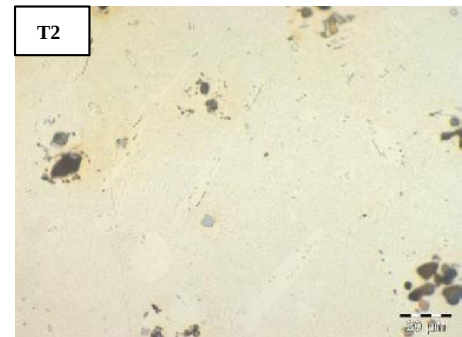
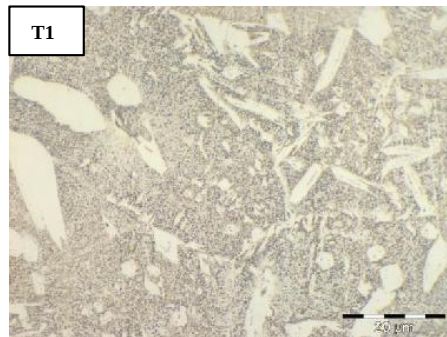
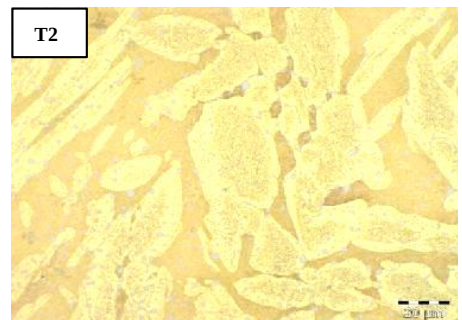
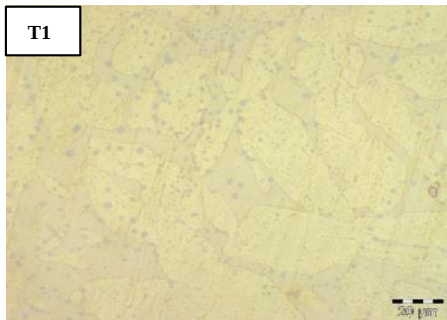
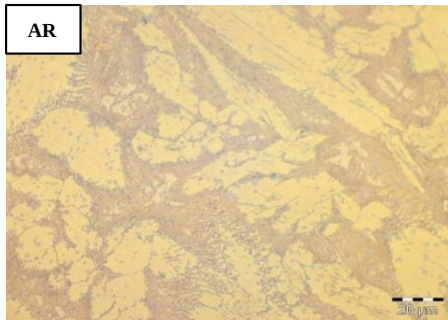
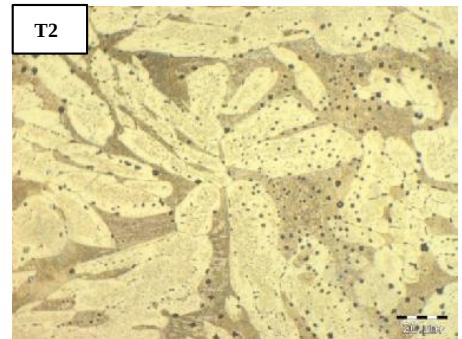
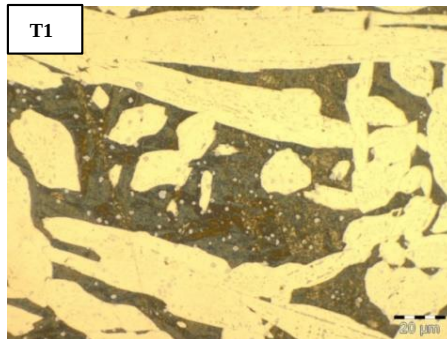
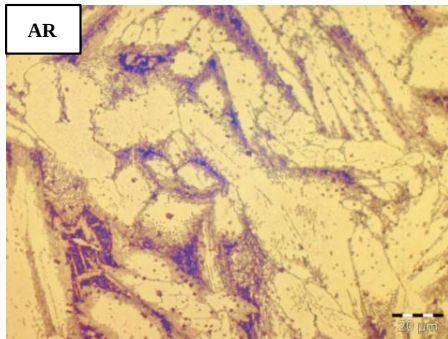


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



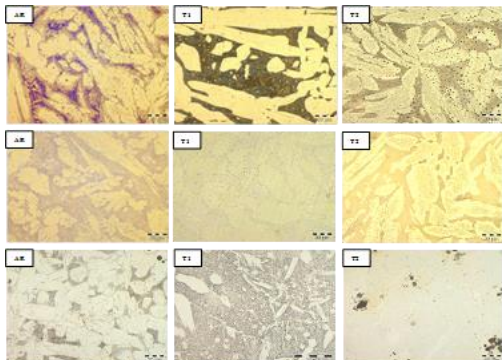


Imagen de Portada:

Microestructura de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB) usando dos reactivos químicos.

“Estudio microestructural de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB): efecto de dos reactivos químicos”.

I. Cobo; M. V. Biezma; L. Sánchez.

Editor

Rodrigo 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

EDITORIAL

Estimados socios:

Una vez más la revista Material-ES sale a la luz en el que es su tercer número, con trabajos presentados en el anterior Congreso Nacional de Materiales celebrado en Gijón en 2016. En estos primeros meses de andadura la revista ha suscitado cierto interés en la comunidad científica y tecnológica dedicada a los materiales en nuestro país, habiendo recibido un considerable número de descargas, teniendo en cuenta que todos los socios reciben la revista por correo electrónico. Esperamos que el interés siga creciendo y os animamos a seguir colaborando en este proyecto mediante el envío de nuevos trabajos. Asimismo, y de cara a dinamizar la revista e impulsar la difusión de las actividades de los distintos grupos de trabajo nacionales, en los próximos números tenemos previsto incorporar una sección dedicada a dar a conocer la actividad específica de los distintos grupos de investigación de investigadores de SOCIEMAT. Con ello pretendemos aumentar la visibilidad de las tareas de investigación que se están desarrollando en nuestro área y reforzar la cooperación científica entre los distintos grupos de trabajo. Esperamos que esta idea sea de vuestro interés y que participéis activamente con la descripción de vuestros propios grupos de investigación en números futuros de la revista.

Rodrigo Moreno
Editor

ÍNDICE

Modificación interfacial de aluminio-polipropileno para preparar laminados. A. Valea; M.L. González	43
Synthesis and characterization of glycerol-based carbon materials and their evaluation in the adsorption of antibiotic compounds. S. Álvarez-Torrellas; R.S. Ribeiro; H.T. Gomes; G. Ovejero; J. García	47
Modificación de las propiedades de una membrana celulósica por inclusión de un hidrogel. L. Peláez, M ^a . I. Vázquez, J. Benavente	51
Tratamientos químicos superficiales por maleinización, fosfatación y ataque nítrico, imprimación y con metacrilato de glicidilo sobre laminas de Al₂O₂₄ para mejorar la unión con materiales de baja energía superficial. A. Valea; B. González; M.L. González	55
Estudio microestructural de bronce de aluminio y níquel (NAB) y bronce de aluminio y manganeso (MAB): efecto de dos reactivos químicos. I. Cobo; M.V. Biezma; L. Sánchez	59

MODIFICACIÓN INTERFACIAL DE ALUMINIO-POLIPROPILENO PARA PREPARAR LAMINADOS

A.Valea; M.L. González

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

Resumen: En este trabajo se han llevado a cabo diferentes tipos de tratamientos superficiales químicos sobre filmes de aluminio. Se analizarán los cambios que dichos tratamientos producen sobre la naturaleza, composición, funcionalidad, morfología y energía libre superficial de las superficies de aluminio. El primer tratamiento se ha llevado a cabo en dos etapas, la primera consiste en la activación de la superficie del aluminio con metóxido de sodio y se estudiará el tiempo y las condiciones del tratamiento sobre la naturaleza de la superficie formada. En la segunda etapa se han injertado grupos silano sobre la superficie utilizando como reactivo dimetildiclorosilano, con el fin de disminuir la energía superficial del aluminio. Los filmes de aluminio tratados superficialmente se han caracterizado mediante las técnicas instrumentales de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), medida de ángulos de contacto, determinación de la energía superficial y análisis termomecanicodinámico (DMTA).

Palabras clave: Tratamientos superficiales, modificación interfacial, adhesión aluminio-polipropileno, laminados FML, silanización, maleinización, tratamiento con metacrilato de glicidilo.

1. INTRODUCCIÓN.

Los laminados fibra-metal (FML's) son composites laminados que contienen capas delgadas de metal y composites reforzados en forma de sandwich. Estas estructuras ligeras unen las buenas propiedades de los metales (como su ductilidad, deformabilidad, resistencia al dañado y buen acabado superficial) con las ventajas de los materiales composites (tales como elevada resistencia específica y rigidez, buena resistencia a la corrosión y en fatiga). Actualmente sistemas FML basados en resinas epoxídicas reforzadas con fibra de vidrio y aluminio (GLARE) y laminados aluminio-resina reforzada con aramida (ARALL) ya se utilizan con éxito en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales. Los FML's se suelen fabricar por compresión en caliente, colocando en sandwich entre dos láminas de aluminio el composite GFRP y aplicando adhesivo en la interfase y procediendo a comprimir en caliente.

En este trabajo, complementario de otros de los mismos autores [1-4], se han llevado a cabo diferentes tratamientos superficiales químicos sobre filmes de aluminio para modificar la naturaleza, composición, funcionalidad, morfología y energía superficial de las superficies de aluminio con objeto de mejorar la naturaleza de las interfases Al-PP-Al, de forma que se produzca un trabajo de adhesión entre ambos materiales que posibilite la fabricación del material FML sin necesidad de utilizar el adhesivo intermedio. Para ello, por un lado, se ha tratado de disminuir la energía superficial del aluminio para hacerlo más compatible con el PP (29-30 mN/m) en base a injertar sustancias de menor energía superficial (compuestos de silano); en segundo lugar se trata de lograrlo en base

a injertar en la superficie monómeros con grupos funcionales capaces de generar enlaces covalentes con el polímero. En este sentido, también se ha estudiado el efecto que produce sobre la adhesión la funcionalización del PP con anhídrido maleico.

2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1.- Tratamientos superficiales y caracterización

De las hojas de aluminio 2024T3 de 0,1 mm de espesor se han cortado muestras de 10 cm x 2 cm. Los reactivos utilizados han sido el metóxido de sodio (25%) disuelto en metanol, dimetildiclorosilano ($\text{Cl}_2\text{Me}_2\text{Si}$), glicidol, glicidil metacrilato (GMA), metanol anhidro y tolueno. La limpieza de superficies tras los tratamientos se ha realizado con acetona, metanol y etanol en baño de ultrasonidos.

El proceso de desengrasado, en todos los casos, ha consistido en introducir los filmes en baño de ultrasonidos: 15 minutos en acetona, 15 minutos en agua, 15 minutos en etanol y secado en estufa a 60°C/24 h.

Para optimizar el tiempo del tratamiento de activación superficial del Al, se han introducido los filmes en una disolución de MetONa 0,15 M en metanol bajo agitación a 60°C y atmósfera de N_2 durante diferentes tiempos (1h, 2h, 2h 30 min y 3h) para analizar el tiempo idóneo de tratamiento de limpieza y activación superficial y evitar la degradación del Al.

1º Tratamiento en dos etapas (Serie 3) para injerto de un compuesto silano (en la tabla 1): Una vez activada la superficie de las muestras de Al, mediante el procedimiento previamente optimizado, se ha

procedido a recubrirlo con un compuesto de menor energía superficial (dimetildiclorosilano), mediante una reacción química de injerto superficial. El tratamiento ha consistido en introducir los filmes de Al en una disolución 0,18 M del $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}$ en tolueno, a 70°C con agitación durante 2 h y atmósfera de nitrógeno. Una vez transcurrido el tiempo de reacción se lava la superficie con etanol y se introduce en la estufa a vacío 60°C durante 24 h.

2º Tratamiento en tres etapas (Serie 8 en la tabla 1): Una vez activada la superficie con MetONa, con el procedimiento previamente optimizado, se procede al injerto y polimerización “in situ” de glicidol sobre la superficie. El recipiente de vidrio, donde se va a llevar a cabo el tratamiento, se ha limpiado previamente con HNO_3 para evitar que el glicidol polimerice sobre la superficie del recipiente vidrio. Se colocan los filmes sobre el fondo y se deposita el glicidol, con ayuda de una pipeta, cubriendo la superficie superior de los filmes y se mantiene a 118-120 °C durante 2h en atmósfera de nitrógeno. Una vez pasado el tiempo se han limpiado en baño de ultrasonidos con acetona 2 min y con etanol 2 min. Se secan en estufa a 60 °C. Finalmente se ha procedido a la silanización con dimetildiclorosilano, con el mismo procedimiento descrito en el tratamiento primero.

3º Tratamiento para injerto superficial de GMA (Serie 9 en la tabla 1): Una vez activada la superficie con MetOH se ha procedido al injerto superficial de Glicidil metacrilato (GMA): Se han colocado los filmes sobre el fondo y se deposita el monómero, con ayuda de una pipeta, cubriendo la superficie superior de los filmes, manteniéndolos a 120 °C durante 3h en atmósfera de N_2 . Una vez pasado este tiempo se han limpiado en baño de ultrasonidos con acetona 2 min y con etanol 2 min y secado en estufa a 60 °C.

En la Tabla 1 se resume la denominación de las muestras tratadas mediante los diferentes tratamientos superficiales descritos.

La caracterización superficial se ha realizado mediante análisis FTIR y la medida de ángulos de contacto.

