un polímero a partir del quitosano proveniente del hongo Aspergillus niger y cáscara de huevo.....	24
Yeidi V. Arias A., AP Castro Ramírez, LA Veloza	
Los bionanocompuestos: una alternativa novedosa para la conservación de alimentos	27
Carlos D. Grande T.	
Efecto de la morfología y composición química de andamios poliméricos sobre el crecimiento de células musculares lisas.....	31
Alida Ospina O., Atlántida M. Raya R., Diego R. Esquilano R., Alfredo M. Cerdal, Ricardo Vera G.	
La pirólisis como herramienta de tratamiento y valorización de residuos plásticos	34
Omar D. Gutiérrez F.	
Cementación sólida a un acero al carbono AISI/SAE 1045.....	37
Leonardo J. Bellaiza R., Yeison D. Clavijo R., Karen Galindez J., Gino J., Gino A. Garzón., Luisa F. Quintero L., Lina M. Segura G., Hugo F. Martínez, Baudin Seth E.	

Desafío para el desarrollo de materiales compuestos de matriz termoplástica y fibras naturales

Modificación sobre la fibra natural

Introducción

Las fibras de celulosa a partir de fuentes naturales son una interesante alternativa para el reemplazo de sus equivalentes inorgánicas usadas como material reforzante en materiales compuestos¹. Especialmente en el uso de matrices poliméricas que puedan producir materiales aptos para reemplazar aquellos usualmente usados en aplicaciones estructurales. La promesa de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras naturales se cumplirá en el futuro en la medida que se logren entender y controlar fenómenos tales como la adhesión entre matriz y fibras naturales, lo cual se puede alcanzar por medio de dos aproximaciones distintas y complementarias: la compatibilización de fibras naturales hacia polímeros hidrofóbicos usando agentes como anhídrido maléico o la modificación de fibras hidrofílicas con compatibilizantes como silanos para acercar la fibra al carácter no polar de la matriz.

En general para que la adhesión de un material a otro tenga lugar, uno de ellos debe mojar la superficie del otro. Adicionalmente, en un material compuesto de matriz polimérica, para que el mojado pueda ser termodinámicamente favorable la energía superficial del polímero en estado líquido debe ser menor que la de las fibras que sirven como refuerzo. El hecho que el polímero moje eficientemente las fibras posibilitará penetrar en sus poros y espacios vacíos para dar pie a un mecanismo de adhesión por enclavamiento (*Interlocking*)^{2,3}.

En el presente trabajo se investigó el control del ángulo de contacto como indicador de la energía superficial de fibras de bagazo de caña con potencial para reforzar polipropileno, por medio de su modificación superficial con octadeciltrimetilsilano a diversas concentraciones y tiempos de reacción.

Fernando Luna Vera¹

¹ Colombiano, PhD Colciencias Centro de Asistencia Técnica a la Industria, Servicio Nacional de Aprendizaje - SENA. Grupo de investigación GIDEMP. e-mail: fluna29@misena.edu.co.



Metodología

Fibras de bagazo de caña fueron liberadas de lignina y hemicelulosa por medio de un método oxidativo-básico (OxB) que emplea hipoclorito e hidróxido de sodio como se reportó previamente⁴. Las fibras limpias fueron trituradas en un molino de cuchillas y separadas por medio de tamices ASTM 400, 200, 80, 50, y 40. La fracción correspondiente a fibras menores a 180 μm fue utilizada para llevar a cabo reacciones de modificación superficial con silanos. La reacción de silanización fue llevada a cabo en 50 ml de solución (5% de H_2O en etanol del 96%) cuyo pH fue ajustado a 3 por medio de ácido acético. A esta solución fueron adicionadas cantidades variables de octadeciltrimetil silano con el objeto de producir concentraciones entre $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-2} \text{ M}$. En cada ocasión se emplearon 10 minutos de hidrólisis; al terminar se adicionaron 2 gramos de fibra, los cuales reaccionaron por tiempos variables entre 5 y 120 minutos. Luego de cada reacción las fibras fueron filtradas en papel de filtro y lavadas con abundante agua. A continuación fueron llevadas al horno a 90°C por 24 horas, para promover la reacción entre silanos fisisorbidos y los hidroxilos libres de las fibras de celulosa. Luego del secado, se midió el ángulo de contacto usando un proyector de perfiles donde se capturaron imágenes de gotas de agua posadas sobre las fibras finamente distribuidas, a manera de película, en una cinta adhesiva doble faz. Los ángulos de contacto fueron determinados a partir de las fotografías digitales usando el programa ImageJ 1.48.

Resultados y discusión

Los resultados obtenidos de modificaciones superficiales llevadas a cabo durante tiempos de reacción variable entre 5 y 120 minutos (Figura 1) mostraron que no hay una relación directa entre el tiempo de reacción y el ángulo de contacto obtenido. Entre 5 y 120 minutos las variaciones de ángulo de contacto fueron mínimas ($< 8^\circ$). Este comportamiento fue observado para concentraciones iniciales que variaron en tres órdenes de magnitud ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$). El hecho que el ángulo de contacto no muestre variación con el tiempo de reacción implica que el proceso de modificación superficial no está cinéticamente controlado.

Experimentos llevados a cabo con un tiempo de reacción de 1 hora y concentraciones iniciales de silano variables ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$ a $1 \times 10^{-7} \text{ M}$) mostraron que dicha concentración inicial produce ángulos de contacto

diferentes, con variaciones hasta de 20° (Figura 2). Esta observación corrobora el resultado anterior y muestra que la reacción es controlada por difusión y no cinéticamente, tal como se espera en reacciones de modificación superficial.

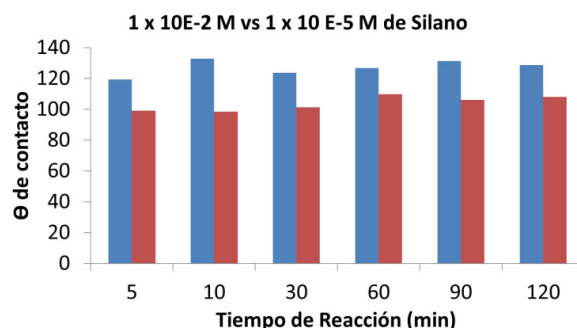


Figura 1. Evaluación de la evolución del ángulo de contacto de fibras de bagazo de caña silanizadas a diferentes tiempos de reacción y concentraciones iniciales de octadeciltrimetil-silano.

Fuente: Los Autores

Sin embargo, los resultados muestran también que hay espacio para optimizaciones futuras en cuanto al control de la energía superficial ya que el valor de ángulo de contacto para las fibras sin tratamiento de silanos resulta ser alto (90°) e inesperado para fibras que tienen expuesta superficialmente un alto porcentaje de celulosa. Esto se debe a que las fibras usadas contienen un alto contenido de lignina que el método OxB no alcanza a remover y a que el método de medición de ángulo de contacto ofrece alguna interferencia debido al sustrato que soporta las fibras. El hecho que no haya total remoción de lignina podría explicar que la variación de ángulo de contacto sea baja en concentraciones que difieren 5 órdenes de magnitud, pues esto implica una baja área superficial expuesta que se satura rápidamente.

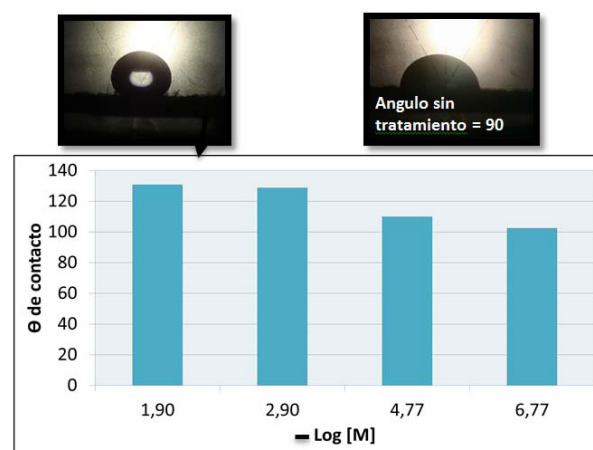


Figura 2. Evaluación de la evolución del ángulo de contacto de fibras de bagazo de caña silanizadas a diferentes concentraciones iniciales de octadeciltrimetil-silano.

Fuente: Los Autores

Conclusiones

El control del ángulo de contacto el cual es un indicativo de la energía superficial; se puede llevar a cabo en fibras naturales por medio del control de las concentraciones iniciales del agente modificante (silanos), ya que la reacción resulta estar controlada por difusión. Para lograr variaciones más grandes en el ángulo de contacto es necesario producir mayores áreas superficiales expuestas por medio de mayor remoción de lignina en las fibras.

Referencias.

- Abdelmouleh, M., Boufi, S., ben Salah, A., Belgacem, M.N., and Gadini, A., Interaction of silane coupling agents with cellulose, *Langmuir*, 2002, 18, 3203-3208.
- Hoa, Suong. V., 2009, *Principles of the manufacturing of composite materials*, Lancaster, USA, DesTech Publications.
- Ramn, P., Jian-Qiang L, J. and Taklo, M.M.V. (Eds), 2012, *Handbook of wafer bonding*, Weinheim, Germany, Wiley-VCH.
- Luna Vera, F., Melo, C. H., Murcia, C.V., Galvis, I.C., Modificación superficial de micro fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización, *Revista Informador Técnico*, 2014, 78 (2), 106-114.



Obtención de papel piedra a partir de Carbonato de Calcio y Quitosano

Maria Alejandra Castellanos¹
Eduardo Ruiz¹
Maria Isabel Rivas Marin²
Giovanni Rojas^{1*}

^{1*} Colombiano, Ph.D Universidad Icesi,
Departamento de Ciencias Químicas; Cali.
E-mail: grojas@icesi.edu.co

Resumen

Actualmente, existen numerosos problemas ambientales, debido a la deforestación y contaminación que supone la producción en masa de materiales derivados del papel. Por ello resulta de suma importancia encontrar medios alternativos para obtener papel, el cual es muy necesario para las actividades humanas. Este proyecto consiste en la preparación de papel piedra a partir del biopolímero quitosano y carbonato de calcio, empleando plastificantes no tóxicos para darle propiedades más adecuadas al material. Se busca que el papel sintetizado tenga propiedades muy similares a las del papel convencional, y que además posea algunas adicionales, como una mayor resistencia e impermeabilidad al agua. Para ello, se realizó un diseño de experimentos, buscando encontrar el plastificante adecuado, y las cantidades de reactivos y condiciones óptimas para obtener un material con las propiedades deseadas.

Nuestro trabajo a futuro busca que el carbonato de calcio sea extraído de conchas de piangua (*Anadara tuberculosa*), una especie de moluscos del pacífico colombiano, y en peligro debido a su consumo indiscriminado. La materia prima se extraerá de las conchas que suelen ser desechadas al emplearse el resto del animal como alimento. Adicionalmente, el quitosano será obtenido de los hongos desechados en procesos como la obtención de ácido cítrico, a partir del procesamiento de la quitina extraída de los mismos.

Introducción

El desarrollo del papel piedra a finales del siglo XX consistió en una de las soluciones a la problemática ambiental ocasionada por el uso indiscriminado del papel. El papel piedra es un producto similar al papel, que se sintetiza a partir de carbonato de calcio (~60-80%) y polietileno de alta densidad, como agente aglomerante (StonePaper, 2010). Este papel es fuerte y resistente, se puede escribir en él cuando está húmedo, es resistente a la grasa y polillas, es reciclable, no necesita proceso adicionales de blanqueamiento y está aprobado por la FDA

para almacenar alimentos (The Stone Paper Company, 2015). Sin embargo, su síntesis a partir de polietileno constituye una contradicción al problema ambiental que se desea solucionar. Esto se debe a que el polietileno, un polímero formado por una larga cadena de átomos de carbono unidos covalentemente por enlaces sencillos, no es fácilmente biodegradable a menos de que sea procesado previamente (Peacock, 2000); adicionalmente, los materiales de partida para su síntesis, como el etileno, son obtenidos mayoritariamente del petróleo, un recurso no renovable (Whiteley, Heggs, Koch, Mawer, & Immel, 2000).

