

Premios

SABATO

2014-2016



Dr. Rubén Ambrusi



Ing. Diego López



Ing. Rodrigo Taboada



**Recordatorio del Dr. Gustavo
Sánchez Sarmiento**



REVIEW

Comisión Directiva de la SAM

Presidente:

Roberto Arce (Santa Fe)

Vice Presidente:

Ricardo Romero (Tandil, Buenos Aires)

Secretaria:

María Cecilia Marinelli (Rosario, Santa Fe)

Pro Secretaria:

Alicia Esther Ares (Posadas, Misiones)

Tesorera:

Sonia P. Brühl (Concepción del Uruguay, Entre Ríos)

Pro Tesorera:

Silvina Hereñú (Rosario, Santa Fe)

Vocales Titulares:

Rubén González (Buenos Aires)

Silvana Sommadossi (Neuquén)

Paula Alonso (Buenos Aires)

Vocales Suplentes:

Sergio Aricó (Buenos Aires)

Graciela Bertolino (Bariloche, Río Negro)

Roberto Lucci (Córdoba)

Revisor de Cuentas:

Hernán Svoboda (Buenos Aires)

Revisora de Cuentas Suplente:

Ana Velia Druker (Rosario, Santa Fe)

Editor:

Lucio Iurman

Comité Editorial:

Alicia Ares

Lilian Moro

Edgardo Benavidez

Elena Brandaleze

Página 2

INDICE



Editorial

Lucio Iurman

Página 3



Sección: Trabajos Técnicos

**Procesos de formación de nanoestructuras
metálicas con aplicación tecnológica.**

Rubén E. Ambrusi

Página 4

**Diseño de la topografía de una herramienta agrícola
con propiedades funcionales no-adherentes
inspirado en la fauna del suelo**

*Rodrigo E. Taboada, Adrián Canzian, Omar Tesouro
Eduardo Favret*

Página 15

**Síntesis y caracterización de electrolitos híbridos
por el proceso sol-gel para baterías de Ion-Litio de
estado sólido**

Diego Sebastián López

Página 24



Sección: Recuerdos

Recordatorio del Dr. Gustavo Sánchez Sarmiento
Julio Vivas Hohl

Página 32



Editorial

Cumplimos con el objetivo que nos habíamos trazado y presentamos a nuestros lectores el tercer número de este año. Este logro fue posible gracias principalmente a la colaboración de los autores de los artículos que contiene este volumen, a quienes va nuestro agradecimiento.

Como podrán apreciar al recorrer estas páginas, estamos aprovechando la tarea encomiable y sostenible del Instituto Sabato. Con su feliz iniciativa de instituir un premio a los mejores trabajos en las distintas categorías de la formación académica, este querido Instituto ha promovido un ámbito propicio para que nuestros jóvenes investigadores puedan mostrar sus capacidades en las diferentes áreas del estudio de los materiales. Va nuestro agradecimiento también al Instituto y a los colegas y amigos que desde el mismo nos han facilitado tan valioso material.

Decíamos en el editorial anterior que, además de unirnos la común pasión por los materiales, la SAM es una institución que nos consolida como un grupo al que la común tarea termina convirtiendo en amigos. Y que cuando uno de estos amigos nos deja, lo sentimos y queremos destacar cuánto lo valorábamos. Hace aproximadamente un año perdíamos a nuestro asociado Gustavo Sánchez Sarmiento, en este volumen nuestro recuerdo tiene por objeto rendirle tributo a sus múltiples actividades y destacamos el afecto que supo granjearse entre quienes tuvimos el privilegio de tratarlo.

Como prueba de otra continuidad en las tareas que la SAM ha emprendido a lo largo de su historia, este año se ha vuelto a realizar una nueva reunión CONAMET-SAM, en el norte de la hermana República de Chile, donde investigadores de ambos países pudieron presentar los avances logrados en sus respectivas áreas. Recordamos que esta organización conjunta de reuniones científicas se viene llevando a cabo desde los comienzos de este siglo XXI.

En la última Asamblea societaria de la SAM, se aprobó una propuesta de varios colegas en el sentido de buscar una nueva orientación a nuestra revista. El objetivo es tratar de lograr un mayor apoyo por parte de los organismos de conducción científica del país y, por qué no, de entidades internacionales, para tener un órgano de expresión similar a organizaciones científico-tecnológicas muy arraigadas en el contexto internacional. Para lograr este objetivo, habrá que hacer modificaciones en la confección de la revista, a los efectos de adecuarla a este nuevo criterio.

Con el fin de facilitar esta tarea, pienso que es conveniente que la Comisión Directiva de la SAM cuente con la mayor libertad para llevar a feliz término la adecuación mencionada. Durante estos años hemos mantenido viva la presencia de la revista, compromiso contraído en la Asamblea de la SAM celebrada en Puerto Iguazú durante las Jornadas SAM-CONAMET de 2013.

Tengo el privilegio de contar con un Comité Editorial del cual me siento orgulloso. Va para ellos mi agradecimiento con todo el afecto que la común tarea ha incrementado.



Ingeniero Lucio Iurman
Editor



PROCESOS DE FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS CON APLICACIÓN TECNOLÓGICA

Rubén E. Ambrusi

Instituto de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (INIEC),
Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur,
Bahía Blanca, Bs. As., Argentina.

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio del proceso de formación por vía electroquímica y caracterización de nanoestructuras compuestas por uno y dos metales, con potenciales propiedades electrocatalíticas para la reacción de reducción de iones nitrato. Los sistemas estudiados fueron estructuras constituidas por Ag, Cd y Cd/Ag soportadas sobre sustratos carbonosos de HOPG y CV. En este sentido, se emplearon técnicas electroquímicas convencionales y de caracterización superficial, tales como microscopía STM y AFM ex-situ, SEM y XPS. Las cinéticas de nucleación y crecimiento de los nanocristales de Ag sobre HOPG y CV fueron analizadas. La deposición electroquímica de los metales sobre electrodos de HOPG y CV, a partir de soluciones acuosas en medio ácido conteniendo sales de dichos metales, fueron caracterizadas por AFM ex-situ, analizando su morfología, tamaño y distribución. En el caso del sustrato de HOPG, también se consiguieron condiciones experimentales adecuadas para la formación de estructuras unidimensionales (nanoalambres) sobre los bordes de escalón del HOPG, reduciendo los depósitos en las terrazas, siendo caracterizadas por SEM. Se estudió la deposición a subpotencial (UPD) del Cd sobre las nanopartículas de Ag, con el objetivo de adecuar las condiciones de tiempo de polarización y potencial para obtener partículas bimetálicas de Ag-Cd sobre ambos sustratos carbonosos. El proceso de formación de aleación entre ambos metales fue evaluado electroquímicamente, verificando la formación de fases aleadas durante la deposición de Cd sobre las nanopartículas de Ag, corroborándose además mediante mediciones de XPS. Por último, fueron examinadas las potenciales propiedades electrocatalíticas de los depósitos obtenidos, para la reacción de reducción de iones nitrato evidenciándose un efecto sinérgico de la Ag y el Cd hacia esta reacción en el caso de las partículas bimetálicas. Por otro lado, se efectuó un estudio teórico mediante simulación computacional, utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), determinándose los sitios de adsorción más favorables para la deposición de Ag sobre una superficie escalonada de HOPG, infiriéndose la alta factibilidad de formación de estructuras unidimensionales de Ag sobre la superficie escalonada de grafito. También fueron analizadas las interacciones entre la Ag y el Cd, demostrándose que energéticamente las estructuras aleadas de estos metales, son más estables que otro tipo de estructuras como de átomos o monocapas de Cd sobre la superficie de Ag.



Dr. Rubén Ambrusi

Ingeniero Químico y Doctor en Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Sur (UNS). Recibió becas de postgrado y posdoctoral del CONICET realizadas en INIEC-UNS e IFISUR-CONICET, respectivamente. Publicó diversos artículos en revistas internacionales y realizó presentaciones en congresos nacionales e internacionales. Efectuó Estadías en el Department of Surface and Plasma Physics (Charles University), Praga, Rep. Checa. Obtuvo Primer Mención de tesis Doctoral en premio Instituto SABATO-UNSAM, en categoría "Tesis de Doctorado en el Campo de la Ciencia y Tecnología de Materiales" (2014-2016). Actualmente es Asistente de Física II en Departamento de Física-UNS.

ABSTRACT

In the present work the study of the electrochemical formation process and characterization of nanostructures composed by one and two metals, with potential electrocatalytic properties for the reduction reaction of nitrate ions, was performed. The studied systems were structures composed of Ag, Cd and Cd/Ag supported on HOPG and VC carbon substrates. In this sense, conventional electrochemical methods together with surface characterization techniques, such as ex-situ STM and AFM microscopy, SEM and XPS, were used. The nucleation and growth kinetics of Ag nanocrystals on HOPG and VC were analyzed. The metals electrochemical deposits on HOPG and VC electrodes from acidic aqueous solutions containing salts of the metals were characterized by ex-situ AFM, analyzing their morphology, size and distribution. In the case of the HOPG substrate, suitable experimental conditions were also obtained for the formation of one-dimensional structures (nano-wires) on the step edges of the HOPG, reducing the deposits on the terraces, being characterized by SEM. Cd underpotential deposition (UPD) on Ag nanoparticles was studied in order to adjust the polarization time and potential conditions to obtain bimetallic Ag-Cd particles on both carbonaceous substrates. The alloying process between both metals was evaluated electrochemically, verifying the formation of alloyed phases during deposition of Cd on the Ag nanoparticles, further corroborated by measurements of XPS. Finally, the potential electrocatalytic properties of the obtained deposits were examined for the reduction reaction of nitrate ions showing a synergistic effect of Ag and Cd on this reaction in the case of bimetallic particles. On the other hand, a theoretical study was carried out by computational simulation, using DFT (Functional Density Theory), determining the most favorable adsorption sites for Ag deposition on a stepped surface of HOPG, being inferred with high feasibility the formation of one-dimensional Ag structures on the stepped graphite surface. We also analyzed the interactions between Ag and Cd, showing that energetically alloyed structures of these metals are more stable than other structures such as Cd adatoms or single-layers on the Ag surface.

INTRODUCCIÓN

La Nanotecnología es una rama relativamente nueva de la ciencia que tendrá un impacto profundo en distintos campos aplicados, como el de nuevos materiales, electrónica, energía, biotecnología, entre otros. Involucra el estudio de los procesos de producción y aplicación de sistemas físicos, químicos y biológicos en escalas que van desde los átomos o moléculas individuales hasta estructuras por debajo del micrómetro, como así también la integración de esas nanoestructuras resultantes en sistemas de mayores dimensiones.

Las estructuras nanométricas típicas de interés son los “nanodots” y nanocristales, los nanohilos o nanoalambres, y las estructuras expandidas o monocapas formadas sobre determinados sustratos. Si bien existen diferentes métodos de preparación de nanoestructuras metálicas, los métodos electroquímicos presentan la ventaja de permitir el control de la supersaturación o

subsaturación de la interfase sustrato/electrolito, facilitando, en algunos casos, la formación de este tipo de nanoestructuras. De esta forma, el proceso de deposición electroquímica de un metal sobre un sustrato metálico diferente puede involucrar tres etapas [1, 2]. En primer lugar, se produce la adsorción de átomos metálicos sobre el sustrato, correspondiendo a una fase 0D (cero dimensional). Luego, la deposición metálica puede continuar con la formación progresiva de diferentes fases metálicas de baja dimensionalidad 1D (uni-dimensional) y 2D (bi-dimensional), seguidas de una transición de fase de las capas metálicas adsorbidas 2D expandidas en monocapas 2D condensadas, conduciendo finalmente, al crecimiento 3D (tri-dimensional) de la fase cristalina del metal adsorbido inicialmente. La deposición electroquímica de fases metálicas descriptas anteriormente puede resumirse en dos procesos de deposición metálica: deposición a subpotencial (UPD- “UnderPotential



Deposition”) y deposición a sobrepotencial (OPD-“OverPotential Deposition”).

La formación de estructuras metálicas de baja dimensionalidad (monocapas metálicas, aleaciones superficiales y nanocristales) ha sido tema de gran interés en electroquímica desde mucho tiempo atrás, dadas las potenciales aplicaciones que poseen este tipo de estructuras para el desarrollo de materiales electrocatalizadores, recubrimientos, sensores, etc. [3, 4]. En particular, la formación de núcleos metálicos sobre sustratos conductores o semiconductores está fuertemente influenciada por la estructura cristalina y superficial del sustrato, las energías de interacción de los átomos del metal depositado con los átomos superficiales del sustrato, el denominado “misfit” cristalográfico, la distribución de sitios activos del sustrato, etc. habiéndose desarrollado diferentes modelos teóricos para los casos en que están involucrados procesos de nucleación y crecimiento [1, 4-6]. En todos estos casos, sin embargo, los núcleos cristalinos y los nanocristales desarrollados a partir de ellos se forman en los denominados sitios activos del sustrato, los cuales usualmente están relacionados con las distintas imperfecciones de la superficie (bordes de escalones, dislocaciones, huecos, etc.). De esta forma, la distribución de tamaños de los nanocristales formados dependerá fuertemente de la cinética de nucleación y crecimiento.

En el caso de los nanohilos metálicos, también se emplea el método denominado ESED (“*electrochemical step-edge decoration*”) consistente en la electrodeposición del metal sobre los escalones de altura monoatómica del grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) a través de una secuencia de polarización apropiada [7].

El presente trabajo muestra el estudio del proceso de formación -estructuralmente controlada- y su caracterización, de nanoestructuras bimetalicas (nanopartículas y nanoalambres) de Ag/Cd. Estas nanoestructuras se obtuvieron sobre sustratos carbonosos empleando métodos electroquímicos convencionales. Las mismas fueron además estudiadas desde el punto de vista teórico con el objetivo de comprender mejor las interacciones intervinientes. Por

otro lado, estos materiales nanoestructurados fueron evaluados como electrocatalizadores para la reducción de iones nitrato y/o nitrito, presentes como contaminantes en fuentes de agua potable.

EXPERIMENTAL

Las experiencias electroquímicas fueron realizadas en una celda electroquímica estándar de tres bocas. Como electrodo de referencia (ER) se utilizó un Electrodo de Sulfato Saturado, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ saturado (ESS). Como contraelectrodo (CE) se empleó una lámina de Pt de 1x1 cm.

Los electrodos de trabajo (ET) empleados fueron placas de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) de 10x10x1 mm y cilindros de carbono vítreo (CV) de 3 mm de diámetro. Estos electrodos fueron incluidos en un soporte de Teflón, dejando expuesta sólo su área transversal, $A=0,2165 \text{ cm}^2$. El HOPG utilizado es de grado SPI 2, el cual presenta gran densidad de escalones paralelos que lo hacen apto para la fabricación de nanoalambres. El plano basal del HOPG fue preparado mediante clivaje con cinta adhesiva antes de cada experiencia, aprovechando la estructura lamelar del mismo. La superficie del electrodo de CV fue pulida mecánicamente en forma sucesiva con lijas de fina granulometría y por último con pastas de alúmina de $0,3 \mu\text{m}$. En todos los casos, los electrodos fueron enjuagados cuidadosamente con agua tridestilada previo a cada medición. Las soluciones de trabajo utilizadas fueron preparadas con reactivos ultra puros (MERCK, Darmstadt) y agua tridestilada. Soluciones ácidas de sales conteniendo el catión metálico fueron utilizadas para la obtención de los depósitos metálicos conteniendo Na_2SO_4 como electrolito soporte. En cada caso, las soluciones fueron desaireadas mediante el burbujeo de nitrógeno gaseoso antes de cada experiencia. Las mediciones fueron realizadas empleando un potenciostato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research, Modelo 273 controlado por una computadora. Las técnicas electroquímicas convencionales empleadas fueron voltametría cíclica, cronoamperometría y barridos potenciodinámicos, para las distintas

experiencias realizadas. Adicionalmente, se utilizaron técnicas de microscopía por fuerzas atómicas (AFM), por efecto túnel (STM) y por barrido electrónico (SEM), además de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), para la caracterización del sustrato y de los depósitos metálicos. Los procesos de deposición metálica sobre los distintos sustratos carbonosos, fueron efectuados mediante escalones potencioestáticos, a través de la técnica de pulso de potencial simple o doble.