Espectroscopía FTIR: Se han realizado con un equipo Perkin Elmer Spectrum Two con dispositivo ATR; para realizar el espectro FTIR se han realizado y promediado 10 barridos de 4000 a 600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

Medida de ángulos de contacto: Se ha utilizado el método de la gota sessil con un Goniómetro (OCA-15) Dataphysics con video y tratamiento informático de imagen. Se ha empleado un dosificador automático y jeringas Hamilton 500 μL . Los cuatro líquidos test utilizados han sido, agua ($\gamma = 72,93 \text{ mN/m}$), etilenglicol al 40% en agua ($\gamma = 60,29 \text{ mN/m}$), etilenglicol ($\gamma = 48,20 \text{ mN/m}$) y etilenglicol monoetiléter ($\gamma = 28,60 \text{ mN/m}$). EL volumen de la gota depositada sobre las superficies problema ha sido de

2 μL y cada valor reflejado corresponde al promedio de no menos de 10 medidas de ángulo de contacto.

Tabla 1: Referencia de los filmes sometidos a los diferentes tratamientos.

Filme de Al	MetONa (t)	Glicidol (t)	GMA (t)	Silanización (t)
3.11	1h			
3.13	1h 30 min			
3.15	2h			
3.17	2h.30 min			
3.19	3h			
3.12	1h			2h
3.14	1h 30 min			2h
3.16	2h			2h
3.18	2h 30 min			2h
3.20	3h			2h
8.1 - 8.5	1h 30 min	1h 30 min		2h
8.6 - 8.10	1h 30 min	1h 30 min		2h
9.1 - 9.5	2h		3h	
9.6 - 9.10	2h		3h	

2.1. Fabricación de las probetas sandwich Al/PP/Al y medida de sus propiedades

Las probetas sandwich constan de una película de polímero “core” que se coloca entre dos filmes de aluminio, de forma que las superficies tratadas estén en contacto con el polímero, y se prensan a 200°C durante 10 min para que funda sobre la superficie del aluminio. Se han utilizado dos tipos de polímero previamente sintetizados y prensados en forma de láminas, para el “core”, un PP homopolímero y un composite de PP maleinizado / montmorillonita organofilizada (PP/OMMT/G3003)= (99/1/1,5) en phr.

Análisis DMA de las probetas: Equipo DMA de TA Instruments 800 Q, en single cantilever. Los ensayos se han realizado a 1Hz de frecuencia, 15 μm de amplitud, haciendo un barrido de temperatura desde -40°C hasta 120°C a una velocidad de 3°C/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización química de la modificación superficial del Al mediante análisis FTIR

En los espectros FTIR de las superficies de los filmes tras el tratamiento con MetONa a diferentes tiempos aparecen las bandas entre 1370-1580 cm^{-1} que se asocian al modo bending del agua molecular coordinada al ion octaédrico y tetraédrico que forma con el aluminio. La banda en 700-1000 cm^{-1} asociada al hidróxido formado como resultado del agua adsorbida sobre el Al. La absorción máxima (altura) de ambas bandas aumenta con el tiempo de tratamiento (cf. Figura 1).

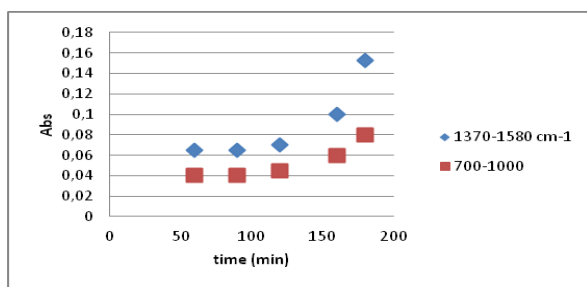


Figura 1: Variación de la altura de las bandas que se indican de los espectros FTIR de la superficie de los filmes de Aluminio tras la activación con MetONa a diferentes tiempos de tratamiento.

Tras el tratamiento de silanización con $\text{Me}_2\text{Cl}_2\text{Si}$ de estos filmes se han registrado sus espectros FTIR observándose que aparecen nuevas bandas: 2963 cm^{-1} ; 1264 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} y 820 cm^{-1} asociadas a enlaces -CH-; Si-O; Al-O- y -Si-C- respectivamente, y se observa un aumento en la altura de estas bandas a medida que aumenta el tiempo de tratamiento previo. Este mismo resultado se corrobora a través de la medida de los ángulos de contacto (figura 2). Los ángulos de contacto que forman gotas de agua depositadas sobre las superficies tratadas aumentan con el tiempo del tratamiento de activación superficial.

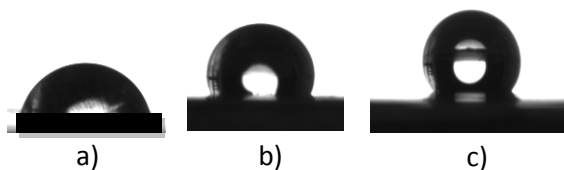


Figura.2. Forma de las gotas de agua al depositarlas sobre las superficies de Al a) antes de la silanización; y pre-tratadas con MetONa durante b) 1h; c) 3h y posteriormente silanizadas

En el espectro FTIR superficial de los filmes de la serie 8, sometidos a la etapa intermedia de injerto por polimerización “in situ” se observan las bandas que se corresponden con un polímero tipo poliglicol eter. El crecimiento de este polímero en la superficie se espera que origine una morfología de micro-rugosidad. En el espectro FTIR de las superficies de aluminio tras la tercera etapa del tratamiento de silanización aparecen las bandas asociadas a grupos Si-C-; -CH₃, Si-O- responsables de la hidrofobicidad superficial. Estos cambios se reflejan en la variación del ángulo de contacto con el agua que presenta la superficie tras los tres tratamientos, como se puede ver en la Figura 3

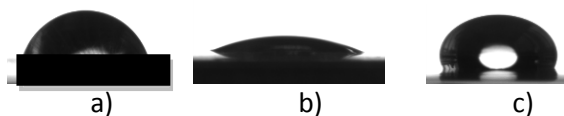


Figura 3.- Ángulos de contacto con el agua que presentan las superficies del aluminio (serie 8) tras la a) activación con MetONa; b) injerto con glicidol y c) silanización

En el espectro FTIR de los filmes sometidos a injerto de glicidilmetacrilato (GMA), (Serie 9) tras la etapa de activación con MetONa durante 2 h, lo más destacable es la aparición de una banda pequeña con dos picos a 1736 cm^{-1} y 1694 cm^{-1} asociada al metacrilato, así como, los picos a 1262 cm^{-1} y 1105 cm^{-1} posiblemente debidos a los óxidos Al-O- aún presentes en la superficie. Este aumento en los grupos polares se refleja también en la variación del ángulo de contacto con el agua que presenta la superficie tras los tres tratamientos. La funcionalización superficial con GMA produce una disminución del ángulo, es decir, aumenta la humectabilidad.

3.2.- Determinación de la Energía superficial

Para determinar la energía superficial se ha utilizado el modelo de Owens que relaciona los ángulos de contacto, que presentan diferentes líquidos test sobre la superficie problema, con la energía superficial total (SFT) y sus componentes polar y dispersiva. Asimismo se ha determinado la tensión superficial crítica mediante el método de Zissman.

Para los filmes (serie 3) sometidos al proceso de silanización se ha obtenido una tensión superficial crítica de Zissman de $\gamma_c = 17,40\text{ mN/m}$. La Energía superficial según Owens **SFT = 21,5 mN/m** con una componente dispersiva de $18,85\text{ mN/m}$. Se obtienen superficies muy hidrófobas con una tensión superficial muy baja, incluso inferior a la del polipropileno (SFT = 29-30 mN/m).

Los ángulos de contacto medidos en la superficie de los filmes de la serie 8, presentaban histéresis debido a la compleja morfología superficial (micro-rugosidad) generada por el polímero injertado en la etapa intermedia. Al aplicar los valores de los ángulos de contacto medidos para los diferentes líquidos test al modelo de Owens se ha obtenido una recta de regresión con un coeficiente de correlación de 0,69, posiblemente debido a la dispersión de valores de los ángulos de contacto (izquierda y derecha) que produce la histéresis en las diferentes medidas promediadas. La aplicación del modelo de Zissman para determinar la tensión superficial crítica parece menos sensible a este efecto obteniendo una recta de regresión con un coeficiente de correlación de 0,97 similar a los anteriores casos, y un valor de $\gamma_c = 16,81\text{ mN/m}$, con $\text{RQ} = 0,9724$

Para las muestras tratadas con GMA (serie 9) se han obtenido $\gamma_c = 26,14\text{ mN/m}$ con $\text{RQ} = 0,9998$ y **SFT (Owens) = 34,29 mN/m** con compon. dispers = 14,16; compon. polar = 20,13 con $\text{RQ} = 0,9994$. La aplicación de los dos modelos conducen a valores de la energía superficial ligeramente superior a la del PP ($29\text{-}30\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), y podría considerarse que es el tratamiento superficial que produce mejor compatibilidad.

3.3.- Análisis DMA de las probetas sandwich Al/polímero/Al

Se han estudiado las curvas de la variación del módulo de almacenamiento y de la $\tan \delta$ de los dos polímeros que se han utilizado como “core” en los sandwich elaborados. Comparando las curvas DMA de ambos polímeros se observa que la maleinización del PP supone una ligera disminución en el módulo de almacenamiento y en la Tg del polímero, como cabe esperar.

El análisis de los sandwich elaborados con los filmes de aluminio y sometidos al primer tratamiento de silanización (serie 3) y PP presentan una Tg similar a la del PP homopolímero, sin embargo, el módulo de almacenamiento antes de la Tg asciende desde 2796 MPa hasta 4185 MPa y después de la Tg la caída del módulo es mucho menos pronunciada. El aumento del valor del módulo de almacenamiento podría asociarse a una buena adherencia entre ambos materiales, justificada en base a que la energía superficial del Al (21,50 mN/m) y del PP son similares. Las curvas DMA obtenidas para el material sandwich elaborado con el mismo tipo de film de aluminio (serie 3) pero con “core” del composite de polipropileno maleinizado y OMMT muestran que el valor del módulo de E' casi se duplica en todo el rango de temperaturas, respecto al sandwich con core de PP. Puede deducirse que la funcionalización del PP con grupos maleico, además de disminuir la viscosidad del polímero fundido, modifica su energía superficial favoreciendo un mejor contacto con la superficie del aluminio silanizada. Esta buena adherencia entre ambos componentes en el sandwich Al/polímero/Al es la responsable del aumento en el módulo de almacenamiento del material compuesto.

En la Tabla 2 se resumen los valores de los módulos de almacenamiento y los valores de Tg obtenidos con la curva $\tan \delta$, para las diferentes muestras analizadas mediante DMA.

Tabla 2 : Valores de los ensayos DMA de las muestras analizadas

Filmes Al tratados γ_s (mN/m)	Polímero “core”	E' antes de la Tg (MPa)	Tg (°C)	E' después de la Tg (MPa)
	PP	2796	10,12	143
	PP/G3003/OMMT	2133	8,09	120
Filme Al (Serie 3) $\gamma_s = 21,50$	PP	4185	11,22	1100
	PP/G3003/OMMT	9679	12,21	6000
Filme Al (Serie 8) $(\gamma_s = 16,81)$	PP	2000	11,20	400
	PP/G3003/OMMT	1800	11,00	350
Filme Al (Serie 9) $\gamma_s = 34,29$	PP	5618	10,42	2000
	PP/G3003/OMMT	10762	10,95	8000

Las probetas Al/PP/Al y Al/PP-maleinizado/Al, presentan una buena adherencia entre las capas. En las curvas DMA obtenidas se observa que el módulo E' ha

aumentado en ambos casos respecto a los del polímero de origen. El injerto del polímero de GMA en la superficie del aluminio ($\gamma_s = 34,29$ mN/m) conduce a una tensión superficial ligeramente superior a la del PP e introduce grupos que interaccionan químicamente con el PP y se traduce en un aumento del módulo E' hasta 5618 MPa. Pero cuando el Al/polímero/Al se sintetiza con PP/OMMT/G3003 el módulo que presenta es de 10762 MPa, indicando que la menor viscosidad del PP-maleinizado, y mayor funcionalidad favorece la adhesión entre ambos materiales que se traduce en los elevados módulos E' obtenidos.

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 híbridos Aluminio-polipropileno fibra de vidrio”.

5.- BIBLIOGRAFIA

- [1] Valea, A.; González, B.; González, M.L.; “Tratamiento de silanización y medida de propiedades de superficies de Al2024 para su posterior adhesión a otros materiales”. Proceed. Actas XIV CNMAT(2016)
- [2] Valea, A.; González, M.L.; “Estudio de la conducta de diferentes uniones adhesivas entre filmes de polipropileno y Al2024 tratados superficialmente”. Proceed. Actas XIV CNMAT(2016).
- [3] Valea, A., González, B.; González, M.L.; “Tratamientos químicos superficiales por maleinización, fosfatación, ataque nítrico-microondas, 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).
- [4] Valea, A.; González, M.L.; “Modificación interfacial de aluminio-polipropileno para preparar laminados”. Proceed. Actas XIV CNMAT(2016).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GLYCEROL-BASED CARBON MATERIALS AND THEIR EVALUATION IN THE ADSORPTION OF ANTIBIOTIC COMPOUNDS

S. Álvarez-Torrellas¹, R.S. Ribeiro², H.T. Gomes², G. Ovejero¹, 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; jgarciar@ucm.es

²Laboratory of Separation and Reaction Engineering-Laboratory of Catalysis and Materials (LSRE-LCM), Department of Chemical and Biological Technology, School of Technology and Management, Polytechnic Institute of Bragança, Campus de Santa Apolónia, 5300-857 Bragança, Portugal

ABSTRACT

This study is focused on the synthesis and application of glycerol-based carbon materials (GBCM₂₀₀, GBCM₃₀₀ and GBCM₃₅₀) as adsorbents for the removal of the antibiotic compounds flumequine and tetracycline from aqueous solution. The synthesis enrolled the partial carbonization of a glycerol-sulphuric acid mixture, followed by thermal treatments under inert conditions and further thermal activation under oxidative atmosphere. The textural properties were investigated through N₂ adsorption-desorption isotherms, and the presence of oxygenated groups was discussed based on zeta potential and Fourier transform infrared (FTIR) data. The adsorption kinetic data revealed that the equilibrium time for flumequine adsorption was achieved within 96 h, while for tetracycline, it was reached after 120 h. It was found that the pseudo-second order model was the most suitable model for the fitting of the experimental kinetic data. The maximum adsorption capacities for flumequine and tetracycline were of 41.5 and 58.2 mg.g⁻¹ by GBCM₃₅₀ activated carbon. As it is based on SSE values, Sips model well-fitted the experimental FLQ and TCN adsorption isotherm data, followed by Freundlich equation.

