9º Congreso de Jóvenes Investigadores en Materiales

25 y 26 de septiembre 2025

Universidad Tecnológica Nacional

Facultad Regional Concepción del Uruguay

(Entre Ríos)

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

AJEA
Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN

UTN FRCU

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay
9no. Congreso de Jóvenes Investigadores en Materiales : JIM 2025 ; Compilación de Sonia Brühl. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : Universidad Tecnológica Nacional, 2026.
Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online
ISBN 978-950-42-0265-3

1. Materiales. I. Brühl, Sonia, comp.
CDD 690

Libro de Actas
9º Congreso de Jóvenes Investigadores en Materiales - JIM 2025
Fecha del Congreso: 25 y 26 de septiembre 2025
Lugar de las Jornadas: Facultad Regional Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026
ISBN: 978-950-42-0265-3
Fecha de Publicación: 04/2026

Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento–NoComercial 4.0 Internacional.

9º Congreso de Jóvenes Investigadores en Materiales

25 y 26 de septiembre 2025

Universidad Tecnológica Nacional

Facultad Regional Concepción del Uruguay

(Entre Ríos)

Publicado 04/2026

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

EDITORIAL

El **Congreso JIM 2025** constituyó la Novena Edición del Congreso para Jóvenes Investigadores en Materiales, promovido por la **SAM – Asociación Argentina de Materiales.** El Congreso se desarrolló los días 25 y 26 de septiembre de 2025 en Concepción del Uruguay, Provincia de Entre Ríos y fue organizado por la UTN Facultad Regional Concepción del Uruguay.

Estudiantes de grado o posgrado, así como jóvenes profesionales por debajo de 35 años, que desarrollan tareas de investigación y/o desarrollo en el área de Ciencia y Tecnología de Materiales, presentaron un **resumen** sobre el cual, una vez aceptado, elaboraron un **trabajo** de 6 carillas en el que ellos fueron los primeros autores mencionando a sus directores o tutores. Todos los trabajos fueron evaluados por el **Comité Científico**, y sólo los aceptados y presentados en el Congreso, se publican en este libro.

El JIM tuvo cinco **Conferencias Plenarias** de destacados científicos y tecnólogos, tocando distintos tópicos: metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos destinados a muchas aplicaciones: biomateriales, materiales para la industria metalmecánica o para la construcción, materiales ópticos, electrónicos, etc. También hubo tres mesas redondas y una **Charla Invitada** en un tema específico. Participaron 129 estudiantes que presentaron 119 trabajos, y 179 personas en total, contando a evaluadores de poster y organizadores.

Después de la evaluación de las **presentaciones murales**, se otorgaron premios al mejor trabajo en las categorías Estudiante de Grado, Estudiante de Fin de Grado, Joven Profesional y Estudiante de Posgrado, cuyos trabajos completos se publican también en la Revista de la SAM – Asociación Argentina de Materiales.

Agradecemos especialmente la colaboración en la administración de fondos de la Asociación de Apoyo a la FRCU y al apoyo económico y logístico de la Facultad Regional Concepción del Uruguay de la UTN, representada por su Decano, Ing. Martín Eduardo Herlax, sin los cuáles el Congreso no hubiera sido posible.

Dra. Sonia P. Brühl
Presidente del Comité Organizador
9º JIM 2025

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

TÓPICOS

Los trabajos presentados en el Congreso son los publicados en estas Actas agrupados en los siguientes tópicos:

01 Materiales para la industria metalmecánica

02 Materiales para la construcción o la Ingeniería Civil

03 Materiales eléctricos, para sensores o para uso en electrónica

04 Materiales para la industria química o petroquímica

05 Materiales para la producción de energía (extracción de petróleo o gas, energía eólica, nuclear, solar, biomasa, etc.)

06 Materiales para remediación ambiental

07 Materiales para la industria médica y biomédica

08 Materiales para el agro y la industria alimenticia

09 Materiales para el transporte terrestre y aeroespacial

10 Otros Materiales y Aplicaciones

ORGANIZADORES

SAM Asociación Argentina de Materiales

Asociación Argentina de Materiales

UTN Facultad Regional Concepción del Uruguay

UTN FRCU

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

AVALANTES

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Los organizadores agradecen el aval de las siguientes Instituciones y Organismos

Consejo Superior de la Universidad Tecnológica Nacional

Ministerio de Desarrollo Económico de la Provincia de Entre Ríos

Municipalidad de Concepción del Uruguay y Honorable Concejo Deliberante

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias (AAPC)

Facultad Regional Concepción del Uruguay. Universidad Tecnológica Nacional

Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura. Universidad Nacional de Rosario

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET). Universidad Nacional de Mar del Plata

Instituto de Física Rosario (IFIR-CONICET). Universidad Nacional de Rosario

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

AUSPICIANTES

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Fadel: Empresa dedicada a la cría y venta de pollos parrilleros. Colón.

https://fadelsa.com.ar/

Meyco: Soluciones energéticas e ingeniería para la industria alimentaria y ambiental. San José.

https://meycosrl.com.ar/

Río Uruguay Seguros: Aseguradora con calidad certificada en Gestión Integral de Seguros Generales. Concepción del Uruguay.

https://www.riouruguay.com.ar/

Pecarí: Diseño y fabricación de implementos para minicargadoras, maquinarias de la construcción y afines. Concepción del Uruguay.

https://pecari.com.ar

Lambert: Acoplados y semirremolques. Concepción del Uruguay.

https://lamberthermanos.com/

Pesados Maipú: Venta de repuestos y accesorios para el transporte pesado, y soluciones metalmecánicas. Colón.

https://www.pesadosmaipu.com.ar/

Axura: Ingeniería, fabricación y montaje de proyectos metalúrgicos a medida. San José.

https://www.axura.com.ar/

Albace: Equipamiento para la industria frigorífica. Colón.

https://www.metalurgicaalbace.com.ar/

ADIMER: Asociación de Industriales Metalúrgicos de Entre Ríos. María Grande.

ADIMER Asociación de Industriales Metalúrgicos de Entre Ríos

Las Camelias: Frigorífico avícola. San José.

Las Camelias – Tradición Avícola

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente: Dra. Sonia Brühl

Vicepresidente: Ing. Raúl Charadia

Integrantes:

Dra. Eugenia Dalibon

Dra. Alexandra Sosa Zitto

Lic. Diego Gaillard

Lic. Ivana Venze

Ing. Andrés Bonato

Dra. Viviana Rougier

Dr. Federico González

Dra. Melisa Romano

Dra. Valeria Corne

Ing. Justina Maskavizan

Ing. Aníbal Carmona

Ing. Matías Regis

Lic. Agostina Follin

Esp. Lic. Walter Cettour

Equipo de colaboradores

Sr. Esteban Corazza

Lic. Liana Noir

Ing. Emiliano Centurión

Ing. Diego Silva

Dr. Ing. Facundo Retamal

Dr. Ing. Miqueas Denardi

Sr. Simón Parga

Sra. María del Carmen Pérez

Todos docentes, investigadores y no docentes de la UTN, Fac. Reg. Concepción del Uruguay.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

COMITÉ CIENTÍFICO

Presidente: Dra. Alicia Ares, Posadas, UNAM y CONICET

Vicepresidente: Dr. Roberto Lucci, Córdoba, UTN y CeTEA.

Integrantes:

Dra. Nora Pellegri, Rosario, IFIR (CONICET-UNR)

Dra. Silvana Sommadossi, Neuquén, UNCOMA y CONICET

Dra. María Cecilia Marinelli, Rosario, IFIR (CONICET-UNR)

Dra. Adriana Márquez, Buenos Aires, INFINA (CONICET-UBA)

Dra. Eugenia Dalibon, Concepción del Uruguay, UTN-FRCU

Dr. Matías Ramírez, San Nicolás, UTN-FRSN

Dra. Josefina Dib, Rosario, IFIR (CONICET-UNR)

Dra. María Emilia Furno, Mar del Plata, INTEMA (CONICET-UNMdP)

Dr. Edgardo Benavídez, San Nicolás, UTN-FRSN

Dra. Bárbara Belén Raggiotti, Córdoba, UTN-FRC

Dra. Lucía Famá, Buenos Aires, IFIBA (CONICET-UBA)

Dra. Eliana Vaschetto, Córdoba, CITeQ (CONICET-UTN)

Dra. Angélica Heredia, Córdoba, CITeQ (CONICET-UTN)

Dra. María del Carmen García, Concepción del Uruguay, UTN-FRCU

Dra. Guadalupe Canosa, La Plata, UTN-FRLP

Dr. Damián Vázquez, Buenos Aires, CNEA-CAC

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

CONFERENCISTAS PLENARIOS

Dr. Ing. Hernan Svoboda

INTECIN (UBA/CONICET), Investigador del CONICET

Desarrollos en procesamiento de materiales metálicos: manufactura aditiva, soldadura, recubrimientos duros

Dra. Beatriz Aráoz

Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas (ITECA-CONICET-UNSAM), Investigadora del CONICET

Biomateriales 3D aplicados a regeneración de tejidos

Dr. Esteban Franceschini

Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC) e Investigador del CONICET

Optimización de electrolizadores alcalinos: materiales avanzados y diseño de prototipo.

Dra. Ing. Natalia Quici

Gerenta de Química en la Gerencia de Área Seguridad Nuclear y Ambiental (GASNyA) de CAC-CNEA- Prov. de Buenos Aires, y Profesora en UTN FRBA. Investigadora de CONICET

Nanomateriales basado en Fe para remediación ambiental

Dr. Nicolás M. Rendtorff

Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), La Plata. Investigador del CONICET

Cerámicos tradicionales de interés estratégico y patrimonial

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

CHARLA INVITADA

Dr. Lucas Peisino

Centro Experimental de la Vivienda Económica (CEVE), Córdoba. Investigador del CONICET

Componentes constructivos en base a residuos reciclados

CONVERSATORIOS (Simultáneos)

Conversatorio 1

Cómo preparar tu carrera científica

Dra. Alicia Ares, Univ. Nac. de Misiones y CONICET
Dra. Eugenia Dalibon, UTN, Fac. Reg. Concepción del Uruguay
Dr. Nicolás Rendtorff, Univ. Nac. de La Plata y CONICET

Conversatorio 2

Cómo relacionarse desde la Academia con el sector privado

Dra. Beatriz Araoz, Univ. Nac. de San Martín y CONICET
Dr. Hernán Svoboda, Univ. Nac. de Buenos Aires y CONICET
Dra. Natalia Quici, CNEA y UTN Fac. Reg. Buenos Aires

Conversatorio 3

Cómo pasar de la Academia al sector privado

Dr. Ing. Roberto Lucci, UTN Fac. Reg. Córdoba y CeTEA
Dr. Ing. Martín Duarte Guigou, UTEC y Viento Sur Ingeniería, Uruguay

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

PREMIOS Y DISTINCIONES

Categoría Estudiante de Grado

1er. Premio

Ariana Mendelevich
UTN – FRCU - Concepción del Uruguay

Nitruración iónica de AISI 316L: influencia de los parámetros de proceso en el comportamiento al desgaste y a la corrosión
Tópico 8

2do. Premio

Mateo Sandoval, Ailín Behar
CINTEMAC - Córdoba Capital

Hormigón drenante: alternativa sostenible para mitigar la contaminación sonora en urbanizaciones
Tópico 2

Categoría Fin de Grado

1er. Premio

Joaquín Arauz Legnazzi, María Pía Di Nanno
UNCPBA-FIO - Olavarria (Bs. As.)

Valorización sostenible de palas eólicas: desempeño de sus residuos en mezclas cementicias
Tópico 2

2do. Premio

Vanina Luz Ceballos
CINTEMAC- Córdoba Capital

Carbonatación de materiales de base cemento. Estudio de efecto sumidero de CO2
Tópico 2

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría Joven Profesional

1er. Premio

Luis Zorzutti
Laboratorio Vial, IMAE - Rosario

Evaluación de la deformación permanente de mezclas templadas con emulsión asfáltica
Tópico 2

2dos. Premios

Anibal Emilio Carmona
UTN – FRCU - Concepción del Uruguay

Caracterización de acero inoxidable martensítico AISI 420 bajo diferentes parámetros de nitruración iónica
Tópico 1

Matias Sebastián Regis
UTN – FRCU - Concepción del Uruguay

Efecto de los diferentes parámetros del proceso de nitruración iónica en la microestructura superficial del acero AISI 420
Tópico 1

Categoría Estudiante de Posgrado

1er. Premio

Cecilia Lucía Martinefsky
CIFICEN - FIO UNICEN - Olavarría (Bs. As.)

Optimización en la elaboración de agregados livianos para su uso como adsorbente de contaminantes
Tópico 6

2dos. Premios

Gonzalo Sebastián Cofre
IITCI - Neuquén

Caracterización de soldaduras TLP de INCONEL y su comportamiento frente a corrosión
Tópico 5

Quimey Anahí Dorsch
INTEMA - Mar del Plata

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Desarrollo y caracterización de hidrogeles basados en biopolímeros y bentonita para la remoción de ciprofloxacina
Tópico 6

Premio al mejor diseño de Poster

Carla Yamila Potiliski
Instituto de Materiales de Misiones - Posadas

Comparación e influencia de parámetros fisicoquímicos sobre la adsorción de colorantes en nanopartículas de ZnO y Al_2O_3
Tópico 6

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Índice de trabajos completos JIM 2025

TÓPICO 1

Caracterización de acero inoxidable martensítico AISI 420 bajo diferentes parámetros de nitruración iónica Pág.29
Characterization of AISI 420 martensitic stainless steel under different ion nitriding parameters.
Anibal Emilio Carmona. | Joven Profesional.

Efectos de la deformación plástica inducida por laminación multicanal sobre las propiedades mecánicas del aluminio Pág.35
Effects of Plastic Deformation Induced by Multi-Channel Rolling on the Mechanical Properties of Aluminum
Ángeles Fontana, Lorenzo Regondi. | Estudiante de Grado.

Adhesión y resistencia a la corrosión de recubrimientos PVD de AlCrN sobre acero AISI 4140 nitrurado Pág.41
Adhesion and corrosion resistance of PVD-AlCrN coatings on nitrided AISI 4140 steel
Ana Justina Maskavizan. | Estudiante de Posgrado.

Extracto de yerba mate como biohinibidor de la corrosión del aluminio Pág.47
Yerba Mate extract as a green corrosion inhibitor for aluminium
Adriana Arlet Pérez Amaro. | Estudiante de Posgrado.

Análisis de la velocidad de giro sobre uniones soldadas por Soldadura por Fricción Agitación por Puntos con Proyección Pág.54
Effect of rotational speed on welded joints produced by Projection Friction Stir Spot Welding (PFSSW)
Camila Gambarte, Román Etcheluz. | Estudiante de Grado.

Estudio comparativo de componentes impresos mediante Fusión de Cama de Polvo (PBF), deposición metálica por láser (LMD) y deposición metálica por arco eléctrico con alambre (WAAM) en AISI 316L Pág.60
Comparative study of components printed using Powder Bed Fusion (PBF), Laser Metal Deposition (LMD) and Wire Arc Metal Deposition (WAAM) on AISI 316L
Daniela Lujan Chiogna. | Estudiante de Posgrado.

Obtención de aleaciones Sn-Pb a parir de escorias formadas por SnO-PbO provenientes del proceso de soldadura de PCB Pág.66
Obtaining Sn-Pb alloys from slags from SnO-PbO from the PCB soldering process
Guillermo Alejandro Mayorga. | Joven Profesional.

Caracterización microestructural y mecánica de soldaduras laser en aceros inoxidables dúplex Pág.72
Microstructural and Mechanical Characterization of Laser Welded Duplex Stainless Steels
Damian Iván Pavicic, Gerardo González. | Estudiante de Grado.

Diseño, construcción y validación experimental de un dispositivo para Small Punch Test (SPT) Pág.78
Design, construction and experimental validation of a device for Small Punch Test (SPT)
Joaquín Neves, Gerónimo Guzmán. | Fin de Grado.

Puesta a punto y optimización de maquina Calotest para ensayos de medición de espesores y desgaste abrasivo Pág.84
Calibration and optimization of a Calotest Machine for thickness measurement and abrasive wear testing
Julián Sosa. | Estudiante de Grado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Análisis de la transformación martensítica en Co-Ni-Al a través de resistometría eléctrica Pág.90
Analysis of the martensitic transformation in Co-Ni-Al through electrical resistometry
Juan Pedro Staneck. | Estudiante de Posgrado.

Influencia de la inclinación del horno en la velocidad de solidificación local de aleaciones Al-Zn Pág.96
Influence of furnace inclination on the local solidification rate of Al-Zn alloys
Jesús Dario Tirado Montoya. | Estudiante de Posgrado.

Estudio del comportamiento tribológico de acero inoxidable austenítico tratado por nitruración iónica y texturado láser Pág.102
Study of the tribological behaviour of austenitic stainless steel treated by ionic nitriding and laser patterning
Lucas José Toer. | Estudiante de Grado.

Desarrollo de la técnica de ensayo Small Punch Test para la caracterización de alambrones de acero de alto carbono Pág.107
Development of Small Punch Test technique for characterization of high-carbon steel wires
Maria de los Ángeles Aguirre. | Estudiante de Grado.

Aceros con elevado contenido de manganeso: respuesta al desgaste abrasivo Pág.113
Steels with ultra high manganese content: response mechanisms to abrasive wear
Mayra Elizabeth Doldán Machado. | Estudiante de Posgrado.

Efecto de los diferentes parámetros del proceso de nitruración iónica en la microestructura superficial del acero AISI 420 ..... Pág.119
Effect of different parameters of the ion nitriding process on the surface microstructure of AISI 420 steel
Matias Sebastián Regis. | Joven Profesional.

Impacto de la preparación de muestras sobre la calidad superficial y la microdureza del titanio comercialmente puro (Ti G2) y Ti6Al4V (Ti G5) Pág.124
Impact of sample preparation on the surface quality and microhardness of commercially pure titanium (Ti G2) and Ti6Al4V (Ti G5)
Oriana Luján Correa, Mariela Melia. | Estudiante de Grado.

Análisis de la influencia del área efectiva de unión en el desempeño a fatiga de soldaduras PFSSW Pág.130
Analysis of the Influence of the Effective Bonding Area on the Fatigue Performance of PFSSW Welds
Pablo Catelli, Joaquín Ballerini. | Estudiante de Grado.

Instrumentación de máquina de ensayo de Charpy para la medición de tenacidad a la fractura dinámica Pág.136
Instrumentation of the Charpy testing machine for measuring dynamic fracture toughness
Pablo Salman. | Fin de Grado.

Comportamiento a fatiga de componentes metálicos con distribuciones de dureza y de tensiones residuales de compresión Pág.142
Fatigue behavior of metallic components with hardness and compressive residual stress distributions
Stefanía Yael D'Amico. | Estudiante de Posgrado.

Análisis de desgaste en aceros AISI 420 recubiertos con Cr/CrN y TiAl/TiAlN por PVD Pág.148
Wear analysis of Cr/CrN and TiAl/TiAlN PVD-coated AISI 420 steels
Sofía Latorre. | Estudiante de Grado.

Efecto del temple y revenido en la adhesión y resistencia a la corrosión de recubrimientos PVD de AlCrN sobre AISI 4140 ..... Pág.154
Effect of oil quenching and tempering on the adhesion and corrosion resistance of AlCrN PVD coatings on AISI 4140
Tomás Agustín Chaldain. | Estudiante de Grado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Evaluación del comportamiento a la corrosión de un acero AISI 316L obtenido mediante manufactura aditiva.....Pág.160
Evaluation of the corrosion behavior of an AISI 316L steel obtained by additive manufacturing
Víctor Mario Romero. | Estudiante de Grado.

TÓPICO 2

Ataque por ácidos y bases fuertes en pisos de hormigón en industrias lácteas: Técnicas de speckle dinámico.....Pág.167
Attack by strong acids and bases on concrete floors in dairy industries: Dynamic speckle techniques
Antonella Belén Benitez Wagner, Agustín Emanuel Giovannini. | Estudiante de Grado.

Durabilidad del hormigón drenante: retos, métodos de evaluación y resultados.....Pág.173
Pervious concrete durability: challenges, evaluation methods and results
Bruno Nicolas Fulginiti, Brisa Serena Bersano Zagonel. | Estudiante de Grado.

Mejora del aislamiento térmico en viviendas con placas de cemento alivianadas con EPS recuperado.....Pág.179
Improvement of thermal insulation in homes with lightweight cement boards using recovered EPS
Francisco Daoud. | Estudiante de Posgrado.

Análisis reológico de bioadhesivo a base de harina de larva de mosca soldado negro Hermetia illucens.....Pág.185
Rheological Analysis of a Bio adhesive Based on Black Soldier Fly Larvae Meal Hermetia illucens
Francisco Daniel Garcia. | Estudiante de Posgrado.

Interferometría digital aplicada al estudio de la corrosión en hormigones para pisos industriales Pág.190
Application of digital interferometry to analyze corrosion in industrial concrete floors
Francisco Emanuel Udrizar, Agustín Emanuel Giovannini. | Estudiante de Grado.

Hormigones sustentables, modificados con grafeno obtenido mediante exfoliación líquida del grafito en polvo.....Pág.195
Sustainable concretes, modified with graphene obtained through liquid-phase exfoliation of graphite powder
Ángel Gabriel Marín, Lautaro Burgos. | Estudiante de Grado.

Valorización sostenible de palas eólicas: desempeño de sus residuos en mezclas cementicias Pág.201
Sustainable valorization of wind turbine blade waste: evaluation of Its performance in cementitious composites
Joaquín Arauz Legnazzi, María Pía Di Nanno. | Fin de Grado.

Evaluación de la deformación permanente de mezclas templadas con emulsión asfáltica.....Pág.207
Evaluation of permanent deformation of tempered mixtures with asphalt emulsion
Luis Zorzutti. | Joven Profesional.

Síntesis y caracterización de material compuesto de azufre/polipirrol-óxido de grafeno reducido para baterías Li-S Pág.213
Synthesis and Characterization of a Sulfur/Polypyrrole-Reduced Graphene Oxide Composite Material for Li-S Batteries
Micaela Álvarez. | Estudiante de Posgrado.

Análisis del comportamiento de agregados de Pavimento Asfáltico Recuperado (RAP) en mezclas de hormigón Pág.219
Analysis of the behavior of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) aggregates in concrete mixtures
María Josefina Chavez, Gonzalo Illarra. | Fin de Grado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Valorización de residuos de Tetrabrik mediante el desarrollo de paneles para la industria de la construcción Pág.225
Valorization of tetrabrik waste through the development of panels for the construction industry
María Laura Gaetan. | Estudiante de Posgrado.

Hormigón drenante: alternativa sostenible para mitigar la contaminación sonora en urbanizaciones Pág.231
Pervious concrete: a sustainable alternative for noise pollution mitigation in urban developments
Mateo Sandoval, Ailín Behar. | Estudiante de Grado.

Estudio de la capa metal-fenólica generada por extractos vegetales Pág.237
Investigation of the metal–phenolic coating generated by plant extracts
Natalia Delbianco. | Estudiante de Posgrado.

Utilización de un residuo de catalizador como puzolana para inhibir la reactividad de un agregado fino. Pág.243
Use of a catalyst waste as a pozzolan to inhibit the reactivity of a fine aggregate
Rocío Peralta Ring. | Estudiante de Posgrado.

Desarrollo de adhesivo poliuretánico sustentable con enfoque en la producción de madera contralaminada (CLT) Pág.249
Development of a sustainable polyurethane adhesive with a focus on cross-laminated timber (CLT) production
Solange Nicole Aigner. | Estudiante de Posgrado.

Morteros con incorporación de celulosa reciclada. Evaluación de sus propiedades mecánicas Pág.255
Mortars with recycled cellulose incorporation: evaluation of their mechanical properties
Simón Fabrizio Beltrame, Victoria Ayelén Maccio Brnich. | Estudiante de Grado.

Valoración del comportamiento autorreparable en mezclas asfálticas modificadas con GNP y NFU Pág.260
Assessment of self-healing behavior in asphalt mixtures modified with GNP and ELT rubber powder
Selene Quatrócolo, Lautaro Ezequiel Ponce. | Estudiante de Grado.

Carbonatación de materiales de base cemento. Estudio de efecto sumidero de CO_2 ..... Pág.266
Carbonation of cement-based materials. Study of the CO_2 sink effect.
Vanina Luz Ceballos. | Fin de Grado.

TÓPICO 3

Estudio de la respuesta fotoconductora y de magnetotransporte de heteroestructuras basadas en $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{O3}$ Pág.273
Study of the photoconductive and magnetic response of heterostructures based in $La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{O3}$
Ana Sofía Pérez Albert. | Fin de Grado.

Desarrollo y fabricación de filamentos de PLA-Cu para manufactura aditiva FDM Pág.279
Development and production of PLA-Cu filaments for FDM additive manufacturing
Leticia Martina Prado Lencina, Melina de Lourdes Fasulo. | Estudiante de Grado.

TÓPICO 4

Óxidos mixtos compuestos por Zn/Al, Ni/Al y Mg/Al como potenciales catalizadores para la obtención de flavanonas Pág.286
Mixed oxides composed of Zn/Al, Ni/Al, and Mg/Al as potential catalysts for the production of flavanones
Emiliano Gabriel Fassola. | Estudiante de Posgrado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Comportamiento mecánico de aceros de la industria hidrocarburífera a temperaturas elevadas Pág.292
Mechanical behaviour of steels for the hydrocarbon industry at elevated temperatures
Arturo Gabriel González. | Fin de Grado.

Separación de litio mediante bioesponjas Pág.298
Lithium Separation Using Biosponges
Ignacio Manuel Argento Arruñada. | Estudiante de Posgrado.

Adhesivos sensibles a la presión (PSAs) acrílicos con alto contenido de carbono biogénico Pág.304
Acrylic pressure sensitive adhesives (PSAs) with high biogenic carbon
Lautaro Teper Marinelli. | Estudiante de Posgrado.

TÓPICO 5

Caracterización de muestras de óxidos de la placa tubo de los generadores de vapor de una central nuclear Argentina Pág.310
Characterization of oxide deposits removed from the tube sheet of the Steam Generators of an argentine Nuclear Power Plant
Agostina Drazer. | Joven Profesional.

Resistencia a la radiación neutrónica de polímeros utilizados en impresión 3D Pág.316
Neutron irradiation resistance of polymers used in 3D printing
Agustin Rubil, Agustín Miranda. | Estudiante de Grado.

Relevamiento geométrico de uniones soldadas con escáner óptico y sus aplicaciones Pág.322
Geometric measurement of welded joints with optical scanner and its applications
Bautista Urtasun. | Fin de Grado.

Distribución de tamaño de ex granos austeníticos en un acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1 mediante Revelado Térmico Pág.327
Distribution of former austenitic grain size in SA 508 Gr. 3 Cl. 1 steel by Thermal Etching
Edgar Fabian Cubilla Rios. | Estudiante de Posgrado.

Estudio de densificación en combustibles nucleares tolerantes a accidentes simulados (ATFs) Pág.333
Study on the densification of simulated accident tolerant nuclear fuel
Guadalupe Baigorria. | Estudiante de Grado.

Mapas de orientación y deformación remanente por ACOM-TEM en interfaces austenita-martensita de materiales elastocalóricos Pág.339
ACOM-TEM orientation and remaining deformation mapping of austenite-martensite interfaces in elastocaloric materials
Gerónimo Castro. | Estudiante de Posgrado.

Caracterización de soldaduras TLP de INCONEL y su comportamiento frente a corrosión Pág.345
Characterization of INCONEL 718 TLP welds and their corrosion behaviour
Gonzalo Sebastián Cofre. | Estudiante de Posgrado.

Determinación de la energía de activación a diferentes grados de conversión para nanocompuestos de resina epoxi Pág.351
Determination of Activation Energy at Different Degrees of Conversion for Epoxy Resin Nanocomposites
Iván Ezequiel Herold. | Estudiante de Posgrado.

Efecto de la forma de la probeta de Small Punch Test en las propiedades mecánicas de materiales de interés nuclear Pág.356
Effect of the shape of the Small Punch Test specimen on the mechanical properties of materials of nuclear interest
Israel Eliseo Sosa. | Fin de Grado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Comparación de técnicas de procesamiento para la fabricación de aspas de molinos eólicos domésticos Pág.362
Comparison of processing techniques for the manufacturing of blades for domestic wind turbines
Joaquin Bautista Castillo. | Estudiante de Posgrado.

Preparación de probetas SPT y mini-CT mediante WEDM: rugosidad, capas superficiales y diseño de dispositivos Pág.368
Preparation of SPT and mini-CT specimens by WEDM: roughness, surface layers and fixture design
Julián Alejandro Fierens. | Estudiante de Posgrado.

Espectrometría de emisión óptica en aleaciones de aluminio de la serie 5XXX Pág.374
Optical emission spectrometry in 5XXX series aluminium alloys
Julieta Daniela Mendoza. | Joven Profesional.

Mallas recubiertas con níquel nanoestructurado para la producción eficiente de hidrógeno verde Pág.378
Nanostructured nickel-coated mesh for efficient green hydrogen production
Katerina Ania Berk Moreno, Rocío Caraballo. | Estudiante de Grado.

Análisis metalográfico de la distribución de hidruros en vainas de Zry-4 ..... Pág.383
Metallographic analysis of hydrides distribution in Zry-4 cladding
Luciano Pablo González Altamura. | Estudiante de Grado.

Estudio cuantitativo y caracterización microestructural de aleaciones metálicas base Zr de interés nuclear en sistemas metaestables binarios de grado comercial Pág.388
Quantitative study and microstructural characterization of Zr-based metallic alloys of nuclear interest in commercial-grade metastable binary systems
Mayco David Décima. | Joven Profesional.

Caracterización de aleaciones de aluminio de la serie 5000 para uso en combustibles nucleares tipo MTR y blancos de producción de radioisótopos por fisión Pág.394
Characterisation of 5000 series aluminium alloys for use in MTR-type nuclear fuels and irradiation targets
Michelle Faletti. | Fin de Grado.

Análisis de transformaciones de fases en aceros inoxidables dúplex mediante técnicas dilatométricas y metalográficas Pág.400
Analysis of phase transformations in duplex stainless steels using dilatometric and metallographic techniques
Mauro Esteban Guerra. | Estudiante de Grado.

Brazo robótico para el posicionamiento de probetas sometidas a ensayos de impacto dentro de celdas calientes Pág.406
Robotic arm for positioning specimens subjected to impact tests inside hot cells
María Vanessa López Freitez. | Joven Profesional.

Cinética de transformaciones de fases en aleaciones binarias Al-U y Al-Zr Pág.413
Kinetics of phase transformation in binary Al-U and Al-Zr alloys
Rocío Jacqueline Leopold. | Fin de Grado.

Desarrollo de recubrimientos de tungsteno como barreras a la permeación de hidrógeno en aceros para fusión nuclear Pág.419
Development of tungsten coatings as hydrogen permeation barriers in steels for nuclear fusion
Santiago Ernesto Fernández. | Estudiante de Posgrado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Preparación de muestras para el estudio de los efectos de la corrosión y la irradiación sobre las propiedades mecánicas de muestras de tubos de canales refrigerantes de Zry-4 de la Central Nuclear Atucha 1 ..... Pág.425
Sample preparation for the study of the effects of corrosion and irradiation on the mechanical properties of Zry-4 cooling channel tube samples from the Atucha 1 Nuclear Power Plant.
Silvio Sosa Sánchez. | Estudiante de Posgrado.

Efectos de la composición en la difusión de hidrógeno en aceros ferrítico-martensíticos Pág.431
Effects of composition on hydrogen diffusion in ferritic-martensitic steels
Thomas Mathias Brizuela. | Estudiante de Grado.

TÓPICO 6

Tratamiento de soluciones coloreadas con Negro de Eriocromo T con un bionanocatalizador basado en Al_2O_3 y enzimas lacasas Pág.438
Treatment of Eriochrome Black T-Colored Solutions Using a Bionanocatalyst Based on Al_2O_3 and Laccase Enzymes
Agustina Itatí Nedel. | Estudiante de Grado.

Optimización en la elaboración de agregados livianos para su uso como adsorbente de contaminantes Pág.444
Optimisation of the manufacturing process for lightweight aggregates for use as contaminant adsorbents
Cecilia Lucía Martinefsky. | Estudiante de Posgrado

Comparación e influencia de parámetros fisicoquímicos sobre la adsorción de colorantes en nanopartículas de ZnO y Al_2O_3 ..... Pág.450
Comparison and influence of physicochemical parameters on dye adsorption on ZnO and Al_2O_3 nanoparticles
Carla Yamila Potiliski. | Estudiante de Posgrado.

Síntesis de nanofibras poliméricas por electrospinning para la eliminación de disruptores endócrinos presentes en aguas Pág.456
Polymeric nanofiber synthesis by electrospinning for endocrine disruptor removal from water
Camila Llulia Torres Pons. | Estudiante de Posgrado.

Aplicación de diseño estadístico de experimentos para la optimización de la adsorción de arsénico en arcillas regionales Pág.462
Application of statistical design of experiments for the optimization of arsenic adsorption in regional clays
Cristal Villarrubia, Marco André Schmieder Balbi. | Estudiante de Grado.

Desarrollo y evaluación de espumas cerámicas para la degradación de contaminantes por proceso Fenton Pág.468
Development and evaluation of ceramic foams for the degradation of contaminants via Fenton process
Débora Belén Tagua. | Estudiante de Posgrado.

Adsorción de metales tóxicos en flujo continuo mediante el uso de bioadsorbente Pág.474
Adsorption of toxic metals ions in continuous flow using a bioadsorbent
Emiliano Centurión. | Fin de Grado.

Recubrimientos nanotubulares de TiO_2 por oxidación anódica de titanio en glicerol para remoción fotocatalítica de 4-clorofenol Pág.480
TiO_2 nanotubular coatings by anodic oxidation of titanium in glycerol for photocatalytic removal of 4-chlorophenol
Estela Sabrina Pavón. | Estudiante de Posgrado.

Síntesis verde de nanoestructuras basadas en hierro destinadas al tratamiento de aguas Pág.486
Green synthesis of iron-based nanostructures for water treatment
Fionna María Andrea Fasce. | Estudiante de Grado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Efecto de modificación de nanocristales de celulosa sobre la morfología y propiedades de espumas de poliuretano Pág.492
Effect of cellulose nanocrystal modification on the morphology and properties of polyurethane foams
Julieta Mariel Lorenz. | Estudiante de Posgrado.

Adsorción de Negro de Eriocromo T sobre películas nanoporosas de Al_2O_3 sintetizadas con diferentes electrolitos Pág.498
Adsorption of Eriochrome Black T on nanoporous Al_2O_3 films synthesized with different electrolytes
Lara Camila Dwojak. | Estudiante de Grado.

Optimización de la adsorción de plomo en flujo continuo mediante la aplicación de diseño estadístico de experimentos Pág.504
Optimization of lead adsorption in continuous flow using statistical experimental design
Marco André Schmieder Balbi, Cristal Villarrubia. | Estudiante de Grado.

Síntesis anódica de recubrimientos nanoestructurados basados en hierro para el tratamiento de aguas Pág.509
Anodic synthesis of iron-based nanostructured coatings for water treatment
Noelia Isabel Kozlowski. | Estudiante de Posgrado.

Influencia del voltaje de anodización de recubrimientos de TiO_2 en la remoción fotocatalítica de 4-clorofenol Pág.515
Influence of anodization voltage of TiO_2 coatings on the photocatalytic removal of 4-chlorophenol
Noelia Lara Maydana. | Fin de Grado.

Tecnologías alternativas para el tratamiento de los lixiviados de residuos sólidos urbanos Pág.521
Alternative technologies for the treatment of municipal solid waste leachate
Nahuel Rodríguez Minuet. | Estudiante de Posgrado.

Desarrollo y caracterización de hidrogeles basados en biopolímeros y bentonita para la remoción de ciprofloxacina Pág.527
Development and characterization of hydrogels based on biopolymers and bentonite for ciprofloxacin removal
Quimey Anahí Dorsch. | Estudiante de Posgrado.

Rendimiento de la regeneración de un nanoadsorbente de Al_2O_3 para el tratamiento de soluciones con Negro de Eriocromo T Pág.533
Regeneration performance of an Al_2O_3 nanoadsorbent for the treatment of solutions with Eriochrome Black T
Rocío Magalí Bitchatchi. | Estudiante de Grado.

Estudio de la detección óptica de $Cr_2O_7^{2-}$ empleando una red metal-orgánica luminiscente de Y^{3+} dopada con Tb^{3+} Pág.539
Study of the Optical Detection of $Cr_2O_7^{2-}$ Using a Luminescent Y^{3+}-Based Metal-Organic Network Doped with Tb^{3+}
Rosmaira del Jesús Martínez Villarroel. | Estudiante de Posgrado.

Síntesis y evaluación de la capacidad de adsorción de colorantes en distintas fases de nanoalúmina Pág.545
Synthesis and evaluation of dye adsorption capacity on different nanoalumina phases
Sergio Santino Fonti. | Estudiante de Grado.

Síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs) con potencial aplicación para remediación de aguas Pág.551
Synthesis of metal-organic frameworks with potential water remediation applications
Santiago Sirena, Andrés Esteban Burbano Velasco. | Estudiante de Grado.

Síntesis de materiales mesoporosos renovables para la remoción de contaminantes acuosos Pág.557
Synthesis of renewable mesoporous materials for the removal of aqueous contaminants
Sergio Tomas Farias Padilla. | Estudiante de Posgrado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

TÓPICO 7

Recubrimientos antibacterianos sobre aleaciones de titanio Pág.563
Antibacterial coatings on titanium alloys
Abril Chaves Bertin. | Estudiante de Grado.

Nanopartículas poliméricas preparadas por electrospray coaxial para liberación controlada de embelina Pág.569
Polymeric nanoparticles prepared by coaxial electrospray for controlled embelin release
Agustín Martínez Cebada, Ana Laura Suarez Segura. | Fin de Grado.

Impresión 3D de piezas elaboradas con la técnica FDM (Fused Deposition Modeling) utilizando microesferas de SiO2. ..... Pág.575
3D printing of components made with the FDM technique using SiO2 microspheres
Ana Paula Rolón. | Estudiante de Grado.

Reproducción del comportamiento de estructuras óseas, mediante impresión 3d: resultados preliminares Pág.581
Reproducing bone structures behavior using 3D printing: Preliminary results
Emiliano Albarracín. | Joven Profesional.

Diseño de estructuras porosas para implantes metálicos osteointegrables fabricados mediante manufactura aditiva Pág.587
Design of porous structures for osseointegration in additively manufactured metallic implants
Fernando Roberto Gómez. | Estudiante de Posgrado.

Desarrollo de fantomas y nanopartículas magnéticas con potencial aplicación en hipertermia Pág.593
Development of phantoms and magnetic nanoparticles with potential application in hyperthermia
Justo Dietrich. | Estudiante de Posgrado.

Estudios de la precipitación de calcio sobre titanio de uso biomédico mediante ensayo de inmersión en SBF Pág.599
Immersion testing in SBF to study the precipitation of Ca on biomedical titanium
Juliana Inés Kohan. | Estudiante de Posgrado.

Estudio y caracterización de superficies para la aleación Ti6Al4V ELI con distintos tratamientos térmicos Pág.604
Study and Characterization of Surfaces of Ti6Al4V ELI alloy with different heat treatments
Ludmila Soria, Ramiro Sánchez. | Estudiante de Grado.

Efecto de los dopantes en la resistencia a la corrosión de recubrimientos DLC sobre Ti6Al4V mediante PA-CVD Pág.609
Influence of dopants on the corrosion resistance of DLC coatings deposited by means of PA-CVD on Ti6Al4V alloy
Matias Federico Álvarez. | Fin de Grado.

Evaluación reológica, mecánica y morfológica de pastas para relleno óseo Pág.615
Rheological, mechanical and morphological evaluation of bone filler pastes
Rafael Rodríguez Acosta. | Fin de Grado.

TÓPICO 8

Nitruración iónica de AISI 316L: influencia de los parámetros de proceso en el comportamiento al desgaste y a la corrosión Pág.621
Plasma nitriding on AISI 316L: influence of process parameters on wear and corrosion resistance
Ariana Mendelevich. | Estudiante de Grado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Microestructura y comportamiento al desgaste de un recubrimiento de matriz metálica reforzada con WC.....Pág.627
Microstructure and wear behavior of a WC-reinforced metal matrix coating
Carolina García Díaz. | Estudiante de Posgrado.

Comportamiento térmico de materiales compuestos de ácido poliláctico reforzado con fibras naturales tratadas alcalinamente.....Pág.633
Thermal behavior of composites materials based in polylactic acid reinforced with natural fibers treated with alkali
Carlos Ramírez Borrero. | Estudiante de Posgrado.

Optimización de síntesis de hidróxidos dobles laminares como agroinsumo sustentable Pág.639
Optimization of Layered Double Hydroxides Synthesis as a Sustainable Agroinput
Gabriel Alejandro Viduzzi. | Estudiante de Posgrado.

Formulación y estudio de las propiedades de films orgánicos con nanopartículas CuNi aplicados a packaging de alimentos.....Pág.645
Formulation and study of the properties of organic films with CuNi nanoparticles applied to food packaging
Yamila Ayelén Illanez. | Estudiante de Posgrado.

TÓPICO 9

Estudio del efecto de la humedad en la conductividad iónica de electrolitos poliméricos para baterías de litio.....Pág.651
Humidity on the Ionic conductivity of polymeric electrolytes for lithium batteries
Agustín Vergalito. | Estudiante de Posgrado.

Control automatizado independiente de filament winding para recipientes cilíndricos de material compuesto.....Pág.657
Independent automated control system for filament winding of cylindrical composite vessels
Diego Sancio. | Estudiante de Posgrado.

Optimización de Liners de HDPE para almacenamiento de hidrógeno mediante nanorefuerzos inorgánicos Pág.663
Optimization of HDPE Liners for hydrogen storage using inorganic nanoreinforcements
Julián Soldani. | Estudiante de Posgrado.

Estudio comparativo de adhesión interlaminar y propagación de daño por emisión acústica en laminados FML GLARE y CARALL.....Pág.668
Comparative Study of Interlaminar Adhesion and Damage Propagation by Acoustic Emission in GLARE and CARALL FML Laminates
Kenny Armando Salazar Yantas. | Estudiante de Posgrado.

Evaluación de las propiedades mecánicas en perfiles de aluminio extruidos de la serie 5xxx para uso aeronáutico Pág.674
Evaluation of mechanical properties of 5xxx series extruded aluminum profiles for aeronautical use
Mauricio Garay, Mariana Pronyk. | Estudiante de Grado.

Diseño y síntesis de materiales catódicos libres de cobalto para baterías de ion-Li Pág.680
Design and synthesis of cobalt-free cathode materials for Li-ion battery
Pablo Nicolas Mendoza. | Estudiante de Posgrado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Proceso de fabricación y caracterización de aleación de uso aeronáutico Pág.686
Manufacturing process and analysis of aeronautical-grade alloys
Tomás Oscar González Gamboa. | Estudiante de Grado.

TÓPICO 10

Resina epoxi fotopolimerizada, modificada con PCL-b-PEO, para aplicación en Impresión 3D Pág.692
Photopolymerized epoxy resin, modified with PCL-b-PEO, for 3DPrinting application
Ailín Mateos. Estudiante de Posgrado

Estudio de las propiedades mecánicas y térmicas del sistema Co-Ni-Al mediante dinámica molecular Pág.698
Study of the thermo-mechanical properties of the Co-Ni-Al system using molecular dynamics
Facundo Arriaga. | Estudiante de Posgrado.

Análisis de la retrodifusión de electrones y la generación de rayos X en sonda de electrones basado en Monte Carlo Pág.704
Backscattering of electrons and generated X ray analysis in electron probe based on Monte Carlo
Facundo Martín Bilbao. | Estudiante de Grado.

Caracterización microestructural y mecánica en probetas miniaturizadas de acero 304L y Zircaloy-4 mecanizadas por EDM y AWJM Pág.710
Microstructural and mechanical characterization of miniaturized 304L and Zircaloy-4 steel specimens machined by EDM and AWJM
Nicolás Iriberri. | Joven Profesional.

R-LABSE: revelador húmedo no acuoso de polvos suspendidos Pág.716
R-LABSE: wet non-aqueous developer of suspended powders
Paóla Ángela Acosta Malimon. | Estudiante de Grado.

Caracterización de la parte metálica del meteorito Esquel mediante microscopía electrónica de barrido Pág.720
Characterization of the metallic part of the Esquel meteorite using scanning electron microscopy
Paula Alderete. | Estudiante de Grado.

Caracterización interna del meteorito Esquel mediante tomografía computarizada de rayos X (micro-CT) Pág.726
Internal characterization of the Esquel meteorite using X-ray computed tomography (micro-CT)
Marcelo Yamil Paz. | Joven Profesional.

TÓPICO 01

Materiales para la industria metalmecánica

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Caracterización de acero inoxidable martensítico AISI 420 bajo diferentes parámetros de nitruración iónica.

Characterization of AISI 420 martensitic stainless steel under different ion nitriding parameters.

Presentación: 26/09/2025

Aníbal Emilio Carmona
carmonaa@frcu.utn.edu.ar

Directores: Raúl Charadia, Sonia Patricia Brühl

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Concepción del Uruguay – Argentina

Resumen

La nitruración iónica de aceros inoxidables martensíticos es un tema que está en desarrollo, ya que este proceso mejora las propiedades mecánicas manteniendo en gran medida las propiedades anticorrosivas. En este trabajo se estudiaron distintas condiciones de nitruración del acero inoxidable AISI 420, que originan distintos comportamientos al desgaste y corrosión. Se realizaron mediciones de espesores de capa, mediciones de dureza en superficie y en profundidad, pruebas de pasivación usando sulfato de cobre pentahidratado, ensayos de desgaste Pin On Disk (ASTM G99) y abrasivo.

El cambio de parámetros de proceso produjo capas nitruradas de distinto espesor, pero el espesor de capa nitrurada y la dureza no son los únicos factores que determinaron la resistencia al desgaste adhesivo o abrasivo, sino también la microestructura de las mismas, pues otras propiedades mecánicas entran en juego. Y la resistencia a la corrosión estuvo influenciada por la homogeneidad de las capas más exteriores.

Palabras clave: nitruración iónica, desgaste, corrosión, acero inoxidable

Abstract

Ion nitriding of martensitic stainless steels is a developing topic, as this process improves mechanical properties while maintaining the anticorrosive properties. In this work, different nitriding conditions of AISI 420 stainless steel have been studied, which produce distinct wear and corrosion behaviors. Layer thickness measurements, surface and in depth hardness measurements, passivation tests using copper sulfate pentahydrate, and pin-on-disk wear tests (ASTM G99) and abrasive tests were performed.

The change in process parameters produced nitrided layers of different thicknesses. The thickness of the nitrided layer and hardness were not the only factors that determined resistance to adhesive or abrasive wear; also the microstructure of the layers and other mechanical properties had influence. Corrosion resistance was influenced by the homogeneity of the outermost layers.

Keywords: ion nitriding, wear, corrosion, stainless steel

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El acero inoxidable martensítico AISI 420 es ampliamente utilizado en la industria, para ejes, cuchillas, piezas de máquinas y herramientas, la cual demanda una constante mejora al comportamiento al desgaste y a la corrosión, para alargar su vida útil y disminuir los periodos de mantenimientos en esas piezas.

Como en muchas aplicaciones no se puede reemplazar este tipo de acero por sus propiedades específicas, se opta por realizar un tratamiento en superficie para mejorar las propiedades mecánicas, aumentando la duración de esa pieza en la máquina, respetando sus propiedades en volumen. Para mejorar las propiedades mecánicas y homogeneizar el material se puede realizar al acero un tratamiento térmico de temple y revenido. (Tuckart et al. 2007). Para incrementar la resistencia al desgaste y mantener las propiedades anticorrosivas se pueden emplear técnicas de modificación superficial asistidas por plasma.

La nitruración iónica o por plasma es un proceso termoquímico de difusión que endurece la superficie de un metal mediante la introducción de nitrógeno en la red cristalina, donde puede quedar en solución o formar compuestos como nitruros. (Toro et al. 2003). Con este tratamiento se logra un incremento de dureza mayor al que se obtiene en un tratamiento térmico y aumenta en consecuencia la resistencia al desgaste. (Dong 2010; Li, et al 2017). El desafío es encontrar un compromiso entre la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al nitrurar por plasma en un equipo de laboratorio, un acero inoxidable martensítico AISI 420. Se trabajó con muestras nitruradas en distintas condiciones de temperatura, tiempo, densidad de corriente y proporciones de gases. Se redujo el tiempo tradicional de 10-15 horas a 6 horas. Se analizó la resistencia al desgaste con ensayos de adhesión pin on disk y abrasivos de un cuerpo mediante ensayos de Scratch Test. Se evaluó la corrosión mediante pruebas de pasivación usando sulfato de cobre pentahidratado.

Desarrollo

Experimental

Las probetas utilizadas fueron discos de 2 mm de espesor y 25,4 mm de diámetro, cortadas de una plancha, con un tratamiento térmico de temple y revenido para elevar la dureza y la homogeneidad de las muestras. Luego del tratamiento térmico las probetas se lijan hasta granulometría 1000 y se realizaron medidas de dureza en superficie.

Las distintas condiciones de nitruración se muestran en la siguiente tabla, se mantuvo constante el tiempo de tratamiento en 6 h y la temperatura en 420 °C. El contenido de nitrógeno de la mezcla N2-H2 que se usó para nitrurar, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de nitruración

Condición	Contenido de N2	Corriente (mA)
C1	27 % N_2	65
C2	27% N_2 – 72,3% H_2	40
C3	20% N_2 – 80% H_2	65
C4	20% N_2 – 80% H_2	40
C5	15% N_2 – 84,7% H_2	40

La caracterización microestructural se presenta en otro trabajo enviado al mismo evento (JIM 2025), por lo tanto, en este trabajo solo se mencionan los resultados pues se relacionan con los de este trabajo.

Para evaluar la resistencia a la corrosión, después del nitrurado, las muestras fueron pulidas con pasta de diamante de 1 µm, y transcurridas las 24 hs de reposo se realizó la prueba de pasivación con sulfato de cobre pentahidratado.

Para caracterizar la resistencia al desgaste se realizaron ensayos de desgaste de abrasión de un solo cuerpo con una máquina de Scratch Test (ASTM C1624 – 05), con un recorrido de 10 mm y una carga constante de 10 N. También se realizaron se realizaron ensayos de desgaste adhesivo rotatorio tipo Pin On Disk (ASTM G99), con contraparte de alúmina, una carga de 5 N y una distancia de 500 m.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados

Microestructura y dureza

En la figura 1 se presenta las micrografías de las secciones transversales de la muestras tratadas (C4 y C5) ya que son las más representativas por tener espesor de capa similares y microestructuras distintas.

En todos los casos se puede observar una capa que se ve blanca al atacarla con el reactivo de Vilella, la que se corresponde con una solución sólida supersaturada de nitrógeno en la red martensítica llamada martensita expandida como se ha reportado en la literatura. (Borgioli. 2022; Kim. et al 2003).

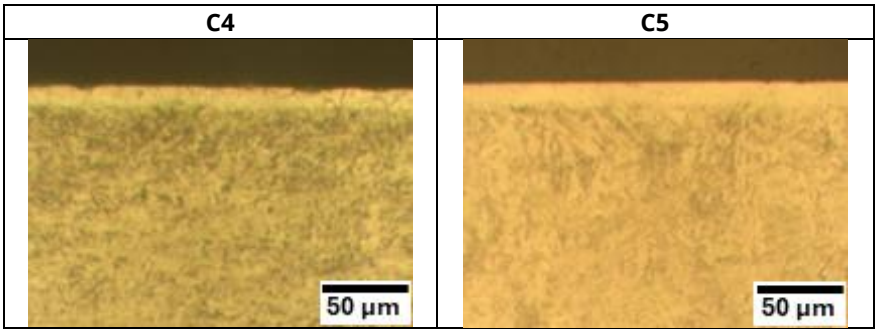


Figura 1: micrografías de capas nitruradas para las condiciones de nitruración (C4 y C5).

Con respecto a las mediciones de espesor de capa, la C1 y C2 tienen un espesor de capa promedio de 8 ± 1 µm, la C3 un promedio de 10 ± 1 µm y C4 y C5, alcanzan 16 ± 2 µm. Se puede observar que los espesores de capa en general tienen una tendencia a aumentar con la disminución contenido de nitrógeno en la mezcla gaseosa y la disminución de la densidad de corriente.

Se observa que la capa C5 es más homogénea y que no presenta fisuras. Sin embargo, las muestras C4 presentan notables fisuras, las cuales podrían ser consecuencia de las altas tensiones generadas en la red cristalina generadas por la saturación expandida en superficie.

Las mediciones de dureza después de la nitruración de las muestras se muestran en la siguiente figura.

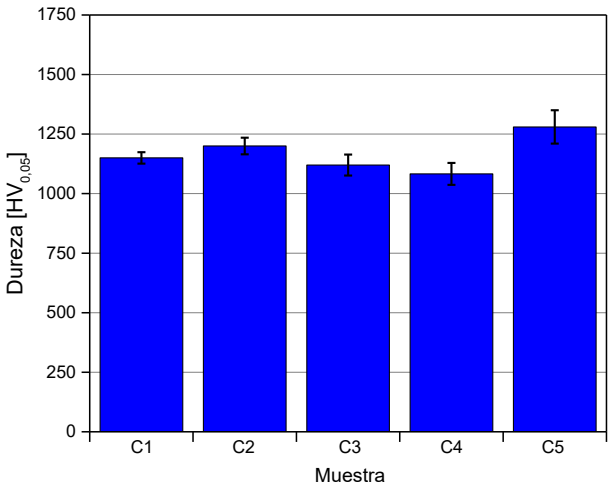


Figura 2: Mediciones de dureza de las probetas antes y después de la nitruración.

La dureza aumentó después de la nitruración, además las diferencias de durezas entre las distintas condiciones de nitruración son similares en el orden de 1100 [HV]. La condición C5 tiene un valor más alto de dureza superficial y mejor gradiente de dureza en profundidad (mostrado en el trabajo de Matías Regis). Las demás capas son de menor espesor y menos compactas.

Desgaste

En el siguiente grafico se observan las pérdidas de volumen desgastado en el ensayo del tipo Pin On Disk de las cinco condiciones de nitruración y la patrón.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

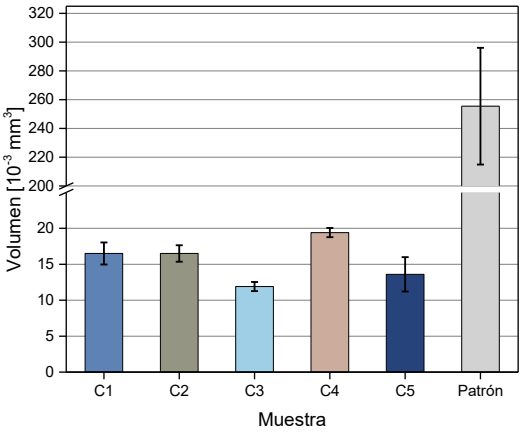


Figura 3: Volumen desgastado en ensayos Pin On Disk de las muestras nitruradas y patrón.

Se observa en la figura 3 que las muestras nitruradas tienen mejor comportamiento al desgaste que la sin nitrurar, el volumen desgastado es 16 veces menor que el patrón.

Comparando las muestras nitruradas, particularmente las C4 con mayor porcentaje de nitrógeno en la mezcla gaseosa presentó un mayor volumen desgastado. Esto podría ser atribuido a las microfisuras superficiales que produjo desprendimientos y esos pueden formar parte de partículas que generan un efecto abrasivo aumentando el desgaste. En el siguiente grafico se ven las profundidades de huella de los ensayos de Pin On Disk.

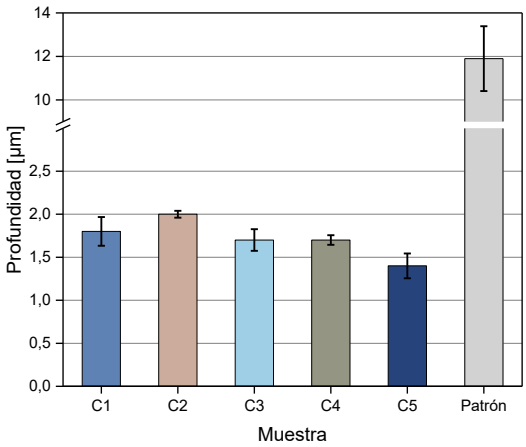


Figura 4: Profundidad de huella de muestras nitruradas y patrón.

Se observa que la profundidad de huella de las nitruradas es menor que la patrón y no están relacionadas directamente al volumen perdido porque las huellas son de distintos anchos, que puede estar atribuido a la homogeneidad de la capa de cada condición. Además, se puede observar que la profundidad de la huella es de 2 µm, la cual es menor que la capa de cualquiera de las condiciones de nitruración, siendo la menor de las capas de 8 µm.

En la figura 5 se observan micrografías superficiales de las huellas de Pin On Disk en los casos C4 y C5.

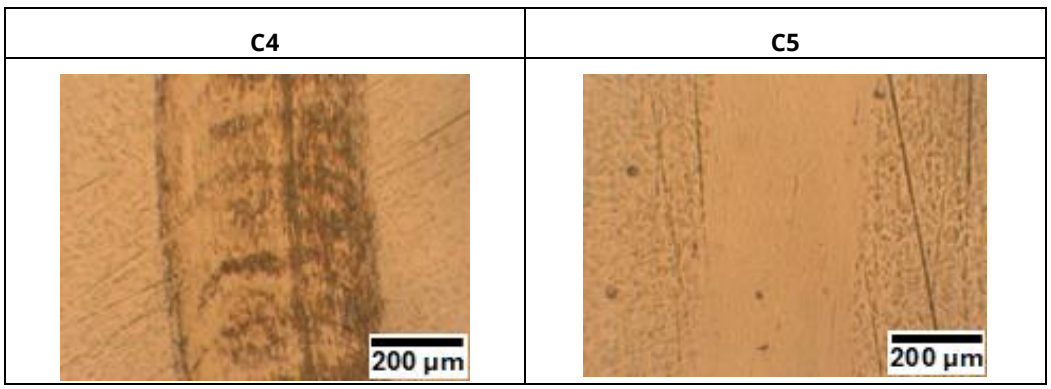


Figura 5: huellas de desgaste de Pin On Disk para las muestras C4 y C5.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se observa que la muestra C4 hay arrastre de material, microfisuras y oxidación. Y la C5 el daño es mínimo, solo se están desbastadas las crestas de rugosidad.

Ensayos de abrasión de un solo cuerpo

Este ensayo se realiza en una máquina de Scratch Test o rayado, con una carga constante. En la figura 6 se muestran los perfiles de las huellas de los ensayos de desgaste abrasivo de carga 10N.

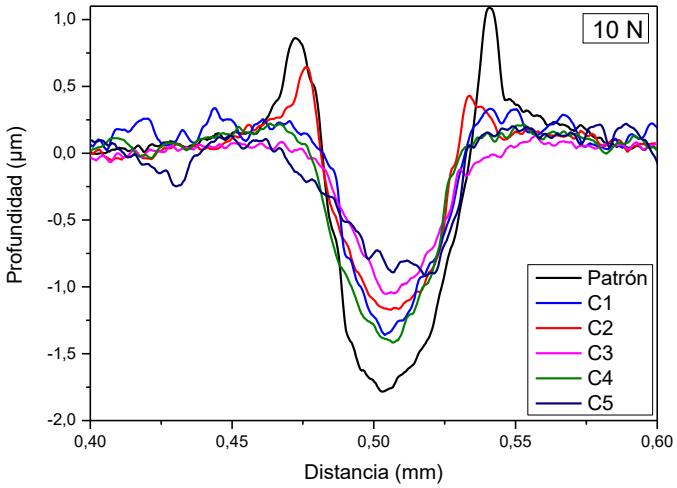


Figura 6: Perfiles de los ensayos abrasivos con 10N de carga.

Como se observa en la figura 6 las muestras nitruradas se comportan mejor que la patrón, y entre las nitruradas, la C5 es la presento menor deformación plástica y profundidad de huella. Esto puede estar atribuido a la capa de mayor espesor y más compacta como se vio en los ensayos de Pin On Disk y la muestra C4 mostro la condición más crítica lo cual puede estar relacionado a las microfisuras superficiales.

A continuación, se muestran las imágenes de las huellas de desgaste abrasivo para las condiciones de nitruración C5, C4 y una probeta patrón.

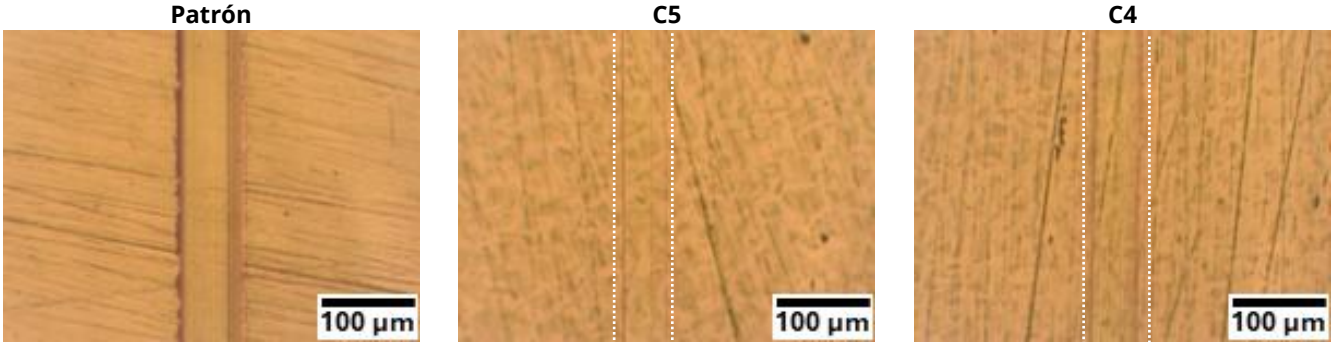


Figura 7: Las imágenes representan las huellas de desgaste de abrasión de un cuerpo con una carga de 10N.

Como puede observarse en las imágenes, la huella correspondiente a la muestra C4 está mas marcada que la de la muestra C5, lo cual se correlaciona con los perfiles de la figura 4, donde esta última presenta una huella con menor profundidad.

Corrosión

Las pruebas de pasivación con sulfato de cobre pentahidratado se resumen en la tabla 2. Este ensayo de sensibilización permite evaluar al óxido pasivante, pues detecta la presencia de hierro libre, cuando se deposita cobre. Este procedimiento está previsto en la norma ASTM A967.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2: resultados del ensayo de sensibilización con sulfato de cobre

Muestras	Tiempo de deposición (s)
C1	18 (s)
C2	23 (s)
C3	40 (s)
C4	140 (s)
C5	no depositó pasados los 6 min.

Como puede observarse en la tabla anterior las muestras con capas de menor espesor presentaron un tiempo de deposición menor que las muestras con mayor espesor, es decir, que las capas fueron protectoras independientemente de las fisuras que se observaron en la sección transversal. Sin embargo, la C4 presenta microfisuras y dio más desfavorable respecto a la C5 a la prueba antes mencionada.

En la figura 8 se pueden ver las muestras sin el ataque, sin deposición y con deposición.

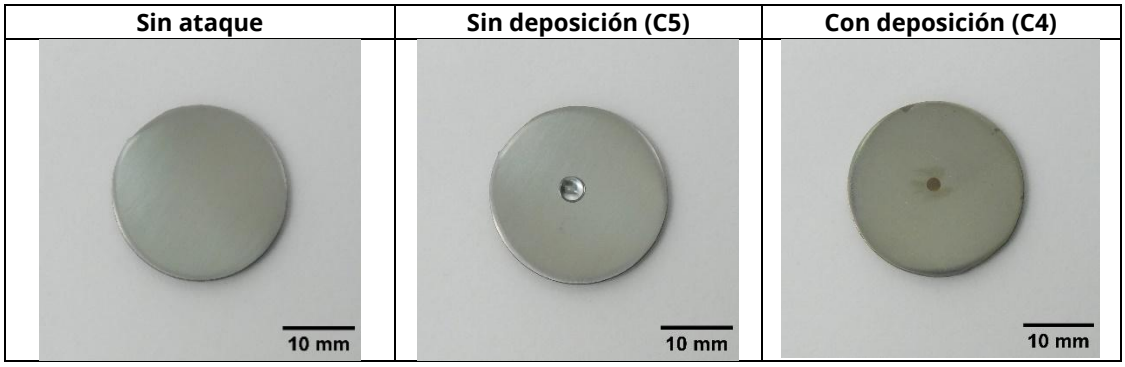


Figura 8: imágenes de los ensayos de pruebas de pasivación usando sulfato de cobre pentahidratado, con la probeta sin ensayar, con el ensayo sin depositar y con ensayo con deposito.

Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados presentados, se puede indicar lo siguiente.

Las muestras presentaron buena resistencia al desgaste, sin embargo, se observó que la muestras que con igual o similar espesor de capa (C4 y C5) presentan comporta tiene mayor pérdida de volumen en Pin On Disk que puede estar relacionado con las microfisuras superficiales. Vale aclarar que, para poder analizar resultados más representativos de desgaste, se deberían hacer ensayos más severos que afecten en mayor profundidad la capa nitrurada.

En los ensayos de pasivación quedó en evidencia que las condiciones de nitruración que lograron mayor espesor de capa y homogeneidad se comportaron mejor a la corrosión.

Referencias

Borgioli F. (2022), The “expanded” phases in the low-temperature treated stainless steels: a review, Metals 12 331, https://doi.org/10.3390/met12020331.

Dong H. (2010), S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys, International Materials Reviews, 55, 65-98, doi: https://doi.org/10.1179/095066009X12572530170589

Kim S.K., Yoo J., Priest J., Fewell M., (2003), Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma, Surf. Coat. Technol. 163–164 380–385, doi: https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00631-X.

Li Y., Y. He, J. Xiu, W. Wang, Y. Zhu, B. Hu, (2017), Wear and corrosion properties of AISI 420 martensitic stainless steel treated by active screen plasma nitriding, Surface & Coatings Technology 329 184-192, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.09.021

Toro A., W.Z. Misiolek, A.P. Tschiptschin, (2003), Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel, Acta Mater. 51 3363–3374, doi: https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00107-1

Tuckart W., E. Forlerer, L. Iurman, (2007), Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel, Surf. Coat. Technol. 202 199–202, doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.107

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Efectos de la deformación plástica inducida por laminación multicanal sobre las propiedades mecánicas del aluminio

Effects of Plastic Deformation Induced by Multi-Channel Rolling on the Mechanical Properties of Aluminum

Presentación: 26/09/2025

Ángeles Fontana[1], Lorenzo Regondi[1]
afontana@frsn.utn.edu.ar, lregondi@frsn.utn.edu.ar

Director: M. Romanyuk[1]

[1] Línea Tecnología de Procesos, Departamento de Metalurgia - DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, Colón 332, 2900, San Nicolás de los Arroyos, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Este trabajo presenta resultados del comportamiento mecánico de aluminio puro (utilizado como conductor eléctrico) deformado mediante laminación multicanal a escala piloto. Se estudia la evolución de las propiedades mecánicas del material en función de la deformación ocasionada por cada canal. Se seleccionan cuatro condiciones para identificar las etapas representativas de deformación acumulada del material. Cada una incluye caracterización por tracción uniaxial y estudio microestructural mediante EBSD. Este estudio tiene como objetivo establecer correlaciones entre el grado de deformación acumulada, el comportamiento mecánico y la evolución de la microestructura de cables de aluminio utilizados como conductores eléctricos.

Palabras clave: Aluminio; deformación acumulada; laminación multicanal; EBSD; tracción.

Abstract

This work analyzes the mechanical behavior of high-purity aluminum (used as an electrical conductor) deformed through pilot-scale multi-channel rolling. The evolution of mechanical properties is evaluated based on the deformation induced in each pass. Four processing conditions were selected to represent different stages of accumulated deformation. Each condition was characterized using uniaxial tensile testing and EBSD. The objective is to establish correlations between the degree of plastic deformation, mechanical behavior, and crystallographic orientation changes in aluminum to enhance its performance in electrical conductor applications.