MODELO TEORICO

Se realizaron cálculos DFT (Density Functional Theory) empleando el programa VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Este emplea un conjunto base de ondas planas y el método de supercelda periódica. Resolviendo las ecuaciones de funciones de onda de electrones variacionalmente a través de pseudopotenciales, obteniendo la densidad electrónica del estado basal.

Los cálculos fueron efectuados inicialmente para las estructuras de la fase *bulk* de los materiales que componen las superficies. De esta forma, se optimizaron parámetros importantes de cálculos como las energías de corte y el número de puntos *k* más apropiados para los cálculos. También se testearon los pseudopotenciales empleados calculando propiedades conocidas de los compuestos como parámetros de red, módulo de *Bulk*, distancias de enlace, energías superficiales, entre otras. Luego las superficies modeladas fueron construidas a través de las estructuras relajadas de las estructuras del *bulk*, seleccionando la orientación más adecuada para describir los sistemas experimentales. Estas superficies fueron relajadas nuevamente optimizando el número de capas y la cantidad de espacio vacío empleando modelos de *slab*, evitando interacciones espurias entre las superficies y entre las especies adsorbidas, permitiendo el estudio de especies adsorbidas y sus propiedades físicas, químicas y estructurales.

RESULTADOS

Deposición de Ag sobre HOPG y CV:

El proceso de electrodeposición de Ag sobre HOPG a partir de una solución conteniendo el catión Ag^+ , fue evaluado inicialmente por voltametría cíclica. Durante el primer ciclo, se observaron los picos de densidad de corriente asociados a la deposición de Ag y a la oxidación de las partículas formadas, no evidenciándose otros picos de adsorción en la región de potenciales considerada. La respuesta voltamétrica observada es típica de un proceso de nucleación 3D de Ag y crecimiento controlado por difusión. Durante el segundo ciclo, se apreció que la deposición de las partículas de Ag ocurre a valores de potencial más positivos (menor sobrepotencial) que en el primer ciclo. Este comportamiento se debe a la presencia de un depósito metálico residual sobre la superficie del HOPG después del primer ciclo. Estas partículas actúan como sitios activos de menor energía para la subsecuente deposición metálica. Un comportamiento similar fue hallado para la Ag sobre CV. El fenómeno de nucleación de Ag sobre HOPG fue estudiado usando la técnica de pulsos potencioestáticos. El proceso de nucleación involucra dos casos límite: nucleación instantánea (todos los núcleos se forman en forma inmediata) y nucleación progresiva (los núcleos se incrementa en forma gradual a lo largo del tiempo de deposición). Las mediciones de los transitorios de corriente potencioestáticos pueden ser utilizadas para predecir el comportamiento de nucleación seguido por el sistema sustrato/electrolito dado, a través de la aplicación del modelo teórico propuesto por Sharifker y Hills [9]. En base a este, se concluyó que el proceso de deposición de Ag sobre HOPG tiende a un mecanismo de nucleación instantánea y crecimiento 3D controlado por difusión en la región de sobrepotenciales analizada. Además, de los datos i vs $t^{-1/2}$, se obtuvo una gráfica lineal que pudo ser ajustada por el método de cuadrados mínimos y de cuya pendiente se calculó el coeficiente de difusión de la Ag en solución, $D_{\text{Ag}} = 3 \times 10^{-5} \pm 9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. Un análisis similar se realizó para la Ag sobre el CV. Los resultados obtenidos fueron similares, tratándose de un proceso 3D controlado por difusión y el mecanismo es intermedio entre la nucleación instantánea y progresiva, tendiendo hacia la primera.

También se determinó la cinética de nucleación y crecimiento de ambos sistemas Ag^+/HOPG y Ag^+/CV , ajustando los transientes de corriente por el modelo de Heerman y Tarallo [6], determinando la constante de velocidad de nucleación (A) y densidad de sitios activos (N_0). Comparando ambos sistemas se verificó que el N_0 obtenido para el CV es de un orden de magnitud mayor que para el HOPG. En consecuencia, se puede inferir que el CV contiene una mayor cantidad de sitios activos distribuidos sobre la superficie, debido probablemente a una mayor densidad de defectos superficiales.

Morfología del sistema Ag/HOPG :

Un análisis de la morfología de los depósitos de Ag sobre HOPG a través de AFM a potenciales en distintas regiones del voltagrama fue efectuado. Luego de una optimización de las condiciones empleadas para la obtención de los depósitos permitieron hallar la región a sobrepotenciales intermedios es la más apropiada para la obtención de los depósitos de Ag por medio de simple pulso, como se muestra en la figura figura 1.

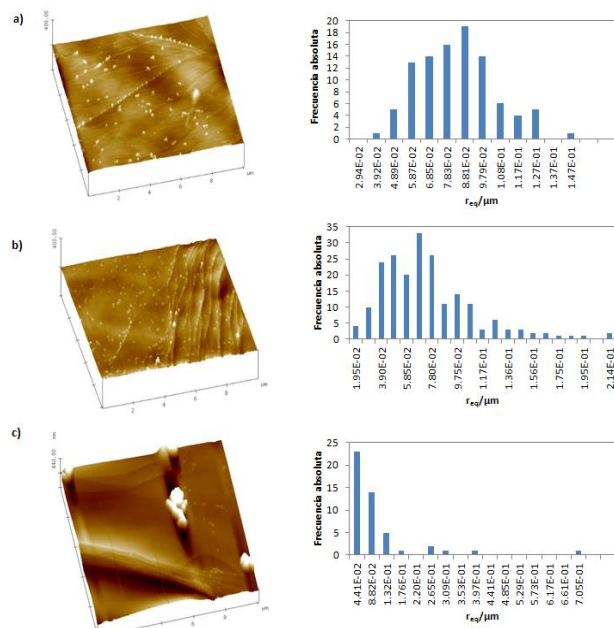


Figura 1: Imágenes AFM de depósitos de Ag sobre HOPG

obtenidos a: a) $E = -0,150 \text{ V}$, b) $E = -0,214 \text{ V}$ y c) $E = -0,320 \text{ V}$; $t_{\text{depos}} = 10 \text{ s}$, junto con las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula.

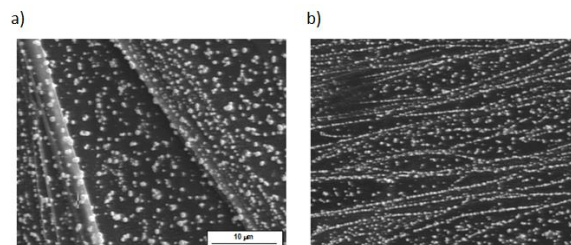


Figura 2: Imágenes SEM de los depósitos de Ag sobre HOPG aplicando: a) escalón simple de potencial ($E = -0,150 \text{ V}$, $t = 120 \text{ s}$); b) doble escalón de potencial ($E_1 = 1 \text{ V}$, $t_1 = 5 \text{ s}$, $E_2 = -0,150 \text{ V}$, $t_2 = 120 \text{ s}$).

Luego del análisis previo del sistema Ag/HOPG , se procedió a la formación de estructuras unidimensionales (nanoalambres) de Ag sobre el mismo sustrato. Para ello, se usó la técnica de doble escalón de potencial y los depósitos obtenidos fueron caracterizados por SEM. Como se observó anteriormente, la aplicación de un escalón simple de potencial condujo a la formación de nanocristales ubicados preferentemente sobre los bordes de escalón del HOPG y defectos superficiales del sustrato, así como también sobre las terrazas (Figura 2 a)). La nucleación de Ag en forma selectiva sobre esos bordes se pudo lograr aplicando un primer escalón de potencial a valores suficientemente positivos con el objeto de activar dichas zonas del sustrato, seguido de un escalón de potencial que favorece la nucleación de Ag y el crecimiento de los cristales generados en esa zona específica. La imagen SEM de los depósitos de Ag obtenidos mediante el doble escalón de potencial (Figura 2 b)), muestra que los mismos se encuentran alineados en los bordes de escalón del HOPG, tendiendo a la formación de nanoalambres.

Análisis teórico del sistema $\text{Ag}/\text{grafito}$:

Con el objetivo de explorar la deposición de Ag sobre grafito, se estudió la superficie la superficie de grafito (0001) con un escalón en la dirección [0100]. Se analizaron diferentes sistemas formados por la superficie escalonada con cantidades crecientes de átomos de Ag adsorbidos en distintas configuraciones

geométricas. El cálculo de la energía de adsorción realizó con la ec. 1, donde $E_{Ag_n/Sup}$ y E_{Sup} corresponden a la energía de la superficie del grafito con escalón con y sin n átomos de Ag adsorbidos, n_{Ag} es el número de átomos de Ag adsorbidos, y E_{Ag} , es la energía de un átomo de Ag aislado. Para evaluar la estabilidad del crecimiento de los nanoalambres de Ag sobre el escalón, se definió la energía de formación del nanoalambre, E_{f-na} , cuya expresión está dada por la ec. 2.

$$E_{ads} = E_{Ag_n/Sup} - E_{Sup} - n_{Ag}E_{Ag} \quad (1)$$

$$E_{f-na} [E_{(Ag_n/Esc)} + E_{(Sup)}] - [E_{(Ag_{n-1}/Esc)} + E_{(Ag_1/Terraza)}] \quad (2)$$

E_{f-na} determina la facilidad con que un nanoalambre Ag_n se forma sobre el escalón a partir de un nanoalambre Ag_{n-1} sobre el escalón y un monómero de Ag adsorbido sobre la terraza. $E_{(Ag_n/Esc)}$ y $E_{(Ag_{n-1}/Esc)}$ son, respectivamente, la energía de un nanolambre de Ag de n y $n-1$ átomos sobre el escalón, $E_{(Sup)}$ es la energía de la superficie escalonada y $E_{(Ag_1/terrazza)}$ es la energía de un átomo de Ag adsorbido en la terraza.

La figura 3 (a), muestra una representación esquemática de todos los sistemas analizados, (b) y (c) muestran los sistemas con tres átomos en el escalón y dos en el escalón y uno en la terraza, respectivamente. Por medio de cálculos de energías de adsorción y de energía de formación de nanoalambres con las ecuaciones antes descriptas, pudo ser demostrado la tendencia termodinámica a la agrupación de átomos de Ag a adsorberse sobre el escalón formando agrupaciones alineadas sobre los bordes de escalón que dan origen a los nanohilos.

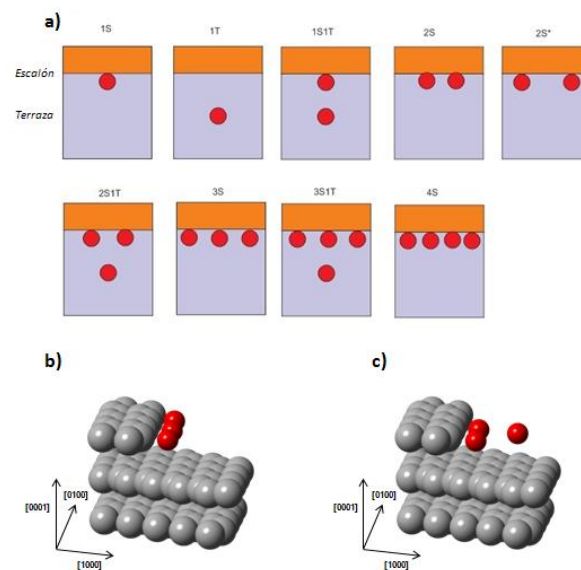


Figura 3: (a) Representación esquemática de los diferentes sistemas. (b) Nanoalambre de Ag de tres átomos sobre el escalón (3S). (c) Estructura de dos adátomos de Ag sobre el escalón y otro sobre la terraza (2S1T).

Un estudio de la estructura electrónica de estos sistemas mostró una mayor transferencia de carga cuando la Ag se adsorbe sobre el escalón en lugar de sobre la superficie sin defectos. Además los cálculos de densidad de estados proyectados, muestran que los estados d de la Ag se hibridizan más fuertemente con los estados p del C cuando la superficie presenta un escalón.

Morfología del sistema Ag/CV:

La morfología de los depósitos de Ag sobre CV también fue estudiada, empleando las técnicas de simple y doble pulso de potencial. Por medio del simple pulso, se observaron la formación de gran cantidad de núcleos hemisféricos de pequeño tamaño, con la inclusión de partículas más grandes (aprox. de 320 nm de radio), corroborando el mecanismo propuesto según el análisis cronoamperométrico realizado previamente. Además, se evidenciaron una mayor densidad de núcleos sobre el sustrato de CV en comparación con el HOPG, esperable debido a la existencia de una mayor cantidad de sitios activos. Con el objeto de mantener nanocristales de tamaño pequeño con una distribución más uniforme, se procedió a realizar la deposición de Ag mediante un doble

pulso. Empleando como potencial de nucleación el valor aplicado en el simple pulso, y como potencial de crecimiento, un valor cercano al potencial de equilibrio de la fase 3D de Ag. En la figura 4, se aprecia una imagen AFM ex-situ de los depósitos de Ag formados y su correspondiente histograma de distribución de tamaño de partículas. Como se distingue en la imagen AFM se consiguió así una población de núcleos relativamente elevada de pequeño tamaño y distribución más uniforme.

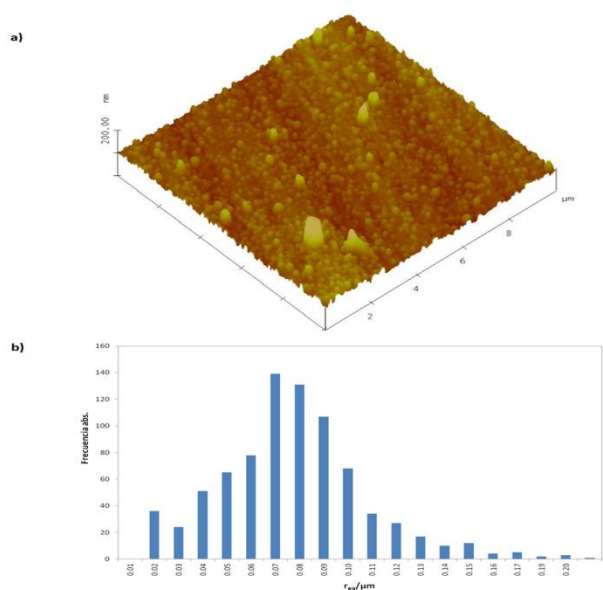


Figura 4: Imagen AFM y distribución de tamaños con doble pulso potencioestático.