Keywords: Adsorption, Antibiotics, Carbon materials, Emerging contaminants.

1. INTRODUCTION.

In the past few decades, the presence of emerging compounds has been detected at trace concentrations (ng.L⁻¹ to µg.L⁻¹) in many water sources. An important characteristic of these compounds is that they are continuously introduced into the environment, compensating the transformation/biodegradability rates. In general, these pollutants are persistent, bioaccumulative and potentially toxic at medium to long term [1].

Among this group of substances, antibiotics have raised a significant interest from the scientific community. It has been reported that most of the antibiotics are not adequately digested by organisms, leading to the excretion of these substances and their metabolites through the excrements and urine. In addition, the antibiotic residues –metabolites- in the environment are of great concern due to can induce antibiotic resistance genes at relatively low concentrations [2].

Flumequine is an antibiotic widely used in veterinary medicine to control bacterial infections, being present in farms effluents, but it has also been detected in hospital effluents [3].

On its turn, tetracycline belongs to a broad spectrum antimicrobial activity family of antibiotics, which has been specifically identified as one of the most developers of resistance in ecosystems. Tetracycline concentrations up to 10.0 µg.L⁻¹ have been detected in sediments near to poultry slaughterhouses and higher

concentrations of tetracycline metabolites have been measured, up to 25.0 µg.L⁻¹ [4].

Adsorption, since it is a non-destructive tertiary process, has been revealed as one of the most advantageous physicochemical technique in wastewater treatment processes. Crude glycerol, obtained from the biodiesel production, is actually an abundant feedstock. Thus, the preparation of carbonaceous materials by partial carbonization and sulfonation of this by-product consists of an interesting research focus. Bearing this in mind, the aim of this study is to explore several types of glycerol-based carbon materials synthesized by partial carbonization of glycerol in concentrated sulphuric acid solution for the removal of flumequine and tetracycline from aqueous solutions.

2. MATERIALS AND METHODS.

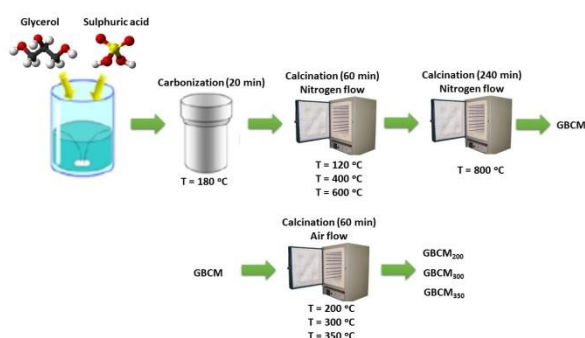
2.1. Materials.

Sulphuric acid (95-97 wt.%) was obtained from Panreac and glycerol (99 wt.%) was purchased from Alfa Aesar. Antibiotics, flumequine (FLQ) and tetracycline (TCN) were purchased from Sigma-Aldrich, showing a purity higher than 98%. All the chemicals were used as received, without further purification. Ultrapure water was used in all the experiments.

2.2. Synthesis procedure of glycerol-carbon materials.

Glycerol-based carbon materials were prepared adapting the procedure described in the work of Ribeiro et al. [5]. A mixture of glycerol (10 g) and concentrated (95-97 wt.%) sulphuric acid (40 g) was gently heated to 180 °C

and left at that temperature for 20 min to allow in situ partial carbonization. The resulting material was ground in a ceramic mortar to obtain particle sizes in the range 0.425-0.600 mm and further calcined in a tube furnace under a nitrogen flow ($100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) at 120°C , 400°C and 600°C during 60 min at each temperature, and finally at 800°C for 240 min, defining a heating rate of $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. The as-calcined material was named GBCM and showed a basic character, due to the decomposition of the sulphonic groups during the calcination process. Then, the GBCM material was thermally activated in a tube furnace under oxidative atmosphere (air flow of $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) during 60 min at different temperatures, 200°C , 300°C and 350°C , resulting in materials with different textural and chemical properties. The carbon materials were labelled as GBCM followed by a subscript number corresponding to the activation



temperature; e.g., GBCM₂₀₀, GBCM₃₀₀ and GBCM₃₅₀. Figure 1 show the synthesis of GBCM.

Figure 1. Synthesis of GBCM materials.

2.3. Characterization of the carbon materials.

Textural characterization of the activated carbons was obtained from N_2 adsorption isotherms at -196°C , using a Micromeritics ASAP 2020 apparatus. Specific surface area (S_{BET}) of the materials was determined using BET equation. Total micropore volume (V_{Mic}) was calculated by Dubinin-Radushkevich equation and the total pore volume (V_{Total}) was determined at $P/P^0 = 0.95$. The pore size distribution was estimated using the Density Functional Theory (DFT) method.

Chemical surface characterization was performed by using Fourier transformed infrared spectrum (FTIR), recorded in the range $400\text{--}4600 \text{ cm}^{-1}$ and using a Thermo Nicolet FTIR spectrophotometer. The isoelectric point (pH_{IEP}) was measured in a Zeta sizer Nano ZS equipment, using 0.05 g of sample suspended in 20 mL of deionized water. The zero potential point of the sample was calculated by interpolation method. Finally, the composition of the carbon materials was determined by elemental analysis, in a LECO CHNS-932 elemental micro-analyzer.

2.4. Kinetic and equilibrium adsorption experiments.

Both adsorption kinetic and equilibrium studies were carried out in an orbital shaker, by contacting different weights of adsorbent with 1.5 mL of FLQ or TCN solutions ($C_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Temperature and shaking were controlled at $30 \pm 1^\circ\text{C}$ and 300 rpm, respectively.

Samples were filtered before analysis in $0.45 \mu\text{m}$ nylon filters. FLQ concentration was measured in a Varian Prostar high performance liquid chromatograph equipped with a UV-vis diode array detector. The measurements were performed in a Mediterranea C18 column $250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ (Teknokroma), using a mobile phase of acetonitrile:water ($0.1\% \text{ v/v H}_3\text{PO}_4$) ($60:40 \text{ v/v}$) at a flow rate of $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ and using a loop volume of $20 \mu\text{L}$. TCN concentration measurements were accomplished in a Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis spectrophotometer. The maximum wavelength used in the detection was 356 nm .

3. RESULTS AND DISCUSSION.

3.1. Characterization of the carbon materials.

Textural properties, e.g., specific surface area (S_{BET} , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), total pore volume (V_{Total} , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), and micropore volume (V_{Mic} , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) of the carbonaceous materials are shown in Table 1. The N_2 adsorption-desorption isotherms of the tested carbonaceous

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Mic} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{Mic}}/V_{\text{Total}}$
GBCM	10	-	0.02	-
GBCM ₂₀₀	352	0.170	0.1704	0.997
GBCM ₃₀₀	391	0.192	0.1933	0.994
GBCM ₃₅₀	436	0.217	0.2354	0.921

materials are shown in Figure 2.

Table 1. Textural properties of the tested materials.

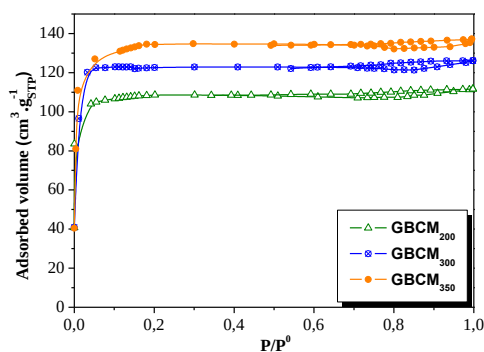


Figure 2. N_2 adsorption-desorption isotherms at -196°C of the tested glycerol-based carbon materials.

GBCM is a non-porous material ($S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $V_{\text{Total}} = 0.02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). The thermal activation allowed the development of porosity in the carbon materials, GBCM₂₀₀, GBCM₃₀₀ and GBCM₃₅₀. From textural properties (Table 1), it can also be observed the effect of the different thermal treatments on the specific surface area of the glycerol-based carbon materials. These results are in agreement to those previously reported for similar materials, but with smaller particle sizes [5], since higher activation temperatures led to an increase in the specific surface area. Although all the glycerol-activated carbons possess a strong microporous nature, with low non-microporous surface areas, the increase in

the thermal activation temperature affects the micropore volume, with the largest micropore volume being obtained in the sample activated at the highest temperature ($0.217 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ for GBCM₃₅₀ carbon).

Pore size distribution, evaluated by Density Functional Theory method, confirmed that the thermal treatment temperature had an effect on the pore size of the glycerol-based carbon materials, showing values from 0.86 to 1.21 nm, as the treatment temperature increased from 200 °C to 350 °C.

SEM micrographs of GBCM₃₀₀ and GBCM₃₅₀ (Figures 3a-b) show quite similar surface morphology and the presence of pores dispersed on their surface.

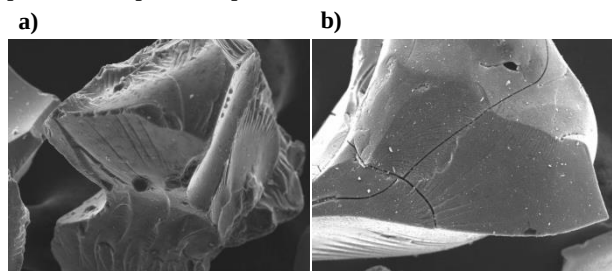


Figure 3. SEM micrographs of (a) GBCM₃₀₀ and (b) GBCM₃₅₀.

FT-IR spectra of the tested activated carbons in the wavelength range from 400 to 4000 cm^{-1} are shown in Figure 4. The results correspond to the characteristic bands found in FT-IR analyses of carbonaceous materials.

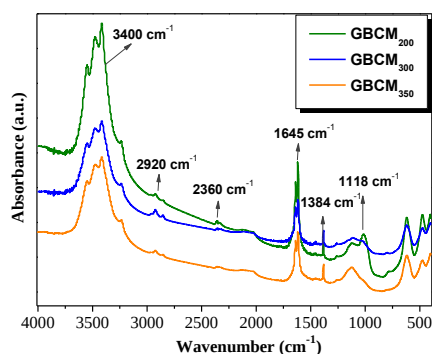


Figure 4. FT-IR spectra of the tested glycerol-based carbon materials.

The isoelectric point (pH_{IEP}) results are shown in Table 2. GBCM₂₀₀ material possesses a pH_{IEP} value of 5.6, and as the activation temperature increased, the oxygenated functionalities of the materials also increased, as suggested by the isoelectric points of GBCM₃₀₀ and GBCM₃₅₀ carbons ($\text{pH}_{\text{IEP}} = 3.8$ and 2.6, respectively).

Elemental analysis results (Table 2) are in accordance to the acidic/basic character of the samples as inferred by the isoelectric point measurements. As expected, findings suggest that the acidic character of the carbonaceous materials is mainly due to the incorporation of oxygen-containing surface groups during the thermal activation in air [6]; so, carbon treated at the highest temperature, GBCM₃₅₀, is more hydrophilic than GBCM₂₀₀ and GBCM₃₀₀.

3.2. Adsorption kinetic studies.

The evolution of FLQ and TCN adsorption versus time onto GBCM₃₀₀ carbon material is illustrated in Figures 5a-b. FLQ equilibrium time was achieved within 96 hours, while for TCN it was reached after 120 hours. Generally, an initial faster increasing in the adsorption capacity was observed during first 6-10 hours, approximately. In this behaviour, it is involved the external surface area of the carbons, supporting the access of the molecules to the inner porous structure. So, the faster kinetic range is directly related to the contribution of the external area of the material.

Material	Elemental analysis					pH_{IEP}
	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	S (%)	
GBCM ₂₀₀	0.78	84.23	1.05	12.54	1.40	5.6
GBCM ₃₀₀	0.50	79.97	0.90	17.52	1.11	3.8
GBCM ₃₅₀	0.33	78.75	0.70	19.32	0.90	2.6

Table 2. Elemental analysis and pH_{IEP} data of the tested materials.

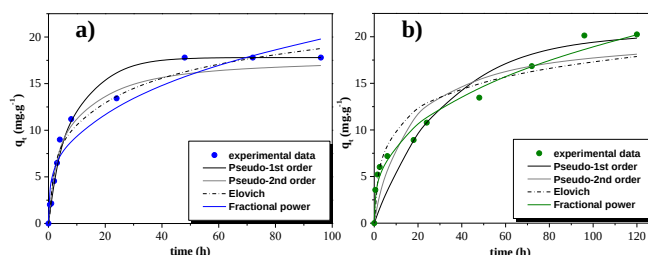


Figure 5. Kinetic experimental and theoretical adsorption data for the removal of (a) FLQ and (b) TCN onto GBCM₃₀₀ carbon (Conditions: $C_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 6.3$; particle size = 425-600 μm ; adsorbent dosage = 2.4 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; temperature = 30 °C; stirring rate = 300 rpm).