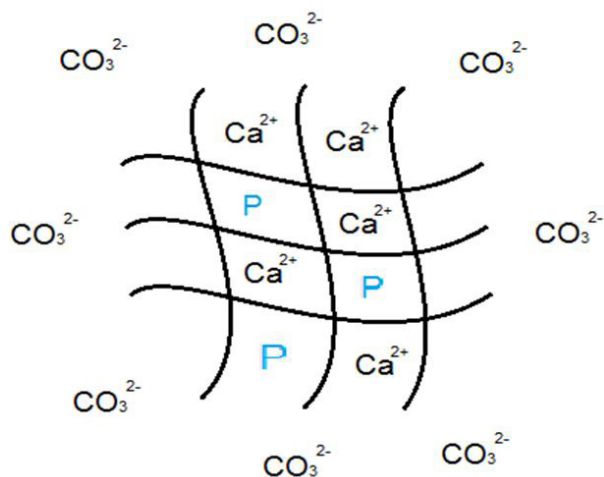


Figura 1. Red polimérica del quitosano en presencia de carbonato de calcio y un plastificante. Esta es la estructura que presenta el papel sintetizado.

Fuente: Gheng-Li, Jin-Miao & Ai-Ming

Mientras tanto, el quitosano es un polisacárido lineal obtenido por la desacetilación de la quitina, que es el componente principal de el exoesqueleto de crustáceos y animales marinos, así como de la pared celular de hongos. Este biopolímero es naturalmente abundante, no tóxico y biodegradable, y a diferencia del polietileno, el quitosano es una fuente naturalmente renovable (Goosen, 1996).

Por lo anterior, se propone preparar papel piedra a partir de Quitosano, con el objetivo de reducir el impacto ambiental que tiene no sólo el uso de papel convencional, sino también el empleo de papel piedra sintetizado a partir de polietileno. El proceso de obtención resulta ser sencillo y no contaminante,

además de que se busca que los materiales de partida sean obtenidos de desechos.

Metodología

Materiales

Quitosano de alto peso molecular (Sigma Aldrich), Carbonato de calcio 98%, Citrato de sodio ($2\text{H}_2\text{O}$) 99%, Citrato de trietilo (TEC, Sucroal S.A.), Citrato de tributilo (TBC, Sucroal S.A.), Citrato de tributilo acetilado (ATBC, Sucroal S.A.), recipiente de teflón, 10x10x10 cm.

Preparación del papel piedra

Se realiza una mezcla homogénea de la solución del quitosano al 1% en ácido acético 1%, y el carbonato de calcio. Después se sonica la solución por alrededor de 5 minutos, para eliminar el exceso de burbujas. Posteriormente, se adiciona la cantidad requerida del plastificante, con agitación constante (citrato de sodio, TEC, TBC y ATBC).

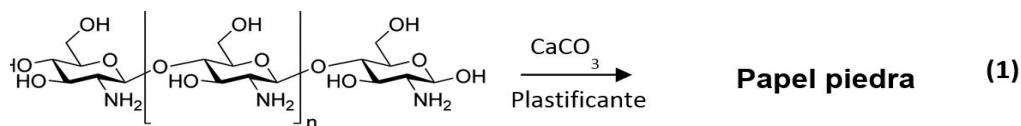
Finalmente, se vierte la solución en un molde de teflón, y se calienta en el horno a una temperatura dada (40, 50 o 60°C), por 6 horas.

Estudio de las propiedades del papel sintetizado

Las pruebas realizadas fueron exclusivamente cualitativas. Se analizaron variables como la resistencia y textura del papel, su blancura y la presencia de irregularidades en la textura del mismo. Además se llevaron a cabo pruebas cualitativas de impermeabilidad, mojando el material después de escribir en él.

Resultados

A partir del proceso descrito se sintetizó una red de quitosano, donde las cadenas se encuentran unidas entre sí, por interacciones no covalentes con los iones Ca^{2+} del carbonato y las moléculas del plastificante (Figura 1) (Cheng-Li Yao, 2011). La reacción química presentada se muestra en la Ecuación 1.



Ecuación 1

Fuente: Los Autores



El papel con las características más adecuadas se determinó a partir de la variación de factores, como el porcentaje de carbonato de calcio y quitosano, el tipo de plastificante y su cantidad, y temperatura de calentamiento. Algunos de los resultados obtenidos (no todos) se muestran en la Tabla 1. Las convenciones utilizadas son las siguientes:

Q: Quebradizo; **NQ:** No quebradizo; **R:** Resistente; **I:** Impermeable; **TA:** Textura adecuada; **G:** Con grumos.

Plastificante	% Plastificante	%CaCO ₃	T (°C)	Observaciones
Citrato de sodio	6,9	59,3	60	R / NQ / I
Citrato de sodio	6,9	59,3	40	TA / NQ / I
TEC	6,1	75,2	50	NQ / R / I
TEC	5,9	58,3	50	NQ / TA / I
TBC	7,5	74,7	40	NQ / Mejor resultado
TBC	3,9	76,9	50	Q
ATBC	2,9	77,7	40	Q / Mejor resultado
ATBC	7,5	74,0	40	Q

Tabla 1. Resultados obtenidos para la síntesis del papel piedra.

Conclusiones

Se logró la síntesis de papel piedra a partir de carbonato de calcio, donde los mejores materiales tuvieron una textura adecuada, fueron resistentes, no quebradizos e impermeables. El porcentaje ideal de citrato de sodio es del 6,9%, mientras que el de TEC es del 6,1%; 7,5% para TBC, y 2,9% para ATBC. Además, el plastificante más adecuado es el TEC, seguido del citrato de sodio. Se obtienen mejores resultados con porcentajes altos de carbonato de calcio, y a temperaturas de 50°C. A futuro será necesario realizar pruebas cuantitativas mecánicas al material, y emplear productos de desecho para la obtención del carbonato de calcio (residuos de conchas de piangua) y para el quitosano (residuos de hongos). El papel piedra a partir de quitosano representará una oportunidad única para mitigar el daño hecho al medio ambiente, causado por el uso masivo e indiscriminado de papel, principalmente en el país.

Referencias

- Cheng-Li Yao, J.-M. Z.-M. (2011). Biomimetic calcium carbonate in the carboxymethyl chitosan/bovine serum albumin system. *Journal of the Chilean Chemical Society* 56, No 4, 860-862.
- Goosen, M. F. (1996). *Applications of Chitan and Chitosan*. Chicago: CRC Press.
- Huang, H. (1997). *Taiwan Patente n° EP0773094 A1*.
- Peacock, A. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Rinaudo, M. P. (1999). Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer* 40, 7029-7032.
- StonePaper. (2010). *Home*. Obtenido de StonePaper: <http://www.stonepaper.cl/>
- The Stone Paper Company. (2015). *An innovative new paper, made from stone*. Obtenido de RockStock: <http://www.stonepaper.co.nz/>
- Whiteley, K., Heggs, T., Koch, H., Mawer, R., & Immel, W. (2000). Polyolefins. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, Inc.

Comportamiento reológico del material compuesto de almidón de papa (comercial) reforzado con material particulado de guadua (*Angustifolia Kunth*)

Marcelo Guancha¹
Lauren May²
Juan López³
Joan Soto⁴
Stiwenn Rendón⁵
Katheryn Mondragón²

¹ Colombiano, Ing. Grupo de Investigación en Materiales y Productos (GIDEMP), Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. E-mail: marceloguancha@misena.edu.co

Resumen

Las fibras naturales son los polímeros más abundantes en la naturaleza que se encuentran disponibles. Se utilizan como refuerzo en materiales compuestos como alternativa para reemplazar la utilización de fibras sintéticas con el objetivo de obtener productos de bajo costo y amigables con el medio ambiente (Name *et al.*, 2014; Thakur & Thakur, 2014). Se caracterizan por su resistencia, flexibilidad, fácil procesamiento y su biodegradabilidad. La guadua se caracteriza por su elasticidad y alta resistencia a la tracción; es utilizada generalmente en actividades de construcción. Entre los residuos, producto del aprovechamiento de la guadua se encuentran el aserrín y la hoja caulinar. Este trabajo, busca el aprovechamiento del aserrín como alternativa para obtener materiales compuestos mezclados por extrusión con almidón comercial de papa, para la obtención de materiales biodegradables. Generalmente los procesos de mezclado de estos materiales por extrusión dependen de temperatura de fusión del material, el porcentaje de fibra utilizado como refuerzo y la velocidad del tornillo, entre otros, los cuales definen las propiedades de flujo del material. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es determinar el comportamiento reológico de un material compuesto con matriz de almidón de papa (comercial) reforzado con material particulado (aserrín) de fibra de guadua *Angustifolia kunth*, para determinar las condiciones de procesamiento: velocidad del tornillo (rpm), temperatura y porcentaje de fibra en la matriz. La fibra se somete a un tratamiento con NaOH al 5% para remover lignina y mejorar la interacción de la fibra con el almidón. Se preparan diferentes mezclas de fibra- almidón y se evalúa su comportamiento a diferentes esfuerzos de corte y cambios de temperatura. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante análisis termogravimétricos (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y por último espectroscopia infrarroja (IR), para determinar los cambios fisicoquímicos ocurridos durante el proceso de mezclado.



Introducción

Actualmente fibras naturales, tales como sisal, fique y bagazo de caña entre otros, se han utilizado como refuerzo para la obtención de materiales compuestos biodegradables (Del *et al.*, 2008)(Carta & Interfases, 2008), debido a la estructura de la celulosa, su disponibilidad y biodegradabilidad. Por tal motivo, este proyecto aprovecha los residuos de la guadua, ya que posee altas propiedades mecánicas, flexibilidad, rápido crecimiento y resistencia. El objetivo de este proyecto es estudiar el comportamiento reológico de un material compuesto biodegradable con matriz de almidón de papa (comercial) reforzado con material particulado (aserrín) fibra de guadua *Angustifolia kunth* mediante la determinación de variables de procesamiento tales como velocidad del tornillo (rpm) y temperatura de dicho material; este material está compuesto de una matriz y un refuerzo los cuales son almidón y fibra de guadua modificada. La modificación de la fibra consiste en realizar un tratamiento alcalino con NaOH al 5% que genera un proceso de deslignificación rompiendo los puentes de hidrógeno que enlazan la lignina con la celulosa y de esta manera deja *más celulosa expuesta a la superficie*. Después de haber efectuado el tratamiento anterior, se procedió a realizar unas mezclas mediante un diseño experimental central compuesto, con el fin de llevarlas al reómetro y observar los datos arrojados por el mismo, teniendo en cuenta las variables mediante las cuales fueron sometidas a este proceso. Terminado el mezclado, las muestras se caracterizaron mediante análisis termogravimétricos (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y por último espectroscopia infrarroja (IR), para corroborar los cambios ocurridos durante cada proceso.

Metodología

Pretratamiento y caracterización de la fibra

El material particulado (fibra de guadua) es lavado y secado para su posterior modificación. Para el pretratamiento, se trabaja con tamaño de partícula de 180µm. Para los tres tratamientos (hidróxido de sodio al 2%, hidróxido de sodio al 5% y tratamiento oxidativo (Ox-B) utilizando hipoclorito de sodio (NaClO), peróxido

de hidrógeno (H₂O₂) e hidróxido de sodio (NaOH) (Vera, Arturo, Cortes, Murcia, & Galvis, 2014), se trabaja una relación 1/15 (fibra/solución), con el fin de remover la mayor cantidad de lignina presente en la fibra.

Caracterización y evaluación de mezclas.

Los ensayos para determinar las condiciones de procesamiento fibra tratada/almidón se realizan en un equipo Polylab Rheomix OS (reómetro mezclador). Se estudia la influencia de la velocidad del tornillo, la relación fibra/almidón y temperatura inicial, para lo cual se efectúan mezclas teniendo en cuenta un diseño central compuesto con 3 factores y 2 niveles: relación Fibra/Almidón (0,0% - 25,0% con respecto a la fibra), velocidad del tornillo (20,0 rpm – 80,0 rpm) y la temperatura inicial (30,0 °C – 90,0 °C). Se obtuvo como variable de respuesta una gráfica de torque vs. Tiempo, la cual es propia según la viscosidad de la mezcla. A las muestras obtenidas se les realizan análisis termogravimétrico, espectroscopia infrarroja y microscopia SEM para determinar los cambios fisicoquímicos de la mezcla ocurridos durante el proceso de mezclado (J.Mere, 2009) (Xue, Yu, Xie, Chen, & Li, 2008) (Wang *et al.*, 2010).

Determinación de la viscosidad de las mezclas

Para determinar la viscosidad de las muestras, las mezclas son previamente peletizadas en un extrusor de doble tornillo. Las mezclas resultantes se utilizarán para determinar las propiedades reológicas, mediante un reómetro tipo conoplato. Se tomará como modelo reológico la ecuación de ley de potencias. (Meré J., 2009) (Xie *et al.*, 2007) (Wang *et al.*, 2010).

