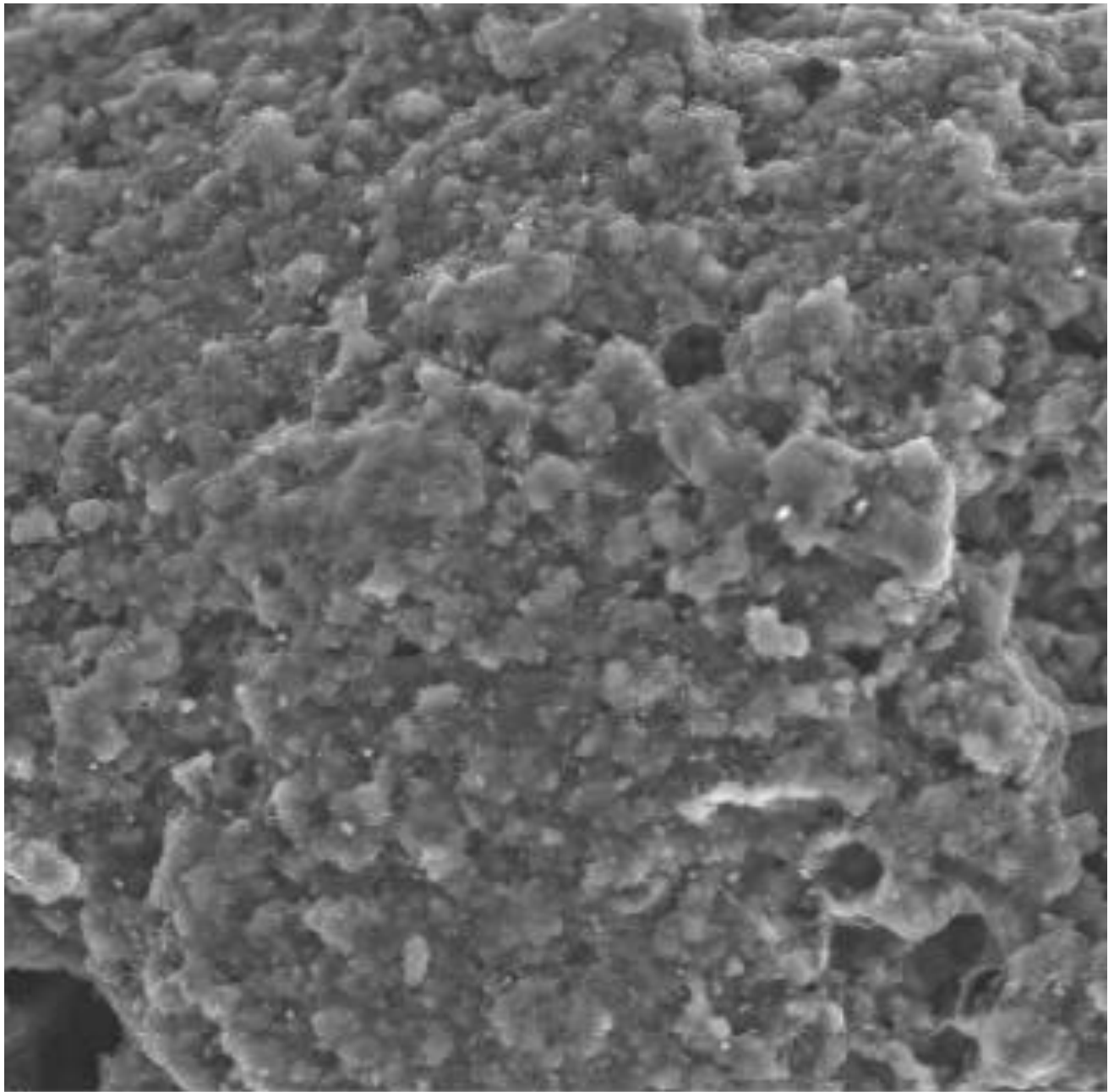


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



200µm

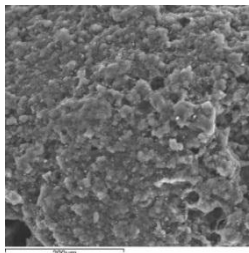


Imagen de Portada:

Microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido de un carbón activado.

“Synthesis and characterization of an activated carbon from peach stones for adsorption of dyes”

S. Álvarez-Torrellas, G. Ovejero, R. García-Lovera, A. Rodríguez, J. García.

Editor

R. Moreno. *Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.*

Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente:

Juan José de Damborenea González

Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Presidente Saliente:

Paloma Fernández Sánchez

Vocales:

M^a Victoria Biezma Moraleda

Jose Ygnacio Pastor Caño

M^a Teresa Pérez Prado

José Luis Plaza Canga-Argüelles

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: info@sociemat.es / sociemat1996@gmail.com

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R^o Nacional de Asociaciones del

Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

ÍNDICE

Estudio de la conducta de diferentes uniones adhesivas entre filmes de polipropileno y Al_2O_3 tratados superficialmente.	
A. Valea; M.L. González	1
Valorización de los áridos reciclados en el ámbito de la ingeniería civil.	
B. Cantero; I. F. Sáez del Bosque; A. Matías; M. Frías; M. I. Sánchez de Rojas; C. Medina	5
Caracterización de materiales mediante técnicas de análisis con haces de iones.	
J. García López; F.J. Ferrer; M.C. Jiménez Ramos	9
Synthesis and characterization of an activated carbon from peach stones for adsorption of dyes.	
S. Álvarez-Torrella; G. Ovejero; R. García-Lovera; A. Rodríguez; J. García	13
Influencia de las condiciones del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de piezas de Ti6Al4V procesadas por Fusión Selectiva por Láser.	
N. Rodríguez; A.M. Mancisidor; F. Garciandía; P. Álvarez	17
El juego de rol como metodología activa (o cómo hacer mucho con muy poco).	
N. Salán; E. Rupérez; J. Llumà; J. Jorba; D. Rodríguez; Y. Torres	21

EDITORIAL

Tras el XIV Congreso Nacional de Materiales, celebrado en junio de 2016 en Gijón, algunos miembros de la Junta directiva anterior de SOCIEMAT acordaron impulsar la creación de una revista nueva que sirviera de cauce entre los miembros de esta Sociedad para dar a conocer los progresos que se están realizando en los distintos grupos de investigación, pertenecientes a Organismos Públicos de Investigación, Universidades, Centros Tecnológicos y Empresas en el área de la ciencia y tecnología de materiales. El objetivo inicial era permitir, especialmente a los investigadores noveles, dar a conocer el trabajo que están realizando de cara a sus estudios de grado, máster o doctorado mediante la publicación rápida de comunicaciones presentadas a distintos congresos de ámbito nacional o, incluso, internacional. Tras el congreso, y después de las vacaciones estivales, hemos pasado por un periodo de elecciones que ha culminado recientemente con el nombramiento de la nueva Junta Directiva. En este proceso y con mi reciente incorporación como vicepresidente de SOCIEMAT, se me ha encargado la tarea de hacer de esta idea una realidad que permita conocer mejor la actividad científica de los grupos y favorecer las interrelaciones entre los mismos. Acepto este reto con ilusión, aunque consciente de la responsabilidad que dicha tarea supone. No pretendemos lanzar una nueva revista del área de materiales que pueda competir con las muchas existentes en el ranking de factores de impacto; nuestro objetivo actual se centra en proporcionar un foro de debate y conocimiento entre los socios y permitir a nuestros jóvenes investigadores difundir los trabajos que están desarrollando. Así pues, desde este espacio os animo a participar activamente en la presentación de trabajos para su divulgación en esta nueva revista, a la que hemos dado en llamar Material-ES. Una vez que aparezca este primer número procederemos a solicitar el correspondiente número internacional normalizado de publicaciones seriadas, conocido por las siglas ISSN, lo que dotará a nuestra revista de un marco legal que legitime la publicación de los trabajos. Asimismo, permitidme recordaros que los trabajos que aparezcan en esta revista deben ser originales, con el fin de evitar problemas de derechos de autor con editoriales en el caso de ser las propietarias de imágenes y figuras. Finalmente, animaros a embarcar en esta nueva aventura y daros las gracias de antemano por vuestro apoyo e ilusión, sin los cuales no sería posible aspirar al éxito de este proyecto.

Rodrigo Moreno
Editor de Material-ES

ESTUDIO DE LA CONDUCTA DE DIFERENTES UNIONES ADHESIVAS ENTRE FILMES DE POLIPROPILENO Y Al2024 TRATADOS SUPERFICIALMENTE

A.Valea.; M.L. González

Escuela de Ingeniería de Bilbao. Dpto. de Ingeniería Química y del Medio Ambiente
(Pº Rafael Moreno Pitxitxi,3) (48013-BILBAO)
angel.valea@ehu.es

Resumen: La preparación de las superficies de los adherentes es la etapa más crítica en los procesos de unión mediante adhesivos. Esta motivación ha constituido el fundamento de este trabajo, en el que se han realizado diferentes tratamientos físicos, mecánicos y químicos sobre la superficie del aluminio-2024. En el caso del segundo adherente, film de polipropileno homopolímero, se ha prescindido del tratamiento “mecánico”. Finalmente se ha llevado a cabo la adhesión entre las placas de Al-tratadas y las placas de polipropileno-tratadas mediante el uso de dos tipos de adhesivos: un bicomponente estructural DP8005(3M,Co) y otro adhesivo tipo film doble cara RP-45(3M,Co). Las uniones adhesivas se han ensayado mediante diferentes técnicas instrumentales y este trabajo gravitará alrededor de los diseños ensayados, remitiendo la caracterización y propiedades de los tratamientos superficiales a otros dos trabajos presentados en este XIV CNMAT por los mismos autores [1,2].

Palabras Clave: Adhesión; tratamientos superficiales; uniones aluminio-poliolefina; ensayos tracción-cizalla.

1.- INTRODUCCION

La unión de materiales con adhesivos proporciona ventajas significativas respecto a los métodos de unión mecánicos. Un adhesivo distribuye la carga en un área, en lugar de concentrarla en un punto o en un cordón, con lo que se consigue una distribución más uniforme de las tensiones. Por esto, la unión adhesiva es más resistente a las sollicitaciones de vibración o flexión que, por ejemplo, una unión remachada o atornillada. Un adhesivo forma un sellado al mismo tiempo que una unión, lo cual representa ventaja en sistemas sometidos a vibración.

La preparación de las superficies es la etapa más crítica en el proceso de la unión adhesiva, y sin duda es la menos “creída”. En este trabajo se ha partido de placas de Al2024 y de polipropileno que han sido sometidas a diferentes tipos de tratamientos superficiales con una serie de agentes químicos: ácido nítrico en disolución; ácido fosfórico en disolución; dos tipos de agentes de maleinización; cinco agentes de silanización (viniltrimetoxisilano; trietoxisilano; dimetilclorosilano; triclorosilano y el dipodal bis(trietoxisilil)etano; tratamiento con metacrilato de glicidilo; tratamiento con un agente de imprimación (Primer 94 de 3M, Co.). Las probetas de Al2024 y de PP-Goodfellow tratadas, se sometieron a ciclo de secado y adhesión con adhesivo bicomponentes estructural DP8005 y con un adhesivo de doble cara RP45 (ambos de 3M, Co.).

El ensayo de tracción-cizalla es uno de los más representativos a la hora de caracterizar las propiedades de la unión adhesiva y en este caso ha resultado especialmente dificultoso diseñar su realización como

consecuencia del escaso espesor (0,27 mm) del filme de polipropileno y de su carácter deformable, frente al otro adherente aluminio-2024 (con espesor 1,0 mm) por lo que el trabajo gravitará alrededor de los diseños y resultados obtenidos para el ensayo, remitiendo la caracterización y propiedades de los tratamientos superficiales a otros dos trabajos de los mismos autores presentados en este XIV CNMAT(1,2).

2.- SOBRE EL ADHESIVO Y LA ADHESIÓN

El adhesivo estructural acrílico utilizado (DP 8005) es un bicomponente líquido, formado por el componente A, que contiene un poliéster adipato, una boroamina, una azirina polifuncional y una pequeña cantidad ($\approx 1\%$) de sílice amorfa, y el componente B que es básicamente resina de metacrilato de metilo y de etilhexilmetacrilato, conteniendo un terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y lleva una pequeña cantidad (3-6%) de microesferas de vidrio tratadas superficialmente con compuestos de vanadio como compatibilizante. Los dos componentes se encuentran en un cartucho DUO-PACK para una más fácil y exacta dosificación.

Ambos componentes A y B se mezclan en el mezclador estático (EPX MX 5.4-17-S-5.1 de 3M Co.) acoplado al cartucho, de forma que se mezcla exactamente 1 parte del componente A (acelerante en base amina) con 10 partes de componente B (resinas de metilmetacrilato y etilhexilmetacrilato) en volumen. El producto resultante de adhesión (resina curada) tiene una $T_g = 34-38\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una dureza Shore D = 55 °Sh D y un $\text{CTE} = 6.6 \cdot 10^{-6} \text{ in/in/}^{\circ}\text{C}$.

Las superficies adheridas deben fijarse o amarrarse al menos durante 8h. La presión de la unión no es importante, aunque deben mantenerse las superficies en contacto durante el curado. Espesores de adhesivo menores de 0.005" dan resultados impredecibles. El diseño de la junta de unión debería facilitar espesores entre 0.005" – 0.008" en la línea de unión. El adhesivo lleva incorporadas microesferas de 0.008" precisamente con esta finalidad.

3.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados han sido: chapa Al2024-T3, 1.0 mm Cobrealto 24-T3, 2000x1000 suministrado por ALU-STOCK, S.A.; PP-homopolímero-Goodfellow, película 0.27 mm sumin. Microplanet Laboratorios, SL.; adhesivo DP 8005 estructural (3M, Co.); aplicadores EPX pistola para adhesivos; mezcladores estáticos EPX MX7-S1 para adhesivos, suministrados por 3M Co.; Adhesivo de doble cara film RP 45; Acrylic Foam 4952-P suministrado por 3M Co.; adhesivo Loctite 435 suministrado por Henkel Corp.; Reactivos para preparar los patrones de tensión superficial conocida (cf. ISO 8296); Metanol, Q.P.; Etanol, Q.P.; Acetona, Q.P. Panreac, S.A.; Lijas nº 600, nº1200, nº2400, suministradas por Neurtek, S.A.; sargentos, pinzas, etc. material común de laboratorio.

Los Equipos y Maquinaria utilizados han sido: Baño de ultrasonidos Selecta; Máquina Universal de Ensayos Ibertest mod. Elib. W50; Rugosímetro electrónico TR200, Time Group Co.; Probador de Adherencia digital Neurtek AT-1 y sufrideras 20 mm.

3.1.- Planificación para la Adhesión

1. 8 placas Al2024 tratadas con viniltrimetoxisilano para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
2. 8 placas Al2024 tratadas con dimetilclorosilano para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
3. 8 placas Al2024 tratadas con trietoxisilano para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
4. 8 placas Al2024 tratadas con [bis(trietoxisilil)etano para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
5. 8 placas Al2024 tratadas con G3003 para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
6. 8 placas Al2024 tratadas con E43 para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
7. 8 placas Al2024 tratadas con ac. fosfórico para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
8. 8 placas Al2024 tratadas con Primer 94 (3M) para unir a 8 placas de PP-Goodfellow
9. 8 placas Al2024 tratadas con metacrilato de glicidilo para unir a 8 placas de PP-Goodfellow

Un vez preparados todos los especímenes de los sistemas que se mencionan en la Planificación para la adhesión, se hicieron los ensayos de tracción-cizalla de acuerdo con UNE 1465-2009, amarrando las mordazas de la máquina de ensayos sobre PP y Al. En la figuras 1 y 2 se aprecia la deformación el PP con lo que el software deja de tomar datos. En algunos ensayos ha llegado a romperse la lámina de PP a lo largo del límite del adhesivo DP8005. Estos son los primeros problemas detectados que hacen necesario un nuevo diseño del ensayo.