With the purpose of studying the kinetic adsorption behavior of both contaminants onto GBCM₃₀₀, several kinetic models, i.e., fractional power function, pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich model have been used for the fitting of the experimental data. The goodness of the fitting to the experimental data was studied through the non-linearized forms of the kinetic models equations, minimizing the sum of the squares of the residuals (SSE):

$$\text{SSE} = \sum (q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2 \quad (1)$$

The non-linearized fitting to the experimental data revealed good results for pseudo-second order model, since better fitting was obtained by applying fractional power model to TCN adsorption data and both pseudo-second order and Elovich models to FLQ experimental adsorption data.

3.5. Adsorption isotherms. Equilibrium modelling.

Both FLQ and TCN experimental adsorption isotherms (Figures 6 a-b) showed two-step or three-step adsorption profiles, and could be classified as S-3 type,

according to Giles classification [7]. Accordingly, important information about the adsorbate-adsorbent interactions could be withdrawn from the multistep-shaped isotherms. Maybe this sigmoid trend could be attributed to a synergistic effect, which is favouring the adsorption of FLQ or TCN molecules by adsorbate-adsorbent interactions to the adsorbed molecules. The sudden increasing in the adsorption capacity at higher aqueous concentration could be related to a more favourable reorientation of the adsorbate molecules, generating more availability for adsorption in the active sites.

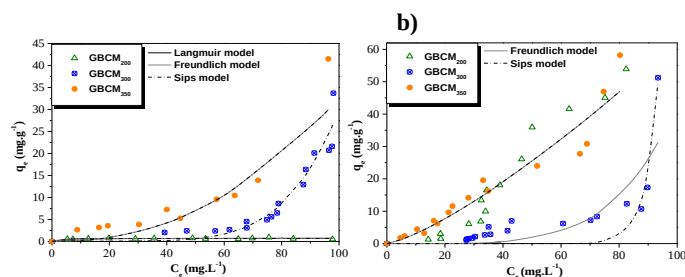


Figure 6. Experimental and theoretical adsorption isotherms of (a) FLQ and (b) TCN onto the glycerol-based carbon materials (Conditions: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; pH = 6.3; particle size = 425-600 μm ; temperature = 30 °C; stirring rate = 300 rpm).

From Fig. 6 a-b can be stated that FLQ removal was highly influenced by the textural properties of the carbonaceous materials, since GBCM₃₅₀ carbon, which offered the highest specific surface area among the tested adsorbents, led to the maximum FLQ adsorption capacity, i.e., 41.5 mg.g⁻¹. In the opposite, TCN adsorption isotherms did not reveal a trending related to the textural properties of the materials; this is, GBCM₂₀₀, GBCM₃₀₀ and GBCM₃₅₀ carbons showed similar adsorption capacity values: 53.9, 51.2 and 58.2 mg.g⁻¹, respectively.

In this work, the fitting of the experimental data to Langmuir, Freundlich and Sips adsorption models, widely applied to describe experimental adsorption isotherms, was carried out. Generally, Sips model, with the lowest values of sum of square of residuals (SSE), showed the best fitting to both FLQ and TCN adsorption data, as compared to the other models. It could be found that Langmuir model was not a suitable equation for the prediction of flumequine and tetracycline removal onto the glycerol-based activated carbons. The good fitting of Sips isotherm model to the experimental data suggested that adsorption is taking place both on homogeneous and heterogeneous surface of activated carbons.

4. CONCLUSIONS.

In this work, several glycerol-based carbon materials for the removal of flumequine and tetracycline from aqueous solution have been developed. The obtained activated carbons exhibited high surface area, microporous structure and acidic character. It was found that the increasing in the thermal activation temperature increased both the porosity and the acidity of the

materials, due to the incorporation of new oxygenated functionalities on the carbon surface.

The experimental kinetic data were well-fitted to the pseudo-second order kinetic model, suggesting that chemisorption, e.g., binding interactions, could be occurring.

The adsorption of FLQ was found to be dependent on the textural properties of the carbon materials, with a maximum adsorption capacity of 41.5 mg.g⁻¹ onto GBCM₃₅₀ activated carbon. Therefore, TCN adsorption capacities were found to be of 53.9, 51.3 and 58.1 mg.g⁻¹ for GBCM₂₀₀, GBCM₃₀₀ and GBCM₃₅₀ materials, respectively. The adsorption of both antibiotics could be well described by Sips isotherm model, confirming that the adsorption process was mainly multilayer. Then the synthesized materials are promising materials for environmental remediation, since they could be used for the removal of other antibiotic and/or organic compounds from water.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the financial provided through Project REMTAVARES S2013/MAE-2716, Project REMEWATER CTQ2014-59011-R, TRAGUANET Network CTM2014-53485-REDC and the European Social Fund. Additionally the research has been partially supported by FCT and FEDER under Programme PT2020 (Project UID/EQU/50020/2013).

REFERENCES

- [1] Daughton, C.G., "Non-regulated water contaminants: emerging research", *Environ. Impact Asses.* 24 (2004) 711-732.
- [2] Dantas, G., Sommer, M.O., Oluwasegun, R.D., Church, G.M., "Bacteria subsisting on antibiotics", *Science* 320 (2008) 100-103.
- [3] Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolau, A., "Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research", *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 251-275.
- [4] Topal, E.I.A., "Uptake of tetracycline and metabolites in *Phragmites australis* exposed to treated poultry slaughterhouse wastewaters", *Ecol. Eng.* 83 (2015) 233-238.
- [5] Ribeiro, R.S., Silva, A.M.T., Pinho, M.T., Figueiredo, J.L., Faria, J.L., Gomes, H.T., "Development of glycerol-based metal-free carbon materials for environmental catalytic applications", *Catal. Today* 240 (2015) 61-66.
- [6] Figueiredo, J.L., "Functionalization of porous carbons for catalytic applications", *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9351-9364.
- [7] Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., "Studies in Adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids", *J. Chem. Soc.* 60 (1960) 3973-3993.

MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE UNA MEMBRANA CELULÓSICA POR INCLUSIÓN DE UN HIDROGEL

L. Peláez, M^a. I. Vázquez, J. Benavente

Dpt. Física Aplicada I, Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga, 29017 Málaga, J_Benavente@uma.es

Resumen: La inclusión en una membrana de celulosa regenerada (CR), un material altamente hidrófilo y elástico, de un hidrogel facilita su manejo y, consecuentemente, su utilización en distintos dispositivos. La nueva membrana RC-Gel ha mostrado su estabilidad incluso en situaciones adversas, como es el caso de procesos de flujo con disoluciones acuosas de NaCl. Además, la comparación entre las medidas de espectroscopía de impedancias y de difusión salina (disoluciones de NaCl en un amplio intervalo de concentraciones) realizadas con la membrana celulósica original y modificada con el hidrogel ha permitido determinar parámetros electroquímicos característicos de la nueva membrana y su estabilidad.

Palabras clave: membranas, celulosa regenerada, hidrogel, espectroscopia de impedancia, difusión.

1. INTRODUCCIÓN.

La celulosa regenerada (CR) es un material usado en la fabricación de membranas para diferentes procesos de separación, pues su carácter altamente hidrófilo es un factor que ayuda a moderar la reducción en el flujo (de volumen o soluto, dependiendo del proceso) asociada a la colmatación o ensuciamiento (“fouling”) de las membranas, causado principalmente por la adsorción/deposito de partículas sobre la membrana [1]. La alta elasticidad, junto con la hidrofiliidad de este tipo de membranas, nos ha permitido su modificación mediante la inclusión de diferentes agentes en la estructura de la membrana (nanopartículas lipídicas o de plata, dendrímeros, quantum dots,...) por simple inmersión en disoluciones acuosas de los mismos [2-3]. Estas modificaciones afectan, lógicamente, a las propiedades físico-químicas y de transporte de la membrana celulósica original, pero también suministran un soporte para las propias sustancias modificantes, facilitando en muchos casos su manejo e inclusión en dispositivos específicos.

Otro tipo de material de gran interés, son los hidrogeles (naturales y sintéticos) [4]. Los hidrogeles son redes poliméricas tridimensionales e hidrofílicas, capaces de absorber grandes cantidades de agua (o fluidos biológicos) sin disolverse, que se forman entrecruzando las cadenas poliméricas covalentemente o mediante enlaces débiles como los puentes de hidrógeno, lo que les confiere estabilidad estructural. Entre las aplicaciones más comunes de los hidrogeles destacan las relacionadas con la agricultura (mantener la humedad de la tierra), industria del papel y adsorbentes, soportes para catalizadores, industria farmacéutica y biomedicina (filtros biomiméticos, liberación de fármacos,...) [5].

En este trabajo se estudia la posibilidad de inclusión de un hidromel sintético (PEG-DMA) en la estructura de

una membrana de celulosa regenerada y su efecto en el transporte difusivo de disoluciones acuosas de NaCl y en parámetros electroquímicos característicos de la membrana y del propio hidrogel, así como en la estabilidad de la misma.

2. EXPERIMENTAL.

Como estructura soporte se ha utilizado una membrana celulósica plana, suministrada por Cellophane Española S.A., con un contenido de 0,03 kg/m² de celulosa regenerada (membrana CR-3) y un grado de hinchamiento de ~ 102%. El hidrogel, suministrado por el Prof. Nielsen (Departamento de Biofísica, Universidad Técnica de Dinamarca), se obtuvo a partir de una disolución con 65 mM de polietilenglicol-1000-dimetacrilato y 5 mM del fotoiniciador Darocur, según se describió en [6]. La membrana celulósica RC3 impregnada con el hidrogel se denominará RC-3/Gel.

La caracterización química superficial de las muestras se realizó a partir de los espectros de fotoelectrones de rayos X de alta resolución (XPS) registrados con un equipo Physical Electronic PHI 5700, usando como fuente de excitación un ánodo de Mg (MgK_α, 15 kV, 300W) [7]. Las muestras se desecaron en alto vacío (presión menor de 4.0x10⁻⁷ Pa) durante varias horas antes de pasar a la cámara de análisis. La composición química de la superficie de las membranas se determinó usando las relaciones de áreas de los picos principales de cada elemento, pesadas con los factores de sensibilidad suministrados con el software del equipo, y tras realizar la sustracción integrada del fondo [8].

La caracterización eléctrica de las membranas se ha realizado a partir de las medidas de impedancia, realizadas con un analizador de respuesta en frecuencia (FRA, Solartron 1260), conectado a sendos electrodos de platino, entre los que se colocaba la membrana, encastados en un estructura de metacrilato cerrada por

tornillos (sistema: electrodo/membrana/electrodo). El voltaje máximo aplicado es de 10 mV y se han determinado 100 puntos, en un rango de frecuencia comprendido entre 1 Hz y 10 MHz. Las membranas RC-3 y RC-3/Gel se caracterizaron en estado hidratado, esto es, tras haber estado sumergidas en agua destilada y su superficie secada con papel de filtro.

La célula de medida empleada en los experimentos de difusión es de tipo flujo terminal ("dead-end") similar a la indicada en [9] y consta, básicamente, de dos semi-cámaras de vidrio entre las que se sitúa la membrana, soportada entre dos juntas de silicona, con un imán teflonado en cada semi-cámara, accionados mediante un agitador exterior (Redox B212), habiéndose realizado las medidas a 550 rpm para minimizar el efecto de la polarización de concentración en cada interfase membrana-disolución. La permeabilidad difusiva se obtiene a partir del flujo de soluto (J_s) que atraviesa la membrana bajo una diferencia de concentración $\Delta C = C_d - C_r$. El paso de soluto a través de la membrana se determina a partir de la variación temporal de la conductividad de la disolución dadora (C_d) y receptora (C_r , agua destilada en el instante inicial), medidas con dos células de conductividad conectadas a un conductivímetro (Crison CLP 31), una en cada semi-cámara, para distintos valores de la concentración donadora de NaCl ($5 \times 10^{-3} \text{ M} \leq C_d (\text{M}) \leq 0.4 \text{ M}$).

3. RESULTADOS.

La presencia del hidrogel en la superficie de la membrana celulósica se ha determinado mediante el análisis de los espectros de XPS, y en la Tabla 1 se indican los porcentajes de las concentraciones atómicas (% C.A.) de los elementos existentes en la superficie de las membranas RC-3 y RC-3/Gel. Aunque los elementos característicos tanto del soporte celulósico como del hidrogel son carbono y oxígeno, también hay que considerar la posible inclusión de otros elementos durante el proceso de fabricación de la membrana celulósica (adición de sílice para favorecer/aumentar su plasticidad [10]) y otros asociados a contaminación ambiental (carbono y nitrógeno, básicamente [11]), tal como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones atómicas en % de los elementos en la superficie de las membranas.

membrane	C (%)	O (%)	N (%)	Si (%)
RC-3	63.8	34.5	0.1	1.6
RC-3(h)	64.7	20.5	0.1	14.7
RC-3/Gel	62.3	27.4	0.4	9.9

Además, el carácter hidrófobo del silicio puede provocar su reorientación hacia el exterior en muestras hidratadas [12], como parece ser que ocurre en la membrana RC-3/Gel, originando el aumento en el % de Si detectado en la superficie de esta membrana. Con el fin de confirmar este hecho, en la Tabla 1 también se han incluido los valores en % de las concentraciones atómicas para una muestra de la membrana RC-3

después de su inmersión en agua destilada (membrana RC-3(h)), y el aumento en el % de Si obtenido parece confirmar esta hipótesis. En este caso, la reducción del 30 % obtenida en el porcentaje de este elemento en la membrana RC-3/Gel podría relacionarse con el recubrimiento superficial de la misma por el hidrogel.