Deposición de Cd sobre Ag/HOPG y Ag/CV:

Se investigó la formación por vía electroquímica de nanopartículas bimetálicas Cd-Ag sobre CV y HOPG por deposición secuencial de ambos metales. Inicialmente, se procedió a analizar los resultados voltamétricos de los sistemas individuales Ag/CV y Cd/CV, los cuales indican que resulta factible la deposición inicial de Ag sobre el CV y posteriormente la de Cd sobre los núcleos de Ag previamente formados, sin provocar la disolución del primero, debido a que la electrodeposición de Ag sobre CV ocurre a potenciales suficientemente más positivos que la de Cd.

Los depósitos de Ag sobre el sustrato de CV fueron obtenidos mediante un escalón de potencial. Luego, este sustrato modificado se sumergió en la solución conteniendo iones Cd^{2+} . La respuesta voltamétrica de la

deposición de Cd sobre el electrodo modificado Ag (nanopartículas)/CV, se muestra en la figura 5. En la misma se aprecia que el Cd se deposita con menor sobretensión, que la necesaria para el depósito de Cd sobre el electrodo de CV libre de Ag, no detectándose picos de adsorción/desorción en la región de UPD. Este comportamiento es similar al que se observó para Cd/Ag/HOPG, y se debe a que la nucleación de Cd se ve favorecida sobre los cristallitos de Ag ya que el Cd presenta el fenómeno de UPD sobre sustratos de Ag [10,11].

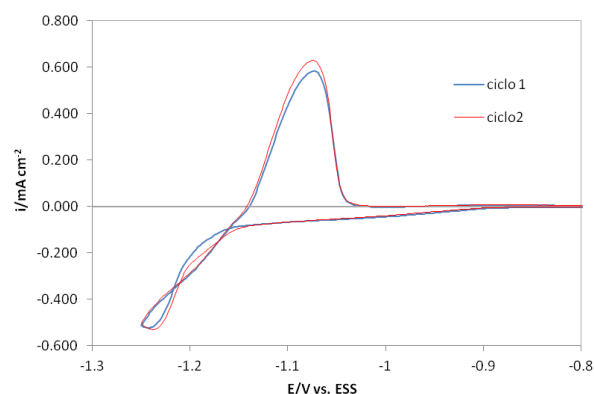


Figura 5: Voltametría cíclica del sistema Cd^{2+}/Ag (nanopart.)/CV en la región de UPD-OPD, $dE/dt=10$ mV/s.

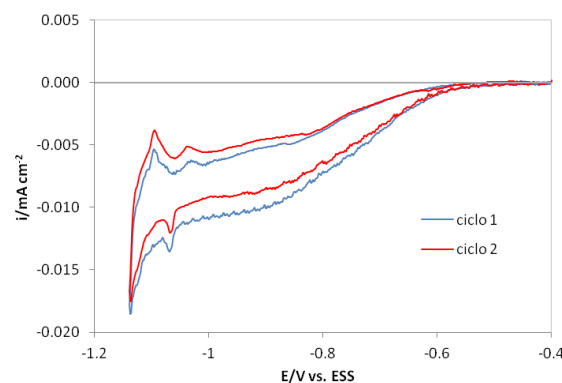


Figura 6: Voltametría cíclica en zona de UPD del sustrato modificado Ag-HOPG, en solución 2 mM CdSO_4 + 0,1 M Na_2SO_4 (pH=2,42), $dE/dt=10$ mV/s.

Para analizar con más detalle el proceso de UPD de Cd sobre las nanopartículas de Ag se analizó la zona de potenciales $-1,14 \leq E/V \leq -0,4$. En el presente resumen, este procedimiento se muestra solo para el sustrato HOPG, como se observa en la figura 6. En la cual se puede distinguir con mayor precisión la

aparición de un pico de adsorción a aproximadamente $E = -1,07 \text{ V}$ previo al pico correspondiente a la deposición masiva del metal, el cual está asociado al UPD de Cd sobre la Ag previamente depositada sobre el HOPG. Características similares fueron observadas cuando se utiliza un electrodo de Ag policristalino [12]. Durante el barrido anódico se evidencian en el voltamograma (Figura 6) los correspondientes picos de disolución de los depósitos generados en OPD y UPD respectivamente. La densidad de corriente es negativa debido a la influencia de la reacción de hidrógeno.

Con el objetivo de analizar la electrodeposición de Cd sobre las nanopartículas de Ag soportadas sobre CV y la posible formación de aleación entre los metales, el sustrato modificado fue sumergido en la solución conteniendo iones Cd^{2+} , y se le aplicó un pulso potencioestático de $E = -1,14 \text{ V}$ para diferentes tiempos de polarización (t_p). Luego de cada pulso, el potencial fue barrido anódicamente registrando la variación i - E , obteniéndose los correspondientes espectros de desorción mostrados en la figura 7.

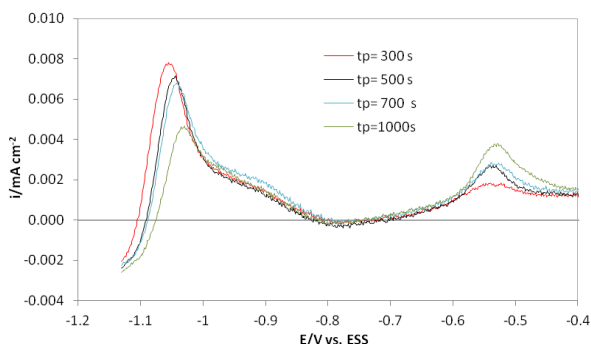


Figura 7: Espectros de desorción del sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}(\text{nanopartículas})/\text{CV}$ obtenidos a diferentes tiempos de polarización, t_p . Solución: $2 \text{ mM CdSO}_4 + 0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=2,42$), $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$.

El espectro de desorción del sistema $\text{Cd}^{2+}/\text{Ag}(\text{nanopartículas})/\text{CV}$ exhibe tres picos anódicos. El primer pico de desorción observado en la figura, considerablemente mayor y más agudo que los otros (localizado entre $E = -1,14 \text{ V}$ y $E = -1 \text{ V}$), y el segundo pico, más ancho (entre $E = -1 \text{ V}$ y $E = -0,81 \text{ V}$), están principalmente relacionados a la disolución del depósito de Cd sobre las nanopartículas de Ag, debido a que estos picos no aparecieron

cuando esta experiencia fue llevada a cabo sobre un sustrato de CV sin depósito previo de Ag usando $t_p = 500 \text{ s}$. Puesto que el potencial de equilibrio de Nernst para una concentración 2 mM de Cd^{2+} es $-1,12 \text{ V vs. ESS}$, es posible que algo de Cd se haya depositado masivamente sobre las nanopartículas de Ag, ya que la electrodeposición de Cd fue realizada a $-1,14 \text{ V}$, por lo tanto, el primer y segundo pico estarían relacionados con la deposición de Cd en OPD y UPD, respectivamente y probablemente con la formación de una aleación entre los metales. Finalmente, las curvas de desorción muestran un pico adicional ($E = -0,53 \text{ V}$) localizado a potenciales más positivos y a tiempos de polarización mayores, el cual aumenta con t_p . Considerando esta observación, puede inferirse la formación de una aleación entre Cd y Ag, la cual es consistente con los cambios notados en el primer pico.

Un comportamiento similar al observado sobre el CV, se verificó sobre HOPG obteniendo las curvas de desorción del sistema Cd/Ag/HOPG para diferentes tiempos de polarización, t_p , pudiéndose asociar también a la formación de aleación entre Ag y Cd. Además la formación de una aleación pudo ser corroborada a través de mediciones de XPS.

Análisis teórico del sistema Cd/Ag:

El sistema Cd/Ag se estudió desde el punto de vista teórico. Se enfocó la atención en la adsorción del Cd sobre superficies de Ag (111) y (100), analizando la factibilidad de formación de aleación a partir de cálculos DFT.

Se consideraron dos mecanismos de formación de aleación superficial, uno en el que el Cd puede introducirse sobre la superficie de Ag a través de vacancias o sustituir átomos de la misma; y otro en el que, durante el proceso de formación de la monocapa de Cd, la Ag puede incorporarse dentro de la monocapa a través de los huecos o reemplazar átomos de la misma. Para calcular la energía de formación de la aleación se consideraron ambos mecanismos de formación de la aleación empleando las ecuaciones 3 y 4.

$$E_{al1} = \frac{(E_{AgCd_{aleada}} - E_{supAg} + n_{Ag}E_{bulkAg} - n_{Cd}E_{Cd})}{n_{Cd}} \quad (3)$$

$$E_{at2} = \frac{(E_{AgCd_{aleada}} - E_{monCd/supAg} + n_{Cd}E_{bulkCd} - n_{Ag}E_{Ag})}{n_{Ag}} \quad (4)$$

$E_{AgCd_{aleada}}$ es la energía del *slab* de aleación superficial, con la sustitución de Cd en la superficie del sustrato para la ecuación 3 y de átomos de Ag en la monocapa de Cd para la ecuación 4. $E_{monCd/SupAg}$, es la energía de la superficie de Ag con una monocapa de Cd adsorbida. E_{Ag} y E_{Cd} , son las energías de un átomo de Ag y Cd aislado, respectivamente. E_{bulkAg} , E_{bulkCd} , son las energías de un átomo de Ag y Cd en el bulk respectivamente. Los parámetros n_{Ag} y n_{Cd} , son el número de átomos de Ag removidos de la superficie y el número de átomos de soluto de Cd respectivamente, para la ecuación 3, mientras que para la ecuación 4 significan, el número de átomos de soluto de Ag y el número de átomos de Cd removidos respectivamente.

El cálculo de energía de formación de aleación se realizó para distintas estructuras de aleación Ag-Cd bidimensionales. La figura 8 muestra algunas de las estructuras consideradas en los cálculos. Cada una correspondió a diferentes concentraciones superficiales de Cd (C_{Cd}).

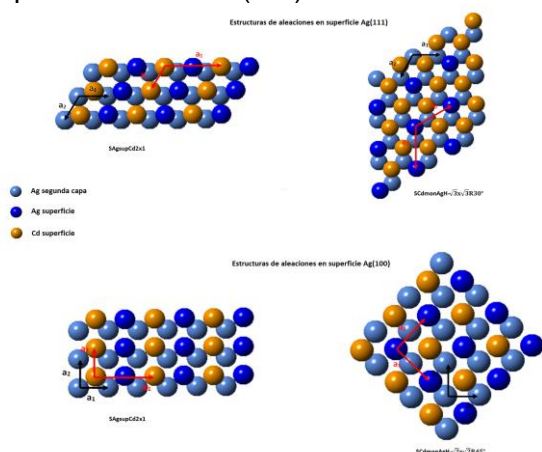


Figura 8: Esquema de algunas estructuras de aleaciones superficiales formadas sobre la Ag(111) y Ag(100), por sustitución de átomos de la superficie de Ag o por sustitución de átomos de una monocapa de Cd adsorbida.

En base a las energías calculadas con las ecuaciones 3 y 4, se concluyó que la formación de aleación a diferentes concentraciones es factible, ya que son más estables que la formación de una monocapa adsorbida. Además se observa que la introducción de

átomos de Ag en vacancias formadas en una monocapa de Cd adsorbida sobre la superficie Ag es ampliamente más favorable. Por otro lado, se realizaron cálculos que muestran un mayor transferencia de carga entre la Ag y el Cd cuando estos elementos se encuentran aleados en comparación con las transferencias observadas cuando el Cd se adsorbe sobre la superficie de Ag. Indicando una mayor interacción entre los mismos al alearse.

Efecto electrocatalítico:

Finalmente, se evaluó la sensibilidad de los distintos sistemas nanoestructurados, formados y caracterizados en el presente trabajo de tesis, para la reacción de reducción de iones nitrato, y de esta manera anticipar la factibilidad de formar materiales electrocatalizadores de bajo costo, por contener sustratos carbonosos.

La figura 9 muestra los registros i vs E obtenidos para el sustrato CV, así como la superficie modificada con nanopartículas de Ag, Cd y Ag-Cd tanto en la solución blanca como en la solución conteniendo iones nitrato. En presencia de iones nitrato, la respuesta voltamétrica obtenidas para todos los sistemas estudiados cambia sustancialmente debido a la presencia de reacciones vinculadas con la reducción de estos iones. Adicionalmente, se observó que el electrodo modificado Cd-Ag/CV muestra un notable incremento de la densidad de corriente en todo el rango de potenciales analizado, a partir de aproximadamente -1,25 V, evidenciando el sobrepotencial más bajo para la reducción de los aniones nitrato. Por lo tanto, se puede inferir que la presencia de ambos metales produce un efecto sinérgico que favorece la reducción de los mismos.

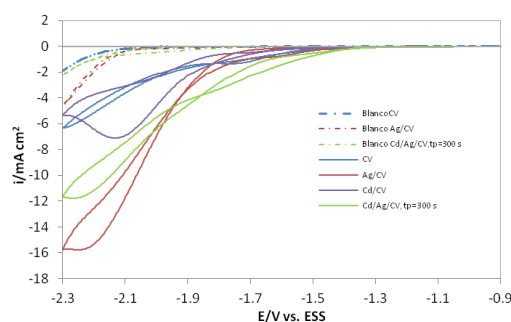


Figura 9: Comparación de la respuesta voltamétrica de los sistemas: CV, Ag/CV, Cd/CV, Cd/Ag/CV, en

solución 0,1 M Na₂SO₄ y 0,1 M NaNO₃+0,1 M Na₂SO₄, T=298 K, dE/dt= 10 mV/s.

TABLA I. Concentraciones de las especies principales involucradas en la reducción de iones nitrato para los diferentes electrodos formados.

Ión		Electrodo				Blanco
		HOPG	Ag/HOPG	Cd/HOPG	Cd/Ag/HOPG	
Concentración/(mg/L)	Nitrito	0,06	0,2	0,39	0,52	<0,02
	Nitrato	6840	6560	7030	6510	6990
	Amonio	0,08	0,16	<0,05	0,37	<0,05

Por otro lado, también se decidió estudiar el efecto de incrementar la cantidad de Cd en los depósitos bimetálicos, aplicando el mismo valor de potencial y variando el tiempo de polarización. En la figura 10, se observan las respuestas voltamétricas obtenidas para estos sistemas utilizando distintos tiempos de polarización. Un mayor tiempo de polarización contribuye a un mayor efecto catalítico sobre la reducción del anión. Resultados análogos fueron hallados para los depósitos de Ag, Cd y Cd-Ag sobre HOPG.

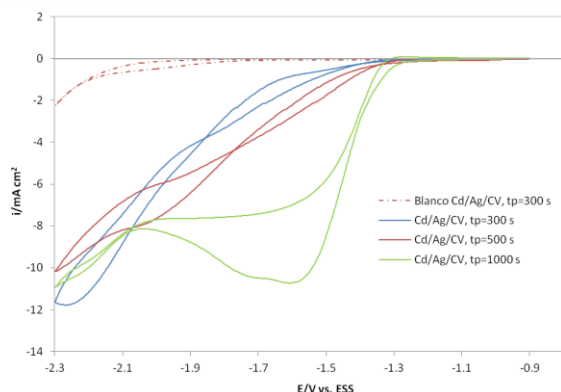


Figura 10: Comparación de la respuesta voltamétrica de los sistemas: Cd/Ag/CV obtenidos con distintos tp, en solución 0,1 M Na₂SO₄ y 0,1 M NaNO₃+0,1 M Na₂SO₄, T=298 K, dE/dt= 10 mV/s.