Figura 1.- Deformación del Film PP-Goodfellow bajo tracción-cizalla.

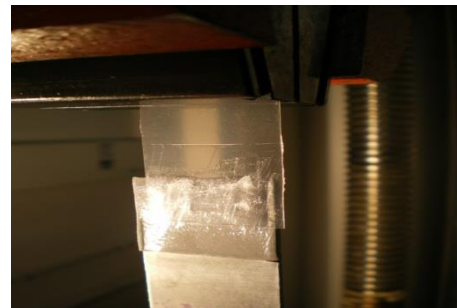


Figura 2 .- Deslizamiento del PP-Goodfellow (tratado) adherido mediante adhesivo doble cara RP-45 al realizar el ensayo de tracción-cizalla.

Se trató de resolver el problema de deslizamiento de las placas de (PP-tratado) en la mordaza colocando sobre el film de PP cinta Acrylic Foam 4952 P observándose, deformación tanto de la cinta Acrylic Foam 4952P como del filme PP-tratado, con lo que no fue posible tomar datos. Ante estas dificultades para realizar ensayos en tracción-cizalla se procedió a realizar las medidas mediante técnica alternativa, utilizando un equipo *Adhesion Tester Digital AT-1* que cumple las normas ISO 4624 y ASTM D4541 (sufrideras 20 mm). Este instrumento utiliza el método de tracción y mide en $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ la fuerza, por unidad de superficie, de levantamiento requerida para extraer una sufridera de un área fuera del material de base. En la Figura 3 se recoge, el equipo utilizado (y se deduce el mecanismo de funcionamiento) así como algunas de las probetas preparadas para llevar a cabo las medidas.

Las sufrideras que se han utilizado en el ensayo son de aluminio con 20 mm diámetro, por similitud con el adherente, y se han unido, en pruebas diferentes, mediante adhesivo cianoacrilico (Loctite 435), basándonos en que posibilitaría hacer los ensayos en el mismo día. Los resultados indican que el adhesivo cianoacrilico Loctite 435 es muy rígido dando lugar al despegue de la sufridera antes de que la unión adhesiva entre Al2024-tratado y PP-Goodfellow-tratado pueda ofrecer resistencia medible por el sistema.

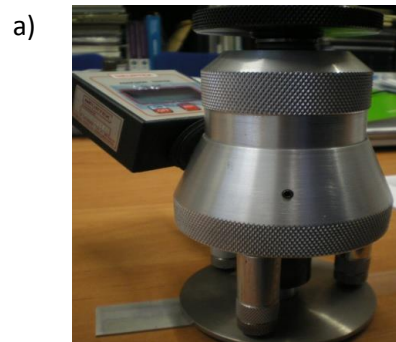




Figura 3.- a) Adhesion Tester con una probeta enganchada en la garra de instrumento. b) probetas preparadas para medir con el Adhesion Tester

Ante la dificultad de utilizar el adhesivo cianoacrílico para unir las sufrideras, se cambió el tipo de adhesivo a un epoxi bicomponente Araldite (Ciba), que es el tipo de adhesivo recomendado. Se permitió el curado de la resina epoxi Araldite durante 3 días. Nuevamente se pudo comprobar que las sufrideras se despegaban de la superficie del PP-Goodfellow-tratado, no alcanzando a trabajar en la mayoría de los casos la unión adhesiva investigada. Los valores medidos de despegue del Araldite son $12.2 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (para Al2024 unido al PP con adhesivo DP8005); de $9.4 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ (para la probeta de Al2024 con PP-Goodfellow, unida con adhesivo de doble cara RP-45). Se han hecho otras combinaciones para probar diseños que condujesen a resultados del ensayo de tracción/cizalla sobre el adhesivo aplicado a los adherentes sin resultados destacables.

Alternativamente se ha hecho otro diseño de la unión adhesiva pegando sobre el dorso de la lámina de PP-Goodfellow-tratado, una lámina auxiliar de Al2024, utilizando el mismo tipo de adhesivo DP8005 empleado en la investigación. El objetivo es aplicar la tracción-cizalla sobre el adhesivo DP8005 (objeto de investigación) amordazando entre dos placas de Al2024 haciendo trabajar exclusivamente la unión Al2024-tratado/PP-Goodfellow-tratado, ya que la lámina de PP-Goodfellow queda fuera del amordazado.

En base a estos ensayos preliminares, se procedió a configurar de nuevo todos los especímenes objeto de ensayo, adaptándoles la lámina auxiliar de aluminio, unida mediante el adhesivo DP8005, manteniéndola inmovilizada para el curado del adhesivo, durante 4 días mediante una doble pinza, antes de someterla a ensayo. En la figura 4 se muestra un ejemplo de rotura.



Figura 4.- Rotura adhesiva-cohesiva entre PP Goodfellow-Al (tratado).

3. RESULTADOS

De los resultados obtenidos en los ensayos (Tabla 1) destacaremos los siguientes aspectos:

1.- La diferencia de espesores entre los adherentes Al y PP (tratados superficialmente), 0,27 mm para el PP y 1,0 mm para el Al, unido a la mayor deformabilidad (plástica) del PP hace que no sea posible realizar ensayos de tracción-cizalla tradicionales (amarrando los extremos libres de los adherentes a las mordazas de la máquina de ensayos). La dificultad no se resuelve utilizando adhesivo de doble cara. La implementación de ensayos mediante la técnica del Adhesion Tester tampoco ha conducido a resultados aceptables, independientemente de la utilización de diferentes tipos de adhesivos para unir las sufrideras.

2.- Ha sido posible realizar medidas cuantitativas repetitivas procediendo a unir sobre el dorso del film de polipropileno una lámina auxiliar de Al, de forma que permita el amordazamiento del conjunto amarrando entre las dos placas de Al (una del adherente a ensayar y la otra del Al auxiliar), de modo que se consigue hacer trabajar exclusivamente la unión Al(tratado)/PP(tratado)/DP8005. Aunque se han estudiado diferentes tipos de adhesivos para unir la placa de Al auxiliar, los resultados más adecuados se consiguen con el mismo adhesivo (DP8005) empleado en el proyecto para unir los adherentes.

3.- El tratamiento de Fosfatización sobre Al2024 parece que produce un estado superficial que hace que la mayoría de las uniones Al2024-PP mediante adhesivo líquido bicomponente acrílico (DP 8005) sean ineficaces. No obstante, permite la unión mediante adhesivo de doble cara, con PP-maleinizado (con E-43 y con G-3003) para los que la rotura sucede en la propia unión objeto de estudio (y no en la placa auxiliar de Al2024).

SILANO						
Al	PP	Fuerza (kN)	Resistencia (MPa)	Carrera (mm)	Tipo de adhesivo	Tipo de rotura
7	114	2,3579	3,0455	4,09	8005	VALIDA
6	198	2,7968	4,1703	3,10	8005	VALIDA
8	191	2,1925	3,1447	3,30	8005	VALIDA
3	131	2,9177	4,3154	2,82	8005	VALIDA
10	148	1,4371	2,1835	2,00	8005	VALIDA
9	140	1,9406	2,8685	3,75	8005	VALIDA
5	111				Doble cara	AUXILIAR
4	204	0,1152	0,1731	5,02	Doble cara	VALIDA
E43						
36	110	2,3155	3,3629	3,97	8005	AUXILIAR
37	210	1,7560	2,6979	1,51	8005	AUXILIAR
39	195	0,6422	1,0092	2,34	8005	AUXILIAR
35	130	2,0598	3,2418	2,55	8005	VALIDA
40	152	0,6736	1,1648	1,37	8005	AUXILIAR
38	139	1,2485	2,7500	1,53	8005	AUXILIAR
41	113	0,1330	0,2029	8,47	DC	VALIDA
42	206	0,1623	0,2387	12,93	DC	VALIDA
FOSFATACION						
48	125				8005	AUXILIAR
50	213				8005	AUXILIAR
47	196				8005	AUXILIAR
46	136	3,3564	4,7684	3,18	8005	AUXILIAR
49	151				8005	AUXILIAR
45	145				8005	AUXILIAR
43	119	0,1253	0,1879	9,34	DC	VALIDA
44	200	0,1563	0,2111	7,79	DC	VALIDA
PRIMER94						
69	127	1,0476	1,5564	1,03	8005	AUXILIAR
70	209	2,7919	3,9093	3,33	8005	AUXILIAR
73	194	0,1064	0,1746	6,27	DC	VALIDA
67	128	3,4077	5,0026	2,92	8005	VALIDA
74	153	2,9578	4,1090	2,37	8005	VALIDA
71	142	4,2078	5,9745	3,94	8005	VALIDA
68	115	0,1395	0,2168	9,40	DC	VALIDA
72	208	0,0649	0,1049	13,71	DC	VALIDA

4.- El tratamiento sobre las placas de Al2024 con Primer 94 (3M), ha dado buenos resultados; con DP8005 se obtienen valores de 5,9745 MPa, superiores a los que se obtienen mediante el tratamiento superficial de fosfatación (para los que se obtienen 4,7684 MPa) y superiores a los alcanzados por el tratamiento de silanización con viniltrimetoxisilano (cuya resistencia es 4,3154 MPa) o los conseguidos con el tratamiento de maleinización con E-43, para el cual se ha alcanzado 3,3629 MPa. Los resultados en todos los casos son regulares (especialmente en los tratamientos con Primer-94 y con viniltrimetoxisilano).

5.- Los valores de deformación de la unión adhesiva con DP8005 antes de la rotura son elevados para la mayoría de los tratamientos superficiales ensayados. Con Primer-94 se alcanzan valores de deformación de la unión de 3,94 mm; con el tratamiento citado de fosfatación la deformación fue de 3,18 mm; con el viniltrimetoxisilano el valor alcanzado fue 2,82 mm y con la superficie maleinizada con E-43 fue 3,97mm.

6.- Para el sistema estudiado Al-PP los resultados de adhesión mediante adhesivo de doble cara RP45 conducen a resultados pobres de resistencia. Nuevamente el tratamiento superficial con Primer-94 arroja los resultados mejores (0,2168 MPa) pero alejados de los alcanzados con el adhesivo bicomponente. Durante este ensayo se produce deslizamiento de un adherente frente al otro (posiblemente como consecuencia de la diferencia de espesores, naturaleza y propiedades de los dos adherentes) lo que conlleva a grandes deformaciones (p.ej. con el Primer-94 se alcanza deformación en torno a los 10 mm antes de finalizar el ensayo, lo que podría ser de interés en el caso de que sea éste el requisito y no la resistencia a rotura adhesiva).

7.- El tratamiento de maleinización con E-43 sobre las placas de Al2024 (previamente sometidas a Tratamiento mecánico común) permite la unión con el PP-maleinizado (con E-43 y con G-3003) mediante adhesivo de doble cara RP-45 (3M, Co.) obteniéndose valores de resistencia de la adhesión pequeños y de alta deformabilidad. El tratamiento superficial de G-3003 conduce a resultados prácticamente 50% mayores que los obtenidos con otros tratamientos.

4.- AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer la ayuda económica para la realización del trabajo a través del proyecto del MINECO-2013 (MAT- 2013-47031-C2-1-R) titulado "ESTUDIO DE LA ADHERENCIA EN LAMINADOS HIBRIDOS ALUMINIO-POLIPROPILENO FIBRA DE VIDRIO".

5.- BIBLIOGRAFIA

- [1] Valea, A.; González, B., González, M.L.; "Tratamientos químicos superficiales por maleinización, fosfatación, ataque nítrico, imprimación y con metacrilato de glicidilo sobre láminas de Al2024 para mejorar la unión con materiales de baja energía superficial". Proceed. Actas XIV CNMAT(2016).
- [2] Valea, A.; González,B.; González,M.L.; "Tratamientos de silanización y medida de propiedades de superficies de Al2024 para su posterior adhesión a otros materiales". Proceed. Actas XIV CNMAT (2016).

VALORIZACIÓN DE LOS ÁRIDOS RECICLADOS EN EL ÁMBITO DE LA INGENIERÍA CIVIL

B. Cantero^{1*}, I. F. Sáez del Bosque¹, A. Matías¹, M. Frías², M. I. Sánchez de Rojas², C. Medina^{1}**

¹Departamento de Construcción Escuela Politécnica de Cáceres, Unidad Asociada "SOSMAT"
UEX-CSIC, Universidad de Extremadura

Avenida de la Universidad s/n, 10003, Cáceres (España)

e-mail: bcanterochaparro@gmail.com*/cmedinam@unex.es**

²Departamento de Cemento y Reciclado de Materiales, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Consejo Superior de Investigaciones Científicas
C/ Serrano Galvache, 4, 28033, Madrid (España)

Resumen: La reutilización de los residuos procedentes de la actividad de la construcción y demolición es un aspecto prioritario en el actual contexto europeo de sostenibilidad que trata de reducir y minimizar el volumen de residuos que son generados en las actividades industriales y su posterior acumulación en vertederos. Los residuos derivados de estas actividades constituyen uno de los flujos más importantes de residuos tanto en el ámbito nacional como en el europeo. El presente trabajo de investigación versa sobre la caracterización de los áridos reciclados resultantes en el proceso tecnológico llevado a cabo en diferentes plantas de gestión de residuos de la construcción y demolición (RCD) de la comunidad autónoma de Extremadura, evaluando de este modo su posible aplicabilidad dentro del ámbito de la ingeniería civil. Los resultados obtenidos permiten establecer que los áridos reciclados analizados cumplen, en su mayoría, con las recomendaciones exigidas en el Pliego de Prescripciones Técnicas Particulares para Obras de Carreteras y Puentes (PG-3) para su uso como capas estructurales (sub-base) y para capas de firme de categoría de tráfico pesado T2 a T4.

Palabras clave: áridos reciclados, construcción, demolición, valorización, sub-base.

1.- INTRODUCCIÓN.

Los residuos constituyen unos de los principales retos de las sociedades modernas, en particular de las más avanzadas e industrializadas [1], basadas en un modelo económico de crecimiento lineal (extraer, producir, consumir y eliminar). Actualmente, este modelo de crecimiento supone una amenaza en la competitividad y sostenibilidad de las sociedades modernas. Por ello, las nuevas políticas europeas estimulan el desarrollo de una economía circular, en la cual el valor de los productos, materiales y recursos se mantengan durante el mayor tiempo posible, minimizando la generación de residuos, y contribuyendo a un crecimiento de la sociedad inteligente y sostenible (Estrategia Europea 2020) [2]. En España se generaron 27 millones de toneladas de residuos en el año 2012, según datos del Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022 [3], de los cuales un tercio de los residuos generados fueron residuos de la construcción y demolición (RCD) [4]. Muchos de estos materiales son reciclables, de manera que pueden recuperarse y transformarse para su uso en un nuevo ciclo de vida útil. El reciclado de los residuos procedentes de la construcción y demolición se regula mediante la normativa Europea [5], nacional y autonómica de gestión de residuos, en las cuales se establece que la tasa de valorización de estos residuos sea igual o superior a un 70% para el año 2020. Actualmente, la tasa de reutilización de RCD en España varía entre el 14% - 17% [6], muy lejos del objetivo

marcado a nivel europeo, lo que supone la necesidad por parte de las administraciones autonómicas y locales, del desarrollo de instrumentos normativos que favorezcan y premien aquellos proyectos o actuaciones que prevean la reutilización de los residuos en las distintas fases de ejecución de la obra. En base a esta finalidad y con el objetivo de alcanzar una mayor tasa de valorización se han publicado algunas normas sobre el uso de áridos reciclados.