Resultados

En el siguiente termograma se puede observar que el tratamiento más efectivo fue el que se realizó con NaOH al 5% ya que dejó más celulosa expuesta en la superficie de la fibra, en comparación con el termograma de la celulosa comercial; de igual manera se puede observar cómo se prolonga la degradación térmica de la fibra que fue tratada con NaOH al 5%.

Otra de las caracterizaciones realizadas a la fibra fue el SEM (Scanning Electron Microscope) donde se puede rectificar la eficiencia del tratamiento alcalino.

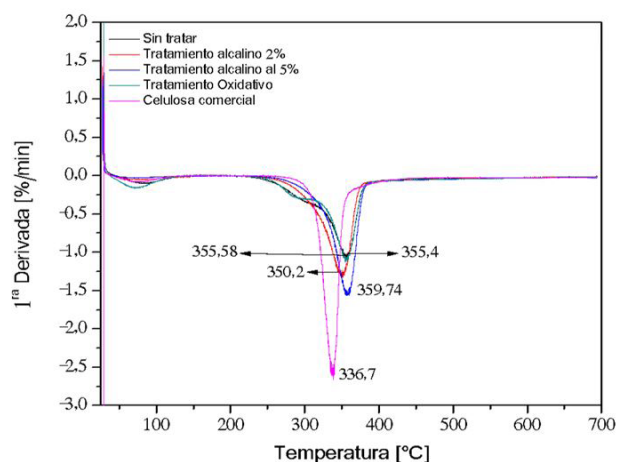
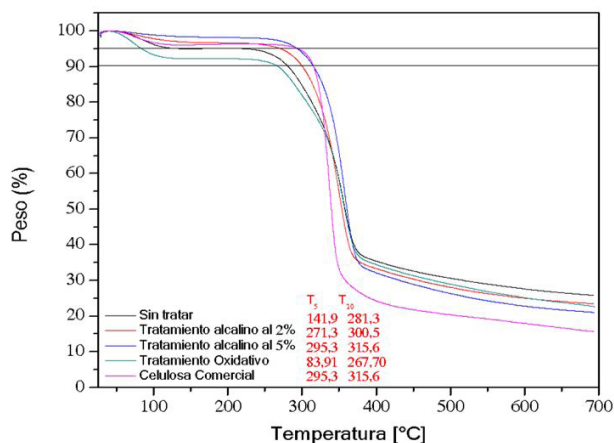


Figura 2. Comparación de tratamientos a fibra (DTG)

Con el fin de observar el comportamiento reológico de las muestras que contenían fibra, se obtuvo la siguiente gráfica, la cual hace referencia a las muestras realizadas en el reómetro. En la gráfica se puede observar que las mezclas relevantes son la E-8 y la E10 ya que su temperatura se estabiliza con el torque aproximadamente en el minuto 5, provocando así una buena homogenización entre matriz y refuerzo.

De igual manera se realizó la caracterización a las muestras por SEM, donde se puede observar su homogenización, verificando que cantidad de fibra está expuesta a la superficie del material obtenido y la cantidad de gránulos de almidón que no se desestructuraron por completo, lo cual se puede confirmar con los resultados obtenidos en la gráfica del reómetro.

Conclusiones

Cuando el torque se estabiliza con el tiempo se puede considerar que la adhesión entre matriz y refuerzo presenta homogeneidad.

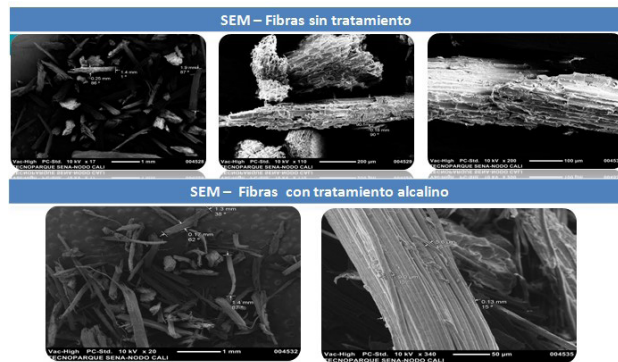


Figura 3. Micrografías a,b,c (Fibras sin tratamiento); micrografías d,e (Fibras con tratamiento alcalino)

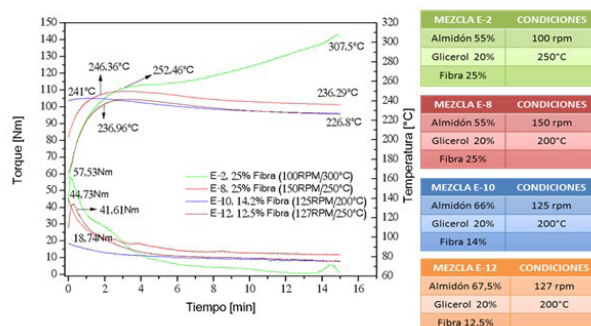


Figura 4. Comparación mezclas en el reómetro (con % fibra)

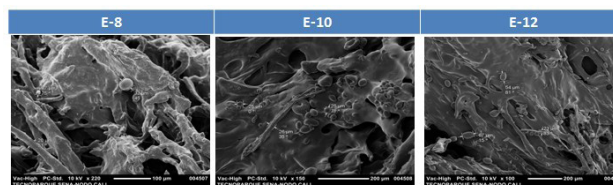


Figura 5. Micrografías mezclas en el reómetro (con % fibra)

La adición de fibras aumenta la viscosidad del material provocando que el torque se incremente; de igual manera, puede mejorar la estabilidad térmica de la mezcla debido a una buena interacción entre almidón y fibra.

La fibra de guadua es un material lignocelulósico bastante resistente, donde es muy compleja la remoción de lignina y hemicelulosa, por lo cual se le realizó una comparación entre el tratamiento oxidativo, tratamiento con hidróxido de sodio al 2% y 5% a la fibra de guadua; la remoción de la lignina es mucho más efectiva con el tratamiento de hidróxido de sodio al 5%.



Referencias

- Name, L., Name, F., Training, O., Training, P., Darin, C., Training, R. O., ... Co-investigator, N. (2014). *No Title No Title. Igarss 2014*. <http://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Thakur, V. K., & Thakur, M. K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites. *Carbohydrate Polymers*, 109, 102–117. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.039>
- Carta, L. A., & Interfases, D. D. E. (2008). TESIS DOCTORAL MATERIALES COMPUESTOS CON PROPIEDADES A.
- Del, M., Internacional, C., La, A. D. E., Septiembre, D. E., Garc, G., Mart, F., ... Marqu, E. (2008). Desarrollo de sistemas almidón fibra natural para la obtención de películas biodegradables, 772–779.
- J.Mere. (2009). Estudio Del Procesado De Un Polimetro Termoplastico Basado En Almidon De Patata Amigable Con El Medio Ambiente, 19–26.
- Vera, F. L., Arturo, H., Cortes, M., Murcia, C. V., & Galvis, I. C. (2014). Modificación superficial de micro fibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización.
- Xue, T., Yu, L., Xie, F., Chen, L., & Li, L. (2008). Rheological properties and phase transition of starch under shear stress. *Food Hydrocolloids*, 22, 973–978. <http://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2007.05.008>

Estudio del recubrimiento Cr/CrN mediante la técnica PVD Magnetron Sputtering sobre sustrato de ABS

Breyner Burbano A.¹
Carlos M. Figueroa E.¹
Walter A. Rengifo U.¹
Mayra A. Villada R.¹
Lina M. Segura G.¹
Oscar M. Sánchez Q.²

¹ Colombiano, Ing. Grupo de Investigación en Materiales y Productos (GIDEMP), Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. E-mail: om.sanchezq@gmail.com

Resumen

Se desarrolla un recubrimiento de Cr/CrN mediante PVD Magnetron Sputtering sobre un sustrato de ABS. Como primera fase se realiza el proceso de inyección del polímero ABS obteniendo probetas tipo impacto. Luego se caracteriza el sustrato de Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) mediante análisis térmico por Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC); esto permite determinar si las propiedades del material son aptas para las temperaturas de trabajo, que están entre 70 °C - 120 °C; se procede a realizar el análisis químico y estructural por medio de Espectroscopia Raman; también se utilizaron otras técnicas como Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para conocer la topografía del material y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con el fin de observar la morfología del sustrato. Terminada la caracterización se pasa a realizar la deposición por medio del método PVD (deposición física en fase de vapor) Magnetron Sputtering, partiendo del cromo (Cr) como base, para luego recubrir con el CrN; para ello se utilizará el tratamiento superficial *in situ*, que es la activación por medio de plasma como mecanismo para generar la adhesión; posteriormente se realiza de nuevo AFM y SEM para evaluar el comportamiento topográfico del revestimiento Cr/CrN, Nanoindentación para determinar la dureza de este, y finalmente *Scratch Test* para medir la adherencia entre el sistema recubrimiento-sustrato.

Introducción

El uso de los recubrimientos se desarrolló con el propósito de proteger y mejorar las propiedades superficiales del objeto que se va a revestir; el uso de métodos como la galvanoplastia usado en metales, la inmersión en caliente, la electrolisis y la deposición catalítica de níquel (electroless), han sido muy utilizados en metalizado de plásticos; estos métodos en general son



baratos pero su coste ambiental es alto, debido a que los materiales que se usan para este fin, como Ni, Cr, Pd, Sn, Cd, y los residuos generados en este proceso, como tenso activos, soluciones con estos elementos químicos en medios ácidos y básicos, contaminan las fuentes hídricas[1]. En Europa, la REACH (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias y mezclas químicas), con el objetivo de proteger y mejorar la salud humana, reglamentó (EC/1907/2006) la limitación de sustancias peligrosas usadas en automóviles, productos de cuero, incluyendo los revestimientos y tratamientos de superficies, eliminando el Cr (VI) y restringiendo además, metales usados en estas técnicas [2], lo que ha llevado al desarrollo de otros métodos tecnológicamente superiores cuya inversión es grande pero es de menor impacto ambiental; técnicas como PVD, Arco Catódico, Sol-Gel [3], cuyos procesos son más controlados, como el espesor de la capa y la cantidad de capas, y temperaturas de trabajo que contribuyen a procesos más limpios ambientalmente. El recubrimiento CrN ha ganado popularidad frente al tradicional TiN en el campo de las películas delgadas por PVD, debido a sus bajas temperaturas de síntesis lo que se ve reflejado en un menor cambio dimensional de los sustratos; también poseen una mayor velocidad de crecimiento de capa, alta resistencia a la corrosión y a la abrasión a altas temperaturas, bajo coeficiente de fricción, alta dureza y estabilidad térmica [5]. Por estas propiedades, el trabajo se enfoca en al campo decorativo, ya que los plásticos, por su fácil procesabilidad, moldeabilidad, y alza en el consumo, se proyectan como un nicho con alto potencial de mercado, además de darle un valor agregado al producto diseñado.

Metodología

Se caracteriza térmicamente la materia prima mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el procedimiento de la norma ASTM D3418-15 del numeral 10, para establecer la temperatura de transición vítrea del material y análisis termogravimétrico (TGA) y determinar la estabilidad térmica del material; este se realizó con una masa aproximada de 10 mg en una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min desde 25 °C hasta los 700 °C, y químicamente mediante espectroscopia RAMAN; luego se realiza la inyección del material Acrilonitrilo Butadieno Estireno (ABS) de referencia Samsung SD-0150 W, con los parámetros establecidos en la ficha técnica, obteniendo probetas tipo impacto con un ancho de 20 mm, espesor de 1.96 mm y una longitud de 75 mm, sobre las que se realiza una caracterización superficial

y morfológica por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM), respectivamente. Este procedimiento se aplica a las probetas sin recubrimiento y con recubrimiento de Cr/CrN. El metalizado se efectúa *in situ*, en un Magnetrón Sputtering bajo parámetros estándar; el mecanismo de adhesión se hace por medio de una activación superficial, usando como gas de trabajo el argón; después se inicia con la deposición del cromo que sirve como medio de adhesión química con el nitrógeno para la generación del nitruro de cromo (CrN). Adicionalmente a las muestras con recubrimiento, se realiza nanoindentación, con el fin de conocer la dureza, y por ultimo Scratch Test para establecer la adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

Resultados

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): El termograma obtenido por DSC presentó una señal característica de la temperatura de transición vítrea (T_g) de 102,5 °C, temperatura que sería variable de entrada para llevar a cabo el proceso de recubrimiento, teniendo en cuenta no pasar la T_g , ya que a esta temperatura las moléculas del material comienzan a moverse con más facilidad, produciéndose un comportamiento visco-elástico, con pérdida de su rigidez y a su vez afectando el producto luego del proceso de deposición del recubrimiento por PVD.