Con el objeto de determinar la presencia y cantidad de iones nitrato, nitrito y amonio, se analizaron muestras de las soluciones luego de realizadas las experiencias de voltametría, utilizando los siguientes electrodos: HOPG, Ag/HOPG, Cd/HOPG y Cd/Ag/HOPG con tp=1000 s. Además, se examinó la solución de

iones nitrato sin someterla a ninguna experiencia

electroquímica, la cual fue utilizada como blanco. En estos análisis preliminares se determinaron cantidades de nitrito, nitrato y amonio en solución, antes (Blanco) y después de las experiencias electroquímicas para los diferentes electrodos. En la determinación de los iones nitrito, fue aplicada una técnica de colorimetría, mientras que para la obtención de la concentración de los iones nitrato se utilizó cromatografía de intercambio iónico. Para la medición de la concentración de iones amonio en solución se empleó el método del *electrodo selector de amonio*. En la tabla I se muestran los resultados obtenidos. Se puede observar que la mayor reducción de nitrato a nitrito se obtiene para el electrodo de Cd-Ag/HOPG, reflejada en la concentración de nitritos en solución.

CONCLUSIONES

La deposición electroquímica de la Ag sobre HOPG y CV sigue un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión, siendo la nucleación tendiente al comportamiento instantáneo para todo el rango de potenciales analizados.

El estudio AFM de los cristales de Ag sobre HOPG obtenidos mediante la técnica del pulso simple de potencial, muestra que tanto la morfología como la distribución de tamaños de los depósitos obtenidos varían según el potencial aplicado. Los depósitos a bajos sobrepotenciales muestran una distribución más uniforme, aproximándose a una distribución normal. La distribución de

tamaños normal se sesga hacia la derecha a sobrepotenciales intermedios, manteniendo aun el comportamiento aproximadamente normal. A altos sobrepotenciales el comportamiento dista de ser normal y aumenta considerablemente la dispersión de tamaños de los depósitos. Además activando la superficie se consiguió formar estructuras tendientes a la formación de nanoalambres, las cuales se pueden aplicar al desarrollo de sensores. Un análisis por AFM de los depósitos de Ag sobre CV también fue realizado en condiciones de sobretensión intermedia, consiguiendo una elevada densidad de núcleos pero con la aparición de depósitos de mayor tamaño los cuales generan cierta dispersión en la distribución de tamaño de los núcleos formados. La aplicación de un doble pulso de potencial produce una distribución de tamaño más uniforme, aunque la densidad de núcleos no es tan elevada.

Comparando los voltamogramas de los sistemas Ag/HOPG y Cd/HOPG, se observó que resulta factible la deposición inicial de Ag sobre el HOPG y posteriormente la de Cd, sin provocar la disolución del primero, debido a que los potenciales a los cuales se inicia la electrodeposición de Ag y Cd están suficientemente separados. La respuesta voltamétrica de la deposición de Cd sobre el sustrato de HOPG modificado con nanopartículas de Ag, obtenidas mediante un escalón de potencial, muestra que la misma ocurre con menor sobretensión que la necesaria para el depósito de Cd sobre HOPG solo, lo cual permite generar estructuras bimetalicas depositando el Cd selectivamente sobre la Ag evitando la nucleación del Cd sobre el HOPG. Este mismo comportamiento fue observado para los depósitos metálicos y bimetalicos sobre CV. Se verificó, mediante técnicas electroquímicas y XPS, que durante el proceso de formación de las nanopartículas bimetalicas se produce la formación de aleación entre estos dos metales.

Se estudió en forma cualitativa la reducción de iones nitrato sobre los distintos electrodos caracterizados. Obteniendo un notable efecto catalítico para la reducción de los iones nitrato en solución en el caso de

electrodos formados por depósitos bimetalicos, los cuales fueron sintetizados usando tiempos de polarización elevados para la electrodeposición del Cd sobre la Ag soportada en HOPG o CV.

Los estudios teóricos computacionales realizados para el sistema Ag/grafito, arrojan que los átomos de Ag adsorbidos sobre la superficie (0001) de grafito con escalón en la dirección [0100] tienden a alinearse sobre el mismo. Este comportamiento se verificó energéticamente, y a través de densidad de estados. El análisis de cargas de los sistemas estudiados, muestra que los átomos de Ag adsorbidos transfieren carga a los átomos de carbono de la superficie, quedando con cargas positivas y negativas respectivamente. Estudios computacionales del sistema Cd/Ag(100) y Cd/Ag(111) muestran que la formación de aleaciones superficiales por intercambio de sitios de los átomos de la superficie es más estable energéticamente que la adsorción de monocapas o adatomos sobre la superficie.

REFERENCIAS

- [1] W.J. Lorenz, G. Staikov, W. Schindler, W. Wiesbeck, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) K47.
- [2] W.J. Lorenz, G. Staikov, Surf. Sci., 335 (1995) 32-43.
- [3] D. Landolt, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) S9.
- [4] M. Hugelmann, P. Hugelmann, W.J. Lorenz, W. Schindler, Surf. Sci., 597 (2005) 156-172.
- [5] B.R. Scharifker, J. Mostany, J. Electroanal. Chem., 177 (1984) 13-23.
- [6] L. Heerman, A. Tarallo, J. Electroanal. Chem., 470 (1999) 70-76.
- [7] M.E. Hyde and R. Compton, J. Electroanal. Chem., 549 (2003) 1-12.
- [8] E. Walter, M. Zach, F. Favier, B. Murray, K. Inazu, J. Hemminger, R. Penner, Chem. Phys. Chem., 4 (2003) 131-138.
- [9] B. Scharifker, G. Hills, Electrochim. Acta, 28 (1983) 879-889.
- [10] S.G. García, D.R. Salinas, G. Staikov, Surf. Sci., 576 (2005) 9-18.
- [11] V.D. Jović, B.M. Jović, Electrochim. Acta, 47 (2002) 1777-1785.
- [12] R. Kowalik, P. Żabiński, K. Mech, Electrochem. Commun., 31 (2013) 49-51.



DISEÑO DE LA TOPOGRAFÍA DE UNA HERRAMIENTA AGRÍCOLA CON PROPIEDADES FUNCIONALES NO-ADHERENTES INSPIRADO EN LA FAUNA DEL SUELO

Rodrigo E. Taboada^{1,2}, Adrian Canzian², Omar Tesouro³, Eduardo Favret^{4,5}

¹ Instituto Sabato, UNSAM - CNEA, rdgtaboada@gmail.com

² Universidad Tecnológica Nacional Regional General Pacheco

³ Instituto de Ingeniería Rural, INTA

⁴ Instituto de Suelos, INTA

⁵ CONICET



Ing. Rodrigo Taboada

Ingeniero en Materiales y Especialista en Ensayos no destructivos, graduado del Instituto Sabato. Realizó su trabajo de grado en conjunto con el Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria de Castelar, la Universidad Tecnológica Nacional de General Pacheco y el Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Actualmente se desempeña en el División de Metalografía y Ensayos Termomecánicos, de la Gerencia de Materiales de dicho centro atómico. El presente artículo es un resumen del trabajo galardonado en los Premios Instituto Sabato 2014-2016, en la categoría: "Trabajo Final de Grado en el Campo de la Ciencia y Tecnología de Materiales".

RESUMEN

*En el presente trabajo se analiza la modificación de la topografía de una púa escarificadora (SAE 1045) inspirada en la cutícula del bicho toro (*Diloboderus abderus*), con el objetivo de reducir la adherencia del suelo a la misma. Por tal motivo, se reportan los resultados experimentales de diferentes pruebas de campo, que corresponden a púas con distintas distribuciones geométricas de cavidades en su superficie. Asimismo, se investigó la evolución de la mojabilidad con el tiempo de ataque químico, con la finalidad de generar distintas jerarquías de rugosidades, imitando el efecto lotus*

ABSTRACT

*The present work analyses the modification of the topography of a plowshare (SAE 1045) inspired in the cuticle of a beetle called *Diloboderus abderus*, with the objective of reducing soil adhesion. Therefore, experimental results of different field tests corresponding to several plowshares with different geometric distributions of cavities are reported. Also, the evolution of wettability with time of etching was investigated, in order to generate different scales of roughness, mimicking the lotus effect.*

INTRODUCCIÓN

Biomimética, su origen.

La naturaleza ha evolucionado a lo largo de 3800 millones de años. Dicha evolución ha involucrado un desarrollo a multiescala y funcional. De hecho, la naturaleza debe responder a un sinnúmero de estímulos y solicitudes (Bhushan, 2009). Tal como lo indicó Charles Darwin en *Origen de las Especies*: ***“No es el más fuerte de las especies el que sobrevive, tampoco es el más inteligente el que sobrevive. Es aquel que es más adaptable al cambio.”***

Esta perfección alcanzada por la naturaleza le permitió establecer cuál es el mejor sistema para evolucionar a lo largo de los años. Es por eso que desde los comienzos de la raza humana, hace aproximadamente 7 millones de años, se ha tratado de imitarla. La naturaleza ofrece modelos efectivos y eficientes para el desarrollo de herramientas mecánicas, algoritmos computacionales y nuevos materiales, además permite aprender nuevos procesos de producción sin polución ni residuos tóxicos. Recién alrededor del 1500 D.C. se tienen evidencias claras de este fenómeno. El pintor, pensador e inventor Leonardo Da Vinci, ideó todos sus diseños basándose en la naturaleza. Tal es el caso del Ornitóptero, inspirado en el vuelo de pájaros.

Se puede citar otro ejemplo, como el Velcro (VELours-CROchet). Este famoso invento fue patentado por el suizo George de Mestral en el año 1950, cuyo desarrollo surgió de analizar la adherencia del abrojo de la flor de cardo. Este sistema de cierre se denomina “Hook-loop” (Favret, 2009). En la misma época el estadounidense Jack Steel y el alemán Otto Schmitt, establecieron los conceptos de **Biónica** y **Biomimetismo**, respectivamente (Bhushan, 2009) (Bar-Cohen, 2006). Dichos términos se propusieron para describir una nueva ciencia interdisciplinaria que englobaba el estudio de sistemas biológicos con la ingeniería para el desarrollo de nuevas tecnologías. El **biomimetismo/biónica** se puede resumir como el diseño, construcción, evaluación y mantenimiento de sistemas artificiales que se inspiren en sistemas vivos.

Si bien, desde siempre la humanidad ha intentado copiar y adaptar los diseños para su

beneficio, sólo en años recientes, gracias a los avances tecnológicos y el desarrollo alcanzado con las diversas técnicas de caracterización, es que se ha podido desentrañar e ingeniar estos nuevos diseños. En efecto, durante 2005 y 2008 se estimó que los ingresos generados a partir de desarrollos biomiméticos fueron de 1,5 mil millones de dólares.

Nueva generación de herramientas agrícolas.

El laboreo del suelo requiere de un gran consumo de combustible, según investigaciones recientes, el 50% de la energía se pierde debido a la adherencia del suelo a la herramienta. En efecto, el herramental agrícola debe, por un lado, generar un surco y/o remover el suelo, y por otro lado, debe arrastrar el suelo que se adhiere a la superficie de la misma. Recientemente, se ha reportado que la modificación de la topografía de un arado inspirada en la cutícula de un escarabajo (*Copris ochus Motschulsky*), permite reducir en, aproximadamente, un 30% el consumo de energía. Disminuir la adhesión de la tierra en el herramental tiene un gran impacto no solo ecológico sino también económico, ya que permitiría ahorrar combustible y los tiempos de labranza serían menores. Por lo tanto resulta importante encontrar una alternativa que permita mejorar el proceso.

Técnicas biomiméticas para modificación topográfica superficial.

Es importante destacar que no existe una única técnica que permita reducir la adhesión de suelo al herramental (Lu-Quan Ren, 2001) (Muhammad Azam Khan, 2010).

Inspiración en insectos del suelo.

Algunos autores introducen diseños topográficos de la superficie de herramientas agrícolas inspirándose en la distribución de protuberancias de la cutícula de algunos insectos. Chirende *et al.* (Chirende B., 2009) y Ren *et al.* (Lu-Quan Ren, 2001), presentaron patrones de distribución de domos convexos, inspirados en el *Copris ochus Motschulsky*.

Además siguiendo con el análisis de la superficie del insecto, Chirende *et al.* (Chirende B., 2009) exponen que la cutícula posee ciertas características hidrofóbicas.

Adicionalmente, Tong *et al.* (Tong, 2005) investigaron la mojabilidad de la cutícula del escarabajo *Copris ochus Motschulsky* hembra, donde realizaron un análisis del ángulo de contacto estático de la cabeza. Determinaron características hidrofóbicas, con ángulos de contacto entre 91° y $106,5^\circ$.

Otra inspiración, el efecto lotus.

La hoja de loto (*Nelumbo nucifera*) es una planta acuática de origen asiático. En efecto cuando se moja con agua, se forman gotas perfectamente esféricas que con la menor inclinación ruedan por la superficie de la hoja atrapando, de esta manera, las partículas de suciedad que se encuentran sobre la misma. De esta manera la hoja siempre se mantiene limpia (Favret, 2009) (Bhushan, 2011). En el año 1998, los biólogos Barthlott y Neinhuis patentan el llamado efecto loto, con la denominación "Lotus- Effect" (Eur. Pat., EP 0772514, 1998). Dicho efecto permitiría que cualquier agente externo no quede adherido a la superficie, evitando así su deterioro posterior. La superficie de la hoja de loto presenta dos niveles estructurales de rugosidad, el primero micro, debido a las papilas y el segundo nano, formado por cera epicuticular. La estructura jerárquica provee la formación de intersticios de aire, que le permiten reducir el área de contacto, es decir la adherencia. Esto permite que cuando se inclina la hoja de loto, las gotas puedan rodar libremente, atrapando cualquier partícula que se encuentre en su trayectoria. Esta característica es importante de alcanzar en superficies artificiales para, de esta manera, reducir la adherencia de cualquier sustancia sobre la misma. En la Figura 1, se presenta la mojabilidad de cuatro superficies, para poder entender mejor la importancia de la estructura jerárquica.

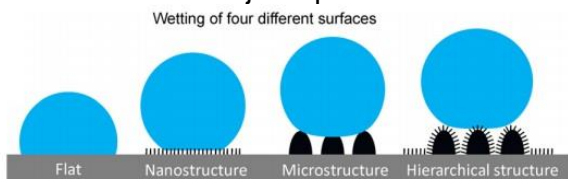


Figura 1: Esquema del mojado de cuatro superficies (Bhushan, 2011). La estructura jerárquica presenta el mayor ángulo de contacto.

Diferentes autores proponen la obtención de una superficie hidrofóbica, por medio del aumento de la rugosidad, lo que genera que la misma se pueda autolimpiarse, tenga baja adherencia y reduzca el arrastre (Mamdouh E. Abdelsalam, 2005) (Qian B., 2005) (Yu, 2010) (Bhushan, 2011) (Alonso Frank, 2014) (Yost FG., 1995) (Shibuichi S., 1996) (Semal S., 1999) (Erbil HY., 2003).

Pero para lograr mejorar la condición de hidrofobicidad o superhidrofobicidad se debe realizar un recubrimiento polimérico (Qian B., 2005) (Yu, 2010) (Alonso Frank, 2014).