Keywords: Aluminum; accumulated deformation; multi-channel rolling; EBSD; tensile behavior.

Introducción

El aluminio es un metal ampliamente utilizado en aplicaciones industriales debido a su baja densidad, buena conductividad eléctrica y térmica, alta resistencia a la corrosión y facilidad de conformado. Dentro de las aleaciones de este metal, la serie 1xxx, incluye al aluminio con una pureza igual o superior al 99,0%, que es especialmente relevante para usos eléctricos, donde se requiere alta conductividad (Davis, 1993).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El aluminio de alta pureza presenta una microestructura relativamente blanda y dúctil. Sin embargo, su resistencia se puede mejorar mediante procesos de deformación en frío, como la laminación, lo que genera un endurecimiento por deformación (*work hardening*). Esto produce un aumento en la densidad de dislocaciones, formación de subgranos y eventualmente texturas cristalográficas preferenciales (Abbaschian, Abbaschian, & Reed-Hill, 2009).

Una técnica efectiva para inducir deformación severa es la laminación multicanal, un proceso que permite acumular grandes cantidades de deformación plástica sin una variación importante en la geometría final del material. Este tipo de procesamiento puede generar modificaciones significativas en las propiedades mecánicas y en la microestructura, incluso en materiales puros como el aluminio (Dieter, 1986).

En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo analizar la evolución de las propiedades mecánicas y microestructurales del aluminio puro (serie 1xxx), deformado a través de laminación multicanal. Se caracterizan cuatro condiciones de deformación acumulada mediante ensayos de tracción uniaxial, análisis microestructural por microscopía electrónica de barrido (SEM) contemplando *Electron Backscatter Diffraction* (EBSD), y se correlacionan los resultados obtenidos con los mecanismos de endurecimiento asociados al proceso.

Desarrollo

Metodología

El material utilizado como punto de partida en este estudio corresponde a un cable de aluminio de alta pureza, de sección cuadrada y suministrado en estado torsionado (Tabla 1).

Tabla 1: Composición química del material en estudio (% wt.)

% Si	% Fe	% Cu	% Mn	% Cr	% Ni	% Zn	% Ti	% Mg	% Al
0,046	0,117	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003	Resto

El procedimiento experimental de deformación del metal contempla varias etapas sucesivas. En primer lugar, se lleva a cabo el enderezamiento del cable torsionado y corte de varillas en segmentos aptos para los ensayos. Luego, se registran las dimensiones iniciales (longitud, altura, espesor) de cada muestra. La deformación se aplica mediante un laminador piloto que permite la deformación multicanal, provisto de rodillos acanalados. El material se lamina mediante 12 canales consecutivos. Se realizan dos pasadas de laminación por cada canal y entre ellas se aplica una rotación axial de 90° a fin de favorecer la distribución homogénea de la deformación. Para su caracterización, se seleccionan cuatro condiciones representativas del grado de deformación acumulada: material sin laminar, dos condiciones intermedias y último canal. Las condiciones experimentales se denominan de la siguiente manera: M0 (AR – material sin laminar), M1 (laminado hasta el canal 5), M2 (laminado hasta el canal 9) y M3 (laminado hasta el canal 12).

Las muestras obtenidas se embuten inicialmente en resina odontológica para facilitar la manipulación durante el corte. Se realizan cortes transversales y longitudinales del alambre. Posteriormente, estos cortes son incluidos en resina fría EpoFix (Struers) con carga de partículas metálicas conductoras Buehler. La preparación superficial incluye una etapa de desbaste con papeles de SiC con una granulometría que varía entre 800 y 1200, empleando una velocidad de 150 rpm y una carga de 18 N. A continuación, se realiza un pulido secuencial utilizando paños con suspensión acuosa de diamante Struers de 9 µm durante 5 minutos, 3 µm durante 3 minutos y 1 µm durante 2 minutos, con una velocidad de 120 rpm y una presión constante de 18 N. Luego, se aplica un pulido final con sílica coloidal Allied de 0,05 µm durante 10 minutos a 100 rpm con la misma presión. Finalmente, las muestras se pulen con una pulidora Vibromet y sílica coloidal 24 horas, sin carga adicional para lograr una superficie óptima para el análisis EBSD. La aplicación de la técnica de EBSD se lleva a cabo en un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 integrado con un sistema de análisis EBSD, lo que permite obtener los diferentes mapas: de orientación, de límites de grano y figuras de polo inversas o (IPF). Por su parte, los ensayos de tracción son realizados en una máquina universal (JINAN TE WDW-30), con una velocidad de ensayo de 2,00 mm/min.

Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos de tracción muestran una clara tendencia al aumento de resistencia mecánica y disminución de ductilidad como consecuencia del aumento de la deformación generada por las pasadas sucesivas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2: Resultados de los parámetros obtenidos mediante ensayos de tracción para cada condición de deformación

Condición de deformación	Tensión Máxima (MPa)	Elongación Total (mm)	Alargamiento (%)	Reducción del Espesor (%)
M0	67,0	23,0	12,6	30,3
M1	117	4,00	2,11	27,6
M2	113	3,00	1,31	14,4
M3	120	3,00	1,04	18,6

Los ensayos de tracción realizados sobre las distintas condiciones del material (M0 a M3) revelan una evolución clara y progresiva en las propiedades mecánicas del aluminio puro sometido a deformación acumulada por laminación multicanal. En primer lugar, se observa un aumento sostenido en la tensión máxima soportada por el material, pasando de 67 MPa en la condición inicial (M0) a valores cercanos a 120 MPa en la condición más avanzada (M3), como se muestra en la Tabla 2. Este incremento evidencia un marcado proceso de endurecimiento por deformación en frío, atribuible a la acumulación de dislocaciones en la red cristalina, lo que dificulta el movimiento relativo entre planos atómicos y, por ende, aumenta la resistencia del material (Askeland & Wright, 2011).

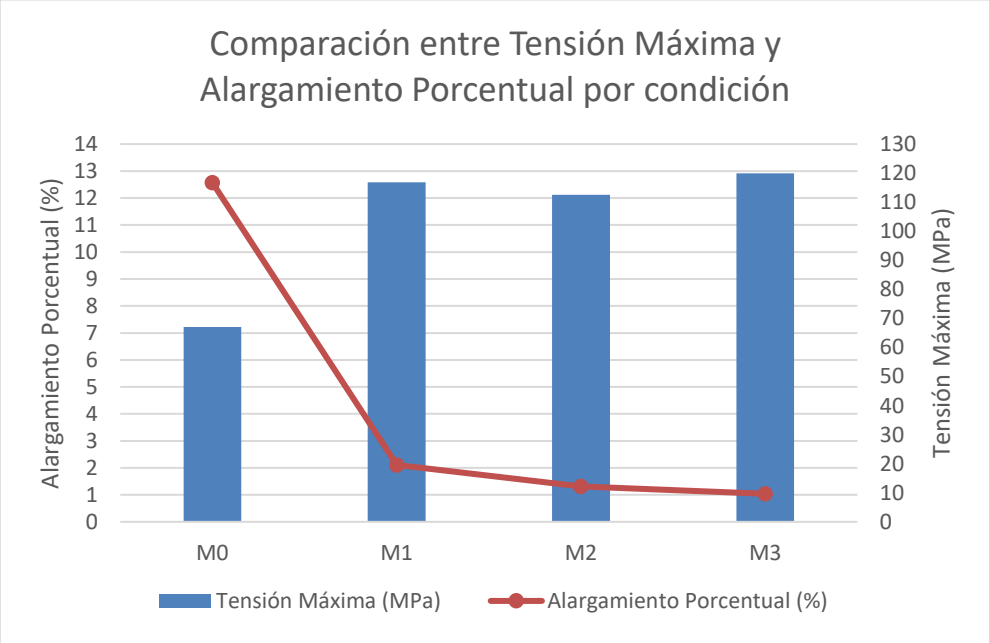


Figura 1: Evolución de la tensión máxima y alargamiento porcentual por condición de laminación

En paralelo, la elongación total medida durante los ensayos experimenta una disminución del 86,96%, pasando desde 23 mm en M0 hasta 3 mm en las condiciones M2 y M3. Esta pérdida de capacidad de deformación plástica se traduce también en la reducción del alargamiento porcentual, que desciende de 12,6% en el estado inicial a 1,04% en el estado más deformado, como se muestra en la Fig. 1. Este comportamiento es característico de materiales trabajados en frío, donde el aumento de la densidad de dislocaciones y la formación de estructuras internas como subgranos restringen significativamente la movilidad plástica y favorecen un comportamiento de menor ductilidad frente a la tracción (Askeland & Wright, 2011).

La reducción del espesor muestra una tendencia particular: mientras que en M0 y M1 se registran valores de 30,3% y 27,6% respectivamente, en M2 y M3 la reducción baja a 14,4% y 18,6% respectivamente, como se observa en la Tabla 2. Esta estabilización puede interpretarse como una manifestación de saturación parcial del proceso de deformación, donde el material alcanza un umbral en el cual las nuevas deformaciones encuentran una resistencia interna creciente, posiblemente debido a la reorganización microestructural que incrementa la rigidez del sistema.

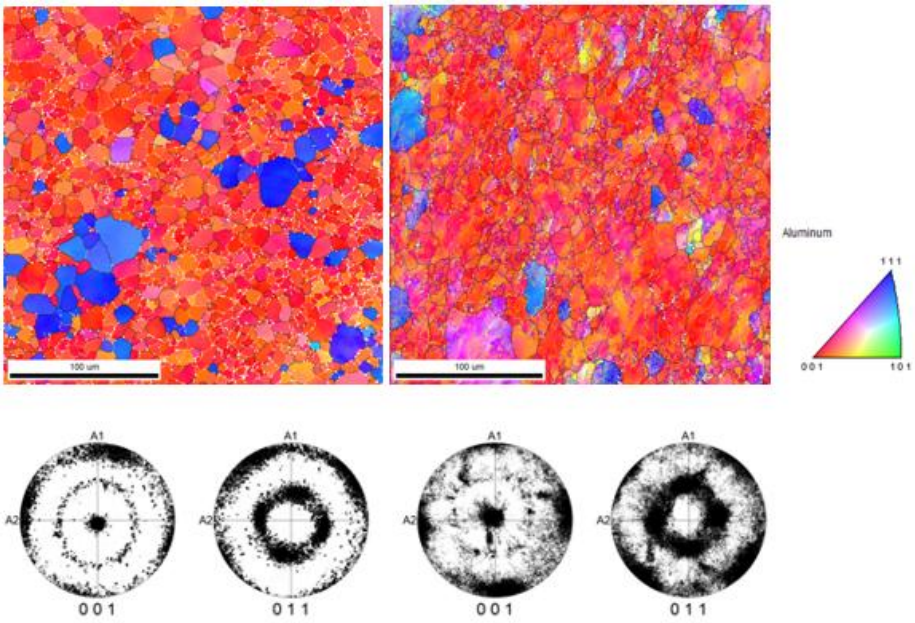
Este comportamiento es consistente con los efectos esperados del endurecimiento por deformación en frío, donde la acumulación de defectos cristalinos internos y el desarrollo de subgranos restringen la capacidad del material para continuar deformándose plásticamente. Como consecuencia, el proceso de rotura ocurre de manera más rápida (Askeland & Wright, 2011).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Desde el punto de vista microestructural, las imágenes obtenidas por EBSD muestran una evolución desde granos equiaxiados con límites de alto ángulo en M0, hacia estructuras con granos más refinados y donde se evidencia el incremento de límites de bajo ángulo (formación de subgranos) en las muestras M1–M3.

En los mapas de granos obtenidos por EBSD (Fig. 2 y Fig. 3), los límites de grano de alto ángulo (>15°) se indican en negro, mientras que los de bajo ángulo (<15°) se observan en amarillo (muestra corte transversal) o rojo (en muestra corte longitudinal), permite analizar con mayor precisión la reorganización estructural. En las muestras M1 a M3 se observa un aumento significativo en la proporción de límites de bajo ángulo, lo que sugiere un proceso activo de recuperación y formación de subgranos típicos de la deformación acumulada (Abbaschian, Abbaschian, & Reed-Hill, 2009).

Para confirmar los resultados obtenidos se aplica la técnica de Electron Backscatter Diffraction (EBSD) que determina la cristalografía y la orientación de los granos en la microestructura, mediante el análisis de patrones de difracción de electrones, que se generan sobre la microestructura. Esto permite determinar también la textura asociada a las deformaciones. Se seleccionan imágenes representativas de las condiciones M0 y M2 en cortes transversales como se muestra en la Fig. 2 y longitudinales, como se muestra en la Fig. 3. Estas permiten observar la evolución microestructural del aluminio puro tras el proceso de laminación multicanal.

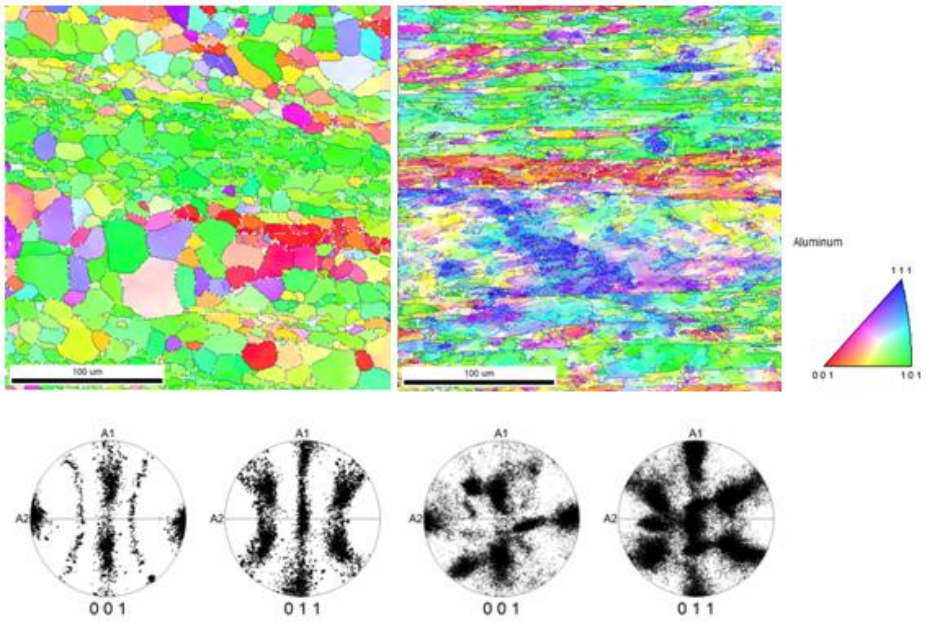


(a) (b)

Figura 2: Comparación de la microestructura y textura cristalográfica de las muestras M0 (a) y M2 (b) en corte transversal

En las muestras de cortes transversales, se aprecia claramente cómo en la condición M0 predominan los granos equiaxiados de gran tamaño con orientaciones distribuidas de forma aleatoria (Fig. 2 a). En contraste, la condición M2 presenta una microestructura refinada con evidente elongación de los granos en dirección de laminación y un incremento significativo de límites de bajo ángulo (Fig. 2 b), lo cual denota la presencia de subgranos y el inicio de formación de textura (Mesa Grajales, 2010).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



(a) (b)

Figura 3: Comparación de la microestructura y textura cristalográfica de las muestras M0 (a) y M2 (b) en corte longitudinal

En los cortes longitudinales, esta evolución es aún más notoria. Mientras que en M0 los granos aparecen bien definidos y con límites netos (Fig. 3 a), en M2 se observa un patrón alineado en la dirección del flujo de deformación (Fig. 3 b), típico de materiales que han experimentado una deformación acumulada importante. El alargamiento de los granos y la aparición de bandas de orientación cristalográfica preferenciales son indicativos de que el material ha comenzado a desarrollar textura, fenómeno directamente relacionado con los esfuerzos de corte inducidos durante la deformación por laminación (Mesa Grajales, 2010).

A partir de los barridos de EBSD realizados sobre las muestras, se generan mapas de bordes de grano y mediante el procesamiento con el software OIM, se discriminan y cuantifican los bordes de alto y bajo ángulo presentes en cada muestra. En base a estos resultados se obtiene la distribución de bordes de grano para cada condición de deformación aplicada. En la Fig. 4, se observa la variación relativa de ángulos asociados a los bordes de grano considerando dos rangos: a) 5° a 15° (borde de alto ángulo) y b) 2° a 5° (borde de bajo ángulo) presentes en las muestras. En la Fig. 5, se puede ver la evolución porcentual del alargamiento y la variación del espesor que dan cuenta de la deformación sufrida en cada muestra para cada condición de deformación.

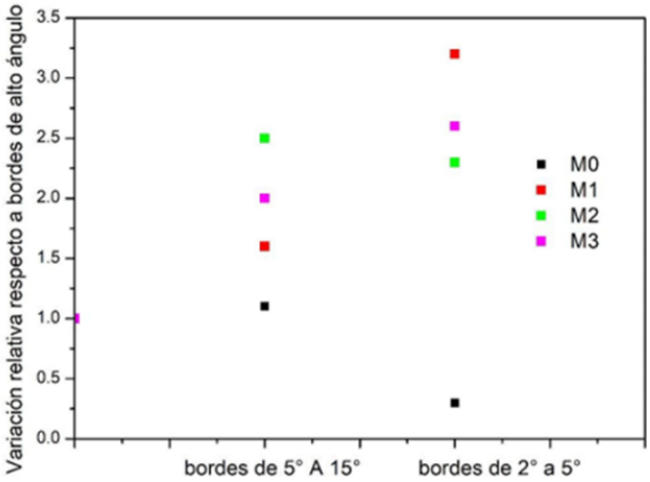


Figura 4: Distribución de ángulos de alto y bajo ángulo presentes en las muestras en estudio.

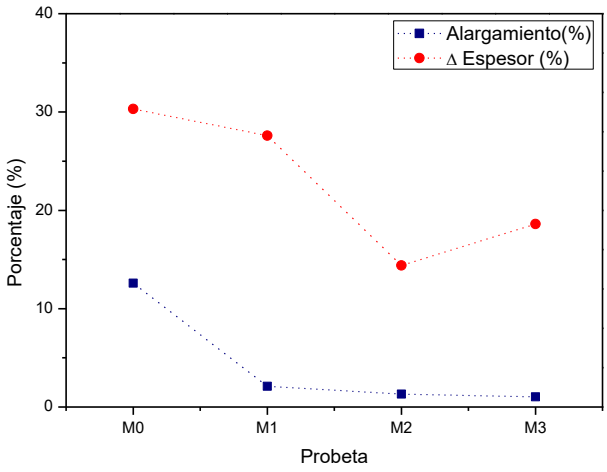


Figura 5: Evolución porcentual del alargamiento y la variación del espesor de cada muestra.

Tal como se observa en la distribución de ángulos de borde de grano, existe un cambio sustancial en la proporción relativa de límites de bajo y alto ángulo entre ambas condiciones M0 (AR – material sin laminar) y el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

resto de las muestras laminadas bajo las diferentes condiciones aplicadas (Fig. 4). En M0, la distribución de bordes de alto ángulo es dominante, reflejando una estructura estable y con pocos subgranos. Lo opuesto ocurre en las muestras M1, M2 y M3 en las que la proporción de bordes de bajo ángulo resulta mayor respecto a las de alto ángulo. Esto indica la reorganización de dislocaciones internas como resultado de la deformación aplicada y la formación progresiva de subgranos con la deformación.

Correlacionando la información de la naturaleza de bordes de grano presentes en cada muestra con la deformación en cada condición de laminación aplicada (relevada a través de la evolución porcentual del alargamiento y la variación de espesor de las muestras), se evidencia que existe una importante consistencia. El estudio ha demostrado que la información obtenida mediante EBSD resulta de gran utilidad para confirmar la activación de mecanismos de endurecimiento por deformación bajo las diferentes condiciones de laminación en los alambres de aluminio dado que resultan consistentes con el comportamiento mecánico obtenido en cada una de las muestras.

Conclusiones

La laminación multicanal del aluminio puro genera un aumento notable en la resistencia mecánica, a expensas de una reducción significativa en la ductilidad, que se manifiesta a través de la evolución porcentual del alargamiento y la variación del espesor de las muestras.

Se confirma el impacto del endurecimiento por deformación acumulada generado para cada condición de laminación contemplada, a través de la evolución microestructural que indica un progresivo incremento de la presencia de bordes de grano de bajo ángulo respecto a los de alto ángulo y el desarrollo de texturas.

El uso combinado de ensayos de tracción y microscopía de orientación (EBSD) permitió caracterizar en forma integral los cambios generados a nivel estructural en los alambres de aluminio por laminación (bajo las condiciones aplicadas) en correlación con el comportamiento mecánico.

La aplicación de la técnica EBSD permitió comprobar el refinamiento de grano generado a través de la aparición de subgranos (límites de grano de bajo ángulo) y el desarrollo de texturas, que representan aspectos esenciales para el diseño de materiales con propiedades mejoradas.

El proceso realizado demuestra ser aplicable a escala piloto con un alto potencial de mejora de las propiedades mecánicas de materiales conductores, sin alterar significativamente su composición ni comprometer la integridad estructural.

Referencias

Abbaschian, R., Abbaschian, L., & Reed-Hill, R. E. (2009). Physical metallurgy principles (4ª ed.). Cengage Learning. ISBN 9780495082545

Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2011). Ciencia e ingeniería de los materiales (6ª ed.). Cengage Learning. ISBN 9786074811257

Davis, J. R. (1993). Aluminum and aluminum alloys. ASM International. ISBN 9780871704962

Dieter, G. E. (1986). Mechanical metallurgy (3ª ed.). McGraw-Hill. ISBN 9780070168930

Mesa Grajales, D. H. (2010). Caracterización de texturas cristalográficas por EBSD. Universidad Nacional de Colombia. Recuperado de https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3638815.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Adhesión y resistencia a la corrosión de recubrimientos PVD de AlCrN sobre acero AISI 4140 nitrurado

Adhesion and corrosion resistance of PVD-AlCrN coatings on nitrided AISI 4140 steel

Presentación: 25-26/09/2025

Ana Justina Maskavizan[1]
maskavizana@frcu.utn.edu.ar

Directoras: Sonia P. Bühl[1]**, Adriana B. Márquez**[2]**, Eugenia L. Dalibón**[1]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Grupo de Ingeniería de Superficies, Entre Ríos, Argentina.
2. Instituto de Física Interdisciplinaria y Aplicada, Universidad de Buenos Aires, Departamento de Física, CABA, Argentina.

Resumen

El acero AISI 4140 es ampliamente utilizado en la industria metalmecánica debido a sus buenas propiedades volumétricas, pero, presenta baja resistencia al desgaste y a la corrosión. Una forma de mejorar sus propiedades superficiales es mediante tratamientos como la deposición física en fase vapor de recubrimientos cerámicos. En este trabajo se estudiaron recubrimientos de AlCrN depositados sobre acero AISI 4140 nitrurado y sin nitrurar. Se analizó la microestructura, adhesión y resistencia a la corrosión. La adhesión se incrementó con la nitruración previa. La resistencia a la corrosión mejora significativamente con la deposición del recubrimiento y depende de la cantidad de defectos que exponen el sustrato al electrolito, sin influencia del pretratamiento de nitruración.

Palabras clave: Recubrimiento PVD-AlCrN, tratamientos dúplex, adhesión, resistencia a la corrosión

Abstract

AISI 4140 steel is frequently used in the metalworking industry due to its good bulk properties, however, it exhibits low wear and corrosion resistance. A method for improving surface properties is through treatments such as physical vapor deposition of ceramic coatings. In this work, AlCrN coatings deposited on nitrided and non-nitrided AISI 4140 steel were studied. Microstructure, adhesion and corrosion resistance were analyzed. Adhesion was enhanced by nitriding prior to deposition. Corrosion resistance significantly improves with coating deposition and depends on the number of defects that expose the substrate to the electrolyte, with no influence from the nitriding pretreatment.

Keywords: PVD-AlCrN coatings, duplex treatments, adhesion, corrosion resistance

Introducción

El acero AISI 4140 es ampliamente utilizado en la industria metalmecánica debido a su alta tenacidad, posibilidad de endurecimiento por tratamiento térmico y fácil maquinabilidad, entre otras propiedades. Sin embargo, presenta condiciones superficiales que limitan su uso en distintas aplicaciones de Ingeniería: alto coeficiente de rozamiento y baja resistencia a la corrosión (Ballesteros-Arguello et al., 2021). Los recubrimientos

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

cerámicos binarios y ternarios como el TiN, TiAlN, CrN o CrAlN, entre otros, depositados por deposición física en fase vapor por arco catódico (CA-PVD) han probado ser efectivos para mejorar la resistencia al desgaste y disminuir el coeficiente de fricción en múltiples aplicaciones (Devarajan et al., 2023; Yalçin et al., 2024). La adhesión resulta ser una propiedad crucial para garantizar la protección del sustrato; si la diferencia de dureza entre el sustrato y el recubrimiento es muy grande, el material más blando sufrirá una mayor deformación plástica, lo que provocará la delaminación del recubrimiento. Una forma de mejorar la adhesión es aumentando la dureza superficial del sustrato a través de tratamientos previos, como, por ejemplo, la nitruración iónica. La combinación de tratamientos de difusión y recubrimientos ha demostrado mejorar las propiedades tribológicas (Ballesteros-Arguello et al., 2021). Una de las principales limitaciones para la aplicación de estos recubrimientos en ambientes corrosivos es la presencia de defectos de crecimiento, tales como poros o macropartículas. Estos defectos promueven la corrosión del sustrato activo, ya que actúan como canales a través de los cuales el electrolito entra en contacto con el metal (Gilewicz et al., 2017). Un tratamiento adecuado de la superficie a recubrir y el ajuste de los parámetros de deposición pueden limitar la formación de defectos (Panjan et al., 2012).

En este trabajo se analizan recubrimientos de AlCrN comerciales, disponibles en Argentina, depositados sobre acero AISI 4140 nitrurado y sin nitrurar. Se estudió su microestructura, adhesión y resistencia a la corrosión mediante ensayos que simulan corrosión atmosférica para determinar su aplicabilidad en situaciones en las cuales las partes recubiertas estén expuestas a este tipo de fenómeno corrosivo.

Desarrollo

Metodología

Discos de 5 mm de espesor se cortaron de una barra de acero AISI 4140 de 25 mm de diámetro templada y revenida a una dureza de (366 ± 20) $HV_{0,05}$. Las muestras fueron lijadas con papel de SiC de granulometría creciente hasta #1000. La nitruración iónica se llevó a cabo en un reactor de la empresa IONAR S.A.: se realizaron dos procesos a una presión de 600 Pa durante 15 hs a 500°C. En el primero se utilizó una atmósfera de 25 % N_2 y 75 % H_2 para garantizar la formación de una capa superficial de nitruros de hierro, conocida como capa blanca por su aspecto luego del ataque químico. En el segundo, la proporción de gases fue 20 % N_2 y 80 % H_2 para evitar la formación de dicha capa en las muestras a recubrir, ya que esta puede afectar negativamente la adhesión (Gilewicz et al., 2017). Para garantizar la remoción de la capa blanca que se pudiera haber formado, las muestras del segundo grupo fueron lijadas con papel de SiC #600 y #1000 y verificadas mediante una prueba con reactivo de Heyn (20 g/L NH_4Cl y 70 g/L $CuCl_2$). La dureza superficial de las muestras con capa blanca fue de (1173 ± 83) $HV_{0,05}$, y de las muestras nitruradas sin capa blanca lijadas de (704 ± 50) $HV_{0,05}$. Los recubrimientos de AlCrN, de (3,09 ± 0,43) µm de espesor (Chaldain et al., 2024), fueron depositados en la empresa Oerlikon Balzers. Los distintos grupos se simbolizaron de la siguiente manera: S corresponde al acero sin tratar, N al acero nitrurado, R al acero solo recubierto y NR al acero nitrurado y recubierto.

Se midió la dureza en superficie y en profundidad de las muestras nitruradas para la determinación de la penetración del tratamiento. Se analizaron las fases presentes mediante difracción de Rayos X utilizando geometría Bragg-Brentano, radiación CuKα, 40 kV y 30 mA, el ángulo 2θ se varió de 30° a 110° con pasos de 0,02°. Se observó la superficie de los recubrimientos con microscopía confocal. La adhesión se determinó ante cargas estáticas mediante ensayos de indentación según la norma VDI 3198 (Verein Deutscher Ingenieure, 1992) y ante cargas dinámicas realizando *scratch tests* según la norma ASTM C1624 (American Society for Testing and Materials, 2022). Las cargas críticas y niveles de daño se evaluaron mediante observación con microscopía óptica. La resistencia a la corrosión durante exposiciones prolongadas se estudió a través de ensayos en cámara de niebla salina vaporizando solución al 5 % de NaCl a una temperatura de 35°C durante 100 horas según la norma ASTM B117 (American Society for Testing and Materials, 2019). Las superficies corroídas se fotografiaron y observaron con microscopía óptica después del ensayo.

Resultados

En la figura 1a se presenta la sección transversal de una muestra recubierta en la que se observa el recubrimiento, el sustrato y la resina fenólica empleada para inclusiones metalográficas. Y en la figura 1b, la sección de una muestra nitrurada con mayor contenido de nitrógeno, en ella se observa la capa de nitruros cuyo un espesor es aproximadamente de (3,75 ± 0,86) µm. La figura 1c muestra los perfiles de dureza en profundidad de las muestras nitruradas, en el caso de la muestra con capa blanca la dureza superficial es mayor que para el caso sin capa blanca, diferencia notable únicamente en los primeros micrones. La línea azul corresponde a

Grupo GIS: https://frcu.utn.edu.ar/gis

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

50 $HV_{0,05}$ por encima de la dureza del sustrato (416 $HV_{0,05}$), según la norma DIN 50190-3 (Deutsches Institut für Normung, 1979) la profundidad de penetración del tratamiento es de aproximadamente 225 µm en ambos casos.

En la figura 2 se muestran los patrones de DRX de las muestras recubiertas. Se observan los picos característicos de la estructura cúbica centrada en las caras del CrN ligeramente corridos hacia ángulos mayores, esto correspondería con la formación de una solución sólida por la sustitución de átomos de cromo por aluminio, que son de menor diámetro, en la red del CrN, lo que produce su contracción (Liu et al., 2022; Tsai et al., 2025). No se detectan picos asociados al AlN. Las intensidades relativas de los picos no se corresponden con el patrón, esto es atribuible a la generación de una textura cristalográfica, resultado del crecimiento del recubrimiento según la orientación preferencial de determinados planos cristalográficos (Tsai et al., 2025). Los picos presentan un ensanchamiento, particularmente los de menor intensidad, esto podría deberse a granos de tamaño pequeño o a tensiones no homogéneas generadas por la técnica de deposición (Daure et al., 2017). Se detectan los picos característicos del Fe-α correspondientes al sustrato, ya que la profundidad de penetración de los rayos X supera el espesor de los recubrimientos. En el caso de los sustratos nitrurados se detectan picos de muy baja intensidad correspondientes a los nitruros de hierro ε y γ', estos podrían haberse formado en la zona de difusión de nitrógeno ya que la capa blanca se removió mecánicamente.

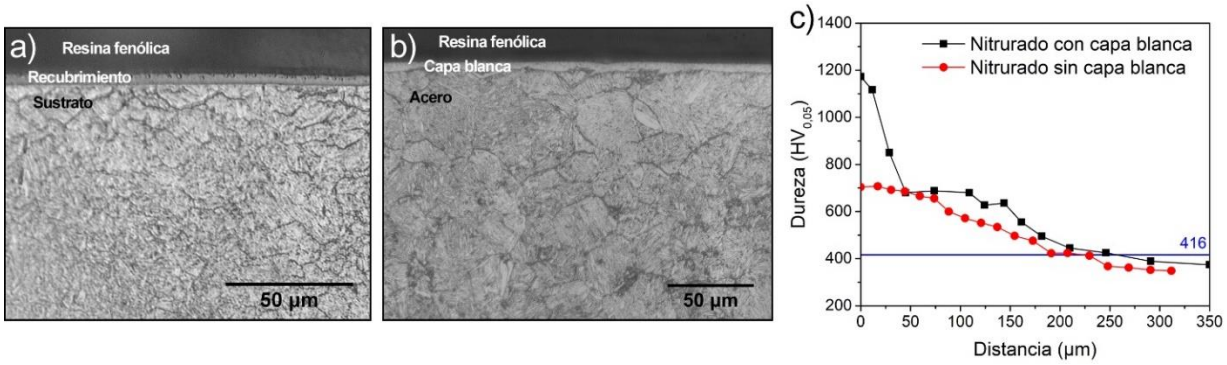


Figura 1: Sección transversal de a) una muestra nitrurada y recubierta, b) una muestra nitrurada con capa blanca y c) perfil de dureza en profundidad, la línea azul corresponde a la dureza del sustrato +50 $HV_{0,05}$.

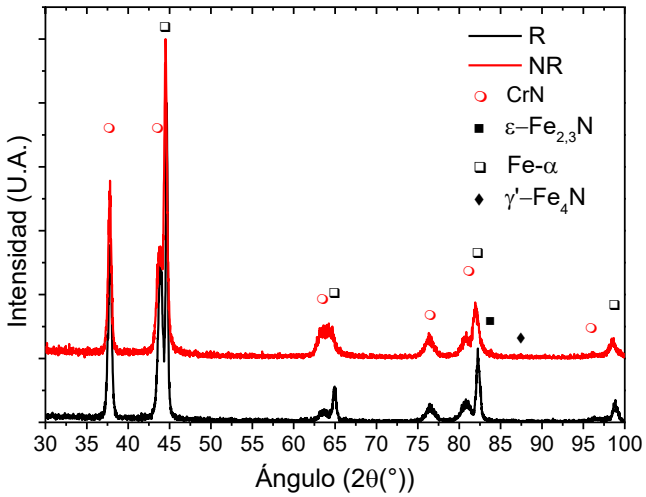


Figura 2: Patrones de difracción de rayos X del acero recubierto y nitrurado y recubierto.

En la figura 3 se presenta una micrografía confocal de la superficie del recubrimiento, en ella se observan puntos de color negro que, en el mapa de alturas, se corresponden con poros o huecos en el recubrimiento. Este tipo de defectos es típico de los recubrimientos depositados mediante esta técnica (Gilewicz et al., 2017).

Grupo GIS: https://frcu.utn.edu.ar/gis

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

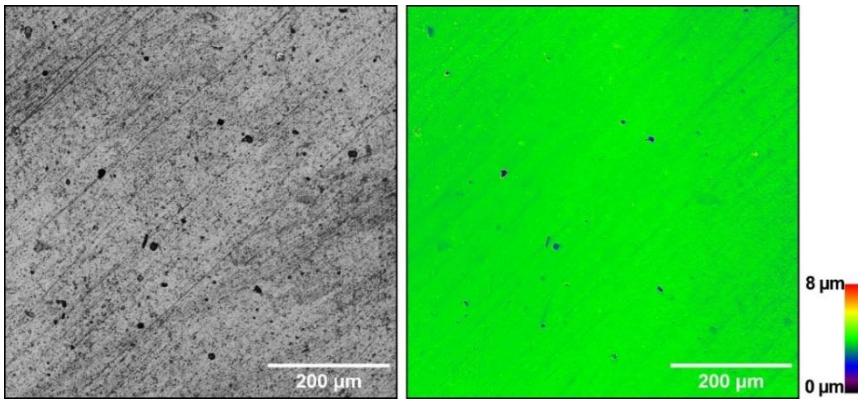


Figura 3: Micrografía confocal de la superficie del recubrimiento.

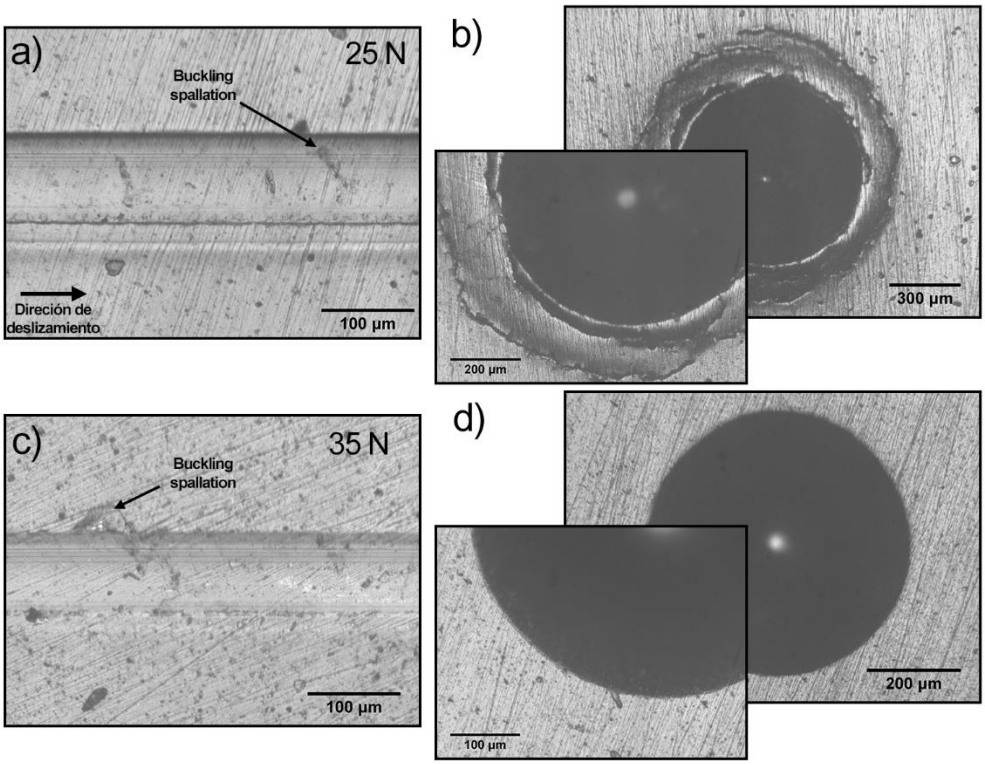


Figura 4: Micrografías ópticas de la carga crítica del *scratch test* y huellas de indentación Rockwell C en a y b) R y c y d) NR.

En la figura 4 se observan los resultados de los ensayos de adhesión, en el caso del *scratch test*, tanto en la muestra recubierta y nitrurada y recubierta el primer signo de falla corresponde al identificado como *buckling spallation* en la norma ASTM C1624. Las cargas críticas son 25 N para el acero recubierto y 35 N para el acero nitrurado y recubierto (figuras 4a y 4c). En este ensayo la presencia de defectos (figura 3) dificulta la identificación de la carga crítica dado que estos poros pueden representar puntos de acumulación de tensiones que inducen la generación de fisuras y delaminación local (Gilewicz et al., 2017). Estos defectos también aumentan la rugosidad superficial, lo cual influye en el valor de la carga crítica ya que dificulta el movimiento de la punta de diamante (Khlifi y Cheikh Larbi, 2013). La diferencia en el nivel de adhesión es más pronunciada en el caso de las cargas estáticas, en las figuras 4b y 4d se observan micrografías ópticas de indentaciones realizadas aplicando 150 kg. En el caso del acero recubierto se observan fisuras circunferenciales y delaminación debidas a una gran deformación plástica del sustrato que no es acompañada por el recubrimiento, que es duro y frágil (Ballesteros-Arguello et al., 2021). El nivel de daño asociado según la norma VDI 3198 es HF4. En cambio, no se observan fisuras ni delaminaciones cuando el recubrimiento se deposita sobre el acero nitrurado (figura 4d). En este caso, la zona de difusión de nitrógeno en la superficie del acero aumenta la dureza (figura 1c) lo cual incrementa la capacidad de soportar carga del sustrato y disminuye la deformación plástica, mejorando la adhesión. El patrón de daño asociado corresponde a HF1, el mejor nivel indicado por la norma de referencia.

Grupo GIS: https://frcu.utn.edu.ar/gis

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la figura 5 se muestran fotografías y micrografías de las cuatro condiciones estudiadas luego de la exposición en cámara de niebla salina. En ellas se puede observar un ataque generalizado y severo en el acero sin tratar y el acero nitrurado (figuras 5a y 5b). A pesar de la presencia de la capa blanca, esta no protegió al acero de la corrosión, posiblemente debido a discontinuidades o a fisuras en la misma que permiten la interacción entre el metal y el electrolito, ya que los nitruros de hierro son inertes y no forman óxidos. Se observa que el recubrimiento es efectivo para proteger el sustrato frente a la corrosión en exposiciones prolongadas (figuras 5c y 5d), ya que únicamente se presenta ataque localizado, el área corroída corresponde al 2,8 % de la muestra solo recubierta y al 3,3 % de la muestra nitrurada y recubierta. El AlCrN es un compuesto cerámico inerte, sin embargo, la presencia de poros (figura 3) genera canales a través de los cuales el electrolito entra en contacto con el metal del sustrato y este se corroe (Bao et al., 2007). El óxido de hierro posee una menor densidad que el metal, generando tensiones por debajo del recubrimiento que producen su delaminación (Wen y Dejun, 2019). No se observa diferencia entre la muestra recubierta y nitrurada y recubierta, posiblemente debido a que en esta última la superficie se lijó antes de recubrir, eliminando cualquier posible capa blanca que se hubiera formado durante el proceso, por lo que en ambos casos el sustrato es un metal activo.

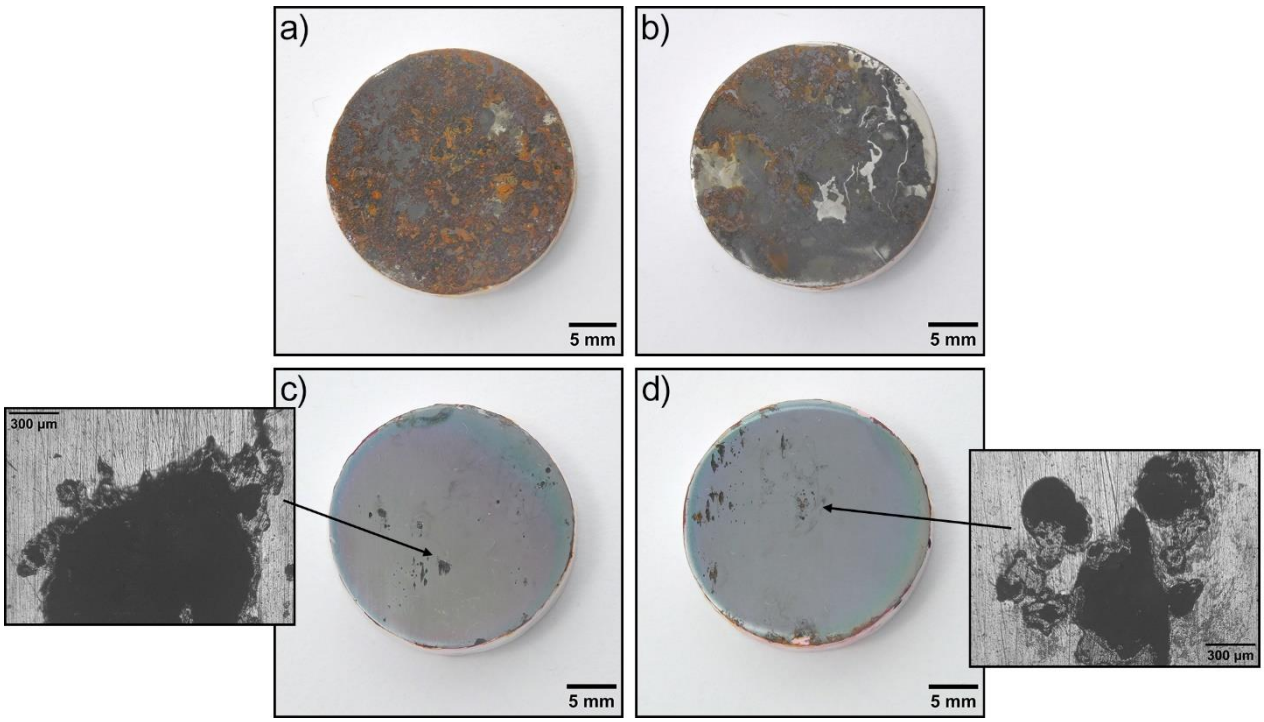


Figura 5: Fotografías y micrografías ópticas de las muestras luego de la exposición en cámara de niebla salina, lijadas levemente con papel de SiC #1000: a) S, b) N, c) R y d) NR.

Conclusiones

Se estudiaron recubrimientos comerciales de AlCrN depositados por PVD sobre acero AISI 4140 nitrurado y sin nitrurar. Se analizó su microestructura, adhesión y resistencia a la corrosión en exposiciones prolongadas. El recubrimiento presentó una estructura cristalina FCC característica de la red de CrN, no se detectaron nitruros de aluminio por lo que se considera que el Al sustituye al Cr formando una solución sólida. La observación de la superficie mostró una gran cantidad de defectos (poros y macropartículas). La adhesión se incrementó al nitrurar el acero previo a la deposición del recubrimiento, aumentando la carga crítica de 25 N a 35 N y el nivel de adhesión de HF4 a HF1. La resistencia a la corrosión mejoró con la deposición del recubrimiento, sin embargo, esta fue afectada por la presencia de defectos. En el ensayo de exposición a niebla salina no se registraron diferencias entre el recubrimiento depositado sobre el acero nitrurado o sin nitrurar. Para alcanzar una aplicabilidad efectiva de estos recubrimientos como protección ante la corrosión se debe trabajar en la disminución de la densidad de defectos pasantes que permiten el contacto metal-electrolito.

Referencias

American Society for Testing and Materials (2022) *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing* (ASTM C1624).

Cargado en RIS: https://frcu.utn.edu.ar/gis

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

American Society for Testing and Materials (2019) *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus* (ASTM B117).

Ballesteros-Arguello, A., Ramírez-Reyna, F. O., Rodríguez-Castro, G. A., Meneses-Amador, A., Fernández-Valdés, D., y Reyes-Carcaño, O. (2021). Experimental and numerical evaluation of the contact fatigue resistance of AlCrN, Fe_xN and AlCrN/Fe_xN coatings on AISI 4140 steel. *Surface and Coatings Technology, 423*, 127620. DOI: 0.1016/j.surfcoat.2021.127620

Bao, Z. B., Wang, Q. M., Li, W. Z., Gong, J., Xiong, T. Y., y Sun, C. (2007). Corrosion behaviour of AIP NiCoCrAlYSiB coating in salt spray tests. *Corrosion Science, 50*(3), 847–855. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.09.004

Chaldain, T., Romero, V., Maskavizan, A. J. y Dalibón, E. L. (2024). Estudio de la resistencia al desgaste y a la corrosión de recubrimientos PVD de AlCrN depositados sobre AISI 4140 nitrurado y sin nitrurar. Libro de actas XI IDETEC 2024, edUTecNe.

Daure, J. L., Voisey, K. T., Shipway, P. H., y Stewart, D. A. (2017). The effect of coating architecture and defects on the corrosion behaviour of a PVD multilayer Inconel 625/Cr coating. *Surface and Coatings Technology, 324*, 403–412. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.009

Deutsches Institut für Normung (1979) *Härtetiefe wärmebehandelter Teile; Ermittlung der Nitrierhärtetiefe* (DIN 50190-3).

Devarajan, D. K. Rangasamy, B. y Amirtharaj Mosas, K. K. (2023). State-of-the-Art Developments in Advanced Hard Ceramic Coatings Using PVD Techniques for High-Temperature Tribological Applications. *Ceramics, 6*(1), 301–329. DOI: 10.3390/ceramics6010019

Gilewicz, A., Murzynski, D., Dobruchowska, E., Kwiatkowski, J., Olik, R., Ratajski, J., y Warcholinski, B. (2017). Wear and corrosion behavior of CrCN/CrN coatings deposited by cathodic arc evaporation on nitrided 42CrMo4 steel substrates. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 53*(2), 312–321. DOI: 10.1134/s2070205117020101

Khlifi, K., y Cheikh Larbi, A. B. (2013). Investigation of adhesion of PVD coatings using various approaches. *Surface Engineering, 29*(7), 555–560. DOI: 10.1179/1743294413y.0000000150

Liu, Y., Ding, J. C., Zhang, B. R., Chen, J. J., Tang, C. R., Zhu, R. Y., y Zheng, J. (2022). Effect of duty cycle on microstructure and mechanical properties of AlCrN coatings deposited by HiPIMS. *Vacuum, 205*, 111409. DOI: 10.1016/j.vacuum.2022.111409

Panjan, P., Čekada, M., Panjan, M., Kek-Merl, D., Zupanič, F., Čurković, L. y Paskvale. S. (2012). Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputtering. *Vacuum, 86*(6), 794–798. DOI: 10.1016/j.vacuum.2011.07.013

Tsai, D.-C., Huang, R.-H., Chang, Z.-C., Chen, E.-C., Huang, Y.-L., y Shieu, F.-S. (2025). Substrate Bias-Driven Structural and Mechanical Evolution of AlCrN and AlCrSiN Coatings via Reactive Magnetron Sputtering. *Materials, 18*(7), 1671. DOI: 10.3390/ma18071671

Verein Deutscher Ingenieure (1992) *Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD-Verfahren* (VDI 3198).

Wen, Z., y Dejun, K. (2019). Salt spray corrosion and electrochemical corrosion characteristics of CAIP and LTPN fabricated AlCrN/NL composite coating. *Materials Research Express, 6*(4), 046413. DOI: 10.1088/2053-1591/aafba8

Yalçin, E. D., Güler, O., Karabacak, A. H., Çanakçi, A., Varol, T., Kocaman, M., Çelebi, M., y Akçay, S. B. (2024). Pre-hardening water quenching effect on the wear resistance of TiCN coated 4140 steels. *Surface and Coatings Technology, 480*, 130591. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2024.130591

Grupo GIS: https://frcu.utn.edu.ar/gis

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Extracto de Yerba Mate como bioinhibidor de la corrosión del aluminio

Yerba Mate extract as a green corrosion inhibitor for aluminium

Presentación: 26/09/2025

Adriana Arlet Pérez Amaro[1]
apa9805@gmail.com

Directora: Claudia Mendez[1]**, Codirectora: Alicia Ares**[1]

1. Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN), Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF), Posadas, Misiones, Argentina.

Resumen

La mayoría de los inhibidores sintéticos pueden ser costosos y peligrosos para los seres vivos debido a su alta toxicidad, por lo que se buscan productos que sean ambientalmente amigables, proponiéndose utilizar inhibidores verdes. El extracto de yerba mate (*Ilex paraguariensis*) se obtiene de la planta homónima, cultivada en la Provincia de Misiones. El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del extracto de yerba mate, como bioinhibidor de la corrosión del aluminio en una solución 0,5 M HCl. El extracto se obtuvo del residuo en polvo de la yerba mate. Se realizaron ensayos de pérdida de peso, medidas potenciodinámicas y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) en ausencia y presencia del inhibidor (1%; 2,5%; 5% v/v) a 298 K, 308 K, 315 K y 323 K. Como resultado se obtuvo que la inhibición aumenta, en general, con la concentración del extracto. En los ensayos de pérdida de peso el mayor rendimiento del inhibidor, 94%, se obtiene a 308 K. Los ensayos a través de la pendiente de Tafel demuestran que la densidad de corriente de corrosión disminuye con el aumento de la concentración del extracto, alcanzando un rendimiento máximo de inhibición de 99% a 315 K y 323 K, respectivamente. Las medidas de EIE se ajustaron a un circuito equivalente del tipo $R_s(Q(R_t(LR_L)))$. La resistencia a la transferencia de carga, R_t, aumenta levemente con la concentración del inhibidor. Se concluye que el extracto de yerba mate es un buen bioinhibidor de la corrosión del aluminio en solución de HCl 0,5 M, aumentando su eficiencia a medida que se aumenta la concentración del inhibidor, y aun así a altas temperaturas, sigue siendo efectivo.

Palabras clave: Yerba Mate, corrosión, materiales metálicos, inhibidor.

Abstract

Most synthetic inhibitors can be expensive and harmful to living organisms due to their high toxicity, which is why environmentally friendly alternatives, such as green inhibitors, are being sought. The yerba mate extract (*Ilex paraguariensis*) is obtained from the plant of the same name, cultivated in the Province of Misiones. The aim of this study is to evaluate the effect of yerba mate extract as a bioinhibitor of aluminium corrosion in a 0.5 M HCl solution. The extract was obtained from the powdered residue of yerba mate. Weight loss tests, potentiodynamic measurements, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were carried out in the absence and presence of the inhibitor (1%, 2.5%, and 5% v/v) at 298 K, 308 K, 315 K, and 323 K. The results showed that, in general, inhibition efficiency increases with the concentration of the extract. In the weight loss tests, the highest inhibition efficiency (94%) was obtained at 308 K. The Tafel slope analysis demonstrated that the corrosion current density decreases with increasing extract concentration, reaching a maximum inhibition efficiency of 99% at 315 K and 323 K, respectively. EIS data were fitted to an equivalent circuit of the type

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Rs(Q(Rt(LRL))). The charge transfer resistance (Rt) slightly increases with inhibitor concentration. It is concluded that yerba mate extract is an effective bioinhibitor of aluminium corrosion in 0.5 M HCl solution, with increasing efficiency as the inhibitor concentration rises, and maintaining effectiveness even at elevated temperatures.

Keywords: Yerba Mate, corrosion, metallic materials, inhibitor.

Introducción

La corrosión es un proceso natural de degradación de los materiales metálicos debido al intercambio de iones con el medio donde se encuentra inmerso (reacciones químicas o electroquímicas) (Xia et al., 2022). Este fenómeno se traduce en grandes pérdidas económicas en los países, y la prevención o disminución de la velocidad del proceso de corrosión implica realizar importantes inversiones. La corrosión, en muchos casos, es la causante de las paradas de plantas de procesos, disminuye la eficiencia de funcionamiento de los equipos (Abdel-Gaber et al., 2006) y causa accidentes como incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos a la atmósfera, al agua o a la tierra (Chen et al., 2008), (Restrepo et al., 2009).

Dentro de las distintas metodologías para el control y disminución de la corrosión, el uso de inhibidores es una de las más utilizadas, ya que preserva la vida útil de los metales (Reddy et al., 2021). La mayoría de los inhibidores sintéticos pueden ser demasiado costosos y peligrosos para los seres vivos debido a su alta toxicidad (Raja & Sethuraman, 2008), (Abdullah Dar, 2011). Los inhibidores sintéticos pueden llegar a las aguas naturales y ser distribuidos en los ecosistemas afectando especies sensibles a sus componentes. Por ello varias líneas de investigación se han dedicado a probar inhibidores verdes o bioinhibidores orgánicos (biodegradables y amigables con el medio ambiente). Los bioinhibidores buscan ser un producto limpio, el cual permita reducir la emisión de contaminantes por medio del aprovechamiento de los recursos naturales (Méndez et al., 2023).

El extracto de yerba mate (*ilex paraguariensis*) se obtiene de la planta homónima perteneciente a la familia de las aquifoliaceae, difundida principalmente en América Latina (Balera Brito et al., 2019), (Ribeiro et al., 2019). Los dos compuestos mayoritarios en la yerba mate son los polifenoles (ácido clorogénico) y xantinas (cafeína y teobromina), seguido por alcaloides de la purina (ácido cafeico, ácido 3, 4-dicafeoilquinico, 3, ácido 5-dicafeoilquinico), flavonoides (quercetina, kaempferol y rutina), aminoácidos, minerales (P, Fe y Ca) y vitaminas (C, B1, y B2) (Pomilio et al., 2002), (Heck & De Mejia, 2007). Investigaciones realizadas han estudiado la influencia del extracto de yerba mate sobre la inhibición de la corrosión del aluminio y el cobre en soluciones de 0,5 M NaCl y 1 M HCl a temperatura ambiente (Derna et al., 2017).

Este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto del extracto de yerba mate como bioinhibidor de la corrosión del aluminio en una solución 0,5 M HCl.

Desarrollo

Metodología

El extracto acuoso se obtuvo pesando 50 g de la mezcla de los polvos y palos de yerba mate en dos recipientes respectivamente. Posteriormente se añadieron a la mezcla 500 ml de agua destilada a 60°C y se trasvasaron a otro recipiente mediante filtrado utilizando un filtro de malla metálica. Luego se pasó todo el contenido a tubos de falcon o tubos de centrífuga los cuales se pesaron por parejas para ser colocados en la centrífuga por 10 min. Por último, se vertió todo el contenido de los tubos de ensayo en un recipiente de 500 ml y se procedió a la filtración mediante un papel de filtro común. El extracto obtenido se dejó enfriar a temperatura ambiente (25°C). Finalmente, los sólidos fueron descartados y el extracto de yerba mate se mantuvo en el refrigerador hasta 48 h antes de usarlo como inhibidor.

Preparación de las muestras de aluminio y de las soluciones

Se utilizaron probetas de aluminio con una composición de 99,87 % que se completa con 0,06 % de Fe, 0,05 % Si, 0,01 % Zn. Se cortaron muestras de 6,5 - 7,5 cm^2 aproximadamente para los ensayos de pérdida de peso y de 1 cm^2 para armar electrodos de trabajo que serán utilizados en las medidas electroquímicas. Las muestras fueron desbastadas con papel de SiC de granulometría de 500, 600, 1000 y 1200, lavadas con agua destilada y finalmente secadas al aire. Se prepararon soluciones de HCl 0,5 M, de grado analítico, sin inhibidor y con inhibidor en concentraciones de 1 %, 2,5 % y 5 % (v/v) de extracto de yerba mate.

Ensayos de pérdida de peso

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se expusieron las muestras de aluminio en cuatro recipientes cerrados. Todas permanecieron sumergidas por un período inicial de 24 horas a diferentes temperaturas 298K, 308K, 315K y 323K. Al retirar las probetas, estas, se lavaron con agua destilada, se colocaron en ultrasonido y secaron al aire. Las mismas se pesaron antes y después del ensayo, la pérdida de peso se registró en una balanza analítica con una precisión de 0,1 mg. Para calcular la eficiencia del inhibidor se utilizó la ecuación (1).

$$w\% = \frac{C_R^0 - C_R^i}{C_R^0} * 100 \qquad (1)$$

Donde C_R^0 es la velocidad de corrosión (g cm^{-2} h^{-1}) del aluminio en ausencia del inhibidor, y C_R^i en presencia del mismo, y donde la velocidad de corrosión por pérdida de peso se calculó con la ecuación (2).

$$C_R = \frac{\Delta W}{A * t} \qquad (2)$$

Siendo ΔW la pérdida de peso, A es el área de la muestra, y t el tiempo de inmersión.

En un inicio se planteó realizar los ensayos en un tiempo de inmersión de 24 horas, pero luego de haber transcurrido dicho tiempo, la probeta que se encontraba sumergida en la solución en ausencia del inhibidor se desintegró. Por lo que se decidió repetir el ensayo, pero esta vez en un periodo de 2 horas, con el objetivo de obtener resultados favorables.

Ensayos de corrosión

Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS=+0,244 V vs ENH), se dejó en circuito abierto durante 30 minutos. Luego, desde 200 mV por debajo del potencial de corrosión se fue en sentido anódico a una velocidad de 0,16 mV/s, Norma ASTM G5–87 (ASTM G5– 87, 1987) hasta alcanzar un corriente de 1–10 mA. Con estas medidas se obtuvieron el potencial de corrosión, la velocidad de corrosión, resistencia de polarización y pendientes de Tafel. Con los valores de corriente de corrosión se calculó el rendimiento del inhibidor. Las medidas se realizaron en un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600 ó Gamry Reference 1000, que se encuentra en el Laboratorio del Programa de Materiales y Fisicoquímica – FCEQyN. Con estos datos, se halló la eficiencia de inhibición (η%), calculada a partir de los valores obtenidos de Icorr con la ecuación (3).

$$I\% = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}^i}{I_{corr}^0} * 100 \qquad (3)$$

Donde I_{corr}^0 es la intensidad de corrosión del aluminio en ausencia del inhibidor y la I_{corr}^i es en presencia del mismo.

Las medidas de EIE se realizaron con un campo de frecuencia entre 1.105 Hz a 1.10-3 Hz, con una amplitud de 10 mV, en relación al potencial de circuito abierto, luego de dejar durante 30 minutos a circuito abierto, utilizando una celda de tres electrodos. A partir de las medidas de impedancia y luego de ajustarse a un modelo de circuito equivalente, podemos a través de este modelo explicar el mecanismo de corrosión en presencia y ausencia del nano-inhibidor. Las medidas se llevaron a cabo en un potenciostato/galvanostato Gamry Reference 600 ó Gamry Reference 1000, del Laboratorio del Programa de Materiales y Fisicoquímica - FCEQyN.

Resultados y Discusión

Ensayos de pérdida de peso

En la Tabla 1 se pueden observar los resultados de las medidas de pérdida de peso para la corrosión del aluminio en una solución de HCl 0,5 M en presencia y ausencia del extracto de yerba mate a las diferentes concentraciones y temperaturas.

Tabla 1. Resultados de pérdida de peso para el aluminio en 0,5 M de HCl, con y sin inhibidor a diferentes concentraciones y temperaturas, después de 2 horas de inmersión.

Temperatura (K)	Concentración (v/v)	C_R (g/cm²*h)	$\vert_w$ %
298	0	0,4050	-
	1	0,0454	88,79
	2,5	0,0308	92,40
	5	0,0303	92,51
308	0	1,1997	-
	1	0,0772	93,56
	2,5	0,0744	93,80
	5	0,0635	94,70

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

315	0	1,8690	-
	1	0,1930	89,67
	2,5	0,1375	92,64
	5	0,1126	93,97
323	0	2,5269	-
	1	0,4160	83,54
	2,5	0,2611	89,67
	5	0,1977	92,18

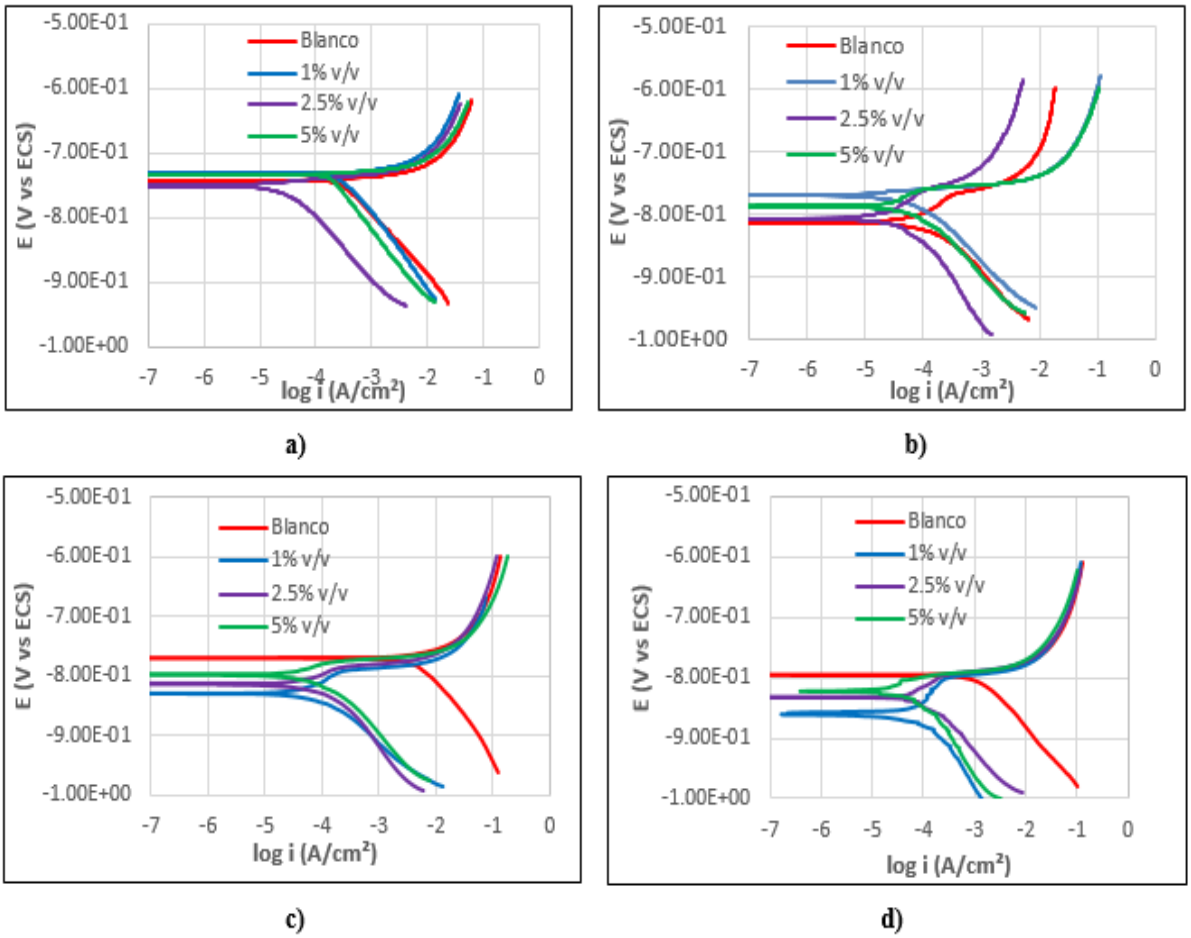
Se puede notar una reducción en la velocidad de corrosión (C_R) con el uso del inhibidor, a mayor concentración de inhibidor en la solución, menor es la velocidad de corrosión. Esto se ve expresado en el rendimiento (ηw%). El aumento del rendimiento puede atribuirse a la adsorción de los compuestos orgánicos del inhibidor sobre la superficie del aluminio. Asimismo, un incremento de la capa superficial está vinculado estrechamente con una disminución en la magnitud del ataque corrosivo (Méndez et al., 2023).

A medida que aumenta la temperatura, aumentan los índices de corrosión tanto en la solución blanco como en las soluciones que contienen el extracto. Por otro lado, se observa que mientras la concentración del inhibidor aumenta, el rendimiento de la inhibición es mayor y que aun así a altas temperaturas, la eficiencia de la protección también aumenta.

Curvas de polarización potenciodinámicas

Se obtuvieron las curvas de polarización de polarización potenciodinámicas del aluminio en solución de HCl 0,5 M, en presencia y ausencia del extracto de yerba mate como inhibidor de la corrosión, a diferentes temperaturas y concentraciones como se observa en la Fig. 1.

A partir de estas curvas y utilizando la extrapolación lineal de Tafel se pudieron hallar los parámetros electroquímicos que se resumen en la Tabla 2. Se observó que la densidad de corriente de corrosión disminuye con el aumento de la concentración del extracto, alcanzando un rendimiento máximo de inhibición de 99% a 315 K y 323 K, respectivamente. Las pendientes Tafel (βa y βc) no variaron significativamente con el aumento de inhibidor, por lo que los mecanismos de reacción anódica y catódica no se vieron alterados.



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 1. Efecto de la concentración del inhibidor en la corrosión del aluminio en solución de 0,5 M HCl con y sin inhibidor a 298 K (a), 308 K (b), 315 K (c) y 323 K (d).

Tabla 2. Resultados de las medidas de polarización potenciodinámicas para el aluminio en 0,5 M de HCl, con y sin inhibidor.

Temperatura (K)	Concentración (v/v)	Ecorr (mV vs. SCE)	Icorr (μA cm^{-2})	βa (mV dec^{-1})	-βc (mV dec^{-1})	|w %
298	0	-742	3772,18	50	100	-
	1	-735	2643,63	80	80	30
	2,5	-750	1345,90	50	100	64
	5	-733	1894,07	30	40	50
308	0	-814	837,60	500	500	-
	1	-771	639,64	50	10	24
	2,5	-808	39,07	80	80	95
	5	-789	38,21	70	30	95
315	0	-771	8531,02	50	130	-
	1	-829	174,28	150	120	97
	2,5	-815	162,99	120	100	98
	5	-799	116,34	40	10	99
323	0	-796	4007,53	40	70	-
	1	-862	94,77	80	90	97
	2,5	-833	77,79	60	50	98
	5	-822	49,74	120	30	99

Ensayos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

Se realizaron mediciones de EIS a partir del ajuste de un circuito equivalente del tipo $R_s(Q(R_t(LR_L)))$, donde R_s es la resistencia de la solución, Q representa un elemento de impedancia distribuida para el condensador de doble capa, R_t es la resistencia de transferencia de carga, L y R_L representan la resistencia y el inductor de la impedancia inductiva respectivamente.