Una de ellas es la Orden/FOM/2523/2014 de 12 de diciembre, por la que se actualizan determinados artículos del Pliego de Prescripciones Técnicas Generales para Obras de Carreteras y Puentes, relativos a materiales básicos, a firmes y pavimentos, y a señalización, balizamiento y sistemas de contención de vehículos (PG-3) permitiendo el uso de áridos reciclados como material granular para capas estructurales de firme de categoría de tráfico pesado T2 a T4 [7], correspondiente al 64% del total de la red de carreteras del estado [8]. Por otro lado la Instrucción de Hormigón Estructural (EHE-2008) introduce en su Anejo 15 y 19 la posibilidad de utilizar áridos reciclados gruesos en la fabricación de hormigón estructural no estructural, respectivamente [9].

En este trabajo de investigación se han analizado los áridos resultantes del proceso de gestión de diferentes plantas de RCD de la comunidad de Extremadura,

evaluando su posible uso como capas estructurales (sub-base) para capas de firme.

2.- MATERIALES Y METODOLOGÍA.

2.1- Materiales.

Para este estudio, se tomaron 4 muestras de áridos reciclados (ZA-1 a ZA-4) procedentes de varias plantas fijas de reciclado de la comunidad de Extremadura. Para cada material se recogieron muestras representativas de los acopios de las plantas, siguiendo las recomendaciones de la norma UNEEN 932-1.

2.2- Metodología.

Una vez recogidas las muestras y recepcionadas en el laboratorio, se llevó a cabo un pre-acondicionamiento de las mismas, consistiendo éste en introducir los áridos en el interior de una estufa a 50 °C durante aproximadamente 72 horas, hasta alcanzar masa constante. Posteriormente, se procedió a la caracterización composicional de las mismas, según la norma EN 933-11. Una vez clasificados, se procedió a estudiar su potencial uso como material de construcción en ingeniería civil, estudiándose los requisitos exigidos en el artículo 510 “Zahorras” del PG-3, que establece los requisitos de los materiales granulares para su uso en capas de firme. La Tabla 1, muestra las propiedades estudiadas y la metodología empleada para llevar a cabo la caracterización geométrica, física, mecánica y química de los áridos reciclados.

Tabla 1. Ensayos de caracterización realizados a los áridos reciclados.

Propiedad	Parámetro	Norma
Geométrica	Distribución de Partículas	UNE EN 933-1
	Índice de Lajas	UNE EN 933-3
Física	Equivalente de Arena	UNE EN 933-8
	Plasticidad	UNE 103103-103104
	Caras de Fractura	UNE EN 933-5
Mecánica	Coefficiente de los Ángeles	UNE EN 1097-2
Química	Pérdida en el Ensayo de Sulfato de Magnesio	UNE EN 1367-2
	Contenido en Azufre	UNE EN 1744-1
	Contenido en Sulfatos Solubles	UNE EN 1744-1

Para la realización de todos los ensayos fue necesario tomar a partir de la muestra recepcionada una muestra representativa de los áridos, según la norma UNE EN 932-2.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1- Clasificación composicional.

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos de la clasificación composicional de la fracción 5/40 mm de los áridos analizados.

En la misma, puede observarse que los áridos reciclados están constituidos principalmente por hormigón, mortero, áridos naturales con mortero adherido (51,49% - 83,65%) y árido natural sin mortero adherido (14,18%

- 40,30%). Asimismo, también se pueden encontrar de forma minoritaria otros componentes, tales como: material cerámico (0,16% - 0,90%) y materiales bituminosos (1,63% - 7,29%). A partir de estos resultados, los cuatro áridos reciclados pueden clasificarse como áridos reciclados de hormigón al tener un contenido de Rc+Ru >95% peso tal y como queda definido en la EHE-08 [9].

Tabla 2. Composición de los áridos reciclados.

Clase	Tipo	Peso %			
		ZA-1	ZA-2	ZA-3	ZA-4
Rc	Hormigón y mortero	83,65	51,49	78,81	58,50
Ru	Árido natural	14,18	40,30	19,51	36,14
Rb	Material cerámico	0,51	0,90	0,93	0,16
Ra	Material bituminoso	1,63	7,29	0,70	5,17
Y	Yeso	0,00	0,01	0,00	0,00
FL	Partículas flotantes	0,02	0,00	0,05	0,03
X2	Otros ^(a)	0,00	0,00	0,00	0,00

(a) Madera, vidrio, plástico, metales.

3.2- Distribución de partículas.

La Figura 1 muestra los resultados granulométricos de los cuatro áridos analizados, así como los husos granulométricos fijados (ZA 0/32 y ZA 0/20) por el PG-3. Como se puede observar en la misma, la distribución granulométrica de los áridos ZA-1 y ZA-2 se encuentran dentro del huso granulométrico de la ZA 0/32, y los áridos ZA-3 y ZA-4 están dentro del huso granulométrico de la ZA 0/20. Adicionalmente, todos los áridos estudiados cumplen que el cernido por el tamiz 0,063 mm es menor a dos tercios del cernido por el tamiz 0,250 mm de la misma norma. La distribución granulométrica continua de los áridos estudiados permitirá alcanzar una mayor interacción entre partículas y por lo tanto un mayor grado de compacidad y resistencia mecánica en las capas de firme[10].

3.3- Caracterización como material para sub bases de carretera.

La Tabla 3 recoge los resultados de caracterización física, mecánica y química de los áridos reciclados, así como los límites establecidos por el PG-3 para categorías de tráfico de T2 a T4 (menos de 800 vehículos pesados/día). Los valores obtenidos en este trabajo se encuentran en el rango de valores obtenidos previamente por otros autores [10] [11] [12] [13].

Como se puede observar en la tabla los áridos reciclados analizados cumplen en su mayoría con los límites establecidos por la norma. Adicionalmente, todos los materiales son no plásticos y su índice de Lajas se encuentra por debajo del valor límite marcado por el PG-3.

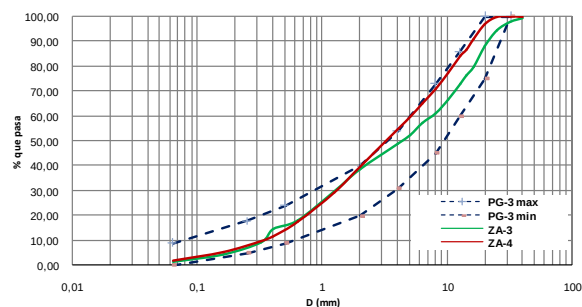
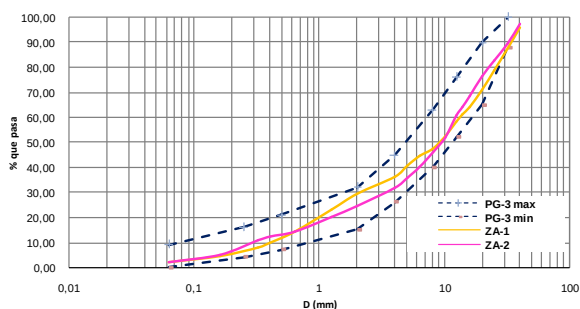


Figura 1. Husos granulométricos de ZA 0/32 (izq), ZA0/20 (der) según PG-3 y distribución granulométrica de los áridos reciclados (% en masa que pasa)

Respecto a las caras de fractura (partículas trituradas y totalmente redondeadas) indicar que no se trata de una propiedad crítica, puesto que todos los áridos reciclados cumplen con el límite establecido por el PG-3, excepto la ZA-3 que tiene un porcentaje de caras totalmente redondeadas un poco superior al requisito exigido.

En cuanto a la resistencia a la fragmentación, esta propiedad está intrínsecamente relacionado con su composición. Los resultados obtenidos permiten observar que los áridos reciclados tienen coeficientes de

los Ángeles superiores al 30% y 35% en peso, incumpliendo de este modo el límite establecido para las categorías de tráfico de T2 a T4, respectivamente. Sin embargo, los valores obtenidos (34%-43%) se encuentran en consonancia a los obtenidos previamente por otros autores [14] [15] [16]. Estos valores obtenidos se deben a la presencia de mortero adherido y hormigón en la composición de los áridos reciclados. Estos componentes se caracterizan por ser materiales porosos, presentar grietas y tener una menor resistencia al desgaste [17] [18].

Tabla 3. Propiedades de los áridos reciclados y límites establecidos por el PG-3

Propiedad	ZA-1	ZA-2	ZA-3	ZA-4	Límite PG-3
Índice de Lajas (IF) (% en peso)	6,3	9,4	12,9	12,5	FI<35
Partículas trituradas (% peso)	79	92	85	89	T1-T2 $\geq$ 70 T3-T4 $\geq$ 50
Partículas totalmente redondeadas (% en peso)	7	3	12	10	T1-T4 $\leq$ 10
Coefficiente de los Ángeles (LA) (% en peso)	41	34	43	38	T00-T2 $\leq$ 30 T3-T4 $\leq$ 35
Equivalente de arena (SE) (mm)	38	41	53	44	T2-T4 $>$ 35
Plasticidad	NP	NP	NP	NP	No Plástico (NP)
Sulfato de Magnesio (MgO) (% en peso)	9,7	10,9	10,4	10,2	$\leq$ 18 %
Compuestos de azufres totales (S) (% en peso)	0,19	0,12	0,16	0,08	$\leq$ 0,5 % ^(a) $\leq$ 1 % ^(b)
Sulfatos solubles (SO ₃) (% en peso)	0,06	0,06	0,07	0,03	$<$ 0,7 %

(a) Materiales en contacto con capas tratadas con cemento, (b) Resto de casos

La pérdida de peso de los áridos reciclados tras 5 ciclos de inmersión en sulfato de magnesio se encuentra por debajo de los límites establecidos en la norma, garantizando de este modo la estabilidad de los mismos frente a los cambios térmicos, lo que permitirá garantizar la estabilidad de los mismos a lo largo de su vida de servicio.

Finalmente, el contenido de compuestos de azufre totales y sulfatos solubles de los áridos reciclados se encuentran por debajo del límite marcado por el PG-3.

4.- CONCLUSIONES.

En este trabajo de investigación se han estudiado cuatro áridos reciclados procedentes de diferentes plantas de reciclaje ubicadas en la comunidad autónoma de Extremadura, con el fin de estudiar su potencial uso como material de construcción en ingeniería civil.

Las principales conclusiones extraídas del presente trabajo son:

- Los áridos reciclados analizados cumplen, en su mayoría, los requisitos físicos, químicos, mecánicos y durables marcados en el PG-3 para su uso como zahorras en la construcción de sub-bases para carreteras de categoría de tráfico pesado T2 a T4.
- La propiedad crítica de estos materiales reciclados para su uso en la construcción de capas estructurarles es la resistencia a la fragmentación.
- El uso de áridos reciclados procedentes de los RCD, como material de construcción en ingeniería civil, es una solución viable. Su valorización como material de construcción podrá contribuir a aumentar la tasa de reciclaje en España, reducir la necesidad de recursos primarios (minerales y energía), reducir el coste en las obras de construcción y disminuir el impacto ambiental en la búsqueda y apertura de nuevas canteras

- Los ensayos de caracterización realizados en este estudio deben complementarse con ensayos en tramos de prueba de carreteras, para evaluar su uso potencial y superar de este modo la desconfianza existente por los ingenieros en el uso de estos nuevos materiales.

5.- AGRADECIMIENTOS

Finalmente, señalar que este trabajo ha sido realizado gracias a la financiación de los proyectos de investigación BIA 2013-48876-C3-1-R and BIA 2013-48876-C3-2-R concedidos por el Ministerio de Ciencias e Innovación, así como por el convenio de colaboración entre la Consejería de Fomento, Vivienda, Ordenación del Territorio y Turismo de la Junta de Extremadura y la Universidad de Extremadura para el desarrollo de un proyecto de investigación sobre “Valorización de los residuos de la construcción y demolición (RCD) en aplicaciones dentro del ámbito de las infraestructuras viarias”. Asimismo, agradecer la financiación de la ayuda GR 15064 concedida al grupo de investigación MATERIA por parte de la Junta de Extremadura y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional – FEDER.

6.- REFERENCIAS

- [1] Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, "Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2008-2015," ed. BOE, nº49 (26/02/2009).
- [2] Comisión E. (2016). Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions. Towards a circular economy: A zero waste programme for Europe. <http://ec.europa.eu/environment/circulareconomy/pdf/circular-economy-communication.pdf>
- [3] Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. "Resolución de 16 de noviembre de 2015, de la Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental y Medio Natural, por la que se publica el Acuerdo del Consejo de Ministros de 6 de noviembre de 2015, por el que se aprueba el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos (PEMAR) 2016-2022," BOE, nº 297 (12/12/2015).
- [4] Comisión E. "Service contract on management of construction and demolition waste-SR1. European Commission," ed, 2011.
- [5] Ministerio de la Presidencia, "RD 105/2008 por la que se regula la producción y gestión de los residuos de la construcción y demolición," BOE, nº 38 (13/02/2008).
- [6] C. Medina, W. Zhu, T. Howind, M. Frías, and M. S. de Rojas, "Effect of the constituents (asphalt, clay materials, floating particles and fines) of construction and demolition waste on the properties of recycled concretes," *Construction and Building Materials*, vol. 79, pp. 22-33, 2015.
- [7] Ministerio de Fomento, "Orden FOM/2523/2014, del 12 de diciembre, por la que se actualizan determinados artículos del pliego de prescripciones técnicas generales para obras de carreteras y puentes (PG-3/75), relativos a materiales básicos, a firmes y pavimentos, y a señalización y balizamiento de vehículos.," ed. BOE, 2015, pp. 584-1096.
- [8] Marianini A. C , "Jornadas sobre el reciclaje de residuos como materiales alternativos a la construcción," ed, 2015.
- [9] Ministerio de Fomento, "Instrucción Hormigón Estructural. EHE-08," ed. BOE, 2008, pp. 1-304.
- [10] C Medina, I. F., Sánchez del Bosque. Matías, B. Cantero, E. Asensio, and M.I., Sánchez, "Recycled aggregate: Compliance with legal requirements," ed. II International Conference on Concrete Sustainability ICCS16, 2016, pp. 1360-1367.
- [11] F. Agrela, J. Ayuso, and M. López, "Estudio comparativo de los áridos reciclados de hormigón y mixtos como material para sub-bases de carreteras," *Materiales de construcción*, vol. 61, pp. 289-302, 2011.
- [12] A. R. Chini, S.-S. Kuo, J. M. Armaghani, and J. P. Duxbury, "Test of recycled concrete aggregate in accelerated test track," *Journal of Transportation Engineering*, vol. 127, pp. 486-492, 2001.
- [13] T. C. Hansen and H. Narud, "Strength of recycled concrete made from crushed concrete coarse aggregate," *Concrete International*, vol. 5, pp. 79-83, 1983.
- [14] R. S. Ravindrarajah, Y. Loo, and C. Tam, "Recycled concrete as fine and coarse aggregates in concrete," *Magazine of Concrete Research*, vol. 39, pp. 214-220, 1987.
- [15] M. S. De Juan and P. A. Gutiérrez, "Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate," *Construction and Building Materials*, vol. 23, pp. 872-877, 2009.
- [16] V. W. Tam, X. Gao, and C. Tam, "Microstructural analysis of recycled aggregate concrete produced from two-stage mixing approach," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp. 1195-1203, 2005.
- [17] I. Vegas, J. Ibañez, J. San José, and A. Urzelai, "Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction," *Waste Management*, vol. 28, pp. 565-574, 2008.
- [18] T. Park, "Application of construction and building debris as base and subbase materials in rigid pavement," *Journal of Transportation Engineering*, vol. 129, pp. 558-563, 2003.