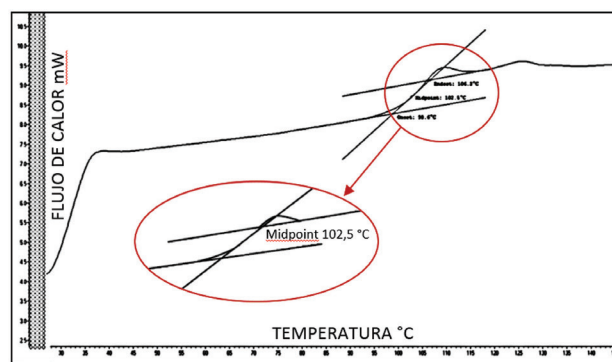


Figura1. Análisis calorimétrico del ABS
Fuente. los Autores

• **Análisis Termo gravimétrico (TGA):** A una temperatura de 366 °C el material ABS comienza a presentar una emisión de gases debido a los efectos térmicos; los primeros gases emitidos son olefinas, acetilenos, amoniaco, tolueno, xileno, CO₂ y CO. Estos gases están relacionados con el aditivo EBS (etilen bis estearamida); esto conlleva a que el proceso de recubrimiento por PVD se vea afectado

a causa de los gases que alteran la presión dentro de la cámara sellada al vacío de la PVD. El EBS constituye aproximadamente un 3% de la masa del material; seguidamente los monómeros de estireno y acrilonitrilo comienzan a desaparecer lo cual afecta las propiedades de resistencia química, térmica, brillo, dureza y rigidez del ABS.

- **Espectroscopia RAMAN:** El espectro RAMAN del ABS indica los picos característicos para los tres componentes: las moléculas del grupo funcional nitrilo $C\equiv N$ presenta una frecuencia de $2237,83\text{ cm}^{-1}$ con un modo vibracional de tensión asimétrica de intensidad media; la frecuencia de $1602,24\text{ cm}^{-1}$ de intensidad media débil, corresponde al anillo aromático del componente estireno en donde las moléculas vibran por flexión fuera del plano; y el grupo alqueno $C=C$ al cual pertenece el butadieno presentó una frecuencia de $1002,9\text{ cm}^{-1}$ de intensidad fuerte y modo de vibración por tensión simétrica.

- **Microscopia Electrónica de Barrido (SEM):** La micrografía evidencia la superficie de la probeta (A) uniforme, libre de porosidades o grietas que afecten la adherencia del Cr/CrN; por ende se tomará como superficie adecuada para realizar la deposición del recubrimiento; en la micrografía B se observan poros generados por el proceso de inyección, esto indica que la superficie no está completamente homogénea y puede presentar problemas en la adherencia del recubrimiento Cr/CrN mediante la deposición física en fase de vapor PVD; esto también implica que el recubrimiento imite la forma de la superficie depositando parcialmente y originando diversidad de propiedades mecánicas.

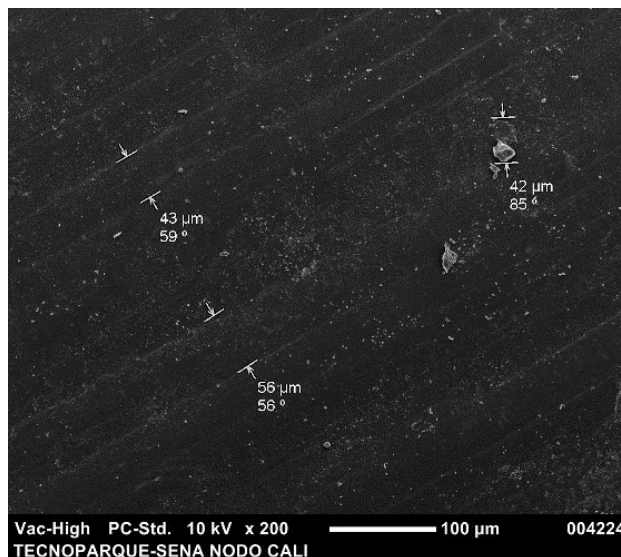
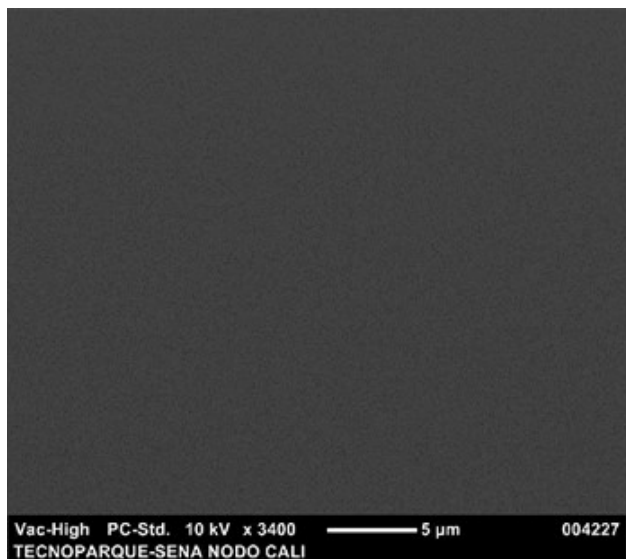


Figura 2. Micrografía SEM de la superficie de probeta de ABS, Lado A y Lado B

Conclusiones parciales

Por medio de la caracterización térmica (TGA/DSC) se establece que la temperatura de transición vítrea (T_g) es de $102,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, lo que indica que el sustrato presenta una estabilidad térmica ideal para realizar el metalizado mediante la deposición física en fase de vapor.

Mediante el análisis químico se confirma que el material inyectado corresponde al ABS con una concentración del 97,56 %, lo demás corresponde al aditivo EBS (etilen bis estearamida); se tomó la ficha técnica del material Samsung SD-0150 W para verificar la composición.

En el proceso de inyección las probetas obtenidas presentaron una parte superficial heterogénea con defectos como poros; por el contrario en el lado A se ve una superficie lisa apta para la deposición; esta variedad es consecuencia del molde utilizado en el proceso de inyección el cual tiene una parte lisa y otra rugosa que produce el defecto.

Referencias bibliográficas

Rojas. Cruz. M.C, Cromado un Proceso de Dos Caras, Ed 7, pp 54-57 www.metalactual.com/revista/18/procesos_cromado.pdf



REACH, REGLAMENTO (CE) No 1907/2006
DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL
CONSEJO de 18 de diciembre de 2006.

G.J. van der Kolk, T. Hurkmans, Society of Vacuum
Coaters 505/856-7688, 1998

D.M. Kulich, *et al.*, ABS Resins, in: Kirk, Othmer,
Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 1,

John Wiley & Sons, New York, NY, 1993, pp.
391–411.

A Teixeira, L. A.; Santini, M, C. Surface conditioning
of ABS for metallization without the use
of chromium baths. Journal of materials
processing technology, 2005, vol. 170, no 1,
p. 37- 41.

Obtención y caracterización de un polímero a partir del quitosano proveniente del hongo *Aspergillus niger* y cáscara de huevo

YV Arias Andrade¹
AP Castro Ramírez¹
LA Veloza¹

¹ Colombiana, Universidad Tecnológica de Pereira, Grupo Polifenoles. E-mail: yvarias@utp.edu.co

Resumen

El quitosano ha sido considerado como el material natural más versátil, y gracias a sus características químicas de solubilidad y reactividad posee múltiples aplicaciones en la obtención de biomateriales. Por otro lado, la cascara de huevo es utilizada como un biorrelleno en materiales polimericos que permite la mejora de ciertas propiedades. En búsqueda de aprovechar dichas características se propone obtener un material polimérico biodegradable compuesto por quitosano proveniente de la quitina extraída del micelio del hongo *Aspergillus niger* y cáscara de huevo pulverizada, permitiendo dar valor agregado a los residuos provenientes de la industria avícola y azucarera.

Introducción

El quitosano es un biopolímero lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de α -(1-4) D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina; se obtiene comercialmente a través de la desacetilación de la quitina que se encuentra en el exoesqueleto de los crustáceos y en la pared celular de los hongos. Estudios realizados al quitosano han mostrado las múltiples aplicaciones que tiene en la preparación de hidrogeles, películas, fibras o esponjas¹, gracias a sus propiedades de biodegradabilidad, biocompatibilidad, entre otras². Una de las fuentes de obtención de quitosano es el Micelio del hongo *Aspergillus niger*, a partir del cual se obtiene desacetilando la quitina³. El procedimiento consta de una etapa de hidrólisis básica donde se desmineralizan las proteínas y se desacetila la quitina, una etapa de hidrólisis ácida de solubilización del quitosano y finalmente las etapas de precipitación y purificación⁴. De otro lado, los carbonatos extraídos de la cáscara de huevo han sido empleados como bio-relleno en la preparación de polímeros compuestos ya que le aportan propiedades como aumento en la hidrofobicidad y aumento en la estabilidad térmica⁵.



Metodología

Obtención del quitosano a partir del micelio de *Aspergillus Níger*

La industrial Sucroal S.A., ubicada en el municipio de Palmira, Valle del Cauca, donó el micelio del hongo *Aspergillus Níger* como un sólido granulado con 10% de humedad, obtenido del proceso de fermentación en la producción de ácido cítrico a partir de azúcar.

Se realizó una desproteínización utilizando NaOH con calentamiento y agitación mecánica constante, eliminando con lavados de agua destilada el exceso de NaOH; se realizó una desmineralización y solubilización del quitosano con HCl en agitación constante y a temperatura ambiente, y finalmente se precipitó el quitosano con NaOH, realizando una purificación de este en ácido acético y un aclarado del material con etanol^{4,6,7,8}.

Caracterización del quitosano

Se tomaron muestras de quitosano para confirmar su estructura por medio de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN)⁸ y Análisis termogravimétrico (TGA)⁴. Además se determinará el peso molecular del quitosano empleando viscosimetría capilar y el grado de desacetilación por titulación potenciométrica⁹.

Recolección de la cáscara de huevo

Las cáscaras de huevo fueron recolectadas de forma manual de la cafetería central de la Universidad Tecnológica de Pereira seleccionada por cercanía y facilidad de acceso. Esta cáscara de huevo tuvo un proceso de lavado, secado y pulverizado¹⁰ para la obtención del carbonato de calcio y su posterior utilización.

Preparación de películas plásticas

El acople del quitosano con la cáscara de huevo pulverizada y quitosano con carbonato de calcio comercial, se realizará por medio de una reacción de injerto uniendo el polisacárido a los minerales existentes¹¹ al ser mezclados entre sí en un medio ácido diluido y vertidos en recipientes planos plásticos, obteniéndose el polímero en forma de películas plastificadas.

Caracterización del material

Se determinará la resistencia a la tracción, dureza, densidad, comportamiento frente al agua¹²; además se realizará Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis termogravimétrico (TGA)¹³ y Análisis en Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a muestras de películas plastificadas compuestas.

Resultados

Obtenidos

- Obtención de quitosano a partir del micelio del hongo *Aspergillus Níger* con un rendimiento del 2%.
- Identificación del quitosano por medio de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Análisis termogravimétrico (TGA)

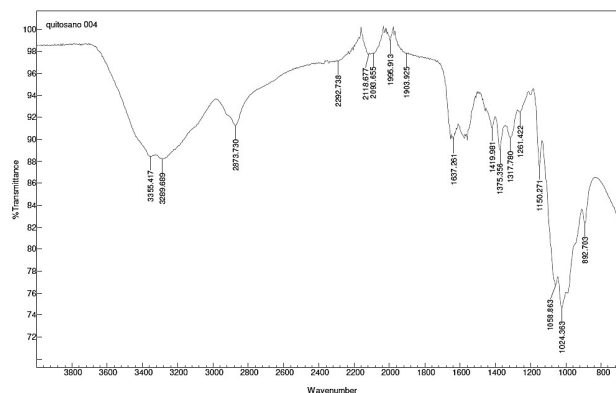


Figura 1. Espectro de infrarrojo de Quitosano experimental

Esperados

- Obtener películas compuestas por quitosano y la cáscara de huevo y caracterizarlas.
- Mostrar la viabilidad de la utilización de residuos en la generación de nuevos productos.