Estas mediciones permiten investigar los procesos de inhibición de la corrosión en la interfaz metal-solución, lo que facilita una mejor comprensión de los mecanismos de inhibición involucrados. La Fig. 2 muestra los diagramas de Nyquist obtenidos a las distintas concentraciones de extracto y temperaturas de 298 K y 323 K respectivamente. En este caso se observa una forma semicircular tanto en las medidas con y sin el inhibidor, lo que indica que el mecanismo de corrosión es independiente del inhibidor. La resistencia a la transferencia de carga, R_t, aumenta levemente con la concentración del inhibidor, por lo tanto este, estaría formando una barrera en la superficie del metal impidiendo la reacción de transferencia de carga y reduciendo así la velocidad de corrosión (Friedrich et al., 2020).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

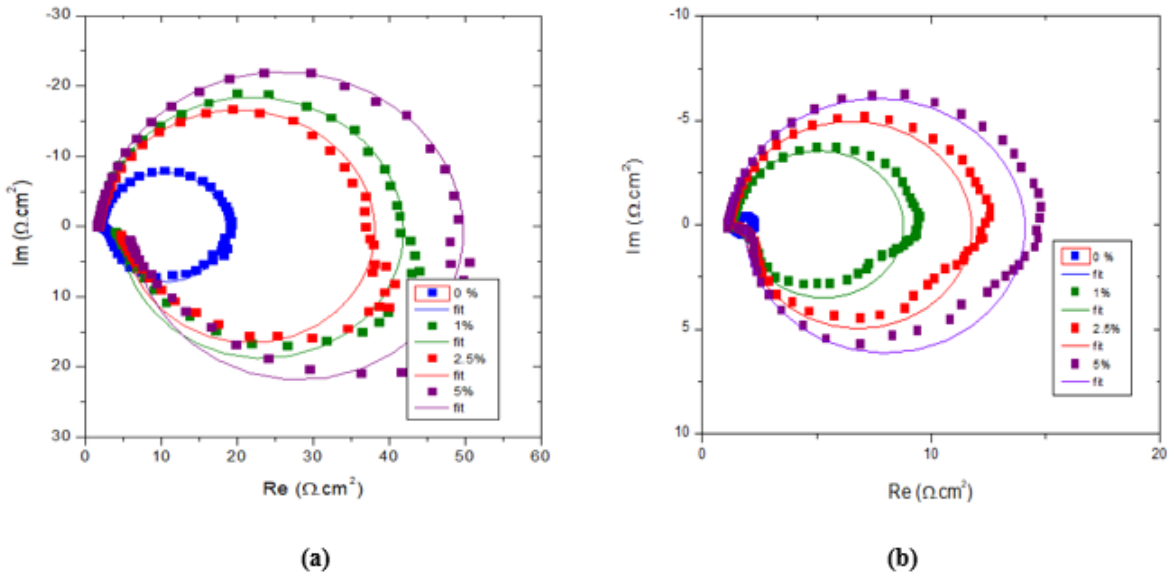


Figura 2. Diagramas de Nyquist para el aluminio a 0,5 M HCl en ausencia y en presencia del inhibidor a 298 K (a) y 323 K (b).

Conclusiones

Los ensayos de pérdida de peso reportaron un 94 % de rendimiento máximo a la temperatura de 308 K. Para las medidas de polarización potenciodinámicas a las temperaturas más altas se obtuvo un rendimiento de 99 %. Las medidas de EIE se ajustaron a un circuito equivalente del tipo $R_s(Q(R_t(LR_L)))$. La resistencia a la transferencia de carga, R_t, aumenta levemente con la concentración del inhibidor. Por lo que se concluye que el extracto de yerba mate es un buen bioinhibidor de la corrosión del aluminio en solución de HCl 0,5 M, aumentando su eficiencia a medida que se aumenta la concentración del inhibidor, y aun así a altas temperaturas, sigue siendo efectivo.

Referencias

Abdel-Gaber, A. M., Abd-El-Nabey, B. A., Sidahmed, I. M., El-Zayady, A. M., & Saadawy, M. (2006). Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corrosion Science, 48(9), 2765-2779.

Abdullah Dar, M. (2011). A review: Plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. Industrial Lubrication and Tribology, 63(4), 227-233. https://doi.org/10.1108/00368791111140431

ASTM G5- 87. (1987). *Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodicpolarization measurements*.

Balera Brito, V. G., Chaves-Neto, A. H., Landim De Barros, T., & Penha Oliveira, S. H. (2019). Soluble yerba mate (Ilex Paraguariensis) extract enhances in vitro osteoblastic differentiation of bone marrow-derived mesenchymal stromal cells. *Journal of Ethnopharmacology*, *244*, 112131.

Chen, D., Howe, K. J., Dallman, J., & Letellier, B. C. (2008). Corrosion of aluminium in the aqueous chemical environment of a loss-of-coolant accident at a nuclear power plant. *Corrosion Science*, *50*(4), 1046-1057.

Derna, A. M., Méndez, C. M., Gassa, L. M., & Ares, A. E. (2017). Green Extract of Mate Tea as Corrosion Inhibitor of Copper and Aluminum. En M. A. Meyers, H. A. C. Benavides, S. P. Brühl, H. A. Colorado, E. Dalgaard, C. N. Elias, R. B. Figueiredo, O. Garcia-Rincon, M. Kawasaki, T. G. Langdon, R. V. Mangalaraja, M. C. G. Marroquin, A. Da Cunha Rocha, J. M. Schoenung, A. Costa E Silva, M. Wells, & W. Yang (Eds.), *Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress* (pp. 135-144). Springer International Publishing.

Friedrich, M. S., Ares, A. E., & Méndez, C. M. (2020). Corrosion Inhibition Effect of Aloe Saponaria Gel on the Corrosion Resistance of Aluminum. En A. Tomsett (Ed.), *Light Metals 2020* (pp. 452-459). Springer International Publishing.

Heck, C. I., & De Mejia, E. G. (2007). Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A Comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. *Journal of Food Science*, *72*(9).

Méndez, C. M., Gervasi, C. A., Pozzi, G., & Ares, A. E. (2023). Corrosion Inhibition of Aluminum in Acidic Solution by Ilex paraguariensis (Yerba Mate) Extract as a Green Inhibitor. *Coatings*, *13*(2), 434.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Pomilio, A. B., Trajtemberg, S., & Vitale, A. A. (2002). High-Performance Capillary Electrophoresis Analysis of *mate* infusions prepared from stems and leaves of *Ilex paraguariensis* using Automated Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography. *Phytochemical Analysis, 13*(4), 235-241.

Raja, P. B., & Sethuraman, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—A review. *Materials Letters, 62*(1), 113-116.

Reddy, M. S. B., Ponnamma, D., Sadasivuni, K. K., Aich, S., Kailasa, S., Parangusan, H., Ibrahim, M., Eldeib, S., Shehata, O., Ismail, M., & Zarandah, R. (2021). Sensors in advancing the capabilities of corrosion detection: A review. *Sensors and Actuators A: Physical, 332*, 113086.

Restrepo, C. E., Simonoff, J. S., & Zimmerman, R. (2009). Causes, cost consequences, and risk implications of accidents in US hazardous liquid pipeline infrastructure. *Int.Journal of Critical Infrastructure Protection, 2*(1-2), 38-50.

Ribeiro, V. R., Maciel, G. M., Fachi, M. M., Pontarolo, R., Fernandes, I. D. A. A., Stafussa, A. P., & Haminiuk, C. W. I. (2019). Improvement of phenolic compound bioaccessibility from yerba mate (Ilex paraguariensis) extracts after biosorption on Saccharomyces cerevisiae. *Food Research International, 126*, 108623.

Xia, D.-H., Deng, C.-M., Macdonald, D., Jamali, S., Mills, D., Luo, J.-L., Strebl, M. G., Amiri, M., Jin, W., Song, S., & Hu, W. (2022). Electrochemical measurements used for assessment of corrosion and protection of metallic materials in the field: A critical review. *Journal of Materials Science & Technology, 112*, 151-183.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Análisis de la velocidad de giro sobre uniones soldadas por Soldadura por Fricción Agitación por Puntos con Proyección

Effect of rotational speed on welded joints produced by Projection Friction Stir Spot Welding (PFSSW)

Presentación: 26/09/2025

Camila Gambarte[1], Román Etcheluz[1]

cgambarte@comunidad.unnoba.edu.ar

Gianluca Lombardo[1], Alejandro Andrés Mateos[1], María José Castillo[1]

1. Laboratorio de Ensayos de Materiales y Estructuras (LEMEJ) – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires – CIC, Junín, Argentina.

Resumen

En el presente trabajo se analiza el efecto de la variación de la velocidad de rotación sobre el comportamiento mecánico y metalúrgico de uniones soldadas por Fricción Agitación por Puntos con Proyección (PFSSW). Se realizaron juntas de solape de chapas de acero al carbono de 0,9 mm de espesor variando la velocidad de giro entre 1500, 2000 y 3000 RPM. La evaluación se realizó por medio de microdureza, corte por tracción y metalografía. Los resultados muestran un incremento de resistencia al corte con el aumento de la velocidad. Del mismo modo, el perfil de microdureza para 3000 RPM resultó más uniforme.

Palabras clave: Soldadura por Fricción Agitación por Puntos con Proyección, Acero al Carbono, Velocidad de Rotación.

Abstract

This study investigates the influence of rotational speed on the mechanical and metallurgical behavior of lap joints produced by Projection Friction Stir Spot Welding (PFSSW). Carbon steel sheets with a thickness of 0,9 mm were joined using rotational speeds between 1500, 2000 and 3000 RPM. Joints were evaluated through microhardness testing, tensile shear tests, and metallographic analysis. Results indicate that increasing the rotational speed enhances the shear strength of the joints. Additionally, the microhardness profile obtained at 3000 RPM exhibited greater uniformity.

Keywords: Projection Friction Stir Spot Welding, carbon steel, rotational speed.

Introducción

La soldadura de puntos por resistencia (RSW: Resistance Spot Welding) es el proceso dominante en la unión de chapas para la fabricación de las carrocerías de automóviles, principalmente por su rapidez de ejecución, su automatización y flexibilidad. Sin embargo, una de sus principales desventajas es que requiere de alto consumo

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

de energía eléctrica. Por otro lado, según los parámetros utilizados, en ciertas zonas de la soldadura pueden alcanzarse temperaturas de fusión (pepita) pudiendo propiciar la aparición de defectos asociados a la solidificación (Shahrabadi et al.,2018). Con el objetivo de contrarrestar estas desventajas, surgen diferentes procesos de soldadura en fase sólida, entre los cuales se encuentra el proceso denominado Friction Stir Spot Welding (FSSW). Este proceso utiliza una herramienta que gira en contacto con dos láminas de acero superpuestas, generando calor y agitando el material para producir la unión. La herramienta posee un hombro, el cual se encarga de generar calor en la chapa superior, y un pin que se introduce entre las dos chapas y plastifica el material. Entre las limitaciones de este proceso se encuentra la presencia de un hueco (keyhole) que provoca la herramienta al retirarse de la zona de unión. Este último genera una disminución del área de unión, así como también un efecto adverso en la terminación superficial de los puntos de soldadura, induciendo posibles fallas mecánicas.

Para evitar la presencia del keyhole, se ha desarrollado una variante al proceso denominada Soldadura por Fricción Agitación por Puntos con Proyección (PFSSW). Este proceso utiliza una herramienta giratoria plana, que genera calor por fricción con la pieza a soldar y dispone de una proyección en el soporte de apoyo de las placas que altera el flujo de material plastificado. El atractivo del uso del PFSSW radica en la ausencia de la huella provocada por la herramienta debido a la falta del pin, al mismo tiempo que genera bajas indentaciones que son comparables con las obtenidas por RSW (Mousavizade et al., 2018).

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de la variación de la velocidad de rotación sobre el comportamiento mecánico y metalúrgico de uniones soldadas por Fricción Agitación por Puntos con Proyección.

Desarrollo

Metodología

Los puntos de soldadura ejecutados mediante el proceso PFSSW se realizaron sobre chapas de acero al carbono laminado en caliente de calidad comercial de 0,9 mm de espesor. Las piezas a soldar fueron seccionadas con una longitud de 120 mm y 45 mm de ancho, las superficies en contacto se limpiaron con solvente removiendo suciedad y materia grasa presente, posteriormente se les dio una longitud de solape de 45 mm, siguiendo el procedimiento indicado por la norma AWS D8.1M:2013 “Specification for Automotive Weld Quality – Resistance Spot Welding of Steel”. Para su ejecución se utilizó una fresadora universal CNC de 3 ejes modelo Mecatronic con potencia de husillo de 3 HP, en la cual los comandos fueron programados en código G. Se utilizó una herramienta de carburo de tungsteno debido a su gran resistencia, mientras que la proyección al encontrarse sometida a menores solicitaciones, fue confeccionada con acero rápido. Las chapas a soldar fueron dispuestas de manera solapada sobre un soporte de acero al carbono que contiene la proyección. Por debajo del soporte se ubicó un transductor de fuerza para mensurar la carga alcanzada al momento de la unión. A fin de evitar el movimiento de las muestras durante la soldadura, las chapas se sujetaron mediante 2 anclajes que realizan una fuerza descendente sobre el soporte, pero que no es detectada por el transductor de fuerza (Figura 1).

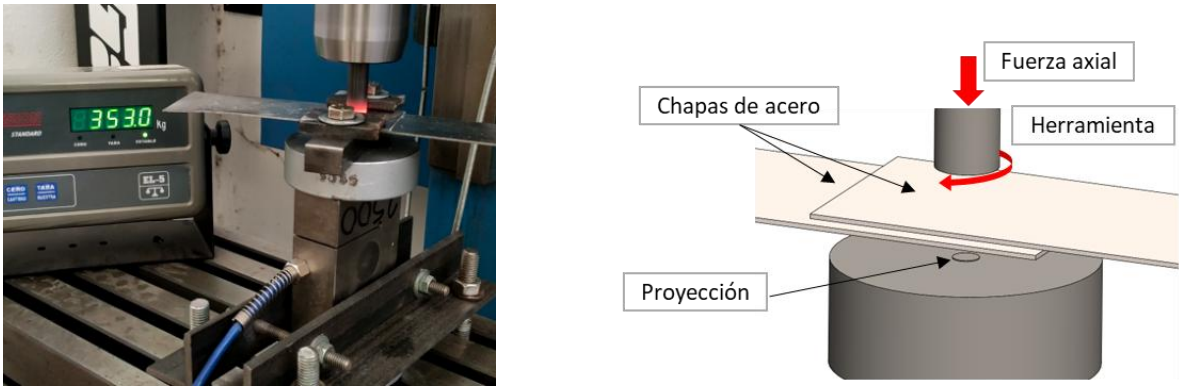


Figura 1. Dispositivo y esquema de soldadura.

Para la ejecución de las juntas se utilizó una herramienta de 16 mm de diámetro (Dh) y una proyección de 10 mm de diámetro (Dp), con una altura (Ap) de 0,3 mm. El procedimiento se realizó con una variación en la velocidad de giro, aumentando sus valores entre 1500, 2000 y 3000 RPM, manteniendo la velocidad de descenso (Vd) en 8 mm/min, una profundidad de penetración (Pp) de 1,9 mm y un tiempo de mantención (Dt) de la herramienta de 3 segundos. Previo a la realización del ensayo, se les aplicó a las chapas una precarga de 10 kgf para asegurar el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

contacto entre ellas. En Tabla 1 se expresan los parámetros seleccionados para cada probeta y su identificación. El desempeño mecánico de las uniones se analizó a partir del ensayo de corte por tracción (STT, Shear Tensile Test) según AWS D8.1M:2013 y microdureza Vickers. Adicionalmente, se realizó un análisis metalográfico a fin de observar el efecto de los parámetros sobre la microestructura de la junta.

Tabla 1. Parámetros seleccionados.

Identificación	Dh (mm)	Dp (mm)	Vd (mm/min)	Vel. Giro (RPM)	Ap (mm)
P815	16	10	8	1500	0,3
P820	16	10	8	2000	0,3
P830	16	10	8	3000	0,3

Los ensayos STT se realizaron en el campo de 50 kN de máquina universal de ensayos Mod. DWD 600S de 600 kN de capacidad con una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. A fin de evidenciar la evolución de la dureza en distintas zonas de la unión, se realizaron perfiles de microdureza Vickers de forma longitudinal, con una carga de 300 gf, un tiempo de mantención de 10 segundos y una separación entre improntas de 0,5 mm. El ancho total ensayado corresponde aproximadamente a 20 mm, tomando como referencia inicial el centro de la soldadura hasta 2 mm por fuera de la herramienta utilizada. Las probetas metalográficas de la zona soldada fueron pulidas a espejo y reveladas con Nital 2% con fin de obtener macrografías en lupa estereoscópica hasta 60 X, equipada con cámara digital y micrografías en un microscopio metalográfico óptico con objetivos de 5, 12, 20, 50 y 100 X equipado con cámara y software de captura. Adicionalmente, se cuantificó la indentación así como también el área bajo la curva carga-deformación. La indentación (en porcentaje) se determinó como la diferencia entre la medición del espesor resultante del proceso de soldadura respecto al espesor nominal de ambas chapas previo a su ejecución. Por otra parte, el área bajo la curva se cuantificó de forma gráfica con el software “Image J” a partir de las curvas de corte por tracción.

Resultados

Los ensayos de corte por tracción (STT) evidenciaron una dependencia de la resistencia mecánica con respecto a la velocidad de rotación de la herramienta. En este sentido, se observó un incremento progresivo de la carga de rotura a medida que se incrementaron las RPM, alcanzando una máxima de 5955 N para 3000 RPM. En contraposición, la menor carga de rotura se obtuvo para la P815, que además presentó vibraciones al momento de la ejecución de la junta pudiendo alterar su desempeño. La tabla 2 muestra los resultados de carga máxima, área bajo la curva e indentación para todas las condiciones estudiadas.

Tabla 2. Resultados sobre ensayos de corte por tracción.

Identificación	Carga axial (kgf)	Carga (N)	Área bajo la curva kN-mm (mm^2)	Indentación (%)
P815	505	4073	1,6	3%
P820	507	5537	3,6	7%
P830	540	5955	3,3	9%

Es de interés mencionar que en estudios similares, otros autores (Shahrabadi et al., 2018) (Mousavizade et al.,2018) han alcanzado cargas de rotura de 8,4 kN y 9,8 kN para acero al carbono laminado en frío DQSK, similar al utilizado en este trabajo y con el mismo proceso de soldadura.

Considerando que el mecanismo de unión en el proceso PFSSW se basa principalmente en la difusión en estado sólido favorecida por el calor generado y en la mezcla de material inducida por el giro de la herramienta (Mousavizade et al.,2018), donde el aporte térmico Q es gobernado por la ecuación 1 (Xiawei Yang et. al, 2018), los resultados de aumento de carga con el incremento de las RPM resultan consecuentes.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

$$Q = \omega \cdot r \cdot \mu \cdot F \quad \text{(ecuación 1)}$$

Donde; ω es la velocidad angular, r es el radio de la herramienta, μ El coeficiente de fricción entre materiales y F es la fuerza axial aplicada.

En todos los casos analizados la falla se produjo de manera interfacial (Figura 2), lo cual es común por el bajo aporte térmico generado y la dinámica del proceso de soldadura, lo que sugiere que el modo de fractura no se ve modificado por la variación en la velocidad de giro. Este modo de falla puede atribuirse a una baja dureza en la interfaz de la unión en comparación con el metal base, o a la presencia de microvacíos en la misma (Mousavizade et al.,2018). Por otra parte, con el aumento de la adición del calor generado, la proyección deja una impronta mayor sobre la chapa inferior que se evidencia por el aumento del porcentaje de indentación. Por otro lado, el área bajo la curva aumenta para la condición P820, mientras que decrece levemente para la P830 lo que demuestra en esta última una unión más resistente pero más frágil.

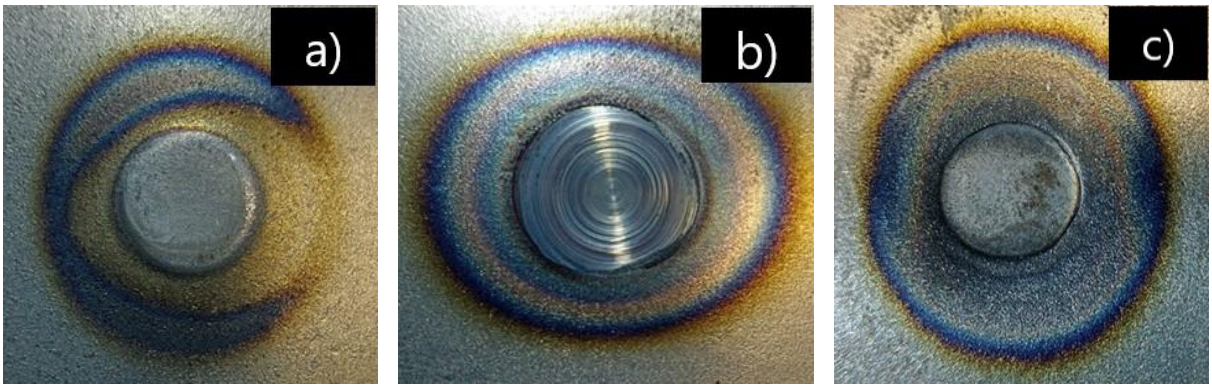


Figura 2. a) Superficie de fractura. b) Superficie de incidencia de herramienta. c) Impronta de la proyección.

Los perfiles de microdureza Vickers (Figura 3) muestran que la probeta P830 presenta los valores más elevados de dureza en la zona afectada por el proceso, alcanzando picos cercanos a los 190 $HV_{0,3}$. Esto se debe a que a mayores temperaturas alcanzadas por el aumento de la velocidad de rotación, mayor será la dureza de dicha zona respecto a la del material base. Adicionalmente, se observa un aumento en el tamaño de la zona afectada por el proceso.

En comparación, las probetas P820 y P815 exhiben perfiles más estables, con valores promedio de dureza menores, próximos a los 130 $HV_{0,3}$ y 120 $HV_{0,3}$ respectivamente. En ambos casos, los perfiles de dureza muestran una zona central levemente endurecida respecto al material base, pero con un gradiente menos acentuado que en P830.

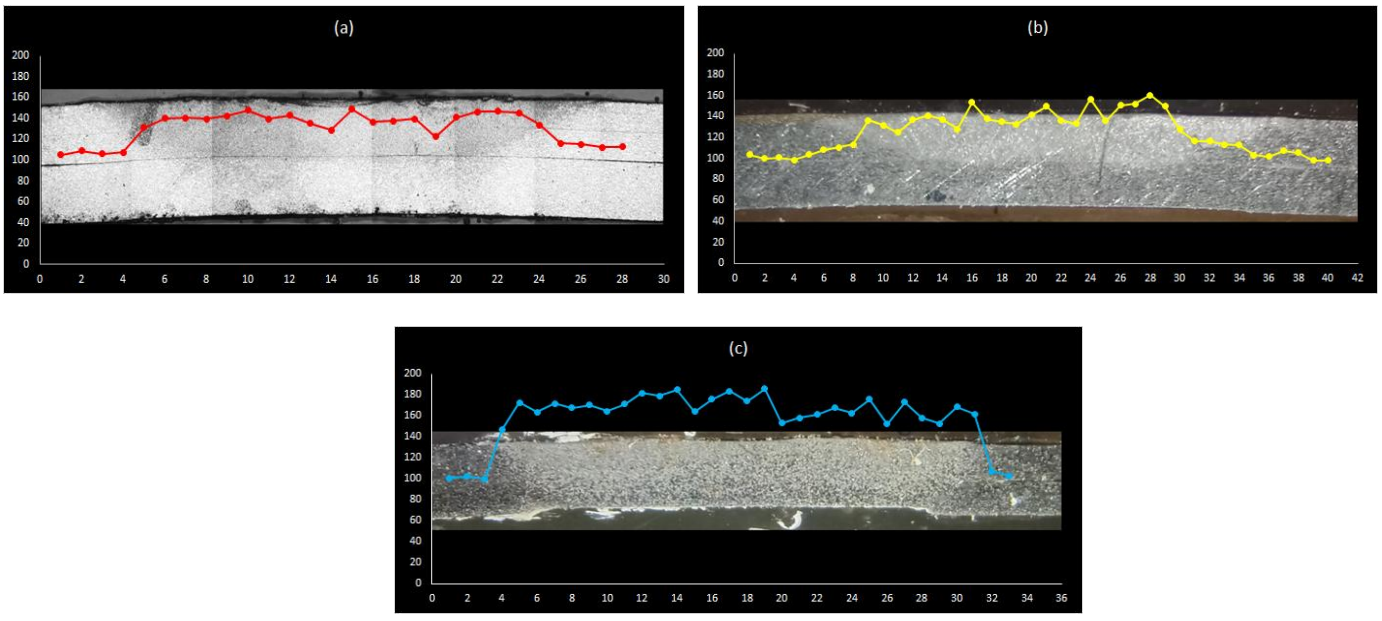


Figura 3. Perfiles de microdureza sobre macrografías. a) P815 b) P820 c) P830.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

A partir de las imágenes obtenidas mediante microscopio y lupa estereoscópica se pudo determinar la división de la unión en zonas características: Zona Agitada (SZ), Zona Termomecánicamente Afectada (ZTMA), Zona Afectada por el Calor (ZAC) y Metal Base (MB) (Figura 4). En la SZ se evidenció un refinamiento de grano como consecuencia de la recristalización dinámica (Shahrabadi et al., 2018), mientras que en la ZTMA el refinamiento se dio como consecuencia de la deformación plástica (Zarghani et al., 2017). Sin embargo, se puede observar que la SZ es muy pequeña en comparación con las demás. En la figura 5 se muestran las zonas de unión para las probetas P815 y P830. Si bien en ambas se puede observar una discontinuidad en la interfaz la cual indica que el calor aportado por el proceso es bajo, la condición P830 muestra una mayor cantidad de material unido que se corresponde con la carga alcanzada en el ensayo de STT.

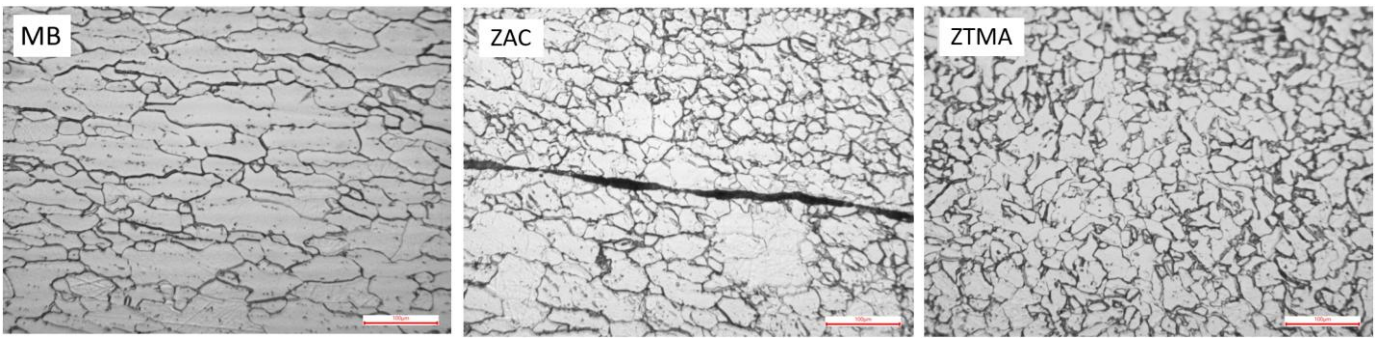


Figura 4. Micrografías con objetivo de 50x con división de zonas. Condición P815

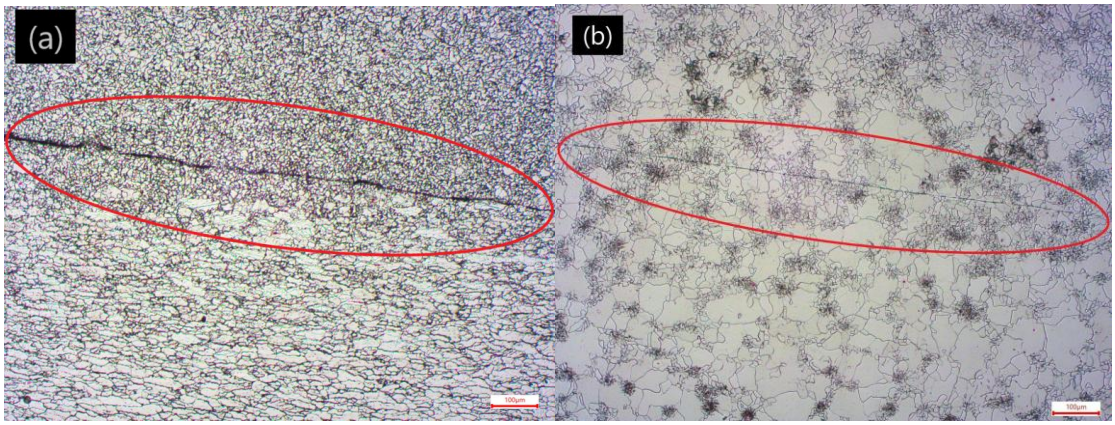


Figura 5. Micrografías sobre la interfaz entre chapas con objetivo de 10x. a) P815 b) P830.

Conclusiones

La carga soportada en los ensayos STT aumentó con las RPM, esto se debe a que este factor está íntimamente relacionado con el calor generado durante la ejecución de la soldadura, el cual es directamente proporcional a la velocidad de giro de la herramienta (Xiawei Yang et. al, 2018).

Por otro lado, existe una correlación directa entre el incremento de la velocidad de rotación y el aumento de dureza en la zona afectada por el proceso. Asimismo, se evidencia que para cualquiera de las condiciones estudiadas, la zona soldada presenta siempre una dureza mayor a la del metal base, lo cual implica que no existió ablandamiento en la zona cercana a la aplicación de presión de la herramienta y la proyección. En particular, la condición de mayor velocidad de rotación (P830) presentó los valores más altos de dureza, lo cual se atribuye al mayor calor generado durante el proceso

Considerando todos los parámetros analizados, se pudo observar que la condición P830 es la que genera uniones más resistentes. Sin embargo, para acero al carbono la condición P820 cumplió con la carga mínima requerida por la norma y al mismo tiempo tuvo un desempeño aceptable.

Referencias

American Welding Society. (2013). *AWS D8.1M:2013 – Specification for Automotive Weld Quality – Resistance Spot Welding of Steel*. Miami, FL: AWS.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Mousavizade, M., & Pouranvari, M. (2018). Projection friction stir spot welding: A pathway to produce strong keyhole-free welds. *Science and Technology of Welding and Joining, 23*(7), 571–580. https://doi.org/10.1080/13621718.2018.1521068

Shahrabadi, A., Mousavizade, S. M., Ezatpour, H. R., & Pouranvari, M. (2018). Achieving high mechanical performance in protrusion friction stir spot welding (PFSSW) of DQSK steel compared to other techniques. *Materials Research Express, 5*(5), 056503. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabf62

Yang, X., Feng, W., Li, W., Xu, Y., Chu, Q., Ma, T., & Wang, W. (2018). Numerical modelling and experimental investigation of thermal and material flow in probeless friction stir spot welding process of Al 2198-T8. *Science and Technology of Welding and Joining, 23*(3), 225–235. https://doi.org/10.1080/13621718.2017.1386300

Zarghani, F., Mousavizade, S. M., Ezatpour, H. R., & Ebrahimi, G. R. (2018). High mechanical performance of similar Al joints produced by a novel spot friction welding technique. *Vacuum, 147*, 172–186. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.10.035

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Estudio comparativo de componentes impresos mediante Fusión de Cama de Polvo (PBF), deposición metálica por láser (LMD) y deposición metálica por arco eléctrico con alambre (WAAM) en AISI 316L

Comparative study of components printed using Powder Bed Fusion (PBF), Laser Metal Deposition (LMD) and Wire Arc Metal Deposition (WAAM) on AISI 316L

Presentación: 26/9/2025

Daniela Chiogna[1]
daniela.chiogna@unahur.edu.ar

Director: H. G. Svoboda[2]

1.Universidad Nacional de Hurlingham (UNAHUR). Laboratorio de investigación aplicada para la producción y el trabajo (LIAPT). Hurlingham, Argentina.
2.Instituto de Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (INTECIN) -UBA/CONICET, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Ciudad de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Las tecnologías de manufactura aditiva en metales más relevantes para componentes estructurales son la de Fusión de Cama de Polvo (PBF), deposición metálica por láser (LMD) y deposición metálica por arco eléctrico con alambre (WAAM). El acero inoxidable austenítico AISI 316L es una aleación ampliamente utilizada en diversas industrias, valorada por su resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. Este trabajo se enfoca en analizar comparativamente las características de componentes de AISI 316L impresos mediante las mencionadas tecnologías: PBF, LMD y WAAM. Se relevaron y analizaron comparativamente aspectos operativos, condición superficial, nivel de defectos, microestructura y microdureza de los componentes impresos mediante las distintas tecnologías. Los resultados mostraron que el aporte térmico y la disipación de calor son factores clave que influyen en la microestructura y las propiedades mecánicas finales. Aunque las tres tecnologías generaron una microestructura de austenita con ferrita delta, el proceso PBF-L produjo una estructura más fina y una mayor dureza (239 HV), seguido por LMD (220 HV) y WAAM (163 HV).

Palabras clave: Manufactura aditiva - AISI 316L-Fusión de Cama de Polvo (PBF)-Deposición metálica por láser (LMD) - Deposición metálica por arco eléctrico con alambre (WAAM).

Abstract

The most relevant metal additive manufacturing technologies for structural components are Powder Bed Fusion (PBF), Laser Metal Deposition (LMD), and Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM). Austenitic stainless steel AISI 316L is an alloy widely used in many industries, valued for its corrosion resistance and mechanical properties. This work focuses on a comparative analysis of the characteristics of AISI 316L components printed using the aforementioned technologies: PBF, LMD, and WAAM. Operational aspects, surface condition, defects level, microstructure, and microhardness of the components printed using the different technologies were evaluated and comparatively analyzed.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Keywords: Additive Manufacturing - AISI 316L - Powder Bed Fusion (PBF) - Laser Metal Deposition (LMD) - Wire Arc Metal Deposition (WAAM)

Introducción

La manufactura aditiva (MA) define la creación de componentes capa por capa desde modelos 3D digitales, una clara distinción de los métodos sustractivos o de conformado. Su agilidad, capacidad para geometrías complejas, libertad de diseño e integración de fabricación la convierten en una tecnología versátil para sectores como el aeronáutico, aeroespacial, automotriz y biomédico (ISO/ASTM International 2016, Martin, 2017; Giannatsis, 2009; Dai, 2015; Bandyopadhyay, 2021). La ASTM F2792 clasifica la MA en siete categorías: inyección de aglomerante, extrusión/inyección de material, fotopolimerización, laminación de hojas, y las relevantes para metales, fusión de lecho de polvo (PBF) y deposición directa de energía (DED). Dentro de estas, para la manufactura aditiva de metales (MAM) con fines estructurales, se destacan los procesos de Fusión de Cama de Polvo con Láser (PBF-L), de Manufactura Aditiva con Alambre por Arco (WAAM) y la de Deposición Metálica por Láser (LMD).

El proceso PBF-L utiliza un láser para fundir selectivamente un lecho de polvo metálico, ofreciendo alta precisión, y la posibilidad de imprimir geometrías complejas. Se generan microestructuras finas, aunque las tensiones residuales pueden ser significativas. Por otro lado, WAAM emplea un arco eléctrico para fundir un alambre metálico, destacando por su alta tasa de deposición y capacidad de imprimir piezas grandes. Sin embargo, su mayor aporte de calor conlleva más distorsión, mayores tensiones residuales y microestructuras más gruesas. El LMD, utiliza un láser para fundir alambre o polvo que se alimenta desde el cabezal, transfiriéndose fundido a la pileta líquida. Se sitúa entre PBF y WAAM en términos de precisión y tasa de deposición. Genera un baño de fusión más pequeño que WAAM, reduciendo la entrada térmica y las tensiones residuales (Froend, 2020). El control preciso de los parámetros es crucial para evitar porosidad y fisuras (levy, 2003).

Este trabajo se enfoca en el estudio comparativo de paredes impresas en acero inoxidable austenítico del tipo AISI 316L, siendo ampliamente utilizado en diversas industrias por su resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas, mediante las tecnologías PBF-L, WAAM y LMD, caracterizando aspectos dimensionales, microestructura y microdureza a fin de analizar las diferencias y similitudes de los procesos más relevantes de MAM.

Desarrollo

Procedimiento experimental

A fin de alcanzar los objetivos planteados para el presente trabajo, se imprimieron probetas formando una pared con un alambre AISI 316LSi para las tecnologías WAAM y LDM, mientras con PBF-L se utilizó el polvo de AISI 316L. En las Tablas 1 y 2 se presentan las composiciones químicas nominales del alambre y del polvo, respectivamente.

Tabla 1: Composición nominal del alambre E316LSi AWS A5.9/ASME SFA5.9

C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0,03 máx.	2 máx.	0.65-1	0,03 máx.	0,03 máx.	11-14	18-20	2-3	Bal

Tabla 2: Composición nominal del polvo EOS Stainless Steel 316L ASTM F138

C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0,03 máx.	2 máx.	0.65-1	0,035 máx.	0,03 máx.	13-15	17-19	2,25-3	Bal

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Puede verse que los materiales son similares: para el polvo se tiene un rango para el contenido de Ni algo superior y menor para el caso del Cr. En el caso del proceso PBF-L se utilizó un equipo ESO 290M, en el que se imprimieron paredes de 80 x 60 x 5 mm, siguiendo el procedimiento establecido por el fabricante para este material, con espesor de capa de capa 20 micrones.

Para el caso de WAAM, se imprimieron paredes de 100 x 100 x 4 mm, empleando un alambre macizo del tipo E316LSi de 1,2 mm de diámetro, en un proceso del tipo GMAW´-Pulsado, utilizando una fuente Lincoln Electric, modelo Power Wave 350S integrada con un router CNC. Los parámetros eléctricos empleados fueron Irms = 45 A y Vrms = 18 V, con una frecuencia de 15Hz y una velocidad de alimentación de alambre de 2,8 m/min., con una velocidad de traslación de 150 mm/min y una altura de capa de 1,5 mm. Se utilizó Ar como gas de protección con un caudal de 15 l/min. En este caso, la construcción fue continua, estimando un tiempo entre pasadas de algo más de 2 min.

En el proceso LMD se utilizó un manipulador robótico Hyundai de 6 ejes integrado con un cabezal de LMD Meltio, con un alambre E316LSi de 1 mm de diámetro. La pared presentó una longitud de 50 mm, con una altura de unos 23 mm y un espesor de 6 mm aprox., para lo que se depositaron 17 capas. Las deposiciones se realizaron con dos pasadas por capa para lograr el ancho deseado. La misma se construyó sobre una base de AISI 304. Durante la impresión se utilizó Ar como gas de protección con un caudal de 10 l/min. La potencia de láser utilizada fue de 845 W, la velocidad de traslación fue de 600 m/min, la velocidad de alimentación del alambre fue de 0,9 m/min, con una altura de capa de 1,2 mm, con un tiempo entre capas de 3 min aproximadamente.

Sobre cada muestra impresa se realizó inicialmente una inspección visual y dimensional para evaluar la calidad superficial y la geometría de las probetas. Posteriormente, se extrajo un corte transversal de la mitad de la longitud el que se preparó para observación metalográfica (corte, embutido, desbaste, pulido con alúmina y ataque con solución de ácido oxálico al 10 % en agua destilada, mediante electrólisis). Sobre dicho corte se realizó un análisis dimensional, así como una caracterización macro y microestructural, mediante microscopía óptica.

Asimismo, se midieron perfiles de microdureza Vickers (HV) en la dirección de la altura sobre la línea media del espesor de las probetas impresas, siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM E384, con un microdurómetro Vickers EMCO Test Durascan 10, con una carga de 1 kgf (HV1).

Resultados y discusión

En la Figura 1 se observa el aspecto superficial obtenido para cada caso.

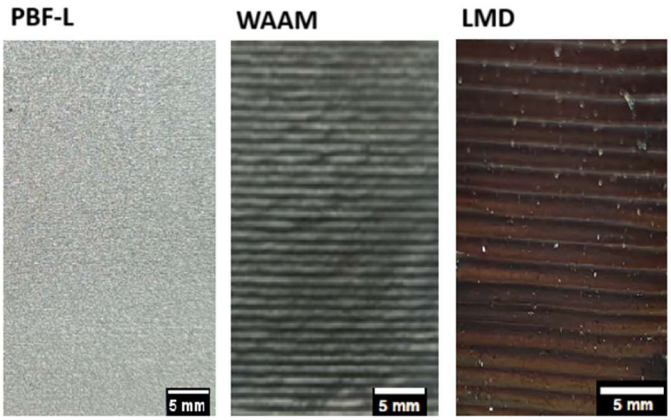


Figura 1: Aspecto superficial de componentes impresos mediante PBF-L, WAAM y LMD.

La probeta impresa por PBF-L presenta una menor rugosidad y mayor uniformidad, asociados al uso de polvo y a la menor altura de capa (20 micrones) que para WAAM y LMD, donde se observan resultados similares, pudiendo observarse las capas de aprox 1,5 mm de altura de capa, propias del uso de alambre y una elevada tasa de deposición. En el caso de WAAM se observó una mayor uniformidad a lo largo de la altura de la pared construida que para LMD.

En los tres casos, las probetas impresas presentaron bajo nivel de defectos como porosidad o faltas de fusión.

En las Figuras 2, 3 y 4 se muestran las macrografías, micrografías y perfiles de microdureza relevados para las distintas probetas impresas con PBF-L, WAAM y LMD, respectivamente.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

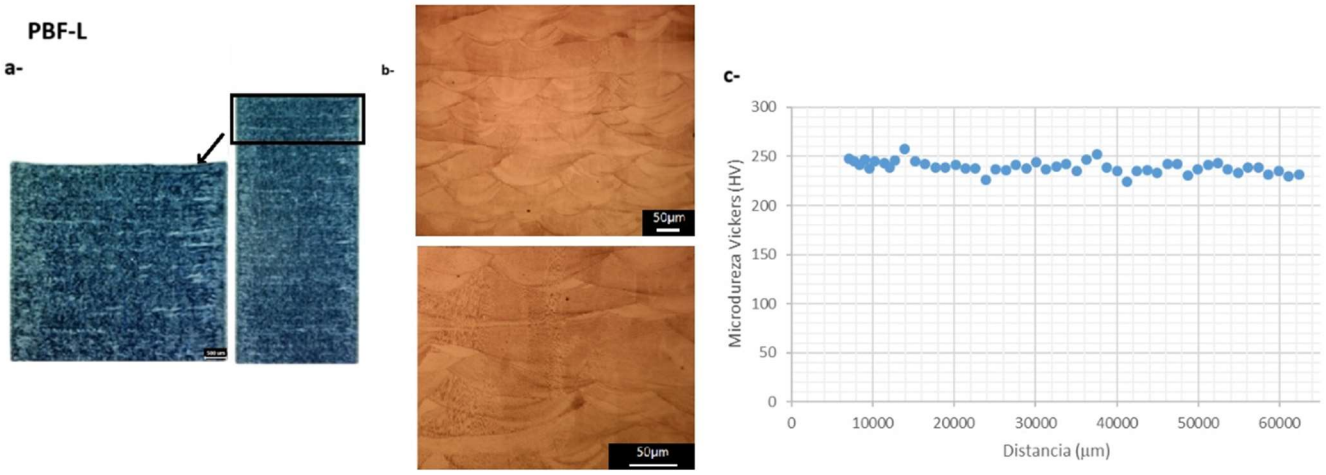


Figura 2: Probeta impresa en 316L mediante PBF-L: a- Macrografia, b- Micrografía c- Perfil de microdureza Vickers (HV1)

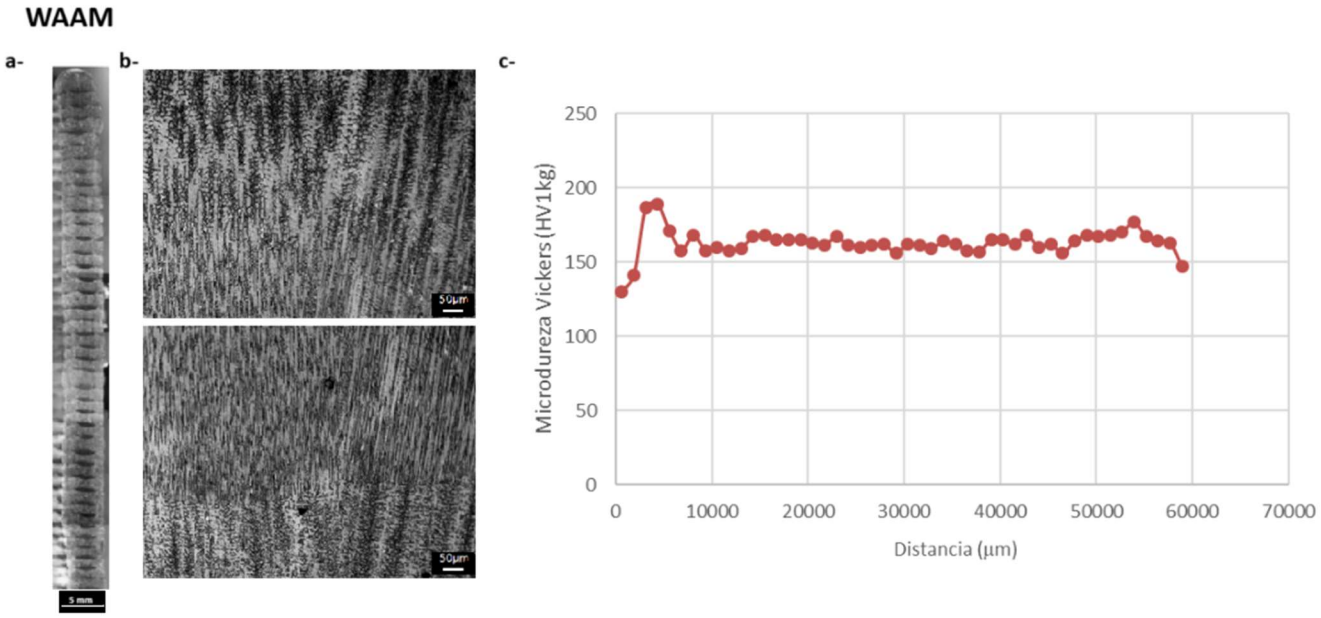


Figura 3: Probeta impresa en 316L mediante WAAM: a- Macrografia, b- Micrografía c- Perfil de microdureza Vickers (HV1)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

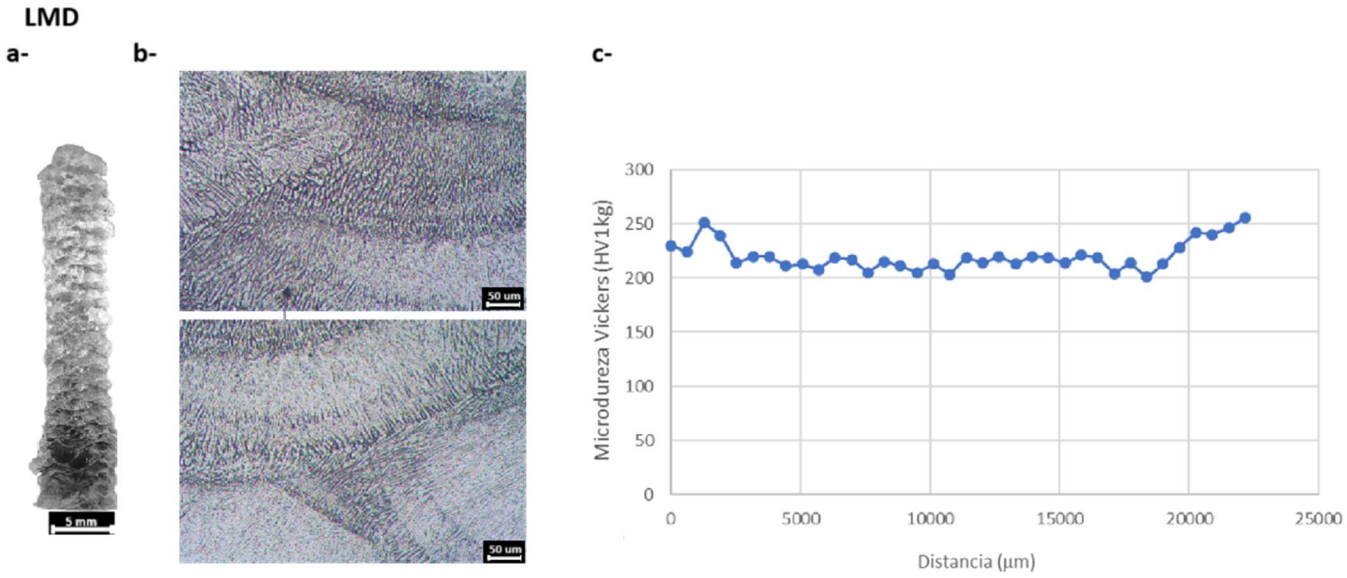


Figura 4: Probeta impresa en 316L mediante LMD: a- Macrografia, b- Micrografía c- Perfil de microdureza Vickers (HV1)

La macroestructura observada en las figuras 2a, 3a y 4a, pone de manifiesto las características diferenciales entre el proceso PBF-L y los WAAM y LMD, evidenciándose el mucho menor tamaño de los cordones para el caso del proceso PBF-L en comparación con los procesos de DED, siendo de alrededor de 0,1 mm el ancho y la penetración en el primero y de aproximadamente 2,5 mm para los otros dos procesos. Asimismo, puede verse para todos los casos, la ausencia de defectos macroscópicos en la sección.

La microestructura resultante en las tres condiciones analizadas en las Figuras 2b, 3b y 4b es similar, presentando una matriz austenítica con granos columnares, propios de una estructura de solidificación, con presencia de ferrita delta en la zona intercelular. Sin embargo, como se mencionó anteriormente el ancho de los granos y su subestructura de solidificación varía significativamente. Estas características se deben principalmente a las diferentes condiciones de aporte y disipación de calor, definiendo las velocidades de enfriamiento alcanzadas. Para el caso de PBF-L la cantidad de calor aportado por cada cordón es mucho menor que en los otros procesos, así como la disipación de ese calor. De esta manera, para estos procesos se alcanzan velocidades de enfriamiento significativamente mayores que para los procesos DED. Asimismo, en el caso LMD se tienen mayores velocidades de enfriamiento que para WAAM, donde la cantidad de calor y material aportados son mayores por cada capa. A su vez, dado el mayor tiempo entre capas para el proceso LMD en relación al WAAM, se alcanza un mayor enfriamiento del material lo que se traduce en una mayor velocidad de enfriamiento

Los perfiles de dureza relevados muestran una elevada uniformidad, especialmente para el proceso PBF-L. Para los procesos DED, se observa una variación inicial asociada a la transición con la base y luego una zona de dureza uniforme a lo largo de la altura de la pared. En el último cordón se observa un incremento de la dureza, debido a que el mismo no sufre recalentamientos posteriores.

Comparativamente, la dureza promedio para el proceso PBF-L fue de 239 HV (DE 6), WAAM fue de 163 HV (DE 9) y LDM fue de 220 HV (DE 18). En este sentido, dada la menor cantidad de calor y mayores velocidades de enfriamiento que se alcanzarían en el proceso PBF-L, se tiene el mayor refinamiento de la estructura que se asocia con la mayor dureza medida. Para el caso LMD, como se mencionó anteriormente, se obtienen estructuras intermedias en relación a su tamaño, lo que se relaciona a una dureza algo inferior que la obtenida para el proceso PBF-L. Finalmente, para el proceso WAAM se obtienen valores inferiores asociados al mayor aporte térmico y el recalentamiento generado por las pasadas sucesivas, que se ponen de manifiesto en microestructuras más gruesas. Es de esperarse que, en ausencia de defectos macroscópicos, estas variaciones en la dureza se trasladen a las propiedades mecánicas estáticas.

Conclusiones

El análisis realizado sobre componentes impresos de acero inoxidable AISI 316L mediante tres tecnologías: PBF-L, WAAM, LMD pone de manifiesto las diferencias distintivas en sus características operativas, condición superficial, nivel de defectos, microestructura y propiedades finales (microdureza).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La cantidad de calor aportada y la capacidad del sistema para disipar juegan un rol fundamental para establecer el tamaño de la zona fundida y, por lo tanto, los aspectos geométricos y macro y microestructurales, así como el nivel de defectos. A su vez, el uso de polvo o alambre influye significativamente en la calidad superficial y la tasa de deposición.

En todos los casos se observaron microestructuras compuestas por austenita con presencia de ferrita delta, con una estructura de solidificación, típica de estos procesos. Sin embargo, el tamaño de los cordones, así como de los granos columnares y su subestructura de solidificación cambiaron significativamente en función de la cantidad de calor aportado. El proceso PBF-L mostró la estructura más fina y el menor volumen de material fundido para un cordón, seguido por el proceso LMD y finalmente el WAAM. Esto definió los valores de microdureza alcanzados dado que este material no presenta otras transformaciones de fase durante el enfriamiento.

Referencias

Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (Eds.). (2021). Additive manufacturing: Applications and innovations. CRC Press.

Dai, X., & Xie, H. (2015). Constitutive parameter identification of 3D printing material based on the virtual fields method. Measurement, 59, 38–43.

Froend, M., Ventzke, V., Dorn, F., Kashaev, N., Klusemann, B., & Enz, J. (2020). Microestructura por diseño: un enfoque de refinamiento de grano y mejora de la isotropía en la deposición de metal por láser basada en alambre multicapa. Ingeniería de Matemáticas, A, 772, Artículo 138635. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138635

Giannatsis, J., & Dedoussis, V. (2009). Additive fabrication technologies applied to medicine and health care: A review. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 40(1–2), 116–127.

ISO/ASTM International. (2016). Standard terminology for additive manufacturing – general principles – terminology (ISO/ASTM 52900:2016). https://www.iso.org/standard/69669.html

Levy G, Schindler, Kruth J-P (2003) Rapid Manufacturing and Rapid Tooling with Layer Manufacturing (LM) Technologies, State of the Art and Future Perspectives. CIRP Annals — Manufacturing Technology 52(2):589–609.

Martin, J. H., Yahata, B. D., Hundley, J. M., Mayer, J. A., Schaedler, T. A., & Pollock, T. M. (2017). 3D printing of high-strength aluminium alloys. Nature, 549(7672), 365–369.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Obtención de aleaciones Sn-Pb a partir de escorias formadas por SnO-PbO provenientes del proceso de soldadura de PCB

Obtaining Sn-Pb alloys from slags from SnO-PbO from the PCB soldering process

Presentación: 25/09/2025

Guillermo Mayorga
gmayorga@frc.utn.edu.ar

Director: Santiago Cantero, Tutor: Roberto Lucci

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Argentina.

Resumen

En este trabajo, se presentan resultados derivados del estudio de un proceso pirometalúrgico de reducción de escoria, aplicado para obtener aleaciones base estaño-plomo (Sn-Pb). Estas escorias, se encuentran clasificadas como un residuo peligroso y están formadas por mezclas de óxido de estaño y óxido de plomo (SnO-PbO), provenientes del proceso de soldadura por ola en placas de circuitos impresos (PCB). Se evaluó la recuperación de las aleaciones de Sn-Pb obtenidas con el proceso de reducción, obteniéndose el rendimiento en peso del 52 %. Se evaluaron las características metalográficas de las aleaciones obtenidas a través de lupa estereoscópica, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Los resultados muestran una macroestructura característica de la aleación de Sn-Pb obtenida, con baja contracción por enfriamiento y exenta de poros o gases atrapados. La estructura micrográfica reveló la formación de fases características del sistema binario Sn-Pb. Por último, la composición química de la aleación recuperada se encuentra próxima a los estándares internacionales de calidad, para aleaciones del tipo Sn63Pb37, aptas para ser reutilizadas en el proceso de soldadura de PCB.

Palabras clave: Aleaciones Sn-Pb, escorias, SnO-PbO, soldadura, PCB.

Abstract

In this work, we present results derived from the study of a pyrometallurgical reduction process of slag applied to obtain tin-lead (Sn-Pb) based alloys. These slags are classified as hazardous waste and are composed of mixtures of tin oxide and lead oxide (SnO-PbO), originating from the wave soldering process on printed circuit boards (PCB). For the treatment of this waste, a fusion was carried out in a graphite crucible (C) at 1000 °C with the application of sodium tetraborate ($Na_2B_4O_7$) and boric acid (H_3BO_3) as reducing agents of said compounds in the form of oxides. The recovery of the Sn-Pb alloys obtained with the reduction process was evaluated, obtaining a weight yield of 52 %. The metallographic characteristics of the obtained alloys were then evaluated using stereoscopic magnification, optical microscopy and scanning electron microscopy. Results revealed a characteristic macrostructure for the type of Sn-Pb alloy obtained, with low cooling shrinkage and free of pores or trapped gases. The micrographic structure revealed the formation of phases characteristic of the Sn-Pb binary system. Finally, the chemical composition of the recovered alloy is close to international quality standards for Sn63Pb37 alloys, suitable for reuse in the PCB soldering process.

Keywords: Sn-Pb alloys, slags, SnO-PbO, solder, PCB.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

En los últimos años, el promedio de la tasa de crecimiento en la industria de placas de circuitos impresos en el mundo fue del 8,7 %, pero las estadísticas para el sudeste asiático se encuentran en el orden del 10,8 % y para China continental de un 14,4 %, proyectando crecimientos mayores para los próximos años (Ma, 2019). El mercado mundial de placas de circuitos impresos (PCB) se valoró en 67.900 millones de dólares en 2023. Se espera que crezca de 70.900 millones de dólares en 2024 a 92.400 millones de dólares a finales de 2029, a una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) del 5,4 % entre 2024 y 2029 (Bosshart et al., 2024). La creciente demanda de PCB se puede atribuir a las crecientes necesidades de diversas industrias. Principalmente, las PCB son componentes críticos de los dispositivos eléctricos y electrónicos modernos, como teléfonos inteligentes, tabletas, computadoras portátiles, consolas de juegos, aeronaves y satélites. A medida que la demanda de estos dispositivos aumenta, también incrementa la demanda de PCB. Por lo tanto, es necesario abordar de inmediato la creciente preocupación por los desechos electrónicos, como aquellos que resultan de los procesos de fabricación de las PCB. Las PCB contienen diversos materiales peligrosos, incluidos plomo, mercurio, cadmio y retardantes de llama bromados. Si se eliminan de forma inadecuada, estas sustancias pueden filtrarse al suelo y al agua, representando así una amenaza para la salud humana y el medio ambiente. Por ejemplo, según la Organización Mundial de la Salud, los desechos de la industria electrónica pueden empeorar la función pulmonar y la respiración, dañar el ADN, afectar a la función tiroidea y aumentar el riesgo de padecer ciertas enfermedades crónicas en etapas posteriores de la vida, como el cáncer y las cardiopatías (WHO, 2021).

Para los procesos de manufactura de las PCB, se emplea un proceso de soldadura conocido como en cascada o por (SMT, 2021). En nuestro país, para la unión por soldadura, se emplean aleaciones no ferrosas de bajo punto de fusión, como los sistemas eutécticos basados en Sn-Pb, tales como la aleación Sn63Pb37 (FCT Solder, 2025; ALPHA, 2019). En Argentina, la Ley Nacional N° 24051 considera este desecho como un residuo peligroso (Ley Nacional N° 24051, 1992). Sin embargo, no hay plantas para tratar las escorias producidas en los procesos de soldadura de PCB, lo que termina derivando en enterramientos o disposiciones inadecuadas del residuo con el peligro que conlleva. La recuperación tiene su importancia tanto por su impacto en el medio ambiente, la salud, así como un beneficio económico; ya que, de ser recicladas correctamente, pueden volver a introducirse en el circuito productivo de las PCB (Mayorga et al., 2024).

El principal subproducto que se genera en el proceso de soldadura de PCB, son escorias compuestas por una combinación de SnO, PbO y restos de la aleación Sn-Pb que quedan atrapadas entre los óxidos (Puttlitz et al., 2019). La aplicación de soldaduras con menor contenido de plomo conduce a la formación de una mayor cantidad de escorias debido a una temperatura de fusión más elevada y una mayor cantidad de contenido de estaño en las aleaciones de soldadura empleadas en la actualidad (CEFIC et al., 2002). Para disminuir la formación de óxidos y favorecer la tasa de recuperación en el proceso de fusión a crisol, algunas investigaciones sugieren el empleo de agentes desoxidantes basados en compuestos de fosfuros, los cuales permitirían inhibir el proceso de oxidación durante la refusión de las escorias (Lucheva et al., 2011). Adicionalmente, otras investigaciones sugieren una reducción pirometalúrgica de los óxidos por reacción con carbono (Han et al., 2015). Por lo tanto, como alternativa a los procesos desarrollados al presente, este trabajo propone el tratamiento de la escoria, mediante una fusión en crisol de grafito (C) con la aplicación de tetraborato de sodio ($Na_2B_4O_7$) y ácido bórico (H_3BO_3) como agentes reductores de dichos compuestos en forma de óxidos.

Desarrollo

Materiales y métodos

Para llevar a cabo el proceso pirometalúrgico, se empleó un horno de fusión por resistencias eléctricas sin marca, que se emplea para la técnica de fundición a crisol, de forma tal de permitir la aplicación de diferentes alternativas de fusión y reducción. El horno se encuentra equipado con controlador de temperatura programable y termopar tipo k.

Para la incorporación de B en el proceso de fusión, se empleará como insumo bórax de calidad comercial ($Na_2B_4O_7$). Cuando el bórax se calienta por encima de 741 °C, se descompone en metaborato de sodio y trióxido de boro, que se alean en forma líquida, según la siguiente la reacción 1:

$$Na_2B_4O_7 \rightarrow 2NaBO_2 + B_2O_3 \quad (1)$$

Los boratos, reaccionan con las fases de óxidos presentes en la escoria, tales como el óxido de estaño y óxido de plomo, esperando que se promuevan como resultado las reacciones de reducción 2 y 3:

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

$$2NaBO_2 + 2SnO \rightarrow Sn + SnO_2 + B2O_3 + Na_2O \quad (2)$$

$$2NaBO_2 + 2PbO \rightarrow Pb + PbO_2 + B2O_3 + Na_2O \quad (3)$$

En otro orden, se puede suponer que los resultados del reciclaje de escoria de soldadura de plomo con ácido bórico serán similares a los del uso de bórax, ya que el ácido bórico se descompone térmicamente en óxido de boro, que interactúa con la fase de óxido de la escoria. Sin embargo, experimentos realizados a diferentes temperaturas y cantidades de ácido bórico mostraron que el rendimiento metálico obtenido es significativamente menor que el obtenido con el reciclaje de escoria con bórax. Por lo tanto, a fin de optimizar el rendimiento y propiciar la reducción de los óxidos presentes, este trabajo exploró la reducción mediante el empleo de una mezcla de H_3BO_3 y $Na_2B_4O_7$ con una relación 1:2, el cual se prepara previo a la carga del crisol, junto con la escoria de SnO-PbO (figura 1).

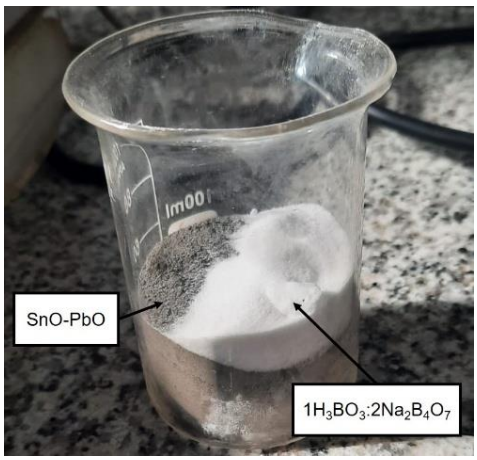


Figura 1: Imagen de la preparación previa a la carga del crisol, formada por escoria de SnO-PbO junto a la mezcla de fundentes con relación 1:2 de H_3BO_3 y $Na_2B_4O_7$.

Como recipiente para contener el residuo en forma de óxidos y la mezcla de reactivos reductores, se utilizó crisol de grafito. El crisol de grafito aporta carbono para favorecer la reducción carbotérmica. Los experimentos para evaluar la influencia de la temperatura de reducción carbotérmica sobre el rendimiento del proceso de reciclado, deben estar por encima de los 700 °C. Para temperaturas mayores a ésta, y en contacto con la escoria, se espera como resultado que el C reaccione de manera reductora como se indica en las reacciones 4 y 5:

$$SnO + C \rightarrow \mathbf{Sn} + CO \quad (4)$$

$$PbO + C \rightarrow \mathbf{Pb} + CO \quad (5)$$

Por último, durante la fusión, se utilizó un tiempo de fusión de 40 minutos en total. Empleando 2 agitaciones del baño líquido. La primera agitación, se realizó a los 20 minutos de iniciado el proceso de fusión. Una segunda agitación se lleva a cabo a los 30 minutos del proceso y, por último, a los 40 minutos se efectúa la colada del líquido en lingotera de acero.

La determinación del rendimiento del proceso se llevó a cabo por diferencia en peso de escorias de SnO-PbO y la aleación de Sn-Pb obtenida. Para esto, se empleó una balanza analítica, marca Systel, con un rango de 0 - 31 kg y una apreciación de ± 5 g.

En otro orden, se realizó el control de calidad por análisis metalográfico y químico para la escoria de partida, como de los subproductos y aleaciones recuperadas. Para el análisis macrográfico, se empleó una lupa estereoscópica marca Motic hasta 50x. El análisis micrográfico se llevó a cabo con un microscopio óptico Zeiss Axio Observer hasta 800x. Por último, el análisis químico y micrográfico se efectuó con microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS), empleando un microscopio FE-SEM Carl Zeiss Σigma.

Resultados y discusiones

Proceso de reducción y recuperación

Una vez efectuado proceso de reducción pirometalúrgica en crisol, se obtuvieron diferentes lingotes de metal recuperado. Se observó que los mismos están constituidos por dos partes o capas bien diferenciadas. Una capa

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

del lingote se encuentra formada por la aleación de Sn-Pb que solidifica en el fondo de la lingotera durante la colada (figura 2). La segunda capa de material sobrenada por diferencia de densidad hasta solidificar como un vidrio de carácter frágil sobre la parte superior del lingote (figura 2).

Los resultados de recuperación y relación de reactivos empleados se expresan en la Tabla 1. En general, se observa una baja dispersión entre los porcentajes de recuperación, dando un promedio en el rendimiento del 52 % de aleación de Sn-Pb obtenida. Además, se observan algunas diferencias de peso o mermas de material en el balance en peso entre lo que se cargó en el crisol y lo obtenido en la colada. Las mermas, pueden asociarse a pérdidas de material por remanentes durante la colada, pérdida por reacciones químicas durante el proceso de reciclado y vertido incorrecto durante la colada.