CARACTERIZACION DE MATERIALES MEDIANTE TECNICAS DE ANALISIS CON HACES DE IONES

J. García López^{1,2}, F.J. Ferrer¹, M.C. Jiménez Ramos¹

¹CNA (U. Sevilla, J. Andalucía, CSIC), Av. Thomas A. Edison 7, 41092 Sevilla, Spain, fjgl@us.es

²Dept. de Física Atómica, Molecular y Nuclear. Universidad de Sevilla. Av. Reina Mercedes s/n. 41012 Sevilla, Spain

Resumen: Los métodos analíticos con haces de iones, comúnmente conocidos como técnicas IBA (del inglés Ion Beam Analysis), utilizan iones ligeros tales como protones o núcleos de He con energías entorno al MeV para determinar, de manera no destructiva, concentraciones pequeñas de elementos cerca de la superficie de un sólido. En este trabajo describiremos brevemente los fundamentos físicos de algunas de estas técnicas: Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Particle Induced X-Ray Emission (PIXE), Nuclear Reaction Analysis (NRA) y canalización iónica. Típicamente, combinando varios métodos IBA se pueden analizar de manera cuantitativa todos los elementos presentes en un sólido, con sensibilidades del orden de varias ppm y resolución en profundidad ≈ 100 Å.

Como ejemplos de aplicación de estas técnicas en el campo de la Ciencia de Materiales, comentaremos algunos trabajos realizados en colaboración con diversos grupos de investigación, como la determinación de los coeficientes de reparto del N en aceros superduplex, la caracterización de capas finas de silicio poroso con burbujas de He o la creación de semiconductores magnéticos mediante implantación iónica.

Palabras clave: haces de iones, RBS, PIXE, NRA, canalización iónica.

1. INTRODUCCIÓN.

Los pequeños aceleradores de partículas, como los que se encuentran en el Centro Nacional de Aceleradores (CNA) de Sevilla (Fig. 1), producen haces de iones estables de prácticamente cualquier elemento de la tabla periódica con un rango de energía típico entre centenares de keV y algunos MeV.



Figura 1. Acelerador Tandem de 3 MV del CNA.

Una aplicación de gran utilidad en Ciencia de Materiales consiste en irradiar un material con iones para modificar sus propiedades físicas mediante implantación iónica. Las fluencias típicas empleadas varían entre 10^{12} – 10^{16} iones/cm², con tiempos típicos de implantación entre algunos minutos y algunas horas. Por otro lado, los iones más ligeros (H⁺, D⁺, He⁺...) se suelen emplear para obtener la composición y estructura de las muestras a través del análisis de los productos inducidos entre el haz incidente y los átomos del blanco (rayos X, partículas retrodispersadas, productos de reacciones nucleares). Estos métodos analíticos, comúnmente conocidos como técnicas IBA (del inglés Ion Beam Analysis), constituyen una potente

herramienta de caracterización de la superficie de un sólido y en numerosas ocasiones proporcionan valiosa información complementaria con otros métodos de análisis comúnmente empleados (SEM-EDX, XPS, SIMS, ICP-MS, etc.).

De manera general, las técnicas IBA son [1]:

- insensibles a la estructura físico-química de las muestras, proporcionando un **análisis elemental**. Combinando varias técnicas IBA se puede obtener información sobre **todos los elementos** presentes en una muestra (desde H hasta Pu)
- de carácter **no destructivo** para muestras estables (metales, semiconductores, óxidos); las muestras delicadas (plásticos, papel, etc.) pueden ser modificadas por calentamiento o descomposición química.
- de un **sensibilidad elevada**, con límites de detección de varias ppm o 10^{12} – 10^{13} at/cm²
- **superficiales**: limitadas a las **primeras micras** de un sólido, con una **resolución en profundidad ≈ 10 – 100 nm**
- **rápidas**: el tiempo de medida de un espectro es generalmente de algunos minutos
- susceptibles de proporcionar una **resolución lateral de algunas micras** si se dispone de una microsonda nuclear
- poco exigentes frente a la preparación previa de las muestras, las cuales se pueden **analizar en vacío o aire**.
- capaces de proporcionar **cantidades absolutas** de átomos de una especie o de un isótopo dado en la muestra analizada.

2.- FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS IBA.

Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Consideremos la dispersión elástica de un proyectil de masa M_1 , número atómico Z_1 y energía inicial E_0 a un ángulo Θ ($> 90^\circ$) por un átomo M_2 , Z_2 que se encuentra en la superficie de nuestro blanco. Tras la colisión, la energía del ion dispersado E , viene determinada por la conservación de la energía cinética y el momento lineal del sistema a través del factor cinemático K [1]:

$$E = K(M_1, M_2, \Theta) \times E_0, \quad (K < 1) \quad (1)$$

Fijando el ángulo de detección, la medida de E proporciona el valor de M_2 de manera que podemos identificar los distintos elementos presentes en la muestra. Sin embargo no es posible distinguir entre dos átomos pesados puesto que K es una función creciente con M_2 y tiende asintóticamente a la unidad.

La probabilidad de que se produzca la dispersión viene gobernada por la fórmula de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2}{4E_0 \sin^2 \frac{\Theta}{2}} \right)^2 \quad (2)$$

Esta expresión analítica permite la cuantificación del número de átomos de la especie considerada. En el caso de muestras gruesas, los iones incidentes van perdiendo su energía de manera progresiva a medida que penetran en el sólido, debido principalmente a colisiones inelásticas con los electrones del blanco. La energía con la que los iones dispersados llegan al detector dependerá tanto de la masa del núcleo dispersor como de la profundidad a la que se encuentra. Es este proceso el que permite determinar los perfiles de composición de los blancos analizados. La Fig. 2 muestra un espectro típico de RBS para estudiar el espesor y la composición de una capa delgada.

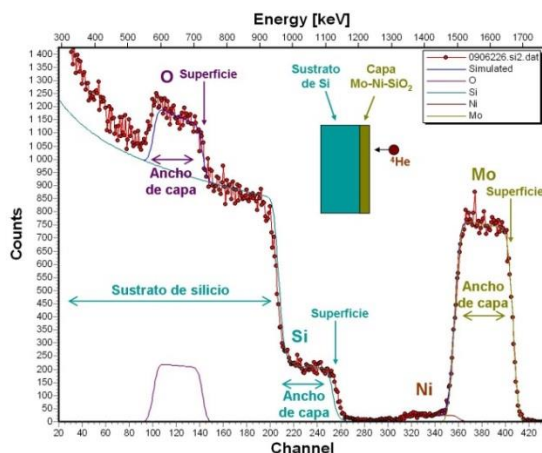


Figura 2. Espectro RBS de una capa fina de Mo-Ni-Si-O depositada sobre un sustrato de Si.

Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)

Al penetrar en la materia los iones incidentes producen la ionización de los átomos del blanco. El proceso de desexcitación del átomo viene acompañado por la emisión de rayos X, cuyas energías son características de los elementos presentes en la muestra y cuyas intensidades son proporcionales a la concentración de dichos elementos. El espectro de rayos X resultante se analiza utilizando detectores de semiconductores, cuya

ventana de entrada filtra los fotones de baja energía (< 1 keV), por lo que la técnica PIXE permite la cuantificación simultánea de todos los elementos de una muestra más pesados que el Ne. El análisis cuantitativo incluye la probabilidad de ionización atómica y posterior emisión de los rayos X, la pérdida progresiva del haz en el blanco y la atenuación de los rayos X en la misma muestra. En muchos aspectos, el PIXE es equivalente a la bien conocida técnica EDX pero utilizando iones (generalmente protones) en lugar de electrones. Esto proporciona una de las principales ventajas del PIXE frente a EDX, ya que el fondo producido por la radiación de frenado de las partículas incidentes es despreciable para los protones en comparación con el observado en microscopía electrónica, debido a la gran diferencia entre las masas de ambos proyectiles. El fondo característico en PIXE procede principalmente de la radiación de frenado de los electrones secundarios producidos y de la radiación gamma proveniente de reacciones nucleares. Esto limita la sensibilidad de esta técnica, aunque con todo ello el PIXE presenta unos límites de detección mucho menores que el EDX (Fig. 3), siendo típicamente de decenas de ppm.

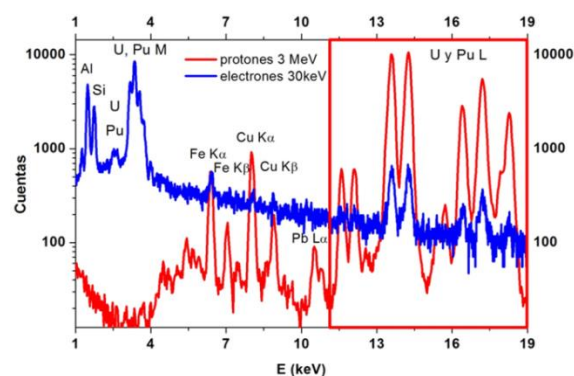


Figura 3. Espectros PIXE y EDX de una partícula radiactiva. El detector PIXE porta un filtro que atenúa los rayos X por debajo de 4 keV.

Nuclear Reaction Analysis (NRA)

A las energías del orden del MeV un ion puede penetrar la barrera coulombiana de los núcleos ligeros presentes en el blanco produciendo una reacción nuclear. En la notación más convencional [1], la reacción nuclear se escribe como $X(a, b)Y$, donde a representa el ion incidente que interacciona con el núcleo X dando lugar a una partícula ligera b (o a un fotón γ) que se detectará y a otra más masiva Y llamada núcleo residual. Los siguientes ejemplos muestran reacciones nucleares utilizadas comúnmente para el análisis de elementos ligeros: $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$, $^{11}\text{B}(p, \alpha)^8\text{Be}$, $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$, $^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$, $^{16}\text{O}(d, p)^{17}\text{O}$ (ver Fig. 4), $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$. La técnica NRA se aplica principalmente para determinar perfiles de concentración de elementos ligeros presentes en matrices más pesadas. Sin embargo, contrariamente a las técnicas multielementales RBS y PIXE, en NRA debido a la especificidad de las reacciones nucleares, generalmente se requiere unas condiciones experimentales distintas para cada isótopo analizado.

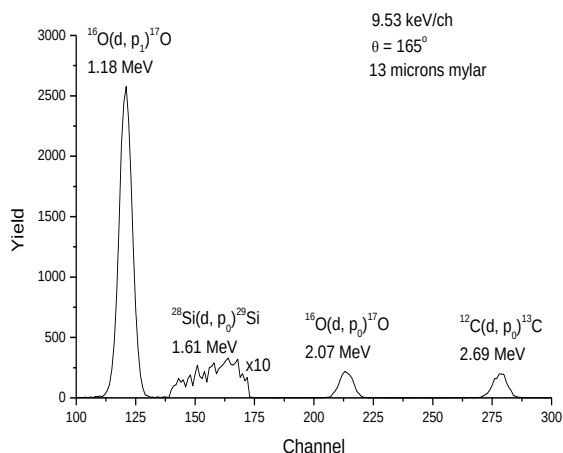


Figura 4. Espectro NRA de una capa delgada de Fe_2O_3 de 78 nm de espesor depositada sobre un sustrato de Si. La señal que aparece a alta energía es debida a la presencia de una pequeña cantidad de C en superficie.

Canalización iónica (Channeling)

Cuando el haz de iones se hace incidir sobre la dirección de un eje principal o de un plano de una muestra monocristalina, las colisiones sucesivas con los átomos del blanco regularmente espaciados están altamente correlacionadas. Esto tiene una gran influencia en el movimiento de los iones a través de la red, dando lugar al efecto de canalización iónica o “channeling” [2] que mantiene a los iones lejos de los planos o hileras de átomos induciendo una fuerte disminución en el rendimiento observado en RBS, PIXE o NRA (Fig. 5).

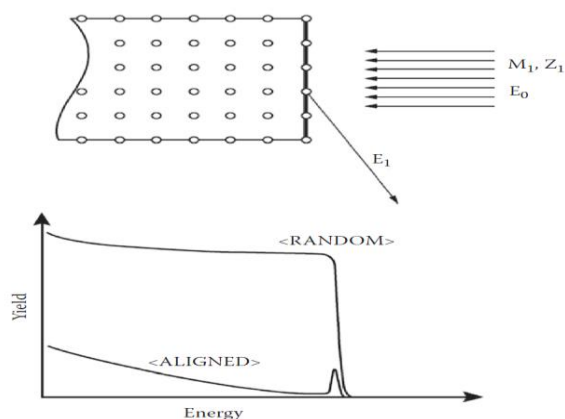


Figura 5. Espectros RBS adquiridos en geometría “random” y en canalización a lo largo de un eje principal de un monocristal, en cuyo caso la señal decrece unos dos órdenes de magnitud.

El efecto de la canalización tiene diversas aplicaciones en Ciencia de Materiales, como el estudio de crecimiento epitaxial de capas finas, la localización de impurezas dentro de una red cristalina o al análisis de defectos cristalinos en función de la profundidad.

3.- EJEMPLOS.

Determinación de los coeficientes de reparto del N en aceros inoxidables superduplex [3]

Los aceros inoxidables superduplex (SDSSs) combinan el buen comportamiento mecánico de la fase ferrita (α -Fe) con la alta resistencia a la corrosión de la fase austenita (γ -Fe). Las propiedades de estos aceros dependen en gran medida del reparto de los distintos elementos que forman la aleación. La ferrita está generalmente enriquecida en P, Si, Cr y Mo mientras que el contenido en Ni, Mn y Cu en la fase austenita es mayor. El nitrógeno es un estabilizador potente de la austenita y su presencia incrementa la dureza y la resistencia a la corrosión en ambientes acuosos.

Si bien el contenido global del N en los SDSSs puede ser determinado fácilmente mediante analizadores elementales, la solubilidad de este elemento en las distintas fases metálicas requiere del uso de una técnica que combine una buena sensibilidad (contenido global de N $\sim 0,4$ % en peso) con una buena resolución lateral (tamaño de grano típico de unas pocas micras). A priori, se podría pensar en utilizar la técnica SEM-EDX trabajando con un detector sin ventana, pero la baja energía de los rayos X característicos del N ($K_\alpha = 392$ eV) excluyen esta posibilidad debido a la fuerte autoabsorción de los fotones en la propia muestra. En su lugar, se utilizó una microsonda nuclear con un haz de deuterones de 1.8 MeV focalizado hasta 5 micras. Se realizaron simultáneamente mapas de PIXE para determinar el contenido y distribución de los elementos metálicos (P, Si, Ni, etc...) y NRA para las medidas de N mediante la reacción nuclear $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$ (Fig. 6).

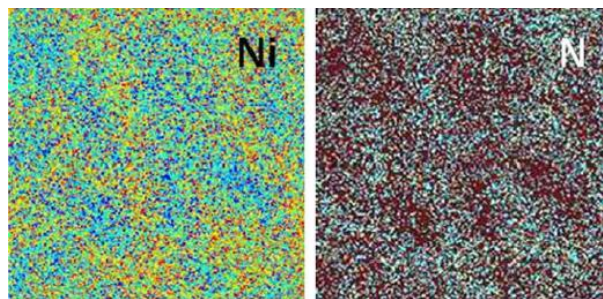


Figura 6. Mapas de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ de distribución de Ni y de N en un acero superduplex.

Como se puede observar, existe una clara correlación entre ambas imágenes, los granos que contienen una mayor concentración de Ni presentan a su vez un mayor contenido en N, hecho que corrobora la disolución preferencial del N en la fase austenita. El análisis cuantitativo de los espectros de NRA indican que los coeficientes de reparto ($\kappa_N = \text{wt}\%N(\alpha)/\text{wt}\%N(\gamma)$) en estos aceros presentan valores $\kappa_N = 0,34 - 0,66$.