Para establecer la presencia del hidrogel en la estructura de la membrana celulósica se ha considerado posibles cambios en parámetros eléctricos característicos del propio material. La Fig. 1 muestra los diagramas de impedancias obtenidos para ambas membranas (diagrama de Nyquist, $-Z_{\text{img}}$ frente a Z_{real} , Fig. 1.a; diagrama de Bode, Z_{real} frente a la frecuencia, Fig. 1.b). En ambos casos, las curvas muestran la forma de un semicírculo, aunque existen claras diferencias asociadas a la presencia del hidrogel en la membrana celulósica, tanto en la interfase electrodo-membrana (generalmente atribuida a frecuencias menores de 1 kHz), lo que confirmaría los resultados de XPS, como en la propia membrana (altas frecuencias).

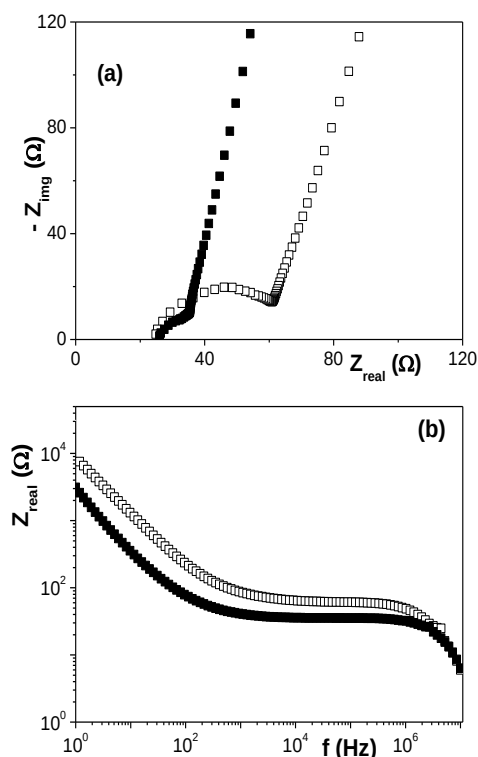


Figura 1. Diagramas de Nyquist (a) y Bode (b) para las membranas RC-3 (□) y RC-3/Gel (■).

Consecuentemente, estos resultados indican claramente la presencia del hidrogel rellenando la estructura entrecruzada de las cadenas celulósicas de la membrana original, lo que da lugar a una reducción en la resistencia eléctrica de la membrana, confirmando el éxito de la modificación y el mantenimiento del hidrogel en condiciones secas (bajo una perturbación de voltaje pequeña).

Con el fin de establecer la permanencia del hidrogel en la membrana celulósica soporte en condiciones más

adversas, esto es, en contacto con disoluciones acuosas de distintas concentraciones y, consecuentemente, con flujo de materia, se han analizado los resultados de los experimentos de difusión. Se define la permeabilidad difusiva (P_d) como la relación entre el flujo de soluto que atraviesa una membrana (J_s) bajo una diferencia de concentración $\Delta C = C_d - C_r$; suponiendo condiciones de flujo estacionario será [1]:

$$J_s = (1/S_m)(dn/dt) = P_d d(C_d - C_r) \quad (1)$$

donde dn representa el número de moles de soluto que atraviesan la membrana de área S_m en un intervalo de tiempo dt . Teniendo en cuenta la condición de continuidad de la masa: $C_d^0 + C_r^0 = C_d^t + C_r^t = \text{cte}$, donde C_i^0 corresponden a las concentraciones donadora o receptora en el instante inicial y C_i^t a esas mismas concentraciones en un cierto instante t , la Ec. (1) se puede expresar como:

$$\ln[(C_d - C_r)/\Delta C^0] = -(2S_m P_d/V)t \quad (2)$$

En la Fig. 2 se muestra la variación del parámetro $\ln[(C_d - C_r)/\Delta C^0]$ con el tiempo para ambas membranas y dos valores diferentes de la concentración donadora de NaCl. Como puede observarse en la Fig. 2, existen diferencias en los valores experimentales obtenidos con las membranas RC-3 y RC-3/Gel, siendo más significativos a mayor concentración de NaCl. El ajuste de las rectas permite determinar el valor de la permeabilidad difusiva, P_d , para cada membrana y concentración.

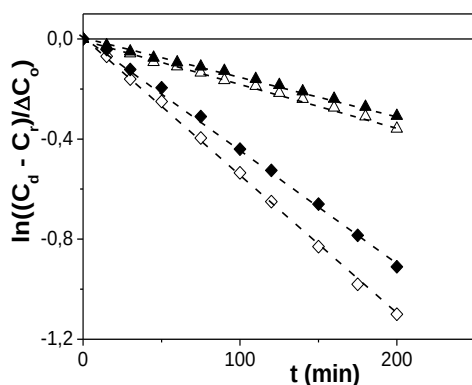


Figura 2. Variación temporal de la concentración salina en ambas semi-células para: $C_d = 0.05$ M NaCl, (Δ) membrana RC-3, ($\blacktriangle$) membrana RC-3/Gel; $C_d = 0.2$ M NaCl, ($\diamond$) membrana RC-3, ($\blacklozenge$) membrana RC-3/Gel.

Las diferencias en la permeabilidad difusiva de ambas membranas se pueden observar más claramente en la Fig. 3, donde se muestra la variación de $P_d \Delta x_m$ (donde Δx_m representa el espesor de la membrana correspondiente) con la concentración de la disolución donadora. Como puede observarse en la Fig. 3, ambas membranas presentan el mismo tipo de dependencia que corresponde a una zona inicial, zona (i), con una dependencia de tipo lineal ($C_d \leq 0.05$ M NaCl), seguida

de una zona con un valor prácticamente constante, zona (ii). De acuerdo con Filipov et al [13], este tipo de curva corresponde a la combinación de efectos eléctricos y difusivos en el transporte, con predominancia de los primeros en zona (i) y de los segundos en la zona (ii), verificándose la siguiente expresión:

$$P_d \Delta x_m = (D_s X_{ef} / 2C_d) ([1 + (2C_d/X_{ef})^{1/2} - 1] \quad (3)$$

donde D_s representa el coeficiente de difusión del soluto en la membrana y X_{ef} es la concentración efectiva de carga fija en la membrana; en la Ec. (3) se ha supuesto que el coeficiente de partición del soluto en las membranas es prácticamente 1, debido al carácter altamente hidrófilo de ambos materiales (celulosa e hidrogel) [14].

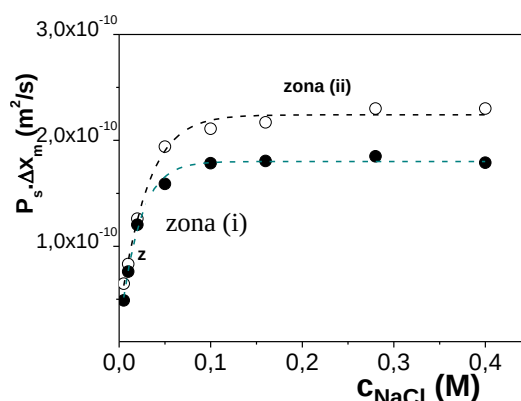


Figura 3. Variación de $P_d \Delta x_m$ con la concentración de NaCl para las membranas RC-3 (o) y RC-3/Gel (●).

El ajuste de los datos indicados en la Fig. 3 ha permitido determinar el valor del coeficiente de difusión y de la concentración de carga efectiva en las membranas RC-3 y RC-3/Gel, que se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Valores del coeficiente de difusión, D_s , y de la concentración de carga efectiva, X_{ef} , en las membranas RC-3 y RC-3/Gel.

membrane	D_s (m^2/s)	X_{ef} (M)
RC-3	2.20×10^{-10}	- 0.023
RC-3/Gel	1.68×10^{-10}	- 0.027

La determinación del valor de D_s en cada membrana permite determinar el efecto de las mismas en relación a la difusión libre o acuosa del NaCl, cuyo coeficiente de difusión es $D_s^0 = 1.61 \times 10^{-9} m^2/s$ [15]. Por lo que, de acuerdo a estos resultados, la presencia de la membrana reduce este valor en un 86 % en el caso de la membrana celulósica RC-3, pero alcanza hasta el 90 % en el caso de la membrana RC-3/Gel. Por otro lado, la constancia de los valores correspondientes a la zona (ii) demuestra la estabilidad de la membrana modificada con el hidrogel en procesos de flujo de disoluciones acuosas, por un periodo de al menos una semana, y gradiente de concentración de 0.4 M.

Además, estos resultados permiten estimar la contribución correspondiente al hidrogel, que representa una reducción del 25 % en la difusión salina, así como una variación del 17 % en la carga fija efectiva de la membrana RC-3/Gel en estado hidratado.

4.- CONCLUSIONES.

La posible inclusión de un hidrogel en una estructura sólida de un material con alta capacidad de hinchamiento, como es el caso de la celulosa regenerada o celofán, por simple inmersión se ha verificado mediante medidas de XPS, espectroscopía de impedancias y difusión salina. Estos últimos experimentos también han puesto de manifiesto la estabilidad de la membrana modificada con el hidrogel en procesos de flujo de disoluciones acuosas para concentraciones hasta 0.4 M NaCl. Además, también han permitido determinar el efecto del hidrogel en la difusión del NaCl (25 % respecto a la membrana celulósica).

5.- AGRADECIMIENTOS.

A la Dra. Sania Ibragimova y al Prof. Claus Nielsen (Universidad Técnica de Dinamarca) por el suministro del hidrogel.

6.- REFERENCIAS

- [1] Mulder, M., "Basic Principles of Membrane Technology", Ed. Kluwer Academic Publishers, 1992.
- [2] Vázquez, M.I., Romero, V., Hierrezuelo, J., Rico, R., López-Romero, J.M., López-Ramírez, M.R., Benavente, J., J. Membr. Sci. 370 (2011) 70-75.
- [3] Vázquez, M.I., Algarra, M., Benavente, J., Carbohydrate Polymers 131 (2015) 273-279.
- [4] Admhed, E.M., J. Adv. Res. 6 (2015) 105-121.
- [5] Katime, I.A., Katime, O., Katime, D., Anales RSE Química, Octubre-Diciembre (2005) 35-50.
- [6] Peláez, L., Romero, V., Escalera, S., Ibragimova, S., Stibius, K., Benavente, J., Nielsen C.H., Polymers for Advanced Technologies 22 (2011) 1381-1388
- [7] Peláez, L., Vázquez, M.I., Benavente, J., Ceramics International 36 (2010) 797-801.
- [8] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E. and Bomben, K.D., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Ed. Perkin Elmer Co., Minneapolis, 1992
- [9] Multitechnique ESCA Software Reference Manual for the PA-ACCESS (version 6.0). Physical Electronics, Minneapolis, 1995.
- [10] Sigurdsson, S., Shishoo, R., J. Appl. Pol. Sci., 66, (1997) 1591-1596.
- [11] Ariza, M.J., Benavente, J., Rodríguez-Castellón, E., in "Handbook of Membrane Research: Properties, Performance and Applications", pp. 257-290. Nova Science Publishers, Inc., New York, 2009.
- [12] Martínez de Yuso, Mª.V., Rodríguez-Castellón, E., Benavente, J., Proc. Engineering 44 (2012) 1204-1206.
- [13] Filipov, A., Staros, V., Kononenko, N. Berezina, N., Adv Colloids Interf Sci. 139 (2008) 20-32.
- [14] Kimura, Y., Lim, H.-L., Ijima, T., Angw. Makromol. Chem., 138, (1986) 151-159.
- [15] Robinson, R. A., Stokes, R. H., "Electrolyte Solutions", Butterworth & Co., London, 1959

TRATAMIENTOS QUIMICOS SUPERFICIALES POR MALEINIZACIÓN, FOSFATACIÓN Y ATAQUE NITRICO, IMPRIMACIÓN Y CON METACRILATO DE GLICIDILO SOBRE LAMINAS DE AL2024 PARA MEJORAR LA UNION CON MATERIALES DE BAJA ENERGIA SUPERFICIAL.

A. Valea; B. González; M.L. González.

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

Resumen: En este trabajo se van a estudiar un amplio abanico de diferentes compuestos para la preparación superficial de Al2024 y de polipropileno (PP), que posteriormente van a unirse mediante dos tipos de adhesivos: un adhesivo estructural bicomponente DP8005 y un adhesivo film de doble cara RP45 (por el interés que puede tener para operaciones de montaje rápido). Los compuestos que se utilizarán para el tratamiento superficial son del tipo no silano. Los tratamientos tipo silano se presentan en otro trabajo (1).

Palabras Clave: Tratamientos superficiales; maleinización; fosfatación; ataque oxidativo; imprimación

1.- INTRODUCCION

Una de las limitaciones que tienen las uniones por adhesivos químicos es que es absolutamente necesario realizar los tratamientos superficiales adecuados para que se desarrolle un trabajo de adhesión positivo del adhesivo entre ambos materiales. En este caso, los materiales a unir son aluminio y polipropileno con objeto de fabricar un material compuesto tipo FML.

La unión con plásticos de baja energía superficial, como PE, PP y PTFE, siliconas y muchos elastómeros termoplásticos, necesitan de un tratamiento de las superficies a unir si se quieren obtener elevadas resistencias. Una de las ventajas de las imprimaciones comparada con otros tratamientos es que son sencillas de manejar. El material plástico utilizado en este trabajo es el PP con muy baja energía superficial (29-30 mN/m).

En este trabajo se han realizado varios tipos de tratamientos superficiales, tanto sobre el PP como sobre el Al, utilizando reactivos que no son del tipo silano, como complemento a otro trabajo (1) en el que se estudiaron los tratamientos superficiales con reactivos del tipo silano. Una vez llevados a cabo los tratamientos, se han analizado los cambios en la naturaleza, morfología y composición superficial conseguida en cada uno de los tratamientos.