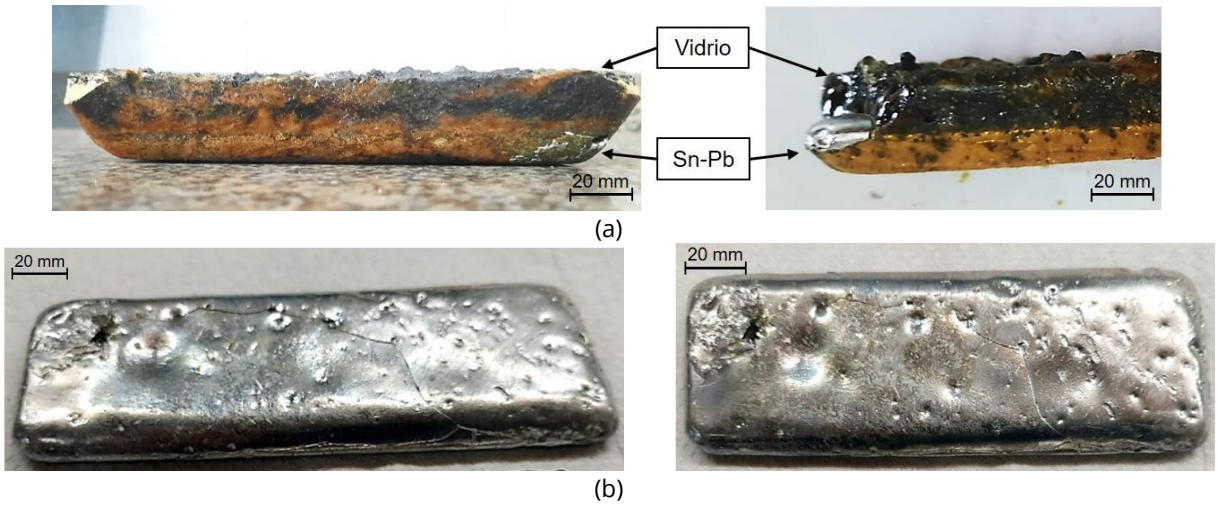


Figura 2: Imágenes de lingotes de Sn-Pb recuperados en la reducción pirometalúrgica. (a) Lingote solidificado en lingotera, indicando la capa inferior de metal solidificado en el fondo y una segunda capa de vidrio solidificada en la capa superior del lingote. (b) Lingote de Sn-Pb una vez efectuada la capa de vidrio mediante una limpieza mecánica.

Tabla 1: Resultados parciales de las experiencias de reducción y rendimiento del proceso pirometalúrgico.

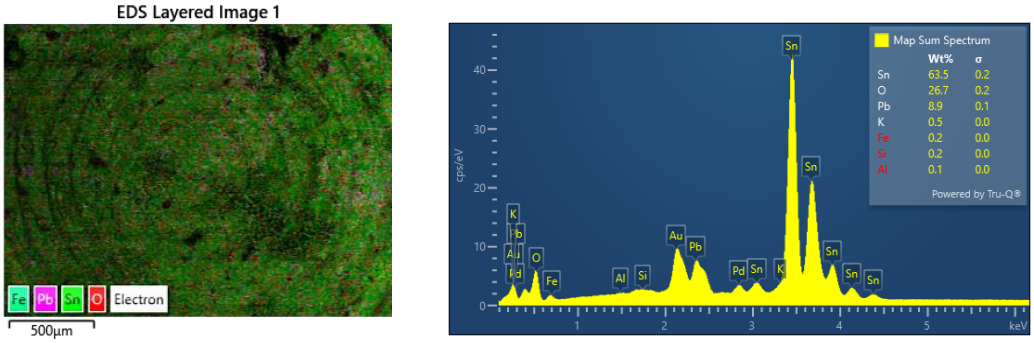
N° de proceso de reducción	Relación de fundente H_3BO_3:$Na_2B_4O_7$	Carga de SnO-PbO en crisol de C [g]	Peso de vidrio [g]	Peso de aleación Sn-Pb [g]	Recuperación [%]
1	40 g:80 g	1000	418,2	504	50
2			497	502	50
3			457	509	51
4			395	500	50
5			380	510	51
6			400	555	56
7			395	525	53
8			405	465	47
9			260	610	61
10			397	560	56
		Promedio	391,4	524	**52**

Análisis químico y metalográfico

En la figura 3 se muestra un análisis SEM-EDS efectuado sobre una muestra compactada de la escoria en polvo de SnO-PbO, que se emplea para el proceso de reducción pirometalúrgica. Se observa una distribución elemental de Sn, Pb y O en toda la muestra, junto a trazas de K, Fe, Si y Al. Por otro lado, la figura 4, muestra imágenes de la microestructura y un análisis SEM-EDS sobre el lingote de Sn-Pb recuperado en el proceso de reducción pirometalúrgico. Se aprecia una estructura característica del sistema binario Sn-Pb, en la cual se aprecia la matriz de Sn(α) y el constituyente eutéctico de Sn(α)Pb(β) distribuido homogéneamente (figura 4a). El análisis de composición química reveló un contenido de Sn y Pb en la aleación cercana al eutéctico, la cual puede encuadrarse próxima a las aleaciones binarias comerciales del tipo Sn63Pb37, aptas para soldadura blanda en PCB (figura 4b). Por último, la figura 5, muestra un análisis SEM-EDS sobre el vidrio obtenido como nueva

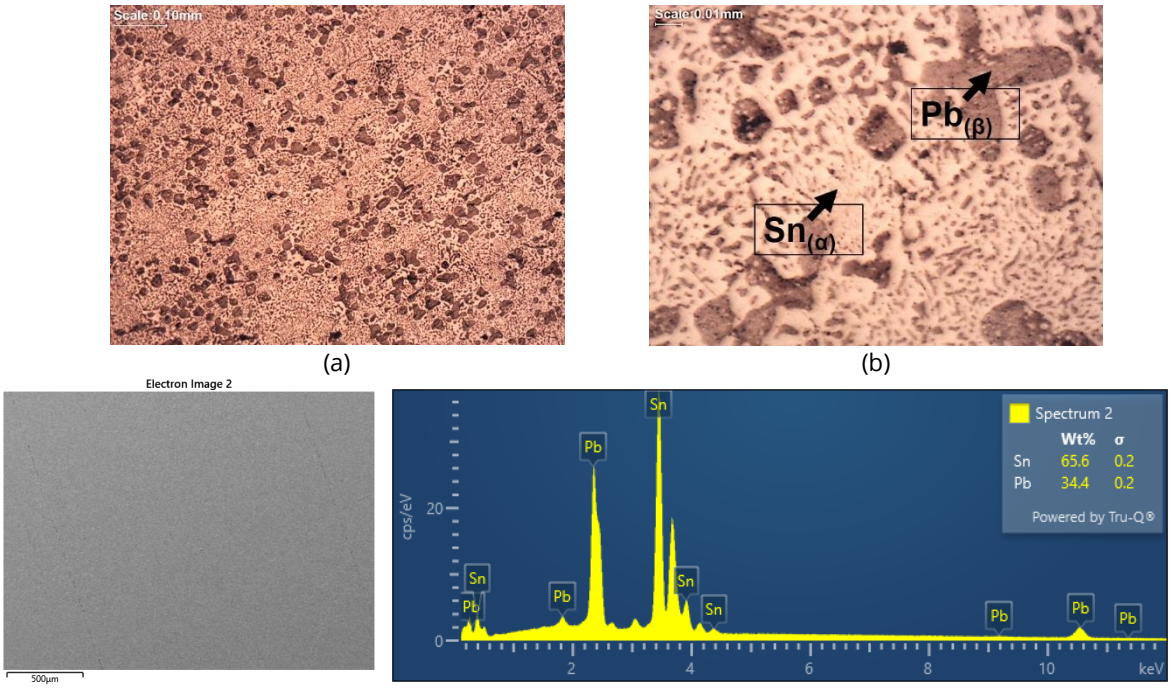
AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

escoria, producto del proceso pirometalúrgico de reducción. Se observa principalmente un vidrio formado por Sn, Pb y O remanente, el cual podría asociarse a una falta de reducción pirometalúrgica, junto a trazas de elementos tales como Na, Si, Al, K, Fe, Zn, los que pueden provenir de los fundentes, insumos, herramental y crisol empleado.



(a) (b)

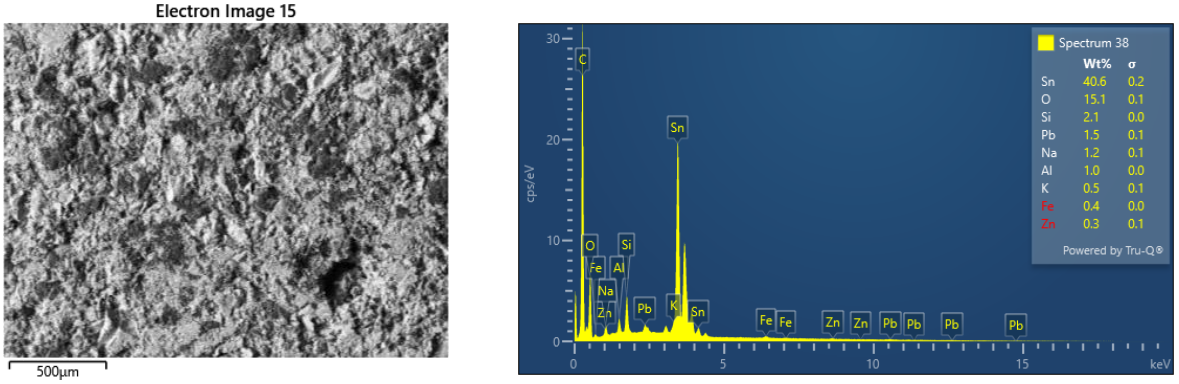
Figura 3: Análisis SEM-EDS en escoria de SnO-PbO. (a) Área de análisis en muestra de escoria compactada. (b) Espectro de rayos X de la zona analizada.



(a) (b)

(c) (d)

Figura 4: Análisis micrográfico y químico en lingotes de Sn-Pb recuperados. (a) y (b) Imágenes de microscopía óptica sobre la sección transversal del lingote. Magnificación: 100x y 500x, respectivamente. Ataque: Nital 3 %. (c) SEM-EDS en escoria de SnO-PbO. (d) Área de análisis en lingote de Sn-Pb. (d) Espectro de rayos X de la zona analizada del lingote.



(a) (b)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 5: Análisis SEM-EDS en vidrio obtenido como residuo del proceso de reducción pirometalúrgico. (a) Área de análisis en muestra de vidrio. (b) Espectro de rayos X de la zona analizada del vidrio.

Conclusiones

Se estableció un proceso pirometalúrgico de reducción de escorias formadas por SnO-PbO, provenientes del proceso de soldadura por ola de PCB, consiguiendo una recuperación de aleación de Sn-Pb del 52 %.

Se comprobó la capacidad de reducción pirometalúrgica de escorias de SnO-PbO, mediante la fusión a 1000 °C, en crisol de grafito, con el empleo de fundentes de H_3BO_3 y $Na_2B_4O_7$ con una relación de 1:2, durante un tiempo total de 40 minutos.

La estructura metalográfica de la aleación condice con lo esperable para el sistema binario Sn-Pb, observándose el constituyente eutéctico de Sn(α)Pb(β) distribuido homogéneamente.

La composición química de la aleación recuperada está próxima a las aleaciones comerciales del tipo Sn63Pb37, aptas para soldadura blanda en PCB. Sin embargo, el proceso de reducción generó un residuo en forma de vidrio que presenta un remanente de Sn, Pb y O que puede asociarse a una reducción incompleta y deben continuarse los estudios que permitan optimizar el proceso de recuperación propuesto.

Referencias

Alpha Technical Bulletin. (2019). ALPHA® Sn63Pb37 VACULOY® solder alloy. MacDermid Alpha.

Bosshart, et al. (2024). Printed circuit boards: Technologies and global markets. BCC Publishing. https://www.researchandmarkets.com/.

CEFIC, et al. (2002). Guidance document on the appliance of substances under special attention in electric and electronic–products (Versión 2.2).

FCT Solder. (2025). Eutectic solder. https://fctsolder.com/eutectic-solder/.

Han, C., Kim, Y. M., Son, S. H., Choi, H., Kim, T. B., & Kim, Y. H. (2015). Recovery of valuable metals in tin-based anodic slimes by carbothermic reaction. Archives of Metallurgy and Materials, 60(2), 1213–1216. https://doi.org/10.1515/amm-2015-0100.

Ley Nacional N° 24051. (1992). Residuos peligrosos - Generación, manipulación, transporte y tratamiento - Normas. Boletín Oficial de la República Argentina. https://www.argentina.gob.ar/normativa/nacional/ley-24051-450.

Lucheva, B., & Iliev, P. (2011). Recycling of lead solder dross generated from PCB manufacturing. JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 63(8), 45–48. https://doi.org/10.1007/s11837-011-0130-2.

Ma, H. (2019). Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgy. En M. N. V. Prasad & M. Vithanage (Eds.), Electronic waste management and treatment technology (pp. 247–267). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816190-6.00011-X.

Mayorga, G. A., Cantero, S. M., Jaureguialzo, J. C., & Lucci, R. O. (2024). Recuperación de aleación Sn-Pb de escorias provenientes de procesos de soldering. En 8vo JIM 2023: Actas - Materiales para Aplicaciones en Energía, Salud y Medio Ambiente (pp. 307–309).

Puttlitz, K. J., & Stalter, K. A. (2009). Handbook of lead-free solder technology for microelectronic assemblies. Marcel Dekker.

Soldadura SMT por ola. (2021). Tecnología de montaje superficial. https://tecnologiademontajesuperficial.es.tl/SOLDADURA-SMT-POR-OLA.htm.

Valerio, H. R. (2025). Cámara de Industrias Informáticas, Electrónicas y de Comunicaciones del Centro de Argentina (CIIECCA). https://ciiecca.org.ar/.

World Health Organization. (2021). Children and digital dumpsites: E-waste exposure and child health. World Health Organization. https://www.who.int/es.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Caracterización microestructural y mecánica de soldaduras laser en aceros inoxidables Dúplex

Microstructural and Mechanical Characterization of Laser Welded Duplex Stainless Steels

Presentación: 26/09/2025

Iván Pavicic[1], Gerardo Gonzalez[2,3]
idpavicic@gmail.com

Sebastián Zappa[1,2], Mónica Zalazar[3]

1.Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Facultad de Ingeniería, Buenos Aires, Argentina.
2.Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Buenos Aires, Argentina.
3.Universidad Nacional del Comahue, Facultad de Ingeniería, Neuquén, Argentina.

Resumen

El proceso de soldadura láser ha ganado gran protagonismo en la industria actual gracias a sus numerosos beneficios, como la velocidad elevada de soldadura y alta densidad energética. Los aceros inoxidables Dúplex (DSS), junto con sus soldaduras, se emplean ampliamente en las industrias químicas, del gas y petróleo; en contraste con los aceros austeníticos y ferríticos, ofrecen una resistencia mecánica superior y una mayor capacidad para resistir la corrosión (intergranular y pitting). En el presente trabajo se estudió el efecto del argón y nitrógeno sobre una chapa de acero DSS de 1,5mm de espesor mediante el proceso de soldadura laser sin material de aporte. Para estudiar dicho efecto, se soldaron dos cupones con un equipo laser manteniendo constante la potencia (1050W) y frecuencia (70 Hz) con diferentes gases de protección: 100% argón y 100% nitrógeno. Sobre los cupones se midió la composición química por espectrometría de dispersión de energía, el porcentaje de nitrógeno en cada muestra fue medido específicamente mediante un equipo LECO TCH 600. Se realizó la caracterización macroestructural mediante lupa. La caracterización microestructural se realizó mediante microscopía (óptica y electrónica) y se cuantificaron las fases mediante software de imagen. Finalmente, para observar el comportamiento mecánico, se mecanizaron probetas y se realizaron ensayos de tracción uniaxial y barridos de dureza con distintas cargas. Se pudo observar que al cambiar el tipo de gas de protección de argón a nitrógeno se duplica el contenido de austenita en la microestructura. Este fenómeno está asociado al efecto que genera el nitrógeno sobre la estabilidad de la austenita. Además, al soldar con nitrógeno en el gas de protección, los valores de dureza aumentan levemente. Las probetas soldadas con nitrógeno mostraron mayor resistencia mecánica mientras que las de argón mostraron mayor ductilidad

Palabras clave: soldadura laser; acero inoxidable dúplex; gas de protección.

Abstract

Laser welding has become increasingly relevant in modern industrial applications due to its numerous advantages, such as high welding speed and energy density. Duplex Stainless Steels (DSS), along with their welds, are widely used in chemical, gas, and oil industries. Compared to austenitic and ferritic steels, DSS offers superior mechanical strength and enhanced resistance to intergranular and pitting corrosion. In the present work, the effect of argon and nitrogen as shielding gases was studied on a 1.5 mm-thick DSS steel sheet using autogenous laser welding (without filler metal). To evaluate this effect, two coupons were welded using a laser system with

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

constant power (1050 W) and frequency (70 Hz), varying only the shielding gas: 100% argon and 100% nitrogen. Chemical composition was measured using energy-dispersive spectroscopy, and the nitrogen content in each sample was specifically determined with a LECO TCH 600 instrument. Macrostructural characterization was conducted using a magnifier. Microstructural characterization was performed via optical and electron microscopy, and phase quantification was carried out using image analysis software. Uniaxial tensile tests and hardness measurements under varying loads were carried out. It was observed that changing the shielding gas from argon to nitrogen doubles the austenite content in the microstructure. This phenomenon is linked to the effect of nitrogen on austenite stability. Moreover, nitrogen as a shielding gas slightly increases hardness values. Specimens welded under nitrogen showed greater mechanical strength, while those welded under argon exhibited higher ductility.

Keywords: laser Welding; Dúplex Stainless Steel; shielding gas.

Introducción

El acero inoxidable dúplex (DSS) presenta cantidades aproximadamente iguales de fases de ferrita y austenita, se ha utilizado ampliamente durante los últimos años debido a su excelente comportamiento mecánico y de corrosión, así como a sus propiedades de fabricación y costo (Magalhães et al., 2022; Zhang et al., 2022).

El acero DSS es utilizado en la industria química, marina y petroquímica debido a su resistencia a la corrosión comparable a los aceros austeníticos, costo moderado y buenas propiedades mecánicas. Exhibe mayor tenacidad y mejor soldabilidad que el acero inoxidable ferrítico.

La soldadura láser ha demostrado ser un proceso atractivo para la unión de placas de acero debido a su alta productividad. Además, se caracteriza por una pequeña zona afectada por el calor (ZAC), penetración profunda y alto grado de automatización (Baghdadchi et al., 2021). La soldadura láser se encuentra en una etapa de alto crecimiento dentro de la industria argentina, debido a todas las ventajas mencionadas que provocan cada vez más interés en utilizar este método para unir distintos materiales, como los aceros DSS.

Los parámetros estudiados con más frecuencia son la velocidad de soldadura, la potencia del rayo láser y el uso de distintos gases de protección; el efecto del gas de protección en la soldadura de DSS ha sido ampliamente estudiado en los últimos años, ya que es un factor clave para controlar las propiedades de la soldadura, particularmente nitrógeno y argón (Bobadilla & Tschiptschin, 2015); diversos autores han reportado un aumento en el porcentaje de la austenita al utilizar nitrógeno como gas de protección, como el caso de Keskitalo et al. (2015) en el cual observaron que al reemplazar argón por nitrógeno en la soldadura láser de LDX 2101 DSS, la fracción de austenita aumentó de 17% a 29% debido a la mayor absorción de nitrógeno en el metal de soldadura. Lai et al. (2016) también reportaron un incremento de la fracción de austenita de 25% a 41% al cambiar de argón a nitrógeno como gas de protección en la soldadura láser de 2205 DSS. Los elementos alfágenos y gamágenos estabilizan las fases alfa (ferrita) y gamma (austenita) en los aceros (Magalhães et al., 2022). Estos elementos juegan un papel crucial en la microestructura y las propiedades de los aceros al influir en la formación de las diferentes fases durante el proceso de enfriamiento.

Otro aspecto importante es que el argón posee un costo mayor por lo cual, reemplazarlo en su totalidad o parcialmente por nitrógeno, significaría una gran ventaja económica.

En el presente artículo, se analizó el efecto de los gases de protección Ar y N sobre la microestructura y resistencia mecánica en soldadura láser de chapa DSS.

Desarrollo

Materiales y soldadura

Se soldaron 2 cupones de acero inoxidable Dúplex con una soldadora laser Tamig LF-1500 utilizando una potencia de 1050W, una frecuencia de 70 Hz y un calor aportado de 130 J/mm, en un caso se utilizó 100% argón y en otro 100% nitrógeno como gas de protección. La composición química, provista por el fabricante, se muestra en la Tabla 1.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1: composición química

Material	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)
DSS	0,03	0,8	1,3	22	5,3	3,2	0,15
Nota: valores expresados en porcentaje por peso							

Caracterización macroestructural y microestructural

Secciones transversales de las soldaduras fueron lijadas, pulidas y atacadas con Beraha II (60ml agua, 30 ml HCL, 0,7g metabisulfito de potasio) por 15 segundos para la revelación de la microestructura, dicho reactivo ha sido reportado en la literatura como el que mejor contraste entre las dos fases (austenita/ferrita) genera (Hosseini et al., 2019). Se llevó a cabo una caracterización macroestructural mediante el uso de lupa.

La microestructura fue caracterizada a través de microscopia óptica mediante el uso de un microscopio Olympus, microscopia electrónica de barrido utilizando un equipo Zeiss Evo10 equipado con detector de electrones secundarios y detector EDS y se llevó a cabo la cuantificación de fases mediante el software ImageJ.

Se realizó un barrido de dureza con un micro durómetro Shimadzu HMV-2, utilizando un valor de carga de 1kg con mediciones cada 0.5 mm comenzando en la chapa base atravesando zona afectada por el calor y metal de soldadura. Se mecanizaron 8 probetas (4 Ar y 4 N2) de tracción mediante una maquina electroerosionadora por hilo. Se han evaluado las influencias del gas de protección sobre la resistencia máxima a la tracción (UTS) y el porcentaje de elongación de todas las uniones soldadas.

La superficie fracturada de la probeta de tracción se analiza mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Resultados y discusión

Las características de la soldadura respecto al ancho del cordón y la profundidad de penetración, son factores clave para determinar la calidad de la misma. Una insuficiente penetración reduce la resistencia de la soldadura.

En las probetas soldadas se observa una penetración completa con los dos gases de protección utilizados, sin embargo, se aprecia una diferencia geométrica entre los cordones (Figura 1); el cordón soldado con nitrógeno posee una geometría regular a lo largo de toda la superficie transversal a diferencia del cupón soldado con argón el cual posee una disminución del ancho en su raíz, disminuyendo de 2.3mm en su cara a 1.5m en su raíz. El coeficiente de transferencia térmica presentado por cada uno de los gases difiere, siendo el del Nitrógeno 0,02598 W/(m·K) superior al de Argón 0,01772 W/(m·K) (Sun & Jeshv, 2005), dicho aspecto podría jugar un rol en el resultado referido a la geometría obtenida.

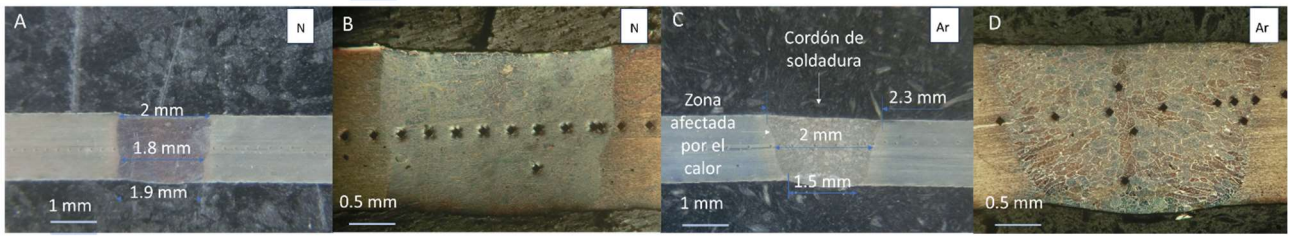


Figura 1: geometría de los cordones soldados. (A y B) cordón soldado con N; (C y D) cordón soldado con argón

Como se reporta en diversos trabajos, en lo referido a la secuencia de formación de la austenita, la primera en formarse es la austenita alotriomórfica, luego la Widmanstätten y finalmente los precipitados intragranulares (Lai et al., 2016). La morfología de la austenita alotriomórfica se caracteriza por su crecimiento en los límites de grano de la ferrita, adoptando una forma irregular y continua, la austenita Widmanstätten se asemeja a pequeñas islas aciculares dentro de la matriz de ferrita y la austenita intragranular tiene forma de islas cuadradas.

En lo referido a microestructura ambas probetas mostraron una base ferrítica acompañada de las tres austenitas primarias mencionadas: Widmanstätten, intragranular y alotriomórficas; sin embargo, la distribución de cada fase mostró diferencias significativas. La probeta soldada con Nitrógeno (figura 2) presenta una matriz ferrítica con altas concentraciones de austenita intragranular mientras que la probeta soldada con argón (figura 3) presenta una matriz ferrítica en la cual predomina la austenita Widmanstätten (Valiente Bermejo et al., 2021).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se ha reportado que el nitrógeno puede aumentar la temperatura de transformación de la ferrita en austenita; como consecuencia, un mayor contenido de nitrógeno hace que la aleación sea menos sensible a las altas velocidades de enfriamiento, debido a una formación más eficiente de la austenita, y retrasa la ferritización (Betini et al., 2019).

Se sabe que el nitrógeno es un promotor de la austenita, y que un aumento en la cantidad de austenita es beneficioso para la resistencia a la corrosión. Esto implica que el uso de nitrógeno como gas de protección conduce a un aumento en el contenido de austenita (Valiente Bermejo et al., 2021). En las probetas analizadas en este trabajo el contenido de nitrógeno final medido (porcentaje en peso) fue de, 0,19 para la probeta soldada con nitrógeno y 0,15 para la de argón.

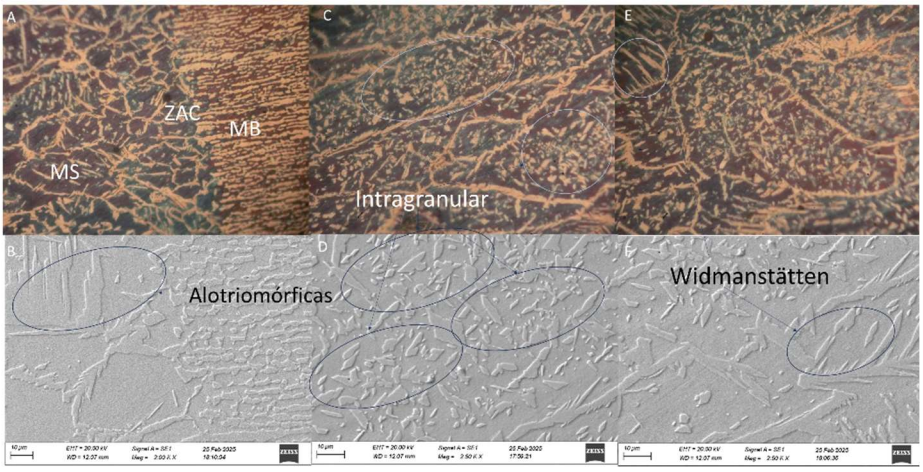


Figura 2: distintas morfologías de la austenita en probetas soldada con nitrógeno. (A) metal base, zona afectada por el calor y metal de soldadura; (B) morfología de austenita alotriomórfica; (C y D) morfología de austenita intragranular; (E y D) morfología de austenita Widmanstätten.

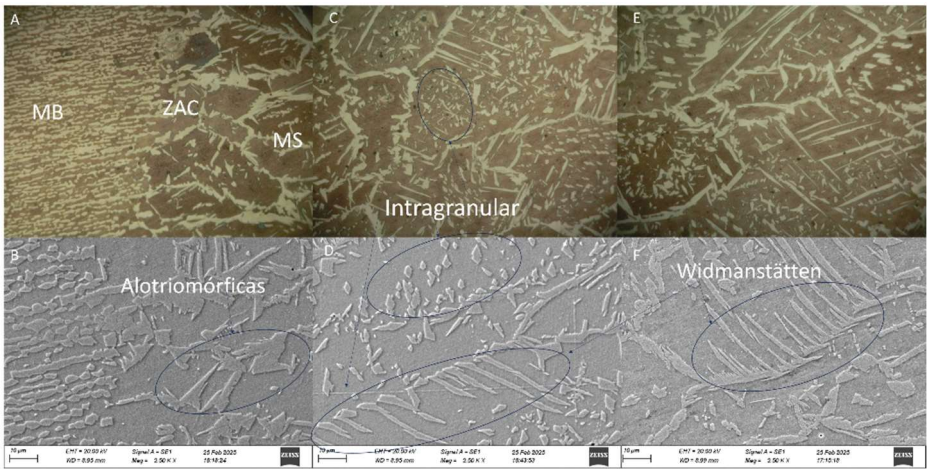


Figura 3: distintas morfologías de la austenita en probetas soldada con nitrógeno. (A) metal base, zona afectada por el calor y metal de soldadura; (B) morfología de austenita alotriomórfica; (C y D) morfología de austenita intragranular; (E y D) morfología de austenita Widmanstätten.

La cuantificación de fases mostró un incremento del 25% al 40% en el porcentaje de la austenita cuando se comparó la probeta soldada con nitrógeno frente a la de argón (Baghdadchi et al., 2021). La dureza medida reportó valores promedio de 280 HV1 para la chapa base, 305HV1 para el cordón soldado con argón y 318HV1 la probeta soldada con nitrógeno; evidenciando un aumento en el metal de soldadura de las probetas soldadas con nitrógeno. Dicho aumento en la dureza ha sido reportado en otros trabajos en los cuales se indica que la microdureza es mayor en la austenita que en la ferrita, y como ya fue mencionado anteriormente, el nitrógeno contribuye significativamente a la formación de la austenita (Betini et al., 2019).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Los ensayos de tracción demostraron comportamientos diferentes entre los cupones soldados con nitrógeno y argón. Las soldaduras realizadas con nitrógeno arrojaron valores promedio de resistencia a la tracción de 800MPA y un porcentaje de elongación de 33% mientras que los soldados con Argón alcanzaron un valor promedio de 880 MPA y un porcentaje de elongación de 41%, evidenciando en las probetas de Argón una mayor ductilidad.

Zonas dúctiles/frágiles fueron encontradas en ambos casos, sin embargo más allá de ser fracturas mixtas se observa un volumen de hoyuelos (dimples) significativamente mayor en las zonas de roturas de las probetas soldadas con Argón mientras que las soldadas con Nitrógeno presentan la aparición de facetas de clivaje (Cleavage facets) (Figura 4); de esta forma las superficies muestran una preponderancia hacia el comportamiento dúctil por parte del probetas soldadas con argón mientras que las de nitrógeno exhiben mayore fragilidad, mostrando concordancia con los ensayos de tracción realizados. (Zhang et al., 2022; Sathiya et al., 2013)

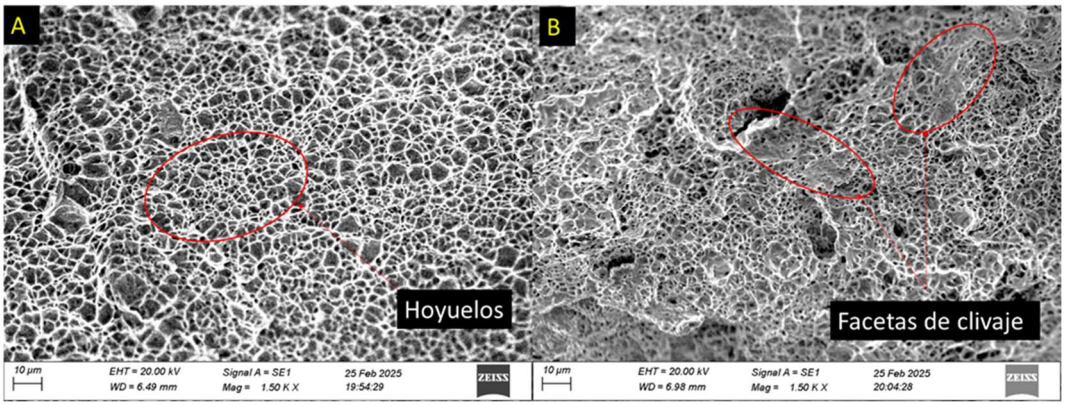


Figura 4: (A) Zona de fractura probeta soldada 100% con argón; (B) Zona de fractura probeta soldada 100% con nitrógeno

Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo se muestran a continuación:

1. La geometría del cordón soldado mostró diferencias geométricas, con nitrógeno se obtuvo una geometría regular a lo largo de toda la superficie transversal a diferencia del cupón soldado con argón, el cual es más estrecho en su raíz.
2. La microestructura de la probeta soldada con nitrógeno mostró preponderancia de austenita intragranular mientras que la de argón tuvo predominancia de austenita Widmanstätten.
3. Al soldar con argón se obtuvo un 25% de austenita mientras que con nitrógeno ese porcentaje aumentó hasta 45%.
4. El metal de soldadura de las probetas soldadas con nitrógeno mostró un leve aumento en la dureza, alcanzando los 318HV1.
5. Las probetas soldadas con argón mostraron mayor ductilidad.
6. Distintas morfologías de fracturas fueron observadas, las probetas soldadas con argón mostraron una predominancia de hoyuelos en su superficie mientras que la de nitrógeno presentaron facetas de clivaje.

Referencias

Baghdadchi, A., Hosseini, V. A., Hurtig, K., & Karlsson, L. (2021). Promoting austenite formation in laser welding of duplex stainless steel—Impact of shielding gas and laser reheating. Welding in the World, 65, 499–511. https://doi.org/10.1007/s40194-020-01003-3

Betini, E. G., Mucsi, C. S., D'Azeredo Orlando, M. T., de Sousa Luz, T., Avettand-Fénoël, M.-N., & Rossi, J. L. (2019). Effect of nitrogen addition to shielding gas on cooling rates and in the microstructure of thin sheets of duplex stainless steel welded by pulsed gas tungsten arc welding process. Materials Research, 22(1). https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0421

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Bobadilla, M., & Tschiptschin, A. P. (2015). On the nitrogen diffusion in a duplex stainless steel. Materials Research, 18(2), 390–394. https://doi.org/10.1590/1516-1439.318414

Hosseini, V. A., & Karlsson, L. (2019). Physical and kinetic simulation of nitrogen loss in high temperature heat affected zone of duplex stainless steels. Materialia, 6, 100308. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100308

Hosseini, V. A., Janiak, P., Eyzop, D., Östberg, A., & Karlsson, L. (2019). Ferrite content measurement in super duplex stainless steel welds. Welding in the World, 63, 551–563. https://doi.org/10.1007/s40194-018-00682-2

Keskitalo, M., Sundqvist, J., Powell, J., & Kaplan, A. F. H. (2015). Laser welding of duplex stainless steel with nitrogen as shielding gas. Journal of Materials Processing Technology, 216, 381–384. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.10.011

Lai, R., Wu, Y., Li, F., & Hua, X. (2016). Influence of absorbed nitrogen on microstructure and corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel joint processed by fiber laser welding. Journal of Materials Processing Technology, 231, 397–405. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.01.002

Magalhães, A. S., de Lima, M. S. F., Cruz, J., Godefroid, L. B., Bertazzoli, R., & de Faria, G. L. (2022). Effect of PWHT on laser-welded duplex stainless steel. Welding Journal, 99(1), 1–10. https://www.aws.org/wj

Sathiya, P., Soundararajan, R., & Shanmugarajan, B. (2013). Shielding gas effect on weld characteristics in arc-augmented laser welding process of super austenitic stainless steel. Optics & Laser Technology, 45, 46–55. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.04.024

Sun, L., & Jeshv, E. S. V. (2005). Thermal conductivity, thermal diffusivity, and heat capacity of gaseous argon and nitrogen. International Journal of Thermophysics, 26(2), 605–622. https://doi.org/10.1007/s10765-005-5562-3

Valiente Bermejo, M. A., Axelsson, B., Harati, E., Kisielewicz, A., & Karlsson, L. (2021). Microstructure of laser metal deposited duplex stainless steel: Influence of shielding gas and heat treatment. Welding in the World, 65, 525–541. https://doi.org/10.1007/s40194-020-01004-2

Zhang, K., Liu, D., Yan, C., Niu, H. Z., Yang, Z., & Bao, Y. (2022). Effect of heat input on microstructure and tensile properties of laser welded Ti–3Al–6Mo–2Fe–2Zr alloy joint. *Journal of Materials Research and Technology, 17*, 1652–1661. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.064

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Fin de Grado

Diseño, construcción y validación experimental de un dispositivo para Small Punch Test (SPT)

Design, construction and experimental validation of a device for Small Punch Test (SPT)

Presentación: 26/09/2025

Joaquín Neves[1], Gerónimo Guzmán[1].
jneves@itba.edu.ar.

Director: A. Di Luch[12], Codirector: J. Infantino[12]

1. Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), Departamento de Ingeniería Mecánica, Argentina.
2. Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), Centro de Ingeniería en Materiales (CEMAT), Argentina.

Resumen

El proyecto abarca el diseño, construcción y ensayo de un dispositivo para Small Punch Test (SPT), conforme a la norma ASTM E3205-20, destinado a caracterizar propiedades mecánicas de materiales metálicos mediante probetas de tamaño reducido. Se desarrollaron componentes mecánicos adaptables a una máquina universal de ensayos, incluyendo matrices, sistemas de sujeción, dispositivos para el pulido de probetas y sistemas auxiliares, así como un programa para el procesamiento de datos. El dispositivo se valida ensayando probetas de acero SAE 4140 normalizado, obteniendo curvas típicas de fuerza-desplazamiento del ensayo y parámetros que, a través del uso de correlaciones, se comparan contra los valores de un ensayo típico de tracción. Los resultados obtenidos permiten decir que el dispositivo es apto para su uso además de establecer cuáles son aquellas correlaciones encontradas en la bibliografía que mejor se ajustan para el estudio del material ensayado. Entre estos valores se destacan la tensión de fluencia, la tensión última a la tracción y la deformación total.

Palabras clave: small punch test, SPT, diseño mecánico, ASTM E3205, caracterización de materiales, validación experimental

Abstract

The project involves the design, construction, and testing of a device for Small Punch Testing (SPT), in accordance with ASTM E3205-20, aimed at characterizing the mechanical properties of metallic materials using miniature specimens. Mechanical components were developed to adapt the device to a universal testing machine, including dies, clamping systems, specimen polishing devices, and auxiliary systems, as well as a data processing program. The device is validated by testing normalized SAE 4140 steel specimens, obtaining typical force–displacement curves and parameters that, using correlations, are compared against the values from a standard tensile test. The results demonstrate that the device is suitable for use and identify which correlations reported in the literature provide the best fit for the characterization of the tested material. Among these values, the yield strength, ultimate tensile stress, and total strain are particularly noteworthy.

Keywords: small punch test, SPT, mechanical design, ASTM E3205, material characterization, experimental validation

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El Small Punch Test (SPT) es un método innovador para evaluar propiedades mecánicas de materiales cuando la cantidad de muestra disponible es limitada o difícil de obtener. Desarrollado en la década de 1980 para estudiar la degradación por radiación en componentes de reactores nucleares, su aplicación se ha expandido a industrias como la petroquímica, aeroespacial y automotriz, donde los materiales están sometidos a condiciones operativas extremas.

El ensayo consiste en punzonar una probeta discoidal de 0,5 mm de espesor y 8 mm de diámetro mediante un punzón de punta esférica, registrando la carga y el desplazamiento del punzón hasta la fractura. A partir de estos datos, es posible estimar propiedades mecánicas como el límite de fluencia ($R_{p0,2}$), la resistencia última (σ_{uts}) y la ductilidad, mediante correlaciones con ensayos de tracción convencionales (ASTM, 2020),(Lucon , 2020).

Este trabajo presenta el diseño, construcción y validación de un dispositivo SPT adaptable a una máquina universal de ensayos, tomando como norma de referencia la ASTM E3205-20. La validación se lleva a cabo utilizando acero SAE 4140 como material de prueba, mediante 25 ensayos realizados en una máquina Instron 3382. Se obtiene una metodología precisa, repetible y adecuada para contextos donde la disponibilidad de material es restringida.

Desarrollo

Diseño y construcción del dispositivo

Los elementos requeridos usualmente para el ensayo son cuatro y se pueden observar en la Fig. 1: Punzón con punta esférica, matrices superior e inferior donde alojar la probeta y probeta en forma de disco.

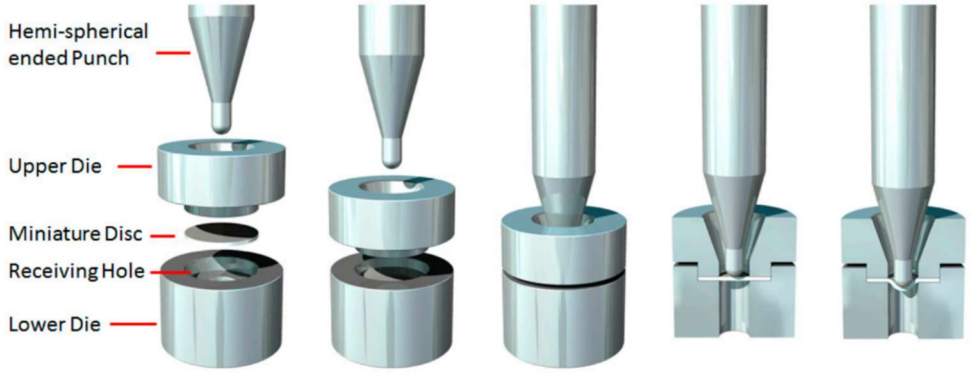


Fig. 1: Esquema de dispositivo SPT (Lancaster ,2020)

Siguiendo esos lineamientos, y los de la norma mencionada, el equipo desarrollado consta de los siguientes componentes:

- **Matrices superior e inferior:** Diseñadas conforme a los requisitos geométricos de la norma ASTM E3205-20. Ambas matrices están mecanizadas en acero SAE 4140, para luego realizarles un tratamiento térmico de templado y revenido, alcanzando durezas superiores a 55 HRC, con el objetivo de evitar deformaciones permanentes durante el ensayo. La matriz inferior contiene el alojamiento para la probeta y el orificio de deformación, mientras que la superior guía el punzón de manera precisa. Las superficies de contacto fueron cuidadosamente tratadas para asegurar paralelismo, acabado superficial y tolerancias según lo que indica la norma.
- **Sistema de sujeción:** El conjunto se fija a la base de una máquina universal de ensayos mediante un sistema de anclaje inferior, mientras que la compresión de las matrices se logra mediante una tapa superior roscada. Este sistema permite aplicar un par de apriete controlado, garantizando el cierre adecuado de las matrices y la inmovilidad de la probeta durante el ensayo. Asegurando de esta manera rigidez estructural y repetibilidad en las condiciones de contacto, fundamentales para la fidelidad de los resultados.
- **Punzón y sistema de transmisión de carga:** El punzón consta de una esfera de acero endurecido de 2,5 mm de diámetro unida a un vástago de acero DIN 1.2842 de 71 mm de longitud. La dureza de la esfera evita su deformación y asegura la correcta transmision de la carga al centro de la probeta. El vástago conduce la fuerza desde un empujador hasta la esfera, desplazándose a través de la matriz superior. El empujador, acoplado

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

directamente a la celda de carga, presenta una superficie plana en contacto con el punzón, lo que asegura una correcta aplicación de la carga y minimiza las flexiones laterales por posibles excentricidades.

- **Dispositivo para preparación de probetas:** Se desarrolla un accesorio específico para el pulido manual de las probetas, compuesto por un soporte fijo y un empujador axial que presiona la muestra contra el abrasivo. Este sistema permite alcanzar los requerimientos de espesor (0,500 ± 0,005 mm) y rugosidad superficial (Ra < 0,25 µm). Parámetros indispensables para asegurar la confiabilidad del ensayo y minimizar dispersión en los resultados.

Estos se pueden observar, montados en la maquina universal de ensayos, en la Figura 2.

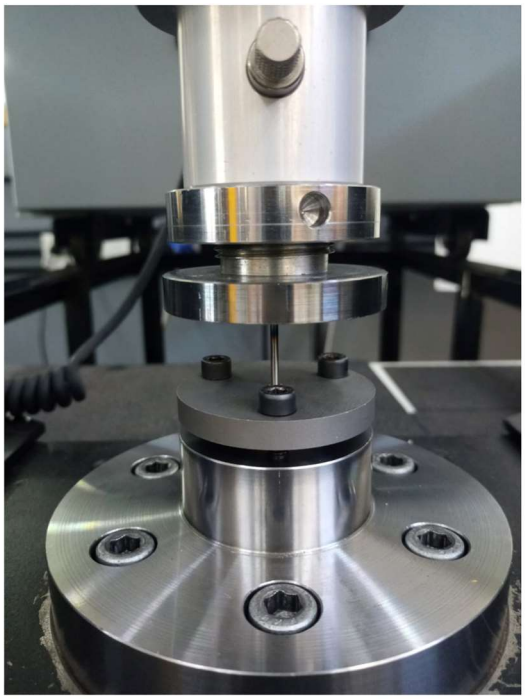


Fig. 2: Ensamblaje del dispositivo completo montado en máquina de ensayos.

Ensayo y resultados

Se ensayaron un total de 25 probetas de acero SAE 4140 normalizado de espesor 0,500 ±0,005 mm y 10 mm de diámetro en una máquina de ensayos universal Instron donde se configura el software Instron Bluehill 3 para realizar un ensayo de tipo compresión, se inicia con una precarga de 10 N, una velocidad de movimiento del cabezal de 0,5 mm/min y formas en que el ensayo finalice (caída de carga del 20%, fuerza máxima de 4,5 kN al trabajar con una celda de carga de 5 kN o 2,65 mm de desplazamiento).

Durante el ensayo se registra la gráfica de los valores de fuerza en función del desplazamiento. A partir de las mismas se obtienen los datos en bruto de la fuerza máxima (F_m) y el desplazamiento en la fuerza máxima (u_m). La denominada fuerza elástica (F_e) se determina a partir de los criterios denominados CEN (CEN , 2007), Mao (Mao , 1987), t/10 y t/100 (Contreras, 2008) utilizando un código de Matlab que realiza el análisis de manera automatizada. En la Fig. 3 se puede observar la identificacion de la fuerza elástica según cada criterio, realizada por el código. Luego, estos datos serán analizados como se puede ver a continuación:

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

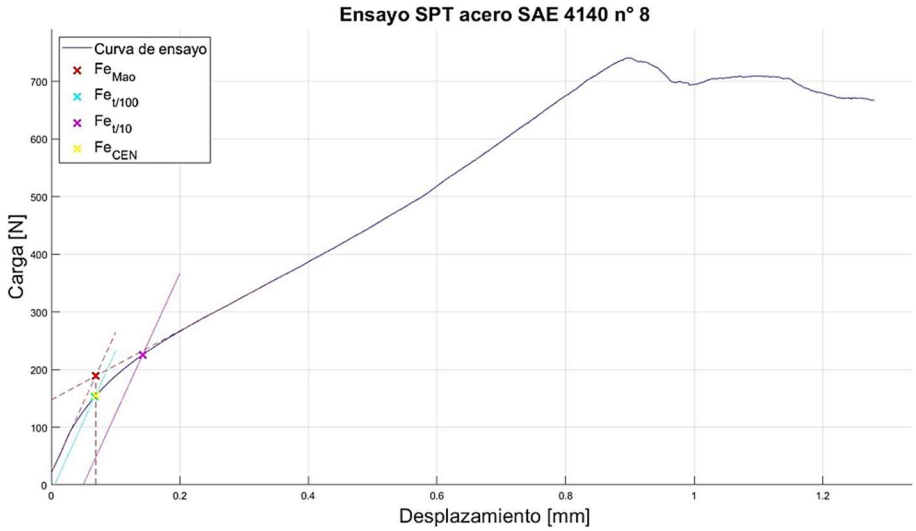


Fig. 3: Curva de ensayo obtenida con los valores de intersección de las distintas F_e

Teniendo estos datos y sumando el espesor (t) de cada probeta es posible hacer uso de correlaciones detalladas en el trabajo del NIST (National Institute of Standards and Technology) (Lucon , 2020) para así hallar la tensión de fluencia, la resistencia mecánica y la elongación total del material. Para cada uno se obtiene su valor promedio junto al desvío estándar para posteriormente comparar contra el resultado de ensayo de tracción del mismo material.

Los valores del ensayo de tracción presentes en el trabajo de Maxime Pin son: σ_y=266 MPa; σ_{UTS}=557 MPa y ε_T=14,5% mm/mm (Pin , 2023). Para el caso de la tensión de fluencia, se compararon estos resultados con los de las Ec. (1), Ec. (2) y Ec. (3). Dicha comparación, se puede observar en la Fig. 4. Es notable como solo los criterios de fuerza elástica de CEN y t/100 junto con la correlación $\sigma_{y1.10}$ logran corresponderse con la tensión de fluencia del ensayo de tracción, siendo estos los más aptos para el estudio de materiales a través del SPT.

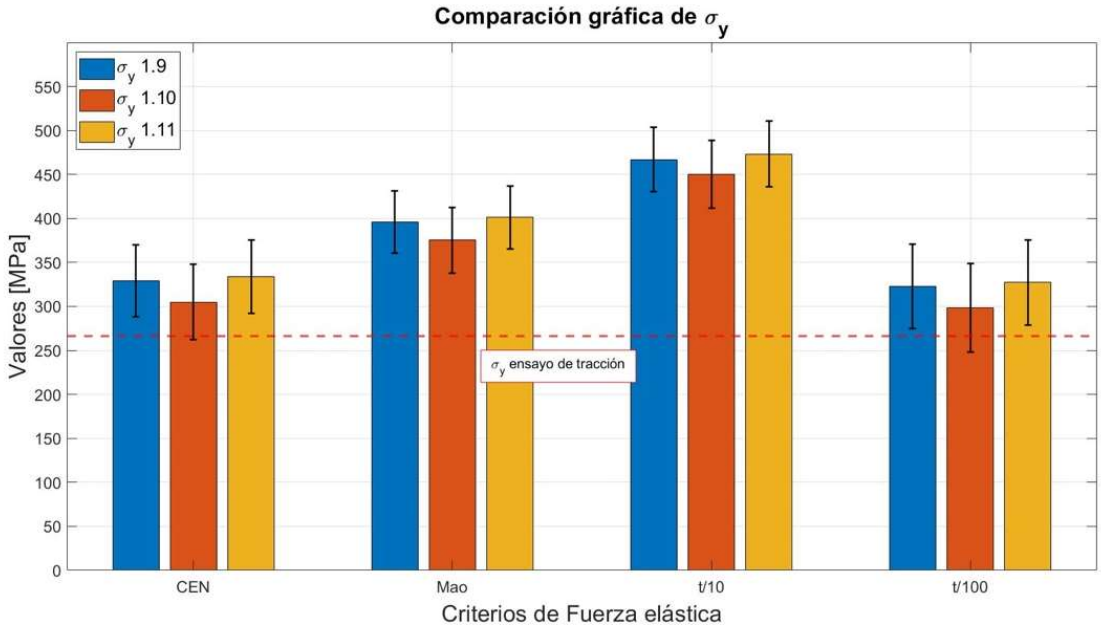


Fig. 4: Gráfico de barras de valores promedios y desvío estándar de σ_y según cada fuerza y correlación junto con la σ_y obtenida en el ensayo de tracción.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

$$\sigma_y\,1.9 = 0{,}513 \cdot \frac{F_e}{t^2} \qquad Ec. \quad (1)$$

$$\sigma_y 1.10 = 0{,}541 \cdot \frac{F_e}{t^2} - 42{,}2 \qquad Ec. \quad (2)$$

$$\sigma_y 1.11 = 0{,}520 \cdot \frac{F_e}{t^2} \qquad Ec. \quad (3)$$

Para el caso de la Resistencia mecánica, se compararon los resultados de Maxime Pin con los de la Ec. (4). Esta comparación se puede observar en la Fig. 5. En este caso, no se logra encontrar una correspondencia certera, sino que la correlación se aproxima al valor del ensayo de tracción por debajo en todo ensayo ejecutado.

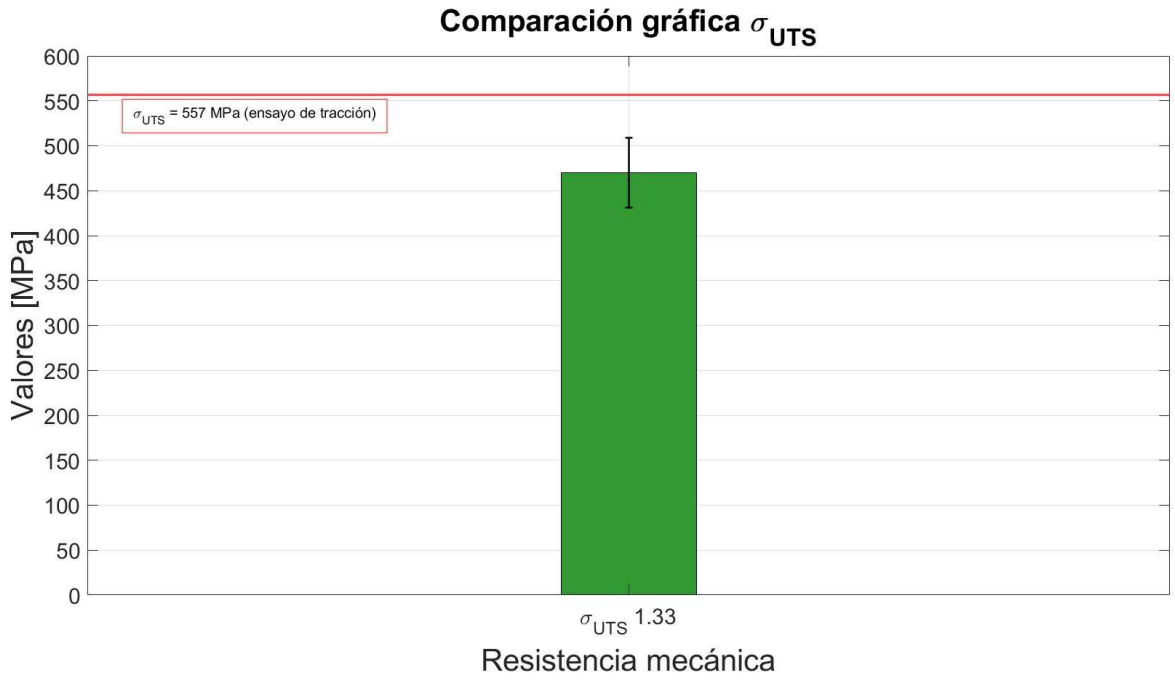


Fig. 5: Gráfico de barras de valor promedio y desvío estándar de σ_{UTS} junto con la resistencia mecánica obtenida en el ensayo de tracción

$$\sigma_{UTS} 1.33 = 0{,}302 \cdot \frac{F_m}{t \cdot u_m} + 4{,}403 \qquad Ec. \quad (4)$$

Por último, para el caso de la Deformación total, se compararon los resultados de Maxime Pin con los de las Ec. (5) y Ec. (6), que se puede observar en la Fig. 6. La correlación $\varepsilon_{T1.39}$ logra adecuarse casi de manera exacta con el valor del ensayo de tracción, siendo esta la más apta para usar.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

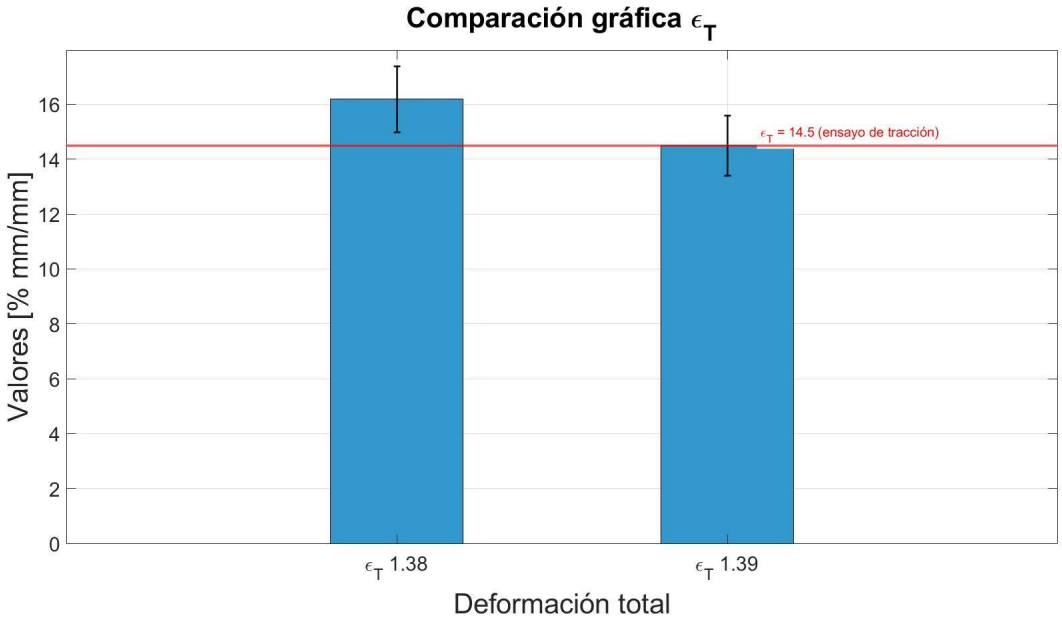


Fig. 6: Gráfico de barras de valores promedio y rango acorde a desvío estándar de ε_T junto con la ε_T obtenida en el ensayo de tracción

$$\varepsilon_T\ 1.38 = 16{,}045 \cdot u_m \qquad \text{Ec. (5)}$$

$$\varepsilon_T\ 1.39 = 7{,}22 \cdot \frac{u_m}{t} \qquad \text{Ec. (6)}$$

De esta forma se encuentran correlaciones válidas y comparables para determinar los típicos parámetros de un ensayo de tracción convencional utilizando el Small Punch Test.

Conclusiones

El dispositivo diseñado, fabricado y ensayado durante el presente trabajo permite realizar el ensayo de Small Punch Test apegándose a lo establecido en la norma ASTM E3205-20 y dando resultados, a través del uso de correlaciones, que logran ser comparables con los de un ensayo a tracción convencional.

Referencias

ASTM E3205-20 (2020). Standard Guide for Small Punch Testing of Metallic Materials.

CEN WORKSHOP AGREEMENT CWA 15627 (2007). Small Punch Test Method for Metallic Materials.

Contreras. M.A, y col. (2008). Use of the small punch test to determine the ductile-to-brittle transition temperature of structural steels. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 31*, 727-737.doi:10.1111/j.1460-2695.2008.01259.x

Lancaster R.J y col. (2020). Derivation of material properties using small punch and shear punch test methods. *Materials & Design, 215*, 110-473. doi:10.1016/j.matdes.2022.110473

Lucon. E, y col. (2020). Development and Validation of Small Punch Testing at NIST. *National Intitute of Standars and Technology, 8303*, 55. doi:10.6028/NIST.IR.8303

Mao. X, y col. (1987). Development of a further-miniaturized specimen of 3 mm diameter for TJZM disk (0.3 mm) small punch tests. *Journal of Nuclear Materials, 150*, 42-52. doi:10.1016/0022-3115(87)90092-4

Pin. M. (2023). Dimensionamiento y ensayo de probetas de tracción por fuera de norma realizadas a través del proceso de electroerosión. *Art el Métiers ParisTech.*

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Puesta a punto y optimización de maquina Calotest para ensayos de medición de espesores y desgaste abrasivo

Calibration and optimization of a Calotest Machine for thickness measurement and abrasive wear testing

Presentación: 26/09/2025

Julián Sosa[1]
Julian.sosa.55@gmail.com

Tutora: Sonia P. Brühl[1]

1.Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Argentina

Resumen

Un método rápido y económico para determinar el espesor de recubrimientos y evaluar el desgaste abrasivo es la máquina Calotest. En este trabajo se desarrolló la puesta a punto y optimización de una Calotest diseñada y construida íntegramente por estudiantes y profesores del Grupo de ingeniería de Superficies (GIS)-UTN-FRCU. Diseñado con la particularidad de que su eje transmite el movimiento a la esfera mediante o-rings. Se determinaron y estandarizaron variables del ensayo para asegurar la reproducibilidad y se establecieron protocolos de ensayo, tanto para la medición de espesores de recubrimientos como para el cálculo del volumen desgastado en pruebas de desgaste abrasivo.

Palabras clave: Calotest, desgaste abrasivo, recubrimientos superficiales, medición de espesores.

Abstract

A rapid and cost-effective method for measuring coating thickness and evaluating abrasive wear is the Calotest. This study details the calibration and optimization of a Calotest device, entirely designed and built by students and instructors from the Surfaces Engineering Group (GIS) at UTN-FRCU. Key design features include a shaft that transmits motion to the sphere via O-rings. Process variables were identified and standardized to ensure reproducibility, and testing protocols were established for both coating thickness measurement and the assessment of material loss volume in abrasive wear tests.

Keywords: Calotest, abrasive wear, superficial coating, thickness measurement.

Introducción

La máquina de ensayos Calotest para medición de espesores y evaluación del desgaste abrasivo parte del principio de transmitir a través de un eje, el movimiento rotativo a una esfera de acero 52100, la misma gira sobre la probeta que se desea ensayar, mientras una solución de pasta abrasiva diluida se aplica sobre la superficie de contacto. Este proceso utiliza una combinación de dos mecanismos de desgaste: interacción de dos cuerpos y de tres cuerpos, con el fin de generar una huella denominada “Calota”. Esta calota, con forma de casquete esférico, conociendo el diámetro de la esfera y el de la huella permite calcular la profundidad utilizando la geometría. Con

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

estos datos se puede determinar tanto el espesor de los recubrimientos (con el diámetro de la huella en cada capa de recubrimiento) y el volumen desgastado en un tiempo determinado.

La premisa en torno a la cual se desarrolló ese trabajo fue estudiar el equipo ya construido, para lograr ensayos precisos y reproducibles por cualquier usuario. Se hizo foco en evaluar su funcionamiento, las variables de proceso y cuales podían hacerse constantes para poder simplificar la obtención de huellas nítidas y con forma circular. Esto incluyó, pero no se limitó a: el tipo y tamaño de esfera, el tipo de abrasivo y su dilución (soluto y porcentaje de dilución), la velocidad de giro, el tiempo de trabajo, el ángulo de acción de la esfera y el tipo de material o recubrimiento con el que se está trabajando. Con este fin, se realizaron varios ensayos en diferentes superficies, con diferentes tiempos de ensayo y utilizando distintos medios abrasivos, hasta lograr los resultados de este trabajo.

Desarrollo

La máquina en la que se basa este trabajo fue diseñada y construida íntegramente dentro del grupo de investigación para resolver la necesidad de realizar ensayos de determinación de espesor de recubrimientos delgados y poder ensayar desgaste por abrasión esférica en superficies endurecidas. La calotest posee la particularidad de transmitir el movimiento rotativo del eje a través de o-rings de goma, lo que presenta el desafío de la deformación de estos en situaciones de carga. Esto de deduce de la observación de las improntas realizadas, donde un alto porcentaje presentan asimetría, generando calotas ovaladas transversalmente. Salvando esta particularidad, el sistema es de construcción más rápida y económica que sus contrapartes comerciales, obteniendo resultados precisos, respaldados utilizando el método de sección transversal en el ensayo de espesores y microscopia Confocal para los ensayos de desgaste abrasivo.

En este trabajo se muestran los resultados posteriores a la etapa de puesta a punto, donde se ensayaron diversos abrasivos, solventes y diámetros de bolas, eligiendo el abrasivo más conveniente, en cuanto a repetibilidad y homogeneidad de las calotas, tras una serie de ensayos iguales, y se determinaron los tiempos de ensayo y diámetro de bola más convenientes para cada dureza de recubrimiento y cada dureza de material en el caso del ensayo de desgaste abrasivo.

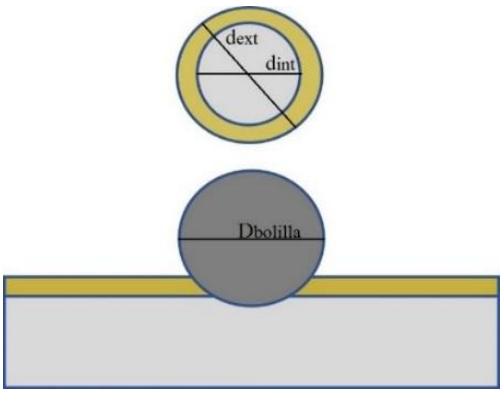
La metodología implementada se basó en los estándares dados por las normas ISO 26423 para la medición de espesores de recubrimientos y la norma ISO 18535 para la evaluación de desgaste abrasivo. Las probetas utilizadas fueron extraídas de chapas y barras, lijadas hasta #1000 (granulometría de la lija) y pulidas.

Los 2 ensayos realizados fueron medición de espesores y abrasión esférica sobre muestras endurecidas por tratamiento térmico y nitruración.

Medición de espesores

Con la calota obtenida se toman las medidas de los diámetros de cada una de las capas de los recubrimientos, incluido el círculo formado por el sustrato expuesto. Se calcula el espesor utilizando la fórmula de la ecuación (1):

$$e = \frac{\phi_e{}^2 - \phi_i{}^2}{4 * \phi_o} \qquad (1)$$



Donde:

- e = Espesor del recubrimiento o capa
- ϕ_e = Diámetro exterior del espesor a medir
- ϕ_i = Diámetro interior del área dentro del anillo correspondiente al espesor a medir
- ϕ_o = Diámetro de la esfera utilizada en el proceso

Los parámetros de ensayo, como el tiempo y la viabilidad de este, dependen del tipo y espesor del recubrimiento a medir, ya que lo que se evalúa es la geometría de la calota. Si las huellas obtenidas no son simétricas, se tomó un promedio entre los diámetros mayor y menor de la huella. Este ensayo fue realizado en

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

probetas de acero 4140 templado y revenido, con una terminación superficial con lija de granulometría creciente hasta #1000, con una dureza superficial mayor a 55 HRC con los recubrimientos TiAlN, TiAlN + TiN, TiAlN + TiSiN y AlCrN. Los resultados obtenidos fueron tabulados y comparados con los resultados de la medición a través del método de la sección transversal, como se observa a continuación:

Se realizaron una serie de mediciones sobre distintos recubrimientos en los que se conocía el espesor después de medirlo en el corte transversal y se muestran los resultados comparativos en la Tabla 1. El tiempo utilizado fue de 3 minutos para TiAlN, TiAlN + TiN y TIAlN + TiSiN, y 6 minutos para AlCrN, empleando una bola de acero 52100 de 28,5 mm de diámetro y una solución abrasiva de pasta de diamante de 1µm al 10% del volumen, disuelta en agua destilada, para todos los casos:

Tabla 1: Medición de espesores

Muestra	Espesor calotest (µm)	Espesor sección transversal (µm)	Error porcentual (µm)
TiAlN	6,58 ± 0,38	6,92± 0,13	4,91%
TiAlN + TiN	4,21 ± 0,13	3,82 ± 0,14	10,20%
TIAlN + TiSiN	4,66 ± 0,1	4,86 ± 0,30	4,11%
AlCrN	4,40 ± 0,14	3,61 ± 0,27	21,88%

Se observa en los resultados, un alto error porcentual para algunos de los casos. Se estimó que es debido a la falta de pulido en las probetas brindadas por terceros.