Recientemente, investigadores del MIT (Massachusetts Institute of Technology) realizaron una investigación acerca de coatings hidrofóbicos, logrando obtener superficies cerámicas hidrofóbicas duraderas (MIT, 2014). Como se sabe, los cerámicos pueden resistir altas temperaturas y además son más duros que otros materiales utilizados en la industria. Por otro lado, en el Fraunhofer IWN (Institute for Mechanics of Materials), implementaron un recubrimiento de Diamond-Like Carbon (DLC), sobre una púa escarificadora, que mejoró su durabilidad (DLC, 2014).

Teniendo en consideración las técnicas biomiméticas presentadas anteriormente, el trabajo se enfocó en el estudio y el diseño de la topografía de la superficie de varias púas escarificadoras, logrando reducir la adhesión del suelo, y en consecuencia disminuir el consumo de combustible que se emplea en la labor agrícola. Por otro lado, considerando que la adherencia y la hidrofobicidad están ligadas, tal como puso en manifiesto Tong *et al.* (Tong, 2005), nos propusimos mejorar la condición hidrofóbica de la superficie de la púa. Para ello nos inspiramos en la fauna nativa de nuestro suelo, en particular en el bicho toro (*Diloboderus abderus*) hembra. Para esto, se caracterizó la cutícula de dicho insecto y a partir de allí se diseñó la topografía superficial de la púa. Por último, se realizaron distintas pruebas de campo donde se midió el esfuerzo de tracción, el cual está directamente relacionado con la potencia del equipo motriz.

DESARROLLO

Análisis del Bicho Toro.

Analizando los insectos que habitan en el suelo de nuestra región, se observa que el bicho toro (*Diloboderus abderus*) hembra (Figura 2), luego de escarbar bajo el suelo, emerge a la superficie sin suelo adherido a su cutícula. Esta es la funcionalidad biomimética que se está buscando. Por este motivo se realizaron observaciones de la cabeza y del tórax, puesto que son las partes del insecto que interaccionan más fuertemente con el suelo. Para ello se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM FEI Quanta 200), a partir de la cual se determinaron dos escalas de rugosidades, las cuales presentan un orden jerárquico. Utilizando un programa de uso libre (GIMP 2.8) se caracterizó el diámetro y las distancias entre los centros de las cavidades. En la figura Figura 3, se muestra las cavidades correspondientes al tórax del *Diloboderus abderus* hembra. Dichas cavidades representan la primera escala de rugosidad, la segunda es el pelo que aparece en el centro de la cavidad.

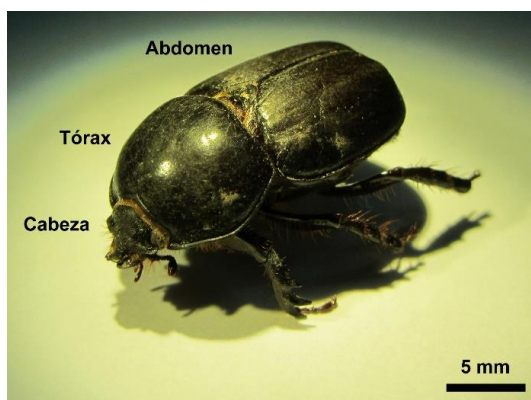


Figura 2: Bicho toro, *Diloboderus abderus*, hembra.

Una vez finalizado el análisis de las imágenes, en la UTN Regional Grl. Pacheco, se fabricaron púas con distintas densidades y distribuciones de cavidades, manteniendo constante el diámetro y profundidad de las mismas. Por otro lado, una de las púas fue fabricada con protuberancias, ya que en muchos trabajos se reportó la utilización de ellas para reducir la adherencia (Lu-Quan Ren, 2001) (Chirende B., 2009).

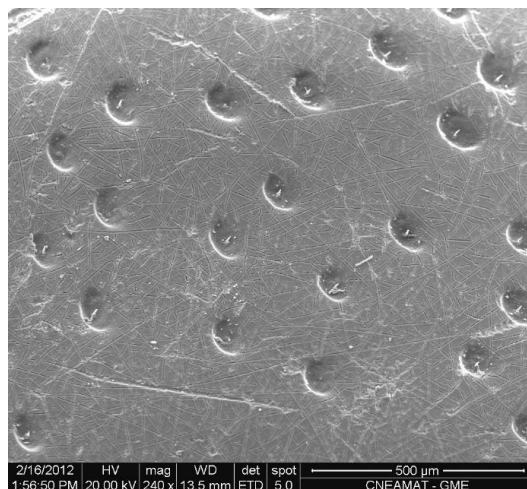


Figura 3: Imagen SEM de las cavidades del tórax del Bicho Toro.

Pruebas de campo.

Todos los ensayos de campo fueron realizados en INTA-Castelar, en un terreno de aproximadamente 2 hectáreas, empleando cuatro sitios con morfología homogénea y un apareamiento aleatorio de púas.

Para poder tomar los datos de la fuerza de tracción requerida por la púa se utilizó un instrumento de captura de fuerza triaxial (Figura 4), diseñado y desarrollado en el laboratorio de Terramecánica e Implantación de Cultivos (IIR-INTA Castelar-Argentina). Dicho equipo fue diseñado como parte del proyecto INTA PE AEAI 1703 "Mejoramiento de la implantación de los principales cultivos". El dispositivo permite medir las reacciones del suelo en los órganos activos (púas) probados en las direcciones axial, vertical y transversal en relación con la dirección del movimiento, además de la velocidad de avance instantánea y la profundidad de trabajo.



Figura 4: Instrumento de captura de fuerza triaxial.



Todos los ensayos fueron realizados bajo la misma condición, donde los órganos activos se los hacía recorrer una trayectoria de aproximadamente 100 metros, siendo la velocidad efectiva de 1,5 m/s. La púa se ubicaba a una profundidad media de 150 mm, siendo su surco la unidad experimental. El equipo posee cinco celdas de carga que toman toda la información a lo largo del proceso. En particular nos centraremos en la información provista por la celda de carga denominada F1, la cual nos provee el esfuerzo de tracción del equipo motriz debido a la interacción del órgano activo y el suelo. Todo el proceso fue almacenado de forma digital, por una computadora ubicada en el tractor. En todos los ensayos se midieron los parámetros del suelo a fin de caracterizar su humedad gravimétrica porcentual.

Análisis de la mojabilidad.

Tal como fue mencionado anteriormente, la mayoría de los trabajos, para mejorar las características hidrofóbicas o superhidrofóbicas en materiales metálicos, constan de dos etapas. En la primera, se modifica la topografía de la superficie y en la segunda etapa se recurre a un recubrimiento, en general un polímero. Pero como ya lo anticipamos, este último podría desprenderse ante la acción abrasiva del medio, como en este caso el suelo. Por ello se decidió llevar adelante un estudio prospectivo de dichas etapas, pero a nivel de laboratorio y con probetas del acero SAE 1045, dado los límites de tiempo que se disponían.

De esta manera, para la primera etapa se analizó la evolución de la mojabilidad con el tiempo de ataque químico. Desde el punto de vista metalográfico existen diferentes soluciones que se pueden utilizar (Petzow, 1999) (Vander Voort, 2004). En este trabajo se priorizaron aquellas que: a) provocaran un daño superficial considerable y b) que sean aplicables a escala industrial. Por ello se decidió emplear persulfato de amonio y Nital 10%. Asimismo, en función del trabajo de Alonso Frank *et al.* (Alonso Frank, 2014), se investigó la modificación de una superficie mediante un granallado o arenado. Para la segunda etapa se decidió emplear un recubrimiento por plasma de carburo de silicio (SiC).

En nuestro caso contamos con dos partidas de un SAE 1045, provistas por la Cía. Panamericana. La primera de ellas, denominada P2012, se encontraba laminada con enfriamiento controlado, en cambio la segunda, denominada P2014, solo estaba laminada. En ambos casos se midió el tamaño de grano, según la norma ASTM E112, y la dureza. Se obtuvieron 61 probetas de P2012 y 25 de P2014, de tamaño 10 x 13 x 5 mm.

Un conjunto de muestras de la partida P2014 se destinaron a la prueba de granallado, empleando una granalladora con un compresor Pecinelec, donde la granalla utilizada era de malla 80 (media). Las variables del proceso fueron la presión y el tiempo, por lo cual se armaron dos grupos de dos probetas, donde en uno se mantuvo la presión constante y se varió el tiempo y en el segundo se modificó la presión pero se mantuvo el tiempo constante. Cabe aclarar que no se pudo controlar el ángulo de incidencia de la granalla, ya que el equipo no lo permitía.

Para caracterizar la mojabilidad de la superficie se recurrió a la medición del ángulo de contacto estático. Para ello se empleó una micropipeta que depositaba una gota de agua destilada de 5 μ l (Huagei 5G). Para las probetas P2012 se utilizó un medidor de perfiles de la UTN Regional de Grl. Pacheco, mientras que para las probetas P2014 se construyó un equipo para tal fin, que constaba de un soporte y de un microscopio digital; las imágenes obtenidas por dicho microscopio fueron analizadas con el programa GIMP 2.8.

RESULTADOS

Análisis del Bicho Toro. Variables características.

Las imágenes SEM permitieron obtener la densidad de cavidades. Por otro lado, dado que las cavidades no tienen una forma circular perfecta se decidió medir distintos diámetros y efectuar el promedio entre ellos. Otra dimensión característica importante es la distancia entre las cavidades. A continuación se detallan los valores obtenidos de las variables características:

- Densidad media de cavidades: $12,97 \pm 4,19$ Cavidades/mm².

- Diámetro medio de las cavidades del bicho toro (\bar{D}_{CBT}): $70,76 \pm 11,36 \mu\text{m}$.
- Distancia entre cavidades (\bar{L}_{CBT}): Aprox. $300 \mu\text{m}$.

Diseño de la púa.

Diseñar la superficie de la púa exactamente igual a la cutícula del bicho toro resulta imposible, más si se la desea fabricar de manera industrial. Por lo tanto se necesitan realizar algunos supuestos o aproximaciones para lograr un acercamiento a la funcionalidad que se está buscando. A raíz de lo anterior, se supuso:

1. Todas las cavidades son círculos del mismo diámetro ($2r$) y profundidad (h).
2. Las distancias entre cavidades es la misma (d).
3. Las cavidades se distribuyen de acuerdo a los vértices de un triángulo equilátero.

La Figura 5, resume todas las consideraciones anteriores.

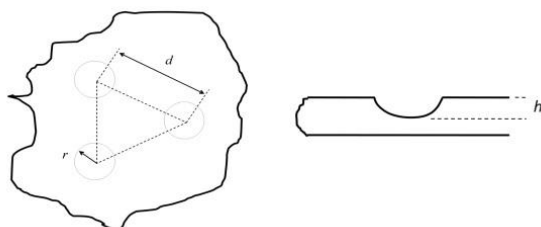


Figura 5: Relación entre el radio y la distancia entre cavidades.

El siguiente paso consistió en definir un factor de escala (F_e) que relacione una dimensión característica del bicho toro y de la púa. En nuestro caso tomamos el diámetro de una cavidad del tórax ($70,76 \mu\text{m}$), como dimensión característica del insecto y consideramos como característica de la púa, un diámetro de cavidad de 2 mm .

Por lo tanto:

$$F_e = \frac{D_{Herramienta}}{D_{Insecto}} \cong 30 \quad (1)$$

A partir de la ec. 1 y de las suposiciones anteriores se llega a:

$$r = \frac{\bar{D}_{CBT} 30}{2} \cong 1 \text{ mm} \quad (2)$$

$$d = \bar{L}_{CBT} 30 \cong 10 \text{ mm} \quad (3)$$

En función de lo anterior se diseñaron diferentes púas, variando la distribución de cavidades y densidad de las mismas en la superficie de la púa, pero siempre manteniendo los mismos valores de referencia anteriormente establecidos. En la Figura 6, se pueden observar algunas de las púas fabricadas, además se destaca que el arreglo de cavidades mantiene una distribución hexagonal. Dicho patrón es observado en gran variedad de especies en la naturaleza, por lo que se adoptó para el diseño de las mismas.

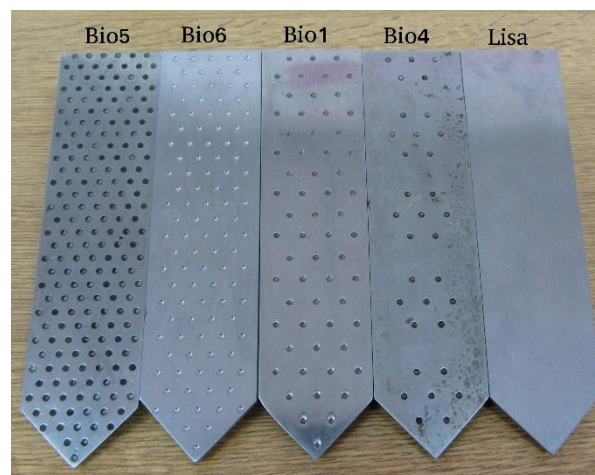


Figura 6: Imagen de algunas de las púas fabricadas.

Pruebas de campo.

En total se realizaron cuatro pruebas de campo, donde se probaron distintos diseños de púa. En cada caso se contrastó contra una púa lisa, que se tomó como púa testigo. En la TABLA I, se presentan los valores obtenidos de la fuerza de tracción F_1 para cada ensayo.

TABLA I: Resultados de las pruebas de campo.

Prueba N°	Púas	Fuerza de Tracción ($\bar{k}g$)
1	Lisa	109,68 \pm 2,25
	Bio1	101,97 \pm 2,00
2	Lisa	126,44 \pm 1,93
	Bio1	122,58 \pm 1,94
	Bio2	140,63 \pm 2,00
3	Lisa	145,19 \pm 2,46
	Bio1	141,43 \pm 2,48
	Bio3	148,52 \pm 2,54
4	Lisa	100,19 \pm 2,00
	Bio1	96,24 \pm 1,52
	Bio4	96,16 \pm 1,58
	Bio5	98,04 \pm 1,60

Para los cuatro ensayos de campo se obtuvo que la púa Bio1 siempre presentó la menor fuerza de tracción respecto de la púa lisa o patrón. Ahora bien, esta fuerza está directamente relacionada con la que tiene que ejercer el propio tractor y por lo tanto está vinculada con el consumo de combustible. Por otra parte se observa que no necesariamente cualquier modificación de la topografía de la superficie de la púa provoca una menor fuerza de tracción respecto de la lisa. Todo lo anterior nos llevó a definir un rango de densidad de cavidades. Para ello se definió una densidad planar corregida (PD_C) que tiene en cuenta que, en el diseño de la unidad morfológica (Figura 5), se debe considerar las cavidades parciales o incompletas que son las que se ubican en los bordes de la herramienta.

$$PD_C = \frac{\pi r^2/2}{\frac{\sqrt{3}d^2N + \sum n_i}{4}} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{r}{d}\right)^2 \frac{N}{N + \sum n_i} \quad (4)$$

Donde N corresponde al número de las cavidades reales y n_i a la fracción de cavidades en el borde del herramental. Por lo tanto se tiene que:

$$0,016 < PD_C < 0,0945$$

Pero el resultado anterior, además, demuestra que existe una relación entre el radio de la cavidad (r) y la distancia entre ellas (d) que cumple:

$$0,016 < r/d < 0,0945 \quad (5)$$

Si consideremos las dimensiones obtenidas para el bicho toro, encontramos que $r/d = 0,03564 \text{ mm}/0,3 \text{ mm} = 0,1188$ y como se puede apreciar cumple con la relación establecida en la ecuación (5). Se puede concluir que esta última ecuación nos da un rango de valores para generar patrones de densidades de cavidades sobre una púa escarificadora.