Medidas de He en capas de silicio poroso

Recientemente se ha desarrollado una nueva metodología para producir recubrimientos amorfos de silicio poroso utilizando plasmas de helio mediante la técnica de magnetron sputtering, la cual permite un control de la porosidad y por tanto del índice de refracción del recubrimiento [4]. Los estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM) en combinación con la espectroscopía de pérdida de

energía de electrones (EELS) indican que el uso de He da lugar a una estructura con poros cerrados en los cuales este elemento queda atrapado de manera estable. Sin embargo, estas técnicas no proporcionan una cuantificación absoluta de la cantidad de He en las capas. El análisis composicional del recubrimiento poroso se puede realizar mediante RBS utilizando protones de 2,3 MeV (Fig. 7). En esas condiciones, debido a los efectos nucleares, la probabilidad de dispersión para elementos ligeros no obedece a la fórmula de Rutherford (2) y en el caso del He se incrementa un factor 300, aumentando de manera considerable la sensibilidad para detectar este elemento.

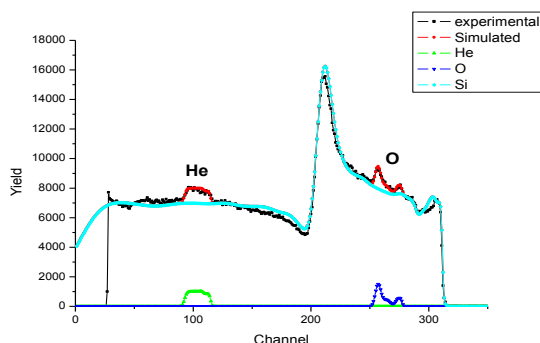


Figura 7. Espectro RBS de un recubrimiento de Si poroso. Las señales de O y He son claramente visibles sobre el fondo del sustrato de Si. El He está distribuido de manera uniforme (5% atómico) a lo largo de las primeras 2,5 μm de la capa mientras que el O presenta un perfil de concentración.

Estudio estructural de monocristales de SiC

El estudio de materiales semiconductores que exhiban al mismo tiempo propiedades ferromagnéticas ha suscitado un enorme interés científico en los últimos años debido a las posibilidades de desarrollar nuevos dispositivos opto-electrónicos con características avanzadas basados no solamente en la carga del electrón sino también en su spin [5]. El carburo de silicio (SiC) es un semiconductor de ancho gap (3,26 eV para el politipo 4H) que presenta unos coeficientes de difusión bajísimos para la mayoría de los dopantes, por lo que la única forma efectiva de producir el dopaje magnético es mediante implantación iónica. Las fluencias necesarias para inducir ferromagnetismo son bastante elevadas (del orden de 10^{16} iones/ cm^2), lo cual puede introducir daño estructural durante el proceso de implantación. La técnica de canalización iónica permite determinar la distribución en profundidad de los defectos cristalinos. En la Fig. 8 se observan diversos espectros de RBS de un monocristal de SiC [6]. El bajo rendimiento del espectro canalizado del sustrato virgen es un indicativo de la excelente calidad cristalina de este material. Tras la implantación a temperatura ambiente (1×10^{16} Ni^+/cm^2 , 850 keV), una parte del espectro canalizado alcanza el nivel del random, lo cual significa que se ha producido amorfización del cristal en esa región, que abarca desde la superficie hasta la primera micra de profundidad.

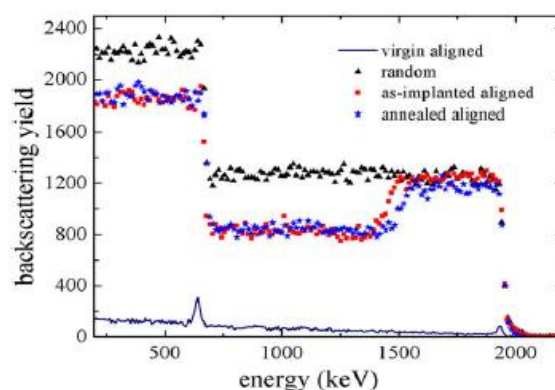


Figura 8. Espectros RBS/C de una muestra de SiC antes y después de la implantación a RT

Para evitar la amorfización, la implantación debe realizarse a alta temperatura, de manera que se promueva un “annealing” dinámico [6]. Esto puede verse en la Fig. 9, donde las irradiaciones se realizaron a 450°C. En ese caso, aunque se produce un importante desorden cristalino creciente con la fluencia, ninguna de las muestras se llega a amorfizar. Por otro lado, la señal que aparece a alta energía, correspondiente al Ni implantado, permite cuantificar y determinar la distribución de este elemento dentro de la matriz.

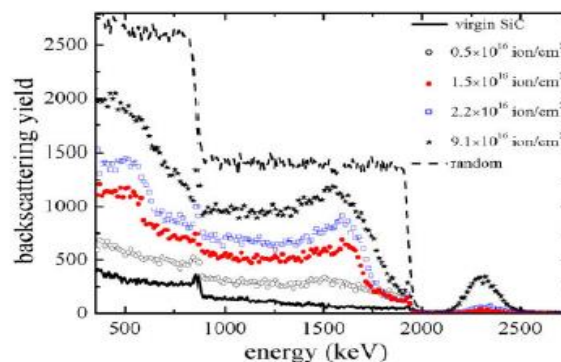


Figura 9. Espectros RBS/C de una muestra de SiC antes y después de la implantación a 450°C.

4.- REFERENCIAS

- [1] J.P. Hirvonen. Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis. Material Research Society, Eds. J.R. Tesmer y M.Nastasi, Pittsburgh, 1995.
- [2] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux. Materials analysis by ion channeling, Acad. Press., New York (1982).
- [3] C. Muñoz, Y. Morilla, J. Garcia Lopez, A. Paul, J.A. Odriozola. Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 2208-2211.
- [4] V. Godinho, J. Caballero Hernandez, D. Jamon, T.C. ojas, R. Schierholz, J. Garcia Lopez, F.J. Ferrer, A. Fernandez. Nanotechnology 24 (2013) 275604
- [5] S.J. Pearton et al. J. Appl. Phys. 93 (2003) 1.
- [6] J. Garcia Lopez, Y. Morilla, J.C. Cheang Wong, G. Battistig, Z. Zolnai, J.L. Cantin.. Nucl. Instr. Meth. B 267 (2009) 1097-1100.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AN ACTIVATED CARBON FROM PEACH STONES FOR ADSORPTION OF DYES

S. Álvarez-Torrellas¹, G. Ovejero¹, R. García-Lovera², A. Rodríguez¹, J. García¹

¹Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS), Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain
satorrellas@ucm.es; jgarcia@ucm.es

²Laboratorio de Materiales Microporosos en Catálisis y Adsorción, Departamento de Físico-Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Concepción, Región del Biobío, Chile.

ABSTRACT

Activated carbons synthesized from agricultural wastes precursors are an interesting alternative for their use as adsorbents and catalyst supports in the wastewater treatment field, and represent an important ecological benefit. The objective of this work was to evaluate the efficiency of a synthesized activated carbon from peach stones for the removal of methylene blue from aqueous solution. The textural, morphological and chemical characterization of the material was carried out, revealing the acidic nature of the solid. The effect of different experimental conditions on the adsorption capacity: initial methylene blue concentration, pH solution, adsorbent dosage and temperature have been investigated. The kinetic experimental data followed the pseudo-second order model. Adsorption isotherms were conducted at several operation temperatures, obtaining the largest methylene blue adsorption capacity value, 444.3 mg.g⁻¹, at the highest temperature, 333 K. The calculated thermodynamic parameters suggested that an endothermic and spontaneous process is occurring.

Keywords: Adsorption, Chemical activation, Dyes, Modelling, Thermodynamic parameters

1. INTRODUCTION.

The analysis of industrial effluents from textile, leather, paper, plastic, etc. reveals the presence of dyes, pigments and coloured organic compounds. In this context, it has been established that these compounds could possibly cause hazardous environmental pollution due to their toxic character and in addition they could inhibit the photosynthesis processes of the aqueous flora. There are evidence of the biotoxic, carcinogenic and genotoxic effects of many dyes and pigments, specifically those containing benzidine groups in their structure. Therefore, many studies have been conducted in order to demonstrate the potential mutagenic and carcinogenic effects of dyes on human health [1].

Methylene Blue, C₁₆H₁₈N₃SCl.3H₂O, is a cationic dye with a large molecular structure, used as a model compound for the adsorption of organic dyes from aqueous solution. It is usually used as a dye for leather and cellulosic fibres. Several harmful effects of methylene blue on aquatic ecosystems and a potentially carcinogenic behavior have been reported [2].

The conventional biological wastewater treatments cannot efficiently remove these compounds, which could reach drinking water sources and WWTPs sludge. So it is necessary to found new emerging alternatives to reduce the presence of these substances in surface waters. Various technologies such as adsorption, advanced oxidation processes, coagulation/flocculation, membrane and ion exchange techniques have been extensively carried out.

Adsorption on activated carbons prepared from biomass materials has revealed as an efficient methodology to treat secondary effluents in wastewater treatment plants. The synthesis of activated carbons from lignocellulosic precursors are a very interesting alternative versus the conventional commercial carbons due to a selection of the appropriate textural and chemical properties, which is possible by the optimization of the synthesis conditions, i.e. type of precursor and activation method [3].

From our knowledge, few works in the literature report the removal of methylene blue from water by an activated carbon synthesized from peach stones. The effects of the initial methylene blue concentration, pH solution, adsorbent dosage and temperature on the methylene blue adsorption behavior were studied. In addition, the equilibrium of the system and the thermodynamic of the adsorption process were investigated in order to establish the more proper adsorption mechanism.

2. MATERIALS AND METHODS.

2.1. Reactants.

Methylene Blue were purchased from Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany); orto-phosphoric acid (85 wt%) was obtained from Panreac. For the preparation of buffer solutions, citric acid 1-hydrate (purity > 99%, from Sigma-Aldrich), hydrochloric acid (37wt%, from Carlo Erba), sodium hydroxide (purity > 99%, from Sigma-Aldrich), boric acid (purity > 99.97%, from Sigma-Aldrich) and potassium chloride (purity > 99%,

from Sigma-Aldrich) were used. Ultrapure water was used in all the experiments.

2.2. Synthesis of the activated carbon.

Peach stones, a lignocellulosic waste widely generated in agricultural environments, are the precursor considered in this work. Prior to the treatment, raw materials were crushed and sieved in a range from 0.883 to 1.0 mm. Then, 60 g of peach stones were impregnated by using a 12 M H_3PO_4 solution in a round bottom flask immersed in an oil bath during 6 hours at 85 °C. After that, the impregnated material was vacuum filtered and then carbonized at 400 °C for 4 hours, under an air volumetric flow of 50 mL.min⁻¹ and at a heating rate of 5 °C min⁻¹. The thermal treatment was developed in a quartz reactor (i.d. 7 cm and length 100 cm) placed in a vertical furnace. At the end, the solid was thoroughly washed with de-ionized water until neutral pH of the rinsing waters and it was dried in oven at 110 °C during 24 h.

2.3. Characterization of the activated carbon.

The textural properties of the adsorbent were studied by N_2 adsorption-desorption isotherms at -196 °C, using a Micromeritics ASAP 2020 adsorption apparatus. The morphology of the material was analyzed by scanning electronic microscopy (SEM) by a JEOL JSM 6400 equipment at 22 keV.

The study of the surface functional groups of the adsorbent was carried out by infra-red spectrometry, recorded at 400-4600 cm⁻¹ using a Thermo Nicolet FT-IR spectrophotometer. Finally, the isoelectric point (pH_{IEP}) was obtained using a Zeta sizer Nano ZS equipment. In this case, the zeta potential measurements were carried out with 0.05 g of sample suspended in 20 mL of deionized water, and adjusting the pH with either 0.1 M HCl or 0.1 M NaOH solutions.

2.4. Batch adsorption studies.

The adsorption tests were carried out using different experimental conditions, in order to study their influence on the adsorption capacity. All adsorption experiments were performed in a LabMate orbital shaker, using 50 mL-vessels and a constant shaking rate (250 rpm). In the adsorption tests different operational conditions, e.g., initial methylene blue concentration (25-200 mg.L⁻¹), pH of the solution (4-10), adsorbent dosage (0.4-1.6 g.L⁻¹) and temperature solution (30-60 °C) were varied. Samples were filtered in 0.45 µm nylon filters and the methylene blue concentration was analyzed using a Shimadzu UV-2401PC UV-Vis spectrophotometer.

3. RESULTS AND DISCUSSION.

3.1. Characterization of the activated carbon.

The shape of the N_2 adsorption-desorption isotherm at -196 °C of the activated carbon (Fig. 1a) reveals the microporous structure of the material, suggesting an acceptable percentage of mesoporosity. A significant desorption hysteresis was observed at P/P^0 values from

1.0 to 0.4. The specific surface area of the solid, determined by using BET equation was of 1521 m².g⁻¹. The pore size distribution of the material is depicted in Fig. 1b, showing a bimodal distribution in the micro and mesopore range.

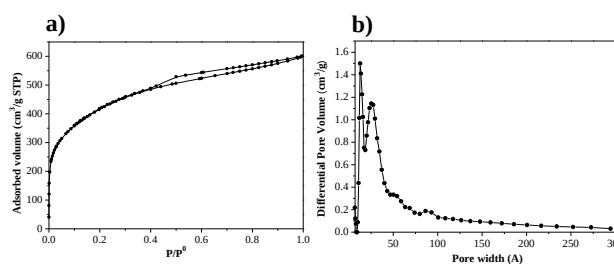


Figure 1. (a) N_2 adsorption-desorption isotherms at -196 °C; (b) Pore size distribution of the synthesized activated carbon.

Infrared spectrum of the synthesized activated carbon is shown in Figure 2. The material showed a typical broad peak at around 3400 cm⁻¹ which is associated to hydroxylic groups. The solid also shows peaks at 2850-2920 cm⁻¹ which are indicative of the stretching vibrations of aliphatic groups -CH₂-. The band at 1629 cm⁻¹ suggested the presence of C=C stretching vibrations or systems like as diketone, ketoester and quinone. The peaks observed from 1558 to 1461 cm⁻¹ can be attributed to both carboxyl C=O stretching and non-aromatic carboxylic acid and lactone structures. The intensity of the peak at around 1118 cm⁻¹ is associated with C-O stretching vibrations, and the bending O-H modes of phenol structures.

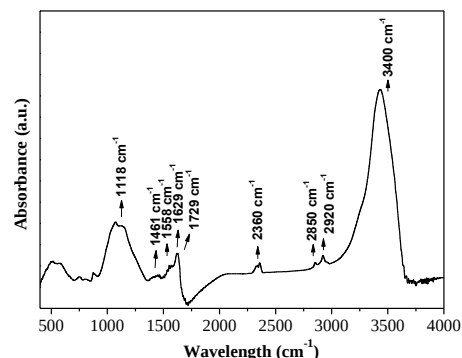


Figure 2. FT-IR spectra of the synthesized activated carbon.

The scanning electron microscope (SEM) images of the activated carbon are shown in Figures 3a-b. The micrographs show a well-developed and homogeneous porous structure.

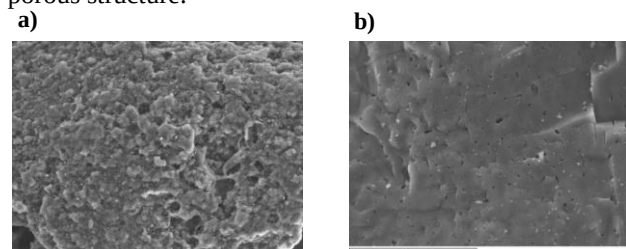


Figure 3. SEM micrographs of the synthesized activated carbon.

Finally, zeta potential changes as a function of pH solution range from 2.5 to 9.8 were investigated, determining that the isoelectric point (pH_{IEP}) of the material occurred at $\text{pH} = 3.0 \pm 0.25$.

3.2. Effect of initial concentration on adsorption process.

The amount of methylene blue adsorbed (q , mg.g^{-1}) at different initial concentrations onto the lignocellulosic-activated carbon is depicted in Figure 4a. It was observed that the adsorption of methylene blue gradually increased with the time and then attained the equilibrium at about 50 hours; although, the kinetic plot shows a fast increasing in the adsorption capacity achieved during the first 1 hour. The fast adsorption at the initial stage is due to the relatively high contribution of mesoporous in the porous structure of the activated carbon.