Conclusiones

La utilización del quitosano y cáscara de huevo como componentes del polímero son una buena alternativa debido a sus características y usos.

Los procesos para la elaboración del polímero no requieren del uso de metodologías desconocidas y con mayor grado de dificultad.

Referencias

- Rinaudo, M. (Junio de 2006). Chitin and Chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer Science*(31), 603-632.
- Van den Broek, L. a. M., Knoop, R. J. I., Kappen, F. H. J., & Boeriu, C. G. (2015). Chitosan films and blends for packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 116, 237-242. doi:10.1016/j.carbpol.2014.07.039
- Shahlaei, M., Pourhossein, A., Drug, N., Club, Y. R., & Branch, K. (2013). Biomass of *Aspergillus Niger* : Uses and Applications, 2(1), 66-72.
- Gustavo Muñoz, Carlos Valencia, Nora Valderruten, Eduardo Ruíz-Durántez, Fabio Zuluaga. (2015). Extraction of chitosan from *Aspergillus niger* mycelium and synthesis of hydrogels for controlled release of betahistine. *Reactive & Functional Polymers*, 2
- Bootklad, M., & Kaewtatip, K. (2013). Biodegradation of thermoplastic starch/eggshell powder composites. *Carbohydrate Polymers*, 315-320.
- Paz N., J., Galvis, R., Vargas Z., R., & Agudelo H., A. (2012). Caracterización de quitina y quitosano obtenidos a partir de residuos de camarón y micelio de *Aspergillus niger*. *Acta Agronomica*, 81-82.
- Romero Peñaloza, E. L. (2011). *Obtención de hidrogeles de quitosano a partir del micelio de Aspergillus niger y su estudio en la liberación controlada de cefalexina*. Santiago de Cali: Universidad del Valle, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas.
- Balanta, D., Grande, C. D., & Zuluaga, F. (2010). Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *aspergillus niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 297-316.
- Parada, L. G., Miranda, R., & Salvador, S. (2004). Caracterización de quitosano por viscosimetría capilar y valoración potenciométrica. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(1), 1-16
- Intharapat, P., Kongnoo, A., & Kateungngan, K. (March de 2013). The potential of chicken eggshell waste as a Bio-filler filled epoxidized natural rubber (ENR) Composite and its properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 245-258.
- Chávez H., A. J. (2013). *Obtención de películas de quitosano a partir de la quitina proveniente de desechos de la industria cangrejera*. Maracaibo, Venezuela: Universidad del Zulia (LUZ), Facultad Experimental de Ciencias, Departamento de Química.
- Meneses, J., Corrales, C. M., & Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir de almidón del yuca. *Revista EIA*, 57-67.
- Ruiz, G., Montoya, C., & Paniagua, M. (2009). Degradabilidad de un polímero de almidón de yuca. *Revista EIA*, 67-78.



Los bionanocompuestos: una alternativa novedosa para la conservación de alimentos

Carlos David Grande Tovar¹

¹ Colombiano, Ph.D Programa de Ingeniería Agroindustrial, Universidad de San Buenaventura, A.A. 7154, Cali. cdgrantovar@usbcali.edu.co

Resumen

Los bionanocompuestos son una alternativa emergente de una nueva era de materiales con excelentes propiedades mecánicas, térmicas, de permeabilidad a gases y a la humedad, pero sobre todo, biodegradables y biocompatibles. Pueden combinar una matriz basada en un biopolímero con nanopartículas, nanotubos y nanoláminas, con el fin de mejorar las propiedades de los materiales. Dentro de los bionanocompuestos más estudiados se encuentran aquellos basados en quitosano y en nanoarcillas, especialmente en el campo de la medicina. Sin embargo, la industria de los empaques de alimentos enfrenta grandes desafíos que aún no han podido ser solventados, y los bionanocompuestos, por sus propiedades mencionadas y su biocompatibilidad, toxicidad nula y biodegradabilidad, tienen un panorama promisorio en este campo.

Introducción

Actualmente muchos materiales empleados para la industria de empaques de alimentos no son biodegradables lo cual genera una gran cantidad de contaminación por su acumulación en el planeta, que afecta en forma negativa los ecosistemas. Por esa razón se han empleado biopolímeros que buscan mitigar el problema de la contaminación ambiental y la preservación de los alimentos al mismo tiempo. Sin embargo, los biopolímeros son bien conocidos por sus pobres propiedades mecánicas, de barrera a la humedad y estabilidad térmica; deficiencias que elevan los costos de producción y procesamiento (Bharadwaj, 2001; Koh *et al.*, 2008; Pandey *et al.*, 2005; Scott, 2000; A. Sorrentino, Tortora, & Vittoria, 2006), lo cual se ha intentado resolver utilizando rellenos para generar materiales compuestos. Actualmente, el uso de nanorrellenos es un tema de alto interés, pues al reducir las dimensiones del relleno, se maximiza la posibilidad de interacción con la matriz polimérica, mejorando notablemente las propiedades del material producto de una mayor interacción entre

las dos fases (Weiss, Takhistov, & McClements, 2006). Adicionalmente, los nanorrellenos pueden proveer propiedades adicionales que no estaban presentes en el material utilizado previamente, como propiedades antioxidantes, antimicrobianas, protección a la degradación por parte de la luz ultravioleta, inmovilizadores de enzimas, sensores de degradación, etc., haciéndolos muy atractivos para la industria de los alimentos (Azeredo, 2009; Rhim, Park, & Ha, 2013; A. Sorrentino *et al.*, 2006; Andrea Sorrentino, Gorrasi, & Vittoria, 2007). Dentro de los bionanocompuestos más estudiados para empaques de alimentos se encuentran los derivados de almidón y celulosa, el ácido poliláctico, el polisuccinato de butileno y el polihidroxibutirato. Por otra parte, los nanorrellenos más empleados han sido nanoarcillas de sílica tales como la montmorinilita y la kaolinita (Suprakas Sinha Ray & Bousmina, 2005). Un gran reto que permanece aún presente es lograr una excelente dispersión y compatibilidad de los nanorrellenos dentro de la fase continua polimérica (Rhim *et al.*, 2013). Los nanocompuestos son mezclas de polímeros con aditivos orgánicos e inorgánicos que tiene al menos una dimensión en la escala nanométrica, con diferentes geometrías (esferas, fibras, partículas), que generan un incremento en el rendimiento de las propiedades mecánicas, de barrera frente a diversos gases y solventes, además de disminuir la densidad, mejorar la transparencia, el flujo y la posibilidad de ser reutilizados brindando grandes ventajas frente a los materiales compuestos o a los polímeros puros (Alexandre & Dubois, 2000; Catherine *et al.*, 2012; Giannelis, 1996; S. Sinha Ray & Okamoto, 2003). Por otra parte, las excelentes propiedades físicas, mecánicas, y ópticas de los nanomateriales derivados del grafeno, como el óxido de grafeno, los hace muy atractivos para ser empleados como nanorrellenos en nanocompuestos con biopolímeros como el quitosano, para incrementar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera. Adicionalmente, los nanomateriales derivados del grafeno, han demostrado que tienen excelentes propiedades antimicrobianas que serán adicionadas en el nanocompuesto en el que sea introducido (Stankovich *et al.*, 2006).

Metodología

Todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich a menos que se diga lo contrario. El óxido de grafeno fue preparado por un método modificado de Hummers como se reportó previamente (Catherine *et al.*, 2012). Las películas de quitosano se prepararon de acuerdo con

el método reportado por Shao *et al.* (2013) modificando la temperatura de entrecruzamiento de 100 °C a 120 °C únicamente, y adicionando la cantidad necesaria de óxido de grafeno para completar concentraciones de 0.1%, 0.25%, 0.4% y 0.6% (p/p) respecto al quitosano. La caracterización se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo (datos sin publicar) (espectrómetro Agilent Cary 680 FTIR) y se determinaron las propiedades mecánicas con un analizador mecánico (Shimadzu EZ-LX, Japan), bajo la norma ASTM D882-12. Finalmente, las propiedades antimicrobianas fueron determinadas con ayuda de un microscopio de fluorescencia, mediante el método de conteo de células vivas y muertas (Catherine *et al.*, 2012). El espesor de las películas fue determinado usando un micrómetro digital Mitutoyo Digimatic. Las propiedades superficiales fueron determinadas por medio de la técnica de ángulo de contacto acuoso estático (KSV CAM 200 instrument, KSV Ltd.).

Resultados

La efectiva dispersión del nanorrelleno en la matriz polimérica y la homogeneidad del material se pueden evidenciar en los resultados de las pruebas mecánicas realizadas (el espesor y el ángulo de contacto), pues se observa que la matriz sigue conservando su carácter hidrofóbico a pesar de la presencia del GO, lo cual se explica por los enlaces covalentes hidrofóbicos que se forman entre los grupos epóxido del GO y los grupos amino libre del quitosano, los cuales además, refuerzan el material como se ve en el aumento de la resistencia a la rotura de 32.4 ± 6.2 MPa a 52.0 ± 22.4 MPa entre el quitosano sin GO y el quitosano con 0.1% de GO, aunque también se observa una disminución considerable en la elongación del material.

La actividad antimicrobiana de las películas de quitosano/óxido de grafeno se determina con el análisis de imágenes de células vivas y muertas con microscopio de fluorescencia frente a cepas de bacterias de *E. coli* y *B. subtilis*, como se observa en la Tabla 2. Se obtuvieron porcentajes de inactivación más altos a medida que se incrementó la cantidad de óxido de grafeno en las películas del nanocompuesto CF-GO (0.4% y 0.6%). Las inactivaciones más altas se obtuvieron con CF-GO (0.6%) *E. coli* (22.83%) y *B. subtilis* (54.93%).

**Tabla 1.** Propiedades superficiales y mecánicas de las películas de los nanocompuestos.

Muestra (% OG)	Ángulo de contacto (°)	Espesor (μm)	Resistencia a la rotura (Mpa)	Elongación (%)	Módulo de Young (Mpa)
0	88.53 ± 2.38 a	48 ± 4.2 b	32.4 ± 6.2 c	8.4 ± 1.2 a	22.7 ± 1.2 b
0.1	91.28 ± 3.39 a	52 ± 6.9 b	52.0 ± 22.4 b	0.9 ± 0.8 b	6471.6 ± 1775.5 a
0.25	89.58 ± 2.24 a	54 ± 4.8 a,b	69.6 ± 15.9 a	1.5 ± 1.9 b	6879.0 ± 2011.7 a
0.4	91.84 ± 3.97 a	59 ± 4.9 a	62.7 ± 21.2 a	3.0 ± 2.2 b	5936.3 ± 1112.8 a
0.6	93.43 ± 1.94 a	65 ± 9.4 a	43.2 ± 14.8 a	0.9 ± 0.3 b	5843.7 ± 1485.0 a

Los datos presentados son el promedio de seis análisis con su respectiva desviación estándar. Los promedios de los análisis fueron comparados por medio de un Test de Duncan. Los valores con diferente letra en una misma columna son significativamente diferentes (α : 0.05).

Tabla 2. Porcentaje de inactivación de *E.coli* y *B. subtilis* con películas del nanocompuesto de CF-GO.

Muestra (% GO)	Porcentaje de inactivación (%)	
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
0	1.04 ± 1.61 d	1.25 ± 1.42 d
0.1	3.09 ± 2.98 d	N.D.
0.25	7.09 ± 2.73 c	7.51 ± 2.54 c
0.4	12.21 ± 4.6 b	22.69 ± 7.93 b
0.6	22.83 ± 4.48 a	54.93 ± 13.35 a

Los datos presentados son el promedio de 18 análisis con su respectiva desviación estándar. Los promedios de los análisis fueron comparados por medio de un Test de Duncan. Los valores con diferente letra en una misma columna son significativamente diferentes (α : 0.05).

Conclusiones

En este trabajo se prepararon efectivamente películas del nanocompuesto de quitosano/óxido de grafeno, cuyas propiedades mecánicas y estabilidad térmica fueron mucho más elevadas que el quitosano sin nanorrelleno. Los resultados del análisis de la resistencia a la rotura muestran un incremento elevado con la introducción de GO aunque con un sacrificio en la elasticidad del material lo cual una excelente dispersión e interacción del nanorrelleno con la matriz polimérica en el nanocompuesto. Por otra parte, los análisis antimicrobianos del material demuestran que posee excelente capacidad de inhibición frente a cepas de *E. coli* y *B. subtilis*, siendo esta inhibición dependiente de la cantidad de óxido de grafeno presente en la película. En trabajos futuros se explorará el mecanismo de inhibición microbiana del material y sus propiedades de barrera, con el fin de confirmar su aplicabilidad en la industria de empaques de alimentos.