Análisis de la mojabilidad.

Probetas atacadas químicamente.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se presentan los resultados obtenidos para la partida P2012, la cual fue atacada químicamente con Persulfato de Amonio. Se aprecia que los ángulos de contacto varían alternando máximos y mínimos. Además se observa que el ataque empleado presenta, en algunos casos, una mejora en la condición de no mojabilidad, pues se vuelven más hidrofóbicas. El máximo valor se obtiene para un tiempo de ataque de 110 segundos con un ángulo de $115,61 \pm 2^\circ$. En otras palabras se observa, aproximadamente, un aumento del 65% con respecto a la probeta sin tratar. Se evidencia, además, que para ataques por debajo de los 100 segundos, los ángulos oscilan entre 80° y 100° , en cambio por encima oscilan entre los 70° y 120° .

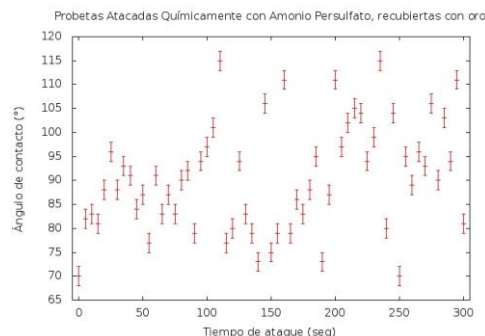


Figura 7: Ángulos de contacto de las probetas atacadas con una solución de persulfato de amonio y agua.

Para la partida P2014 se utilizó Nital 10% (Figura 8). Para este ataque se observa que la condición de mojabilidad mejora con el tiempo, a diferencia de lo observado anteriormente (**Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Además se puede apreciar que hasta tiempos de 150 segundos de ataque, la dispersión de ángulos es baja promediando un ángulo de 70°. En cambio para valores mayores la dispersión aumenta. Posteriormente, algunas probetas de esta partida fueron recubiertas por plasma con SiC. Mediante este procedimiento se logró una disminución del 6,5% en la condición de mojabilidad, con respecto a las probetas sin recubrimiento, sin embargo, no alcanzó los valores indicados para el otro ataque químico.

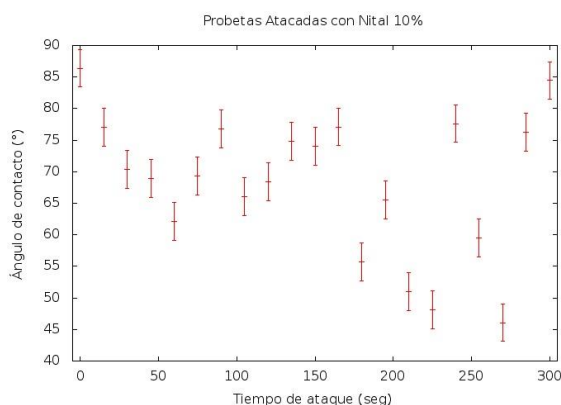


Figura 8: Ángulos de contacto de las probetas atacadas con una Nital 10%, previas a ser recubiertas.

Probetas granalladas.

En este caso se encontró un ángulo de contacto promedio de 57°, siendo el inicial de 85°. Lamentablemente se observa que luego del ataque, disminuye el ángulo de contacto respecto de la sin granallar. En cambio, luego de realizado un recubrimiento por plasma con SiC, se obtuvo una mejora notable en la condición de hidrofobicidad del orden del 30%.

A modo de resumen, en la Figura 9, se puede observar la variación de la mojabilidad del acero en función del método utilizado para obtener la estructura jerárquica. Se aprecia que al atacar las muestras con persulfato de amonio se obtiene el mayor descenso en la

mojabilidad. Por otro lado, para la partida P2014 se ve que tanto para el ataque como para el granallado, las probetas sin recubrir aumentaron su mojabilidad mientras que al recubrirlas aumentó el ángulo de contacto. Para las probetas granalladas se observa el mayor aumento.

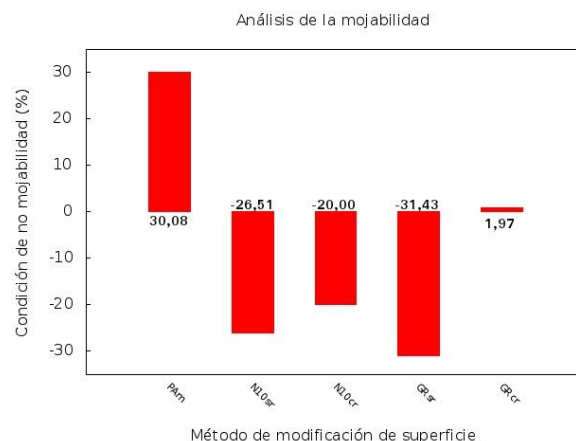


Figura 9: Análisis de la mojabilidad. PAm corresponde a Persulfato de Amonio, N10 para Nital 10% y GR Granallas; sr y cr significa sin y con recubrimiento respectivamente.

CONCLUSIONES

A partir de lo anterior podemos resumir las siguientes conclusiones:

Se demostró que se puede lograr un ahorro de combustible del orden de 7% si se modifica la topografía de la superficie de una púa. Más aún, encontramos un rango de valores para implementar una distribución de cavidades siguiendo, lo que denominamos una unidad morfológica, y tal que se cumpla $0,067 < r/d < 0,161$. Como punto a destacar, todas las pruebas fueron practicadas en campo, a diferencia de la mayoría de los trabajos relacionados, que informan resultados en condiciones ideales de trabajo (laboratorio).

Se analizaron técnicas para incrementar la hidrofobicidad de la superficie de un acero SAE 1045 con la finalidad de incorporarlas a la superficie de una púa biomimética. Por lo estudiado hasta ahora, la utilización de persulfato de amonio presenta un mayor porcentaje de aumento del ángulo de contacto.



Por último, y dado que la púa debe interactuar en un medio abrasivo se encontró que un recubrimiento por plasma (CVD) mejora en todos los casos la condición de no mojabilidad, al aumentar el ángulo de contacto.

REFERENCIAS

- [1] F.M. Alonso, A.R. Boccaccini, S. Virtanen, "A facile and scalable method to produce superhydrophobic stainless steel surface ", *Applied Surface Science*, 311 (2014), pp. 753–757.
- [2] Y. Bar-Cohen, "Biomimetics using nature inspire human innovation", *Inspiration & Biomimetics*, 1, 1 (2006), pp. 1–12.
- [3] B. Bhushan, "Biometrics: lessons from nature-an overview", *Philosophical Transactions*, 367 (1983), pp. 1445–1486.
- [4] B. Bhushan, Y.C. Jung, "Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction", *Progress in Materials Science*, 56, 1, (2011), pp. 1–108.
- [5] B. Chirende, L. Jianquiao, "Review on application of biomimetics in the design of agricultural implements", *Biotechnology and Molecular Biology Reviews*, 4, 2 (2009), pp. 42–48.
- [6] H.Y. Erbil, A.L. Demirel, Y. Avci, "Transformation of a simple plastic into a superhydrophobic surface", *Science*, 299, (2009), pp. 1377–1380.
- [7] E. A. Favret, "La biología inspira nuevos desarrollos tecnológicos en el campo de los materiales y a la ingeniería", *Revista de la Sociedad Argentina de Materiales*, 5, 1 (2009), pp. 2–13.
- [8] G. Vander Voort, "Metals Handbook, Metallography and Microstructures", *ASM International*, 9 (2004).
- [9] L.Q.R.J. Tong, J.Q. Li, B.C. Chen, "Soil Adhesion and Biomimetics os Soil-engaging Components: a Review, *Journal Agric. Eng. Res.*, 79, 3 (2001), pp. 239-263.
- [10] E. Mamdouh, P.N. Bartlett, T. Kelf, J. Baumberg, "Wetting of Regularly Structured Gold Surfaces", *School of Chemistry and School of physics and Astronomy, University of Southampton*, 21 (2005), pp. 1753–1757.
- [11] M. A.K.R. Qaisrani, L. J. Qiao, "The Techniques of Reducing Adhesion and Scouring Soil by Bionic-Review of Literature", *Advances in Natural Science*, 3, 2, (2010), pp. 41-50.
- [12] G. Petzow, "Metallographic Etching", *ASM International*, 2nd (1999).
- [13] Q. B. Shen, Z. Langmuir, "Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper and Zinc Substrates", (2005), pp. 9007-9009.
- [14] S. Semal, T.D. Blake, V. Geskin, M. L. Ruijter, G. Castelein and J. De Coninck, "Influence of surface roughness on wetting dynamics", *Langmuir*, 15, (1999), pp. 8765–8770.
- [15] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh and K. Tsujii, "Super-water-repellent surfaces resulting from fractal structure", *J. Phys. Chem.*, 100, (1996), pp.19512–19517.
- [16] J. Tong, J. Sun, D. Chen, S. Zhang, "Geometrical features and wettability of dung beetles and potential biomimetic engineering applications in tillage implements, *Soil and Tillage Research*, 80,1-2, (2005), pp.1-12.
- [17] G.G. Yost, J. R. Michael, E.T. Eisenmann, "Extensive wetting due to roughness", *Acta Metall. Mater.*, 45, (1995), pp. 299-305.
- [18] Z.Yu, Y. Yu., Y. Li, S. Song, S. Huo and X. Han, "Preparation and Characterization of Super-Hydrophobic surfaces on Aluminum and Stainless Steel Substrates", *Surface Review and Letters*, 17, 3, (2010), pp. 375-381.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS HÍBRIDOS POR EL PROCESO SOL-GEL PARA BATERÍAS DE ION-LITIO DE ESTADO SÓLIDO

Diego Sebastián López

Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata,
INTEMA, Conicet
(diego.lopez@fi.mdp.edu.ar)



RESUMEN

En este trabajo se desarrolla la síntesis y caracterización de un material basado en precursores no tóxicos y seguros, para ser utilizado como electrolito sólido en baterías secundarias de ion-litio.

Se utilizó el método sol-gel para obtener electrolitos basados en tetraetoxisilano (TEOS), propiltrimetoxisilano (PTMS), carbonato de litio y acetato dihidratado de litio. Se realizó la condensación hidrolítica con catálisis ácida dentro de una caja de guantes con bajo contenido de humedad y atmósfera inerte. Se obtuvieron películas electródicas sobre vidrios porta-objetos por dip-coating. Luego, se densificaron por tratamiento térmico modificando el tiempo de consolidación. Se utilizaron técnicas de caracterización tales como impedancia electroquímica (EIS), espectroscopia infrarroja (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), entre otras.

*La optimización en las condiciones de la síntesis y posterior TT permitieron obtener electrolitos con espesores entre 6 y 9 μm ; y una relación molar máxima $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ de 1,002. El material alcanzó valores de **conductividad iónica de hasta $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ a temperatura ambiente**, lo cual es un valor muy aceptable para este tipo de materiales considerando que los valores típicos alcanzados promedian los $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.*

ABSTRACT

The synthesis and characterization of a material based on non-toxic and safe precursors is developed to be used as solid electrolyte in secondary lithium-ion batteries.

The sol-gel method was used to obtain electrolytes based on tetraethoxysilane (TEOS), propyltrimethoxysilane (PTMS), carbonate of lithium and dehydrated acetate of lithium. The acid catalyzed hydrolytic condensation was carried out inside a glove box with a low humidity and an inert atmosphere. Electrochemical films were obtained on glass by Dip-coating. Then, it was densified by thermal treatment modifying the time of consolidation. Electrochemical impedance (EIS), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and others characterization techniques were used.

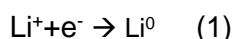
*The optimization in the conditions of the synthesis and later TT allowed to obtain electrolytes with thicknesses between 6 and 9 μm ; and a maximum molar ratio $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ of 1.002 (equivalent to 11% w/v of salt in the sol). The material reached values of ionic conductivity of up to **$7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ at room temperature**, which is a very acceptable value for this type of material considering that the typical values averages $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$.*

Ingeniero en
Materiales, Especialista
en Ensayos No
Destructivos, INTEMA,
Universidad Nacional de
Mar del Plata, Argentina

INTRODUCCIÓN

Desde los dispositivos portátiles más pequeños hasta los grandes vehículos de transporte requieren energía para su funcionamiento. Pueden utilizar reacciones electroquímicas que generan trabajo eléctrico o reacciones de combustión que generan trabajo mecánico. Independientemente de eso, requieren el uso de reactivos, de dispositivos electrónicos y de mecanismos que se encargan de transferir o transformar la energía. Su peso, su volumen y su eficiencia energética limitan el desempeño del sistema. Consecuentemente, se están buscando alternativas a los métodos tradicionales de generación y almacenamiento de energía. Las opciones son varias, aunque muchas de ellas aún están condicionadas por sus limitaciones tecnológicas y otras son cuestionadas por debates sociales y cuestiones políticas. Entre ellas se pueden mencionar los biocombustibles, las celdas de combustible y las baterías secundarias.

En este contexto, entra en juego el litio, primer metal alcalino de la Tabla Periódica, cuya masa molar es la menor ($4,94 \text{ g mol}^{-1}$ y densidad $0,53 \text{ g cm}^{-3}$) de todas dentro de los elementos metálicos brindándole una gran ventaja ya que dicha propiedad permitiría maximizar la densidad de energía gravimétrica almacenada en la batería. Además, la semi-reacción (ec.1) del catión Li^+ tiene el menor potencial de reducción estándar existente $E_a^0 = -3,04 \text{ V}$ (respecto al electrodo estándar de hidrógeno -SHE- a 25°C), lo cual permitiría obtener celdas con voltajes muy altos si se encuentra la combinación ánodo/cátodo/electrolito adecuada.



A pesar de sus limitaciones, el aumento en la demanda de baterías de ion-Li (LIBs) es un hecho, tal como se muestra en la Figura 1. Sin embargo, la necesidad de **aumentar su densidad de potencia, su densidad de energía acumulada y reducir su costo es un desafío** que se está enfrentando.

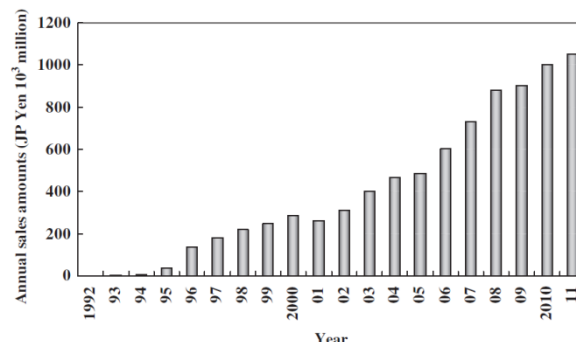


Figura 1: Expansión de la demanda mundial de LIBs [1].

Por otro lado, es necesario destacar la **oportunidad inigualable que dispone nuestro país**, ya que Argentina es el tercer productor mundial de carbonato y cloruro de litio [2]. Dichas sales se utilizan como materia prima para la obtención de los principales componentes de las baterías secundarias de ion-litio.