As it was expected, for the variation of the initial concentration from 25 to 200 mg.L^{-1} , the adsorption capacity increased from 29 to 239 mg.g^{-1} , showing that the removal of dye depends on the initial concentration.

3.2. Effect of pH solution on adsorption process.

The evolution of methylene blue adsorption capacity versus time at different pH solution values is shown in Figure 4b. The adsorption capacity increased at initial times and it gradually reached the equilibrium stage. The equilibrium time obtained for all the tested pH values was of approximately 48 hours. Appreciable changes in the adsorption capacity were not observed by changing the pH solution. This behavior could be explained taking into account that all the studied pH solution was higher than the adsorbent isoelectric point ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 3.0 \pm 0.25$). This means that, at the tested pH range, the carbon surface was negatively charged, which does favor the adsorption of methylene blue cations due to electrostatic attraction forces [4].

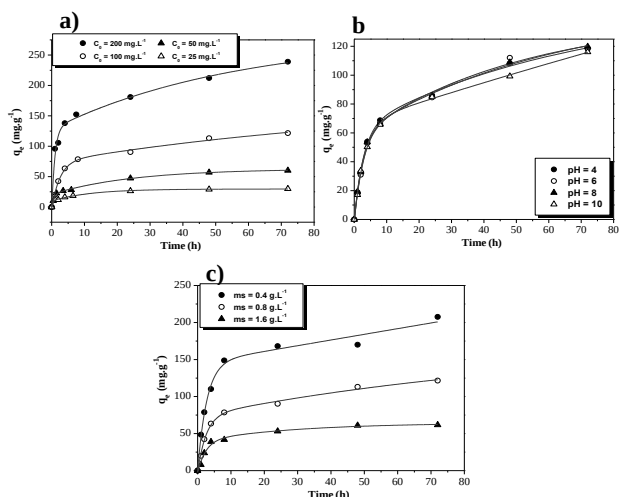


Figure 4. Effect of (a) initial methylene blue concentration, (b) pH solution, (c) adsorbent dosage on the methylene blue adsorption capacity onto activated carbon.

3.3. Effect of adsorbent dosage on adsorption process.

The effect of the adsorbent dosage on the removal of methylene blue from aqueous solutions is shown in Figure 4c, varying this parameter from 0.4 to 1.6 g.L^{-1} . The adsorption capacity decreased from 207.6 to 61.7 mg.g^{-1} when the adsorbent dosage increased from 0.4 to 1.6 g.L^{-1} . This decreasing in the adsorption capacity can be attributed to the overlapping or aggregation of the adsorption sites, which leads to a decreasing in the available adsorbent surface area and an enhancement of the diffusional resistances [5].

The prediction of the kinetic experimental results was assessed by using pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion kinetic models. This latter, known as Weber and Morris model, was used to describe the mechanism of the adsorption process.

For all the tested experimental conditions, pseudo-second order model showed the best fitting to the experimental data, according to the regression coefficient values, R^2 , and closer values of q_e from the experimental and the predicted by the model. It was found that the values of the rate constant, k_2 , decreased when the initial concentration increased and when the adsorbent dose decreased. The pseudo-second order kinetic constant did not significantly change with the variation of the pH solution. So, it can be concluded that the kinetic of the process is highly dependent on the initial concentration and the adsorbent dosage.

Therefore, according to the intra-particle diffusion equation, i.e. Weber and Morris model, if the regression of q versus $t^{0.5}$ is linear and passes through the origin, the adsorption process is controlled only by the intra-particle diffusion. On the contrary, if the plot does not pass through the origin, both intra-particle diffusion and film diffusion are involved in the adsorption mechanism. In this work, for the tested conditions, the q versus $t^{0.5}$ graphs pass through the origin, suggesting that the intra-particle diffusion is the rate-controlling step in the adsorption process.

Through the application of the intra-particle diffusion model to the experimental data, two stages of different slope were obtained (plots not depicted here). The first one of these lines could be attributed to the surface adsorption, i.e., the transport within the macro and mesopores [6]; then, in the second stage the dye penetrates within the less accessible pores, micropores, increasing the mass transfer diffusion resistance and decreasing the diffusion rate.

3.4. Adsorption isotherms.

The adsorption equilibrium of the methylene blue uptake onto the activated carbon at different temperatures was studied. The adsorption isotherms at temperatures from 303 to 333 K are depicted in Figure 5. It is clear that the acidic nature of the adsorbent favours the methylene blue adsorption, since electron donor-acceptor interactions are occurring between the aromatic ring and the oxygenated surface groups. As it was discussed above, the activated carbon surface at the working pH range is negatively charged due to deprotonated acidic groups, enhancing the methylene blue uptake.

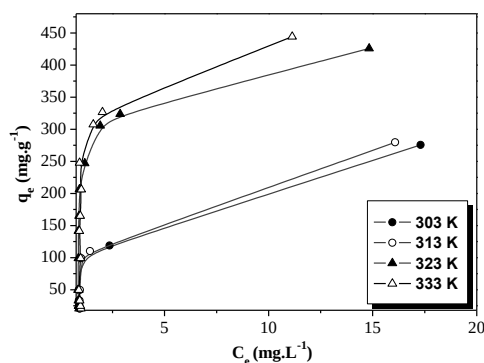


Figure 5. Adsorption isotherms of methylene blue onto activated carbon at different temperatures. Conditions: pH: 6.3; particle size: 125-250 μm ; initial concentration: 100.0 mg.L^{-1} ; adsorbent dosage: 0.8 g.L^{-1} .

From the Figure it can be observed that the adsorption capacity highly increased from 275.7 to 444.3 mg.g^{-1} when the temperature increased from 303 to 333 K. Since generally adsorption processes are defined as exothermic nature, many examples of endothermic processes in aqueous phase adsorption are usually found in the literature. According to some authors, this behavior could be attributed to an increase in the mobility of the adsorbate, to a decrease in the diffusion pore resistances by other works or even it might be a consequence of the increase in the chemical interactions between the adsorbate and the surface functionalities of the adsorbent when the temperature increases. The thermodynamic parameters, standard enthalpy (ΔH^0 , kJ.mol^{-1}), entropy (ΔS^0 , $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) and Gibbs free energy (ΔG^0 , kJ.mol^{-1}) were determined from the equilibrium experimental data of the adsorption of methylene blue onto the synthesized activated carbon. The positive ΔH^0 value is indicative of an endothermic process, as it was observed from experimental data. Deng et al. [7] proposed a range of enthalpy values from 80 to 450 kJ.mol^{-1} for chemisorption processes and values lower than 80 kJ.mol^{-1} when physical adsorption is occurring. In this study, a value of 6.12 kJ.mol^{-1} was obtained, so it could be supposed that only physisorption mechanism, attributed to electrostatic interactions, is involved. The obtained positive value of ΔS^0 , 51.64 $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, indicates an increasing in the randomness at the solid-liquid interface during the adsorption processes with the increase in the solution temperature. This behavior is usually associated to physical adsorption phenomenon. Finally, all the ΔG^0 values are negative, from -10.93 to -9.59 kJ.mol^{-1} , indicating that the adsorption of methylene blue onto the synthesized activated carbon was spontaneous and thermodynamically favorable.

4. CONCLUSIONS.

In this work an activated carbon from peach stones by chemical activation using phosphoric acid was synthesized. The electron donor-acceptor interactions between adsorbate and adsorbent surface lead to the excellent behavior in the removal of methylene blue from aqueous solution. The kinetic studies revealed that the initial methylene blue concentration and the

adsorbent dosage are the main tested parameters influencing on the adsorbate uptake. The equilibrium adsorption time was attained in around 50 hours. In addition, through the modelling of the experimental data, it could be concluded that the pseudo-second order model attained the best fitting to the experimental kinetic data and that the intra-particle diffusion is the only rate-controlling step in the process. Therefore, the determination of the thermodynamic parameters (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0) suggests the spontaneous and endothermic nature of the adsorption process. The process implicated in the adsorption of methylene blue from solution is based on the electrostatic interactions between the oxygenated surface groups on the carbon structure and the charged surface of the dye in solution. The results of this study suggest that the laboratory made-activated carbon could be successfully applied for the removal of waste waters in the textile industry.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the financial support of Ministry of Economía y Competitividad of Spain (Contract TRAGUANET Network CTM2014-53485-REDC), the Regional Government of Madrid provided through project REMTAVARES S2013/MAE-2716 and the European Social Fund.

REFERENCES

- [1] Carneiro, P.A., Umbuzeiro, G.A., Oliveira, D.P., Zanoni, M.V.B., "Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes", *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 694-699.
- [2] Mills, A., Hazafy, D., Parkinson, J., Tuttle, T., Hutchings, M.G., "Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes", *Dyes Pigments* 88 (2011) 149-155.
- [3] Durán-Jiménez, G., Hernández-Montoya, V., Montes-Morán, M.A., Bonilla-Petriciolet, A., Rangel-Vázquez, N.A., "Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method", *Mic. Mes. Mat.* 199 (2014) 99-107.
- [4] Whang, S., Zhu, Z.H., Coomes, A., Haghseresht, F., Lu, G.Q., "The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater", *J. Colloid. Interf. Sci.* 284 (2005) 440-446.
- [5] Assefi, P., Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M.H., Momeni, M.S., "Artificial neural network optimization for removal of hazardous dye Eosin Y from aqueous solution using $\text{Co}_2\text{O}_3\text{-NP-AC}$: Isotherms and kinetics study", *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 2905-2913.
- [6] Dogan, M., Özdemir, Y., Alkan, M., "Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite", *Dyes Pigments* 75 (2007) 701-713.
- [7] Deng, J., Shao, Y., Gao, N., Deng, Y., Tan, C., Zhou, S., Hu, X., "Multiwalled nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution", *Chem. Eng. J.* 193-194 (2012) 339-347.

EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V PROCESADA MEDIANTE FUSIÓN SELECTIVA POR LÁSER

N. Rodríguez, A.M. Mancisidor, F. Garciandía, P. Álvarez

IK4-LORTEK. Arranomendi kalea 4A, 20240 Ordizia, España
nrodriguez@lortek.es, ammancisidor@lortek.es (+34 943 88 23 03)

Resumen: Este estudio analiza el efecto de diversos tratamientos térmicos sobre el comportamiento durante el ensayo de tracción de la aleación de titanio Ti6Al4V cuando ésta es procesada mediante una tecnología de fabricación aditiva basada en un proceso de fusión en cama de polvo: Fusión Selectiva por Láser (FSL). Las características térmicas del proceso FSL generan una microestructura acicular que limita la ductilidad de la aleación Ti6Al4V. La aplicación de tratamientos térmicos tras la fabricación tiene como objetivo maximizar las propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V procesada por FSL. Así, los tratamientos que incluyen la aplicación simultánea de presión y temperatura dan lugar a incrementos en el alargamiento a rotura de esta aleación superiores al 40% respecto a los valores mostrados por las muestras procesadas por FSL sin tratamiento. Adicionalmente, la formación de una capa superficial de óxido frágil durante los tratamientos limita las propiedades mecánicas finales, haciéndose necesaria su eliminación.

Palabras clave: Fusión Selectiva Láser (FSL), Ti6Al4V, microestructura acicular, tratamiento térmico, HIP, propiedades en tracción.

1. INTRODUCCIÓN.

La Fabricación Aditiva (FA) engloba una serie de tecnologías basadas en la construcción de piezas másicas, volumétricas, directamente a partir de archivos generados por ordenador que aportan datos en las tres dimensiones a partir de un modelo y usualmente aplicando la materia prima capa a capa.

La FA engloba diferentes procesos que incluyen diferentes tipos de materiales (plásticos, metales, cerámicas o composites), diferentes técnicas de depósito y diferentes formas de fundir y solidificar los materiales que se aplican. Entre estas tecnologías, la Fusión Selectiva por Láser (FSL) está basada en un proceso de fusión de la materia prima que se encuentra dispuesta en forma de cama de polvo (i.e. “*powder bed fusion processes*”). En el caso de la FSL un láser de alta potencia funde localmente sucesivas capas de materia prima en forma de polvo para producir componentes metálicos de geometría compleja. El ciclo térmico al que es sometido el material base, donde la fusión es localizada y la velocidad de solidificación es muy elevada, da lugar a microestructuras y propiedades mecánicas únicas. Entre las ventajas del proceso FSL destacan: un menor tiempo de desarrollo y comercialización de los productos, una mayor tasa de utilización de la materia prima con formas de producto próximas a la forma final, producción de las piezas basada directamente en un modelo CAD y un elevado nivel de flexibilidad en el diseño de las piezas. Sin embargo, la aplicación de la tecnología FSL plantea una serie de retos. Este proceso se caracteriza por presentar elevados gradientes térmicos, como se ha mencionado anteriormente, elevada transferencia de calor muy localizada y durante un breve periodo de tiempo, que resultan en la acumulación de tensiones térmicas y

distorsiones. Además las elevadas velocidades de enfriamiento pueden dar lugar a fenómenos de segregación y formación de fases de no-equilibrio. Se ha observado también que las piezas fabricadas por SLM presentan anisotropía en sus propiedades debido al procesamiento “capa a capa” [1-9]. Las características del baño de fundido conseguido durante el procesamiento por FSL (estabilidad del baño, dimensiones y comportamiento del mismo) determinarán tanto la porosidad remanente como la rugosidad superficial en las piezas lo que repercutirá en las propiedades mecánicas de las mismas [5]. Actualmente es habitual optimizar los parámetros de procesado por FSL para obtener piezas libres de defectos (poros, faltas de fusión y grietas fundamentalmente), con una elevada densidad y adecuada calidad superficial [8,9].

En sectores industriales como el aeroespacial las especificaciones técnicas que se deben cumplir son muy exigentes, por lo que la aplicación de tratamientos térmicos y superficiales después de la fabricación por FSL es necesaria para reducir la porosidad, modificar la microestructura y conseguir una optimización de las propiedades mecánicas (especialmente la ductilidad) y la calidad superficial de las piezas [10,11]. Un tratamiento efectivo en reducir la porosidad y cerrar pequeñas grietas presentes en muestras de FSL es la compresión isostática en caliente, conocida como HIP de sus siglas en inglés (Hot Isostatic Pressing), que consiste en aplicar temperatura y presión isostática simultáneamente [12-14]. Además de las ventajas de eliminación de la porosidad y la mejora de propiedades mecánicas, los tratamientos de post-procesado permiten la reducción de tensiones internas que se generan durante la fabricación por FSL [3,12].

En el presente trabajo se estudia el efecto de la aplicación de diversos tratamientos térmicos, tratamientos térmicos convencionales realizados en vacío y tratamientos térmicos basados en la aplicación de HIP, en las propiedades mecánicas (resistencia a tracción y ductilidad) de piezas fabricadas en Ti6Al4V por FSL.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se ha procesado la aleación de Titanio Ti6Al4V mediante FSL. Para ello se ha empleado dicha aleación en forma de polvo metálico fino producido por atomización en gas con un tamaño de partícula entre 10 y 45 μm y con morfología esférica, lo que facilita la fluidez del material.

Para el análisis del comportamiento mecánico de esta aleación se han fabricado probetas de tracción empleando una máquina del fabricante *SLM Solutions*, SLM 280HL, equipada con un láser de potencia máxima 400W y aplicando parámetros de proceso óptimos, determinados en trabajos previos. Las probetas así fabricadas se han sometido a dos tipos de tratamiento térmico. En el tratamiento térmico denominado como convencional se ha aplicado un calentamiento en vacío hasta 850°C, realizando un mantenimiento a esta temperatura de 5 horas. En los tratamientos térmicos mediante compresión isostática en caliente, se han realizado ciclos a dos temperaturas máximas de mantenimiento, 850°C y 920°C respectivamente, aplicando una presión isostática de 100 MPa y un tiempo de mantenimiento de 2 horas en atmósfera inerte (Ar) en ambos casos. Para la caracterización microestructural se han preparado las muestras mediante el procedimiento metalográfico habitual aplicado en aleaciones basadas en Titanio. La observación de las mismas se ha llevado a cabo en un microscopio óptico modelo GX51 de Olympus y mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo FE-SEM de Zeiss. Los ensayos mecánicos de tracción se han realizado en una máquina universal de ensayos Zwick Roell Z100.