Referencias bibliográficas

- Alexandre, Michael, & Dubois, Philippe. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
- Azeredo, Henriette M. C. de. (2009). Nanocomposites for food packaging applications. *Food Research International*, 42(9), 1240-1253.
- Bharadwaj, R. K. (2001). Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 34(26), 9189-9192.
- Catherine, M. Santos, Joey, Mangadlao, Farid, Ahmed, Alex, Leon, Rigoberto, C. Advincula, & Debora, F. Rodrigues. (2012). Graphene nanocomposite for biomedical applications:

- p fabrication, antimicrobial and cytotoxic investigations.
- Nanotechnology*
- , 23(39), 395101.
- Giannelis, E. P. (1996). Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 8(1), 29-35.
- Koh, H. C., Park, J. S., Jeong, M. A., Hwang, H. Y., Hong, Y. T., Ha, S. Y., & Nam, S. Y. (2008). Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer/layered silicate nanocomposite membranes. *Desalination*, 233(1-3), 201-209.
- Pandey, Jitendra K., Kumar, A. Pratheep, Misra, Manjusri, Mohanty, Amar K., Drzal, Lawrence T., & Palsingh, Raj. (2005). Recent Advances in Biodegradable Nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(4), 497-526.
- Rhim, Jong-Whan, Park, Hwan-Man, & Ha, Chang-Sik. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1629-1652.
- Scott, Gerald. (2000). 'Green' polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 68(1), 1-7.
- Shao, Lu, Chang, Xiaojing, Zhang, Yongling, Huang, Yifeng, Yao, Yuhuan, & Guo, Zhanhu. (2013). Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane. *Applied Surface Science*, 280, 989-992.
- Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28(11), 1539-1641.
- Sinha Ray, Suprakas, & Bousmina, Mosto. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50(8), 962-1079.
- Sorrentino, A., Tortora, M., & Vittoria, V. (2006). Diffusion behavior in polymer-clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44(2), 265-274.
- Sorrentino, Andrea, Gorrasi, Giuliana, & Vittoria, Vittoria. (2007). Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18(2), 84-95.
- Stankovich, Sasha, Dikin, Dmitriy A., Dommett, Geoffrey H. B., Kohlhaas, Kevin M., Zimney, Eric J., Stach, Eric A., . . . Ruoff, Rodney S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442(7100), 282-286.
- Weiss, Jochen, Takhistov, Paul, & McClements, D. Julian. (2006). Functional Materials in Food Nanotechnology. *Journal of Food Science*, 71(9), R107-R116.
- Zuo, Ping-Ping, Feng, Hua-Feng, Xu, Zhi-Zhen, Zhang, Ling-Fan, Zhang, Yu-Long, Xia, Wei, & Zhang, Wen-Qing. (2013). Fabrication of biocompatible and mechanically reinforced graphene oxide-chitosan nanocomposite films. *Chem Cent J*, 7(1), 39-39.



Efecto de la morfología y composición química de andamios poliméricos sobre el crecimiento de células musculares lisas

Alida Ospina Orejarena¹
Atlántida Margarita Raya Rivera²
Diego Ricardo Esquiliano Rendon²
Alfredo Maciel Cerda¹
Ricardo Vera Graziano¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales,
Universidad Nacional Autónoma de México,
México D.F.

² Laboratorio de Ingeniería de Tejidos, Hospital
Infantil de México Federico Gómez, México D.F.

E-mail: aorejarena@gmail.com.

Resumen

En este estudio se utilizaron diferentes soluciones de poli (ácido láctico) (PLA), colágena (COL) y elastina (ELAS) para la fabricación de andamios de microfibras y nanofibras mediante la técnica de electrohilado. Posteriormente, células musculares lisas de vejiga de conejo neozelandés fueron sembradas en los andamios de PLA, PLA-COL(30:1), PLA-ELAS(30:1), y PLA-COL-ELAS(60:1:1) *in vitro*. La viabilidad y proliferación celular sobre los andamios fue determinada mediante el ensayo de MTT (bromuro de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólico) al primer día, tercer día y séptimo día de cultivo. La morfología y el diámetro promedio de las fibras de los andamios fue determinado mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y con ayuda del software Image J. Los resultados mostraron que el diámetro promedio de las fibras de los andamios que contenían COL y ELAS fue menor al obtenido en las fibras del andamio de PLA. En todos los andamios se observó la adhesión de células musculares lisas, sin embargo el andamio de PLA-COL-ELAS presentó la mayor velocidad de proliferación celular.

Introducción

La Ingeniería de Tejidos (IT) emerge como una alternativa en el manejo de enfermedades donde el tratamiento quirúrgico presenta una tasa alta de morbilidad y mortalidad en los pacientes. La IT se basa en el uso de andamios que sirven de soporte para el crecimiento de células, y que una vez formado el constructo (andamio+células) *in vitro*, se implanta en el paciente para promover la regeneración del tejido dañado¹. Una de las enfermedades con mayor prevalencia en la población general es la incontinencia fecal, y aún no hay tratamientos con resultados positivos a largo plazo². Aplicar los conceptos de la IT permitirá ofrecer una nueva posibilidad para tratar esta enfermedad. Por lo tanto, el objetivo de este estudio es seleccionar un andamio electrohilado³ que permita el crecimiento de células musculares lisas y presente una

velocidad de proliferación celular alta. Se espera que con estas características, el andamio a futuro pueda ser aplicado para guiar la regeneración de un esfínter dañado.

Materiales y métodos

Materiales

Poli (ácido láctico) (PLA) (Natureworks 2002D), colágena (COL) tipo I y elastina (ELAS) (Elastin Products Company, Inc.). Trifluoroetanol (TFE), dimetilsulfoxido (DMSO) y bromuro de 3-(4,5-dimetil-2-tiazolil)-2,5-difeniltetrazólico (MTT) (Sigma-Aldrich Chemical Company). Medio de cultivo Eagle modificado de dulbecco (DMEM), suero fetal bovino (SFB), y solución salina amortiguada por fosfatos (PBS) pH 7.4 (Gibco).

Fabricación y caracterización de los andamios electrohilados.

Se prepararon soluciones de PLA(100), PLA-COL(30:1), PLA-ELAS(30:1), y PLA-COL-ELAS(60:1:1) utilizando como disolvente TFE. Posteriormente, cada una de estas soluciones fue transferida a jeringas de plástico de 5 ml de capacidad, con agujas de 0.7 mm de diámetro y adaptadas a una bomba de inyección (Syringe Pump, NE-1600). Se usó un flujo de inyección de 0,4 ml/h. Se aplicó un voltaje de 11 kV mediante una fuente de alimentación de alto voltaje (Glassman High Voltage, EH60). La distancia entre la aguja y el colector se fijó en 22 cm. Se utilizó una placa circular (Diámetro=10 cm) de aluminio como colector. La caracterización química de los diferentes andamios se llevó a cabo por espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (ATR-FTIR). La morfología de las nanofibras y microfibras de los andamios se estudió por medio de MEB y se analizaron las micrografías con ayuda del software Image J⁴, para determinar el diámetro promedio de las fibras.

Cultivo celular in vitro de células musculares lisas en los andamios electrohilados.

Se sembraron 6250 células musculares lisas aisladas de la vejiga de conejos neozelandeses, sobre los andamios fabricados (área=0.6 cm²) y se mantuvieron en condiciones de cultivo estándar en

cajas de 24 pozos. Se evaluó la viabilidad celular por medio del ensayo de MTT⁵ al primer día, tercer día y séptimo día de cultivo. De manera general, las células sembradas en los andamios se incubaron con el reactivo MTT durante 4h y posteriormente se adiciono DMSO para solubilizar el producto de reacción. Las muestras fueron analizadas en un lector de placas a una longitud de onda de 540 nm y 690 nm. Esta evaluación se realizó por triplicado para cada andamio. La morfología de las células sobre los andamios se caracterizo por medio de MEB.

Resultados

Caracterización de andamios por MEB Y FTIR

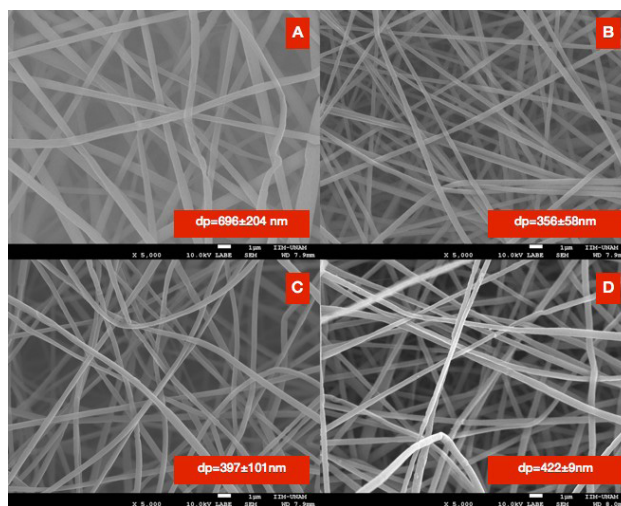


Figura 1. Micrografías de MEB de andamios electrohilados de: a)PLA, b)PLA-COL, c)PLA-ELAS y d)PLA-COL-ELAS.

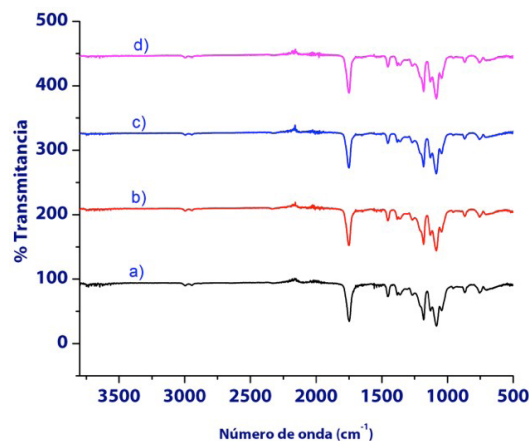


Figura 2. Espectro FTIR de andamios electrohilados de: a)PLA, b)PLA-COL, c)PLA-ELAS y d)PLA-COL-ELAS.



Ensayo de MTT

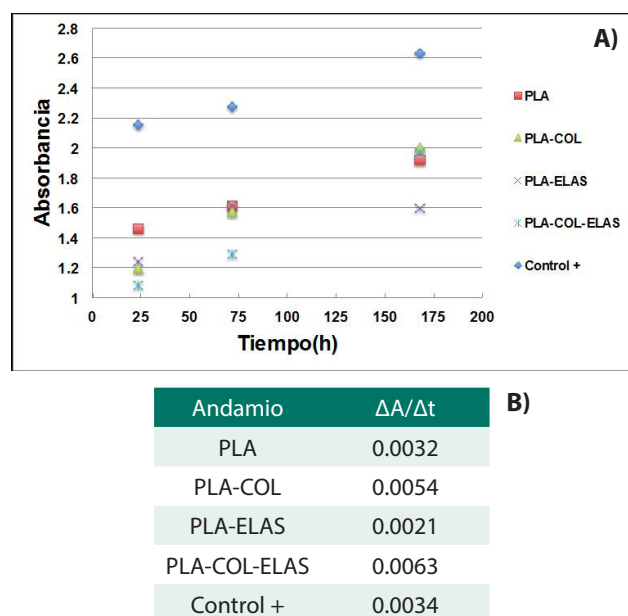


Figura 3. a) Viabilidad y proliferación celular en los andamios, b) Velocidad de proliferación= $\Delta A/\Delta t$.

Caracterización de andamios cultivados por MEB.

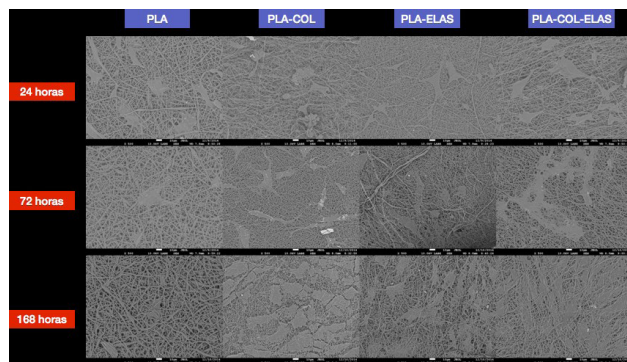


Figura 4. Micrografías de MEB de andamios cultivados con células musculares lisas durante 7 días.