Las LIBs aprovechan la diferencia entre los potenciales de reducción del cátodo y del ánodo para producir trabajo eléctrico mediante reacciones reversibles. Para que esto sea factible, debe existir un medio entre ellos llamado **electrolito que actúe como aislante eléctrico y que permita el movimiento de cationes Li^+** . Durante la descarga de la batería debe ocurrir el flujo de cationes desde el ánodo hacia el electrolito (mediante el proceso llamado “desintercalación”) y el flujo de dichos cationes desde el electrolito hacia el cátodo mediante la intercalación. La Figura 2, presenta el proceso de descarga de una LIB convencional basada en un ánodo de grafito, un cátodo de LiCoO_2 y un electrolito líquido.

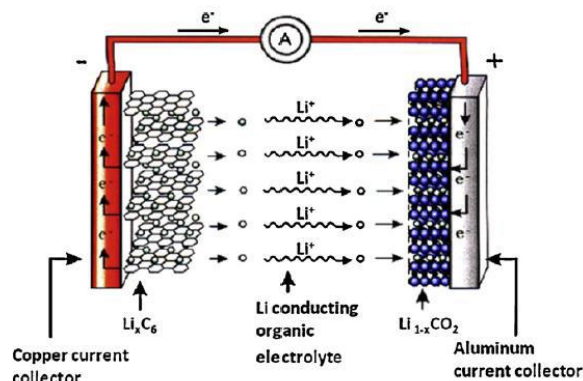


Figura 2: Descarga de una LIB [3].

El desempeño de las LIBs está gobernado por la combinación entre las propiedades de los componentes individuales y las que surgen de su combinación. Su valor óptimo será aquel que maximice el potencial entregado y la capacidad de la celda, ocupando un pequeño volumen con un bajo peso. Un aspecto primordial para alcanzar dicho resultado es la maximización de la eficiencia energética, que puede ser abordada mediante el desarrollo de electrolitos con mayor conductividad según lo indican los resultados presentados por el grupo de investigación liderado por el Dr. R. Srinivasan. Mediante la técnica de impedancia electroquímica in situ y relaciones entre el comportamiento térmico de los componentes de la batería con la fase entre tensión y corriente se determinó que **el mayor aporte de calor dentro de la batería es generado por la resistencia del electrolito** (Figura 3), propiedad relacionada de manera inversa con la conductividad iónica [4].

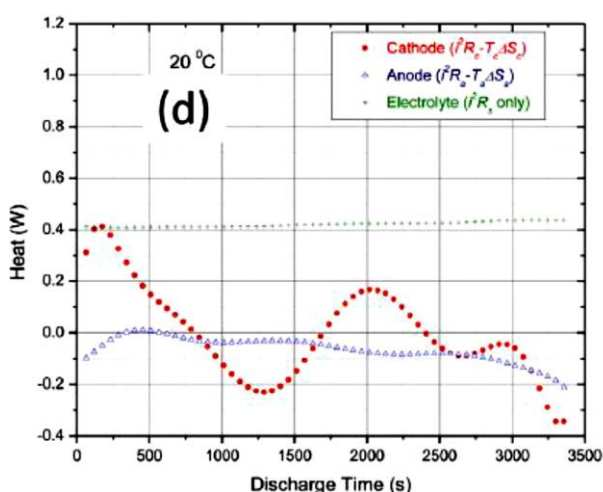


Figura 3: Calor generado por los componentes de una LIB [4].

Otra forma de optimizar la eficiencia energética de una LIB consiste en el uso de electrolitos sólidos que permiten el apilamiento de celdas en serie y la formación de estructuras bipolares (Figura 4). Además, estos materiales brindan una mayor seguridad a las baterías debido a su elevada estabilidad térmica que permite evitar la generación de gases y fugas de material, o la pérdida de estabilidad electroquímica de las fases.

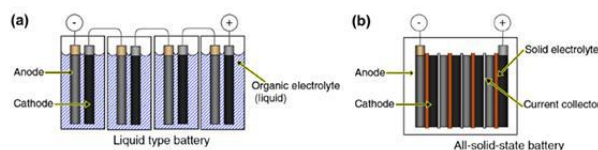


Figura 4: Esquemas de baterías con electrolito líquido (a) y con electrolito sólido (b) [1].

En base a los aspectos mencionados, en este trabajo se buscó desarrollar un electrolito sólido con alta conductividad de ion Li^+ . Para ello se planteó la obtención, por el método sol-gel, de materiales híbridos dopados con sales de litio compuestos de matrices híbridas orgánica/inorgánica que favorezcan una interacción con los iones Li^+ . Además, utilizando dicho método de procesamiento se buscó eliminar el uso de solventes orgánicos de alta inflamabilidad y toxicidad como los utilizados en las baterías de litio-polímero.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó un sistema químico basado en una combinación de los alcóxidos TEOS y PTMS para obtener una matriz capaz de contener los iones Li^+ provenientes del carbonato o del acetato di-hidratado de litio. Además, se utilizó etanol como agente de compatibilidad entre los precursores alcóxidos, HCl como catalizador, H_2O para provocar la hidrólisis; y HNO_3 para favorecer la disolución del carbonato o ácido acético para provocar el mismo efecto con el acetato dihidratado de Li.

La síntesis de los soles se realizó en vasos de precipitados mediante agitación con buzos magnéticos y adición sucesiva de los componentes por la vía de reacción directa a temperatura ambiente. La secuencia de mezclado comenzó con la disposición de la sal dentro del vaso. Luego, se agregó el medio compatibilizante de los alcóxidos (etanol). También, en algunos sistemas se agregaron los solventes de las sales. Luego, se agregó el TEOS debido a su afinidad con el alcohol utilizado, después, el PTMS y por último, el ácido catalizador de la reacción de hidrólisis. La síntesis de los soles se realizó en atmósfera controlada dentro una de caja de guantes. Este equipo permitió reducir el valor de humedad relativa a valores próximos al 10%.

Las películas electrónicas se obtuvieron por deposición en estado líquido mediante la

técnica dip-coating o inmersión/extracción de los sustratos dentro de un recipiente que contenía el sol obtenido previamente. Se utilizaron vidrios porta-objetos (sodocálcicos) hidroxilizados en etanol para generar grupos –OH capaces de reaccionar con los silanoles del recubrimiento, generando una adhesión por enlaces covalentes. La velocidad de descenso del vidrio se mantuvo a 100 cm min^{-1} , el tiempo de inmersión fue de 2 s y la velocidad de ascenso varió entre 20 y 140 cm min^{-1} . La densificación del material se llevó a cabo mediante tratamientos térmicos en estufa a 120°C durante períodos de tiempo entre 1 y 16 h. Estos tratamientos se realizaron para obtener un material sólido en forma de película delgada, como se muestra en la Figura 5.

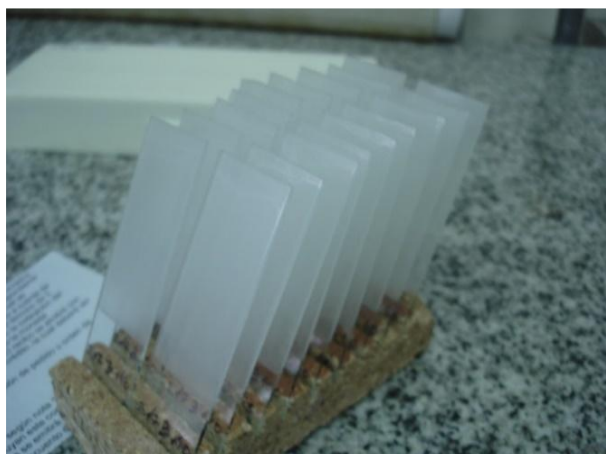


Figura 5: Electrolitos en forma de películas depositadas sobre vidrios porta-objetos.

Para la caracterización por FTIR se utilizó un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet™ 6700 con un barrido de frecuencia entre 4000 y 400 cm^{-1} (escala de número de onda) y una resolución de 4,0, utilizando 32 barridos acumulados en el modo de absorbancia con corrección ATR. En el caso de las películas, algunas muestras fueron preacondicionadas mediante tratamiento en estufa a 110°C durante 30 minutos para eliminar el agua superficial absorbida. Para capturar las imágenes por SEM se utilizó un equipo JEOL™, modelo JSM-6460 LV. Se realizó el metalizado de las muestras con oro-paladio por *sputtering* para generar un recubrimiento conductor capaz de interactuar con los haces electrónicos incidentes. Por último, para realizar los ensayos de caracterización

electroquímica por EIS se utilizó un potenciostato Gamry™ Reference 600. Se realizaron barridos en frecuencia desde 100000 a 1 Hz, aplicando una tensión de $\pm 25 \text{ mV}$ (AC $\Delta E_{\text{rms}} = 50 \text{ mV}$) para la perturbación sinusoidal, 0 V en corriente continua respecto al potencial de circuito abierto (E_{oc}) y tomando 10 puntos por década con una celda de cuatro hilos desarrollada en el INTEMA (Figura 6), capaz de determinar la conductividad iónica de una muestra delgada a partir de los resultados obtenidos en la representación de Nyquist. Los ensayos de EIS se realizaron dentro de una cámara de acrílico con flujo de gas inerte para evitar la absorción superficial de humedad luego de realizar tratamientos de preacondicionamiento en estufa a 100°C durante 30 minutos para eliminar el agua superficial absorbida.



Figura 6: Celda de 4 hilos utilizada para ensayos de EIS sobre películas electrónicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se evaluó mediante estudios de solubilidad la compatibilidad de las sales de litio en mezclas híbridas de precursores. Para ello, se prepararon 8 muestras (Tabla 1) con relaciones molares Sal de Litio: SiO_2 de 0,324, Etanol:SiOR de 0,608 y HCl:SiOR de 0,092 y se descartaron todas las que utilizaron carbonato de litio ya que no pudieron alcanzar una solución transparente.

Por otro lado, luego de la deposición se observó escurrimiento diferencial del sol y formación de zonas translúcidas intercaladas con regiones de coloración blanca en todas las muestras con relación molar TEOS: PTMS = 60:40 (Figura 7). Consecuentemente se debió descartar la utilización de dicha relación molar.

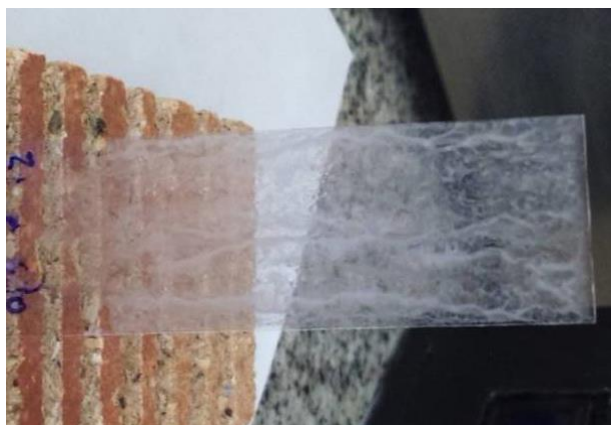


Figura 7: Fenómeno de escurrimiento observado luego de la extracción del vidrio porta-muestras fuera de la batea con el sol.

Se consideraron aspectos mecanísticos que pueden justificar el fenómeno observado basándose en la hipótesis de un fenómeno de separación de fases suponiendo la hidrólisis parcial de cada precursor. Por un lado, para los soles con relación molar TEOS:PTMS = 60:40, se estima una relación de grupos hidrolizados de 2 a 1. Esto significa que una vez hidrolizada la molécula de TEOS, estadísticamente es más probable la homoreacción (auto-reacción del TEOS hidrolizado) que la heteroreacción (reacción con el PTMS hidrolizado). En consecuencia, el avance de la condensación daría lugar a zonas ricas en SiO_2 producto de la auto-condensación del TEOS, otras zonas ricas en propil- $\text{SiO}_{1,5}$ producto de la auto-condensación del PTMS y otra zona de

condensación mixta entre el TEOS y el PTMS formando un material con separación de fases, en concordancia con lo observado experimentalmente. Por otro lado, para los soles con relación molar TEOS: PTMS = 40:60, y realizando un análisis análogo, se estima una relación de grupos hidrolizados de 0,89 a 1. Esto implica que estadísticamente, la heteroreacción tiene casi la misma probabilidad que la homoreacción, y generaría finalmente un material híbrido homogéneo sin separación de fases.

Por último, los estudios de solubilidad indicaron la ausencia de beneficios en la disolución de las sales mediante la adición de componentes con contra-iones químicamente similares, ya que el acetato de litio se disuelve independientemente de la presencia del ácido en cuestión. En conclusión, el sistema que optimiza la formación de un sol homogéneo es el M2-Li2-2 y se utilizó como base para realizar modificaciones que favorezcan el comportamiento como electrolito sólido.

Se procedió a determinar el tratamiento térmico óptimo que permita obtener un material con máxima densificación. Para ello, se consolidaron películas electrolíticas variando la duración del tratamiento térmico, utilizando una temperatura de 120°C que pueda asegurar la eliminación de agua en las muestras y se analizaron los espectros FTIR de muestras M2-Li2-2.

TABLA I. Relaciones de composición en ensayos de solubilidad.

Síntesis	Sal de Litio	Relaciones molares de sólido			Relaciones molares de componentes	
		TEOS:PTMS	Si:C	Li:O	Ácido solvente:sal	r_w
M1-Li1-1	Li_2Co_3	60:40	0,832	0,108	3,089	2,156
M1-Li1-2	Li_2Co_3	60:40	0,832	0,108	0,000	2,156
M2-Li1-1	Li_2Co_3	40:60	0,555	0,076	3,089	2,156
M2-Li1-2	Li_2Co_3	40:60	0,555	0,076	0,000	2,156
M1-Li2-1	LiAc	60:40	0,832	0,108	3,089	1,853
M1-Li2-2	LiAc	60:40	0,832	0,108	0,000	1,853
M2-Li2-1	LiAc	40:60	0,555	0,076	3,089	1,853
M2-Li2-2	LiAc	40:60	0,555	0,076	0,000	1,853

En la Figura 8, se muestra el cambio que sufren los espectros de las muestras al cambiar la duración del tratamiento térmico de

consolidación. Allí, se destaca el apartamiento del espectro de la muestra consolidada durante 1 hora a 120°C, respecto a los demás

materiales. La superior intensidad en la banda ubicada entre 760 y 790 cm^{-1} puede fundamentarse en una simultánea contribución de los grupos etoxi (787 cm^{-1}) y metoxi (778 cm^{-1}), producto de avances incompletos en las reacciones de hidrólisis del TEOS y del PTMS respectivamente, acompañados de una estructura levemente consolidada con puentes Si-O-Si, que absorbe energía entre 770 y 798 cm^{-1} . El descenso en la intensidad al aumentar la duración del tratamiento térmico ocurre por el consumo de 2 grupos etoxi o metoxi, para dar lugar a un único grupo siloxano. Por otro lado, en todas las muestras se observa la presencia de una banda ancha de similar intensidad que cubre la región entera entre 1160 y 1000 cm^{-1} y fue reportada en la publicación de P. J. Launer [5]. Esta gran distribución en número de onda fue asignada a la formación de una estructura de polisiloxanos con fórmula $(\text{RSiO}_{1,5})_x$. Por eso, se confirma la obtención del componente estructural de fórmula $\text{C}_3\text{H}_7\text{-SiO}_{1,5}$ producto de la densificación del PTMS.

Se concluye que un tratamiento térmico de consolidación de 2 hr es el más apropiado para obtener los electrolitos y será utilizado en la optimización del sistema M2-Li2-2. Para ello se estudiaron los sistemas químicos denominados ES-# (electrolito sólido n°#) y la Tabla 2 muestran las cantidades de componentes que se utilizaron en los electrolitos.