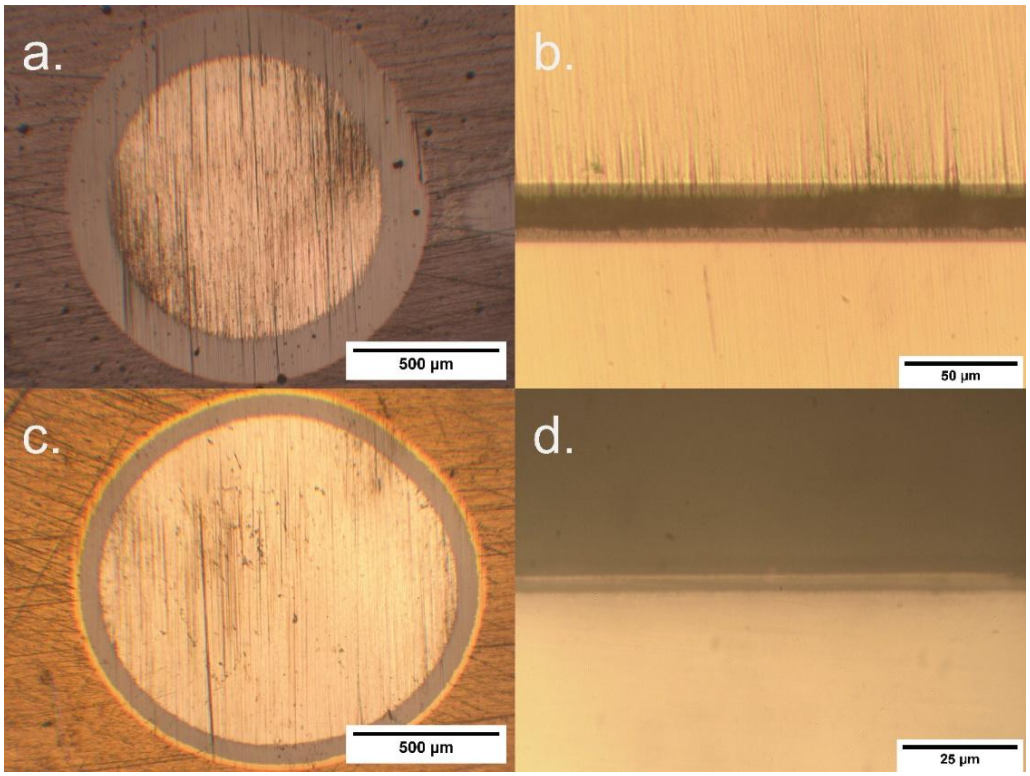


Figura 1: a) y b) Micrografías ópticas del ensayo de calotest y la sección transversal del recubrimiento de TiAlN. c) y d) Micrografías ópticas del ensayo calotest y la sección transversal del recubrimiento TiAlN + TiN.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

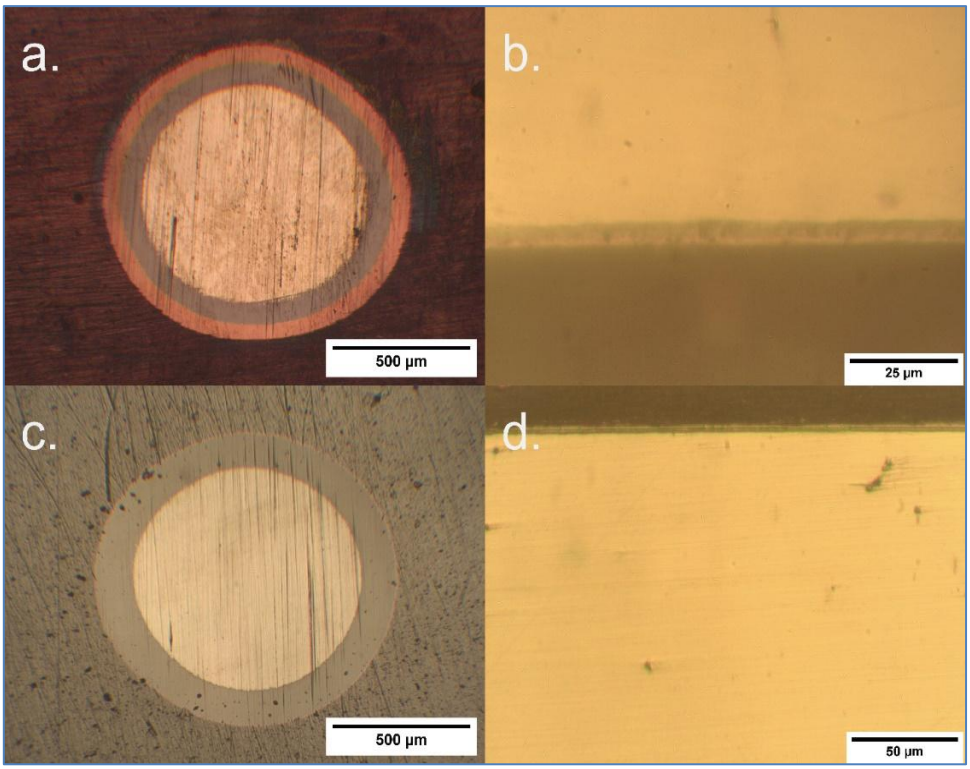


Figura 2: a) y b) Micrografías ópticas del ensayo de calotest y la sección transversal del recubrimiento de TiAlN. c) y d) Micrografías ópticas del ensayo calotest y la sección transversal del recubrimiento TiAlN + TiN.

Evaluación de la resistencia al desgaste abrasivo

Este ensayo se realiza para comparar dicha propiedad entre aceros, tomando un tiempo como constante para las pruebas. Partimos de la calota obtenida, relevando el diámetro de la huella. Conociendo el diámetro de la esfera utilizada, se calculó la altura de la huella de desgaste con la relación pitagórica mostrada en la ecuación (2):

$$h = R - \sqrt{R^2 - (\frac{D}{2})^2} \quad (2)$$

- D = Diámetro de la huella (medido ópticamente o por microscopía).
- R = Radio de la bola utilizada.

Luego, con la altura de la huella, procedemos a calcular el volumen desgastado utilizando la fórmula de volumen de un casquete de esfera como se muestra en la ecuación (3):

$$V = \frac{\pi \cdot h}{6} * \left(\frac{3D_1^2}{4} + h^2 \right) \quad (3)$$

- D_1 = diámetro mayor de la huella
- h = profundidad

Como se mencionó en el ensayo anterior, también se utilizó un promedio de los diámetros para determinar el volumen desgastado. Para probar este ensayo, se utilizaron tres grupos de probetas de aceros inoxidables distintos: 316L, 420 y 4140. La finalidad fue comparar la resistencia al desgaste abrasivo entre las probetas antes (templadas y revenidas) y después de ser nitruradas.

Los resultados obtenidos fueron tabulados y comparados con los resultados de la medición a través del método de evaluación con microscopio Confocal (en 4 de las 6 probetas ensayadas) como se observa a continuación. Las imágenes del microscopio Confocal fueron analizadas a través del software LEXT®.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados

En la Tabla 1 se presentan los resultados del volumen desgastado medido directamente del diámetro de la calota con el calculado con el Microscopio Confocal. El tiempo utilizado fue de 2 minutos y el diámetro de la bola de acero 52100 de 28,5 mm de diámetro, con una solución abrasiva de pasta de diamante de 1 µm al 10% del volumen, disuelta en agua destilada:

Tabla 1. Comparación de volumen desgastado

Muestra	Volumen perdido (método de la calota) [mm^3]	Desgaste evaluado por Microscopio Confocal [mm^3]
316L nitrurado	0,0013 ± 0,00016	0.0013
420 patrón	0,0028 ± 0,00024	0.0031
420 nitrurado	0,0010 ± 0,00030	0.0011
4140 nitrurado	0,0014 ± 0,00020	0.0016

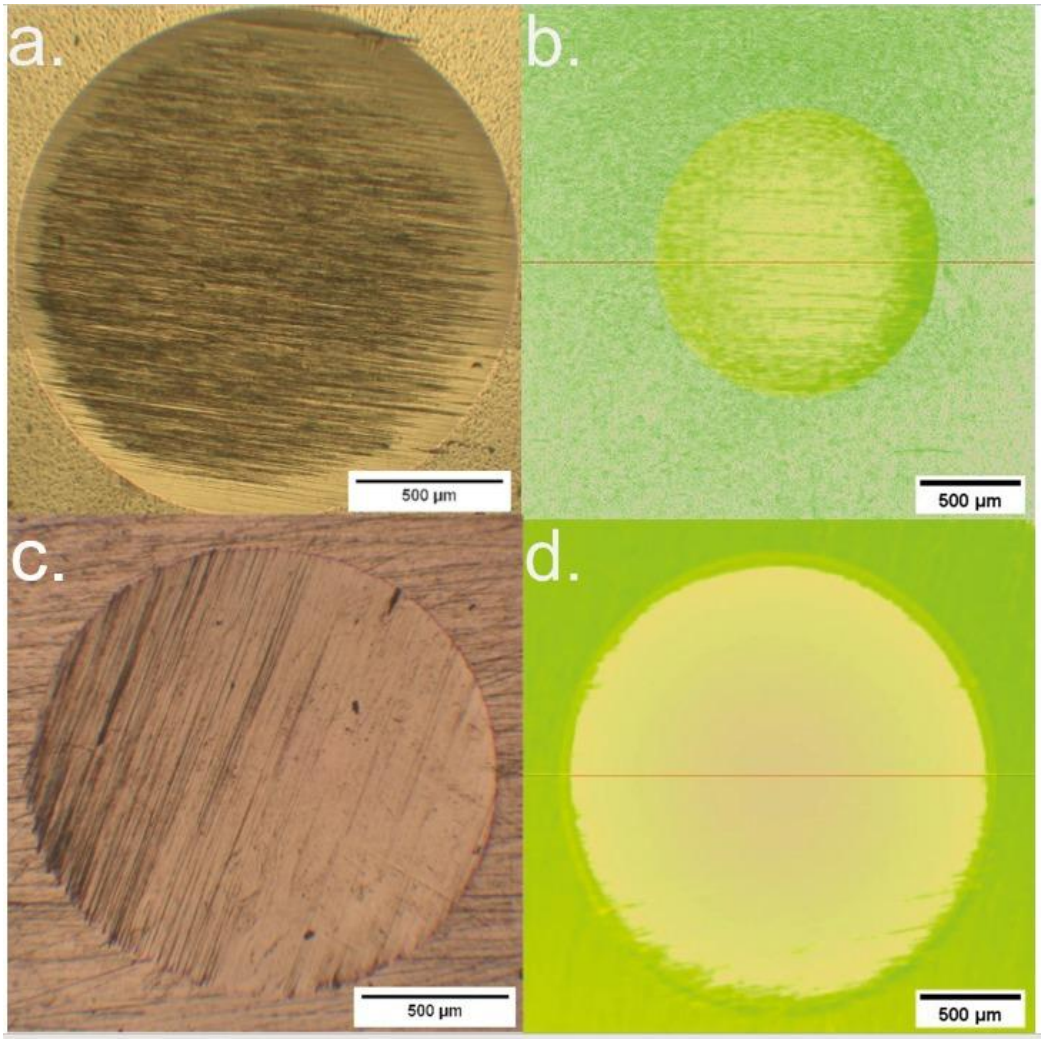


Figura 3: a) y b) micrografías óptica y confocal de la calota en probeta de acero 316L nitrurado. c) y d) micrografías óptica y Confocal de la calota analizada en acero 420 tratado térmicamente.

Con los datos de este análisis se pudo determinar también, que los aceros nitrurados son más susceptibles al desgaste abrasivo de 3 cuerpos (a pesar de su mayor dureza superficial) en comparación con su contraparte tratada térmicamente (más tenaz, en este caso). La razón está en que se produce debris de material nitrurado de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

alta dureza, que se desprende del proceso de abrasión y se incorpora al slurry abrasivo, aumentando la tasa de desgaste de la probeta en el ensayo.

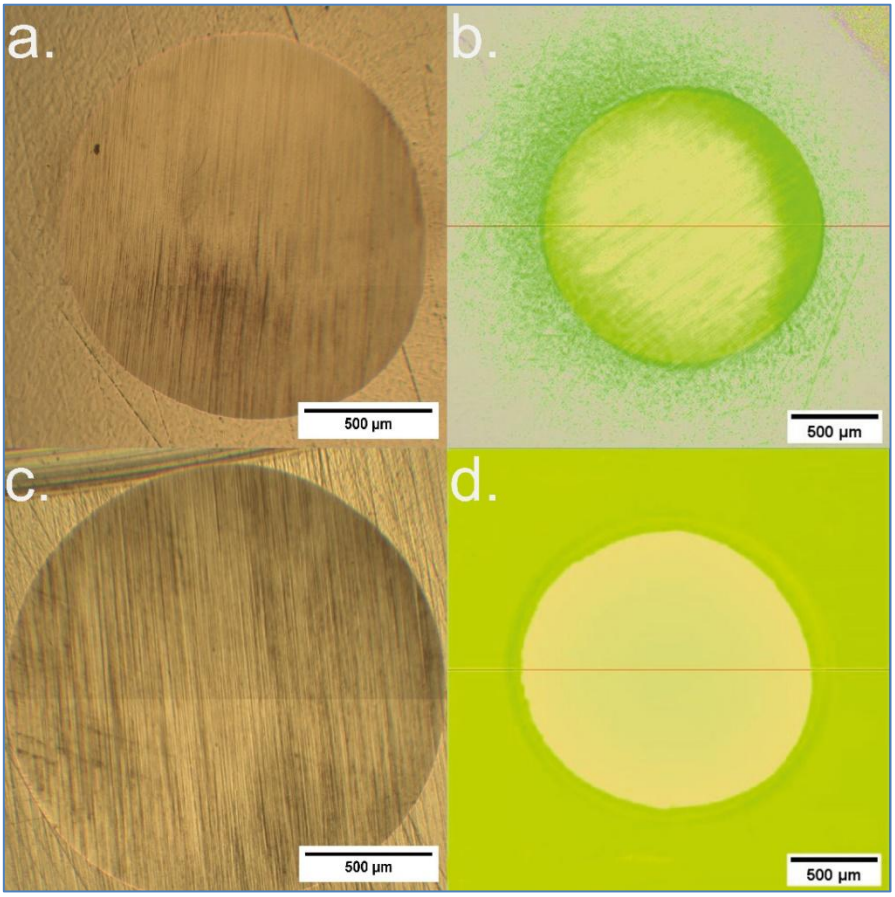


Figura 4. a) y b) micrografías óptica y Confocal de acero 420 nitrurado. c) y d) micrografías óptica y Confocal de acero 4140 nitrurado.

Conclusiones

Observando los resultados de ambos ensayos, se pudo concluir que:

En el caso del ensayo de medición de espesor, el método propuesto arrojo valores cercanos a los obtenidos con el método de verificación, aunque en algunos casos hubo un error porcentual relativamente alto. Las razones por lo que esto ocurrió se relacionan con errores en la preparación de la probeta, problemas en la deposición de los recubrimientos analizados o errores de medición de los diámetros.

En el caso de la evaluación de la resistencia al desgaste abrasivo, se pudo observar que los valores obtenidos con el método de microscopio Confocal se encontraron dentro de la desviación estándar de los obtenidos con la maquina Calotest. así, se pudo concluir que los ensayos realizados en dicha máquina proveyeron datos que se pudieron respaldar utilizando otros métodos orientados a realizar el mismo tipo de medición, con la ventaja de realizarse en poco tiempo y con un equipamiento de bajo costo.

También se pudo verificar que el método de promediar el diámetro entre su mayor y menor valor para casos de calotas asimétricas fue una técnica viable que dio resultados precisos.

Referencias

ISO 18535:2016: International Organization for Standardization. (2016). “Diamond paste abrasive wear testing”.

ISO 26423:2009: International Organization for Standardization. (2009). “Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of coating thickness by crater-grinding method”.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Análisis de la transformación martensítica en Co-Ni-Al a través de resistometría eléctrica

Analysis of the martensitic transformation in Co-Ni-Al through electrical resistometry

Presentación: 26/09/2025

Juan Pedro Staneck[1, 2]
jstaneck@ifimat.exa.unicen.edu.ar

Director: Marcelo Stipcich[1, 2]

1. Instituto de Física de Materiales Tandil, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Tandil, Bs. As., Argentina.
2. Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires – Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Tandil, Bs. As., Argentina.

Resumen

Las aleaciones de Co-Ni-Al pertenecen a la familia de aleaciones ferromagnéticas con memoria de forma (FSMAs, por sus siglas en inglés) en un amplio rango de composiciones. En particular, aquellas cuya microestructura está compuesta por una fase principal β, presenta una transformación martensítica (β → β'). Las aleaciones policristalinas de Co-Ni-Al de fase única β (β') presentan una fragilidad estructural significativa. Para mejorar sus propiedades mecánicas, se introduce una fase γ mediante precipitación controlada. En este trabajo se presentan resultados de mediciones de resistometría eléctrica obtenidos mediante el método de cuatro puntas en una aleación de dos fases (β + γ) de composición $Co_{36.25}Ni_{36.25}Al_{27.5}$.

Palabras clave: Aleaciones; Memoria de forma; Resistometría eléctrica.

Abstract

Co-Ni-Al alloys belong to the family of ferromagnetic shape memory alloys (FSMAs) across a wide range of compositions. In particular, those whose microstructure consists of a main β-phase, undergoes a martensitic transformation (β → β'). Single-phase β (β') polycrystalline Co-Ni-Al alloys exhibit significant structural brittleness. To improve their mechanical properties, a γ-phase is introduced through controlled precipitation. This work presents results of electrical resistometry measurements obtained using the four-point probe method in a two-phase (β + γ) alloy with a composition of $Co_{36.25}Ni_{36.25}Al_{27.5}$.

Keywords: Alloys; Shape memory; Electrical resistometry.

Introducción

Las aleaciones con memoria de forma (SMA) son materiales capaces de recuperar grandes deformaciones inducidas por esfuerzos mecánicos, al pasar por una transformación martensítica inducida por temperatura. Las aleaciones con memoria de forma ferromagnética (FSMAs) tienen la capacidad de recuperar deformaciones bajo

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

la acción de un campo magnético externo. Han sido reportadas recuperaciones de aproximadamente 10% aleaciones de NiMnGa (Heczko et al., 2000; Sozinov et al., 2004). Este grupo de aleaciones ha generado un gran interés por su potencial uso en aplicaciones tecnológicas, debido a sus diversas propiedades; como transformaciones magnéticas, magnetoresisencia gigante y efecto magnetocalórico; sumadas a aquellas pertenecientes a las SMA tradicionales, como pseudoelasticidad, memoria de temperatura, efecto elastocalórico, entre otras. Dichas propiedades las hace especialmente interesantes para la creación de sensores magnéticos, actuadores y refrigeradores magnéticos (Mohd Jani et al., 2014; Vitel et al., 2012). Numerosas aleaciones han sido reportadas como candidatas para FSMAs: Ni2MnGa, Ni2MnAl, Fe-Pd, Fe3Pt, CoNiGa, NiGaFe, etc, sin embargo, estas aleaciones presentan problemas como excesiva fragilidad estructural y, en algunos casos, el alto costo de fabricación, relacionado al costo de los elementos constituyentes, reduciendo su posible aplicación práctica.

Las aleaciones de Co-Ni-Al, al día de hoy, presentan un bajo costo en cuanto a sus componentes y son de fácil fabricación, comparadas con otras FSMAs. El efecto memoria de forma, relacionado a una transformación martensítica, sucede a partir de una fase austenítica de alta temperatura β, con una estructura ordenada tipo B2, a una fase martensítica de baja temperatura β', con estructura $L1_0$. Como el resto de las FSMAs, la fase β extremadamente dura y frágil, al punto de que se producen agrietamientos en la muestra durante la transformación martensítica (Dar et al., 2016). A altas temperaturas, las aleaciones de interés desde el punto de vista de la transformación, pueden ser de fase única β o de una estructura con dos fases, β + γ (Ishida et al., 1991; Kainuma et al., 1996).

Las aleaciones de Co-Ni-Al de dos fases β + γ existen en un amplio rango de temperaturas como se puede observar en el diagrama de fases de la figura 1, con cortes isotérmicos a 1300 °C y 1100 °C (Jia et al., 1994; Kainuma et al., 1996). Los diagramas de fases existentes para esta aleación son construidos experimentalmente y a partir del método OpenCalphad. Debido a la imposibilidad de acceder al equilibrio termodinámico a bajas temperaturas, no existen diagramas de fase confiables a temperaturas menores a 800 °C.

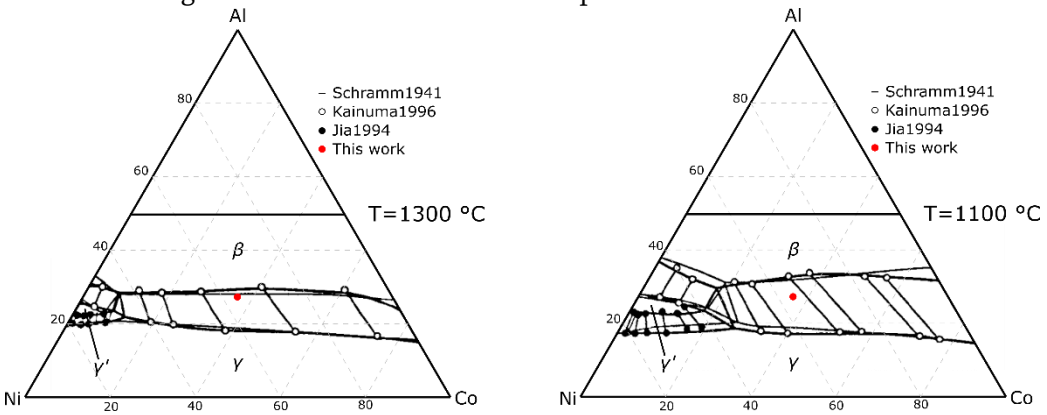


Figura 1: Cortes isotérmicos a 1300 °C y 1100 °C del diagrama de fase de Co-Ni-Al.

La técnica experimental llamada resistometría eléctrica permite determinar propiedades físicas en los materiales, y por lo tanto hacer inferencias respecto a la estructura interna de los materiales, a través de mediciones de parámetros macroscópicos. La técnica consiste en medir la variación de la resistividad eléctrica ρ en función de la temperatura y/o del tiempo en un material al hacer circular una corriente eléctrica por el mismo. Dicha variable microscópica puede medirse en un material óhmico a través de la medición de variables macroscópicas, como resistencia eléctrica y geometría del material. Al realizar mediciones sobre una misma muestra, la resistencia eléctrica también es un indicador de cambios en la estructura interna del material al independizarse de factores geométricos. Los cambios en ρ (o R) pueden ser atribuidos a cambios en la distribución local de los átomos de la aleación. De esta forma, es posible estudiar defectos, procesos de precipitación, ordenamiento en corto y largo alcance, separación de fases, o la determinación de temperaturas de transformación críticas. Tales estudios hacen uso del hecho de que los procesos de dispersión de los electrones de conducción son extremadamente sensibles a detalles microestructurales en escala atómica (Ibach & Lüth, 2009; Rossiter, 1987).

En este trabajo se estudia una aleación de $Co_{36.25}$-$Ni_{36.25}$-$Al_{27.5}$ con una estructura de dos fases β + γ fabricada a partir de elementos de pureza y tratada térmicamente con un recocido a 1300 °C por 2 horas a través de microscopía óptica y resistometría eléctrica. Producto de este estudio, se evalúan las posibles temperaturas de trabajo de este material como actuador o sensor.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Desarrollo

Experimental

La aleación de Co-Ni-Al usada en este trabajo fue fabricada a partir de elementos de pureza (Co: 99,9%, Ni: 99.5%, Al: 99,9%), fundidos en un horno de arco eléctrico bajo atmósfera de Ar, en un crisol de Cu electrolítico. Dicho procedimiento fue repetido 4 veces con el fin de lograr homogeneidad en la muestra, invirtiendo la muestra entre repeticiones. La pérdida de masa durante todo el proceso fue del 0.2%, por lo que se puede inferir que la composición nominal coincide en gran acuerdo con la composición real de la aleación, siendo ésta en %at: Co 36.25%, Ni 36.25% y Al 27.5%. De la aleación obtenida se cortaron muestras en forma de cintas de 25 mm de largo y 3,7 mm^2 de sección cuadrada, para usarse en las mediciones de resistometría eléctrica.

A las muestras se le realizaron tratamientos de recocido a 1300 °C por 2 horas, posteriormente templadas en un baño de agua y hielo. La microestructura y fracción en volumen de las fases presentes fueron analizadas a través de microscopía óptica convencional con un microscopio Leica DMI3000 M, software de procesamiento de imágenes y el software OpenCalphad 6.055 (Sundman et al., 2016).

Para medir resistencia eléctrica de la muestra en función de la temperatura y el tiempo fue usado el método de las 4 puntas, esquematizado en la figura 2a. Se usó una fuente de alimentación Keithley6220DC generando ondas cuadradas de +/-100 mA, un nanovoltímetro Keithley182 para medir la diferencia de potencial en la muestra, y un multímetro Keithley 195A para registrar la temperatura de la muestra a través de una termocupla colocada en el centro de la misma (Figura 2b). Los datos de estos equipos fueron adquiridos simultáneamente por una placa adquisidora conectada a una PC, para luego ser analizados.

Las medidas de resistometría eléctrica en la muestra se realizaron durante ciclos de calentamiento y enfriamiento a velocidad constante (10 °C/min) entre 20 °C y 310 °C en un horno con control de temperatura.

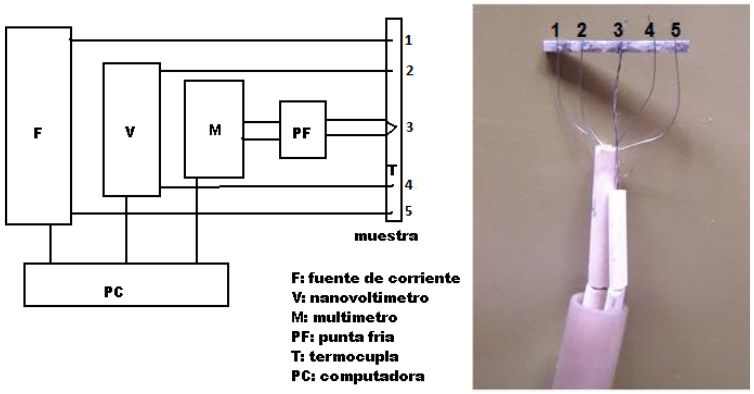


Figura 2: a) esquema de conexión del método de 4 puntas; b) una de las muestras de Co-Ni-Al usadas con sus correspondientes cables y termocupla colocados, antes de la medición.

Resultados y discusión

La microestructura lograda a partir de la fundición, corte y recocido a 1300 °C por 2 h de la aleación se presenta en la figura 3.

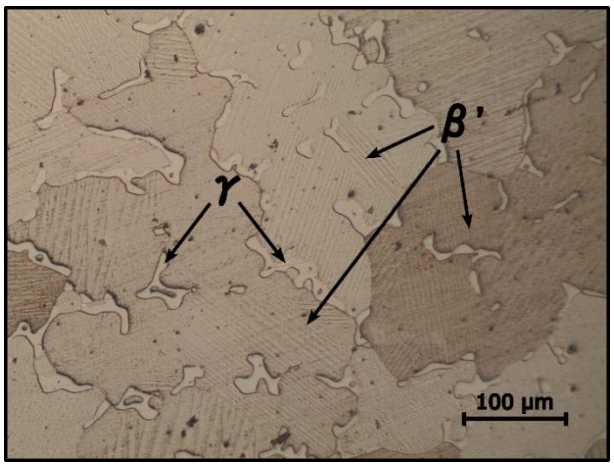


Figura 3: Micrografía $Co_{36.25}$-$Ni_{36.25}$-$Al_{27.5}$ con recocido a 1300 °C por 2 h.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se puede observar que a temperatura ambiente (20 °C) la fase matriz β (β') pareciera encontrarse totalmente en su estructura martensítica, mientras que la fase γ se encuentra distribuida tanto en bordes de grano como dentro de los granos, con una fracción en volumen de 8% ± 2% La fracción en volumen de γ calculada en equilibrio termodinámico a través de OpenCalphad, con base de datos correspondiente a aleaciones ternarias de Co-Ni-Al según Liu et al. (2016), es de 10,6%; la cual coincide razonablemente con nuestras mediciones, teniendo en cuenta la dificultad de lograr mediciones altas temperaturas. En la tabla 1 se resumen los resultados mencionados anteriormente y las composiciones de las fases presentes:

Tabla 1: Composición de fases en $Co_{36.25}$-$Ni_{36.25}$-$Al_{27.5}$ a 1300 °C.

Fases a 1300 °C	Composición (%at)			Fracción en volumen (CALPHAD)	Fracción en volumen (Metalografía)
	Co	Ni	Al		
β (β') – B2 ($L1_0$)	34,7 %	36,6 %	28,7 %	89,4 %	92,3 %
γ – $L1_2$	49,4 %	33,4 %	17,2 %	10,6 %	7,7 %

En la figura 4a se muestran los resultados de las mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura para los dos primeros ciclos de calentamiento y enfriamiento en la muestra. El comportamiento lineal de R vs T en el primer ciclo indica que, a pesar de lo observado en la micrografía, la muestra se encontraba en fase β' previo al primer ciclado.

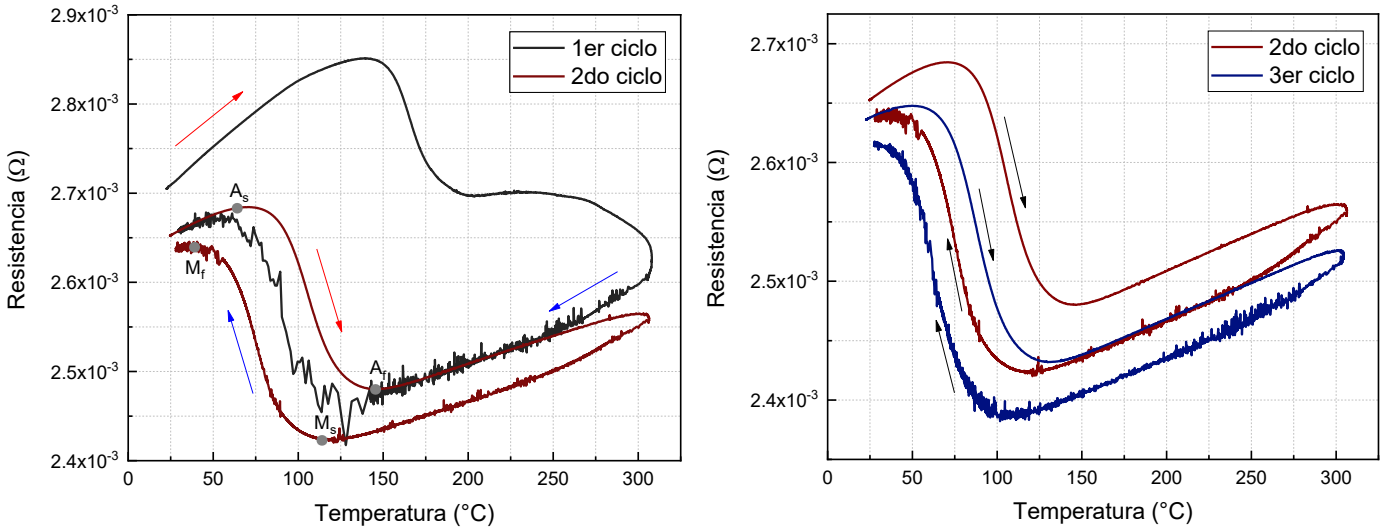


Figura 4: Ciclos de resistometría eléctrica en $Co_{36.25}$-$Ni_{36.25}$-$Al_{27.5}$; a) 1 y 2 y b) 2 y 3.

Entre las similitudes en los dos ciclos en la figura 4a y 4b, se puede ver que ambas curvas dan cuenta de una transformación de fase ocurriendo en el material durante el calentamiento, y luego en el enfriamiento. Esto se evidencia con un cambio de pendiente en R(T) y se lo atribuye a la transformación martensítica de la fase matriz de martensita (β') a austenita (β) durante el calentamiento, y de austenita (β) a martensita (β') durante el enfriamiento. Las temperaturas de transformación características As, Af, Ms y Mf se indican con gris en la figura 4a para el segundo ciclo, como temperaturas de comienzo y final de las transformaciones martensita a austenita (As y Af) y austenita a martensita (Ms y Mf).

Existen varias diferencias entre los ciclos. La primera es la gran variación entre resistencia eléctrica inicial y final, (antes del calentamiento y luego del enfriamiento), que hay en el primer ciclo respecto del segundo, lo cual también puede observarse en el valor de R(T) a 200 °C al calentar y al enfriar (ΔR a 200 °C en la tabla 2). Eibnee et al. (1975) y actualmente Velázquez et al. (2025) han determinado que dicho comportamiento podría deberse a la retención de defectos puntuales correspondientes a la microestructura de alta temperatura, en estado metaestable, debido al templado a bajas temperaturas. Eibnee et al. (1975) ha observado en una aleación de NiAl que al templar a partir de altas temperaturas a temperatura ambiente, las mediciones de resistividad eléctrica presentan valores más altos para las muestras templadas a partir de temperaturas más altas y, además, al calentarlas a temperaturas mayores a 510 °C tienden a un mismo valor de resistividad, asociado a la desaparición/reacomodamiento de defectos puntuales. El mismo fenómeno fue observado recientemente por Velázquez et al. (2025) durante el primer ciclo de resistometría eléctrica en una aleación de Ni-Mn-Al templada desde alta temperatura, y han logrado determinar que la desaparición/reacomodamiento de defectos se da a

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

partir de 323 °C (500 K). En el caso de esta aleación, con este templado en particular, dicho efecto podría suceder a temperaturas más bajas, cercanas a los 250 °C.

La segunda diferencia se puede observar en la figura 4b entre el segundo ciclo y el tercer ciclo y se da también en la diferencia entre la resistencia al inicio del calentamiento y al final del enfriamiento, pero debida a un proceso distinto. A partir de los 250 °C aproximadamente en los dos ciclos se observa un cambio de pendiente y pérdida de linealidad en R(T) durante el calentamiento, que se puede observar también durante el enfriamiento a partir de la misma temperatura. Esto podría atribuirse a una descomposición de la fase β, cambiando la relación lineal entre R y T. Existen pocos estudios respecto a este fenómeno en particular, pero a grandes rasgos existen dos hipótesis principales respecto a esto. En primer lugar Tian et al. (1998) ha realizado tratamientos isotérmicos a 600 °C post-templado en una aleación de Co-Ni-Al y, a través de mediciones de SAED, ha encontrado evidencia de una fase hcp-Co. Posteriormente Z. Liu et al. (2008), a través de mediciones de XRD, ha encontrado que a partir de 300 °C la fase β no es estable y se produce la precipitación de hcp-Co/Ni, postulando por primera vez una secuencia de precipitación para la aleación en este estado. La segunda hipótesis, de Scheerbaum et al. (2012), también con mediciones de XRD es que se da una precipitación de β'-$L1_2$ en los primeros minutos de tratamientos isotérmicos a 300 °C y no encuentran evidencia de precipitación de hcp-Co.

La tercera diferencia es la de las temperaturas críticas de transformación, listadas en la tabla 2 en los tres ciclos de resistometría.

Tabla 2: Temperaturas críticas de la transformación martensítica y ΔR a 200 °C.

Ciclo	A_s (°C)	A_f (°C)	M_s (°C)	M_f (°C)	ΔR a 200 °C (Ω)
1	144	181	110	71	$1{,}9 \times 10^{-4}$
2	86,5	125	93	59	0.4×10^{-4}
3	69,5	108	80	48	0.3×10^{-4}

El cambio en dichas temperaturas es consecuencia directa del cambio de composición de la fase matriz β, producto de su descomposición. En particular las temperaturas de transformación disminuyen en función de la cantidad de ciclos, lo que indica una precipitación continua en el material. Esto también da cuenta de que la fase β se está enriqueciendo de Al y/o Co o empobreciendo de Ni, teniendo en cuenta las temperaturas de transformación reportadas por Tanaka et al. (2006), para aleaciones de Co-Ni-Al con distintas composiciones.

Conclusiones

- La microestructura lograda a partir del recocido a 1300 °C y templado en agua con hielo es la de una aleación de dos fases β' + γ, con una fracción en volumen de γ de aproximadamente 8% y una estructura de granos heredada de la aleación as-cast.
- La fase β' transforma martensiticamente a su fase de alta temperatura – austenita (β) durante el calentamiento y de austenita (β) a martensita (β') durante el enfriamiento (β' ⟷ β) a temperaturas mayores a temperatura ambiente (>20°C).
- A partir de 250 °C se evidencia una precipitación de una fase adicional en el material, que modifica la resistencia eléctrica del material, y por lo tanto su resistividad eléctrica.
- El cambio de composición en la fase β debido a la precipitación progresiva de una tercera fase, disminuye las temperaturas de transformación, esto es, a medida que el número de ciclos aumenta.
- La reproducibilidad del efecto memoria de forma en las aleaciones de Co-Ni-Al se ve afectado por la descomposición de la fase β a temperaturas mayores a 250 °C, lo cual supone un límite máximo en temperatura para la aplicación tecnológica de las mismas.

Referencias

Dar, R. D., Yan, H., & Chen, Y. (2016). Grain boundary engineering of Co–Ni–Al, Cu–Zn–Al, and Cu–Al–Ni shape memory alloys by intergranular precipitation of a ductile solid solution phase. *Scripta Materialia*, *115*. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.01.014

Eibnee, J. E., Engell, H.-J., Schultz, H., Jacobi, H., & Schlatte, G. (1975). Annealing of point defects in quenched NiA1. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, *31*(3). https://doi.org/10.1080/14786437508226554

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Heczko, O., Sozinov, A., & Ullakko, K. (2000). Giant field-induced reversible strain in magnetic shape memory NiMnGa alloy. *IEEE Transactions on Magnetics*, *36*(5). https://doi.org/10.1109/20.908764

Ibach, H., & Lüth, H. (2009). *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-540-93804-0

Ishida, K., Kainuma, R., Ueno, N., & Nishizawa, T. (1991). Ductility enhancement in NiAl (B2)-base alloys by microstructural control. *Metallurgical Transactions A*, *22*(2). https://doi.org/10.1007/BF02656811

Jia, C. C., Ishida, K., & Nishizawa, T. (1994). Partition of alloying elements between γ (A1), γ′ (L12), and β (B2) phases in Ni-Al base systems. *Metallurgical and Materials Transactions A*, *25*(3). Scopus. https://doi.org/10.1007/BF02651589

Kainuma, R., Ise, M., Jia, C.-C., Ohtani, H., & Ishida, K. (1996). Phase equilibria and microstructural control in the Ni-Co-Al system. *Intermetallics*, *4*. https://doi.org/10.1016/0966-9795(96)00034-9

Liu, X. L., Lindwall, G., Gheno, T., & Liu, Z.-K. (2016). Thermodynamic modeling of Al–Co–Cr, Al–Co–Ni, Co–Cr–Ni ternary systems towards a description for Al–Co–Cr–Ni. *Calphad*, *52*. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.12.007

Liu, Z., Yu, S., Yang, H., Wu, G., & Liu, Y. (2008). Phase separation and magnetic properties of Co–Ni–Al ferromagnetic shape memory alloys. *Intermetallics*, *16*(3). https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.12.004

Mohd Jani, J., Leary, M., Subic, A., & Gibson, M. A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design (1980-2015)*, *56*. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084

Rossiter, P. L. (1987). *The Electrical Resistivity of Metals and Alloys*. Cambridge University Press. https://doi.org/10.1017/CBO9780511600289

Scheerbaum, N., Kraus, R., Liu, J., Skrotzki, W., Schultz, L., & Gutfleisch, O. (2012). Reproducibility of martensitic transformation and phase constitution in Ni–Co–Al. *Intermetallics*, *20*(1). https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.08.015

Sozinov, A., Likhachev, A. A., Lanska, N., Söderberg, O., Ullakko, K., & Lindroos, V. K. (2004). Stress- and magnetic-field-induced variant rearrangement in Ni–Mn–Ga single crystals with seven-layered martensitic structure. *Materials Science and Engineering: A*, *378*(1). https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.365

Sundman, B., Kattner, U. R., Sigli, C., Stratmann, M., Le Tellier, R., Palumbo, M., & Fries, S. G. (2016). The OpenCalphad thermodynamic software interface. *Computational Materials Science*, *125*. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.08.045

Tanaka, Y., Ohmori, T., Oikawa, K., Kainuma, R., & Ishida, K. (2004). Ferromagnetic Co-Ni-Al Shape Memory Alloys with β + γ Two-Phase Structure. *Materials Transactions 45*(2). https://doi.org/10.2320/matertrans.45.427

Tanaka, Y., Oikawa, K., Sutou, Y., Omori, T., Kainuma, R., & Ishida, K. (2006). Martensitic transition and superelasticity of Co–Ni–Al ferromagnetic shape memory alloys with β + γ two-phase structure. *Materials Science and Engineering: A*. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.021

Tian, W. H., Hibino, M., & Nemoto, M. (1998). Crystal structure and morphology of Co precipitates in B2-ordered (Ni,Co)Al. *Intermetallics*, *6*(2). https://doi.org/10.1016/S0966-9795(97)00055-1

Velázquez, D., Chaparro, M. A. E., Böhnel, H. N., & Lanzini, F. (2025). Martensitic transformation and effects of thermal cycling in Ni50Mn33Al17 magnetic shape memory alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *613*. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2024.172680

Vitel, G., Suru, M. G., Paraschiv, A. L., Lohan, N. M., Pricop, B., Baciu, M., & Bujoreanu, L. G. (2012). Structural Effects of Training Cycles in Shape Memory Actuators for Temperature Control. *Materials and Manufacturing Processes*, *28*(1). https://doi.org/10.1080/10426914.2012.700157

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Influencia de la inclinación del horno en la velocidad de solidificación local de aleaciones Al-Zn

Influence of furnace inclination on the local solidification rate of Al-Zn alloys

Presentación: 25-26/09/2025

Jesús Dario Tirado Montoya[1]
jesus.montoya@fceqyn.unam.edu.ar

Natalia Silvina Zadorozne[1], **Alicia Esther Ares**[1]

1. Universidad Nacional de Misiones (UNaM). Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN). Instituto de Materiales de Misiones (IMAM). Programa de Materiales y Fisicoquímica (ProMyF). Posadas, Misiones, Argentina.

Resumen

Se solidificaron direccionalmente aleaciones Al-Zn en un horno tipo Bridgman con tres grados de libertad (90°,45° y 0°), se pudo comprobar que el grado de inclinación del horno influye en la velocidad de enfriamiento y en el gradiente de temperatura mínimo, el cual coincide con la posición de la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE). También, se calcularon las velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_S) para encontrar la velocidad de solidificación local (V*), y se demostró que mientras se está más cerca de la posición TCE los valores de V_L alcanzan su valor más alto, siendo esta la $V_{L(CRITICA)}$, verificándose además que ($V_L > V_S$).

Palabras clave: Gradiente crítico, Transición columnar a equiaxial (TCE), velocidad de solidificación local.

Abstract

Directional solidification of Al-Zn alloys was carried out in a Bridgman-type furnace with three degrees of inclination (90°, 45°, and 0°). It was observed that the furnace's tilt angle affects the cooling rate and the minimum temperature gradient, which coincides with the location of the columnar-to-equiaxed transition (CET). Additionally, the velocities of the liquid (V_L) and solid (V_S) interfaces were calculated to determine the local solidification rate (V*). The study demonstrated that as the CET position is approached, the values of V_L reach their maximum, known as the critical liquid velocity $V_{L(CRITICA)}$, and it was verified that ($V_L > V_S$).

Keywords: Critical gradient, columnar-to-equiaxed transition (CET), local solidification rate.

Introducción

La solidificación direccional de aleaciones metálicas constituye una técnica esencial para la obtención de microestructuras con propiedades mecánicas mejoradas, tales como la resistencia a la tracción, la dureza y la tenacidad, que determinan el desempeño de componentes en aplicaciones de alta exigencia (Tsoutsouva, 2021). En particular, estas aleaciones, ofrecen un balance óptimo entre ligereza, ductilidad, conductividad térmica, atributos vitales en sectores aeroespacial, automotriz y electrónico (Odetola, 2024).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El control en el proceso de enfriamiento de la colada condiciona directamente la transición entre crecimiento columnar (con granos alargados en dirección de avance) y equiaxial (con granos más isotrópicos) definida como transición columnar a equiaxial (TCE). Se ha documentado que parámetros como la velocidad de enfriamiento, el gradiente térmico local y la composición de la aleación influyen en la posición de la TCE y en el gradiente térmico crítico necesario para su ocurrencia (Ares, 2007). Además, el control de la interfase sólido-líquido resulta determinante para minimizar defectos como la segregación y la porosidad (Zhang, 2025).

El horno tipo Bridgman se emplea ampliamente para estudiar estas transiciones bajo condiciones de solidificación direccional, gracias a su capacidad de mantener constantes la velocidad de enfriamiento y la dirección de solidificación. Sin embargo, la inclinación del horno, introduciendo variaciones en la acción de la gravedad y en la convección natural, genera flujos internos que alteran la disipación de calor y la estabilidad de la interfase sólido-líquido (Lian, 2016). Estudios de Alicia Esther Ares y colaboradores demostraron que, al variar el ángulo de inclinación en hornos Bridgman, cambian las velocidades de las interfases líquida y sólida y, por ende, la cinética de solidificación local en aleaciones Zn-Al (Ares, 2010).

A pesar de los avances actuales en el desarrollo de tecnologías para optimizar el control de la microestructura en procesos de solidificación, persiste la problemática de desarrollar un modelo cuantitativo que relacione simultáneamente el grado de inclinación, la gravedad efectiva y la convección natural con las variables térmicas y cinéticas de la solidificación. Por lo tanto, es importante continuar con el desarrollo de nuevas investigaciones para optimizar procesos industriales de solidificación de metales, en los cuales el control microestructural es esencial para garantizar la calidad y la confiabilidad de componentes críticos en aplicaciones de alta tecnología (Battaglioli, 2018).

El objetivo general de este trabajo es analizar la influencia del grado de inclinación del horno tipo Bridgman en la posición de la transición columnar a equiaxial (TCE) y en la velocidad de solidificación local (V*) de las aleaciones Al-Zn estudiadas (esto es, estudiar el efecto de la convección natural). Para ello, se analizarán sistemáticamente las variaciones microestructurales y cinéticas asociadas a tres ángulos de inclinación, cuantificando gradientes térmicos, velocidades de interfase y flujos de convección natural bajo condiciones controladas.

Desarrollo

Metodología

El presente estudio se llevó a cabo utilizando un horno tipo Bridgman construido en laboratorio, diseñado para la solidificación direccional de aleaciones Al-Zn bajo distintas condiciones de inclinación (90°, 45° y 0°). El horno posee un chasis metálico, núcleo cerámico con resistencias para el calentamiento y aislamiento térmico mediante lana de amianto. La zona de enfriamiento se encuentra en la parte inferior del horno, mediante un enfriador de cobre por el cual circula agua, definiendo así la dirección de extracción de calor (ver Figura 1).

Se utilizan moldes cerámicos elaborados con arcilla refractaria, en los cuales se vierte la colada de aleación para su solidificación. Estos moldes están equipados con orificios separados aproximadamente cada 2 cm con seis termocuplas tipo K conectadas al sistema de adquisición de datos marca Novus. Las termocuplas fueron ubicadas longitudinalmente, comenzando a 2 cm desde la base hasta los 12 cm de altura, permitiendo registrar la evolución térmica en función del tiempo y de la altura. En este trabajo se presentan resultados de ensayos con Al-99 % (grado comercial), con la aleación Al-94 %Zn (eutéctico), y con Zn-99 % (grado comercial), porcentajes en peso, cada experiencia se replicó tres veces por cada grado de inclinación del horno.

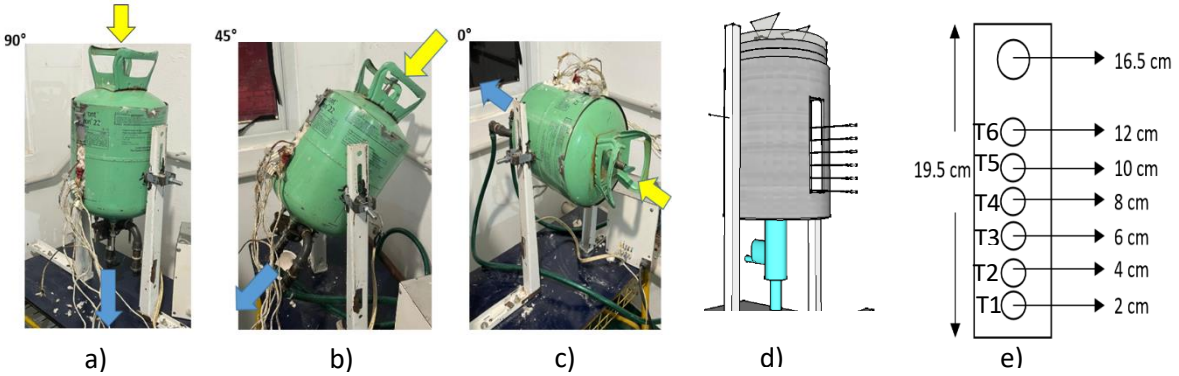


Figura 1: Horno tipo Bridgman diseñado con tres ángulos de inclinación (90°,45° y 0°). a) Posición 90°. b) Posición 45°. c) Posición 0°. d) Esquema del horno con la ubicación de las termocuplas tipo K; e) Esquema de configuración del horno.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Una vez finalizado el proceso de solidificación, las probetas se cortaron longitudinalmente y se sometieron a un proceso de desbaste secuencial, iniciando con lija de grano #60 y finalizando con grano #2000. Posteriormente, se realizó un ataque químico (con reactivo de Keller, HCl) para revelar la macroestructura, identificando zonas de crecimiento columnar, de transición columnar a equiaxial (TCE) y equiaxial. Los datos de temperatura obtenidos permitieron calcular la velocidad de enfriamiento local, los gradientes térmicos y la posición de la TCE en las probetas. Estos parámetros son fundamentales para el análisis del mecanismo de solidificación y la relación entre la inclinación del horno y la morfología final de la microestructura.

Hasta la fecha se han realizado experimentos en un horno Bridgman con tres diferentes grados de inclinación (90 °, 45 ° y 0 °). En cada posición del horno se ha calculado el gradiente térmico mínimo, la velocidad de enfriamiento y las velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_S), permitiendo determinar la velocidad de solidificación local (V*) y mapear con precisión la posición de la TCE. Los resultados preliminares indican una fuerte correlación entre el ángulo de inclinación del horno, la intensidad de la convección natural y los desplazamientos de la TCE hacia zonas de menor gradiente térmico.

Resultados

En la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros térmicos medidos, fundamentalmente el valor del gradiente térmico crítico (en el instante en que ocurre la TCE) y el valor de la velocidad de solidificación local. Mientras que en la Figura 2 se grafican los gradientes de temperatura en función del tiempo, indicándose las posiciones en las que ocurre el gradiente crítico en cada curva de la figura. A modo de ejemplo, del análisis del ensayo 1 correspondiente a la aleación Al-94%Zn, se puede apreciar que a medida que disminuye el grado de inclinación del horno, los valores de los gradientes críticos disminuyen desde 0,20 °C/cm hasta -1,70 °C/cm, mientras que la velocidad de solidificación local aumenta desde 1,85 cm/min hasta 17,14 cm/min. Estas tendencias se mantienen con los valores de los gradientes críticos en los ensayos 2 y 3 correspondientes a la misma aleación. No ocurre lo mismo con los valores de la velocidad de solidificación local. En el caso del Al-99% y del Zn-99% no se ha encontrado ninguna tendencia en la variación de los GTC y las V*.

Tabla 1: Ángulo de inclinación del horno, tipo de aleación y número de ensayo. Se puede apreciar la ubicación del gradiente de temperatura critico (GTC), el valor de GTC y la velocidad de solidificación local (V*).

Ángulo inclinación / Aleación	90°			45°			0°		
	Ubicación GTC	GTC (°C/cm)	V* (cm/min)	Ubicación GTC	GTC (°C/cm)	V* (cm/min)	Ubicación GTC	GTC (°C/cm)	V* (cm/min)
Al-99%, ensayo 1	T6-T5	0,12	15,42	T6-T5	1,08	4,54	T4-T3	-1,78	12,16
Al-99%, ensayo 2	T5-T4	0,42	4,14	T2-T1	-3,92	0,78	T5-T4	-7,80	1,24
Al-99%, ensayo 3	T3-T2	-0.52	21,18	T4-T3	-0,83	3,95	T3-T2	-8,48	4,26
Al-94%Zn, ensayo 1	T4-T3	0,20	1,85	T5-T4	-0,10	7,58	T6-T5	-1,70	17,14
Al-94%Zn, ensayo 2	T6-T5	-1,10	8,08	T2-T1	-1,10	2,76	T6-T5	-0,14	1,10
Al-94%Zn, ensayo 3	T3-T2	-1,00	1,15	T6-T5	-1,70	1,60	T6-T5	-2,10	2,52
Zn-99%, ensayo 1	T6-T5	2,50	15,66	T6-T5	0,80	0,73	T6-T5	-0,66	3,34
Zn-99%, ensayo 2	T6-T5	-0,70	1,93	T6-T5	-1,25	0,32	T6-T5	-0,19	12,00
Zn-99%, ensayo 3	T6-T5	-3,10	3,58	T6-T5	-1,54	2,60	T6-T5	-0,15	0,63

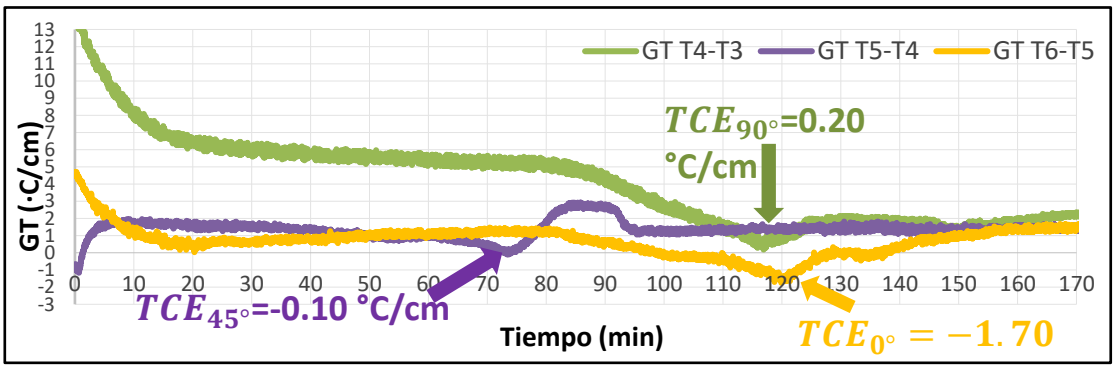
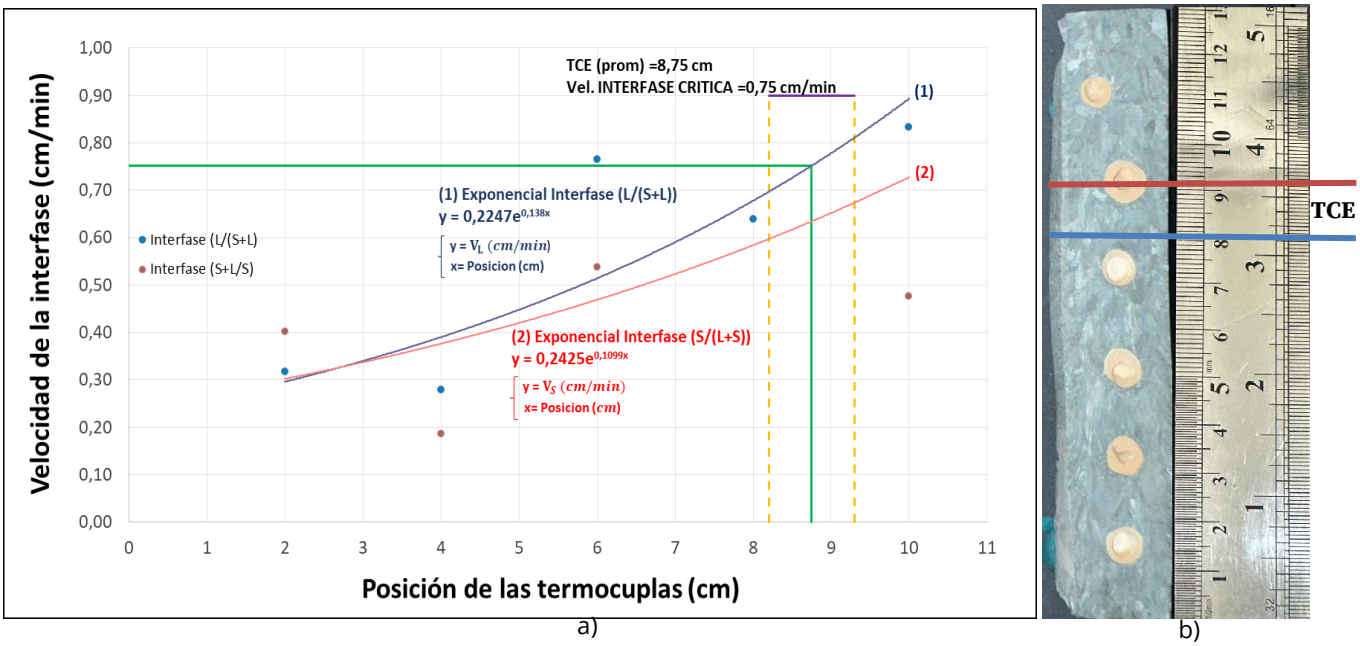


Figura 2: Gradientes de temperatura versus tiempo para el ensayo 1 (Al-94%Zn) con cada uno de los ángulos de inclinación del horno (90°, 45° y 0). En la figura se indican los valores de gradientes críticos, GTC (cuando ocurre la TCE), para cada posición del horno.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

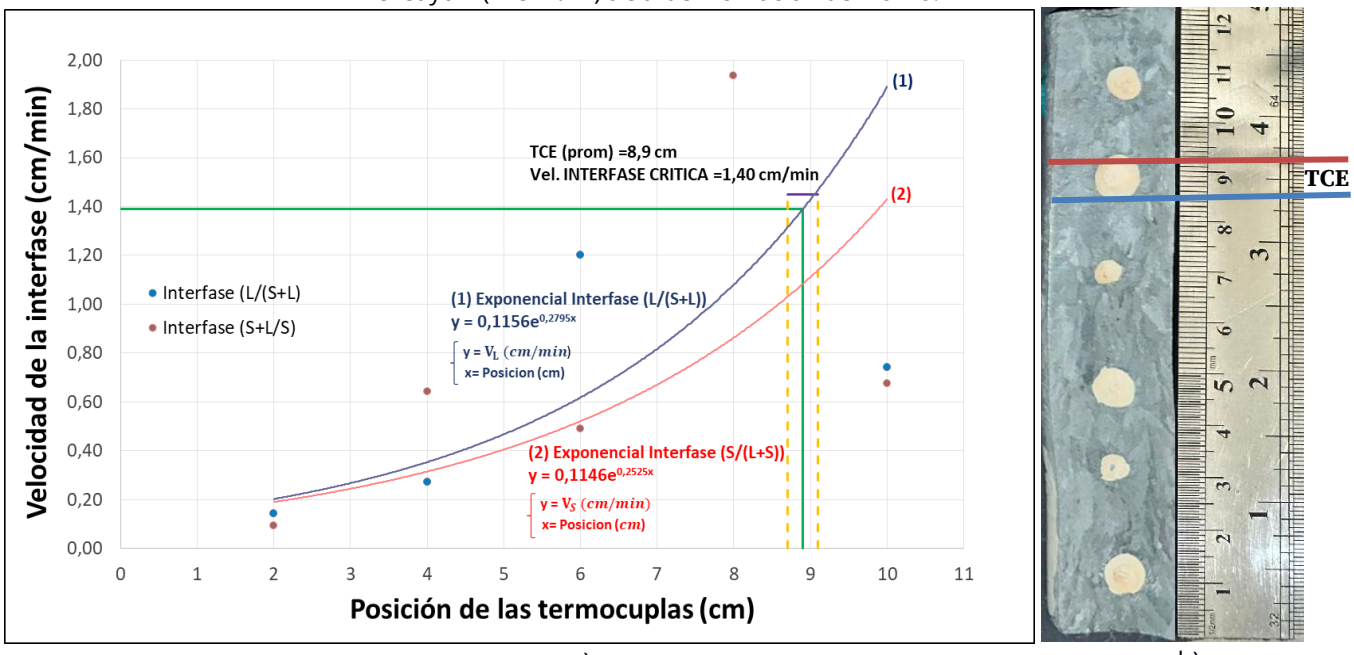
En las Figuras 3 (a), 4 (a) y 5 (a) se grafican las velocidades de las interfases líquida y sólida en función de la posición de las termocuplas en la probeta, para la aleación Al-94%Zn. Se puede apreciar que en todos los casos la interfase líquida va delante de la sólida y que la misma se acelera respecto de la sólida en la parte superior de la probeta, representado por una función del tipo exponencial en las gráficas (ver Tabla 2). En todos los casos la TCE ocurre en la parte superior de las probetas y la velocidad de solidificación local (V*) en esta zona es mayor que en otras zonas de las probetas.

En las macrografías de las Figuras 3 (b), 4 (b) y 5 (b) se puede observar la posición de la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE) en las probetas. En el inicio de las probetas se observa un crecimiento de granos columnares (granos en forma alargada que crecen en la dirección de la solidificación (de abajo hacia arriba). En la zona de TCE se observa una mezcla de granos columnares y equiaxiales (estos crecen en todas direcciones y tienden a ser más pequeños y redondeados) y luego de la zona de TCE se observa una zona de crecimiento de granos puramente equiaxiales.



a) b)

Figura 3: a) Gráfico de velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_S) en la posición de la probeta. b) Probeta del ensayo 1 (Al-94%Zn) a 90°de inclinación del horno.



a) b)

Figura 4: a) Gráfico de velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_S) en la posición de la probeta. b) Probeta del ensayo 1 (Al-94%Zn) a 45°de inclinación del horno.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

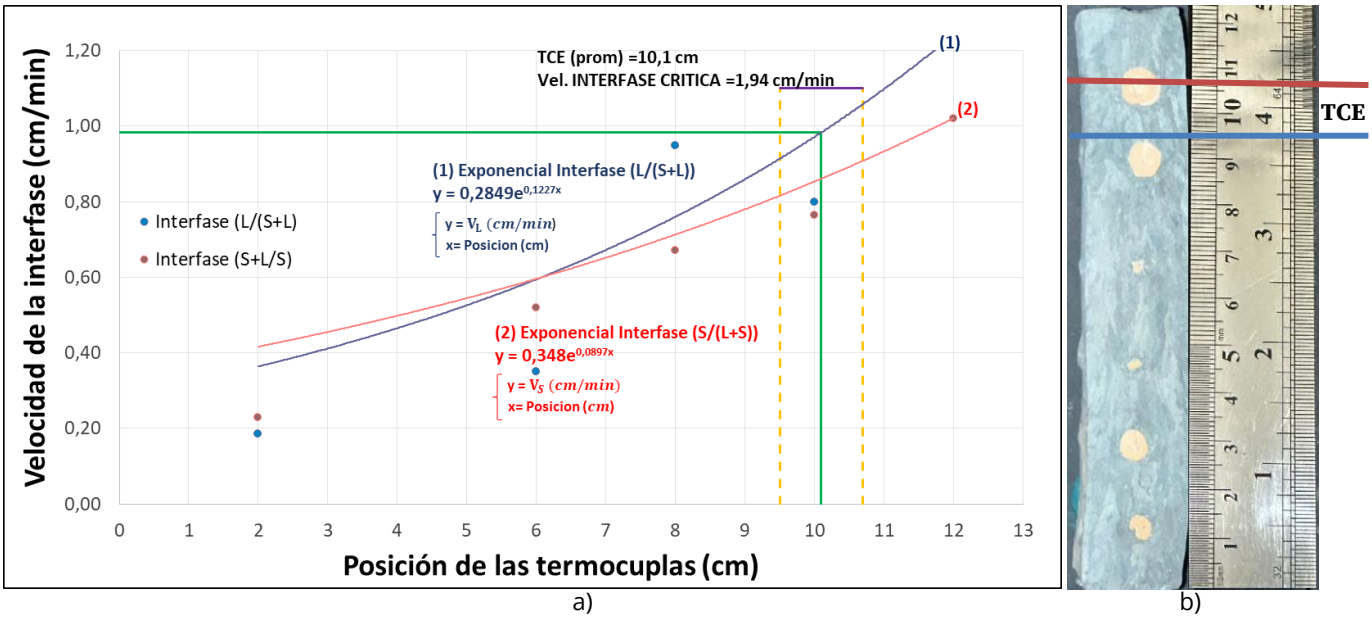


Figura 5: a) Gráfico de velocidades de las interfases líquida (V_L) y sólida (V_s) en la posición de la probeta. b) Probeta del ensayo 1 (Al-94%Zn) a 0°de inclinación del horno.

Tabla 2: Variación de la velocidad de las interfases líquida y sólida con la posición en las probetas. Aleación Al-94%Zn ensayo 1.

Ensayo	Interfase líquida	Interfase sólida
Al-94%Zn a 90°	V_L (cm/min) = $0{,}2247e^{0{,}138.x}$	V_S (cm/min) = $0{,}2425e^{0{,}1099.x}$
Al-94%Zn a 45°	V_L (cm/min) = $0{,}1156e^{0{,}2795.x}$	V_S (cm/min) = $0{,}1146e^{0{,}2525.x}$
Al-94%Zn a 0°	V_L (cm/min) = $0{,}2849e^{0{,}1227.x}$	V_S (cm/min) = $0{,}348e^{0{,}0897.x}$

Discusión

Al realizar las experiencias de solidificación direccional de aleaciones Al-Zn utilizando un horno tipo Bridgman se encontró que al aumentar el ángulo de inclinación (90°, 45° y 0°) el gradiente crítico de temperatura tiende a disminuir a un valor crítico tal como se puede ver en la Figura 2, el cual se produce cuando ocurre la transición de estructura columnar a equiaxial (TCE).

Esta observación es consistente con los hallazgos de Ares et al. (2007), quienes enfatizaron en la importancia de los gradientes térmicos en la influencia de las transiciones microestructurales durante los procesos de solidificación. Sus resultados indican que la velocidad de solidificación local (V*) en la zona TCE es más alta que en otras zonas lo cual se puede observar también en el presente trabajo en la Tabla 1 donde se puede observar los valores de V* los cuales son mayores justo en la zona de la TCE lo que sugiere una interacción dinámica entre las interfases líquida y sólida, donde la interfase líquida experimenta un aumento más significativo en comparación con la interfaz sólida como se puede apreciar en las Figuras 3 (a) , 4 (a) y 5 (a). En estas gráficas se observa que la velocidad de la interfase líquida es mayor que la velocidad de la interfase sólida. Además, se calcula la posición de la interfase crítica indicando que en este punto comienza el crecimiento de los granos equiaxiales. Este comportamiento respalda la afirmación de Ares et al. de que las condiciones de solidificación, incluyendo la inclinación del horno, juegan un papel crucial en la determinación de la morfología de crecimiento de las aleaciones. Además, en el trabajo de Zhou et al. (2021) se destacaron los efectos de la variación de los parámetros de solidificación en el comportamiento de la velocidad de las interfases líquida y sólida.

La relación observada entre el ángulo de inclinación del horno y el desarrollo microestructural de la aleación solidificada sugiere que la manipulación de este parámetro puede ser clave para el diseño de aleaciones con propiedades específicas. Esto es especialmente relevante en las industrias aeroespacial y automotriz, donde se requieren materiales con alta resistencia y ligereza. Investigaciones recientes de Wang et al. (2024) apoyan esta idea, indicando que el control del ángulo de inclinación puede ser utilizado para ajustar las características mecánicas y térmicas de las aleaciones.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que al aumentar el grado de inclinación en el horno Bridgman (90°, 45° y 0°) se produce una reducción del gradiente crítico de temperatura, que coincide con la zona de transición de estructura columnar a equiaxial (TCE). Además, la velocidad de solidificación local (V*) en la zona de TCE es mayor que en otras zonas de las probetas, y se observa que la interfase líquida experimenta un mayor aumento que la interfase sólida.

Los resultados obtenidos hasta el momento han sido contrastados y discutidos en el marco de investigaciones previas relacionadas con la solidificación direccional de aleaciones metálicas, lo que ha permitido establecer conexiones sólidas con estudios científicos relevantes publicados en la literatura especializada. Este análisis comparativo ha puesto en evidencia que los comportamientos observados en los ensayos, especialmente aquellos vinculados al gradiente de temperatura crítico, la velocidad de solidificación local y la evolución microestructural en la zona de transición de estructura columnar a equiaxial (TCE), muestran concordancia con fenómenos reportados por autores reconocidos en el campo.