Discusión y conclusiones

El diámetro promedio de las fibras de los andamios que contenían COL y ELAS fue menor al obtenido en las

fibras del andamio de PLA. La presencia de ELAS en los andamios aumenta la variación en el diámetro promedio de las fibras. Por otra parte, debido a la baja concentración de COL y ELAS en los andamios, los espectros de FTIR no presentan muchas diferencias en la intensidad de las bandas características de los grupos amida. En todos los andamios se observa la adhesión de células musculares lisas y el andamio de PLA-COL-ELAS presenta la mayor velocidad de proliferación celular. Se infiere que el factor más influyente en el crecimiento de las células fue el diámetro promedio de las fibras de cada uno de los andamios. La adhesión de la mayoría de las células en el andamio de PLA-COL fue en la superficie, debido a que este presenta unas fibras de menor diámetro, lo que disminuye la porosidad del andamio, lo cual no permite que las células se infiltren en él, como sí se observa en el andamio de PLA-COL-ELAS.

Referencias

- Ma, P. X. Biomimetic materials for tissue engineering. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60, 184–198 (2008).
- Dorcaratto, D., Martínez-Vilalta, M. & Parés, D. [Current indications, surgical technique and results of anterior sphincter repair as a treatment of faecal incontinence]. *Cirugía española* 87, 273–81 (2010).
- Reneker, D. H. & Yarin, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer (Guildf)*. 49, 2387–2425 (2008).
- Burger, W. & Burge, M. J. Principles of Digital Image Processing. *Princ. Digit. Image Process.* 5, 1–24 (2009).
- Ferrari, M., Fornasiero, M. C. & Isetta, a. M. MTT colorimetric assay for testing macrophage cytotoxic activity in vitro. *J. Immunol. Methods* 131, 165–172 (1990).

La pirólisis como herramienta de tratamiento y valorización de residuos plásticos

Omar Dario Gutiérrez Flórez¹

¹ Colombiano, Grupo de Investigación Alquimia, Facultad de Ciencias Exactas y Aplicadas, Instituto Tecnológico Metropolitano, Medellín, omargutierrez@itm.edu.co

Resumen

Este trabajo ilustra las cualidades de la operación de la pirolisis (térmica vs. catalítica) como una prometedora opción para la gestión de residuos plásticos tomando como resinas modelo matrices de polietileno de alta densidad puras, y compuestas con nanotubos de carbono. La gama de hidrocarburos obtenidos (C_3 - C_{19}) con la pirolisis catalítica, propios del rango de las gasolinas, valida el potencial de valorización de los desechos plásticos que tiene esta alternativa de reciclaje químico.

Introducción

Los polímeros commodities se han consolidado como un bien de consumo indispensable en nuestra sociedad, contando cada vez con mejores y nuevas propiedades (termo-mecánicas, eléctricas, de barrera, etc.) gracias a su modificación con diversas nanopartículas (nanotubos de carbono (NTC), arcillas, etc.), (García, Hoyos, Guzmán, & Tiemblo, 2009; Mittal, 2009). Los *commodities* representan el 50% de la demanda mundial y su consumo en los últimos 50 años ha aumentado de 7 Mton a 300 Mton. Este exponencial consumo, la baja biodegradabilidad y la falta de incentivos para el buen manejo de sus desechos domésticos e industriales (DDI), ha desencadenado una importante acumulación de plásticos en el mundo entero con graves impactos socio-ambientales. Para tratar este problema se han ideado diferentes métodos de reciclaje entre los que se encuentran la reutilización, el reciclaje mecánico, la recuperación energética y el reciclaje químico (Brems, Dewil, Baeyens, & Zhang, 2013). De este último, ha cobrado gran interés la pirólisis catalítica debido a que en su implementación no es necesario separar los tipos de desechos plásticos permitiendo además, modular el rendimiento y distribución de los productos obtenidos a partir de los DDI, posibilitando la obtención de vectores energéticos y la recuperación de insumos o materias primas con alto valor agregado. En este escenario, tomando como commodity de estudio, polietileno de alta densidad (HDPE), por ser uno de los principales constituyentes de los



DDI, este trabajo compara el rendimiento y distribución de los productos obtenidos en la pirólisis térmica y catalítica de HDPE puro anexando, además, por primera vez en este tipo de estudios, el caso de nanocompositos HDPE-NTC, dado el gran interés que estos sistemas han suscitado por sus destacadas propiedades termo-mecánicas y eléctricas (El Achaby & Qaiss, 2013).

Metodología

Empleando HDPE (MFI = 8 g/10 min, Ipiranga Petroquímica) y nanotubos de carbono multipared (Baytubes C150P, Bayer Material Science AG), se prepararon mezclas en fundido (170 °C y 110 rpm por 15 min) en un equipo Brabender (Plasticorder) de doble tornillo empleando porcentajes p/p de 3 (HDPE3NTC) y 6 (HDPE6NTC) % de NTC. Las mezclas obtenidas fueron peletizadas, molidas y tamizadas (tamaños inferiores a 250 μ m) y, mediante un reactor semibatch tipo U de pyrex inmerso en un horno tubular, sometidas a pirólisis (atmósfera de nitrógeno) térmicas o catalíticas a 450 °C/40 min utilizando una carga de 30% p/p de mordenita protonada (H-MOR) como catalizador. Los productos generados durante las pirólisis fueron colectados por condensación en una expansión (trampa para ceras) y en un colector inmerso en un baño de hielo/sal a aprox. -5 °C (trampa para líquidos), mientras que los gases fueron almacenados en bolsas de muestreo tedlar (1.5 L). Los productos se clasificaron como (Al-Salem & Lettieri, 2010): gases (C_1 - C_4), líquidos (C_5 - C_{10}), ceras (C_{10} - C_{40}) y "sólidos remanentes (SR)" (C_{40} < compuestos). Los "SR" son la mezcla de los residuos sólidos carbonosos y del conjunto de oligómeros provenientes de la matriz polimérica original. El rendimiento de los "SR" y de los condensables (ceras+líquidos) se calculó con los cambios de masa en el reactor, expansión y colector, antes y después de cada reacción, mientras que el rendimiento de los gases se estimó con un balance de masa. La composición de los gases y condensables se determinó mediante cromatografía gaseosa (Shimadzu GC-2010 con detector FID).

Resultados

Para la matriz de HDPE pura, con la pirólisis térmica (Figuras 1a y c) se genera un amplio espectro de productos mientras que la pirólisis asistida con la H-MOR propició una mayor conversión y una mayor selectividad (compuestos C_3 - C_{19}) en los productos de degradación (Figuras 1a y b). Esta zona de selectividad resulta interesante considerando

que el rango de las gasolinas comerciales se sitúa entre los C_4 's y C_{12} 's. Lo anterior muestra como la H-MOR reduce la demanda energética de las termodegradaciones, y como, el uso de catalizadores abre la posibilidad de modificar/sintonizar la distribución de los productos obtenidos en comparación a la pirólisis térmica.

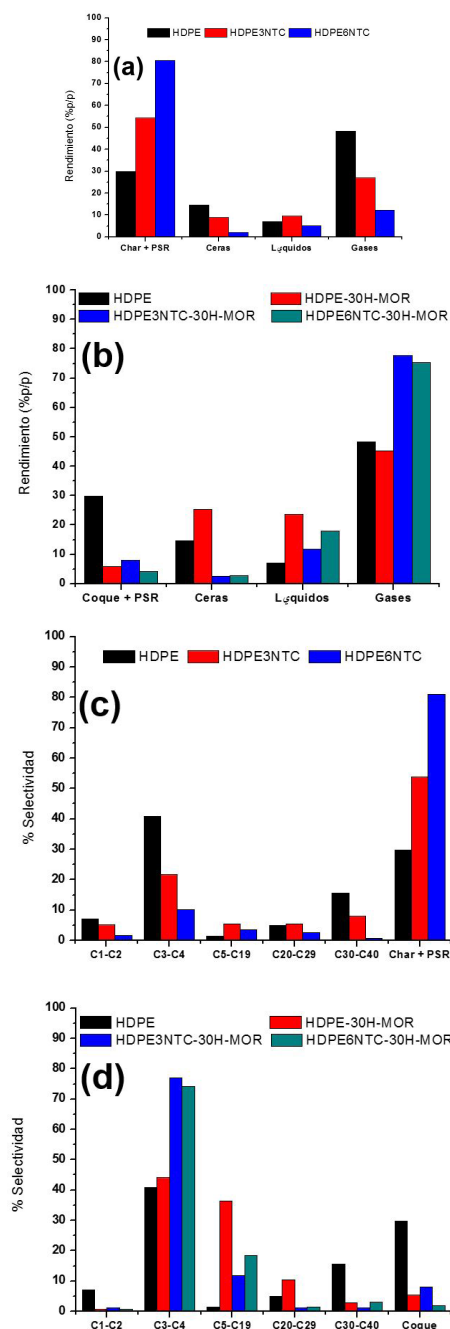


Figura 1. Rendimiento de las fracciones obtenidas en las pirólisis térmica (a) y catalítica (b). Composición de los productos obtenidos en las pirólisis térmica (c) y catalítica (d).

Respecto a los nanocompositos HDPE-NTC, puede notarse (Figura 1a) el efecto termo-estabilizante que los NTC le otorgan a la matriz polimérica (pirólisis térmica) en términos del incremento en el rendimiento de la fracción “Char + PSR”. Este comportamiento puede explicarse considerando que si bien los NTC tienen un carácter parcial sp^3 , su hibridación característica, sp^2 , los dota de una alta afinidad electrónica dada la gran cantidad de electrones p en su estructura electrónica. Esto hace que los NTC puedan interactuar con los radicales libres que van surgiendo en el transcurso de la pirólisis térmica, interrumpiendo las reacciones de propagación de los radicales intermediarios (Chrissafis & Bikiaris, 2011) y aumentando con esto el rendimiento de la fracción “Char + PSR”.

En la pirólisis catalítica la presencia de los NTC provoca un sobrecraqueo aumentando el rendimiento de los líquidos y gases obtenidos (Figuras 1b y d). En particular, la destacada tendencia a la gasificación de los compositos HDPE-NTC, puede ser de gran utilidad dada su marcada selectividad hacia los gases combustibles C_3 - C_4 's; los cuales pueden usarse en ciclos de co-generación y/o autoconsumo pensando en la instalación y puesta en marcha de una planta de reciclaje químico vía pirólisis catalítica. El sobrecraqueo en la pirólisis catalítica de los sistemas HDPE-NTC, es producto del efecto de barrera tortuosa que los nanotubos (Goodarzi, Shadakhtar, Sirousazar, & Mortazavi, 2013), con su alta razón de aspecto, generan en la matriz polimérica fundida, el cual restringe el paso de los productos de la pirólisis hacia la interfase líquido-gas aumentando el tiempo de contacto y de reacción con la H-MOR.

Conclusiones

La posibilidad de reducir los costos energéticos en la pirólisis catalítica de resinas poliméricas, y el potencial de orientar los productos de la termodegradación hacia gases y líquidos de valor comercial, hacen de esta opción de reciclaje químico una apuesta promisorio al tratamiento y valorización de residuos plásticos.

Referencias

- Al-Salem, S. M., & Lettieri, P. (2010). Kinetic study of high density polyethylene (HDPE) pyrolysis. *Chemical Engineering Research and Design*, 88(12), 1599–1606.
- Brems, A., Dewil, R., Baeyens, J., & Zhang, R. (2013). Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. *Natural Science*, 05(06), 695–704.
- Chrissafis, K., & Bikiaris, D. (2011). Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers. *Thermochimica Acta*, 523(1-2), 1–24.
- El Achaby, M., & Qaiss, a. (2013). Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Materials & Design*, 44, 81–89.
- García, N., Hoyos, M., Guzmán, J., & Tiemblo, P. (2009). Comparing the effect of nanofillers as thermal stabilizers in low density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94(1), 39–48.
- Goodarzi, V., Shadakhtar, A., Sirousazar, M., & Mortazavi, M. (2013). Effects of cylindrical and sheet types of nanoparticles on thermal properties and chain folding free energy of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 32(11), 846–859.
- Mittal, V. (2009). Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review. *Materials*, 2(3), 992–1057.