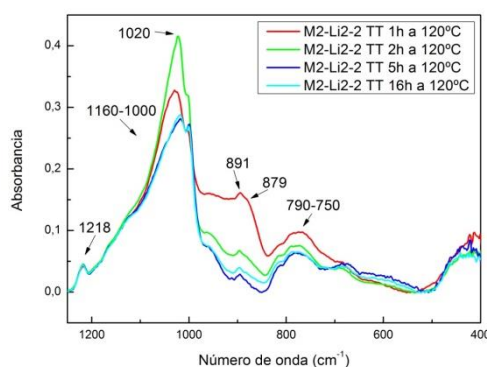


Figura 8: Espectro infrarrojo de películas del sistema M2-Li2-2. Muestras densificadas durante 1, 2, 5 y 16 h a 120°C .

TABLA II. Cantidades de componentes utilizadas en los electrolitos.

Electrolito	LiAc (g)	TEOS (mL)	PTMS (mL)	EtOH (mL)	H ₂ O (mL)	HCl (mL)
ES-0	0,000	16,2	19,6	21,7	5,1	1,7
ES-1	3,842	16,2	19,6	21,7	5,1	1,7
ES-2	3,836	16,2	19,6	21,7	10,2	3,4
ES-3	3,678	15,5	18,7	13,2	4,0	2,6
ES-4	6,014	16,2	19,6	21,7	5,1	1,7
ES-5	7,343	16,2	19,6	21,7	5,1	1,7

En primer lugar, se procedió a estudiar la integridad estructural del electrolito. Para ello, se estudió la morfología superficial de las películas electródicas mediante SEM. Se evaluó la influencia de la velocidad de extracción de las películas (que determina su espesor) y de la incorporación de sal de litio en la morfología del material. Se pudo observar cómo se favorece el desarrollo de fisuras al aumentar el contenido de litio y/o la velocidad de extracción del sustrato ya que las muestras con contenido de litio nulo (ES-0) no presentaron fisuras independientemente de la velocidad de extracción utilizada, en tanto que para las muestras ES-1 (3,7 % m/v), ES-4 (6,0 % m/v) y ES-5 (11,4 % m/v), las fisuras aparecieron en aquellas películas con

velocidades de extracción mayores a 40 cm min^{-1} .

En la Figura 9 (c) se observa la complejidad microestructural que se obtuvo en la muestra ES-2. Allí, se pueden ver fisuras superficiales, precipitados blancos de diferentes tamaños y formaciones circulares de macro y micro-porosidad. Una comparación interesante es la que puede hacerse entre las imágenes (b) y (c). En ambos casos se observa porosidad superficial, pero en mayor cantidad y más uniformemente distribuida en el caso de la muestra ES-2. Consecuentemente, se detuvo el estudio de los electrolitos ES-2 y ES-3 y se procedió a aumentar el contenido de sal de Li y a estudiar la conductividad iónica.

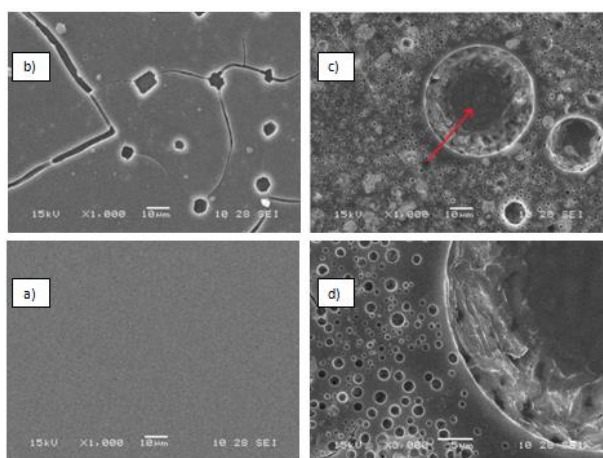


Figura 9: Imágenes de SEM. Muestras: a) ES-0, b) ES-1, c) ES-2 a 1000X y d) ES-2 a 3000X. Películas con V. de extracción 120 cm min⁻¹.

En la Figura 10, se observan los espectros de impedancia en la representación de Nyquist para algunas muestras seleccionadas. Se presentan principalmente dos tendencias claras. Por un lado, al aumentar el espesor del electrolito ensayado, hay una disminución en la resistencia total observada (componente real de Z; ZR) asociado a un aumento en la densidad de portadores Li⁺ por unidad de área. Por otro lado, se observa una relación inversa entre el contenido de Li⁺ y la resistencia. Es de esperar que un aumento en el contenido de Li⁺ provoque una disminución de la resistencia total observada, debido a la mayor fracción de portadores de carga móviles.

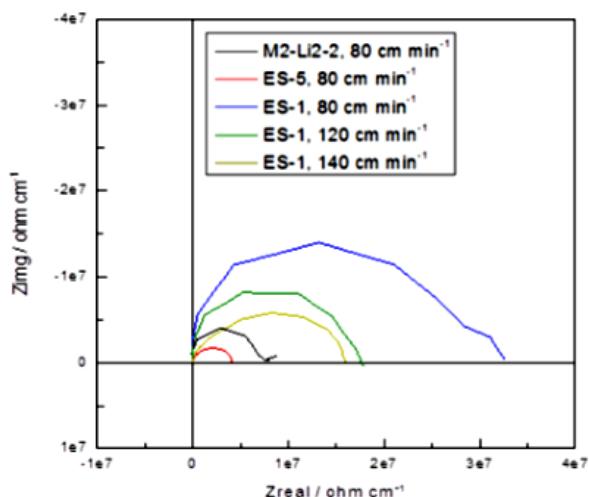


Figura 10: Resultados de impedancia electroquímica en la representación Nyquist.

Una vez seleccionadas las mejores curvas de impedancia, en la Figura 11 se representaron los resultados de cada sistema en función del contenido de Li⁺ y del espesor de las películas. Debe aclararse que la variabilidad en los resultados puede atribuirse a varios factores propios de la técnica de medida en 4 hilos, a las extremadamente bajas corrientes que circulan por la celda (nA) y a problemas de contacto entre la película y los hilos conductores. Para las películas depositadas entre 60 y 100 cm min⁻¹, se observa la tendencia esperada; es decir, una disminución de la resistencia eléctrica total (aumento en la conductividad) debido a un mayor número de portadores de carga por unidad de área superficial producto de sus mayores espesores. Sin embargo, para las películas más gruesas, esta tendencia cambia para los electrolitos con el mayor contenido de iones Li⁺ (ES-5). Esto último fue observado por F. Vélez y col. [6] en el sistema TEOS-GPTMS-LiAc, donde la curva de conductividad vs contenido de Li⁺ posee un máximo, debido a una disminución en el número de iones móviles como resultado de un mayor entrecruzamiento y agregado significativo de los átomos de Li [7].

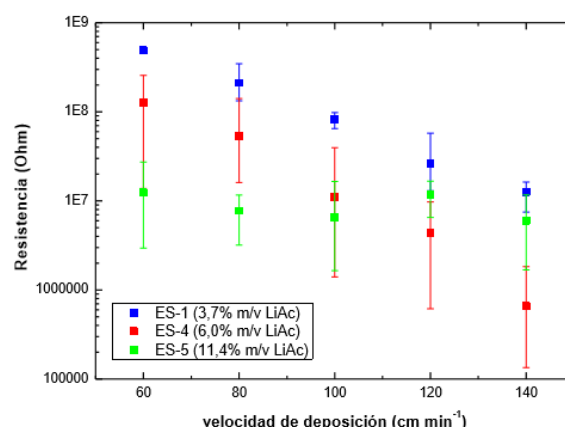


Figura 11: Estadística de valores de resistencia iónica para las películas ES-1, ES-4 y ES-5.

Por último, se presenta la Tabla 3, donde se resumen los resultados y la estadística de los cálculos y determinaciones de conductividad iónica de los tres tipos de sistemas seleccionados. El sistema ES-4 presenta un aumento en la conductividad al aumentar el espesor, algo ya discutido

previamente, lográndose además el mejor valor medido de conductividad: $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Para el sistema ES-1 ocurre lo mismo a pesar que los valores medidos de espesor para las películas no siguen la tendencia esperada con

el aumento de la velocidad de deposición. Finalmente, para el sistema ES-5 los valores son del mismo orden a pesar del pequeño cambio en los espesores de las películas.

TABLA III. Electrolitos estudiados y valores de conductividad alcanzados.

Sistema	V. extracc. (min cm^{-1})	R. iónica (Ω)	Espesor (μm)	Conductividad iónica (S cm^{-1})
ES-1	60	4,863E+08	8,10E-04	1,01E-06
ES-1	100	8,242E+07	8,55E-04	5,68E-06
ES-1	140	1,263E+07	7,40E-04	4,28E-05
ES-4	60	1,268E+08	8,00E-04	3,94E-06
ES-4	100	1,104E+07	8,40E-04	4,31E-05
ES-4	140	6,585E+05	8,60E-04	7 \pm 2 E-04
ES-5	60	1,239E+07	7,35E-04	4,39E-05
ES-5	100	6,535E+06	6,70E-4	9,14E-05
ES-5	140	5,988E+06	7,20E-04	9,28E-05

CONCLUSIONES

Las variables de síntesis debieron ajustarse en cuanto a la proporción de los precursores, relación agua/silanol, tipo de precursor de ion litio, para obtener soles estables, sin separación de fases ni precipitación de materiales sólidos o en suspensión. A su vez, la relación TEOS:PTMS 40:60 resultó la más adecuada para obtener películas sin separaciones de fases. Consecuentemente, se logró obtener un electrolito sólido utilizando precursores no tóxicos y un método de síntesis muy simple. La incorporación de iones litio en la matriz híbrida resultó en un cambio significativo sobre muchas de las propiedades medibles y caracterizaciones realizadas: espesores de las películas, morfología superficial (SEM) y medidas de impedancia. Sin embargo, el principal problema de los electrolitos fue la absorción de agua superficial, que, a pesar de tener características reversibles, fue un problema que limita el uso del material dentro de una batería. Por otro lado, la presencia de fisuras en la matriz de los electrolitos en forma de películas no fue tan significativa como para interrumpir la continuidad eléctrica del material.

La conductividad iónica del material alcanzó un máximo de $7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, valor 2 órdenes de magnitud inferior al alcanzado por los electrolitos poliméricos que están invadiendo el mercado.

REFERENCIAS

- [1] Lithium-Ion Batteries Advances and Applications, G. Pistoia, Elsevier, 2014.
- [2] Minas en la Argentina, Revista Mining Press, 2013.
- [3] Lithium batteries: status, prospects and future, B. Scrosati, J. Garche, Journal of Power Sources 195 (2010) 2419-2430.
- [4] The five modes of heat generation in a Li-ion cell under discharge, R. Srinivasan, A. Carson Baisden, B. G. Carkhuff, M. H. Butler, Journal of Power Sources 262 (2014) 93-103.
- [5] Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations, Silicone compounds, P. J. Launer (1987).
- [6] Epoxy-silica hybrid organic-inorganic electrolytes with a high Li-ion conductivity, J. F. Velez, R. A. Procaccini, M. Aparicio, J. Mosa, Electrochimica acta (2013) 04.101.
- [7] Studies on lithium acetate doped chitosan conducting polymer system, M.Z.A. Yahya, A. K. Arof, European Polymer Journal 38 (2002) 1191-1197.



RECORDATORIO DEL DR. GUSTAVO SANCHEZ SARMIENTO

Palabras del Dr. Ing. Julio Vivas Hohl

Nos toca despedir a un amigo, compañero y colega, de extraordinaria valía, es difícil resumir en un texto una vida plena de actividades científicas, docentes, culturales y de familia. Graduado como Licenciado en Física en 1973 y posteriormente como Doctor en Ingeniería Nuclear en el Instituto Balseiro, Bariloche, Argentina. Desde 1974 hasta 1981 fue investigador en el Centro Atómico Bariloche, CNEA, Argentina, y docente del Instituto Balseiro. Desde 1981 hasta 1987 fue Jefe del Departamento de Mecánica Computacional en ENACE, Argentina. Desde 1993 hasta 1996 fue Director del Departamento de Física de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, llegando a la categoría de Profesor Titular Plenario. Hasta sus últimos días era Coordinador de Investigaciones en la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Salvador (Buenos Aires).

Al mismo tiempo se ha desempeñado como consultor privado, siendo uno de los primeros estudios de ingeniería especialista privados de Argentina y luego de años exitosos, como CEO de su empresa KB Argentina S.R.L., habiendo desarrollado importantes proyectos para una gran cantidad de empresas e instituciones in Argentina, Brasil, Chile, Venezuela, México y en los EE.UU. (alrededor de 130 clientes, entre ellos Ternium SIDERAR, Tenaris Siderca, IAS, YPF). Ha dictado 56 cursos de postgrado y 62 conferencias invitadas in Argentina, E.E.U.U, Brasil, Chile, España, México, Polonia, Hungría y China.

Sus principales áreas de trabajo han versado sobre temas de Mecánica Computacional, habiéndose especializado en el Método de Elementos Finitos y otras técnicas numéricas de simulación computacional aplicada a varias áreas industriales.

Ha publicado más de 100 artículos en revistas científicas internacionales, siendo además autor de alrededor de 370 informes técnicos y publicaciones locales. También ha presentado unos 250 trabajos en congresos y reuniones científicas, actuando en muchos de ellos como organizador y miembro de sus comisiones científicas.

En 1986 fue galardonado con el "Primer Premio Nacional de Ingeniería", Producción 1980-1983, por el Gobierno de Argentina, otorgándosele una pensión graciable. También ha merecido en



**Dr. Gustavo Sánchez
Sarmiento**

El pasado 16 de diciembre de 2016 falleció el Dr. Gustavo Sánchez Sarmiento, reconocido Licenciado en Física, Doctor en Ingeniería Nuclear y Jefe/Director de la empresa privada: KB Argentina S.R.L., dedicada a cálculos y predicciones mediante elementos finitos de estructuras mecánicas y comportamiento de materiales, entre otros tópicos.



2002 el Premio AMCA, otorgado por la Asociación Argentina de Mecánica Computacional, en reconocimiento a su trayectoria académica, científica y profesional en Argentina. En 1996 y en 2003 ha obtenido dos Becas Senior de la Comisión Fulbright para desarrollo de investigaciones en los EE.UU.

El 28 de octubre de 2014 recibió el Premio de la Academia Nacional de Ciencias de Buenos Aires, en la Categoría Consagración, por iniciativa de la Sección Ingeniería, Arquitectura y Arte de esa Academia, en forma unánime por el Jurado, como “justiciero homenaje a la significación e importancia de su vasta labor, por sí misma consagratória”. El premio es otorgado cada tres años por la Academia, y éste fue el primero para dicha Sección.

Este breve resumen, de sus actividades apenas muestran sus capacidades como cantante de ópera, tango y otros géneros musicales. Sus esfuerzos como padre de familia, de 5 hijos, y abuelo cariñoso, de 6 nietos más 2 en espera, y dilecto esposo, muestran la estirpe de un luchador. Además de fraternal amigo y colega. Con el objeto de rendirle un merecido homenaje a su bonhomía y ejemplo para las generaciones futuras de estudiantes, como prohombre de nuestra castigada sociedad Argentina.