Con el objetivo de fortalecer los resultados obtenidos, se planea continuar con la recolección sistemática de datos experimentales. Esta etapa contempla un análisis detallado de la evolución microestructural en la zona columnar, en la zona de transición columnar a equiaxial (TCE) y en la región equiaxial, para así establecer correlaciones precisas entre los parámetros térmicos y la morfología de los granos solidificados. Posteriormente, se llevarán a cabo ensayos mecánicos, como la medición de la microdureza en cada región, para evaluar el impacto del proceso de solidificación sobre las propiedades mecánicas del material. Complementariamente, se realizarán estudios de corrosión, con énfasis en la resistencia frente a medios agresivos, con el objetivo de caracterizar el desempeño de las aleaciones Al-Zn desde una perspectiva funcional. Esta aproximación integral permitirá construir un análisis global, en el que converjan variables térmicas, microestructurales, mecánicas y electroquímicas, sentando las bases para futuras aplicaciones tecnológicas en procesos de fundición controlada y en el desarrollo de componentes avanzados dentro de la industria metalúrgica.

Referencias

Ares, A. E., & Schvezov, C. E. (2007). Influence of solidification thermal parameters on the columnar-to-equiaxed transition of aluminum-zinc and zinc-aluminum alloys. Metallurgical and Materials transactions A, 38(7), 1485-1499. https://doi.org/10.1007/s11661-007-9111-z.

Battaglioli, S., Robinson, A. J., & Mcfadden, S. (2018). Influence of natural and forced gravity conditions during directional columnar solidification. International Journal of Heat and Mass Transfer, 126, 66-80. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.05.151Get rights and content.

Gueijman, S. F., Schvezov, C. E., & Ares, A. E. (2010). Vertical and horizontal directional solidification of Zn-Al and Zn-Ag diluted alloys. Materials transactions, 51(10), 1861-1870. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2010036.

Lian, Y., Li, D., & Zhang, K. (2016). Static solid cooling: A new directional solidification technique. Journal of Alloys and Compounds, 687, 674-682. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.165.

Odetola, P. I., Babalola, B. J., Afolabi, A. E., Anamu, U. S., Olorundaisi, E., Umba, M. C., ... & Olubambi, P. A. (2024). Exploring high entropy alloys: a review on thermodynamic design and computational modeling strategies for advanced materials applications. *Heliyon, 10*(22). 10.1016/j.heliyon.2024.e39660.

Tsoutsouva, M. G., Stokkan, G., Regula, G., Ryningen, B., Riberi–Béridot, T., Reinhart, G., & Mangelinck-Noël, N. (2019). Random angle grain boundary formation and evolution dynamics during Si directional solidification. Acta Materialia, 171, 253-260. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.010.

Zhang, X., Zhao, F., Li, L., Shi, L., Wu, C., Kumar, A., & Mironov, S. (2025). Ultrasonic vibration enhanced friction stir welding of titanium to aluminum. International Journal of Mechanical Sciences, 291, 110191. DOI:10.1016/j.ijmecsci.2025.110191.

Zhou, B., Lin, W., Liu, Y., Zheng, T., Zhong, Y., Wang, H., & Wang, Q. (2021). Effects of high static magnetic field on the microstructure of Zn-Bi monotectic alloys during directional solidification process. Journal of Alloys and Compounds, 889, 161670. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161670.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Estudio del comportamiento tribológico de acero inoxidable austenítico tratado por nitruración iónica y texturado láser

Study of the tribological behaviour of austenitic stainless steel treated by ionic nitriding and laser patterning

Presentación: 26/09/2025

Lucas José Toer[1]
toerl@frcu.utn.edu.ar

Tutora: Sonia P. Brühl[1]

1.Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Argentina.

Resumen

En este trabajo se evaluó la mejora del comportamiento tribológico del acero inoxidable austenítico AISI 304 mediante nitruración iónica y texturado láser por la técnica de interferencia directa (DLIP). La nitruración iónica fue realizada a 420°C durante 20h, y el texturado láser con patrones “Cross Like STR”, y relaciones de aspecto 1 y 0,1. La dureza de las muestras nitrurada fue medida mediante microdureza Vickers, y el coeficiente de fricción fue determinado mediante ensayos pin-on-disk. Se observó un incremento de la dureza en las muestras nitruradas y una reducción del coeficiente de fricción en todos los tratamientos.

Palabras clave: Aceros inoxidables austeníticos. Nitruración iónica, Texturado láser.

Abstract

This work evaluated the improvement in the tribological behaviour of AISI 304 austenitic stainless steel through ion nitriding and laser patterning using the direct interference technique (DLIP). Ion nitriding was performed at 420°C for 20 hours, and laser patterning was performed using “Cross Like STR” patterns and aspect ratio of 1 and 0.1. The hardness of the nitrided samples was measured using Vickers microhardness, and the coefficient of friction was determined using pin-on-disk tests. An increase in hardness was observed in the nitrided samples and a reduction in the coefficient of friction in all treatments.

Keywords: Austenitic stainless steel. Ionic nitriding. Laser Patterning.

Introducción

Los aceros inoxidables austeníticos son ampliamente utilizados en la industria por su buena resistencia a la corrosión, sin embargo, sus propiedades tribológicas son pobres, lo que produce un desgaste excesivo en la fricción con piezas metálicas del mismo acero o de otro. Esto conlleva a la disminución de la vida útil de componentes mecánicas, y un aumento de costos por paradas de mantenimiento y reemplazo.

Existen distintos tratamientos para modificar las propiedades superficiales de los materiales, los cuales permiten aumentar la resistencia al desgaste y mejorar las propiedades tribológicas sin afectar la resistencia a la corrosión (Bell, 2002). Uno de los métodos para lograr esto es el texturado láser, el cual se ha convertido en un eficiente método de modificación superficial con el fin de obtener mejor lubricación y resistencia al desgaste al

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

igual que fricción controlada. Es eficiente y capaz de fabricar en poco tiempo texturados con alta complejidad (Mao et al., 2020).

La interferencia directa de láser (DLIP) es una técnica la cual no requiere de químicos, tratamientos posteriores o vacío. Esto la vuelve amigable con el medio ambiente, económica y de gran interés para aplicaciones industriales (Lechthaler et al., 2020). La técnica se basa en la interferencia creada por la superposición de dos o más haces de láseres coherentes, produciendo una intensidad periódica de la vibración del láser (Aguilar-Morales et al., 2018). El haz láser es guiado con espejos hacia una cabeza DLIP. Esta configuración óptica es capaz de dividir el haz mediante un elemento óptico difractivo y de dar forma a dos de los sub-haces resultantes mediante el uso de una matriz de lentes para producir un punto de interferencia caracterizado por franjas paralelas en la muestra.

Otro tratamiento de modificación superficial es la nitruración iónica, la cual ha sido ampliamente utilizada en la industria. La nitruración por plasma del acero inoxidable austenítico se realiza a temperatura por debajo de 450 grados para obtener la llamada capa “S”, que es una zona libre de nitruros de cromo y de hierro, sólo nitrógeno en solución sólida. En este proceso de difusión logra una superficie dura en el sustrato (Gandhi et al., 2023), que previene significantemente la pérdida de material durante las pruebas de desgaste, además de mantener su resistencia a la corrosión (Raman et al., 2007).

El objetivo de este trabajo es mejorar el comportamiento tribológico de aceros inoxidables austeníticos mediante la aplicación de los tratamientos de nitruración iónica y texturado láser.

Desarrollo

Metodología

En este trabajo se utilizaron muestras de acero inoxidable austenítico AISI 304, las cuales fueron cortadas de una plancha en cuadrados de 20mm de lado y 0,7mm de espesor. La superficie de estas fue preparada con lijas de carburo de silicio diferentes granulometrías desde #80 hasta #1000 y posterior pulido con pasta de diamante.

La nitruración iónica fue llevada a cabo en la empresa IONAR S.A. a 420°C de temperatura, durante 20h, en una atmósfera 20% N_2 y 80% H. El texturado láser fue realizado en el Instituto Fraunhofer IWS de Dresden, Alemania. La fabricación de estructuras periódicas por la técnica de interferencia directa de láser (DLIP) se realizó utilizando un láser pulsado Nd:YVO4 de estado sólido con una duración de pulso de 12 ps y una longitud de onda λ de 1064 nm. La fluencia fue de 2 J/cm2. El patrón lineal se caracteriza por una periodicidad espacial (distancia entre las posiciones máximas de interferencia) de 6 µm. Se pueden obtener líneas paralelas o un patrón en forma de cruz. El tipo de patrón utilizado fue el “Cross Like STR”, es decir en dos direcciones perpendiculares. La relación de aspecto del láser (AR) se define como el cociente entre el período y la altura de la cavidad. En este experimento se utilizaron relaciones de aspecto 1 y 0,1, aplicadas sobre el sustrato base. La vista 3D de la topografía superficial obtenida mediante interferometría de luz blanca se muestra en la Fig. 1.

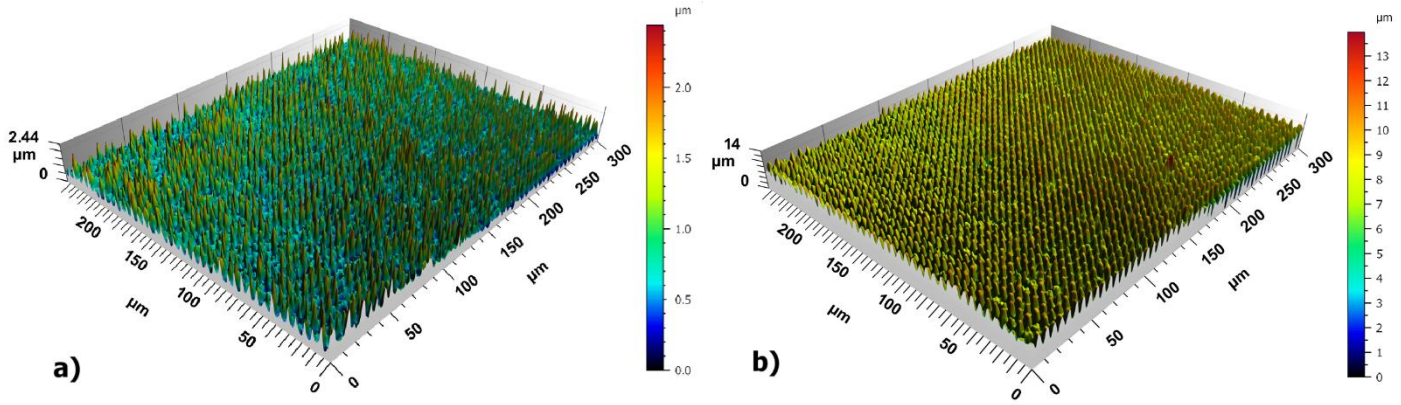


Figura 1: Texturado láser de a) AR 1 y b) AR 0,1.

Se evaluó la dureza superficial de las muestras sin tratamiento y las nitruradas mediante un microdurómetro Shimadzu con indentador Vickers, cargas de 50 gramos, con un tiempo de indentación de 10 segundos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Para evaluar el comportamiento a la fricción se realizaron ensayos por deslizamiento del tipo pin-on-disc bajo la norma ASTM G99, utilizando como contraparte una bolilla de alúmina de 6mm de diámetro. Las condiciones estudiadas fueron carga de 3N en seco, con una distancia total recorrida de 300m, y carga de 3N con lubricación inicial, con una distancia total recorrida de 500m. Para los ensayos lubricados se utilizó aceite 15W40 (Trivedi et al., 2017).

Resultados de ensayos en seco

En las mediciones de dureza se observó un incremento significativo en las muestras nitruradas. Estas últimas presentaron una dureza de 850 $HV_{0,05}$, mientras que las muestras patrón mostraron una dureza de 200 $HV_{0,05}$.

Se evaluó el coeficiente de fricción (CoF) durante los ensayos de pin-on-disk realizados en seco con carga de 3N. Su evolución en función de la distancia recorrida se muestra en la Fig. 2.

Todos los tratamientos superficiales aplicados redujeron el CoF respecto al patrón, siendo el texturado láser que tiene mayor relación de aspecto el que mostró la mayor reducción en régimen estable, alcanzando valores inferiores a 0,7, mientras que el patrón se mantuvo por encima de 0,9.

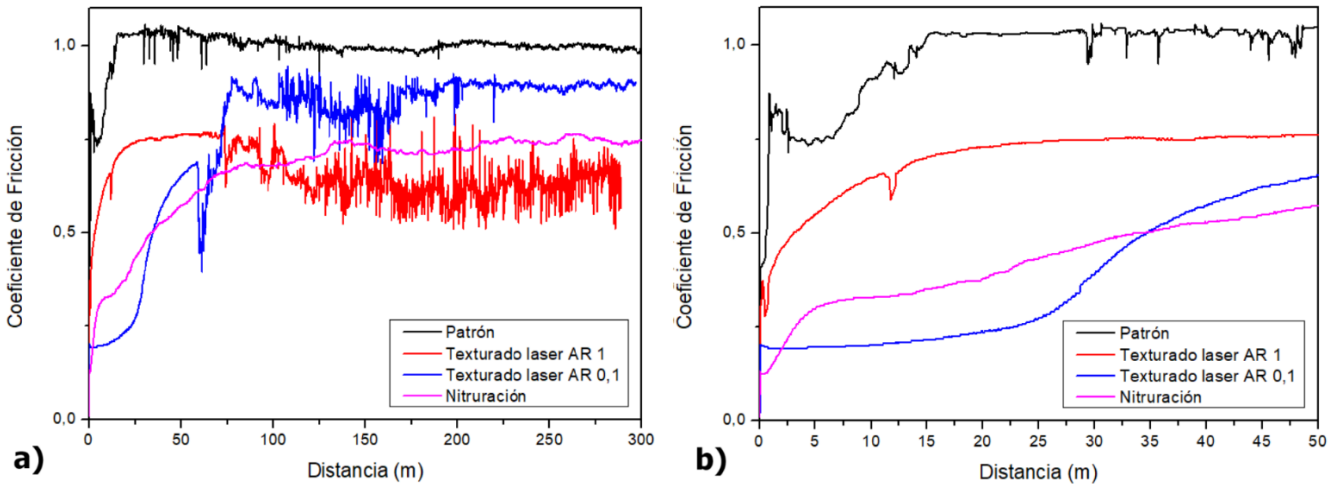


Figura 2: Coeficiente de fricción de ensayos en seco en estado a) estable y b) zona inicial

Al analizar el comportamiento inicial, durante los primeros metros del ensayo como se muestra en la Fig. 2b, la muestra con el texturado láser de menor relación de aspecto presentó mayor valor del CoF que la muestra nitrurada y la del otro texturado láser, con mayor relación de aspecto. Este último es el que muestra un valor más bajo en la parte inicial, que se mantiene posteriormente estable durante todo el ensayo. La muestra nitrurada por su parte muestra un incremento progresivo durante todo el experimento. En la Fig. 3a, se resumen los valores promedios del CoF en los estados inicial y estable, evidenciando dichas diferencias.

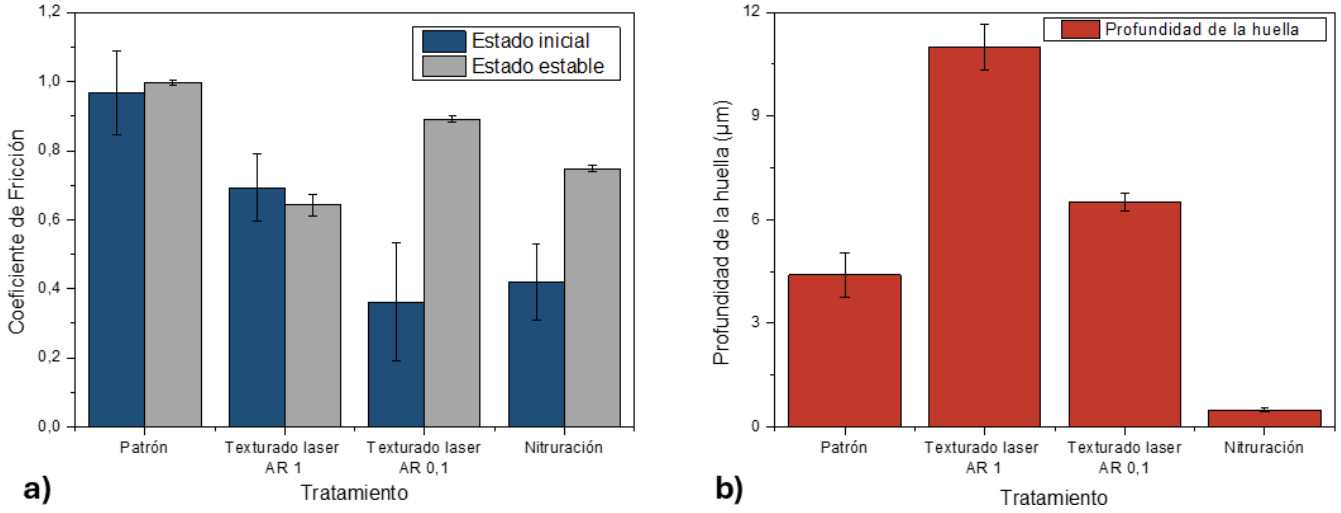


Figura 3: a) Coeficientes de fricción en estado inicial y estable b) Profundidad de la huella.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se puede observar que la huella de la muestra nitrurada (Fig. 4 d), presenta un menor ancho en comparación con las demás, además de un desgaste menos severo. Esto puede atribuirse a su mayor dureza superficial. Por otro lado, las correspondiente a los texturados presentan dimensiones similares, levemente menores que el patrón (Fig. 4 a, b y c), siendo destacable que en las mismas no se observa la presencia del texturado láser en la zona de la huella, lo que sugiere que el mismo fue removido durante el ensayo.

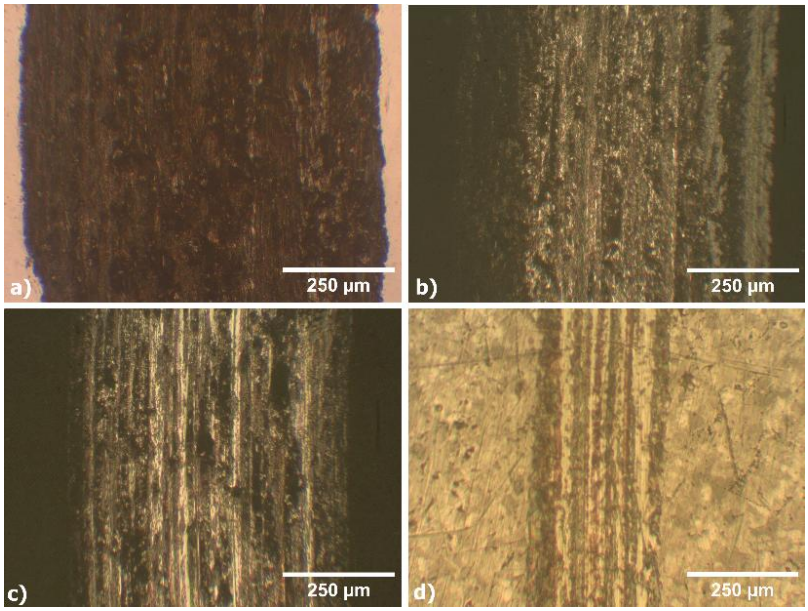


Figura 4: Huellas de ensayos pin-on-disk en a) patrón b) texturado láser AR 1 c) texturado láser AR 0,1 d) nitruración.

Es importante mencionar que las condiciones del ensayo fueron severas, lo que puede haber contribuido a que la profundidad de la huella superara la profundidad del texturado, como se indica en la Figura 3b. Dado que el texturado no alcanza grandes profundidades, el ensayo podría haber afectado la topografía superficial, eliminando el patrón de textura. Esta pérdida del texturado podría estar vinculada con la variación significativa de los coeficientes de fricción en el estado estable, observada en la Fig. 3a.

Resultados de ensayos con lubricación inicial

En los ensayos realizados bajo condiciones lubricadas, no se observó una mejora sustancial en el comportamiento tribológico de los tratamientos aplicados (tanto la nitruración como ambos texturados láser) en comparación con el patrón.

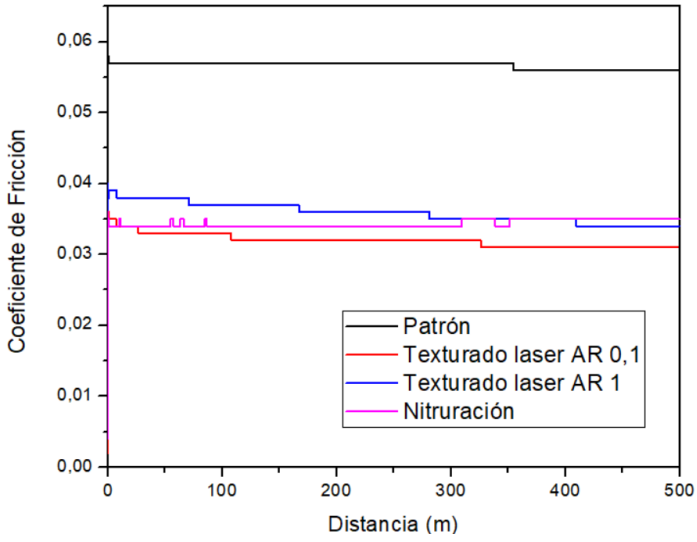


Figura 5: Coeficiente de Fricción ensayos con lubricación inicial.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Si bien se evidencia una leve reducción del coeficiente de fricción para las muestras tratadas respecto al patrón, no resulta significativa en términos comparativos, dado que los valores del coeficiente de fricción obtenidos en todos los casos son muy bajos. En la Fig. 5 se presenta el gráfico del CoF en función de la distancia durante el ensayo para los distintos casos.

Debido a la baja carga aplicada durante el ensayo, no fue posible obtener la información relevante sobre el volumen desgastado y la profundidad de la huella, lo que impidió realizar un análisis comparativo preciso de este parámetro. Por esta razón, no es posible establecer un efecto determinante de los tratamientos superficiales sobre el coeficiente de fricción o la resistencia al desgaste en condiciones de lubricación inicial.

Conclusiones

Los resultados obtenidos en seco demuestran que todos los tratamientos superficiales evaluados logran una reducción del coeficiente de fricción respecto al sustrato base. En particular, el texturado con mayor relación de aspecto mostró la mayor disminución del CoF en régimen estable. A pesar de eso, se observa que la textura introducida se pierde completamente durante el ensayo.

En condiciones de lubricación inicial, los efectos de los tratamientos no resultaron concluyentes debido a la baja carga utilizada en los ensayos. Esta última está limitada por la capacidad disponible del equipamiento del laboratorio.

Queda abierta la posibilidad a futuro de evaluar la combinación secuencial de los tratamientos (nitruración y posterior texturado láser y a la inversa, texturado láser y luego nitruración). Esto permitiría sinergias que optimicen aún más el comportamiento tribológico.

Referencias

Aguilar-Morales, A. I., Alamri, S., Kunze, T., y Lasagni, A. F. (2018). Influence of processing parameters on surface texture homogeneity using direct laser interference patterning. Optics & Laser Technology, 107, 216–227. doi:10.1016/j.optlastec.2018.05.044

Bell, T. (2002). Surface engineering of austenitic stainless steel. Surface Engineering, 18(6), 415–422. Doi:10.1179/026708402225006268

Gandhi, M., Kumar, S., y Rao, D. S. N. (2023). Investigation of wear characteristics on gas nitrided AISI 304 stainless steel. E3S Web of Conferences, 391, 01091. doi:10.1051/e3sconf/202339101091

Lechthaler, B., Fox, T., Slawik, S., y Mücklich, F. (2020). Direct laser interference patterning combined with mask imaging. Optics & Laser Technology, 123, 105918. doi:10.1016/j.optlastec.2019.105918

Mao, B., Siddaiah A, Liao Y. y Menezes P. L. (2020). Laser surface texturing and related techniques for enhancing tribological performance of engineering materials: A review. Journal of Manufacturing Processes, 53, 153-173. doi:10.1016/j.jmapro.2020.02.009

Raman, S. G. S., y Murugesan, J. (2007). Influence of plasma nitriding on plain fatigue and fretting fatigue behaviour of AISI 304 austenitic stainless steel. Surface and Coatings Technology, 201(12), 5906–5911. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.10.045

Trivedi, H. K., y Bhatt, D. V. (2017). Effect of lubricating oil on tribological behaviour in pin-on-disc test rig. Tribology in Industry, 39(1), 90–99. Doi:10.24874/ti.2017.39.01.10

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Desarrollo de la técnica de ensayo Small Punch Test para la caracterización de alambrones de acero de alto carbono

Development of Small Punch Test technique for characterization of high-carbon steel wires

Presentación: 26/09/2025

María de los Ángeles Aguirre[1]
maraguirre@frsn.utn.edu.ar

Director: Mykhaylo Romanyuk[1]

[1] Línea Tecnología de Procesos, Departamento de Metalurgia - DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional San Nicolás, Colón 332, 2900, San Nicolás de los Arroyos, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El trabajo presenta el ensayo denominado Small Punch Test (SPT) aplicado como técnica alternativa en la caracterización mecánica de acero. Consiste en la deformación de una muestra mediante un punzón de punta esférica alojada en una matriz, aplicando condiciones de carga bajo compresión de interés. Se utilizan muestras de 8 mm de diámetro y espesores ≤ 0,6 mm, extraídas de alambrones de aceros de alto carbono. El análisis de la respuesta carga-desplazamiento en correlación con el estudio microestructural de las muestras ensayadas, permite evaluar el potencial de esta técnica en estudios sobre productos con geometrías complejas.

Palabras clave: Small Punch Test; Acero alto carbono; Propiedades mecánicas; Fractografía

Abstract

This project presents the development of Small Punch Test (SPT) technique, as an alternative test for mechanical characterization in steels. It involves the deformation of a specimen using a spherical-tipped punch under compressive loading conditions. Samples of 8 mm in diameter and thickness ≤ 0,6 mm were extracted from high-carbon steel wires. The relation between the load-displacement response and the microstructural features of tested specimens highlights this technique's suitability for evaluating materials with complex geometries.

Keywords: Small Punch Test; High-carbon steel; Mechanical properties; Fractography

Introducción

La caracterización mecánica de los materiales se realiza, en general, mediante ensayos de tracción, aplicando una tensión uniaxial sobre una probeta calibrada para tal fin. Sin embargo, en determinadas situaciones, pueden presentarse limitaciones para la aplicación de este ensayo, debido a los siguientes factores: limitación en el volumen de material disponible, necesidad de evaluar componentes en servicio o características particulares del material de estudio. Estas restricciones han impulsado el desarrollo de métodos alternativos de caracterización, entre los cuales predominan los ensayos en muestras miniatura.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En este estudio se aborda uno de los ensayos miniatura de uso más extendido, el ensayo Small Punch Test (SPT), que consiste en la flexión de un pequeño disco de dimensiones que varían entre 3 – 10 mm de diámetro y 0,25 – 0,50 mm de espesor. Esta muestra se ubica dentro de una matriz y se sostiene por la zona exterior, para permitir el empuje por su centro mediante un punzón de punta hemiesférica o esférica (Arunkumar, 2019). Las prácticas recomendadas para la realización de este ensayo se enmarcan en el código CWA 15627:2007 y en la norma ASTM E3205-20. En la Fig. 1 se observa una esquematización de la secuencia del ensayo SPT.

Figura 1: Esquematización del dispositivo y detalle del avance del punzón durante el ensayo Small Punch Test (Lancaster et al., 2022).

La aplicabilidad de este ensayo es muy diversa, abarcando materiales metálicos, poliméricos y cerámicos. En la actualidad, este método se utiliza para determinar las propiedades mecánicas, la temperatura de transición dúctil-frágil, el comportamiento a fractura y a fluencia, así como para estudiar cualquier fenómeno de fragilización. Este método también se puede usar en casos donde sea necesario obtener muestras de prueba de capas de material muy delgadas, por ejemplo, de capas descarburadas, segregaciones, recubrimientos, etc. (Autillo et al., 2006). La posibilidad de extraer pequeñas cantidades de material de componentes en servicio convierte a la técnica SPT en un ensayo cuasi-no destructivo.

Para este trabajo, se seleccionan dos grados de aceros de alto carbono como parte del desarrollo de la técnica Small Punch Test. En particular, se caracterizaron alambrones de acero SAE 1070 y acero SAE 1080 laminados en caliente. Estos productos se destacan por su elevado contenido de carbono, por lo que se utilizan en resortes, ejes y otras piezas que requieran de elevada resistencia y buena respuesta a los tratamientos térmicos. Específicamente, difieren en su contenido de carbono, dado que el acero SAE 1070 tiene entre 0,65 – 0,76 % C, mientras que el acero SAE 1080 eleva este rango a 0,74 – 0,88 % C (ASM International, 1990, p. 251).

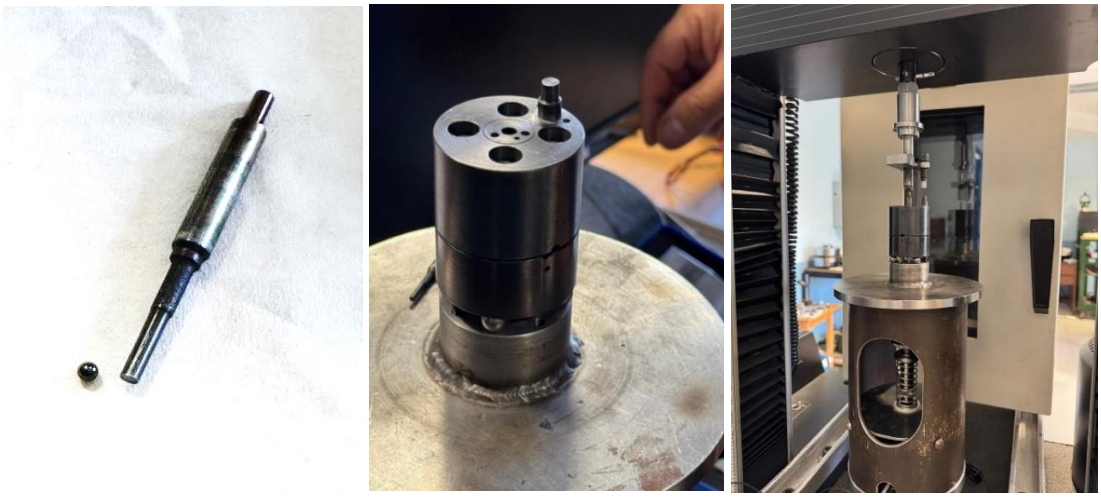
Desarrollo

Metodología

Para llevar a cabo la propuesta de trabajo se seleccionan dos alambrones de acero SAE 1070 y acero SAE 1080 laminados en caliente, cuyo diámetro es de 8 mm. A partir de los mismos se obtienen discos de 8 mm de diámetro y 0,80 mm de espesor. Luego, las muestras se pulen en ambas caras hasta llegar a una terminación espejo, utilizando una serie de papeles abrasivos de SiC de numeraciones comprendidas entre 180 - 2500. De esta manera, se obtienen los discos de 0,50 mm de espesor, para continuar con la realización del ensayo Small Punch Test. El control de espesor constituye un paso fundamental en este proceso, ya que se debe garantizar que las caras de la muestra sean lo suficientemente paralelas para asegurar el apriete homogéneo durante el ensayo. Por ello, el código de práctica CWA 15627 recomienda una tolerancia de ±1 % respecto del valor nominal de espesor, medido en al menos cinco puntos diferentes (Comité Europeo de Normalización [CEN], 2007).

En cuanto al dispositivo de ensayo, en la Fig. 2 se observan algunos de los elementos característicos que lo componen. En la Fig. 2 (a) se observa el punzón de extremo plano y una bola de nitruro de silicio que se ubica en el extremo, la cual cumple el rol de deformar la muestra durante el ensayo. El material de la bola alcanza los requerimientos de dureza que detalla la norma, con una dureza de 55 HRC o mayor (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales [ASTM], 2020). En la Fig. 2 (b) se observa el dispositivo completo luego de ubicar la matriz superior. Esto se monta en una máquina de tracción, Instron 5567, la cual controla el desplazamiento del punzón sobre la muestra (Fig. 2 c). En este caso se aplica una velocidad de desplazamiento constante de 0,1 mm/min. En la Fig. 3 se detallan las partes de la matriz de ensayo SPT y la magnitud de cada una de ellas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



(a) (b) (c)

Figura 2. Dispositivo de ensayo SPT. a) Punzón de extremo plano y bola de nitruro de silicio. b) Matriz cerrada por el dado superior. c) Equipo montado en máquina de tracción Instron 5567.

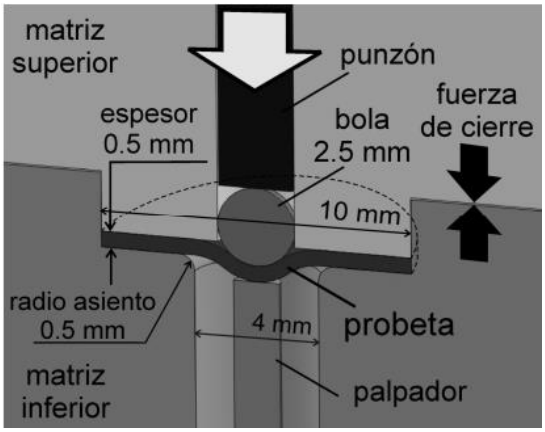


Figura 3. Esquematización de la geometría del dispositivo SPT para una muestra estándar (Moreno et al., s.f.).

Posteriormente a la realización del ensayo, la respuesta se representa como una curva carga-desplazamiento (P- δ), en la cual se distinguen las siguientes zonas características (Arunkumar, 2019):

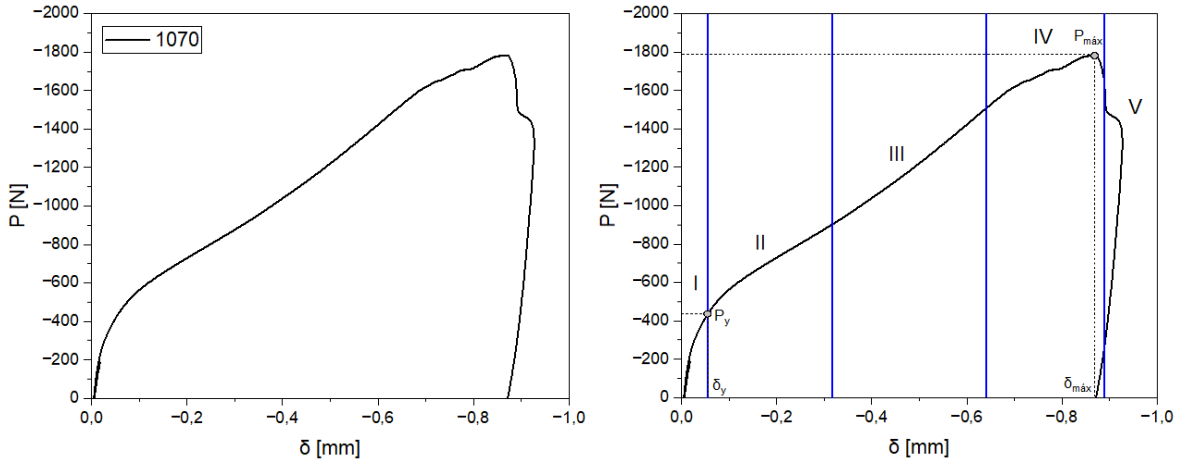
- Zona I: lineal elástica. Toda la muestra experimenta una deformación de flexión lineal-elástica.
- Zona II: flexión plástica. Cambia la naturaleza de la deformación de elástica a plástica.
- Zona III: estiramiento de membrana plástica. La muestra se estira más debido a la tensión biaxial y la pendiente de la curva se incrementa.
- Zona IV: inestabilidad plástica. El material se adelgaza e inicia el daño.
- Zona V: rotura. La grieta crece en dirección circunferencial derivando en la falla de la muestra.

El análisis microestructural de las muestras ensayadas se realiza observando inicialmente con lupa estereoscópica OLYMPUS SZ 61 integrada con un sistema de análisis de imágenes TSView. También se lleva a cabo un estudio de la superficie de fractura de las muestras sometidas a SPT mediante un microscopio electrónico de barrido SEM FEI Quanta 200.

Resultados

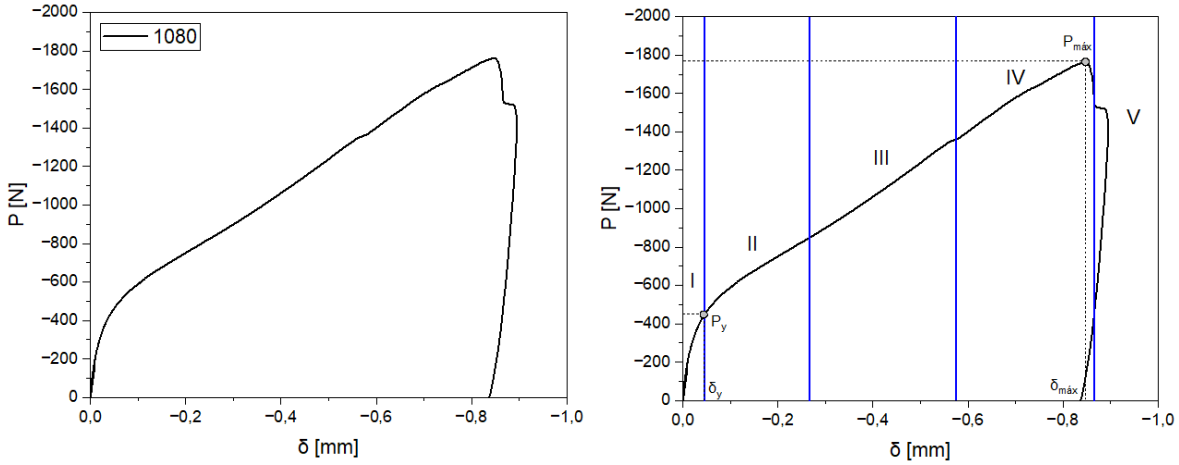
En las Figuras 4 y 5 se presentan las curvas P- δ obtenidas en el ensayo SPT para muestras de 8 mm de diámetro y 0,50 mm de espesor, correspondientes a aceros SAE 1070 y acero SAE 1080 respectivamente. La respuesta se representa como la carga (N) vs. el desplazamiento (mm) hasta la rotura de la muestra.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



(a) (b)

Figura 4. a) Curva P- δ obtenida en el ensayo SPT del alambrón de acero SAE 1070. b) Identificación de las zonas I-V y los puntos característicos P_y y $P_{máx}$ indicados.



(a) (b)

Figura 5. a) Curva P- δ obtenida en el ensayo SPT del alambrón de acero SAE 1080. b) Identificación de las zonas I-V y los puntos característicos P_y y $P_{máx}$ indicados.

La curva obtenida para el ensayo SPT de las muestras de alambrón de acero alto carbono corresponde a la respuesta mecánica de un material de elevada resistencia con comportamiento dúctil (Arunkumar, 2019). Considerando las zonas señaladas en las Figuras 4 (b) y 5 (b), en primer lugar, se observa una marcada pendiente que corresponde al régimen plástico en la zona I, seguida de una amplia región de comportamiento plástico (zonas II y III). Esto implica que el material alcanza una importante deformación antes de la rotura.

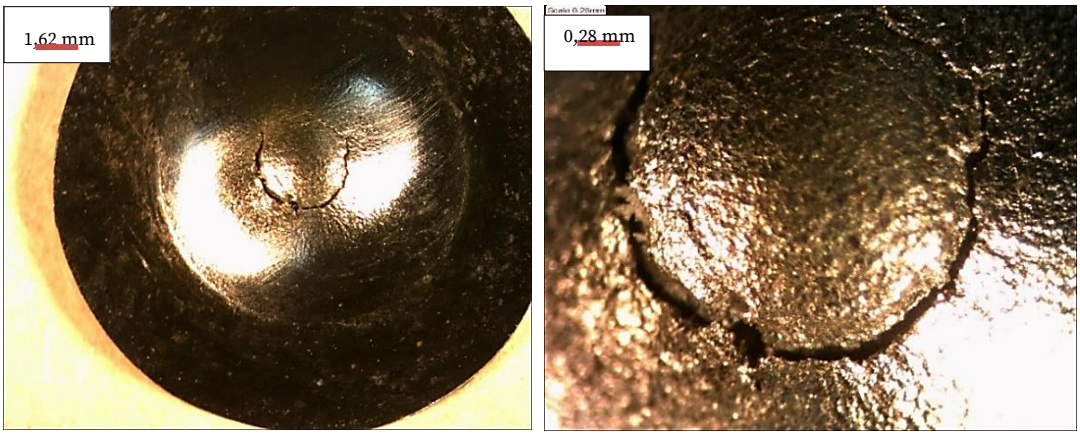
El análisis de la curva permite obtener valores que caracterizan el comportamiento de materiales bajo las condiciones del ensayo SPT. Se puede mencionar, en primer lugar, la carga P_y (N) que corresponde a la transición de la zona elástica y plástica (transición I-II). De esta manera, este valor permite caracterizar hasta qué punto del ensayo el material responde a un régimen elástico, comparable a lo que se evalúa con la tensión de fluencia en un ensayo de tracción uniaxial. Para este ensayo, a una carga del rango 450-490 N ocurre la transición de zonas elástica-plástica para ambos aceros ensayados.

Sumado a esto, se señala otro punto característico de la curva SPT, la carga $P_{máx}$ indicada como la máxima que se alcanza durante el ensayo. En este caso, los aceros SAE 1070 y SAE 1080 alcanzan una carga máxima de aproximadamente 1800 N, lo cual es una evidente medida de la gran resistencia de estos materiales. Esto se vincula directamente con el elevado porcentaje de carbono que los caracteriza.

La evaluación del comportamiento mecánico se complementa con el análisis de la fractura de la muestra ensayada. En las Figuras 6 y 7 se observan imágenes tomadas mediante lupa estereoscópica a distintos aumentos de la muestra post-ensayo, que se caracteriza por una geometría final denominada “sombrero” generada por la deformación de avance del punzón en contacto con el centro de la muestra. Se registran imágenes de la cara

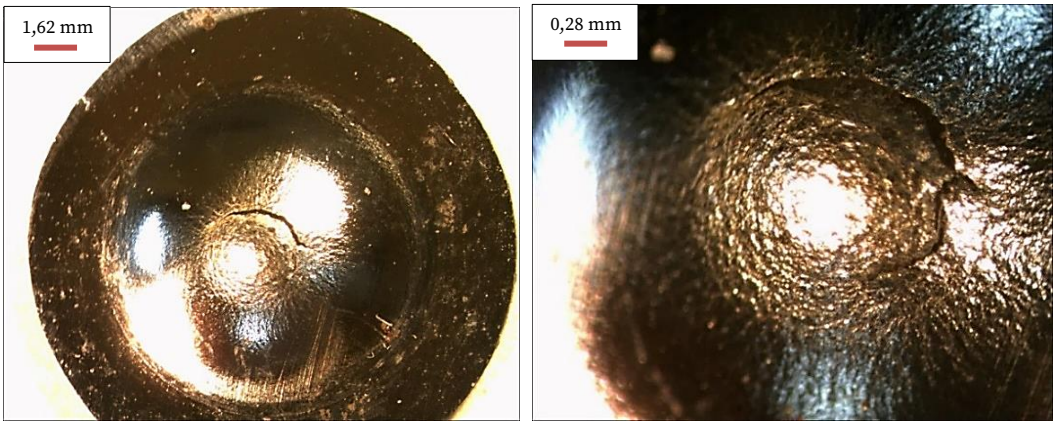
AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

inferior de la muestra (opuesta al contacto con el punzón) y se distingue la copa o cúpula formada, en donde se ubica la grieta circunferencial generada durante el ensayo.



(a) (b)

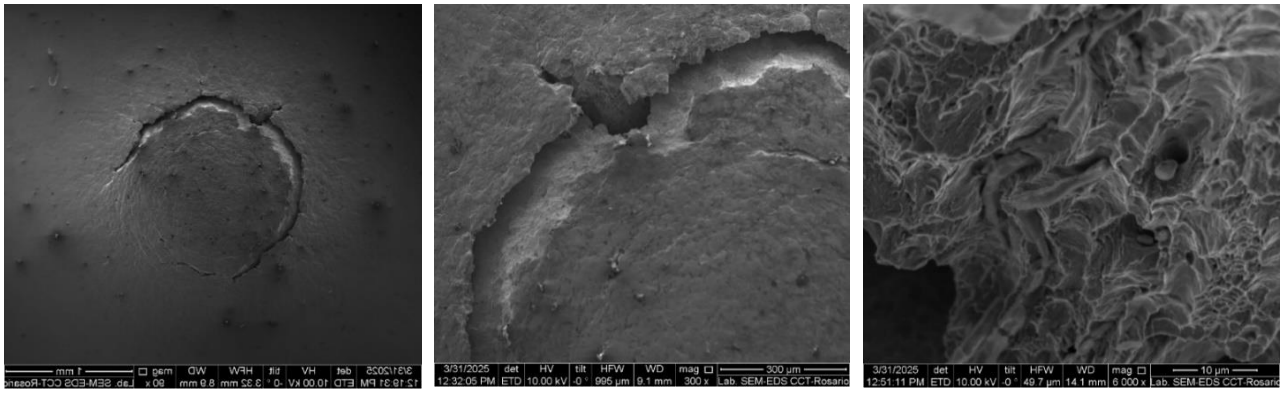
Figura 6. Superficie de fractura de la muestra post-ensayo SPT del alambrón de acero SAE 1070. a) 0,8X. b) 4,5X.



(a) (b)

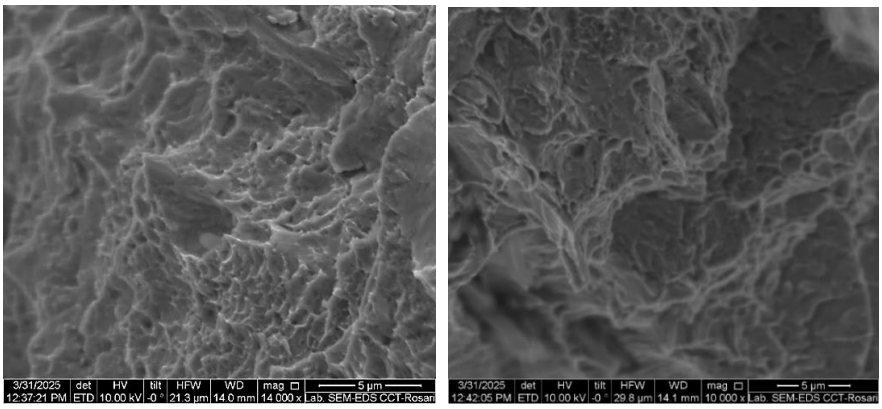
Figura 7. Superficie de fractura de la muestra post-ensayo SPT del alambrón de acero SAE 1080. a) 0,8X. b) 4,5X.

Analizando la superficie de fractura se observa la presencia de una grieta principal (o primaria) que se propaga de manera circular. Además, se corrobora la presencia de grietas secundarias que crecen de manera normal a la primaria. Esto se observa en mayor detalle mediante la utilización del microscopio electrónico de barrido (SEM), tomando como referencia la Fig. 8 a) y b) que corresponden a imágenes de la muestra ensayada de acero SAE 1070.



(a) (b) (c)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



(d) (e)

Figura 8. Observación mediante SEM de la muestra post-ensayo SPT de acero SAE 1070. (a) Disposición circunferencial de la grieta. (b) Detalle de zona de grietas primarias y secundarias. (c) Aspecto de fractura mixta en la grieta primaria. (d) Presencia de dimples. (e) Presencia de clivaje.

La Fig. 8 (c) permite identificar que el acero SAE 1070 presenta una superficie de fractura mixta con comportamientos de plasticidad y fragilidad combinados. En la Fig. 8 (d), evidencia a través de la presencia de dimples que la región de la fractura observada es altamente dúctil. No obstante, la fractura también presenta zonas con clivaje que indican la componente de fragilidad (Fig. 8 e).

Conclusiones

Los resultados del trabajo han demostrado que el ensayo Small Punch Test (SPT) se consolida como una técnica innovadora y eficaz para la caracterización del comportamiento mecánico de materiales, y en particular de alambrones de aceros de alto carbono. Esta técnica no solo ofrece ventajas económicas significativas (reducción del volumen de muestra), sino que también permite evaluar el comportamiento a rotura de componentes estructurales en servicio y de zonas con gradientes microestructurales a microescala. Estas capacidades posicionan a la técnica SPT como una herramienta alineada con la tendencia actual hacia ensayos con menor generación de residuos y mayor aprovechamiento del material.

Como línea futura de investigación, se propone profundizar el análisis de la curva carga vs. desplazamiento obtenida en el ensayo SPT, con el objetivo de vincular sus diferentes zonas con propiedades mecánicas derivadas de ensayos tradicionales, como el ensayo de tracción.

Referencias

Arunkumar, S. (2019). Overview of Small Punch Test. The Korean Institute of Metals and Materials. doi: 10.1007/s12540-019-00454-5

ASM International. (1990). ASM Handbook (Vol. 1, p. 251). ASM International. ISBN 9780871703774.

ASTM International. (2020). ASTM E3205-20: Standard guide for small punch testing of metallic materials. ASTM International. https://www.astm.org/e3205-20.html

Autillo, J., Contreras, M. A., Betegón, C., Rodríguez, C. y Belzunce, F. J. (2006). Utilización del ensayo miniatura de punzonamiento (Small Punch Test) en la caracterización mecánica de aceros. Anales de Mecánica de la Fractura Vol. 1. https://www.researchgate.net/publication/242136489

CEN. (2007). CWA 15627:2007. Small Punch Test Method for Metallic Materials. CEN Workshop Agreement.

Lancaster, R. J., Jeffs, S. P., Haigh, B. J. y Barnard, N. C. (2022). Derivation of material properties using small punch and shear punch test methods. Materials & Design. 215. doi: 10.1016/j.matdes.2022.110473

Moreno, M., Góngora, P., Bertolino, G. y Yawny, A. (s.f.). Ensayos SPT (Small Punch Test) aplicados a la industria nuclear. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/46/127/46127059.pdf

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Aceros con elevado contenido de manganeso: respuesta al desgaste abrasivo

Steels with ultra high manganese content: response mechanisms to abrasive wear

Presentación: 26/09/2025

Mayra Doldán[1]
mdoldan@fing.edu.uy

Director: Martín Duarte Guigou[1,2]**, Codirectores: Mauricio Ohanian**[3]**, Sonia Brühl**[4]

1. Instituto de Ensayo de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Julio Herrera y Reissig 565, Montevideo, Uruguay
2. Grupo de Ingeniería de Materiales, Instituto Tecnológico Regional Suroeste, Universidad Tecnológica del Uruguay, Horacio Meriggi 905, CP60000, Paysandú, Uruguay
3. Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Julio Herrera y Reissig 565, Montevideo, Uruguay
4. Grupo de Ingeniería de Superficies, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Ing. Pereyra 676, CP3264, Argentina

Resumen

El acero al manganeso estándar (12 % Mn, 1,2 % C) se utiliza ampliamente en la industria minera debido a su elevada resistencia al desgaste y su capacidad de endurecimiento por deformación. Aleaciones con mayores contenidos de manganeso (18–24 %) presentan un potencial incremento en la durabilidad frente al desgaste. En este estudio se evalúa la resistencia al desgaste abrasivo de aceros al manganeso en función del contenido de manganeso, mediante caracterización microestructural, ensayos de dureza y microdureza. Los resultados sugieren que un aumento en el contenido de manganeso puede mejorar el desempeño frente al desgaste bajo condiciones específicas de solicitación.

Palabras clave: Aceros al manganeso, Desgaste abrasivo, resistencia al desgaste.

Abstract

Standard manganese steel (12% Mn, 1.2% C) is widely used in the mining industry due to its high wear resistance and strain hardening capability. Alloys with increased manganese (18–24%) show potential for enhanced wear durability. In this study, the abrasive wear resistance of manganese steels is evaluated as a function of manganese content, through microstructural characterization, hardness, and microhardness testing. The results suggest that higher manganese content may improve wear performance under specific conditions.

Keywords: Manganese steels, Abrasive wear, wear resistance.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El acero al manganeso austenítico, conocido como acero Hadfield, ha sido ampliamente utilizado en aplicaciones sometidas a elevado desgaste, especialmente en la industria minera, debido a su notable combinación de tenacidad, ductilidad y capacidad de endurecimiento por deformación (Jafarian et al., 2021). Su composición química típica —12 % de manganeso y 1,2 % de carbono— se ha mantenido prácticamente inalterada desde su desarrollo original, consolidándose como un estándar industrial en componentes expuestos a impacto y abrasión, como revestimientos de molinos, mandíbulas de trituración y rieles ferroviarios (Karanam et al., 2022; Subramanyam et al., 2004).

El acero al manganeso cuenta con una microestructura puramente austenítica lo que le confiere su capacidad de endurecerse por deformación plástica. El mecanismo de dicho endurecimiento es una discusión que aún se mantiene e involucra diferentes hipótesis tales como: maclado mecánico, la formación de martensita inducida por deformación y la interacción de dislocaciones con átomos en solución sólida (Grajcar et al., 2009; Higuera et al., 2010). Su desempeño puede verse limitado en determinadas condiciones, en particular durante la etapa inicial de uso —conocida como período transitorio de desgaste—, en la cual el endurecimiento aún no se ha desarrollado plenamente (Wen et al., 2014).

En este contexto, ha cobrado interés el desarrollo de aleaciones con mayores contenidos de manganeso (18–24 %) , que prometen mejorar la resistencia al desgaste desde las primeras etapas de servicio y extender la vida útil de los componentes. Estas formulaciones no están estandarizadas bajo normas, como la ASTM A128(ASTM International, 2019). Aunque comenzaron a comercializarse en países como China e India, existen aún pocos estudios científicos que analicen de forma sistemática su comportamiento tribológico y su respuesta microestructural frente al desgaste (Okechukwu et al., 2017; Valencia Giraldo, 2012).

Esto implica una brecha de conocimiento relevante tanto para el sector industrial como para el ámbito académico, especialmente en regiones donde estas aleaciones aún no se producen localmente. La escasa información disponible deja abiertos interrogantes clave sobre el rol del mayor contenido de manganeso en la resistencia al desgaste abrasivo y sobre la necesidad de adaptar tratamientos térmicos específicos para lograr la microestructura deseada. El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto del aumento del contenido de manganeso en aceros austeníticos sobre su resistencia al desgaste abrasivo, mediante caracterización microestructural, ensayos de dureza y microdureza.

Desarrollo

Metodología

Las muestras fueron fundidas utilizando un horno de inducción industrial con una capacidad de 250 kg. A partir del acero líquido se produjeron probetas tipo “Y” de aproximadamente 10 kg, con una sección útil de 18 cm de largo, 3 cm de ancho y 8 cm de altura. Los especímenes de ensayo fueron extraídos mediante corte por electroerosión, con el fin de evitar alteraciones térmicas o mecánicas en la microestructura del material. La composición química de cada aleación fue determinada mediante espectrometría de emisión óptica (OES), utilizando un equipo HITACHI Foundry-Master Smart. El análisis se realizó conforme a los lineamientos establecidos por la norma ASTM E2209-22 (ASTM International, 2022) . Los contenidos de carbono, silicio y cromo se mantuvieron constantes —dentro de los límites permitidos por el proceso de fabricación— en las distintas formulaciones, estableciéndose dos niveles de manganeso (12 % y 18 %) para evaluar su influencia en la resistencia al desgaste.

Con el objetivo de estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre la evolución microestructural, las muestras fueron tratadas térmicamente —en condiciones análogas a las de un proceso industrial— a temperaturas superiores a 1000 °C en horno sin atmósfera controlada. El tiempo de mantenimiento fue de una hora, con una hora adicional por cada pulgada de espesor. Finalizada la etapa de calentamiento, las piezas fueron templadas en agua. La caracterización microestructural se llevó a cabo mediante técnicas metalográficas convencionales. Las muestras fueron seccionadas con una cortadora metalográfica Teclago CM60, incluidas en baquelita y desbastadas con lijas de carburo de silicio de granulometría decreciente (220, 400, 600, 1000 y 2000), seguida de un pulido final a espejo con alúmina de 3 µm. El ataque químico se realizó utilizando una solución de nital al 3 % en alcohol etílico. Las observaciones se efectuaron mediante microscopía óptica (Olympus GX41), lo que permitió identificar las fases presentes y sus respectivas morfologías.

Previamente al ensayo de desgaste abrasivo, se determinó la dureza de las muestras tratadas térmicamente para caracterizar sus propiedades mecánicas generales. Para ello se utilizó un durómetro Rockwell marca Wilson modelo 4JR. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un ensayo de desgaste abrasivo conforme a la

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

norma ASTM G65-95 (ASTM International, 2021). La prueba se realizó empleando arena con granulometría AFS 70, bajo una carga de 65 N y una duración de 8 minutos y 30 segundos.

Se efectuaron perfiles de microdureza tanto previo como posterior al ensayo de desgaste (bajo la huella generada) utilizando un indentador tipo Knoop con una carga de 300 g y un tiempo de aplicación de 30 segundos. Las mediciones se realizaron con un microdurómetro Wilson Tukon, modelo serie 240.

Resultados

La composición química de las muestras analizadas, determinada mediante espectrometría de emisión óptica (OES), se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición química de las muestras ensayadas.

Carbono (%)	Silicio (%)	Manganeso(%)	Cromo (%)
1,30-1,36	0,50-0,52	12,0-12,5	1,50-1,55
1,30-1,36	0,50-0,52	18,1-18,9	1,50-1,55

Las muestras fueron sometidas a análisis metalográfico. La Fig.1 presenta imágenes representativas de las muestras en estado bruto de colada (izquierda), inmediatamente después de la solidificación, y tras la aplicación del tratamiento térmico (derecha).

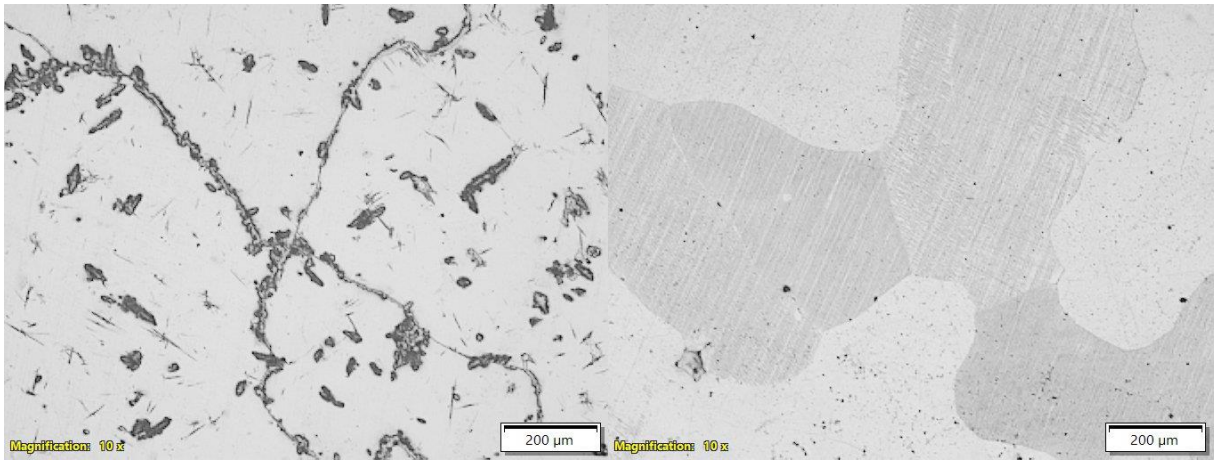


Figura 1: Ensayo metalográfico de acero al manganeso es su estado bruto de colada (izquierda) y luego del tratamiento térmico (derecha)

La muestra en estado bruto de colada presenta una microestructura compuesta por granos austeníticos, con presencia de carburos en los bordes de grano. Esta segregación de fases en los límites de grano puede comprometer las propiedades mecánicas de la aleación, en particular la tenacidad (Sabzi & Farzam, 2019). No obstante, tras la aplicación del tratamiento térmico, se evidencia una notable disminución de los carburos en los bordes de grano, lo cual es una condición favorable para mejorar el comportamiento frente al impacto en componentes sometidos a solicitaciones severas, como los martillos de molino (Okechukwu, Dahunsi, Oke, Oladele & Dauda, 2017). Mediante microscopía óptica, resulta dificultoso identificar con precisión la naturaleza de los puntos negros observados en las imágenes obtenidas de las muestras tratadas térmicamente. Sin embargo, la bibliografía consultada establece estos no corresponden a poros derivados del proceso de fundición, sino que se trataría de restos de carburos (Sabzi & Farzam, 2019; Subramanyam et al., 2004).

Los resultados de dureza, presentados en la Fig.2 (izquierda), no muestran diferencias significativas en función del contenido de manganeso. Esta misma tendencia se observa en los valores de pérdida de masa, mostrados en la Fig.2 (derecha), los cuales resultan comparables para ambas composiciones, aunque la muestra con mayor contenido de manganeso presenta una pérdida media ligeramente inferior.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

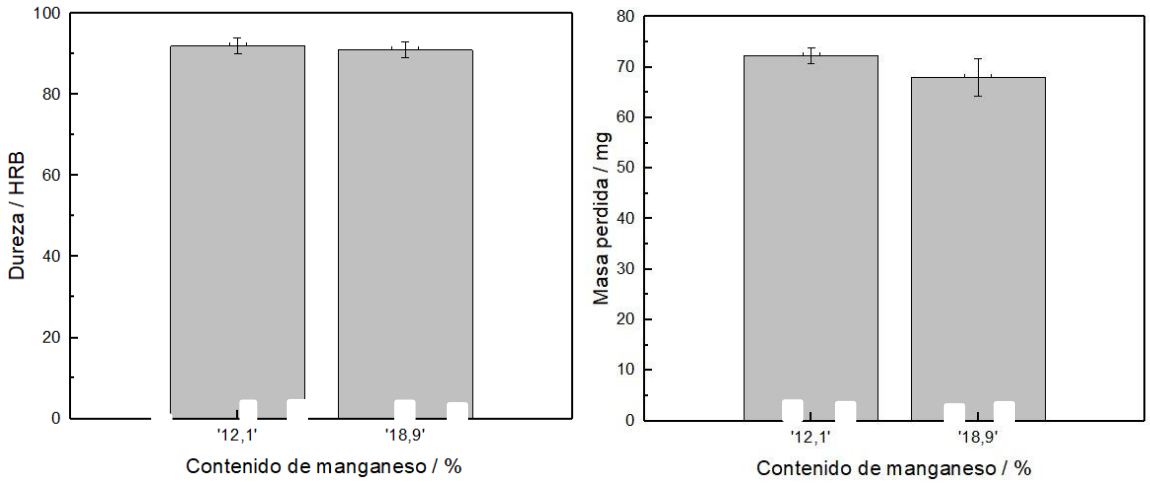


Figura 2: Dureza (izquierda) y masa perdida (derecha) en función del contenido de manganeso

En la Fig.3 se presentan los perfiles de microdureza correspondientes a cada muestra, antes del ensayo de desgaste (izquierda) y después del mismo (derecha). Estos perfiles revelan que, en el núcleo de la muestra con mayor contenido de manganeso, los valores de microdureza son superiores en comparación con la muestra de menor contenido. No obstante, en la superficie, ambas aleaciones exhiben valores de dureza similares.

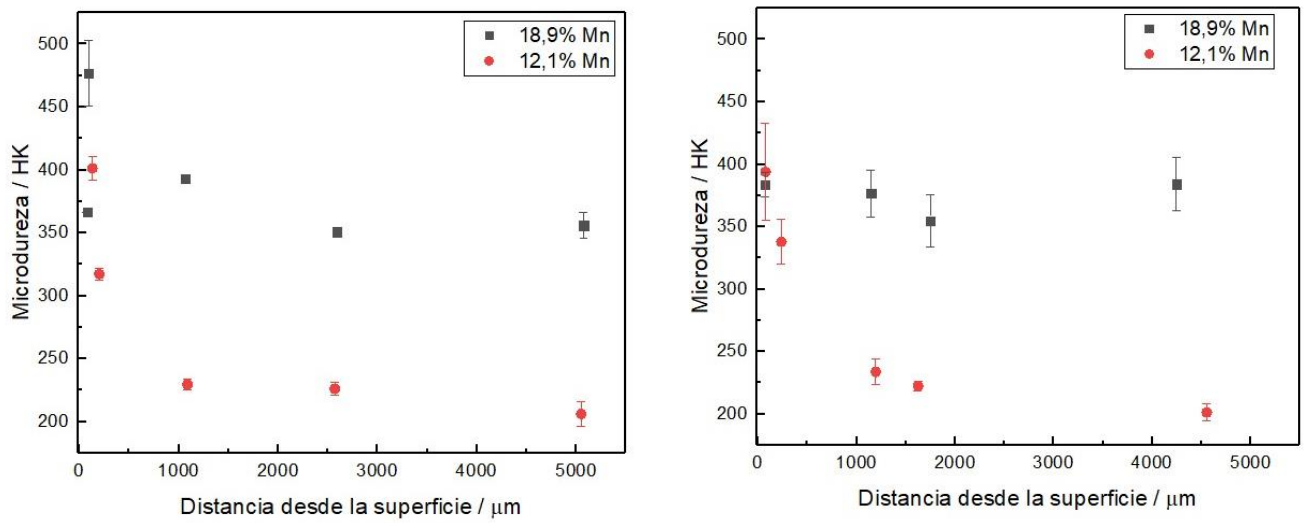


Figura 3: Perfil de microdureza previo al ensayo de desgaste (izquierda) y posterior al ensayo de desgaste (derecha).

Los análisis metalográficos superficiales presentados en la Fig.4 evidencian que la microestructura cercana a la superficie difiere de la observada en el interior de las muestras. Esta modificación se atribuye al tratamiento térmico realizado en una atmósfera no controlada, que favoreció la reacción entre el aire y la aleación, dando lugar a la formación de una capa superficial principalmente compuesta por α-martensita (Srivastava & Das, 2008). De acuerdo con los perfiles de microdureza, en las muestras con menor contenido de manganeso esta capa superficial presenta una dureza superior a la del núcleo. En cambio, en las muestras con mayor contenido de manganeso, la dureza superficial es comparable a la del interior.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

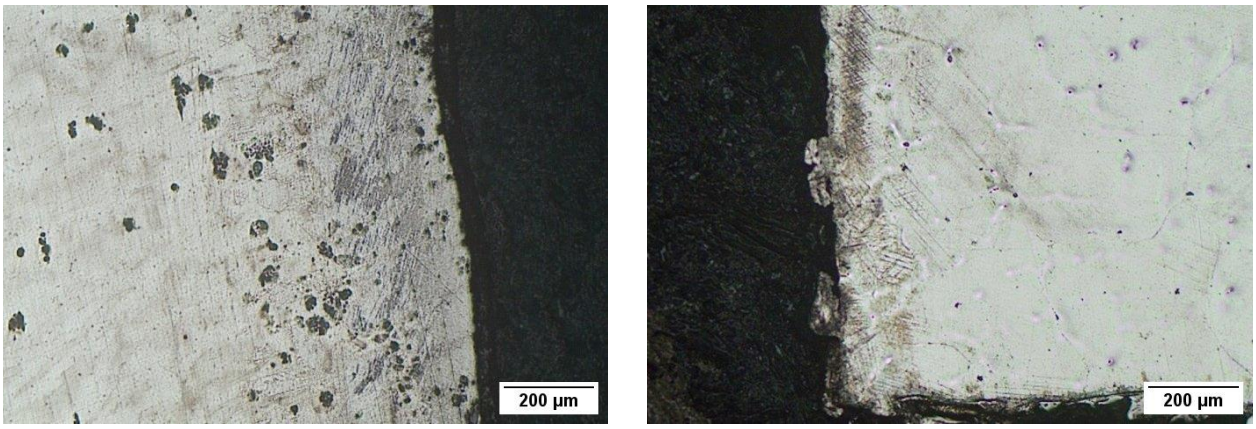


Figura 4: ensayo metalográfico superficial muestra con 12% de manganeso (izquierda) y 18% de manganeso (derecha).

Considerando la densidad del acero, las dimensiones de la huella de desgaste y la pérdida de masa, se estima que la profundidad máxima de desgaste no supera las 300 µm. Este valor coincide con el espesor estimado de la capa superficial (entre 200 y 300 µm), por lo que se infiere que el ensayo tuvo lugar íntegramente dentro de esta región. En consecuencia, y dado que ambas muestras presentan durezas superficiales similares, es esperable que su comportamiento frente al desgaste también lo sea.