2.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1.- Materiales, Productos y Reactivos

Chapa Al2024-T3, 1.0 mm Cobrealtok 24, 2000x1000 suministrado por ALU-STOCK; 5 rollos de PP-

homopolímero Goodfellow, película de espesor 0.27 mm de 650x1000 mm suministrado por Microplanet

Laboratorios, S.L.; Primer 94, suministrado por 3M Co.; Metacrilato de glicidilo, suministrado por Aldrich, S.A; PP-g-MAH (G3003), suministrado por Huntsman; PP-g-MAH (E-43), suministrado por Epolene; Acido fosfórico, R.A., suministrado por Panreac, S.A.; Acido nítrico, R.A.; suministrado por Panreac, S.A.; Reactivos para preparar los patrones de tensión superficial conocida (cf. ISO 8296); Metanol, Etanol, Acetona Q.P. Panreac, S.A.; Lijas nº 600, nº1200, nº2400, suministradas por Neurtek, S.A.

2.2.- Equipos y Maquinaria

Espectrofotometría Infrarroja por Transformada Fourier (FTIR) Perkin Elmer Spectrum Two.; Espectrofot. Infrarroja (FTIR) Perkin Elmer Spectrum 1000 (con cel. líq.); Reflectancia Total Atenuada (ATR) Specac Golden Gate; Baño de ultrasonidos Selecta; Máquina Universal de Ensayos Ibertest mod. Elib. W50; Rugosímetro electrónico TR200, Time Group Co.; Microscopía electrónica de Barrido (SEM) Jeol 5510; Sputter Balzec con Au/Pd para plasma de metalización de muestras; Medidor de ángulos de contacto y Ener.superf OCA-15 Dataphysics; Probador de Adherencia digital Neurtek AT-1.

2.3.-Desengrasado y decapado mecánico

Las superficies metálicas frecuentemente están cubiertas de un revestimiento de óxido que no se puede eliminar mediante un simple desengrasado. En estos casos es necesario un tratamiento mecánico de la superficie mediante lijado con lijas de tamaño de grano decreciente alternados con limpieza con acetona para eliminar las trazas de partículas residuales y seguidamente secarlas controladamente.

Posteriormente, en este trabajo, se realizarán tratamientos químicos con agentes que se citarán. Los procesos de limpieza se pueden evaluar mediante el ensayo de mojabilidad (o de humectabilidad o ensayo de rotura de gotas de agua) que se encuentra normalizado en ISO 8296). En una superficie limpia de forma no adecuada la forma esférica de la gota se mantiene (esto es indicativo de que la superficie es hidrofóbica y el ángulo de contacto es alto); la superficie debe volverse a limpiar. Si el agua se extiende sobre la superficie tratada, el ángulo de contacto es pequeño, la superficie es hidrofílica y el mojado es satisfactorio.

2.4.- Agentes químicos de Tratamiento Superficial

Los agentes químicos de tratamiento superficial (sobre el Al2024-T3 y sobre el PP-Goodfellow, que son los adherentes) utilizados después del Tratamiento mecánico han sido; ácido nítrico, disolución al 30% wt., seguido de tratamiento con microondas 700W (en caso PP); Acido fosfórico, disolución al 30% wt.; Agentes de maleinización (G3003) y (E43), dos PP-injertados con anhídrido maleico de diferente PM y nº ácido; Metacrilato de glicidilo (METACRIGLI); Imprimación con Primer-94(3M, Co.).

- Placas nº128-136 de PP-Goodfellow tratadas con HNO_3 + μ -ondas max.potencia (700 W) 3 min.
- Placas nº198-215 de PP-Goodfellow tratadas por maleinización con G3003 en xileno 5min/secado 3h.
- Placas nº110-127 de PP-Goodfellow tratadas por maleinización con E43 en xileno 5min +secado 3h.
- Placas nº190-197 de PP-Goodfellow tratadas por fosfatación ataque 5min + secado 3h.
- Placas nº137-145 de PP-Goodfellow tratadas con Primer 94 (3M) + secado 3h.
- Placas nº146-154 de PP-Goodfellow tratadas con metacrilato de glicidilo 5%wt ataque 5min/secado 80°C/3h.
- Placas nº51-58 de Al2024 tratadas con [G3003 en xileno] al 5%wt + ataque 5 min. + secado 3h
- Placas nº35-42 de Al2024 tratadas con [E43 en xileno] al 5%wt + ataque 5 min. +secado 3h
- Placas nº43-50 de Al2024 tratadas por fosfatación al 30% + ataque 5 min. + secado 80°C/3h
- Placas nº68-74 de Al2024 tratadas con Primer 94-3M secado para unirla al PP mediante adh. 8005-3M
- Placas nº59-66 de Al2024 tratadas con Metacrilato de glicidilo en acetona al 5%wt.+ataque 5 min.+ secado 80°C/3h

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudiarán por separado el efecto de los diferentes tratamientos en las propiedades superficiales de ambos tipos de materiales el aluminio y el polipropileno.

3.1. Tratamientos sobre el polipropileno

Se han medido los valores de rugosidad superficial para las probetas de PP-Goodfellow (por ambas caras, “rugosa” y “brillante” así denominadas por su aspecto) antes de tratamiento con agentes químicos. El valor medio(R_a) es 0,602 μm (con desviación estándar 0,245 μm) para la cara rugosa y de 0,766 μm (con desviación estándar 0,245 μm para la cara “brillante”). Una topografía superficial más rugosa, favorece el anclaje mecánico y aumenta el área superficial de adhesión entre sustrato y adhesivo.

Con los valores de la estadística descriptiva para cada tratamiento, se han comparado los resultados de rugosidad obtenidos tras cada uno de los tratamientos, en la Tabla 1.

Tabla 1.- Valores medios de Rugosidad superficial del PP-Goodfellow después de los diferentes tratamientos químicos superficiales (comparativa).

	VALORES MEDIOS DE R_a (μm)	
TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE PP		
	cara rugosa	cara brillante
	0.610	0.766
E43		0.713
G3003		0.750
FOSFATACION		0.783
ACIDO NITRICO		0.748
GMA	0.451	0.598
PRIMER 94		0.916

Como puede observarse el metacrilato de glicidilo conduce a superficies menos rugosas que las obtenidas mediante otros tratamientos (maleinización, oxidación con HNO_3 seguido de microondas, fosfatación) probablemente como consecuencia de la deposición de metacrilato de glicidilo en los “valles” desde la disolución del agente con baja viscosidad. Los tratamientos inorgánicos (acido nítrico seguido de microondas y el tratamiento de fosfatación) han aumentado de forma considerable la rugosidad superficial, alrededor de un 30% sobre el PP-Goodfellow. Los tratamientos de maleinización (E-43, G-3003), también han sido capaces de aumentar en casi un 15% su rugosidad, si bien el G3003 ha conseguido una mayor rugosidad media que el E-43. El agente de imprimación comercial Primer 94 (3M,Co.) produce la mayor rugosidad aumentando la superficie del PP-Goodfellow en un 50%.

Se han realizado los espectros FTIR-ATR correspondientes a 8 barridos promediados de las dos caras del PP-Goodfellow de la superficie de los filmes de PP antes del tratamiento químico. Las bandas de absorción se superponen a lo largo de todo el espectro infrarrojo y no parece haber bandas diferenciadoras que indiquen diferencias por el tratamiento superficial. Las bandas del espectro FTIR parecen indicar la existencia de grupos metilo y metileno propios de un

polipropileno natural (en todo caso la banda ancha y de poca intensidad que aparece hacia 3205.2 cm^{-1} podría estar asociada a vibraciones de estiramiento N-H procedentes de grupos amina utilizados como antioxidante /estabilizante en la formulación.

Después de los diferentes tratamientos químicos llevados a cabo sobre las placas de PP se han obtenido los espectros FTIR de las superficies tratadas. Tras la identificación de las bandas; se resume la discusión diciendo que se han encontrado evidencias de la existencia de grupos funcionales procedentes de los tratamientos químicos con disolución de ácido nítrico seguido de microondas; de la acción de la disolución de ácido fosfórico; de la maleinización con PP-g-MAH (tanto con E-43 como con G3003), con Primer 94 (de 3M Co.) y con metacrilato de glicidilo.

En la figura 1se encuentra la micrografía SEM del PP tratado con Primer-94. Se han analizado micrografías de ambos adherentes tratados con los agentes citados en la Metodología Experimental.

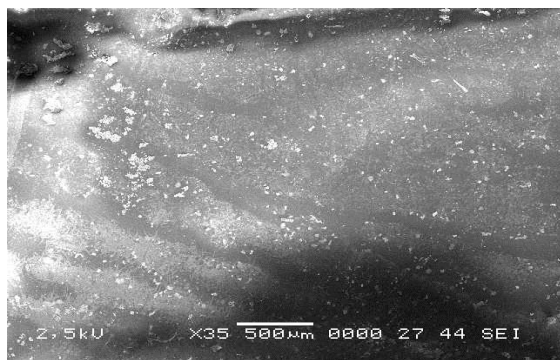


Figura 1.- Micrografía SEM de probeta PP tratada con Primer 94.

3.2.- Tratamientos sobre el aluminio

Una vez realizados los tratamientos superficiales descritos sobre el aluminio se analizarán los cambios en la propiedades de superficie.

Tabla 2: Valores de rugosidad y de tensión superficial crítica del Al tras los tratamientos

TRATAMIENTO SUPERFICIAL SOBRE Al	Ra	
	γ_c mM/m	
E43	0,2 – 0,4	31 -33
G3003	0,2 – 0,3	31
FOSFATACION	0,3 -0,8	50-54
GMA	0,16 – 0,41	38-40
PRIMER 94	0,35 – 0,55	30-31

De los dos tratamientos de maleinización se observa (tabla 2) que el tratamiento con E-43 conduce a valores que se encuentran entre $0.2\text{-}0.4\text{ }\mu\text{m}$, mientras que con el tratamiento con G-3003 los valores se encuentran

entre $0.2\text{-}0.3\text{ }\mu\text{m}$. Parece que el agente de maleinización G-3003 conduce a menor rugosidad superficial que el E-43, lo que es coherente con el aspecto superficial de las probetas después del tratamiento, pudiendo unirse el material Al2024 al PP-Goodfellow a través de uniones maleico. Esto lo hemos podido comprobar en otros proyectos y quizá debe atribuirse a su mayor peso molecular (40000 D para G-3003 y 3900 D para el E-43) junto con su menor número ácido (7 mg KOH/g para el G3003 y 47 mg KOH/g para el E43). Además se espera que el maleico favorezca la unión con el adhesivo (acrílico en el caso del DP8005).

El tratamiento del Al2024 mediante fosfatación es un tratamiento superficial que produce una pasivación frente a la oxidación por formación de una capa de fosfato. Se puede observar (tabla 2) que el ácido fosfórico produce un ataque con formación de fosfatos de color oscuro y la medida de rugosidad superficial conduce a valores comprendidos entre $0.3\text{-}0.8\text{ }\mu\text{m}$, es decir valores de rugosidad superficial mayores que los obtenidos por silanización y maleinización.

El tratamiento superficial con metacrilato de glicidilo conduce a valores de rugosidad comprendidos entre $0.16\text{-}0.41\text{ }\mu\text{m}$, comparable con los valores de rugosidad del agente de silanización TRIETSi.

El tratamiento superficial con el Primer 94 (de 3M Co.) conduce a valores elevados de rugosidad comprendidos entre $0.35\text{-}0.55\text{ }\mu\text{m}$ y la deposición es bastante uniforme sobre el Al2024. La rugosidad resultante del tratamiento con Primer 94 es comparable a la que se obtiene con el reactivo de silanización VTMSi y con el BISTRIETSi.

La medida de la tensión superficial del Al2024 se ha realizado mediante el método de humectación (ISO 8296) y los valores se reflejan en la tabla 2. Los dos tratamientos de maleinización del Al2024 llevados a cabo conducen a resultados de tensión superficial crítica semejantes, ya que lo que debe haber sucedido en ambos casos es la unión de PP a través de las unidades de maleico injertadas en el G3003 y en E43.

El tratamiento de fosfatación del Al2024 conduce a valores de tensión superficial superiores, como es de esperar, por el anclaje de especies polares superficiales, como se evidencia en el FTIR. Por otro lado, la mayor rugosidad obtenida también favorecería una mayor hidrofilia (modelo de Wenzel).

El tratamiento con metacrilato de glicidilo sobre Al2024 conduce a valores de tensión superficial de $38.0\text{-}40.0\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, ligeramente superior a la que se consigue con otros tratamientos orgánicos. Probablemente este resultado se debe a la formación de grupos acrílicos superficiales, formados por hidrólisis del metacrilato, y por otro lado, a la formación de grupos $-\text{OH}$ formados por protonación de grupos glicidilo, tal como se aprecia en los espectros FTIR.

El tratamiento del Al2024 con Primer 94 (3M Co) conduce a valores de tensión superficial de 30.0-31.0 mN·m⁻¹, similar a los valores obtenidos con los otros tratamientos orgánicos.

En todos los casos se han obtenido evidencias de la existencia de los respectivos grupos funcionales sobre la superficie, por lo que se consideran satisfactorios los tratamientos.

Mediante la medida de ángulos de contacto de las gotas que forman cuatro líquidos test sobre las superficies del Al tratadas y aplicando el método de Owens, se han obtenido las componentes polar y dispersiva de la energía libre superficial.