3. RESULTADOS.

En la Figura 1 se muestran las curvas tensión-deformación obtenidas durante los ensayos de tracción de muestras fabricadas mediante FSL sin tratamiento térmico (referencia: SLM) y se comparan con los resultados obtenidos para muestras tratadas con posterioridad, esto es, muestras tratadas mediante tratamiento térmico convencional posterior a la fabricación (referencia: SLM+TT850°C) y tratadas mediante compresión isostática en caliente posterior a la fabricación (referencia: SLM+HIP920°C). Adicionalmente, la Tabla 1 incluye los valores numéricos de las propiedades obtenidas durante estos ensayos.

Si se comparan estos resultados entre sí, se observa un descenso de la resistencia a tracción de las muestras tratadas frente a las muestras sin tratamiento térmico y un aumento significativo de la ductilidad en el caso de la aplicación de un tratamiento convencional en vacío a

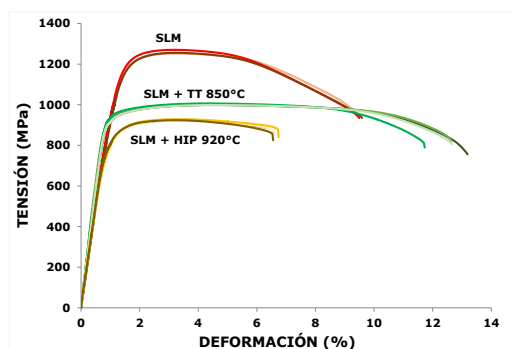


Figura 1. Curvas tensión-deformación obtenidas para probetas fabricadas mediante FSL con y sin tratamiento térmico posterior.

850°C. Las propiedades mecánicas obtenidas tras la fabricación por FSL y tras aplicar un tratamiento térmico convencional después de la fabricación son similares a las reportadas por otros autores [12,15]. Sin embargo, la ductilidad de las muestras tratadas mediante HIP a 920°C es inferior a la esperada (<6%).

Tabla 1. Valores obtenidos para la tensión de fluencia, resistencia a tracción y alargamiento a rotura para probetas fabricadas mediante FSL con y sin tratamiento térmico posterior.

Ref.	R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	A (%)
SLM	1100±10	1260±10	8.5±0.2
SLM+TT850°C	915±10	1000±5	11.9±0.6
SLM+HIP920°C	800±10	920±5	5.7±0.1

La caracterización microestructural de las muestras ayuda a explicar los resultados obtenidos en los ensayos de tracción. En la Figura 2 se incluyen algunas de las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica. Tras la fabricación por FSL se observa una microestructura acicular, martensítica (α'), muy fina, derivada de las elevadas velocidades de fusión y solidificación durante el proceso FSL, que da lugar a una elevada resistencia a tracción y a una elongación limitada (i.e. 1260 MPa, 8.5%). Tras el tratamiento térmico en vacío a 850°C, por debajo de la temperatura β -transus ($\sim 955^\circ\text{C}$), la estructura martensítica se transforma en una mezcla de fases α y β , donde la fase α se presenta como agujas finas. Además de esta transformación de la fase α' se observa un engrosamiento microestructural que explica la disminución de la resistencia mecánica y el aumento de la ductilidad en estas muestras (i.e. 1000 MPa, $\sim 12\%$) [12, 15-17]. En el caso de las muestras tratadas posteriormente mediante compresión isostática en caliente a 920°C, se observa una microestructura similar a la descrita con anterioridad, en la que se detecta la presencia de las fases α y β . En este caso, debido a la mayor temperatura de mantenimiento se observa un engrosamiento microestructural respecto de las muestras tratadas en vacío a 850°C. Sin embargo y como se ha comentado anteriormente, el aumento del tamaño de grano no proporciona un aumento en la ductilidad de estas muestras, donde el alargamiento a rotura es en todos los casos inferior al 6%.

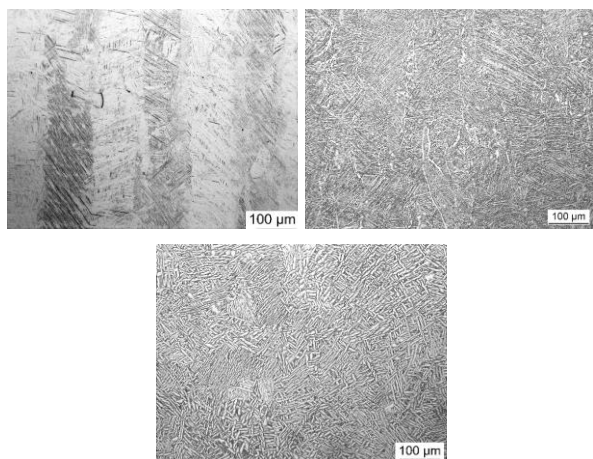


Figura 2. Microestructuras obtenidas mediante microscopía óptica en las siguientes situaciones: tras la fabricación por FSL, ref.: SLM (arriba, izquierda), tras el tratamiento térmico convencional a 850°C, ref.: SLM+TT850°C) (arriba, derecha) y tras el tratamiento mediante HIP 920°C, ref.: SLM+HIP920°C (abajo).

El análisis de la superficie de las probetas de tracción en muestras tratadas mediante HIP tras la fabricación por FSL refleja la presencia de una capa superficial de óxido frágil. Esta capa, comúnmente denominada como α -case se caracteriza por ser dura y frágil, lo que induce la nucleación de grietas superficiales en las piezas cuando estas se someten a una sollicitación externa y afecta directamente a la ductilidad del material [18]. Si se comparan las superficies libres de las muestras tratadas convencionalmente con aquellas tratadas mediante HIP, en el caso del tratamiento convencional en vacío no se observa la presencia de fases distintas a las presentes en el interior del material. En cambio, en el caso de las muestras tratadas por HIP, la fase α -case (más brillante) presenta un espesor de entre 30 y 40 μm (para más detalle ver Figura 3).

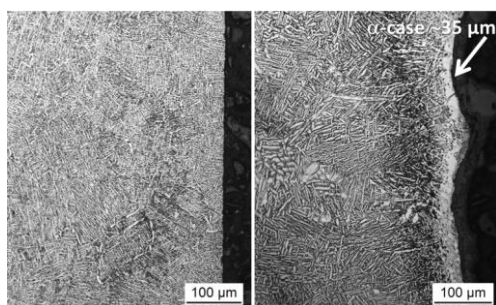


Figura 3. Evaluación mediante FE-SEM de las características superficiales de las muestras procesadas mediante FSL y sometidas a diversos tratamientos: tratadas convencionalmente en vacío (a la izquierda) y tratadas mediante HIP a 920°C (a la derecha).

Con el objetivo de evaluar el efecto de la fase α -case superficial sobre la ductilidad de las muestras de Ti6Al4V procesadas por FSL y tratadas posteriormente mediante HIP, se han realizado tratamientos adicionales de compresión isostática en caliente a dos temperaturas máximas de mantenimiento distintas: 920°C y 850°C respectivamente. Esta última temperatura se ha elegido para evitar el crecimiento de grano observado a 920°C.

Tras el tratamiento por HIP las muestras se han mecanizado para eliminar la capa frágil antes de la realización de los ensayos mecánicos. Los resultados obtenidos en cada caso se muestran en la Figura 4. A los resultados mostrados en la Figura 1 se han añadido los resultados en: muestras fabricadas mediante FSL, tratadas mediante compresión isostática en caliente posterior a la fabricación y finalmente mecanizadas antes del ensayo (refs.: SLM+HIP850°C+mecanizado y SLM+HIP920°C+mecanizado).

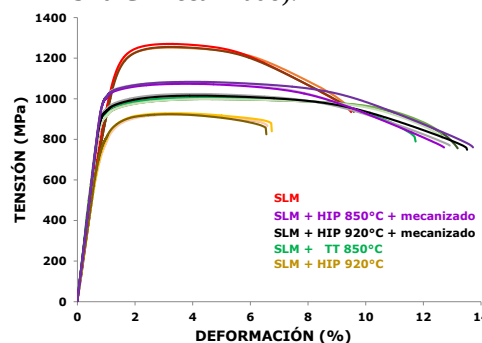


Figura 4. Curvas tensión-deformación obtenidas para probetas fabricadas mediante FSL con y sin tratamiento térmico posterior. Adicionalmente, las muestras tratadas mediante HIP se han sometido a un mecanizado previo al ensayo de tracción.

Como era de esperar, se obtiene una mejora significativa de la ductilidad después de eliminar la capa frágil α -case, alcanzando y superando los valores conseguidos con el tratamiento convencional en vacío. Se consigue un incremento del 47% en la ductilidad con respecto al estado de fabricación. De esta forma, se puede concluir que esta fase es la responsable de la rotura prematura de las muestras a menores valores de deformación en las muestras no mecanizadas tras HIP a 920°C. En lo que se refiere a la resistencia en tracción, existen ligeras diferencias entre las muestras sometidas a un post-procesado basado en HIP920°C+mecanizado y aquellas sometidas a tratamiento convencional.

El análisis microestructural de las muestras sometidas a los tratamientos de HIP a 850°C y 920°C respectivamente, evidencia un menor crecimiento de grano en aquellas probetas tratadas a 850°C. De hecho, las muestras tratadas por HIP-850°C presentan un tamaño de grano similar al observado en las probetas tratadas de forma convencional a esta misma temperatura. El afino microestructural conseguido a 850°C, cuando se compara con 920°C, explica comparativamente la mayor resistencia lograda para las referencias: SLM+HIP850°C+mecanizado frente a SLM+HIP920°C+mecanizado (ver Figura 4 y 5). Adicionalmente, la presencia de poros o defectos es mínima en las probetas tratadas por HIP-850°C, alcanzando una densidad cercana al 100%. Es decir, 850°C es una temperatura efectiva para cerrar los poros remanentes en el estado de fabricación.

4. CONCLUSIONES.

- La microestructura resultante de muestras fabricadas por FSL para la aleación Ti6Al4V es una

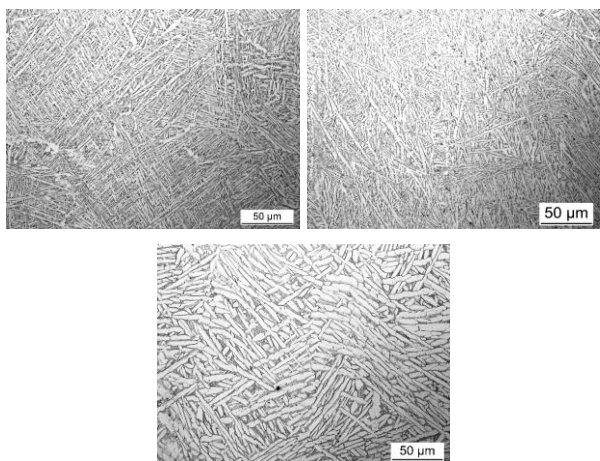


Figura 5. Microestructuras observadas para las muestras obtenidas: mediante procesamiento FSL y tratamiento convencional a 850°C (arriba, izquierda), mediante procesamiento FSL, tratamiento HIP a 850°C y mecanizado posterior (arriba, derecha), y mediante procesamiento FSL, tratamiento HIP a 920°C y mecanizado posterior (abajo).

microestructura acicular, martensítica (α'), que se caracteriza por presentar una ductilidad limitada.

- La aplicación de tratamientos térmicos posteriores a la fabricación por FSL busca aumentar la ductilidad de las muestras en Ti6Al4V. En este trabajo se estudia la aplicación de tratamientos térmicos denominados convencionales, en vacío, a una temperatura inferior a la temperatura β -transus, o la aplicación de tratamientos que emplean simultáneamente temperatura y presión (compresión isostática en caliente o HIP de la terminología en inglés).

- La baja ductilidad obtenida en aquellas muestras sometidas a ciclos de compresión en caliente a 920°C se asocia a la presencia de una capa de óxido frágil denominada α -case.

- La eliminación de la capa de óxido frágil mediante mecanizado posterior al tratamiento incrementa los valores de ductilidad determinados en las muestras.

- El tratamiento por compresión isostática en caliente (850°C, 100MPa) permite cerrar la porosidad de las muestras (densidad superior al 99.9%), obteniéndose microestructuras finas con una buena combinación de resistencia y ductilidad. La eliminación de la capa frágil α -case mediante mecanizado permite obtener valores de $R_m \approx 1080$ MPa con alargamientos a rotura de en torno al 12%.

9. REFERENCIAS

[1] C. Industrial, "Design guidelines for Direct Metal Laser Sintering (DMLS)", 2014.
 [2] B. Vrancken, L. Thijs, J. P. Kruth and J. Van Humbeeck, "Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting", *Acta Mater.*, vol. 68, pp. 150–8, 2014.
 [3] M. Thöne, S. Leuders, A. Riemer, T. Tröster, "Influence of heat-treatment on selective laser melting products, e.g. Ti6Al4V" in *Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 492–8, 2012.
 [4] Fundación COTEC, "Fabricación aditiva"

[5] L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Van Humbeeck and J.-P. Kruth, "A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V," *Acta Mater.*, vol. 58, no. 9, pp. 3303–12, 2010.
 [6] "Additive manufacturing: opportunities and constraints," Royal Academy of Engineering, 2013.
 [7] "Additive Manufacturing: Pursuing the Promise", U.S. Department of Energy, 2011.
 [8] H. Gu, H. Gong, D. Pal, K. Rafi, T. Starr, "Influences of Energy Density on Porosity and Microstructure of Selective Laser Melted 17-4PH Stainless Steel", *Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 474–89, 2013.
 [9] H. Gong, K. Rafi, T. Starr and B. Stucker, "The Effects of Processing Parameters on Defect Regularity in Ti6Al4V Parts Fabricated By Selective Laser Melting and Electron Beam Melting", *24th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium*, pp. 424–39, 2013.
 [10] K. Alrbaey, D. Wimpenny, R. Tosi, W. Manning and A. Moroz, "On optimization of surface roughness of selective laser melted stainless steel parts: a statistical study," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 6, pp. 2139–48, 2014.
 [11] I. Tolosa, F. Garciandia, F. Zubiri and F. Zapirain, "Study of mechanical properties of AISI 316 stainless steel processed by selective laser melting following different manufacturing strategies" *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 5, pp. 639–47, 2010.
 [12] B. Vrancken, L. Thijs, J.-P. Kruth and J. Van Humbeeck, "Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties", *J. Alloys Compd.*, vol. 541, pp. 177–85, 2012.
 [13] L. E. Murr, S. A. Quinones, S. M. Gaytan, M. I. Lopez, A. Rodela, E. Y. Martinez, D. H. Hernandez, E. Martinez, F. Medina and R. B. Wicker, "Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing for biomedical applications" *J. of Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 20–32, 2009.
 [14] K. Zhang, J. Mei, N. Wain and X. Wu, "Effect of Hot-Isostatic-Pressing Parameters on the Microstructure and Properties of Powder Ti-6Al-4V Hot-Isostatically-Pressed Samples," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 41, no. 4, pp. 1033–45, 2010.
 [15] C. Qiu, N. J. E. Adkins and M. M. Attallah, "Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti-6Al-4V", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 578, pp. 230–9, 2013.
 [16] N. Poondla, T. S. Srivatsan, a. Patnaik, and M. Petraroli, "A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti6Al4V," *J. Alloys Compd.*, vol. 486, no. 1–2, pp. 162–167, 2009.
 [17] P. Pinke and M. Réger, "Heat treatment of the casted Ti6Al4V titanium alloy," pp. 1–6.
 [18] G. Lutjering, J.C. Williams, and A. Gysler, *Microstructure and properties of materials*. 2000, pp. 1–77.