Dado que el ensayo se realizó únicamente sobre la capa superficial, no es posible evaluar el efecto de la variación del contenido de manganeso —y su consecuente impacto en la microdureza—sobre la resistencia al desgaste. Los perfiles de microdureza obtenidos antes y después del ensayo no presentan diferencias significativas, lo que sugiere que la energía mecánica involucrada no fue suficiente para inducir una deformación plástica apreciable detectable por este método. Esto último es concordante con las imágenes metalográficas superficiales mostradas en la Fig4, en las cuales no se observan deformación plástica. En la superficie se evidencian pequeñas líneas que podrían interpretarse como deformación plástica. Sin embargo, éstas están presenten en la superficie antes y después del ensayo, por lo que las mismas forman parte de la capa superficial y no son generadas durante el ensayo.

Conclusiones

El tratamiento térmico aplicado resultó eficaz para disminuir los carburos presentes en los bordes de grano en el estado bruto de colada, mejorando así la microestructura en términos de tenacidad, especialmente para aplicaciones sometidas a impacto, como los martillos de molino. No obstante, la exposición a una atmósfera no controlada durante dicho tratamiento generó una capa superficial, cuya dureza fue superior al núcleo en las muestras con menor contenido de manganeso, mientras que en las de mayor contenido se mantuvo uniforme. A pesar de las diferencias observadas en la dureza del núcleo, ambas composiciones presentaron durezas superficiales similares, lo que se reflejó en valores comparables de dureza y pérdida de masa. Dado que la profundidad de desgaste no superó el espesor de la capa superficial (aproximadamente 300 µm), no fue posible evidenciar el efecto de la dureza del núcleo en el comportamiento frente al desgaste y por ende del contenido de manganeso.

Finalmente, los perfiles de microdureza antes y después del ensayo no mostraron variaciones significativas, lo que indica que la energía aplicada no generó deformación plástica apreciable, observación que fue respaldada por el análisis metalográfico. Cabe señalar que este estudio se basó en un procesamiento puramente industrial, por lo que no se eliminó la capa superficial generada, replicando las condiciones industriales de fabricación. Si bien esta capa no representa un inconveniente relevante en aplicaciones industriales, donde las aleaciones están sometidas a grandes impactos, su presencia puede influir en los resultados a escala de laboratorio, ya que podría presentar propiedades mecánicas distintas a las del núcleo. En este sentido, como perspectiva futura, se propone reiterar los ensayos eliminando dicha capa superficial, a fin de evaluar de manera aislada el efecto del contenido de manganeso sobre el comportamiento de la aleación.

Referencias

ASTM International. (2019). ASTM A128/A128M-19: Standard specification for steel castings, austenitic manganese. https://www.astm.org/a0128_a0128m-19.html

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

ASTM International. (2021). ASTM G65-16(2021): Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus. https://www.astm.org/g0065-16r21.html

ASTM International. (2022). ASTM E2209-22: Standard test method for analysis of high manganese steel by spark atomic emission spectrometry. https://www.astm.org/e2209-22.html

Grajcar, A., Opiela, M., & Fojt-Dymara, G. (2009). The influence of hot-working conditions on a structure of high-manganese steel. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 9(3), 49–58. https://doi.org/10.1016/S1644-9665(12)60217-9

Higuera, C., Óscar, F., Moreno, T., Carlos, M., Suárez, T., & Betsy, A. (2010). Evolución microestructural del acero austenítico al manganeso sometido a tratamiento térmico de temple y revenido. Revista Ingenierías Universidad de Medellín, 9(17), 195–205. https://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1692-33242010000200017

Jafarian, H. R., Sabazi, M., Mousavi, S. H., & Eivani, A. R. (2021). The influence of austenitization temperature on microstructural developments, mechanical properties, fracture mode and wear mechanism of Hadfield high manganese steel. Journal of Materials Research and Technology, 10(1), 819–831. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.12.003

Karanam, A., Birnie-Browne, R., Prasad, A., & Bichler, L. (2022). In-service performance of high-manganese steel clinker crusher. International Journal of Metalcasting, 16(2), 573–584. https://doi.org/10.1007/s40962-021-00646-z

Okechukwu, C., Dahunsi, O. A., Oke, P. K., Oladele, İ. O., & Dauda, M. (2017). Prominence of Hadfield Steel in Mining and Minerals Industries: A Review. International Journal of Engineering Technologies IJET, 3(2), 83–90. https://doi.org/10.19072/ijet.299068

Sabzi, M., & Farzam, M. (2019). Hadfield manganese austenitic steel: A review of manufacturing processes and properties. Materials Research Express, 6(10), 1065c2. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ee3

Subramanyam, D. K., Swansiger, A. E., Avery, C. H., Ergenics Inc., & ABC Rail Corporation. (2004). Austenitic manganese steels. In ASM Handbook. Ohio: Assistance.

Srivastava, A. K., & Das, K. (2008). Microstructural characterization of Hadfield austenitic manganese steel. Journal of Materials Science, 43(16), 5654–5658. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2759-y

Valencia Giraldo, A. (2012). El acero Hadfield revisitado. Revista Colombiana de Materiales, (3), 1–24. https://revistas.udea.edu.com/index.php/materiales/article/view/13224

Wen, Y. H., Peng, H. B., Si, H. T., Xiong, R. L., & Raabe, D. (2014). A novel high manganese austenitic steel with higher work hardening capacity and much lower impact deformation than Hadfield manganese steel. Materials & Design, 55, 798–804. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.09.057

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Efecto de los diferentes parámetros del proceso de nitruración iónica en la microestructura superficial del acero AISI 420

Effect of different parameters of the ion nitriding process on the surface microstructure of AISI 420 steel

Presentación: 26/09/2025

Matias Sebastián Regis
regism@frcu.utn.edu.ar

Tutores: Sonia Patricia Brühl, Raúl Charadía

Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Concepción del Uruguay – Argentina

Resumen

El AISI 420 es un acero inoxidable utilizado en aquellas aplicaciones dónde se requieran propiedades anticorrosivas y resistencia mecánica elevada. Esto se debe a la estructura martensítica formada posterior al tratamiento térmico. Para mejorar sus propiedades superficiales, puede ser sometido al tratamiento de nitruración asistido por plasma, el cual permite incrementar la dureza superficial y resistencia al desgaste, sin disminuir la resistencia a la corrosión característica del material. En este trabajo se realizaron diferentes tratamientos de nitruración iónica variando porcentaje de nitrógeno y densidad de corriente sobre AISI 420. Se analizaron las capas modificadas obtenidas mediante microscopía óptica y dureza, obteniendo los mayores espesores de capa y dureza para los ensayos de menor densidad de corriente y menor porcentaje de nitrógeno.

Palabras clave: nitruración, dureza, inoxidable

Abstract

AISI 420 is a stainless steel used in applications requiring anti-corrosive properties and high mechanical strength. This is due to the martensitic structure formed after heat treatment. To improve its surface properties, it can be subjected to plasma-assisted nitriding treatment, which increases surface hardness and wear resistance without reducing the material's characteristic corrosion resistance. In this work, different ion nitriding treatments were carried out, varying the nitrogen percentage and current density on AISI 420. The modified layers obtained were analysed using optical microscopy and hardness testing, obtaining the highest layer thicknesses and hardness for the tests with the lowest current density and lowest percentage of nitrogen.

Keywords: nitriding, hardness, stainless

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La industria moderna requiere constantemente una mejora en los materiales que constituyen diferentes piezas de las máquinas y herramientas, con el fin incrementar el tiempo de productividad de las máquinas, sin necesidad de recurrir a mantenimientos tan frecuentes. En la mayoría de los casos, no se pueden sustituir los materiales con los que están construidas las piezas, por lo cual, debe pensarse en realizar algún tipo de modificación en la superficie del material. Se habla de la superficie del material, debido a que es la región más expuesta a situaciones de desgaste, erosión, corrosión, etc.

Los aceros inoxidables son los más utilizados en las industrias que requieren piezas y materiales con una determinada resistencia a la corrosión (Davis. 2001; Pye. 2003). Cuando nos referimos a aceros que posean una resistencia a la corrosión aceptable y una resistencia al desgaste elevada, se trata de los aceros inoxidables martensíticos, los cuales son endurecibles por tratamiento térmico de temple y revenido, y por ello se utilizan ampliamente en ejes, elementos de corte, dónde es necesario lograr una alta dureza superficial, y una elevada resistencia al desgaste.

Si bien, las propiedades mencionadas anteriormente luego del tratamiento térmico son buenas, éstas pueden incrementarse aplicándoles un tratamiento de modificación superficial, posterior a éste. Las técnicas asistidas por plasma son una buena alternativa para esto, debido a que se pueden manipular las variables del ensayo y así encontrar los parámetros que mejor se adecúen al tipo de acero.

La nitruración iónica es un tratamiento indicado para este tipo de acero, la cual produce el endurecimiento superficial del acero mediante la difusión de nitrógeno desde la superficie hacia el centro del material hasta las decenas de micrones (Li Et al. 2006; Scheuer Et al. 2023). Algunos estudios han sido llevados a cabo con respecto al efecto de la nitruración en los aceros inoxidables martensíticos. Alphonsa Et al. (2002) y Pinedo Et al. (2004) han investigado las microestructuras de los aceros inoxidables martensíticos AISI 420. Marchev Et al. (1998) han mostrado que la nitruración por plasma es efectiva en el mejoramiento de las propiedades tribológicas de los aceros inoxidables martensíticos AISI 410 y 420 bajo diferentes condiciones de ensayos.

En este trabajo se analizará la micrografía, dureza superficial, y dureza en profundidad del acero AISI 420, nitrurado en un reactor experimental del Grupo de Ingeniería de Superficies, de la UTN-FRCU, en diferentes condiciones de porcentaje de gases y densidad de corriente, manteniendo constante la temperatura y el tiempo.

Desarrollo

Experimental

Las probetas que se analizaron son circulares de 25,4mm de diámetro obtenidas por punzonado de una chapa de 2 mm de espesor, las cuales se sometieron a un tratamiento térmico de temple y revenido para elevar la dureza base del material.

Después de haber pasado por el tratamiento térmico, las muestras llevan un acabado superficial de lijado, comenzando de manera creciente desde una granulometría 80 hasta 1000 de lija al agua. Luego de esto, las probetas fueron sometidas a la medición de dureza, para posteriormente ser nitruradas.

Este valor de dureza previa será nuestro valor de base para cuantificar en que porcentaje se incrementó la dureza superficial del material luego del tratamiento de nitruración.

Las condiciones de nitruración se muestran en la Tabla 1

Tabla 1: Condiciones de nitruración

Condición	Proporción de gases	Corriente (mA)	Temperatura (°C)	Tiempo (hs)
N1	27,7% N_2 – 72,3% H_2	65	420	6
N2	27,7% N_2 – 72,3% H_2	40	420	6
N3	20% N_2 – 80% H_2	65	420	6
N4	20% N_2 – 80% H_2	40	420	6
N5	15,3% N_2 – 84,7% H_2	40	420	6

Luego de realizar los ensayos de nitruración, se midió la dureza superficial con un microdurómetro Shimadzu con indentador Vickers utilizando una carga de 50 g y un tiempo penetración de 10 s, tomando el valor promedio de 5 mediciones.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Las secciones transversales de las probetas se obtuvieron mediante una cortadora metalográfica, las cuales fueron incluidas en una matriz de resina fenólica, lijadas y pulidas a espejo, para luego realizar los perfiles de dureza en profundidad, obtener la profundidad de penetración mediante la Norma DIN 50190-3, y visualizar las micrografías mediante microscopía óptica.

Resultados

Los valores de dureza superficial se muestran en la tabla 2, dónde puede observarse que se logró aumentar notablemente respecto al material patrón en todos los casos.

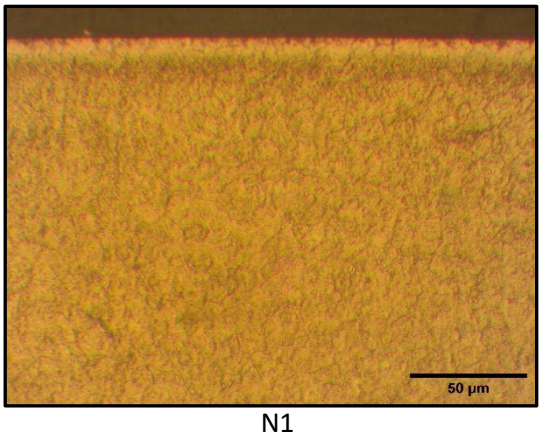
Tabla 2: Valores de dureza superficial

Condición	Dureza previa $Hv_{0.05}$	Dureza posterior $Hv_{0.05}$
N1	460±20	1150±20
N2	500±10	1200±30
N3	465±20	1120±40
N4	474±20	1083±40
N5	464±10	1280±70

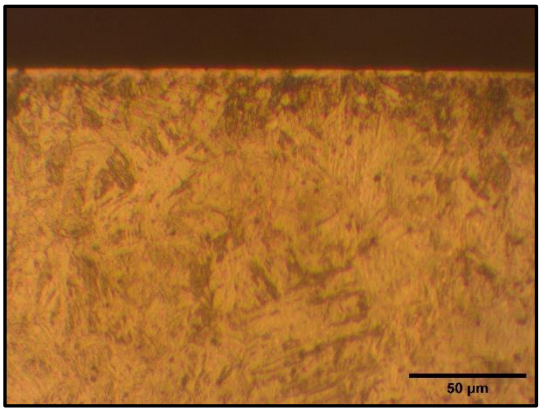
Se puede decir que en todos los ensayos de nitruración se obtuvieron valores de dureza superficial promedio similares, con valores de 1100 y 1200 HV.

Luego de esto, las muestras incluidas fueron atacadas con el reactivo Vilella para revelar la microestructura y zonas modificadas mediante microscopía óptica, con el objetivo de determinar si existen variaciones en cuánto a las características y los espesores de la capa blanca, la cual se corresponde con una solución sólida sobresaturada de nitrógeno en la red martensítica, tal como se ha reportado en diferentes trabajos del Grupo de Ingeniería de Superficies (Dalibón et. al. 2024).

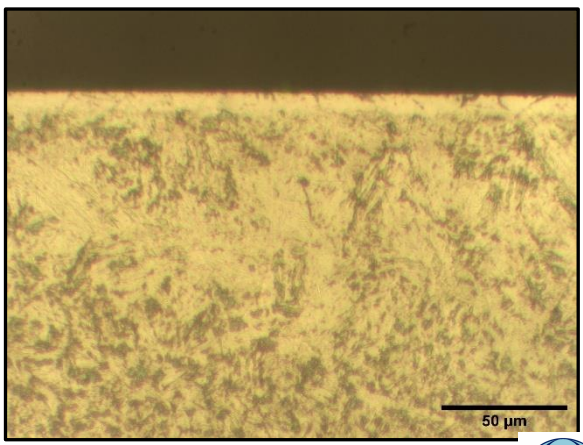
Como puede verse en la Figura 1, existen grandes diferencias entre las micrografías, notando que las capas modificadas son más compactas y de mayor espesor, cuando se disminuye la intensidad de corriente y el contenido de nitrógeno de la mezcla gaseosa.



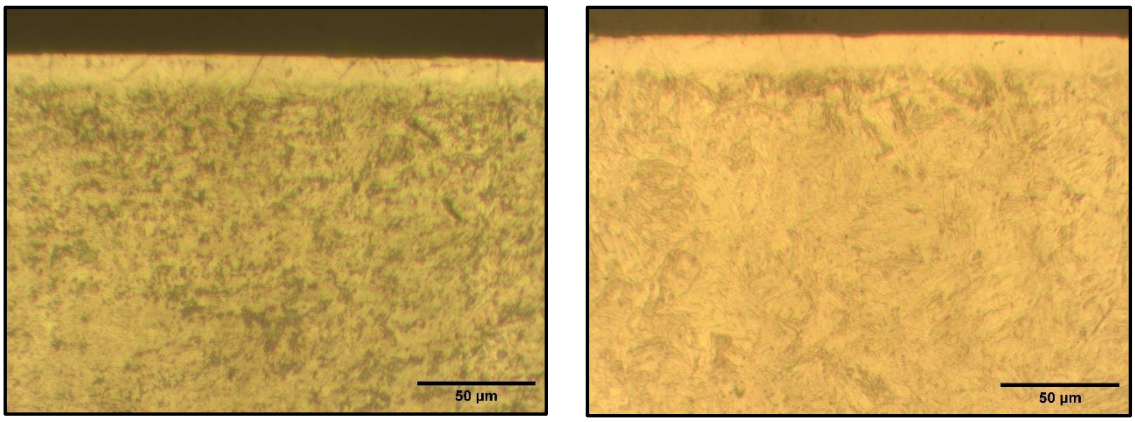
N1



N2



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



N4 N5

Figura 1: Micrografías ópticas 400x

Los espesores de capa de las muestras N4 y N5 presentaron valores promedio de 17 µm, mientras que las muestras N1 y N3, tuvieron un espesor promedio de 9 µm. La muestra N2, presentó el menor valor de espesor, alcanzando los 5 µm, con un error del 10%.

Estas características mencionadas, también se ven reflejadas en los perfiles de dureza en profundidad (Figura 2), donde las muestras N4 y N5 que presentaron mayor espesor y capas más uniformes en las micrografías, tienen un perfil de dureza con decaimiento más suave, es decir, un gradiente de dureza menor hacia el núcleo del material, y una profundidad de penetración mayor determinada según la Norma DIN 50190-3.

Las diferencias expresadas anteriormente, pueden deberse a que la nitruración iónica es un proceso de difusión que se basa en la Ley de Fick, dependiendo de la temperatura, la cual se mantuvo constante, y del gradiente de concentración del elemento a difundir.

Este gradiente, para los tratamientos de mayor “Potencial de Nitrógeno”, el cual se favorece con mayor densidad de corriente y mayor porcentaje de nitrógeno, puede verse afectado por el fenómeno de sobresaturación de nitrógeno subsuperficial, formando gran cantidad de nitruros, los cuales obstaculizan la difusión del nitrógeno hacia el interior del material (Apraiz Barreiro, Lajtin Armaszov).

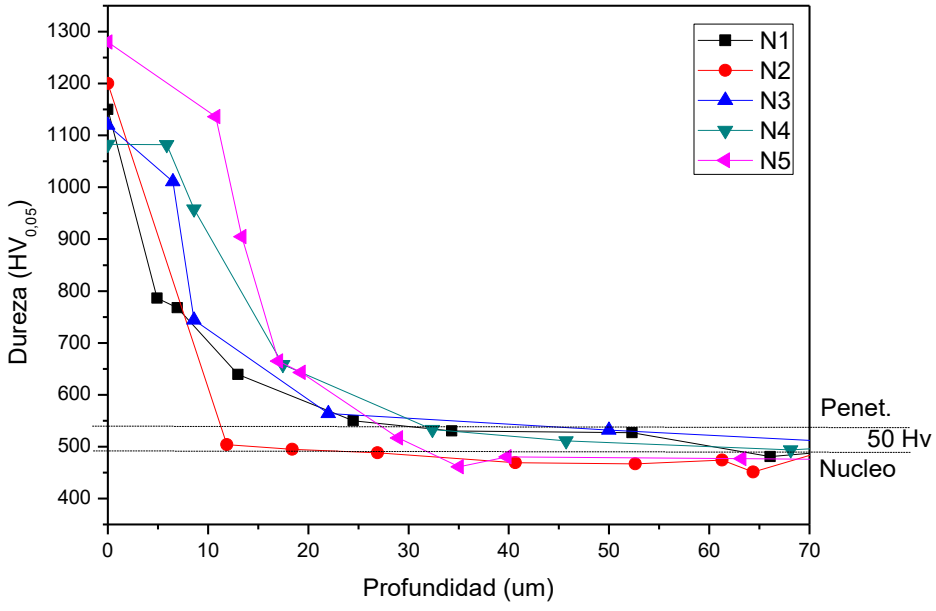


Figura 2: Perfiles de dureza en profundidad

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

Según los resultados obtenidos, podemos indicar que el porcentaje de nitrógeno en la mezcla de gases, y la densidad de corriente, tienen una fuerte incidencia sobre los espesores de capa y la homogeneidad de la misma.

Los mejores resultados se obtuvieron para las muestras nitruradas en la condición de menor corriente (40mA) y menor porcentaje de nitrógeno (15,3%).

Tal como se mencionó anteriormente, esto puede deberse a que, en las condiciones de nitruración de mayor densidad de corriente y altos porcentajes de nitrógeno, puede generarse una capa con elevada cantidad de nitruros, los cuales dificultan que el nitrógeno continue con el proceso de difusión.

Como trabajo a futuro, se continuará disminuyendo el potencial de nitrógeno en los ensayos de nitruración, con el objetivo de encontrar el punto límite de nitruración para el tiempo y temperatura establecidos.

Referencias

Alphonsa. I, Chainami. A, Raole. P.M, Ganguli. B, John. P.I. (2002). A Study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding. Surface & Coatings Technology 150 pp. 263-268. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01536-5

Apraiz Barreiro. J. (1984) Tratamientos térmicos de los aceros. España. Editorial Dossat S.A.

Dalibón. E. L, Dalke. A, Biermann. H, Brühl. S. P. (2024) Short time nitriding and nitrocarburizing of martensitic stainless steel. Surface & Coatings Technology 485 130931. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130931

Davis. J.R. (2001) Surface engineering for corrosion and wear resistance. Estados Unidos de América: ASM International.

Lajtín. Yu. Arzamásov. B. (1987). Tratamiento termoquímico de los aceros. URSS. Editorial Mir.

Li. C.X. *, Bell. T. (2006). Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. Corrosion Science Volume 48, Issue 8. pp. 2036-2049. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.011

Marchev. K, Cooper. C. V, Giessen. B. C. (1998) Observation of compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel. Surface and Coatings Technology 99 pp. 229-233. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(97)00533-1

Pinedo. Carlos E., Monteiro. Waldemar A. (2004) On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420. Surface & Coatings Technology 179. pp. 119-123. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00853-3

Pye. D. (2003) Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing. Estados Unidos de América: ASM International.

Scheuer. C.J, Cardoso. R.P, Brunatto. S. (2023) An overview on plasma-assisted thermochemical treatments of martensitic stainless steels, Surf. Topogr.: Metrol. Prop. 11 013001, https://doi.org/10.1088/2051-672X/acb372.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Impacto de la preparación de muestras sobre la calidad superficial y la microdureza del titanio comercialmente puro (Ti G2) y Ti6Al4V (Ti G5)

Impact of sample preparation on the surface quality and microhardness of commercially pure titanium (Ti G2) and Ti6Al4V (Ti G5)

Presentación: 25/09/2025

Oriana Correa[1], Mariela Melia[1]
ocorrea@frsn.utn.edu.ar, mmelia@frsn.utn.edu.ar

Directora: Elena Brandaleze

[1] Línea Tecnología de Procesos, Departamento de Metalurgia - DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, Colón 332, 2900, San Nicolás de los Arroyos, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El titanio y sus aleaciones presentan alta sensibilidad a daños inducidos durante la preparación metalográfica, lo que afecta las respuestas mecánicas. Se evalúa el impacto de la preparación de muestras por tres metodologías: a) desbaste y pulido manual con ataque químico; b) desbaste y pulido semiautomático, con ataque químico; y c) pulido y ataque químico. El impacto sobre el comportamiento mecánico se determina mediante microdureza Vickers y se correlaciona con la estructura y el acabado superficial del material. Se definen criterios confiables para la preparación de muestras destinadas a estudios de predicción de vida útil de componentes con aplicaciones críticas.

Palabras clave: Titanio; preparación metalográfica; propiedades mecánicas; microdureza.

Abstract

Titanium and its alloys are highly sensitive to damage induced during metallographic preparation, which affects the material mechanical properties. The impact of sample preparation is evaluated using three different methods: a) roughing and manual polishing, with chemical etching; b) semi-automatic roughing and polishing, with chemical etching; and c) polishing and chemical etching. The comparative mechanical behavior is determined by Vickers microhardness testing, and it is correlated with the material's structure and surface finish. Reliable criteria are defined for sample preparation for life prediction studies of components with critical applications.

Keywords: Titanium; sample preparation; mechanical properties; microhardness.

Introducción

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tanto el titanio como las aleaciones de dicho metal presentan una combinación de propiedades mecánicas, térmicas y químicas que justifican las aplicaciones en componentes sometidos a condiciones exigentes de uso. Estos materiales son adecuados para mantener la integridad de un componente durante el uso prolongado debido a la buena resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y estabilidad estructural de estos metales. El titanio puro y las aleaciones son ampliamente utilizadas en la industria aeroespacial, en la industria química y en el sector de la salud, donde en todos los casos es esencial tener un alto nivel de seguridad y precisión en el estudio de la microestructura y los comportamientos en general.

Existen diferentes productos de Ti puro y aleaciones del mismo de amplio uso. El Ti comercialmente puro (c.p.) también denominado (G2), se caracteriza por tener alta resistencia mecánica combinada con ductilidad, baja densidad y excelentes propiedades de resistencia a la corrosión. Desde el punto de vista microestructural es monofásico y a baja temperatura su estructura cristalina es hexagonal compacta (HCP), constituida por fase α. La preparación del Ti G2 para la observación microestructural es muy compleja debido a la elevada ductilidad que torna difícil las etapas de corte y pulido (Peters et al., 2003; Lütjering et al., 2000). Otra aleación de Ti de extensa aplicación a nivel industrial es el Ti (G5) también conocida como Ti6Al4V, que se trata de un material con microestructura bifásica (α+β), debido al contenido de dos elementos aleantes estabilizantes (Al y V), ver Figura 1. Esta aleación también es vulnerable a defectos superficiales inducidos durante su preparación metalográfica, los cuales pueden modificar la respuesta estructural y mecánica del material, planteando desafíos para la interpretación de las micrografías, los resultados de microdureza u otras técnicas de caracterización superficial (Melia et al., 2022; Vander Voort, 2014).

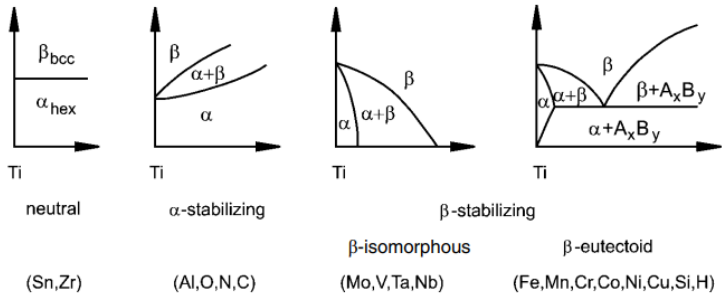


Figura 1: Influencia de los elementos de aleación en las fases del Ti y sus aleaciones (Peters et al., 2003).

Con el objetivo de generar protocolos seguros de preparación de muestras metalográficas de productos de Ti que contengan diferentes fases en la microestructura, se seleccionan para este trabajo barras laminadas de Ti G2 y Ti G5. Cabe mencionar que en trabajos previos (Melia et al., 2022), se pudo comprobar que en muestras de Ti G2 la preparación de la muestra puede generar una fase cúbica centrada en las caras, que es atípica y modifica el comportamiento del metal. Por tal razón, en este trabajo se propone diseñar otros métodos de preparación de las muestras y verificar el impacto de estos sobre las propiedades mecánicas, a través de mediciones de microdureza. El objetivo del trabajo es garantizar que no se generen efectos indeseables durante la práctica de preparación de muestras metalográficas que puedan enmascarar las interpretaciones de resultados de microscopía o los comportamientos generales de estos materiales.

Desarrollo

Metodología

Para este estudio se seleccionan dos barras laminadas: a) Ti G2 (⌀= 21mm) y b) Ti (G5) (⌀= 17,5 mm). En primer lugar, se determina la composición química de las barras mediante la técnica de absorción atómica empleando un equipo Perkin Elmer Analyst 200.

El diseño de la preparación de las muestras de ambos materiales comienza con la etapa de corte de las barras empleando discos abrasivos en una cortadora ultralenta Leco. A tal fin, se aplica baja velocidad de corte (150 rpm) y se garantiza una buena refrigeración con fluido de corte, para evitar transformaciones de fases indeseables en el Ti. Posteriormente, las muestras se embuten con resina fenólica o baquelita en una embutidora Argentest.

Las operaciones de desbaste y pulido se realizan diseñando 3 métodos diferentes que se aplican sobre ambos materiales:

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Método A: se inicia con un desbaste manual con lijas de SiC de granulometrías 400, 600, 1000 y 1200 en pulidoras manuales rotativas a una velocidad intermedia, utilizando como refrigerante agua destilada. El pulido también se realiza de forma mecánica a la misma velocidad con paños y pasta de diamante de 6 µm, 3 µm y 1 µm y utilizando como refrigerante alcohol etílico. Finalmente, para revelar la microestructura el ataque metalográfico empleado es el reactivo de Kroll (90 ml de agua desmineralizada, 8 ml de ácido nítrico y 2 ml de ácido fluorhídrico) a temperatura ambiente.

Método B: se utiliza desbaste semiautomático utilizando papeles de SiC de granulometrías 400 a 1500 y refrigerante agua, en una pulidora Struers con mínima presión y velocidad baja controlada. El ataque metalográfico se lleva a cabo con una solución de 2 ml de ácido fluorhídrico, 5 ml de ácido nítrico y 43 ml de agua desmineralizada (Zahran et al., 2016). El procedimiento de ataque consiste en una primera inmersión (a temperatura ambiente) durante 10 minutos, seguida por dos etapas adicionales de 5 minutos cada una. Entre cada una de las etapas se realizan enjuagues con agua abundante y alcohol etílico, finalizando con un secado de la superficie (aire seco).

Método C: para evitar las posibles deformaciones consecuencia del pulido mecánico, se emplea pulido químico sin desbaste previo y luego ataque químico. A tal fin, se utiliza el mismo reactivo que en el método B. Entre cada etapa se realizan enjuagues con agua y alcohol etílico, finalizando con un secado de la superficie.

Las muestras luego se observan mediante microscopía óptica utilizando un microscopio Olympus GX 51 que cuenta con un analizador de imágenes Material Plus y microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo FEI Quanta 200. Las mediciones de microdureza se llevaron a cabo con un microdurómetro Leco LMT 300.

Resultados y discusión

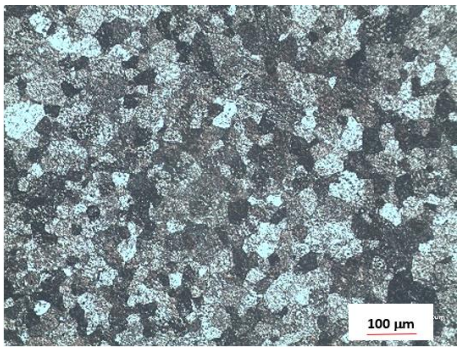
En la Tabla 1, se detalla la composición química obtenida de las barras de Ti G2 y Ti G5.

Tabla 1: Composición química de las barras de Ti (G2) y Ti (G5) en (% wt.)

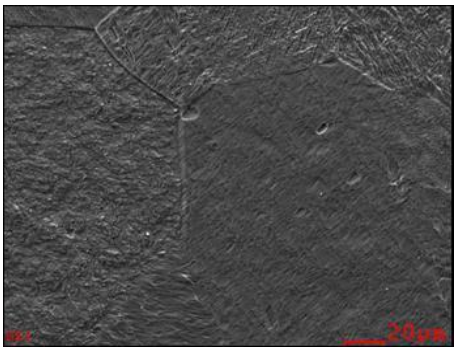
Muestra	% Fe	V	Al	C	Ti
Ti G2	0,07	<0,05	0,03	0,12	Resto
Ti G5	0,18	3,49	5,07	0,08	Resto

La evaluación de los métodos de preparación de muestras A, B y C descriptos previamente, se realizaron sobre ambos materiales Ti G2 y Ti G5.

En el caso del estudio microestructural de la barra de Ti G2 (c.p.), el corte de las muestras se hace con un disco de diamante y se selecciona una baja velocidad (150 rpm, refrigerando con fluido de corte). Todas las muestras se embuten en baquelita y posteriormente se realizan los pasos detallados en cada método. Se detallan para el Ti G2 los resultados obtenidos con el método A, por considerarlo el más crítico al contemplar pasos de desbaste y pulido manual y ataque (de acuerdo con lo descripto en la metodología). La microestructura observada mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), no evidencia la presencia de fases atípicas generadas por deformación (Melia et al., 2022). Se puede comprobar que existen granos equiaxiados de fase α, recristalizados y estabilizados (con bordes de grano rectos y presencia de puntos triples). En la Figura 2 (a y b), se presentan las imágenes obtenidas por ambas técnicas de microscopía que confirman lo mencionado.



(a) Estructura de granos de fase α presente en la muestra de Ti G2, observada mediante microscopía óptica.



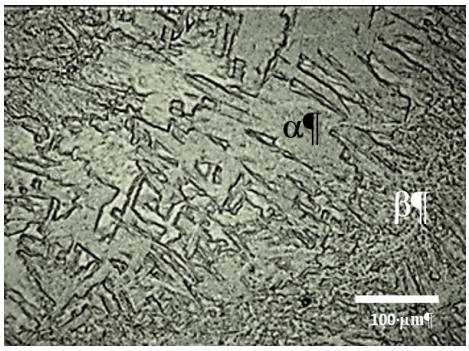
(b) Estructura de la fase α presente en la muestra de Ti G2, observada mediante (SEM).

Figura 2: Aspecto microestructural de la fase a observada en la muestra de Ti G2 mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM) sobre la muestra preparada con método A.

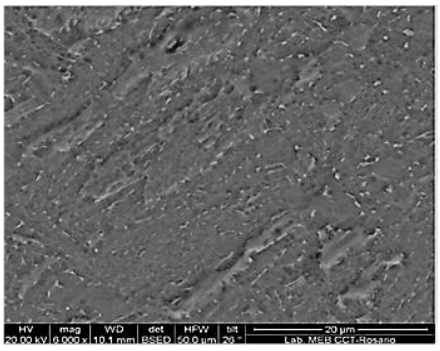
AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Para el mismo material, los pasos asociados a los métodos B y C resultan menos exigentes aún a nivel superficial. En el caso del método B, al utilizar etapas de pulido con pulidora semiautomática, se puede controlar con mayor precisión tanto la velocidad como la presión de pulido. El ataque metalográfico aplicado en el método B funciona dando resultados similares a los obtenidos en el método A. El método C, no incluye la deformación excesiva en el Ti G2 dado que sólo se trata de pulido y ataque químico. Se puede confirmar que, para el Ti G2, resultan aceptables tanto las condiciones de corte seleccionadas como las de preparación de muestras por los tres métodos A, B y C dado que no se evidencia la presencia de fases cúbicas atípicas en la microestructura entre otros defectos de pulido (Melia et al., 2022; Vander Voort, 2014; Zahran et al., 2016). Particularmente, el método C se considera favorable en cuanto a la disminución de tiempo de preparación de muestras y disminución de los gastos en insumos de pulido. En cuanto a la evaluación mecánica, se decidió reportar la microdureza correspondiente al método A, considerado el más crítico por incluir operaciones manuales de desbaste y pulido susceptibles de inducir deformaciones.

En el caso de las muestras de la aleación de Ti G5 (Ti6Al4V), la microestructura bifásica (α+β) también se considera de compleja preparación. Utilizando el Método A (con las condiciones descriptas), se ha podido revelar la microestructura de la barra sin inconvenientes y utilizando el mismo reactivo metalográfico que para el Ti G2. En la Figura 3 (a y b), se presentan las imágenes obtenidas por microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).



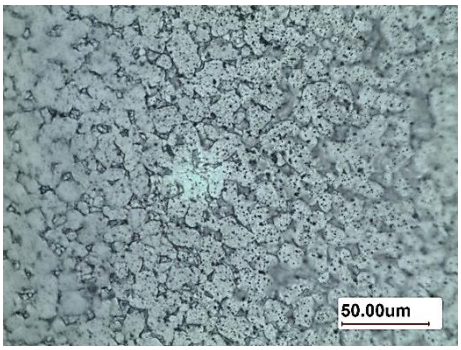
(a) Estructura bifásica (α+β) presente en la muestra de Ti G5, observada por microscopía óptica.



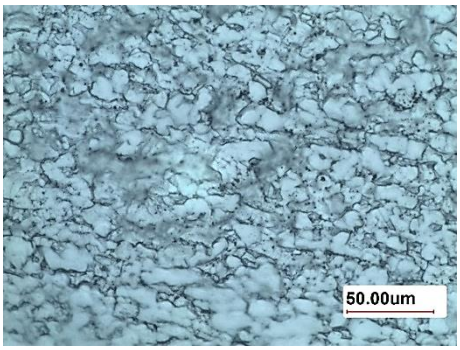
(b) Estructura bifásica (α+β) presente en la muestra de Ti G5, observada mediante (SEM).

Figura 3: Aspecto de la estructura bifásica (α+β) observada en la muestra de Ti G5 mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).

Si bien el método A, bajo las condiciones descriptas ha funcionado para la preparación de la muestra de Ti G5 con la característica bifásica compleja, se ha considerado también relevante aplicar los métodos B y C. No obstante, cabe mencionar que se han obtenido en ambos métodos (con las condiciones establecidas), resultados favorables. En las figuras 4 (a y b) se presentan imágenes obtenidas para el Ti G5 mediante microscopía óptica correspondientes a resultados con los métodos B y C, que permiten verificar que dichos procedimientos de preparación de muestras son factibles de utilizar.



(a) Estructura bifásica del Ti G5 revelada mediante el método B, observada por microscopía óptica



(b) Estructura bifásica del Ti G5 revelada mediante el método C, observada por microscopía óptica.

Figura 4: Aspecto de la estructura bifásica del Ti G5 observada mediante microscopía óptica sobre muestras preparadas mediante los métodos B y C.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tal como se puede notar, en las observaciones realizadas para el Ti G5 con los tres métodos (A, B y C), se pueden identificar las fases (α+β). Es importante comentar que mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se evidencia que la fase β respecto de la fase α presenta distinta rugosidad superficial. Esto se debe a que la fase β, es estabilizada en este caso mediante el elemento V y tiene una estructura cristalina BCC, lo que puede modificar su comportamiento respecto a la fase α (HCP) estabilizada con Al.

Con el objetivo de verificar si existen impactos desfavorables de los Métodos (A, B y C) de preparación metalográfica sobre el comportamiento mecánico de los materiales Ti G2 y Ti G5, se completa el estudio microestructural realizado mediciones de microdureza. En la Figura 5, se presentan las curvas de microdureza de ambos materiales en correlación con las bandas de valores previstos por la bibliografía (Peters et al., 2003).

La curva correspondiente al Ti G2 (c.p.) preparada utilizando el Método A (considerado el más crítico para generar deformaciones o defectos), se halla completamente dentro de los valores de la banda de microdurezas posibles para el material (indicada con un recuadro gris). En el caso del Ti G5, los tres métodos de preparación de las muestras (A, B y C) proporcionan valores dentro de la banda de valores de microdureza posibles para el Ti G5 (indicada con un recuadro de color celeste).

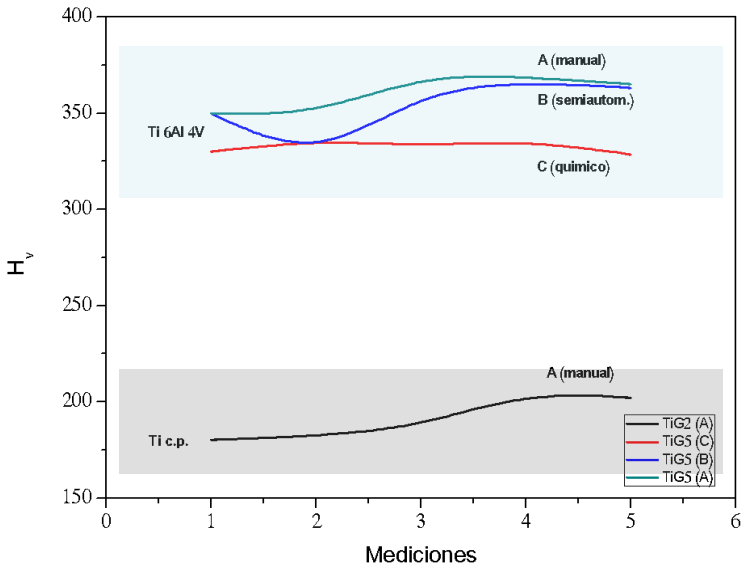


Figura 5: Comparación de los valores de microdureza obtenidos para las barras Ti G2 y Ti G5 en función de los métodos de preparación.

En base a los resultados obtenidos sobre las muestras de Ti G2 (c.p.) y Ti G5 se puede considerar que los procedimientos de preparación de muestras metalográficas deben considerar las condiciones detalladas en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de procesamiento metalográfico de Ti G2 y Ti G5.

Material	Proceso de corte	Desbaste y pulido mecánico	Pulido y ataque químico
Ti G2 Ti G5	• Disco diamantado o disco de corte específico para Ti • Baja velocidad de corte (δ 150 r.p.m.). • Utilizar refrigeración abundante con fluido de corte	• *Manual*: operación de desbaste manual con lijas SiC (400, 600, 1000 y 1200) con velocidad de rotación intermedia y utilizando como refrigerante agua destilada o desmineralizada. • *Pulido manual*: contempla paños y pasta de diamante de 6 µm, 3 µm y 1 µm y refrigerante alcohol etílico. • Con pulido semiautomático: desbaste mecánico con lijas de 400	• Pulido químico: la muestra embutida, se sumerge durante 10 min a temperatura ambiente en el reactivo sin desbaste previo. Reactivo: 2 ml HF, 5 ml NO_3H y 43 ml H_2O desmineralizada (fresco). • El ataque finaliza con 2 etapas de inmersión de 5 min cada una.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

		a 1500, utilizando refrigerante agua. En la práctica seleccionar la presión más baja y menor velocidad disponible en el equipo.	● Entre cada etapa se lava la muestra con agua abundante y alcohol etílico y se seca con aire seco.

Los reactivos metalográficos utilizados en el Método A como en el B/C han resultado buenas alternativas para revelar tanto la estructura del Ti G2 (fase α) como de la aleación de Ti G5 con estructura (α+β).

Conclusiones

Los tres métodos (A, B y C) de preparación de muestras de Ti G2 (c.p.) y Ti G5 (Ti6Al4V) permitieron revelar las estructuras (monofásica y bifásica) presentes en cada caso de manera favorable y sin generar fases atípicas no deseadas.

Es importante comentar que el estudio permitió comprobar que, bajo las condiciones establecidas en cada protocolo, no se inducen modificaciones en las propiedades mecánicas como consecuencia de la deformación, dado que los valores de microdureza se hallan dentro de los esperados en ambos casos de acuerdo con la bibliografía consultada.

Otro resultado de gran relevancia es que el método C (pulido y ataque químico) además de revelar la estructura de ambos materiales, no genera deformaciones, ahorra tiempo de preparación y costos de insumos metalográficos.

Referencias

Lütjering, G., Williams, J. C., & Gysler, A. (2000). Microstructure and mechanical properties of titanium alloys. In *Microstructure And Properties Of Materials: (Volume 2)* (pp. 1-77). https://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Pressure_vessels/titanium_4311_chap01.pdf

Melia, M., Tartalini, V., Avalos, M., Brandaleze, E. Análisis de la formación atípica de fase cúbica centrada en las caras en aleaciones de titanio comercialmente puro tratadas térmicamente. 20º Congreso Internacional de Materiales – SAM CONAMET. 2022. Recuperado de: http://intema.gob.ar/sam2022/assets/files/libro_de_resumenes_2022.pdf. ISBN 978-987-48436-3-0

Peters M., Hemptenmacher J., Kumpfert J., Leyens, C., (2003). Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. In *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*. WILLEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Winheim. (pp. 1-36). ISBN: 3-527-30534-3

Vander Voort, G. (2014). Metallographic preparation of titanium and its alloys. *Solutions Mater. Prep., Test. Anal*, *3*(3), 828-834.

Zahran, R., Rosales Leal, J. I., Rodríguez Valverde, M. A., & Cabrerizo Vílchez, M. A. (2016). Effect of hydrofluoric acid etching time on titanium topography, chemistry, wettability, and cell adhesion. *PloS one*, *11*(11), e0165296.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Análisis de la influencia del área efectiva de unión en el desempeño a fatiga de soldaduras PFSSW

Analysis of the Influence of the Effective Bonding Area on the Fatigue Performance of PFSSW Welds

Presentación: 26/09/2025

Pablo Catelli[1], Joaquín Ballerini[1]
pocatelli@comunidad.unnoba.edu.ar

Gianluca Lombardo[1], Patricio Arrien[1], Alejandro Mateos[1]

1. Laboratorio de Ensayos de Materiales y Estructuras (LEMEJ) – Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires – CIC, Junín, Argentina.

Resumen

La soldadura de puntos por resistencia (RSW: Resistance Spot Welding) es el método más utilizado en la industria automotriz para la fabricación de carrocerías. En los últimos años surgió, como una alternativa a RSW, la soldadura de puntos por fricción y agitación con proyección (PFSSW: Projection Friction Stir Spot Welding), que presenta ventajas en la unión de materiales más ligeros, resistentes y de espesores delgados. El fenómeno de fatiga mecánica es la principal causa de falla en estos componentes sometidos a carga cíclica. El objetivo de este trabajo es analizar la influencia del área efectiva de unión en el desempeño a fatiga de Soldaduras de Puntos por Fricción Agitación con Proyección en chapas de acero SAE 1005 de 0,9 mm de espesor. Para ello se realizó un estudio mecánico y metalográfico de 5 uniones soldadas, 4 uniones fueron sometidas a un ciclo de solicitaciones de corte por tracción a niveles escalonados, aplicados a una velocidad de 1 mm/min, luego se cortaron en sentido longitudinal para su estudio metalográfico. La unión restante se ensayó a rotura con una velocidad de aplicación de carga de 100 mm/min y posteriormente se analizó la zona de fractura. Se realizaron mediciones de la zona efectiva de unión a través de imágenes. El análisis permitió establecer una correlación entre los niveles de carga y el diámetro de soldadura que actúa cómo ligamento resistente a fatiga luego de la aplicación del primer ciclo de carga; condición que influye en el factor de intensidad de tensiones inicial, parámetro clave utilizado por la mecánica de la fractura en la evaluación del desempeño a fatiga.

Palabras clave: Fatiga, Soldadura por Fricción Agitación por Puntos con Proyección, Área Efectiva.

Abstract

Resistance Spot Welding (RSW) is the most widely used method in the automotive industry for car body manufacturing. In recent years, Projection Friction Stir Spot Welding (PFSSW) has emerged as an alternative to RSW, offering advantages in joining lighter, stronger, and thinner materials. Mechanical fatigue is the main failure mechanism in these components subjected to cyclic loading. The aim of this work is to analyze the influence of the effective bonding area on the fatigue performance of PFSSW joints in 0.9 mm thick SAE 1005 steel sheets. To this end, a mechanical and metallographic study was conducted on five welded joints. Four of the joints were subjected to stepwise tensile-shear loading cycles, applied at a rate of 1 mm/min, and were then sectioned longitudinally for metallographic analysis. The remaining joint was tested to failure under a load

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

application rate of 100 mm/min, and the fracture zone was subsequently examined. Measurements of the effective bonding area were carried out using image analysis. The study allowed for establishing a correlation between the applied load levels and the weld diameter acting as the fatigue-resistant ligament after the first load cycle. This condition influences the initial stress intensity factor, a key parameter used in fracture mechanics for evaluating fatigue performance.

Keywords: Fatigue, Projection Friction Stir Spot Welding, Effective Area.

Introducción

La soldadura de puntos por resistencia (RSW: Resistance Spot Welding) es el proceso más utilizado para la producción de carrocerías de automóviles. Sus principales ventajas son su rapidez, automatización, economía y la posibilidad de producir uniones sin necesidad de material de aporte (M. Janota and H. Neumann, 2008), Sin embargo, este proceso resulta inadecuado para ciertos materiales modernos debido a la necesidad de implementar corrientes eléctricas más elevadas, la imposibilidad de garantizar un buen contacto entre chapas debido al efecto "Spring back" y los cambios microestructurales en la Zona Afectada por el Calor (ZAC) que afecta considerablemente la resistencia y la capacidad de absorción de energía de la unión (F. Nikoosohbat et al., 2010; S. S. Nayak et al., 2012; T. K. Pal y K. Bhowmick, 2012). Una de las variantes a este proceso es la soldadura de puntos por fricción agitación con proyección (PFSSW: Projection Friction Stir Spot Welding). Esta técnica emplea una herramienta sin pin y un soporte con una proyección estática de menor diámetro que el de la herramienta con el objetivo de alterar el flujo de material plastificado. La implementación de PFSSW para la unión de aceros por parte de los investigadores S.M. Mousavizade (2019) y A. Mateos (2022, 2024), ha demostrado su potencialidad para su uso en la fabricación de componentes automotrices.

Las discontinuidades en las soldaduras son un problema importante en la industria, especialmente cuando se considera carga cíclica. Los estudios de Gurney (1978) y Maddox (1970, 1974, 1991) demostraron que la fase de iniciación en la vida a fatiga de los componentes soldados se reduce notablemente debido a la presencia de defectos. Incluso en el caso de soldaduras de alta calidad (Grover, 1987), pueden formarse pequeños defectos con efectos perjudiciales para la integridad del componente. Dichos defectos pueden ser considerados como entallas que producen efectos de concentración de tensiones, dependiente de la profundidad y el radio de la raíz de la entalla. En este sentido, el enfoque de la mecánica de la fractura, que utiliza el factor de intensidad de tensiones K como parámetro fundamental, resulta de gran importancia en el desarrollo de modelos predictivos para evaluar el desempeño a fatiga de componentes soldados. Para la estimación del factor K en uniones de puntos solapadas, la zona de unión puede idealizarse como una inclusión rígida cilíndrica entre las chapas dónde el máximo valor de KI y KII ocurren en los puntos A y B de la Fig.1 (Pook, 1975; Swellam et al., 1994; Zhang, 1997, 2000).

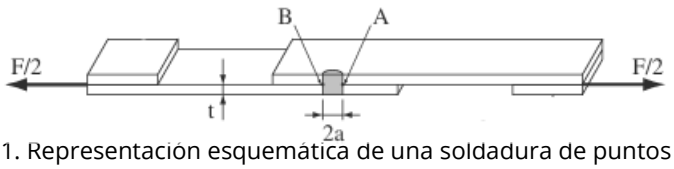


Figura 1. Representación esquemática de una soldadura de puntos solapada.

En este sentido, el objetivo de este trabajo es analizar la influencia del área efectiva de unión en el desempeño a fatiga de soldaduras PFSSW en chapas de acero SAE 1005, a partir de la realización de ensayos interrumpidos de corte por tracción y un análisis mecánico y metalográfico de las uniones.

Desarrollo

Metodología

Se ejecutaron 5 uniones soldadas mediante PFSSW conforme a la norma American Welding Society, AWS - D8.1M:2013. "Specification for automotive weld quality - resistance spot welding of steel" (American Welding Society, 2013) sobre chapas de acero SAE 1005 de 0,9 mm de espesor, con un ancho de 45 mm y largo de 120 mm.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La Fig.2 muestra la configuración utilizada para la ejecución de las soldaduras. Los parámetros de soldadura utilizados para el presente trabajo se muestran en la Tabla 1, los cuales fueron optimizados en estudios previos de S. M. Mousavizade y M. Pouranvari (2019) y de A. Mateos et al. (2021, 2022).

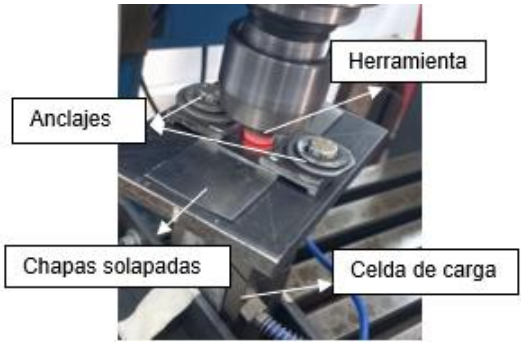


Figura 2. Configuración del proceso de soldadura.

Tabla 1. Parámetros de soldadura.

Herramienta	**Plana**
Velocidad de giro (rpm)	3000
Diámetro de herramienta [mm]	16
Velocidad de avance [mm/min]	8
Proyección [mm]	0,6
Diámetro de proyección [mm]	10
Precarga [kg]	10

Se realizó un ensayo de corte por tracción a todas las probetas: 4 fueron interrumpidos en diferentes escalones de carga, como se observa en la Tabla 2, con una velocidad de aplicación de 1 mm/min. La unión restante (PAC5) se ensayó a rotura con una velocidad de aplicación de carga de 100 mm/min y posteriormente se analizó la zona de fractura para establecer su diámetro efectivo de unión. La Fig.3 muestra la disposición de las probetas en los ensayos STT.

Tabla 2. Cargas máximas de ensayos

ID Probeta	**Carga máx (kN)**
PAC1	1,0
PAC2	2,3
PAC3	3,6
PAC4	4,9
PAC5	6,8

Figura 3. Disposición de probetas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se realizó un corte central en el plano longitudinal de las 4 probetas sometidas a ensayos interrumpidos, para lo cual se utilizó una cortadora metalográfica. Luego se embutieron las muestras en resina. Se realizó el desbaste de las probetas en una pulidora metalográfica rotativa con papeles de grano de 60, 80, 120, 240, 400, 600 y 1000, refrigerando con agua. La limpieza de las probetas se realizó con una lavadora ultrasónica y alcohol. Posteriormente, se realizó un pulido fino con pasta diamantada de 6 µm y 1 µm, con limpieza intermedia. Para el ataque químico, se empleó una solución de Nital al 2%.

Se tomaron imágenes de las probetas a través de una lupa metalográfica y un microscopio metalográfico. A partir de las macrografías obtenidas, se determinó el diámetro de los cortes longitudinales a la unión y en el caso de la muestra PAC5 el diámetro se midió directamente en la zona de fractura luego del ensayo como puede verse en la Fig.4. Esto se realizó por medio del programa Image J. Posteriormente se realizó una comparación del ángulo, apertura de la interface y de la distancia a la zona afectada por el calor (ZAC) de la punta de la misma (Dz). Para ello se utilizó la PAC2 de referencia y una probeta de ensayos a fatiga previos, denominada P04. Esto puede verse en la Fig.5 y Fig.6. Las condiciones del ensayo a fatiga utilizadas fueron R = 0,1, frecuencia 2,5 Hz y amplitud de carga de 1926 N con una carga máxima de 2108 N.

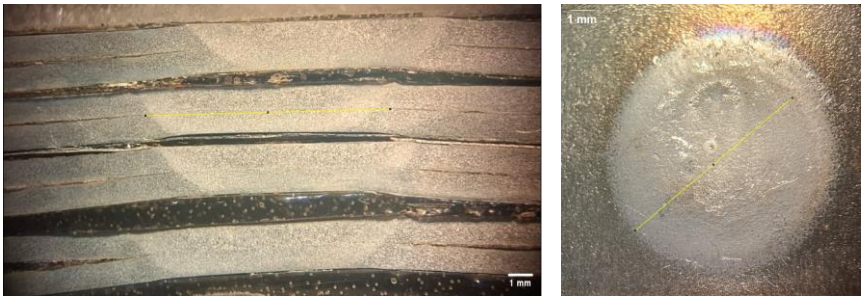


Figura 4. Macrografía de las probetas (izquierda) y zona de fractura PAC5 (derecha).

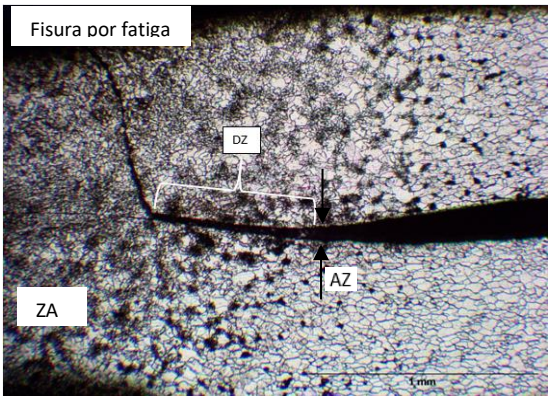
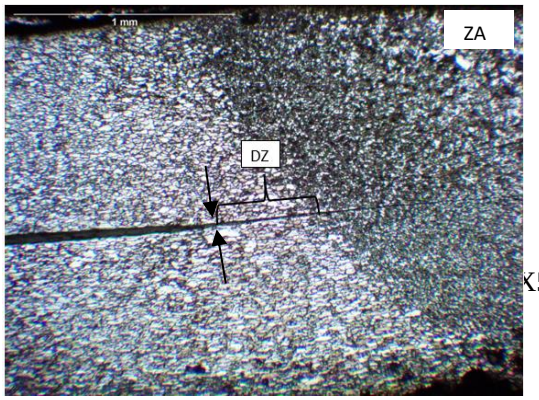


Figura 5. Micrografía P04



X50-PAC2

Figura 6. Micrografía P02

Resultados

En la Fig.7 se muestran los resultados del área efectiva de unión obtenida de las mediciones realizadas en las probetas analizadas mediante metalografía y en la Fig.8 se muestra la diferencia entre las puntas de la interface. En la Tabla 3 se presentan los resultados de las mediciones realizadas sobre las probetas PAC2 y P04. En la Fig.9 se presenta la curva de ensayo a rotura de la probeta PAC5.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

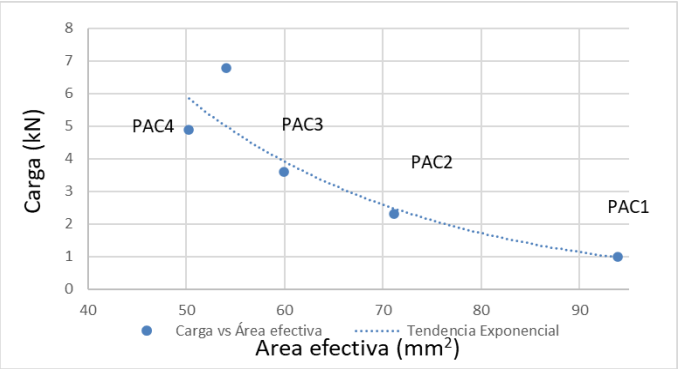


Figura 7. Relación carga aplicada vs área efectiva de unión en soldaduras sometidas a ensayos STT interrumpidos.

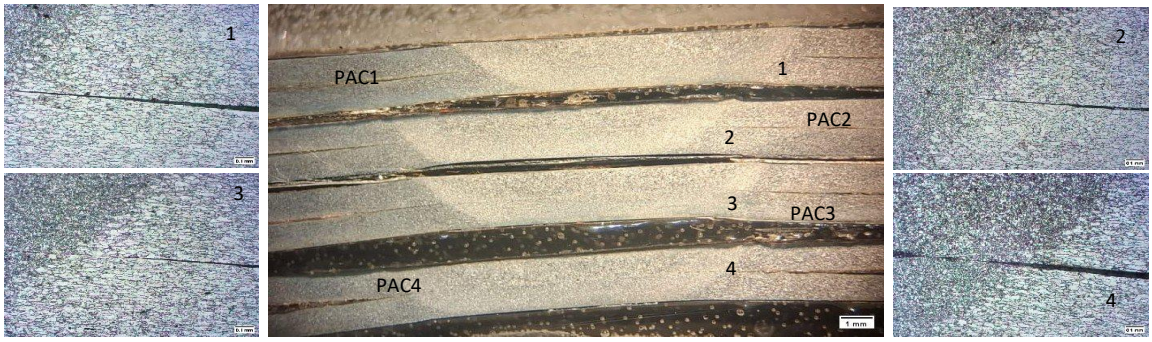


Figura 8. Micrografía de la interface de medición

Tabla 3. Mediciones PAC2 y P04

	PAC2	**P04**
Ángulo de la punta de la interface (°)	2	8
Distancia – ZAC (mm)	0,7	-0,3
Apertura de la interface en inicio ZAC (mm)	0,03	0,06

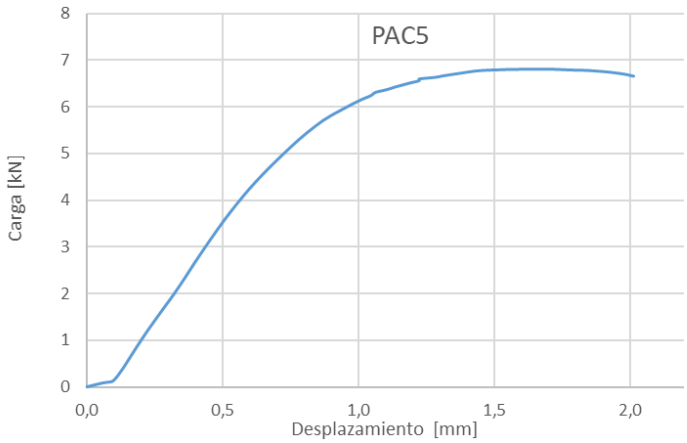


Figura 9: Ensayo STT probeta PAC5.

Discusión

Existe una relación entre la amplitud de carga aplicada y la zona de unión efectivamente resistente a la fatiga. A medida que la carga máxima es más alta y no ha ocurrido una zona plástica generalizada de la unión, la zona efectiva se reduce, encontrando una zona de estabilización en un rango de 50-60 mm^2 , como puede verse en la Fig.7. Este efecto condiciona la ubicación y geometría de la punta de la interface que puede localizarse dentro o fuera de la ZAC, tal como se muestra en la Fig.8, influyendo en la condición inicial del factor de intensidad de tensiones K durante solicitaciones dinámicas. La comparativa entre la probeta PAC2 y P04, da indicios de que

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

existe una propagación inicial en dirección a la interface en modo II que cambia a propagación a modo mixto (I y II) en dirección al espesor para la amplitud de carga analizada. Esta transición es consistente con los modelos propuestos por Zhang (1997, 2000) para uniones de puntos solapadas, donde la evolución de la grieta depende de la interacción entre esfuerzos cortantes y tensiones normales en la interface.

Conclusiones

Considerando la aplicación de los niveles de carga interrumpidos como un primer ciclo de fatiga, la carga máxima condiciona la zona inicial efectivamente resistente a la fatiga y su localización, condicionando la microestructura y la resistencia a los mecanismos de propagación. La propagación de fisuras por fatiga evoluciona desde un modo II a un modo combinado (I y II). El análisis realizado pone de manifiesto que las uniones PFSSW pueden desarrollar mecanismos de falla complejos lo que refuerza la necesidad de modelos predictivos específicos. Como trabajo futuro, se propone analizar mediante modelado numérico las diferentes geometrías de la interface para los niveles de carga empleados a fin de estimar el K aplicado inicial y aplicar modelos fractomecánicos predictivos de vida a fatiga.

Referencias

American Welding Society. (2013). *Specification for automotive weld quality: Resistance spot welding of steel* (AWS D8.1M:2013). American Welding Society

Grover, J. L. Initial flaw size estimating procedures for fatigue crack growth calculations, Proceedings of the International Conference on Fatigue of Welded Construction. Edited by S. J. Maddox, Brighton; pp. 275 285, 1987.

Gurney, T. A. Fatigue of welded structures, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1978.

Janota, M. and Neumann, H. "Share of Spot Welding and Other Joining Methods in Automotive Production," *Welding in the World*, vol. 52, no. 3–4, pp. 12–16, Mar. 2008, doi: 10.1007/BF03266625.

Maddox, S. J. Calculating the fatigue strength of welded joints using fracture mechanics, Met. Const. Weld. J. 1970; 17(8): 327-331.

Maddox, S. J. Assessing the significance of flaws in welds subject to fatigue, Weld. J. 1974; 53(9): 401s-409s.

Maddox, S. J. An analysis of fatigue cracks in fillet welded joints, Int. J. Frac. 1975; 11(2): 221-243.

Maddox, S. J. The effect of mean stress on fatigue crack propagation. A literature review, Int. J. Frac. 1975; 11(3): 389-408.

Maddox, S. J. Fatigue strength of welded structures, 2nd ed., Abington Publishing, 1991.

Mateos, A., Castillo, M. J., Lombera, G. and Pelayo, and Lombera, G., "Puesta a punto de la técnica de soldadura por fricción agitación de puntos con proyección," 2021.

Mateos, A., Castillo, M. J., Lombera, G. and Pelayo, M., "Análisis de las velocidades de descenso y rotación en el desempeño de la soldadura por fricción agitación por puntos con proyección," 2022, *Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina*.

Mateos, A. *et al.*, "Análisis comparativo de uniones soldadas por fricción agitación por puntos con proyección en acero al carbono y dual phase," 2024

Mousavizade, S. M. and M. Pouranvari, "Projection friction stir spot welding: a pathway to produce strong keyhole-free welds," *Science and Technology of Welding and Joining*, vol. 24, no. 3, pp. 256–262, Apr. 2019, doi: 10.1080/13621718.2018.1521068.

Nayak, S. S. E. Biro, and Y. Zhou, "Resistance Spot Welding of Dual-phase Steels: Heat affected zone softening and tensile properties," *ASM Proceedings of the International Conference: Trends in Welding Research*, Jun. 2012

Nikoosohbat, F., Kheirandish, S., M. Goodarzi, M. Pouranvari, and S. P. H. Marashi, "Microstructure and failure behaviour of resistance spot welded DP980 dual phase steel," *Materials Science and Technology*, vol. 26, no. 6, pp. 738–744, Jun. 2010, doi: 10.1179/174328409X414995.

Pal, T. K. and Bhowmick, K "Resistance Spot Welding Characteristics and High Cycle Fatigue Behavior of DP 780 Steel Sheet," *J Mater Eng Perform*, vol. 21, no. 2, pp. 280–285, Feb. 2012, doi: 10.1007/s11665-011-9850-2.

Zhang, S. (1997). Stress intensities at spot welds. *International Journal of Fracture, 88*(2), 167–185. https://doi.org/10.1023/A:1007391125681

Zhang, Y., & Taylor, D. (2000). Sheet thickness effect of spot welds based on crack propagation. *Engineering Fracture Mechanics, 67*(1), 55–63. https://doi.org/10.1016/S0013-7944(00)00062-8

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Instrumentación de la máquina de ensayo de Charpy para la medición de tenacidad a la fractura dinámica

Instrumentation of the Charpy testing machine for measuring dynamic fracture toughness

Presentación: 26/09/2025

Pablo Salman[1]
pablosalman@hotmail.com

Directores: Ceferino Steimbreger[1]**, Facundo Quiñones**[2]

1.Departamento de Mecánica Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Argentina.
2.Grupo de Control Automático y Sistemas, Departamento de Electrotecnia, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Argentina.

Resumen

El ensayo de Charpy mide la energía absorbida en el impacto de un péndulo sobre una probeta estandarizada. Los resultados son cualitativos y sirven comúnmente para comparar materiales o realizar controles de calidad. La instrumentación del péndulo permite obtener más información del material, mediante la construcción de una curva carga-desplazamiento. Para ello, debe medirse la fuerza y posición del péndulo durante el ensayo, lo cual implica un sistema de adquisición de alta frecuencia. Luego, mediante el procesamiento de datos, se puede determinar un parámetro fractomecánico de interés. El objetivo del presente trabajo es instrumentar un péndulo de Charpy según la norma ISO 14.556.

Palabras clave: Tenacidad Dinámica a la Fractura, Ensayo de Charpy Instrumentado, Normas Internacionales.

Abstract

The Charpy test measures the energy absorbed in the impact of a pendulum on a standardized test piece. The results are qualitative and are commonly used to compare materials or perform quality controls. The pendulum instrumentation allows more information about the material to be obtained by constructing a load-displacement curve. To do this, the force and position of the pendulum must be measured during the test, which requires a high-frequency acquisition system. Then, through data processing, a fracture mechanics parameter of interest can be determined. The objective of this work is to instrument a Charpy pendulum according to ISO 14.556.

Keywords: Dynamic Fracture Toughness, Instrumented Charpy Test, International Standards.