Tabla 3: Valores de Energía superficial y sus componentes dispersiva y polar según método Owens

Placa	Tratamiento	SFT (mN/m)	Disp	Polar
46	Fosfatación	53,41	6,34	47,07
51	Maleinización	22,85	17,55	5,30
59	GMA	30,29	29,86	0,42

En la Figura 2 y 3 se recogen las probetas de Al tratado químicamente con distintos agentes y a modo de ejemplo la micrografía SEM del tratado con Primer-94 y disolución de ac. Fosfórico, respectivamente.

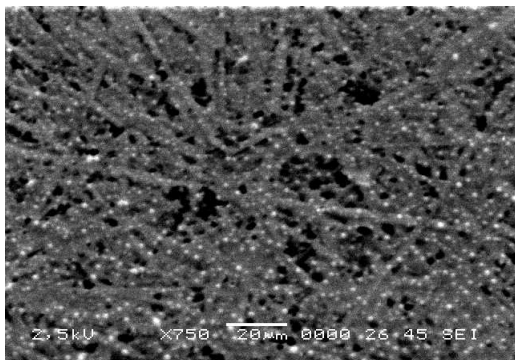


Figura 2.- micrografía SEM de la superficie de Al tras la imprimación con Primer 94.

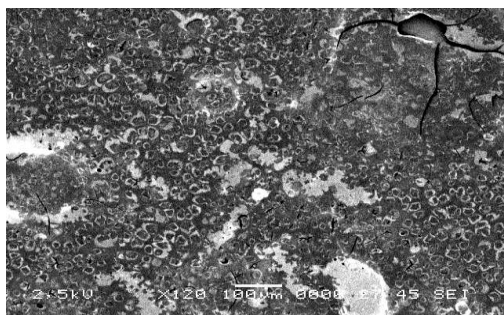


Figura 3.- micrografía SEM de la superficie de Al tras el tratamiento de fosfatación.

4.- CONCLUSIONES

1.- Se ha podido demostrar que el tratamiento mecánico común que se cita, es eficaz y conduce a

rugosidades superficiales de alta calidad, homogéneo y repetitivo, con tensión superficial 40-50 mN·m⁻¹.

2.- Se ha podido demostrar que los tratamientos químicos de: maleinización mediante PP-g-MAH, con E-43 como con G3003 conduce valores de rugosidad 0,2-0,4 µm y tensión superficial 31-33 mN·m⁻¹; para el tratamiento con disolución de ácido nítrico seguido de microondas la rugosidad es 0,748 µm y con disolución de ácido fosfórico la rugosidad es 0,30-0,80 µm y la tensión superficial 34-38 mN·m⁻¹; con imprimación Primer-94 la rugosidad es 0,35-0,45 µm y la tensión superficial es 38-40 mN·m⁻¹ y con metacrilato de glicidilo la rugosidad ha sido 0,16-0,41 µm y la tensión superficial de 38-40 mN·m⁻¹; en todos los casos son adecuados para la adhesión y modifican de forma identificable las superficies.

3.- Es posible caracterizar las energías libres superficiales mediante la técnica de humectación y ésta puede correlacionarse con técnicas instrumentales más precisas (como las basadas en medidas de ángulos de contacto) que evalúan las componentes polar y dispersiva. La modificación superficial es evidente a través de la espectroscopía FTIR-ATR y mediante las micrografías de SEM.

5.- 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 híbridos Aluminio-polipropileno fibra de vidrio”.

6.- BIBLIOGRAFIA

- [1] Valea, A., González, B.; González, M.L.; “Tratamiento de silanización y medida de propiedades de superficies de Al2024 para su posterior adhesión a otros materiales”. Proceed. Actas XIV CNMAT(2016)
- [2] Valea, A.; González, M.L.; “Estudio de la conducta de diferentes uniones adhesivas entre filmes de polipropileno y Al2024 tratados superficialmente”. Proceed. Actas XIV CNMAT(2016).
- [3] Valea, A.; González, M.L.(Directores del TFG). Trabajo Fin de Grado Ingeniería (alumna Rocío Meléndez). Escuela Ingeniería Bilbao (curso 2013-14).

ESTUDIO MICROSTRUCTURAL DE BRONCES DE ALUMINIO Y NÍQUEL (NAB) Y BRONCES DE ALUMINIO Y MANGANESO (MAB): EFECTO DE DOS REACTIVOS QUÍMICOS

I. Cobo ¹, M. V. Biezma ², L. Sánchez ²

¹ Fundación Leading Innova, Barrio la Agüera s/n, 39409, San Felices de Buelna.

² Escuela Técnica Superior de Náutica, Universidad de Cantabria, UC. C/ Dique de Gamazo 1, 39004 Santander.

Resumen: La investigación realizada se basa en el estudio del efecto de diferentes tratamientos térmicos sobre la microestructura de dos aleaciones de base cobre utilizadas en la industria naval como son el bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronze*, NAB) y el bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronze*, MAB). Para ello, se emplearon dos reactivos químicos, con el fin de comparar la capacidad de resolución de fases y contraste de los principales detalles microestructurales.

Palabras clave: bronce de Al y Ni, bronce de Al y Mn, tratamiento térmico, microestructura.

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

Los bronce de aluminio y níquel (*Nickel Aluminium Bronzes*, NAB) y bronce de aluminio y manganeso (*Manganese Aluminium Bronzes*, MAB), son familias de aleaciones base cobre de alta aleación, en donde predomina la presencia Ni, Al, Mn y Fe. Poseen elevada resistencia frente a la corrosión en numerosos ambientes, en particular el marino, y al desgaste superficial, lo que hace que sean aleaciones altamente versátiles, cuyos campos de aplicación fundamentales están vinculados a la manufactura de válvulas, turbinas y hélices marinas [1-3]. La diferencia fundamental entre ambas aleaciones se manifiesta principalmente en el contenido de Mn y en menor medida en los porcentajes de Ni y Fe [4-5]. Su elevada complejidad microestructural, consecuencia directa de la composición química y de los posibles tratamientos térmicos que puedan experimentar [6], tanto en el enfriamiento inherente al propio proceso de solidificación durante la colada, como en aquellos otros que pudieran darse en etapas de manufactura o en servicio, por ejemplo, el asociado a una soldadura, ha sido el principal motivo de selección de este estudio. Así, en el presente trabajo se ha caracterizado microestructuralmente ambas aleaciones tras someterlas a diferentes tratamientos térmicos, temple y bonificado, considerando, además, y como referencia, la estructura de colada. Para ello, se emplearon dos reactivos químicos, con el fin de comparar la capacidad de resolución de fases y contraste de los principales detalles microestructurales.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

La composición química de las aleaciones, proporcionadas por Wärttsilä Ibérica S.A. [7], estudiadas se incluyen en la Tabla 1. Cabe destacar la relación de Fe/Ni próxima a la unidad, y la elevada cantidad de Al.

Tabla 1. Composición química de NAB y MAB (%peso)

	Cu	Zn	Mn	Fe	Al	Ni	Sn	Pb	Si
NAB	79.80	0.0492	1.23	4.92	9.31	4.57	0.0058	0.0056	0.0393
MAB	71.90	2.1300	12.50	3.82	7.03	2.21	0.0104	0.0241	0.0767

Asimismo, la presencia de Mn otorga esa elevada resistencia mecánica, junto al papel reforzante del Ni.

Con el fin de estudiar el efecto de los tratamientos térmicos sobre la microestructura de estas aleaciones, se han diseñado dos tipos de tratamientos considerando, también como tal, el suministrado en bruto de colada, al ser estas aleaciones típicas de moldeado. La Tabla 2 define los tratamientos térmicos llevados a cabo en este estudio.

Tabla 2. Tratamientos térmicos

Denominación	Tratamiento	Descripción
AR	Bruto de colada	Estado de recepción
T1	Temple	850°C 1 hora + enfriamiento en agua sin agitación
T2	Bonificado (Temple y Revenido)	850°C 1 hora + enfriamiento en agua sin agitación y revenido a 600°C 2 horas + enfriamiento en horno durante 6 horas

Se prepararon probetas de cada tratamiento para su caracterización metalográfica mediante encapsulado con resina fenólica y posteriores desbaste y pulido. A continuación, se llevó a cabo el ataque químico. Para esta etapa se emplearon dos reactivos químicos de forma independiente, con el fin de observar la capacidad de resolución de fases y contraste de los detalles microestructurales. En la Tabla 3 quedan descritos los reactivos químicos utilizados.

Tabla 3. Reactivos químicos empleados

Denominación	Descripción del Ataque
Reactivo 1	Solución acuosa con 5% de FeCl ₃ y entre 10-15% de HCl durante 10 segundos
Reactivo 2	Solución acuosa con 25 ml de NH ₄ Cl + 25 ml de H ₂ O ₂ + 25 ml agua destilada durante un tiempo aproximado 13 segundos

Finalmente se pasó a la etapa de observación microscópica, para ello se emplearon técnicas tanto de Microscopía Óptica (MO), Microscopio Leyca 100, utilizando campo claro como técnica de iluminación, así como Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en retrodispersados (BEI), MEB, JEOL 2000, e identificación de fases mediante EDX.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Se ha podido apreciar un efecto notable de los tratamientos térmicos aplicados en la microestructura de los bronce estudiados, NAB y MAB. En las Figuras 1 y 2, se presentan las microestructuras de la aleación NAB y en las Figuras 3 y 4, las de la aleación MAB tras los

tratamientos térmicos AR, T1 y T2 y para los dos reactivos. Las imágenes fueron obtenidas mediante microscopía óptica a los mismos aumentos para su comparación. Ambos reactivos colorean de color claro la fase mayoritaria, rica en Cu, fase α , dejando el resto de la superficie de color negro o naranja oscuro, fase β .

La Figura 1 muestra que el reactivo 1 revela con mayor claridad la microestructura del material, no obstante, el reactivo 2, en la Figura 2, proporciona información adicional ya que algunas fases se manifiestan con otra coloración. Tanto en la matriz, fase α , como en la fase β , así como en las juntas interdendríticas aparecen pequeños precipitados, fases κ , que se resuelven con mayor nitidez en el SEM.

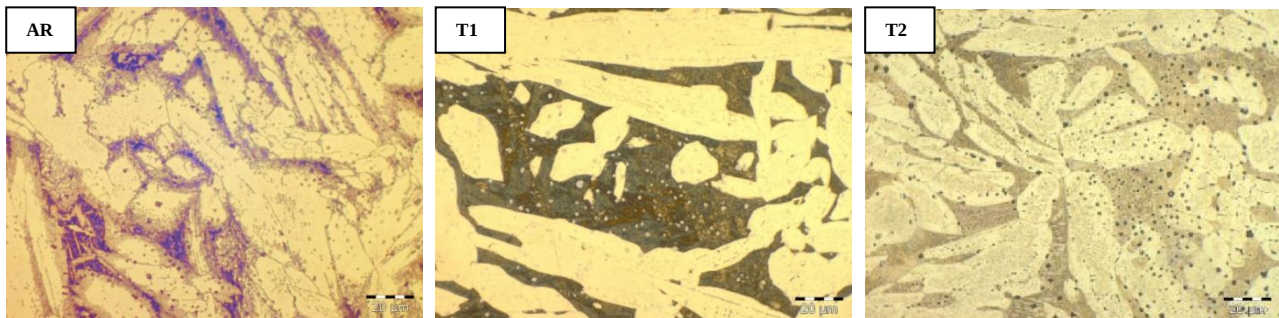


Figura 1. Microestructuras de NAB utilizando el Reactivo 1 (x500)

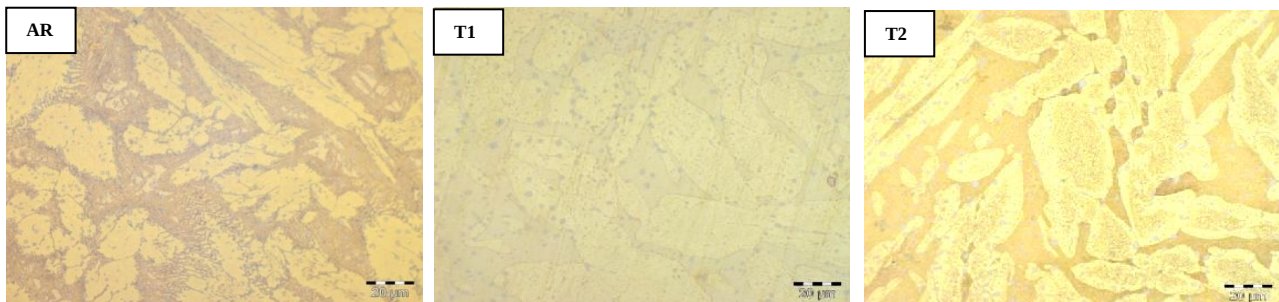


Figura 2. Microestructuras de NAB utilizando el Reactivo 2 (x500)

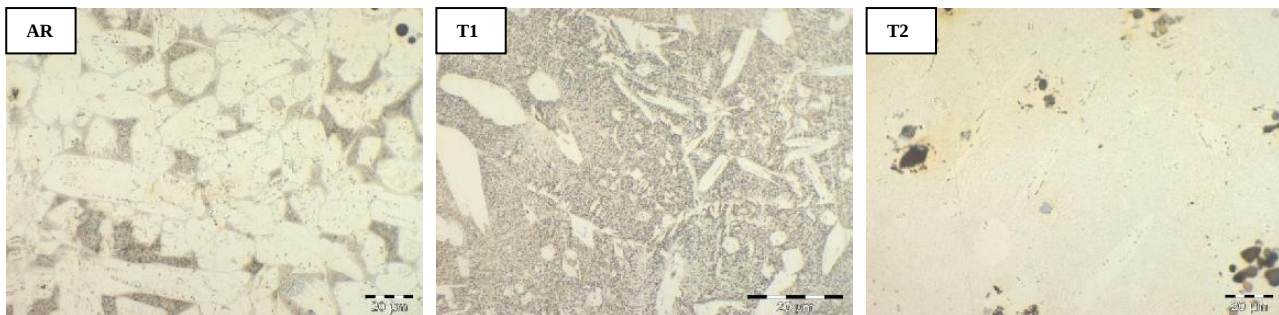


Figura 3. Microestructuras de MAB utilizando el Reactivo 1 (x500)



Figura 4. Microestructuras de MAB utilizando el Reactivo 2 (x500)

La estructura de la aleación NAB, en el estado AR, muestra una microestructura muy compleja, con un elevado porcentaje de dendritas, en la que predomina la zona clara, fase α , y una zona oscura no muy bien definida que corresponde a la fase β retenida, que corrobora resultados previos [8]. Por otro lado, la estructura del material en los estados T1 y T2 muestra también la fase α en color claro, y una fase β mejor definida y más uniforme. A consecuencia del proceso de temple, T1, se produce un crecimiento de la zona oscura fase β , y un engrosamiento de las dendritas de la fase α con una longitud promedio 100 μm y una anchura 25 μm . Tras el proceso de revenido, T2, las dendritas de la fase α son de menor tamaño, con una longitud promedio de 30 μm , y anchura de 15 μm , mientras que la fase β no sufre una modificación notable con respecto a la obtenida tras el temple. Por otra parte, las fases κ se revelan con mayor claridad en la microestructura AR y T2 con el reactivo 1, a diferencia que con el reactivo 2 se revelan en las tres microestructuras, incluso apareciendo con una diferente coloración.