EL JUEGO DE ROL COMO METODOLOGÍA ACTIVA (O CÓMO HACER MUCHO CON MUY POCO)

***Nuria Salán^{1,2,3}, Elisa Rupérez^{1,2}, Jordi Llumà^{1,2}, Jordi Jorba^{1,2},
Daniel Rodríguez^{1,2}, Yadir Torres^{2,3,4}***

¹ Dep. Ciencia de Materiales e Ing. Metalúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España

² GIDMat-RIMA, www.upc.edu/rima/grups/gidmat)

³ IdM@tl: Red Interuniversitaria de Innovación Docente en Ciencia de Materiales (www.idmati.net)

⁴ Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Universidad de Sevilla, Sevilla, España

Resumen:

Este trabajo, diseñado desde el Grupo de Innovación Docente en Materiales (GIDMat-RIMA), plantea una experiencia de innovación docente en la que el peso del proceso de aprendizaje recae, mayoritariamente, en el estudiantado, desde una posición protagonista, en un rol de “profesional junior”, mientras que el profesorado se posiciona en una postura secundaria, como guía-coach, adoptando un rol de “cliente”.

Se solicita al estudiantado que, en grupos de 4-5 personas, constituyan “empresas” de asesoría en el ámbito de materiales, desde la cual deberán dar respuesta a los requerimientos y consultas planteados por los “clientes” (profesorado). Se establece un calendario de consultas durante el curso y se inicia una relación de consulta-respuesta, mediante correo electrónico, en la que el profesorado recibe informes, presentados por los grupos-empresa, y da una doble respuesta, tanto como “cliente”, como desde la vertiente académica (*feed-back*).

El conjunto de informes constituye un portfolio de evidencias del proceso de aprendizaje que, a final de curso, permite al estudiantado apreciar su evolución y las competencias adquiridas.

Palabras clave: juego de rol, metodologías activas, portfolio, competencias

1.-INTRODUCCIÓN.

La incorporación de las competencias al proceso de aprendizaje ha motivado la remodelación de planes de estudio y también la redefinición de protagonistas en el proceso de enseñanza-aprendizaje en el ámbito universitario. Así, las competencias han contribuido a que, progresivamente, se incorporen una serie de habilidades y actitudes, más allá de los contenidos, a los procesos formativos, de manera que el estudiantado tome conciencia de su protagonismo en el propio proceso de formación.

Así, la implantación de la EEES ha posibilitado el diseño de nuevos escenarios de investigación en innovación docente y/o metodologías de aprendizaje en entornos en los que, hasta ahora, no eran los principales ámbitos de investigación. Este es el caso de la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC-BarcelonaTECH) en la que se diseñó el proyecto RIMA (Recerca i Innovació en Metodologies d'Aprenentatge¹) que aglutina diversos grupos que, sea por temática o por metodología, han dedicado esfuerzos y recursos a la investigación en el diseño de metodologías activas [1], paralelamente al proceso de cambio de la propia universidad y sus titulaciones. El grupo GIDMat (Innovación Docente en Materiales) proporciona un espacio ideal para compartir experiencias, así como un foro de debate entre profesorado de materiales, presentes en la mayoría de titulaciones del ámbito industrial [2].

Por otro lado, el desarrollo e implantación de una gran diversidad de formatos disponibles para compartir

información entre estudiantado y profesorado[3], ha agilizado la práctica docente, a la vez que ha favorecido la participación del estudiantado en procesos formativos y evaluativos. Así, en el ámbito de Ciencia e Ingeniería de Materiales, las tecnologías de comunicación han ayudado a visualizar procesos, gestionar bases de datos en procesos de selección de materiales y, de manera indirecta, a optimizar las cuotas de atención en la actividad docente universitaria.

Cabe destacar la bondad de la herramienta del Portfolio, en actividades evaluativas [4], y de la metodología PBL (Project/problem based learning) que ha proporcionado un espacio ideal para desarrollar habilidades y capacidades próximas a las de una situación real. La combinación de ambas metodologías constituye la base de la propuesta de esta actividad, en la que, con la complicidad del profesorado, se proporciona un escenario para el “estreno” profesional del estudiantado.

Los juegos de rol se han revelado como excelentes herramientas a la hora de desarrollar habilidades personales y profesionales durante la etapa de formación universitaria[5,6].

2.-OBJETIVOS.

Con la actividad descrita en este trabajo se persigue que el estudiantado adopte los conocimientos necesarios en el ámbito de Ciencia y Tecnología de Materiales, para formular una respuesta (en modo de informe) a los requerimientos solicitados por un “cliente” (profesorado), a la vez que se promueve el desarrollo e implementación tanto de competencias académicas, como del proceso de toma de decisión.

¹ <http://www.upc.edu/rima>

De este modo, y de manera dinámica, dado que, en todo momento, el alumnado es considerado como sujeto activo del proceso de aprendizaje, la comunicación constante entre profesorado y alumnado es la base del proceso de aprendizaje.

Además, la metodología propuesta como “Juego de Rol”, permite sustituir las “prácticas de laboratorio”, habitualmente poco atractivas para el estudiantado, en tanto que se realizan actividades en las que el resultado que se obtiene, ya es conocido, frente a otras actividades.

Los principales objetivos de la actividad son:

- Introducir al estudiantado en el ámbito de la Ingeniería de Materiales, de una manera amena y dinámica, y con su participación activa.
- Favorecer el desarrollo de competencias durante el desarrollo de la práctica [8,9].
- Reproducir un escenario profesional, de manera paralela al desarrollo académico de las asignaturas del ámbito de Ingeniería de Materiales.

3.-METODOLOGIA.

La pirámide de Miller (Fig 1) representa cómo aquellas actividades que fuerzan la capacidad de actuación (Hacer) y de comunicar-se por escrito (Demostrar y Saber cómo), son las que fomentan una mayor seguridad en el comportamiento y ayudan a diseñar estrategias de actuación para la consecución de los objetivos propuestos [7].

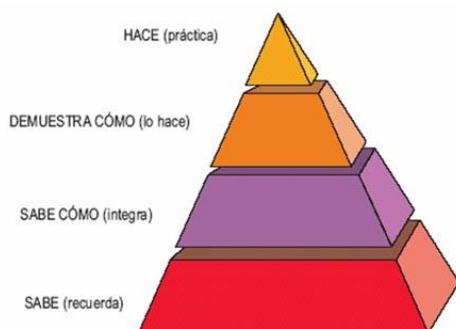


Figura 1. Pirámide de Miller.

El estudiantado, en grupos moderados, adopta el rol de una empresa júnior de asesoría en el ámbito de la Ingeniería de Materiales. A lo largo del curso, cada grupo atiende una sucesión de consultas y requerimientos por parte del profesorado, que adopta un rol de “cliente”. Las respuestas y sugerencias propuestas por el alumnado (en su rol de asesor), se envían al profesorado en formato de documento técnico (informe).

Durante el período de ejecución de la actividad, la interacción profesorado-alumnado es imprescindible y la metodología propuesta ha de garantizar una comunicación constante y un *feed-back* eficaz, que alimente la motivación del estudiantado y que posibilite un seguimiento continuo de la actividad.

La relación y la comunicación entre profesorado y estudiantado ha de ser en todo momento, muy formal y profesional, es decir, contemplando una terminología y unas formas de cortesía (saludos, despedidas) adecuadas al tipo de comunicación que debería mostrarse en una situación real. Por parte del profesorado, el cumplimiento de plazos se vincula a un “cumplimiento de contrato”.

Cada grupo proporciona un nombre de empresa y adopta una marca corporativa (logo), así como una dirección de correo electrónico de empresa desde la que se mantendrá el contacto con el profesorado-cliente.

El “juego” se inicia cuando cada grupo envía una carta/comunicado al profesorado con una oferta de servicios y el profesorado, en respuesta, hace la primera comunicación de solicitud de ensayo. Este es el punto de partida de un intercambio regular de mensajes entre profesorado y grupos de estudiantado en el que se cruzan ofrecimientos y solicitudes con respuestas-informe. En paralelo a la comunicación “empresa-cliente”, se puede mantener otra comunicación profesorado-alumnado, para solicitar explicaciones acerca de un informe incompleto o bien se pueden facilitar “pistas” para ayudar a ese grupo. En la figura 2 se recoge un esquema habitual de comunicación “empresa-cliente”.

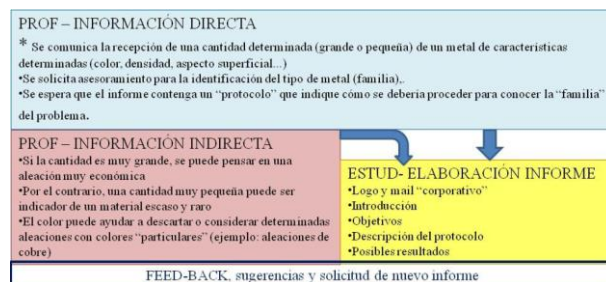


Figura 2. Primera solicitud con la identificación del “problema” propuesto.

Así, sucesivamente, se van realizando nuevas consultas que ponen a cada grupo en contacto con las principales metodologías de caracterización de materiales, complementando contenidos impartidos en las sesiones de teoría. El *feed-back* proporcionado por el profesorado ha de ser constante, para mantener el ritmo de trabajo y para animar al grupo a mejorar (destacar lo que han hecho mejor, sugerir mejoras...).

De manera transversal, a partir de las apreciaciones del profesorado, se fomenta que los informes de cada tarea solicitada, sean cada vez más “profesionales” y cuidadosos en formas y contenidos. En algún momento, además del “cruce” de comunicaciones, el estudiantado puede estar interesado en realizar alguna etapa práctica de las que contemplan los informes. En este caso, se puede considerar realizar una actividad aislada “a demanda”.

Al final del curso, el conjunto de informes elaborados por cada grupo se puede recoger, a modo de Portfolio, y permite ver la evolución en el aprendizaje del estudiantado.

Antes de iniciar la actividad, es conveniente que el profesorado elabore y publique una relación de tareas, indicando quién es responsable de cada etapa (P-profesorado, E-Estudiantado). Si se considera una actividad de 15 semanas (1 cuatrimestre), una propuesta de relación de tareas se recoge en la figura. 3.

ACTIVIDADES	SEMANA DE CURSO (1 CUATRIMESTRE)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Constitución de grupos (E-P)															
Búsqueda de nombre (E) y envío de solicitud (E-P)															
Informe 1ª solicitud (E) y feed-back (P)															
2ª solicitud (P)															
2º informe (E)															
Feed-back 2º informe (P), 3ª solicitud (P)															
3º informe (E)															
Feed-back 3º informe															
Parciales															
4ª solicitud (P)															
4º informe (E)															
Feed-back 4º informe (P), 5ª solicitud (P)															
5º informe (E)															
Feed-back 5º informe (P), 6ª solicitud (P)															
6º informe (E)															
Feed-back 6º informe (P)															
Entrega último informe (E)															

Fig. 3. Distribución de tareas a realizar por el profesorado (P) y el estudiantado (E) durante una actividad semestral de 15 semanas lectivas.

4.- EVALUACIÓN

La actividad “Juego de Rol” puede evaluarse por parte del profesorado, o bien por parte del alumnado (co-evaluación). En el primer caso, además de los contenidos se sugiere evaluar la estructura de los documentos, la formalidad en la entrega de tareas y el cumplimiento de plazos. En la evaluación del estudiantado, se utiliza un modelo de rúbrica que permite a cada grupo valorar los informes (anónimos) de otros grupos.

Al finalizar la actividad, se realizó una encuesta breve para conocer qué aspecto había gustado más y qué otro aspecto era el peor valorado, en cuanto a la metodología considerada. Las respuestas más coincidentes, en cuanto a lo mejor valorado, eran del tipo:

- Tener que buscar información y descubrir por uno/a mismo/a la solución a un problema.
- El ritmo de comunicación.
- La metodología de “laboratorio”.
- Poder conocer equipos y prestaciones que no están a su alcance en el laboratorio.

En cuanto a los aspectos más cuestionados, destacarían los siguientes:

- Demasiado trabajo.
- La dificultad en la redacción de los informes, especialmente con el primero.
- No saber por dónde empezar, en ocasiones.
- Tener que trabajar en grupo.

5. CONCLUSIONES.

La actividad de “Juego de Rol” posibilita que el estudiantado se ponga en “la piel” de un profesional junior que, desde una asesoría en el ámbito de

Ingeniería de Materiales, da soporte y respuesta a los requerimientos de un cliente (profesorado). Las condiciones de formalidad impuestas por el profesorado, han contribuido notablemente a la mejora de su capacidad de transmisión de contenidos mediante documentos escritos, así como a la redacción de los mismos.

Como actividad, se genera una dinámica de trabajo eficaz y altamente enriquecedora, si bien se requiere que el profesorado, antes de iniciar la actividad, disponga ya de cuadros de distribución de tareas, para evitar colapsos en momentos de entregas masivas y para garantizar un buen seguimiento del proceso de aprendizaje del estudiantado.

El alumnado ha valorado muy positivamente la actividad, si bien se lamenta de la carga de trabajo (comparada con la que se exige en las sesiones de prácticas “convencionales”). Con todo y con eso, la valoración global de la actividad es muy positiva.

5.- REFERENCIAS

- [1] Salán, N. et al. “RIMA Project: Activities and Initiatives Communion and Sharing in Educational Innovation at UPC-BarcelonaTECH”. *Procedia – Soc.Behav. Sci.* 46 2284-2288, 2012.
- [2] Rodríguez, D. et al. “Learning Experiences of the GIDMat-RIMA Group with Materials Engineers Students in Autonomous Learning and Working in teams Generic Skills”. *Procedia – Soc.Behav. Sci.* 46 4369-4373, 2012.
- [3] Silvestre, M. et al. “¿Cómo hacer más eficiente el aprendizaje?” CEIDE, México, 2000.
- [4] Fransoy, M. et al. “Student Portfolio as a learning tool in UPC-BarcelonaTECH technical and health degrees. Good Practices in GTPoE-RIMA”. *Procedia – Soc.Behav. Sci.* 46 2025-2030, 2012.
- [5] Sánchez, P. et al. “La Metodología de los Juegos de Rol y la aplicación de las nuevas tecnologías en el área de organización de empresas en las titulaciones de ingeniería y arquitectura”. *Convocatorias 2009 Innovación, Unizar*.
- [6] Zumbado, H. et al. “Didáctica Universitaria”, *Cultura docente*, <http://www.uh.cu/sitios/cultdoc>
- [7] Martínez, M. et al. “Guía para la evaluación de competencias en los laboratorios en el ámbito de ciencias y tecnología”, <http://www.aqu.cat>, 2009.
- [8] Breen, R. et al. “The role of information and communication technologies in a university learning environment”. *Studies in Higher Education*, 26 95–114, 2001.
- [9] Marce, J. et al. “Teaching Engineering with Autonomous Learning Tools: Good Practices in GRAPAU-RIMA”. *Procedia – Soc.Behav. Sci.* 46 629-634, 2012.
- [10] P. Simo et al. “Video stream and teaching channels: quantitative analysis of the use of low-cost educational videos on the web” *Procedia - Soc. Behav. Sci.* 2, 2010.

NORMAS DE PRESENTACION DE LAS ACTAS DEL CONGRESO

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es

²Centro y dirección 2

Resumen: En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo del libro de Actas del Congreso.

Palabras clave: palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

3. TÍTULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 **negrita cursiva** y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que defenderá el trabajo en el Congreso y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

5.- RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiarán en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

Figura 1. Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS

Se citarán en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

[1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.