Cementación sólida a un acero al carbono AISI/SAE 1045

Resumen

El presente trabajo estudia la influencia de la capa superficial cementada en un acero AISI/SAE 1045 con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas, debido a que con los tratamientos térmicos tradicionales no se alcanza una alta dureza superficial, lo que conlleva a cortar la vida útil del material. Este trabajo corresponde a los resultados exploratorios preliminares (sin repeticiones) de un diseño experimental más grande. Para esto se lleva a cabo un proceso termoquímico llamado cementación, llevando el acero a temperatura de 925 °C para que se dé el efecto de cementación y posteriormente se realizaron procesos de temple y revenido, con el propósito de crear una capa superficial dura manteniendo un núcleo tenaz en las piezas de acero al carbono AISI/SAE 1045. La cementación sólida se hizo en tres tiempos diferentes t_1 , t_2 y t_3 , y posteriormente se realizó la caracterización de la microestructura, espesor de capa cementada, ensayo de pin on disk y microdureza vickers.

Leonardo J. Bellaiza R.¹
Yeison D. Clavijo R.¹
Karen Galíndez J.¹
Gino A. Garzón¹
Luisa F. Quintero L.¹
Hugo F. Martínez²
Baudin Seth E.³

¹ Tecnología Análisis de Materiales para la Industria, Semilleros de Investigación.

² Grupo de Investigación en Materiales y Productos (GIDEMP), correo: martinezh@misena.edu.co

³ Tecnología Análisis de Materiales para la Industria.

Centro Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN), SENA. Calle 52 Bis - 15, Complejo Salomia, Cali, Valle del Cauca.

Introducción

El acero al carbono AISI/SAE 1045, posee un nivel medio de resistencia mecánica y tenacidad a bajo costo con respecto a los demás aceros al carbono. Baja soldabilidad, buena maquinabilidad y excelente forjabilidad. Ampliamente utilizado para todo tipo de piezas que requieren de dureza y tenacidad como cigüeñales, engranajes, pasadores, bielas, acoplamientos, tuercas, ejes, cadenas y manivelas, entre otras¹. Es un material de aplicación universal y gracias a su versatilidad se encuentra en sectores tales como el automotriz, el azucarero y el metalúrgico.

Tradicionalmente a este tipo de acero se le realizan tratamientos térmicos con el fin de elevar la dureza, disminuir la tenacidad y ductilidad para prolongar su vida útil. La mayor dureza que se alcanza en el temple más el

revenido se ubica entre los 58 HRC y 63 HRC². Se explora, por medio de la cementación sólida, la posibilidad de obtener capas endurecidas lo bastante altas para igualar o superar las obtenidas por el temple; para ellos se realizó una caracterización desde el punto de vista químico, microestructural, dureza y de pin on disk de la superficie endurecida. En el presente trabajo no se realizaron replicas.

Metodología

La investigación se realizó utilizando el acero AISI/SAE 1045 en forma de probetas tipo hueso y monedas maquinadas, tal como se observa en la Figura 1.



Figura 1. Probetas después de uno de los tratamientos térmicos de cementación.

La cementación sólida se llevará a cabo variando tres veces el tiempo de cementación con su respectiva repetición, utilizando una mezcla cementante compuesta por una mezcla de 50% de carbón vegetal, 30% de carbón coque, 12% de carbonato de bario y 8% de carbonato de sodio³. Se escogió la temperatura de cementación de 925 °C, después de cada tiempo establecido se baja a temperatura de temple de 830 °C y posteriormente se templea en aceite, seguido de un revenido a 180 °C por 1 h dejando enfriar lentamente en el aire hasta temperatura ambiente. Uno de los cilindros, después de transcurrido el tiempo de cementación, se dejó enfriar lentamente en el horno.

El acero AISI/SAE 1045 se caracteriza, una vez en estado de suministro y después de cada uno de los tiempos de cementación, para determinar la influencia de la capa superficial cementada en las propiedades mecánicas y tribológicas del acero.

Se obtuvo la composición química del acero AISI/SAE 1045 mediante el ensayo de espectrometría de emisión atómica bajo la norma ASTM E415-14, por medio de un espectrómetro de emisión atómica; por otro lado, para observar la estructura del material se realizó un ensayo de metalografía en un microscopio Olympus PME3; para la preparación de la muestra se siguió la norma ASTM E3-11; posterior al cementado esta técnica se usó para determinar las fases presentes en el acero y medir el espesor de la capa superficial cementada en los tres tiempos, llevado a temperatura de temple seguido de un revenido. Además, se realizó un ensayo de micro dureza Vickers bajo la norma ASTM E384-11 con un microdurómetro marca Zwick; esto con el objetivo de determinar el perfil de dureza en la sección transversal de la capa superficial cementada y el núcleo.

Para analizar y comparar las propiedades mecánicas mejoradas con el espesor de la capa superficial cementada manteniendo un núcleo tenaz, se realiza el estudio de desgaste mediante un ensayo de coeficiente de fricción en un tribómetro por medio de pin on disk, mediante el contacto y rozamiento de dos materiales entre sí. Uno en forma de disco y otro en forma de bola; por medio de este procedimiento el cual tiene velocidad regulable se puede obtener diferentes parámetros como fuerza de rozamiento y coeficiente de rozamiento.

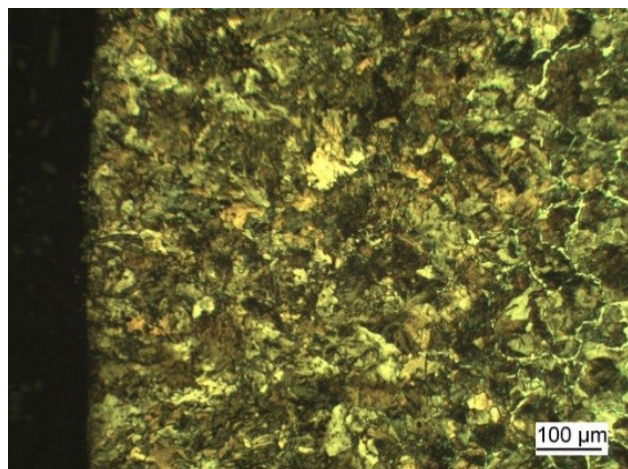
Resultados parciales

Se realizó un análisis químico al iniciar el experimento para corroborar que el acero corresponde al AISI/SAE 1045 y se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla 1. Adicionalmente se midió la dureza en la sección transversal de la muestra obteniendo un valor promedio de 23,45 HRC.

El análisis metalográfico en estado de suministro reveló que el acero está compuesto por ferrita y perlita con algunas inclusiones no metálicas principalmente de sulfuro de manganeso.

**Tabla 1.** Resultado del análisis de composición química

	C	Si	Mn	P	S
Libro de la llave del acero ⁴	0,43 – 0,50	0,10 – 0,20	0,60 – 0,90	Max 0,030	Max 0,050
Ensayo realizado	0,46	0,16	0,61	0,005	0,005

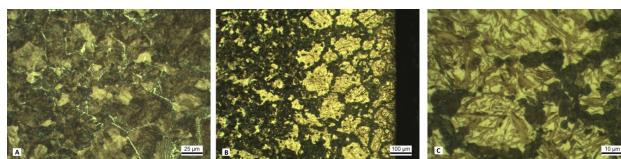
**Figura 2.** Micrografía de la sección transversal de una de las muestras del tiempo 1 sin temple.

Dos cilindros de cada uno de los tiempos, que fueron enfriados lentamente en el horno sin realizarles el temple; se usaron para cuantificar por vía óptica el crecimiento de la capa, tal como se observa en la micrografía de la Figura 2 para el tiempo 1 y los resultados de los tres tiempos en la Tabla 2.

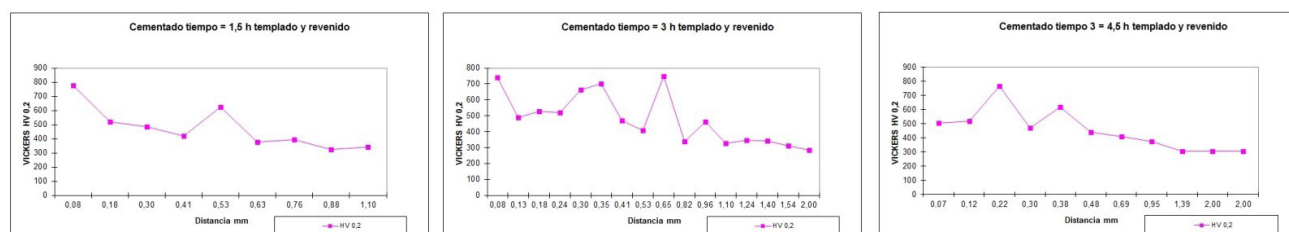
Tabla 2. Resultado de la medición del espesor de capa por vía óptica.

	tiempo 1 1h 30 min	tiempo 2 3 h	tiempo 3 4h 30 min
Espesor de capa promedio medido por medio óptico (mm)	0,581	0,676	0,987

La microestructura de las muestras templadas en los diferentes tiempos se puede apreciar en la Figura 3, la cual está compuesta en el borde en una zona cercana a la superficie por martensita y austenita retenida, con una fracción de perlita y bainita, hacia el interior de la capa el porcentaje de perlita se incrementa y muestra algo de bainita y finalmente la microestructura del núcleo está compuesta por perlita y ferrita principalmente. La muestra correspondiente al tiempo 3 presentó una reducción en el porcentaje de martensita y austenita retenida⁵.

**Figura 3.** Micrografía de la sección transversal de una de las muestras cementadas, templadas y revenidas (núcleo A, capa cementada B y borde de la capa cementada C).

Se realizó un perfil de microdureza Vickers con 0,2 kgf de carga a la sección transversal de cada una de las muestras de los diferentes tiempos, templados y revenidos obteniendo los resultados que se pueden apreciar en la Figura 4. Los cuales muestran que se logró obtener una capa con una dureza equivalente entre 62 HRC y 63 HRC, a excepción del tiempo 3 que presenta valores iniciales más bajos, los cuales son contrastados con las fases presentes en la microestructura.

**Figura 4.** Resultados de la medición de microdureza Vickers para los tres tiempos de cementación.

Para los ensayos de pin on disk se utilizó una carga 5N y 160 rpm con una contraparte del par tribológico compuesto por una esfera acero al cromo de 6 mm de diámetro; para este ensayo se midió el coeficiente de fricción (ver Tabla 3) y se observó por microscopia electrónica de barrido el decremento del ancho de la pista de desgaste para cada tiempo.

Tabla 3. Resultado de la medición del coeficiente de fricción.

	Sin tratamiento	Tiempo 1	Tiempo 2	Tiempo 3
Coeficiente de fricción	0,26	0,25	0,17	0,096

Conclusiones parciales

Se evidenció que los parámetros del tratamiento térmico y la mezcla cementante favorecen el crecimiento de la capa y están de acuerdo con el comportamiento reportado para otros aceros de cementación. La evaluación microestructural confirmó la presencia de una microestructura favorable a excepción de la muestra del tiempo 3 donde se presentan diversas fases de manera irregular y una menor concentración de martensita, que no alcanzan la dureza adecuada para aplicaciones donde se busque reemplazar el temple.

La microdureza en la capa cementada es muy similar a las obtenidas en un tratamiento térmico convencional⁶; queda por evaluar el resto de propiedades mecánicas y completar las repeticiones del experimento para confirmar las bondades del tratamiento propuesto.

Se debe evaluar el porcentaje de austenita retenida para verificar si el porcentaje generado por el tratamiento propuesto es aplicable a las piezas de aplicación industrial.

Referencias bibliográficas

- ¹ Sidney, A.H. (1998). Introducción a la metalurgia física. Mc Graw Hill. Interamericana. México D.F.
- ² Valencia, A.G. (2009). Tecnología del tratamiento térmico de los materiales. Editorial Universidad de Antioquia. Colombia.
- ³ Gómez L. F. (1991). Cementación en Medio Sólido: En Caja. Informador Técnico, No. 4.
- ⁴ Marcbach B.y Theoporheuss-stransse, (2007) Stahlschüssel la llave del acero, editorial Nachschlagewerk Stahlschüssel.
- ⁵ ASM international, Metallography and Microstructures. Volume 9 of the 9th Edition Metals Handbook. 1985
- ⁶ Robledo D. M, & Cárdenas, A. O. (2011) Evaluación de los parámetros de temple y revenido para el acero AISI/SAE1045 a escala industrial. Scientia et Technica Año XVI, No 49, Diciembre de 2011.