La estructura de la aleación MAB, en el estado AR, muestra una zona notablemente globular típica de la parte externa de la estructura de moldeo del material. Por su lado, en el estado T1 se da la presencia de lajas de difícil resolución. Finalmente, en el estado T2 existe un elevado contraste de fases con gradientes de concentración notable y aparición de precipitados en forma de roseta de tamaño promedio 10 μm . En cuanto al reactivo empleado sobre el MAB, observando las Figuras 3 y 4, se aprecia una mejor resolución de fases con el reactivo 2, al contrario que con el NAB.

En las Figuras 5, 6 y 7, se identifican los detalles microestructurales para la aleación NAB mediante SEM. El microanálisis mediante EDX, ha permitido identificar las fases presentes, incluidas en la Tabla 4, de acuerdo con la bibliografía [8-9].

El análisis pormenorizado permite deducir que, sobre la aleación NAB, en el estado AR, se identifica una gran complejidad microestructural, con aparición de microprecipitados globulares, rosetas, lajas, dendritas y fases con extremos aserrados. En el estado T1 la microestructura cambia notablemente, pasando de columnar a globular donde las rosetas aumentan de tamaño. Finalmente, en el estado T2, es característico la desaparición de los límites de las dendritas respecto a la matriz, que perfectamente aparecen marcadas en el estado T1.

Se identifican claramente hasta seis fases, las fases α y β configuran un gran porcentaje de la estructura del material, las fases κ_I y κ_{II} , en alguna ocasión, es fácil confundirlas. Estas dos fases se encuentran principalmente sobre la fase α y sobre la interfase α/β . La fase κ_{II} corresponde a los precipitados en donde nuclea la fase κ_I . Por otro lado, la fase κ_{III} se encuentra dentro de la fase β . Por último, los microprecipitados que configuran la fase κ_{IV} se encuentran en el interior de la fase α , lo que concuerda con estudios previos [9].

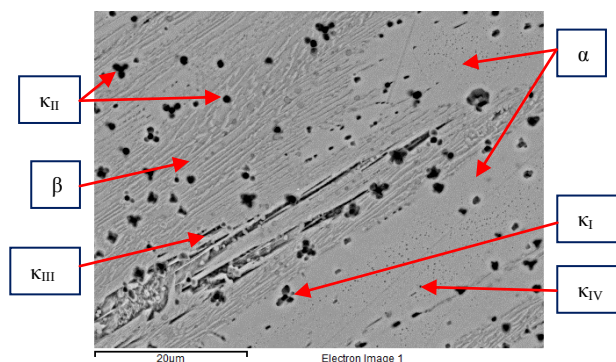


Figura 5. Identificación de fases en la aleación NAB (AR)

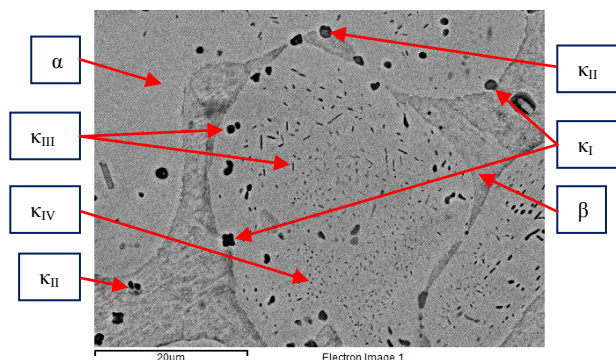


Figura 6. Identificación de fases en la aleación NAB (T1)

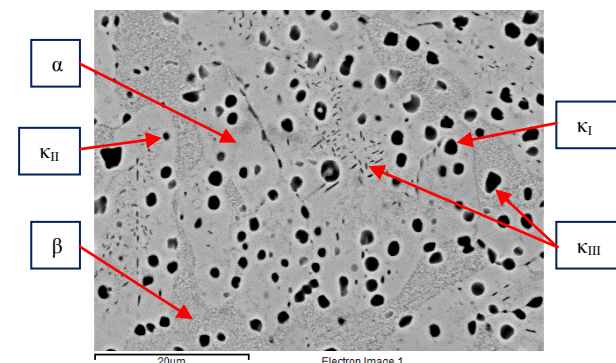


Figura 7. Identificación de fases en la aleación NAB (T2)

Tabla 4. Microanálisis de las fases presentes en NAB

	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
NAB	79.80	4.57	9.31	4.92	1.23
α	84.03	2.69	8.32	2.56	1.18
β	78.74	5.32	11.62	2.98	1.33
κ_I (Fe ₃ Al)	24.23	16.80	15.77	40.58	1.94
κ_{II}	42.20	12.60	14.01	28.91	1.76
κ_{III} (NiAl)	58.36	13.84	11.51	3.93	1.17
κ_{IV} [9]	13.0 $\pm$ 1.0	4.0 $\pm$ 1.0	20.0 $\pm$ 3.0	62.0 $\pm$ 4.0	1.5 $\pm$ 0.3

En el NAB, las fases κ se enriquecen en Fe, en donde disminuye notablemente la relación inicial Fe/Ni, que pasa de 1 a 2.35, y se produce un aumento de un factor de 4 en la relación de Fe/Al. Esto indica que el Fe inicial del material en estado de bruto de colada se ha redistribuido en el material, según diferentes gradientes de concentración, localizándose en estas fases, que pudieran tener influencia en el comportamiento frente a la corrosión [10]. Al mismo tiempo la fase κ_{II} disminuye su contenido en Cu.

En las Figuras 8, 9 y 10, se identifican los detalles microestructurales para la aleación MAB. El

microanálisis EDX ha permitido identificar las fases presentes, incluidas en la Tabla 5.

A diferencia de la aleación NAB, en la aleación MAB se diferencian claramente tres fases principales, α , β y κ . El análisis pormenorizado permite deducir que, sobre el MAB, en el estado AR, las dendritas son más grandes. Se identifican claramente las fases α y β que configuran un gran porcentaje de la estructura del material. Por su lado, en el estado T1 aparece un crecimiento notable en tamaño de los precipitados en forma de roseta que definen la fase κ_I . Por último, en el estado T2 se permite identificar un crecimiento de las rosetas de segundas fases que configuran la fase κ_{II} .

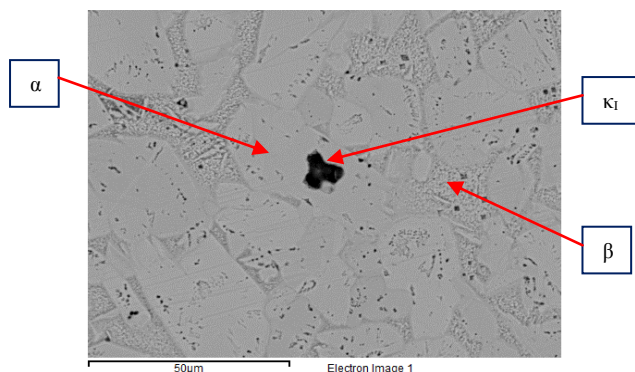


Figura 8. Identificación de fases en la aleación MAB (AR)

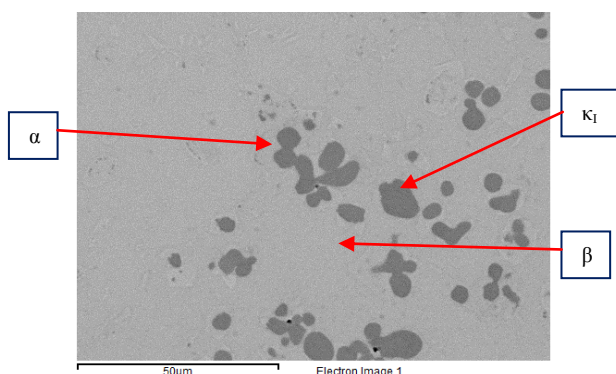


Figura 9. Identificación de fases en la aleación MAB (T1)

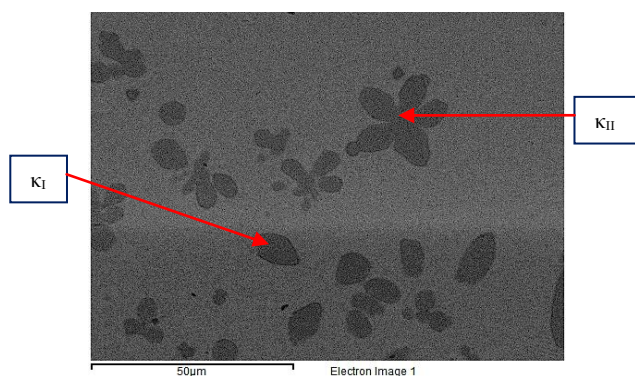


Figura 10. Identificación de fases en la aleación MAB (T2)

Tabla 5. Microanálisis de las fases presentes en MAB

	Cu	Ni	Al	Fe	Mn
MAB	73.86	2.29	7.33	2.33	12.13
α	74.36	1.62	7.01	3.82	10.48
β	72.06	2.82	7.75	3.08	11.92
κ	11.35	1.60	6.05	61.30	19.70

En la aleación MAB, rica en Mn, la relación de Fe respecto a los otros elementos de aleación mayoritarios

cambia, sin seguir las pautas del NAB. Así, las relaciones de Fe/Ni aumentan en un factor aproximado de 22, la relación de Fe/Mn en un factor de 10, y la relación de Fe/Al de 18. Así, las tendencias de relaciones Fe respecto a Ni y Al son idénticas. También se ha observado una disminución del contenido de Cu, evidentemente, al enriquecerse en los otros solutos sustitucionales.

4. CONCLUSIONES.

Las principales conclusiones que se recogen del presente estudio se detallan a continuación:

1. Las aleaciones NAB y MAB son extraordinariamente sensibles a los tratamientos térmicos aplicados, pues pueden tener en su microestructura hasta seis fases, perfectamente identificadas en el estudio realizado.
2. La identificación de la microestructura varía en cuanto al material utilizado y el reactivo químico empleado. Para la aleación NAB, el reactivo químico que mejor revela su microestructura es el Reactivo 1, al contrario que en la aleación MAB que revela mejor su microestructura el Reactivo 2.
3. Se ha observado la diferencia en la resolución de fases presentes por los dos reactivos empleados, pues las fases ricas en Fe y Mn son de difícil identificación.

REFERENCIAS

- [1] J. Birn I. Skalski, "Corrosion behaviour of non-ferrous metals in sea water", European Corrosion Conference: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion, EUROCORR 2004, Nice, France.
- [2] A. Shussler, H. E. Exner, "The corrosion of nickel-aluminium bronzes in seawater-I. Protective layer formation and the passivation mechanism", *Corr. Sci.*, 34 (1993) pp. 1793-1815.
- [3] P. J. Macken, A. A. Smith, "The aluminium bronzes: properties and production processes", Copper Development Association, London, 1966.
- [4] A. Couture, "Iron in aluminium casting alloy – a literature survey", *ASF Int. Cast Met. J.* 6 (1981) pp. 33-46.
- [5] C. H. Tang, F. T. Cheng, "Laser surface alloying of marine propeller bronze using aluminium powder. Part I: Microstructural analysis and cavitation erosion study", *H.C. Man, Surf. Coat. Technol.*, Vol. 200, Issue 8 (2006) pp. 2602-2609.
- [6] J. M. Hobbs, "Erosion by cavitation or impingement" *ASTM STP 408*, American Society for Testing and Materials (1967) p. 220.
- [7] Página Web de la empresa Wärtsilä Ibérica, S.A: www.wartsila.com
- [8] J. A. Wharton, K. R. Stokes, "The Influence of Nickel-Aluminum Bronze Microstructure and Crevice Solution on the Initiation of Crevice Corrosion", *Electrochim. Acta*, Vol. 53 (2008) pp. 2463-2473.
- [9] E. A. Culpan, G. Rose, "Corrosion Behaviour of Cast Nickel Aluminium Bronze in Sea Water," *Br. Corrosion J.*, Vol. 14, No. 3 (1979) pp. 160 – 166.
- [10] A. Al-Hashem, W. Riad, "The role of microstructure of nickel-aluminium-bronze alloy on its cavitation corrosion behavior in natural seawater", *Mater. Charact.* 48 (2002) pp. 37-41.

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.