Introducción

Al caracterizar la integridad de un elemento mecánico, se debe considerar la naturaleza de la solicitación de diseño. Para aquellos casos donde el elemento se somete a una solicitación dinámica, es importante cuantificar su respuesta ante la misma, pues el comportamiento del material es diferente al mostrado ante una carga estática. Desde el punto de vista fractomecánico, existen distintos tipos de ensayos que permiten evaluar el comportamiento dinámico de un material, entre los que se destaca el ensayo de Charpy Instrumentado. Este ensayo es similar a su contraparte convencional, con la diferencia de que, al instrumentar la máquina, se

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

adquiere una mayor cantidad de mediciones que pueden emplearse para calcular parámetros de interés. Dentro de estos parámetros, se encuentra la Tenacidad a la Fractura Dinámica. Para su obtención, tanto la *American Society of Testing Material* (ASTM) como la *International Standard Organization* (ISO) exigen que la máquina de ensayo cumpla con la norma ISO 14.556 (2023). Esto incluye tanto su puesta a punto como su instrumentación. En el primer caso, la puesta a punto de la máquina consiste en la realización de verificaciones y calibraciones, que deben llevarse a cabo de manera regular y estructurada, con trazabilidad comprobable. En cuanto a la instrumentación, se requiere la medición durante el impacto de la fuerza del péndulo y su posición a alta frecuencia de adquisición. Si se satisfacen estos requerimientos, se favorece la repetibilidad de los ensayos y la obtención de resultados comparables con otros ensayos desarrollados con máquinas homólogas bajo norma.

El Departamento de Mecánica Aplicada de la Universidad Nacional del Comahue cuenta con un péndulo de Charpy que se encuentra parcialmente instrumentado (Renaudo, 2010) (D'anna, 2011) y que, actualmente, permite realizar únicamente ensayos de Charpy convencional. En el presente trabajo, se analiza la instrumentación actual del péndulo, y se proponen mejoras y modificaciones que consideren los avances actuales en la electrónica para la obtención de datos más confiables. En tal sentido, se estudia también la adquisición y procesamiento de las mediciones para la obtención de la tenacidad a la fractura dinámica.

Desarrollo

Método Experimental

La metodología consiste en la implementación de los sensores y electrónica necesaria para la adquisición, filtrado y almacenamiento de las señales de interés. Las características de esta implementación están basadas en la norma ISO 14.556-23 (2023), la cual estipula que es necesaria la medición de la fuerza de impacto del péndulo y la posición durante el ensayo. Este registro debe realizarse una frecuencia de al menos 250 KS/s (250.000 muestras por segundo) con una resolución de 10 *bits*. Sin embargo, el documento no especifica la utilización de un sistema de medición en particular, por lo que queda a criterio del instrumentista la selección del sistema de adquisición, tanto para los sensores como para la arquitectura electrónica.

El péndulo de Charpy se encuentra actualmente instrumentado con un detector capacitivo próximo a la posición de las mordazas de sujeción de la probeta, con el objetivo de acotar la adquisición de datos durante el ensayo, y un puente de *Wheatstone* compuesto por cuatro *strain gages*, todos instalados en el péndulo de impacto. El sistema original, también contaba con un sistema de adquisición electrónico compuesto por un amplificador y un filtrador de señales analógicas, sincronizadas mediante un microcontrolador. Este último, a su vez, se comunicaba con un *software* de procesamiento de datos, el cual permitía el relevamiento de la curva fuerza-tiempo obtenida durante el ensayo.

La prueba del sistema con una probeta estándar mostró errores durante la realización del ensayo, por lo que se realizó un control de integridad de los componentes. En particular, se encontró una avería en el conversor analógico-digital, y que uno de los *strain gages* estaba desoldado. Asimismo, se observó que existen actualmente alternativas más eficientes para la adquisición y procesamiento dinámico de datos que los componentes empleados en la instrumentación original. Por tal motivo, se realizó un análisis de *benchmarking* y se evaluaron distintas posibilidades para cumplir los requerimientos de la norma. Para la medición de la posición en función del tiempo, se pueden emplear, por ejemplo, un *encoder*, un interferómetro o un acelerómetro. Esta última alternativa resulta una opción más conveniente en el entorno académico, debido principalmente a su bajo costo comparativo. Por otro lado, para la adquisición de la fuerza de impacto, las opciones más comunes son los sensores piezoeléctricos, o el puente de *Wheatstone* compuesto por cuatro *strain gages* que fue documentado por Renaudo (2010). Luego de soldar el *strain gage* averiado, se verificó que este sistema funcionaba correctamente, por lo que se decidió mantenerlo para la presente instrumentación. Esta configuración está compuesta por dos *strain gages* activos (alineados con el eje del impacto) y dos pasivos (transversales al mismo). Esta disposición aumenta la sensibilidad de la medición y, al mismo tiempo, compensa los efectos de la temperatura (HBM, 2024). La instalación del puente de *Wheatstone* se observa en la Figura 1, conforme a lo desarrollado por Renaudo (2010).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

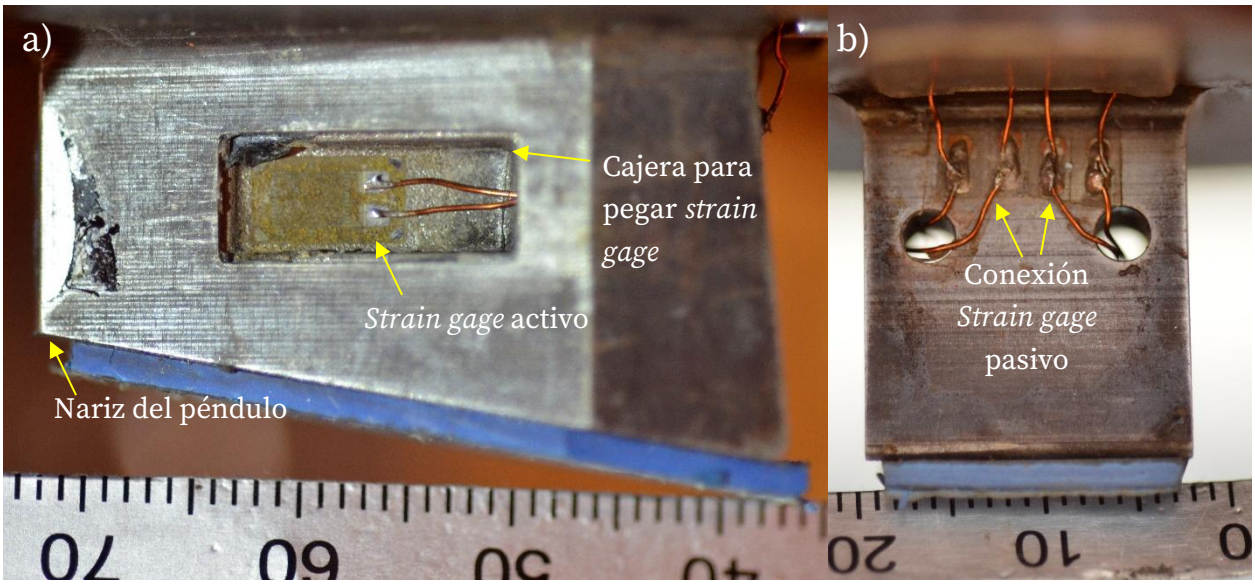


Figura 1. Montaje del puente de Wheatstone en el péndulo. a) *Strain gages* activos en cara lateral del impactador. b) Conexiones eléctricas de los *strain gages* pasivos en cara trasera del impactador. Renaudo (2010).

Si bien, la implementación de una nueva arquitectura electrónica permite la medición de las variables de interés, la máquina debe calibrarse para realizar adecuadamente el ensayo de Charpy Instrumentado bajo norma. El objetivo de las calibraciones es cuantificar la respuesta del sistema a un estímulo dado. La manera de lograr esto es mediante la determinación de los factores de conversión. En el caso particular del Charpy Instrumentado, los factores de conversión representan la relación entre la fuerza de impacto y la tensión medida a la salida de los sensores. Debido a la naturaleza dinámica del ensayo, es necesario hacer tanto calibración en régimen estático como dinámico, obteniendo así dos respectivos factores de conversión.

En el caso de la medición de la aceleración del péndulo, se corrigen las lecturas de los tres ejes del acelerómetro. En reposo, el sensor debe medir una magnitud de 1*g* (por el efecto de la gravedad) entre todas sus componentes y, además, debe presentar linealidad en cada uno de ellos. De esta forma, se alinea cada componente con la gravedad para verificar si efectivamente miden 1*g*. De este procedimiento se determina que los tres ejes presentan desviaciones en su *bias* (linealidad) y en su *off-set* (ordenada al origen), por lo que se tienen que aplicar las correcciones.

Para la determinación del factor de conversión estático del puente de *Wheatstone* se utiliza la metodología descripta por Ireland (1974), quien propone la utilización de probetas estandarizadas de calibración, bajo las normas ASTM E23-23 (2023) y ASTM E1820-23b (2023). El péndulo se apoya sobre una entalla realizada a la probeta, mientras se le aplica una carga medida con una celda de carga calibrada colocada en serie. La aplicación de esta fuerza se realiza mediante un dispositivo *ad-hoc* (Renaudo, 2010), según la configuración de la Figura 2.

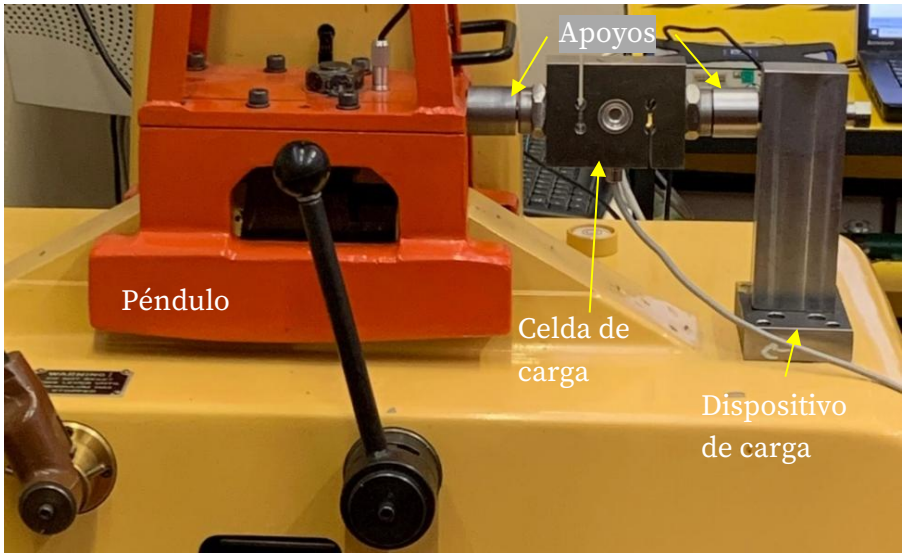


Figura 2. Configuración del sistema de medición de fuerza para la calibración estática. Renaudo (2010).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la calibración, se aplica una fuerza de forma incremental con pasos de 2 kN hasta un máximo de 16 kN, para luego descargar con pasos de igual magnitud, con el propósito de contemplar la no linealidad de la medición generada por los efectos de histéresis. Esta fuerza medida por la celda de carga, junto con el voltaje de salida del puente de *Wheatstone* se adquieren simultáneamente con el dispositivo *QuantumX* 1615B, y son posteriormente procesadas por el *software CatmanEasy*.

En cuanto a la calibración dinámica, es necesario tener completada la instalación de toda la estructura electrónica, pues se tiene que determinar en condiciones de ensayo reales, es decir, bajo una solicitación de impacto, con un gradiente temporal apreciable. Al ser una calibración, es importante disponer de un patrón de referencia, que varía en función del procedimiento empleado. De esta forma, es posible aplicar distintas metodologías para la determinación del factor de conversión dinámico, de las cuales se consideran las siguientes:

1. Comparación de la energía de impacto registrada en el dial del péndulo con la determinada a partir de la curva fuerza-desplazamiento adquirida.
2. Determinación de la fuerza de impacto y/o de la energía absorbida en el dial de la máquina, en ensayos sobre probetas calibradas para distinta energía, diámetro de la nariz del martillo y temperatura (NIST, s.f.).
3. Fabricación de probetas gemelas en materiales de alta calidad, y comparación entre las curvas fuerza-desplazamiento adquiridas con el péndulo instrumentad y máquinas análogas de otras instituciones.
4. Análisis Bayesiano para cuantificar el rango de magnitud del factor de conversión dinámico aceptable.

Resultados y Discusión

Previo a la selección de los sensores se debe determinar la arquitectura electrónica que se implementará en la máquina. Sabiendo que se tienen que adquirir simultáneamente dos magnitudes, es imperativa la utilización de un microcontrolador que sincronice dichos procesos, por lo que se eligió un STM32F103C8T6. Esta sincronización estará dada por el *clock* interno del dispositivo, el cual conmutará de forma cíclica los estados de lectura y escritura de los componentes electrónicos, permitiendo el relevamiento, procesamiento y adquisición de señales a alta frecuencia. Debido a las limitaciones en el almacenamiento a alta velocidad de este dispositivo, se determinó la arquitectura electrónica mostrada en la Figura 3, basándose en los desarrollos realizados por D'anna (2011) y Ehinger (2015).

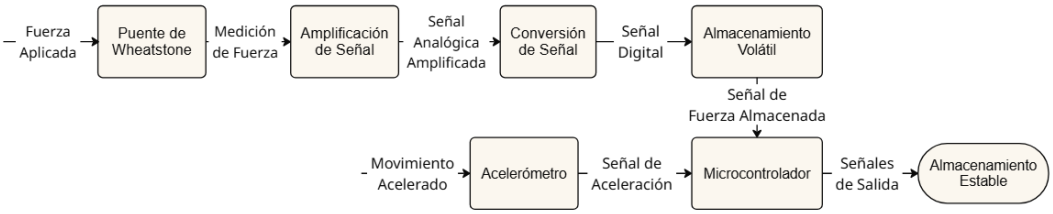


Figura 3. Arquitectura electrónica empleada en la instrumentación del péndulo.

El objetivo del circuito electrónico es almacenar las magnitudes medidas cumpliendo con las exigencias de la norma mencionada. En la Figura 3 se muestra un esquema donde se pueden ver dos grandes ramas: la superior, encargada del procesamiento de la señal analógica de la fuerza (proveniente del puente de *Wheatstone*), y la inferior, que solo se encarga de la medición de la aceleración, pues los módulos comerciales de los acelerómetros ya incluyen las etapas de amplificación y conversión de señal.

La selección de los componentes electrónicos se hizo teniendo en cuenta los requisitos recomendados por la norma ISO 14.556 (2023). Si bien en la Figura 3 se mostró la disposición de los distintos módulos electrónicos, es necesario desarrollar un circuito específico, teniendo como núcleo un circuito integrado en cada caso. En la Tabla 1 se detalla el componente núcleo para cada módulo y se indica la función que cumple en el mismo. Asimismo, se comparan los componentes utilizados previamente por D'anna (2011) para la instrumentación original, y se destacan las ventajas de las propuestas realizadas en este trabajo.

Debido a la utilización del adquisidor de señales *QuantumX* 1615B, en la calibración estática se relevó simultáneamente la deformación medida por el puente de *Wheatstone* y la fuerza aplicada sobre la probeta de calibración. La relación entre el voltaje de salida del puente de Wheatstone y la deformación del péndulo es lineal, por lo que la correlación entre estas dos variables es la misma que entre el voltaje y la fuerza aplicada. De esta forma, se obtuvo el gráfico de la Figura 4.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1. Resumen de la selección de los componentes electrónicos, y comparación con los componentes de la instrumentación original.

Módulo	Componente	Dispositivo	Nueva Prestación	Vieja Prestación	Función
Amplificación de Señal	AD817	Amplificador Operacional	Ganancia de 10 a una frecuencia de adquisición de 2 MS/s	Ganancia de 10 a una frecuencia de adquisición de 100 KS/s	Amplifica la señal a alta frecuencia de procesamiento. Filtra las señales de altas frecuencias. Adquiere la señal desde el puente de *Wheatstone*. Comunicación paralela
Conversión de Señal	AD7492	Conversor Analógico-Digital	12 bits de Resolución a 1,25 MS/s	12 bits de Resolución a 1,25 MS/s	Convierte la señal analógica a digital
Almacenamiento Volátil	CY7C1020D-10ZSXI	Memoria RAM Estática	Almacenamiento de 512KB. Bus de datos de 16bits. Frecuencia de Adquisición de 200 MS/s	Sin Almacenamiento de Datos	Retiene momentáneamente las señales digitales provenientes del conversor analógico-digital para luego transmitirlas al microcontrolador
Microcontrolador	STM32F103C8T6	Microcontrolador	Frecuencia de Procesamiento de 72 MHz. Comunicación serial y paralela. Memoria Flash de 64 KB	Frecuencia de Procesamiento de 48 MHz. Comunicación serial y paralela. Memoria Flash de 16 KB	Sincroniza el funcionamiento del resto de los módulos. Recibe temporalmente las mediciones provenientes del acelerómetro. Transmite las mediciones al módulo de Almacenamiento Estático
Almacenamiento Estático	SDCS2	Memoria MicroSD	Comunicación serial. 64 GB de almacenamiento	Sin Almacenamiento de Datos	Recibe los datos del ensayo provenientes del microcontrolador

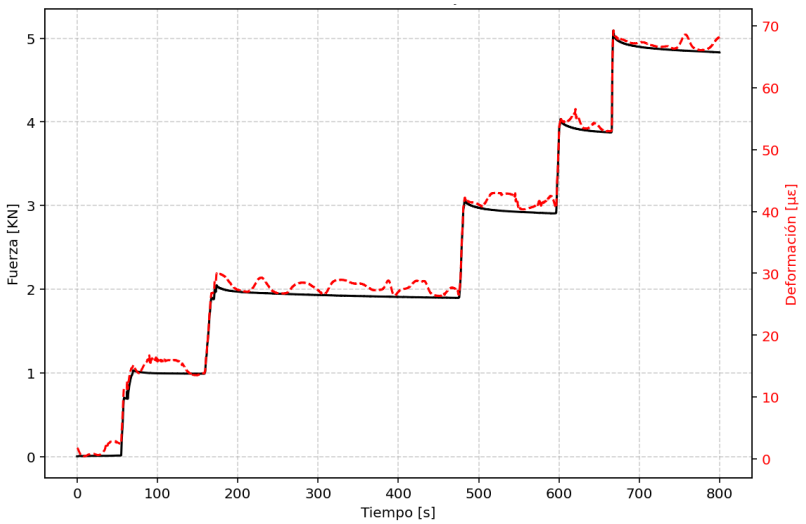


Figura 4. Curva adquirida en la calibración estática.

Se realizaron cuatro calibraciones estáticas distintas, cuyos resultados se muestran en la Tabla 2. Adicionalmente, se realizaron dos regresiones sobre los datos para estimar dos valores representativos del factor de conversión: uno constante y otro directamente proporcional a la deformación aplicada. Se puede apreciar que no hay una variación significativa entre los valores obtenidos en ambos casos. Debido a ello, la respuesta estática del sistema puede modelarse con un único factor de conversión constante, con valor promedio de 13,724 kN/µm/m.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2. Factores de conversión estáticos obtenidos en diferentes pruebas de adquisición.

Adquisición	c [kN/µm/m]	c_{lineal} [kN/µm/m]
1	13,473	-0,026·ε+13,743
2	13,471	-0,025·ε+13,738
3	13,847	-0,025·ε+13,738
4	14,105	0,02·ε+14,088
Promedio	13,724	-0,014·ε+13,577

Para la medición de la aceleración, se seleccionó el acelerómetro ADXL345, en conjunto con su módulo GY-291, el cual se instalará en la cara superior del péndulo de impacto. Este sensor permite la medición de la aceleración en tres ejes ortogonales, comunicándose serialmente con el microcontrolador. A su vez, tiene incorporado un conversor analógico-digital junto con un amplificador operacional, por lo que no es necesario un acondicionamiento externo de la señal de la aceleración. En lo concerniente a la calibración, como el equipo está diseñado para la medición a alta frecuencia de adquisición, la calibración consiste únicamente a la corrección de la señal, modificando el *bias* y el *off-set* de las mediciones obtenidas, utilizando la gravedad como referencia en tres posiciones conocidas, pudiendo determinar los factores de corrección en la medición.

Conclusiones

El diseño de la arquitectura electrónica de la máquina de ensayo de Charpy permite la adquisición en simultáneo tanto de la aceleración del péndulo como de su fuerza de impacto durante el ensayo. Esta propuesta cumple los requerimientos normativos y permitirá realizar ensayos de Charpy Instrumentado estandarizado. De este modo, se podrá diseñar el software de procesamiento de señales para la determinación de parámetros fractomecánicos dinámicos, siendo el más relevante para este estudio la tenacidad a la fractura dinámica, mediante la aplicación de la norma ISO 26.843 (2015).

Se pudo calibrar estáticamente la máquina de ensayos mediante un dispositivo confeccionado *ad-hoc*. En tal sentido, se realizaron cuatro ensayos para determinar el factor de conversión estático que ajusta correctamente las mediciones obtenidas en dicho proceso. Sin embargo, queda pendiente la calibración dinámica, que se realizará una vez montados sobre la máquina todos los elementos del circuito electrónico. La consideración de cuatro métodos de calibración resulta novedosa, y permitirá una comparación entre técnicas, y una correcta verificación del péndulo.

Referencias

ASTM International. (2023). *Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials* (ASTM E23-23).

ASTM International. (2023). *Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness* (ASTM E1820-23b).

D'anna, E. E. (2011). *Procesamiento Digital de la Señal de un Péndulo de Impacto de Charpy Instrumentado*. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

Ehinger, D. & L. Krüger (2015). *Dynamische Werkstoffprüfung. Moderne Methoden der WerkstoffprüFung*, pp. 181-215. https//doi.org/ 10.7795/550.20240606.

HBM. (2024). *Temperature Compensation of Strain Gauges*. Hottinger Brüel & Kjær (HBK). Recuperado de https://www.hbm.com/tw/6725/article-temperature-compensation-of-strain-gauges/

International Organization for Standardization. (2015). *Metallic materials — Impact test for low temperatures using notched specimens with a pendulum* (ISO 26843:2015).

International Organization for Standardization. (2023). *Metals — Charpy V-notch pendulum impact test — Instrumented test method* (ISO 14556:2023).

Ireland, D.R. (1974). *Procedures and Problems Associated with Reliable Control of Instrumented Impact Test*. ASTM STP 563.

NIST. (s.f.). *Charpy Machine Verification Program*. National Institute of Standards and Technology. Recuperado de https://www.nist.gov/programs-projects/charpy-machine-verification-program

Renaudo, F. E. (2010). *Instrumentación del Péndulo de Charpy*. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Comportamiento a fatiga de componentes metálicos con distribuciones de dureza y de tensiones residuales de compresión

Fatigue behavior of metallic components with hardness and compressive residual stress distributions

Presentación: 26/09/2025

Stefanía D'Amico[1]
stefaniaydamico@fi.mdp.edu.ar

Director: Mirco Chapetti[1]

1. INTEMA (Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales), CONICET-UNMDP, Av. Colón 10850 (B7606BWV), Mar del Plata.

Resumen

La fatiga mecánica es el principal mecanismo por el que ocurren las fallas de componentes metálicos. Para aumentar la resistencia a fatiga se aplican técnicas como el proceso shot peening que introduce tensiones residuales compresivas. En este trabajo se presenta una nueva metodología fractomecánica. Se utiliza el parámetro K^*de Kujawski, se calcula el factor intensidad de tensiones máximo aplicado K_{max} considerando las tensiones residuales compresivas y las tensiones aplicadas y se estima el umbral de propagación $K_{max,th}$ utilizando el modelo de Chapetti. Se comparan K_{max} y $K_{max,th}$ utilizando la metodología propuesta, obteniéndose los límites de fatiga y las curvas S-N de las distintas configuraciones.

Palabras clave: Manufactura aditiva / fatiga de altos ciclos / defectos / predicción / mecánica de fractura

Abstract

Mechanical fatigue is recognized as the primary mechanism responsible for the failure of metallic components. To enhance fatigue resistance, surface treatment techniques such as shot peening are applied, introducing compressive residual stresses. In this study, a novel fracture mechanics methodology is presented. The Kujawski's K^* parameter is used and the maximum applied stress intensity factor K_{max} is calculated accounting for both compressive residual stresses and externally applied loads. The propagation threshold, $K_{max,th}$ is estimated using the Chapetti model. K_{max} and $K_{max,th}$ are compared through the fracture mechanics approach, allowing for the determination of fatigue limits and S–N curves for various configurations.

Keywords: Additive manufacturing / high cycle fatigue / defects / prediction / fracture mechanics

Introducción

Con el auge de las tecnologías de manufactura aditiva, se han desarrollado nuevos procesos en los que es posible imprimir aleaciones para generar componentes metálicos con beneficios como el ahorro de energía y de material y el rápido prototipado, pero con la desventaja de que poseen una gran cantidad de defectos inherentes

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

al proceso de fabricación. Los defectos que se generan pueden clasificarse según su ubicación: superficiales, subsuperficiales o embebidos. Además, pueden ser planares o tridimensionales. En manufactura aditiva hay tres tipos de defectos típicos: LOF (defectos por falta de fusión), poros esféricos y terminación superficial pobre (Niu et al., 2024).

Este trabajo forma parte de uno más general, cuyo objetivo fundamental es avanzar en el entendimiento de la influencia de defectos en la resistencia a fatiga de componentes mecánicos fabricados con aleaciones metálicas, y en particular con producción aditiva. Se busca además desarrollar métodos y modelos fractomecánicos que permitan cuantificar su influencia en la estimación de la resistencia a fatiga de un componente metálico en cualquier configuración geométrica y de carga. En ese marco, este trabajo analiza una configuración compleja que incluye distribuciones de tensiones de compresión y de dureza a lo largo de una distancia x desde la superficie.

En particular se analizan los datos, reportes y discusiones de una publicación de Tsuji et al. (2023) en la que se informan las propiedades del material analizado, las distribuciones de dureza y de tensiones residuales introducidas por shot peening, y el tipo, tamaño y ubicación de los defectos que dieron lugar a la falla de los componentes ensayados a fatiga. Se proponen metodologías específicas para este tipo de configuraciones, se estima la influencia de los defectos en estas condiciones y se discuten los resultados obtenidos.

Desarrollo

El enfoque fractomecánico se basa en el concepto de curva de resistencia para el crecimiento de fisuras (curva R), que es definida por el umbral de propagación de fisuras ΔK_{th} en función de la longitud de fisura a, incluyendo el régimen de fisuras cortas. La fuerza impulsora efectiva para la propagación se estima como la diferencia entre la fuerza impulsora total aplicada ΔK y el umbral de propagación ΔK_{th}, siendo ambos en función de la longitud de fisura. La tasa de crecimiento de fisura puede obtenerse como (Klesnil y Lukáš, 1992):

$$\frac{da}{dN} = C\ (\Delta K^m - \ \Delta {K_{th}}^m) \tag{1}$$

Donde N es el número de ciclos de carga y C y m son constantes del material.

La figura 1 muestra el concepto de la curva de resistencia asociado con la expresión (1).

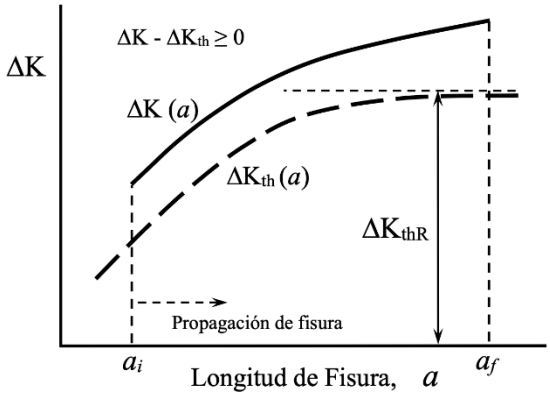


Figura 1. Enfoque fractomecánico y concepto de la curva de resistencia.

En el presente trabajo, el umbral para propagación de fisuras se estima como una función de la longitud de fisura a utilizando en modelo Chapetti (2003):

$$\Delta K_{th} = \ \Delta K_{dR} + (\Delta K_{thR} - \Delta K_{dR})\left(1 - e^{-k\,(a-d)}\right) \tag{2}$$

Donde d es la dimensión microestructural promedio (tamaño de grano, de fase, etc.), ΔK_{thR} es el umbral de propagación para fisuras largas y el umbral microestructural ΔK_{dR} y la constante del material k están dados por:

$$\Delta K_{dR} = Y\ \Delta\sigma_{eR}\ \sqrt{\pi\ d} \qquad k = \frac{1}{4d}\ \frac{\Delta K_{dR}}{(\Delta K_{thR} - \Delta K_{dR})} \tag{3}$$

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Donde Y es el factor geométrico y $\Delta\sigma_{eR}$ es el límite de fatiga intrínseco.

Aplicación de la metodología fractomecánica al caso estudiado

En la expresión (1) el crecimiento de la fisura es dependiente del rango de tensión aplicada (R), dado por la relación entre las tensiones mínima y máxima. Mientras que este efecto se ha abordado usando el concepto de cierre prematuro introducido por Elber (1970), se ha mostrado que los datos del crecimiento de fisura pueden consolidarse en una sola tendencia independiente de R (Sadananda et al., 2019). La siguiente expresión ha sido propuesta por Kujawski (2001) para considerar un parámetro de fuerza efectiva para la propagación de fisura:

$$K^* = (K_{max})^{\alpha}\ (\Delta K^+)^{\alpha-1} \tag{4}$$

Donde α es el parámetro de correlación que considera la influencia relativa del K_{max} y ΔK aplicados en el material, y ΔK^+ es la parte positiva del rango factor intensidad de tensiones aplicado, es decir, $\Delta K^+ = \Delta K$ para R > 0 y $\Delta K^+ = K_{max}$ para R < 0.

En aplicaciones donde están presentes tensiones residuales compresivas, la relación R efectiva (tensión aplicada sumada a las tensiones residuales) es fundamentalmente negativa. En estos casos, $\Delta K^+ = K_{max}$ y por lo tanto $K^* \fallingdotseq K_{max}$. De este modo la fuerza impulsora para la propagación de la fisura puede cuantificarse, para cada longitud de fisura utilizando el factor de intensidad de tensiones máximo total aplicado $K_{max,T}$, independientemente de R, como:

$$K_{max,T} = K_{max} + K_{res} \tag{5}$$

Donde K_{max} es el factor intensidad de tensiones máximo aplicado y K_{res} es el debido a las tensiones residuales. Para poder aplicar este criterio, $K_{max,T}$ debe compararse con un umbral que también puede escribirse en términos de K_{max}.

Para la estimación de ΔK_{dR} la expresión propuesta por Chapetti (2017) para aceros puede utilizarse para R = -1:

$$\Delta K_{dR} = 1 + 0{,}5\ H_V \sqrt{\pi\ d} \tag{6}$$

Donde d está en m y H_V en Kgf/mm^2.

Para la estimación del umbral de fisuras largas ΔK_{thR} para una relación de carga R=-1 puede utilizarse la expresión propuesta por Chapetti (2011):

$$\Delta K_{thR} = 15{,}5 - 0{,}0038\ \sigma_u \tag{7}$$

Con σ_u en MPa, dando ΔK_{thR} en MPa m$^{1/2}$, donde σ_u puede ser estimado usando la expresión $\sigma_u = 3{,}26\ H_V$ (H_V en Kgf/mm^2) (Nishijima, 1980). Se debe destacar que el umbral de fisuras largas puede calcularse conociendo la tensión última o la dureza.

Las expresiones previas estiman los umbrales para una relación de carga R = -1, por tanto en los dos casos el umbral en términos de K_{max} ($K_{max,thd}$, $K_{max,th-LC}$) puede obtenerse dividiendo las expresiones (6) y (7) por 2.

Ejemplo de aplicación

Para comprobar el correcto funcionamiento de la metodología propuesta, se aplica para analizar los resultados experimentales de Tsuji et al. (2023), quien ha estudiado la resistencia a fatiga de un acero martensítico carburizado (JIM SCM420H), con y sin tratamiento de shot peening y con y sin defectos superficiales artificiales (aberturas semicircunferenciales), introducidos en las muestras analizadas mediante mecanizado por descarga eléctrica (EDM) para simular un defecto similar a la iniciación de una fisura superficial.

La figura 2 muestra la distribución de dureza reportada por Tsuji et al. (2023). Incluso las muestras sin shot peening se vieron sujetas a un aumento en la dureza superficial, lo que se atribuye a una gran formación de martensita como el resultado de la carburación y el temple. Adicionalmente, se ha introducido un incremento en dureza de entre 100-150 Kgf/mm^2 en los primeros 0,3 mm desde la superficie debido al tratamiento de shot peening.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La figura 3 muestra los datos de tensiones residuales reportados por Tsuji et al. (2023) para ambos materiales con y sin shot peening (SP y NSP). Se observan además las expresiones analíticas para ajustar los resultados experimentales.

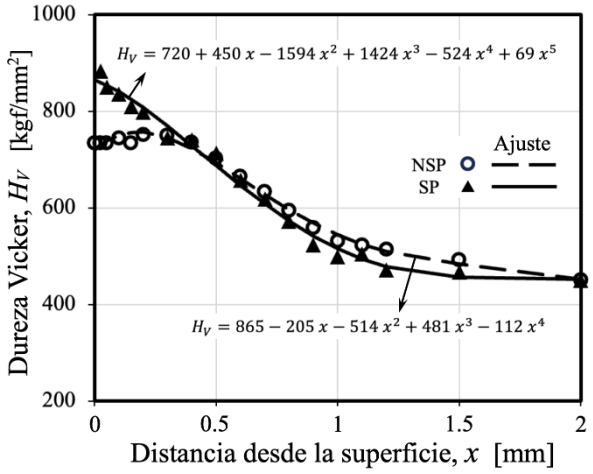


Figura 2. Distribución de dureza (Tsuji et al., 2023). NSP: sin shot peening. SP: con shot peening.

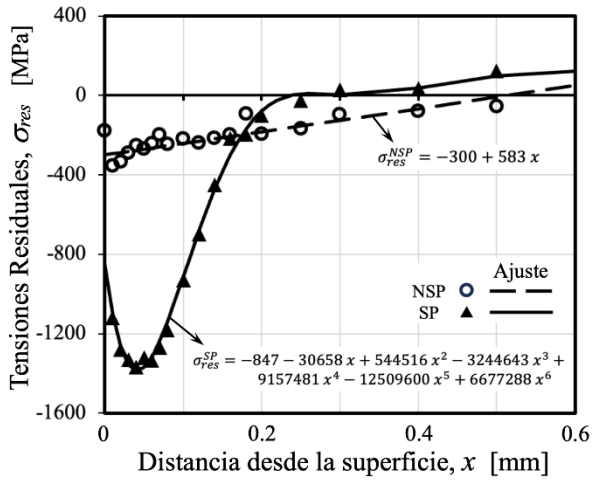


Figura 3. Distribución de tensiones residuales (Tsuji et al., 2023). NSP: sin shot peening. SP: con shot peening.

Defectos superficiales artificiales fueron mecanizados con EDM en ambos materiales. Los tamaños utilizados para los defectos semicirculares fueron 0,15, 0,20 y 0,30 mm. El espesor elegido para los defectos fue 0,03 mm para poder asumirlos como fisuras planares semicirculares, sin considerar la etapa de nucleación de fisuras.

Estimaciones de las curvas S-N

El factor intensidad de tensiones aplicado máximo K_{max} puede estimarse para cualquier configuración utilizando la siguiente expresión (Tada, 2000):

$$K_{max} = Y\,\sigma_{max}\sqrt{\pi\,a} \tag{8}$$

Donde $\sigma_{\max}$ es la tensión nominal aplicada en MPa y a es la longitud de fisura en m. El parámetro geométrico y de carga Y se estima usando la solución de Newman-Raju (1981) para flexión y asumiendo fisuras semicircunferenciales. El factor intensidad de tensiones máximo asociado a las tensiones residuales $K_{max,res}$ se obtiene utilizando la función de peso $w(x,a)$ propuesta por Shen and Glinka (1991). Finalmente, $K_{max,T}$ se calcula sumando K_{max} y K_{res} (expresión 5).

Para estimar el umbral de propagación dado por la expresión (2) en términos de K_{max}, es necesario utilizar el tamaño microestructural d, que se obtiene mediante material micrográfico publicado por Tsuji et al., dando un valor promedio de d = 0,03 mm.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El umbral de propagación de fisuras largas $K_{max,th-LC}$ se calcula usando la dureza correspondiente al material base (H_V= 450 Kgf/mm^2) dando un $K_{max,th-LC}$= 4,96 MPa m$^{1/2}$.

Finalmente, el umbral microestructural $K_{max,thd}$ se obtiene usando la expresión (6) y dividiendo por 2. El umbral es calculado para cada dureza en función de la distancia a la superficie. Consecuentemente, la fisura "percibirá" una curva de resistencia distinta en cada longitud.

Los cuatro gráficos en la figura 4 muestran la estimación de las curvas de resistencia a la fatiga (σ_{max} vs N) para todas las configuraciones analizadas por Tsuji et al. (2023). En las figuras se observan también los resultados experimentales reportados en Tsuji et al. (2023).

Para el cálculo de la vida a fatiga para un determinado nivel de tensión, se integra la expresión (1) desde lo que se considera la longitud de fisura inicial dada por el tamaño del defecto (a_i) hasta una longitud igual a la mitad del espesor de las probetas ensayadas (a_f=1,5 mm).

Para esta estimación, se utilizan valores de C y m sugeridos por bibliografía para juntas de acero (Hobbacher y Baumgartner, 2024), ya que se consideran conservativas (C= 1,65 10^{-8} mm/ciclo, m = 3).

La figura 4(a) muestra las curvas σ_{max} vs N correspondientes a materiales con y sin shot peening que no poseían defectos artificiales. Por otro lado, las figuras 4(b), (c) y (d) muestran las curvas σ_{max} vs N para materiales con y sin shot peening con defectos artificiales semicirculares con profundidades a_i de 0,15, 0,20 y 0,30 mm respectivamente.

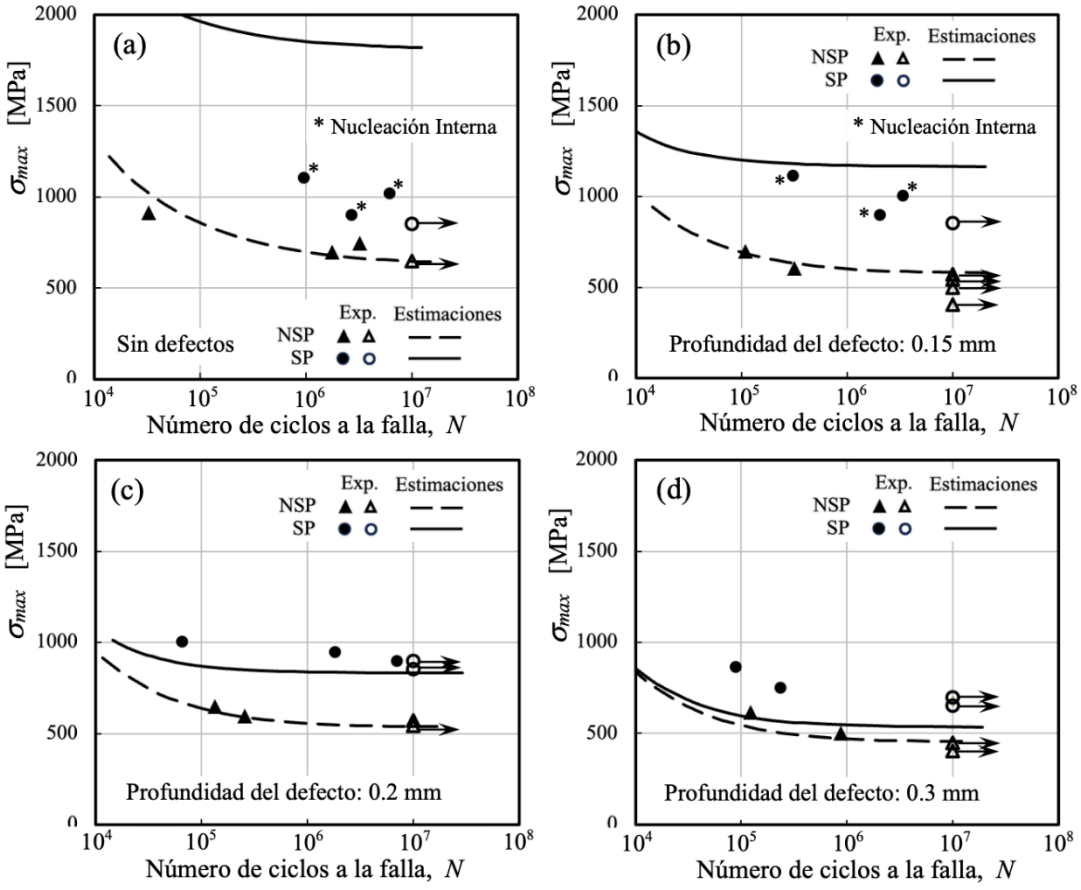


Figura 4. Vida a fatiga correspondiente a los datos experimentales reportados por Tsuji et al. [2] y las curvas σmax vs N estimadas para las cuatro condiciones analizadas.

Las líneas punteadas corresponden a las estimaciones σ_{max} vs N para el material sin shot peening, mientras que las líneas sólidas son las curvas estimadas para el material con shot peening. En todos los casos, se considera la nucleación superficial.

Debe enfatizarse que todas las estimaciones explican de forma clara y conservativa los resultados experimentales obtenidos por Tsuji et al. (2023). Adicionalmente, la figura 4 muestra que las predicciones son muy precisas para todos los casos donde la nucleación inicia en la superficie, habiendo o no defectos artificiales.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Es importante recordar que las curvas de resistencia a fatiga σ_{max} vs N no requieren ningún ajuste con los datos experimentales, y el procedimiento es netamente predictivo, utilizando sólo parámetros estimables o medibles.

Conclusiones

En este trabajo se propone una nueva metodología fractomecánica que permite considerar la influencia de gradientes de dureza y de tensiones residuales en la resistencia a fatiga de componentes con defectos.

La metodología se basa en el concepto de curva de resistencia, donde se compara la distribución de cargas aplicadas con el umbral de propagación de fisuras en función de la longitud de fisura (curva R).

Se realizan estimaciones de la resistencia a fatiga para distintas configuraciones con resultados muy satisfactorios, sin requerir ajustes experimentales.

La metodología permite inferir hasta qué punto los tratamientos como shot peening serán beneficiosos teniendo en consideración los defectos inherentes a la fabricación, su tamaño y su ubicación.

Adicionalmente, la metodología permite el análisis de la competencia entre los mecanismos de nucleación y propagación superficiales e internos.

Como trabajo futuro, se aplicará la metodología a distintos casos y se continuará con el análisis de distintos tipos de defectos.

Referencias

Chapetti, M.D. (2003). Fatigue propagation threshold of short cracks under constant amplitude loading. International Journal of Fatigue, 25, 1319–1326. DOI: 10.1016/S0142-1123(03)00065-3

Chapetti, M.D. (2011). A simple model to predict the very high cycle fatigue resistance of steels. International Journal of Fatigue, 33, 833–841. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2010.12.010

Chapetti, M.D. (2017). Hardness as a tool for the estimation of the microstructural threshold. Procedia Structural Integrity, 7, 229–234. DOI: 10.1016/j.prostr.2017.11.082

Elber, W. (1970). Fatigue crack closure under cyclic tension. Engng Fract Mech, 2(1), 37-44. DOI: 10.1016/0013-7944(70)90028-7

Hobbacher, A.F. y Baumgartner, J. (2024). Recommendations for Fatigue Design of Welded Joints and Components. International Institute of Welding. Springer. 3rd Edition.

Klesnil, M. y Lukáš, P. (1992) Fatigue of metallic materials. Mater Sci Monogr Vol.71. Elsevier Science, 2nd Edition.

Kujawski, D. (2001). A fatigue crack driving force parameter with load ratio effects. International Journal of Fatigue, 23(Suppl), S239-46. DOI: 10.1016/S0142-1123(01)00158-X

Newman, J.C. y Raju, I.S. (1981). An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack. Engng Fract Mech, 15(1/2), 185-192. DOI: 10.1016/0013-7944(81)90116-8

Nishijima, S. (1980). Statistical analysis of fatigue test data. J Soc Mater Sci Jpn, 29(316), 2429.

Niu, X.; He C.; Zhu, S.; Foti, P.; Berto, F.; Wang, L.; Liao, D. y Wang, Q. (2024). Defect sensivity and fatigue design: deterministic and probabilistic aspects in additively manufactured metallic materials. Progress in Mat Science, 144, 101290. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101290

Sadananda, K., Nani Badu, M. y Vasudevan, A.K. (2019). The unified approach to subcritical crack growth and fracture. Engng Fract Mech, 212, 238-257. DOI: 10.1016/j.engfracmech.2019.03.010

Shen, G. y Glinka, G. (1991). Weight functions for a surface semi-elliptical crack in a finite thickness plate. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 15, 247-255. DOI: 10.1016/0167-8442(91)90023-D

Tada, H.; Paris, P.C. y Irwin, G.R. (2000). The stress analysis of cracks Handbook, 3rd Edition, ASME Press,, pp.390-395. DOI: 10.1115/1.801535

Tsuji, T.; Fujino, M. y Takahashi, K. (2023). Fatigue limit improvement and rendering surface defects harmless by shot peening for carburized steel. Metals, 13, 42. DOI: 10.3390/met13010042

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Análisis de desgaste en aceros AISI 420 recubiertos con Cr/CrN y TiAl/TiAlN por PVD

Wear analysis of Cr/CrN and TiAl/TiAlN PVD-coated AISI 420 steels

Presentación: 26/09/2025

Sofía Latorre[1]
sofialatorre@cnea.gob.ar

Tutores: Juan Pablo Quintana[1]**, Jonathan Zain1, Cecilia Fuertes**[2]

1. Materiales avanzados & Tribología y recubrimientos, Gerencia de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Gral. Paz 1499 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina
2. Gerencia Química-Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, CNEA-Conicet, Gral. Paz 1499 (1650), San Martín, Buenos Aires, Argentina

Resumen

El acero inoxidable AISI 420 es utilizado en diversas aplicaciones debido a su alta resistencia al desgaste. En este trabajo, se evaluó la resistencia al desgaste por deslizamiento en aceros recubiertos con Cr/CrN y TiAl/TiAlN por PVD mediante ensayos de tipo reciprocante lineal a 4 Hz con 5 N de carga. Se analizaron las huellas del ensayo mediante perfilometría encontrando que la huella es un 110 % más profunda para las muestras recubiertas con TiAl/TiAlN y disminuye al 5 % respecto al sustrato para aquellas recubiertas con Cr/CrN. Mediante microscopía electrónica de barrido se evaluó la huella de desgaste, observando aplastamiento del recubrimiento sin presentar fallas de adhesión de la película de Cr/CrN. En el caso de TiAl/TiAlN el film se desprendió completamente.

Palabras clave: AISI 420, recubrimientos multicapa, PVD, reciprocante lineal, perfilometría.

Abstract

AISI 420 stainless steel is used in various applications due to its high wear resistance. In this study, the sliding wear resistance of steels coated with Cr/CrN and TiAl/TiAlN by PVD was evaluated using linear reciprocating tests at 4 Hz with a load of 5 N. The test marks were analysed using profilometry, finding that the mark is 110% deeper for samples coated with TiAl/TiAlN and decreases to 5 % compared to the substrate for those coated with Cr/CrN. The wear mark was evaluated using scanning electron microscopy, observing crushing of the coating without any adhesion failures of the Cr/CrN film. In the case of TiAl/TiAlN, the film detached completely.

Keywords: AISI 420, multilayer coatings, PVD, linear reciprocating, profilometry.

Introducción

Los aceros inoxidables martensíticos son aleaciones de hierro, cromo y carbono, con otros elementos en trazas. Son utilizados en la industria metalúrgica en una amplia gama de aplicaciones. Sin embargo, en condiciones severas de operación los materiales se ven expuestos a daños por desgaste y corrosión.

La superficie de los aceros puede ser tratada para aumentar su resistencia mecánica y al desgaste. Una de las posibilidades de la industria para mejorar la performance de los aceros AISI 420 es crecer recubrimientos mediante deposición física en fase vapor (plasma vapor deposition (PVD)) (Dalibon et al., 2019). En particular,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

los recubrimientos de nitruros más utilizados suelen ser TiN, TiAlN, CrN, AlCrN, los cuales han demostrado mejoras significativas frente al desgaste (Aihua et al., 2012; Maskavizan et al., 2024).

Este trabajo, en el cual se analizan las propiedades tribológicas del acero martensítico AISI 420 recubierto mediante PVD por arco catódico con recubrimientos bicapa de TiAl/TiAlN y Cr/CrN, forma parte de una colaboración entre la Gerencia de Materiales (GM) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y el grupo de ingeniería de superficies (GIS) perteneciente a la Facultad Regional de Concepción del Uruguay de la Universidad Tecnológica Nacional (FRCU-UTN). Se trata de un tipo de recubrimientos bicapa en el cual primero se deposita una fina capa metálica (menor al 10 % del espesor del recubrimiento total) para mejorar la adhesión del recubrimiento al sustrato y luego una capa de nitruro. Diversos estudios reportan que el uso de recubrimientos multicapa en este tipo de aceros mejora las propiedades tribológicas (Jasempoor et al., 2022)

Para analizar la resistencia al desgaste se realizó un ensayo ball-on-flat de tipo reciprocante lineal. Se tuvieron en cuenta para esto resultados anteriores del GIS de ensayos de pin-on-disk sobre los mismos recubrimientos. Luego, se midieron los perfiles de desgaste mediante perfilometría óptica y mecánica complementando con mediciones de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía dispersiva en energía (EDS).

Desarrollo

Metodología

Los recubrimientos utilizados en este trabajo (Cr/CrN y TiAl/TiAlN) fueron depositados mediante arco catódico y tienen un espesor aproximado de 4 μm.

El proceso de deposición incluyó una etapa de precalentamiento a aproximadamente 400 °C, seguida de un bombardeo iónico (etching), el cual actúa como limpieza in situ de las probetas a recubrir. Durante el recubrimiento, se realizó una descarga de arco con una corriente de 150 A y un bias de 30 V en el sustrato. Las presiones de trabajo fueron de 2,66 Pa en atmósfera de Ar para la deposición metálica, y de 4 Pa en atmósfera de N_2 para la formación de los nitruros. El vacío de base previo al proceso fue de 5×10^{-3} Pa.

Se realizaron ensayos de desgaste reciprocante lineal sin lubricante según la norma ASTM G113-05 usando UMT Bruker Tribolab. En la Fig. 1 se muestra un esquema del ensayo de desgaste reciprocante. La muestra se fija en una superficie plana y la bolilla se coloca en el pin correspondiente.

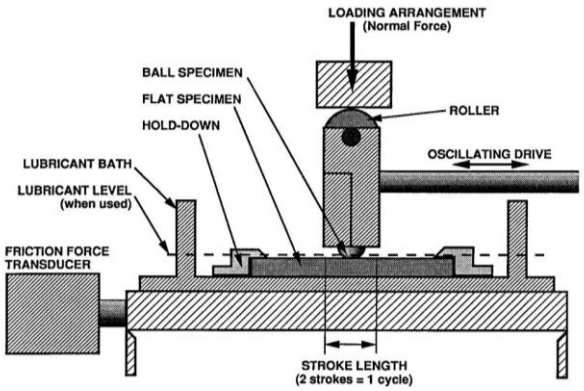


Figura 1. Esquema del test reciprocante.

La bolilla está fija y la muestra se mueve de atrás hacia adelante en un movimiento reciprocante lineal (en condiciones de deslizamiento puro), imprimiendo una fuerza vertical hacia abajo. La fuerza normal, la longitud de la carrera, frecuencia y tipo de oscilación son seteadas por el usuario en el software del Tribolab. Se utilizaron bolillas de alúmina de 6 mm de diámetro. Se ensayaron 2 muestras de cada condición y en cada muestra se realizaron al menos dos ensayos aplicando una fuerza normal de 5 N, con una frecuencia de 4,07 Hz, realizando 8000 ciclos a lo largo de 8 mm. Las huellas entre ensayos están separadas entre sí una distancia de 2,5 mm. A partir de este ensayo se obtuvo el volumen desgastado como indica la norma ASTM G113-05.

Las huellas se observaron mediante microscopía óptica y los perfiles se midieron utilizando un perfilómetro mecánico KLA Alphastep D120 y uno óptico 3D Veeco Instruments Wyko NT1100 pertenecientes al Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN-CNEA-Conicet). Algunas huellas seleccionadas se analizaron con más detalle

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

utilizando un microscopio electrónico de barrido SEM Fei Quanta 200 equipado con EDS, perteneciente a la GM. El EDS permite determinar los elementos que se encuentran presentes en la muestra.

Para medir el volumen desgastado se obtuvieron los perfiles mediante perfilometría mecánica y óptica en el centro de la huella de desgaste y en los dos extremos.

La norma ASTM G133-05 recomienda calcular el volumen de material perdido multiplicando la longitud de carrera por el área de la sección transversal obtenida a partir de perfiles transversales de la huella. Si las áreas medidas en tres perfiles difieren en menos de un 25 %, se considera suficiente ese número de perfiles. En caso de observarse una diferencia mayor, deben ser medidos al menos seis secciones para estimar un valor promedio representativo. En general, durante el cálculo puede despreciarse el error asociado a las pequeñas irregularidades geométricas en los extremos, producto de la inversión del sentido de movimiento. La sección transversal se define como el volumen eliminado respecto de la superficie plana original, observado en un plano perpendicular tanto a la superficie como a la dirección del deslizamiento. Para determinar esta área, se traza una línea de base entre las regiones intactas a ambos lados de la huella, y se integra el perfil correspondiente a la pérdida de material.

Resultados y discusión

Perfilometría

Por perfilometría mecánica se midieron 3 perfiles por ensayo realizado. En la Tabla 1 se presentan los valores promedio de profundidad y ancho para cada condición.

Tabla 1. Parámetros de la huella obtenidos por perfilómetro mecánico.

Muestra	**Profundidad** (μm)	**Ancho (mm)**
Acero	6,2 ± 0,3	0,38 ± 0,02
Cr/CrN	0,3 ± 0,1	0,13 ± 0,01
TiAl/TiAlN	13 ± 3	0,57 ± 0,07

La norma ASTM G133-05 establece que en los casos en los cuales sólo hay una ligera abrasión o pequeños rayones se puede utilizar el término “desgaste no medible”. Esto sucedió con los recubrimientos de Cr/CrN, sin embargo, se presentan los resultados obtenidos con un error relativo muy grande con el afán de mostrar el orden de magnitud del volumen desgastado. Al comparar las muestras recubiertas con el acero sin recubrir, se observa que la huella dejada en las mismas condiciones en nitruro de cromo representa sólo el 5% de profundidad con respecto al acero, con un error muy grande ya que el valor está en el límite de detección de la técnica. En el análisis por perfilometría, en la muestra de Cr/CrN se logra identificar sutilmente el ancho de la huella, evidenciando algo de material acumulado en sus bordes y con un efecto que parece haber pulido la superficie localmente más que haberla desgastado. En cuanto al TiAl/TiAlN, al comparar la profundidad de la huella con el sustrato se llega a que representa un incremento del 110 %.

Con el perfilómetro óptico no fue posible analizar la huella completa en una única adquisición, ya que el campo de visión máximo del equipo es de aproximadamente 2 mm, mientras que las huellas generadas en el ensayo presentaron longitudes del orden de 8 mm, excediendo así el área capturada por imagen. Se tomaron perfiles en la zona central y los extremos de la huella. Para el procesamiento de los datos y el cálculo del volumen desgastado se tomaron al menos 2 perfiles en cada una de las 3 regiones de las huellas analizadas.

Los resultados de profundidad y ancho de la huella fueron consistentes con el perfilómetro mecánico, obteniendo una profundidad de $(12 \pm 2)\ \mu m$ y un ancho de $(0{,}47 \pm 0{,}04)$ mm en el caso de TiAl/TiAlN. En la muestra de Cr/CrN no fue posible identificar, a partir de los perfiles, el ancho ni la profundidad de la huella. Para el sustrato se obtuvo una profundidad de $(5{,}7 \pm 0{,}3)\ \mu m$ y un ancho de $(0{,}35 \pm 0{,}02)$ mm.

En la Fig. 2 se comparan los perfiles medidos en el centro de la huella con ambos métodos. Se evidencia que lo ocurrido en el caso de Cr/CrN sería equivalente a un pulido local en la región ensayada, como se mencionó anteriormente. Para la muestra de TiAl/TiAlN se observó una mayor área desgastada al comparar con el sustrato. El perfil se observa más irregular, con varios saltos entre picos y valles de al menos algunos micrones.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

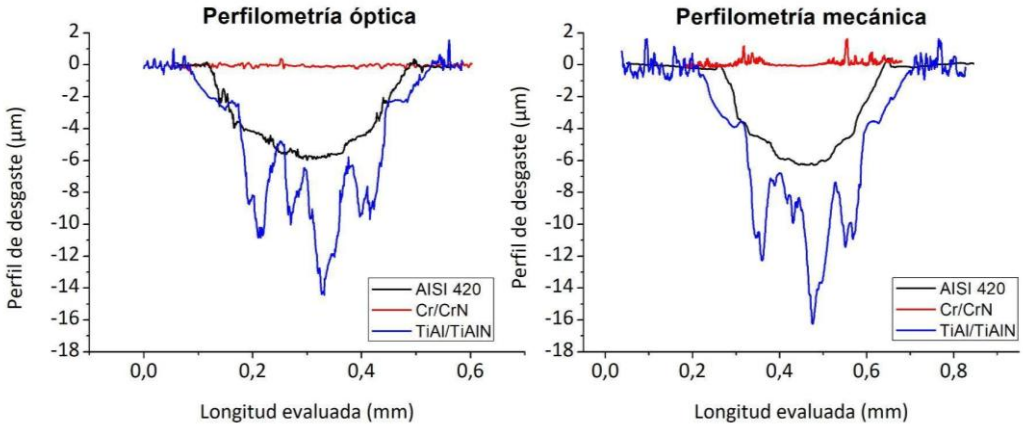
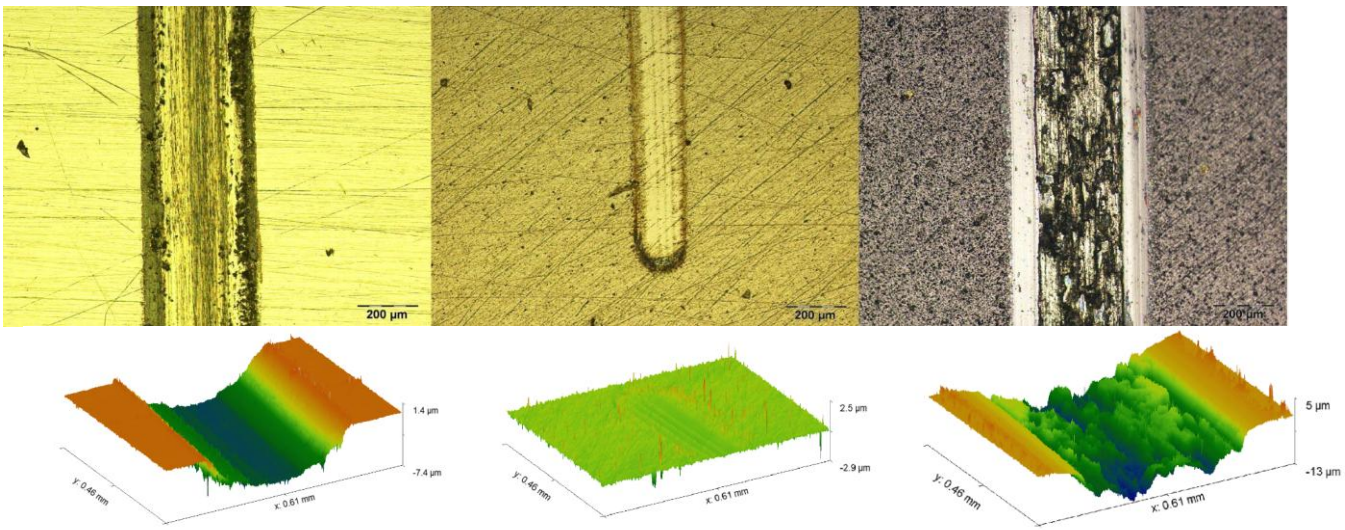


Figura 2. Comparación de perfiles analizados con perfilometría.

En la Fig. 3 se observan imágenes típicas de las huellas de desgaste obtenidas por microscopía óptica y mapas 3D obtenidos por perfilometría óptica. Se observa un rayado interno en la dirección de deslizamiento de la bolilla. En el sustrato, las líneas de rayado hacen desaparecer las líneas del pulido original de las muestras, mientras que en las huellas de los recubrimientos de Cr/CrN coexisten ambas direcciones de rayado, lo cual hace inferir que el ensayo de desgaste penetró una profundidad del orden de la distancia entre pico y valle propia del pulido mecánico utilizado al preparar las muestras. Por otro lado, en las muestras de TiAl/TiAlN se evidencia una huella mucho más irregular, con 2 regiones bien distinguidas: una exterior, en el borde de la huella, y una interior. Los anchos de las huellas de desgaste resultaron en promedio del orden de 350 μm para el sustrato, 100 μm para el Cr/CrN y 500 μm para el TiAl/TiAlN, como se informó en la Tabla 1.



A) AISI 420 B) Cr/CrN C) TiAl/TiAlN

Figura 3. Arriba: micrografías ópticas de las huellas de los ensayos de reciprocante lineal aplicando 5N. Abajo: mapas 3D obtenidos por perfilometría óptica.

Para la muestra de TiAl/TiAlN, a pesar de que el perfil no difiere mucho del obtenido mecánicamente, el mapa 3D evidencia una huella mucho más irregular en su interior al ser comparada con la del sustrato que parece ser más suave y de tipo arado (plow) (Harea et al., 2013). Se atribuye este efecto de mayor volumen desgastado y una topografía más rugosa en estas muestras al desprendimiento y aplastamiento del recubrimiento durante el ensayo, actuando éste como tercer cuerpo y generando un desgaste de tipo abrasivo más severo que el que se observa en el patrón ensayado.

Volumen desgastado

A partir del área obtenida para cada una de las condiciones y analizando los datos con ambos perfilómetros se calculó el volumen desgastado. El largo de la huella para todos los ensayos resultó (8,4 ± 0,1) mm. En la Tabla 2 se presenta el volumen desgastado para cada una de las condiciones.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2. Volumen desgastado de la huella

Muestra	Volumen desgastado (mm3) Perfilometría mecánica	Volumen desgastado (mm3) Perfilometría óptica
Acero	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
Cr/CrN	No medible	No medible
TiAl/TiAlN	$(2,9 \pm 0,5) \times 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-2}$

Los resultados indican que no hay diferencias significativas en el volumen desgastado al calcularlo por ambos métodos, dado que las mediciones se solapan dentro del intervalo de confianza. En consecuencia, del análisis realizado se deduce que alcanza con medir solo 3 perfiles en diferentes regiones de la huella con cualquiera de los 2 métodos, ya que los valores obtenidos individualmente de cada área han diferido en menos de un 25%.

Se analizaron en detalle las huellas mediante SEM combinado con el uso de EDS, el cual permite identificar los elementos presentes en puntos específicos de la muestra. En la Fig. 4 A y B se observa que los recubrimientos de Cr/CrN permanecieron intactos y solo sufrieron aplastamiento sin delaminación de la película. Dado que en los puntos 1 y 2 se detectaron Cr y N en iguales proporciones. En la Fig. 4 B y C se evidencia que el recubrimiento se delaminó durante el ensayo. Dado que en el punto 4 se observa la presencia de Ti, Al y N mientras en el punto 3, desaparecen estos elementos y aparecen el Fe, Cr y O. Este análisis permitió evaluar el grado de integridad de los recubrimientos luego del ensayo, identificando tanto la formación de tribóxidos en el sustrato y TiAl/TiAlN, como el desprendimiento del recubrimiento en este último.

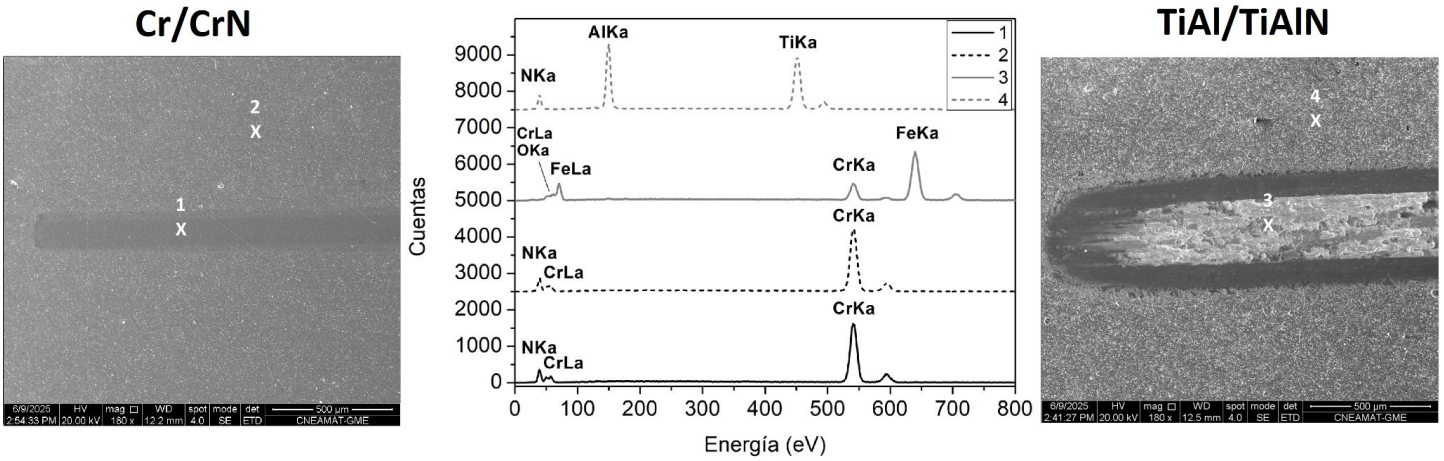


Figura 4. Micrografías y espectros por microscopía de barrido con referencias a las líneas principales encontradas a) Recubrimiento Cr/CrN, b) EDS, c) Recubrimiento TiAl/TiAlN

Conclusiones

En este trabajo se lograron optimizar las condiciones experimentales del ensayo reciprocante lineal para poder comparar la respuesta al desgaste de acero AISI 420 sin recubrir y con recubrimientos de Cr/CrN y TiAl/TiAlN. Como no se observó gran dispersión en el área de desgaste en la huella, se necesitaron solamente 3 perfiles para cumplir con el requerimiento de la norma ASTM G133-05. Se obtuvieron los mismos resultados de volumen desgastado al ser medidos por perfilometría mecánica y óptica, con lo cual para calcular el volumen se puede escoger cualquiera de los métodos, lo que resulta útil al realizar servicios. Sin embargo, para tareas de investigación son técnicas complementarias que ayudan a entender el mecanismo de desgaste ocurrido.

Las muestras recubiertas con TiAl/TiAlN presentaron un volumen desgastado mayor al doble que el obtenido para el sustrato. En este caso, el recubrimiento se delaminó completamente, actuando como tercer cuerpo y generando un desgaste que combina deslizamiento con abrasión. Como resultado del ensayo en estas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

condiciones se obtuvo una huella más irregular en su topografía que la del sustrato, que parece de tipo arado, con una profundidad aproximadamente 110% mayor con respecto al sustrato. En ambos casos se evidenció el crecimiento de tribóxidos en la huella.

Por otro lado, las muestras recubiertas con Cr/CrN presentaron una tasa de desgaste tan baja que se considera como desgaste no medible, de acuerdo a la terminología recomendada por la norma del ensayo reciprocante lineal. Se obtuvo un pulido suave, con aplastamiento del recubrimiento sin ningún tipo de delaminación.

Se continuará el trabajo duplicando tanto la carga como el número de ciclos, para evaluar en detalle el comportamiento del Cr/CrN en condiciones más severas.

Referencias

Aihua, L., Jianxin, D., Haibing, C., Yangyang, C., & Jun, Z. (2012). Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 31, 82-88.

ASTM G133-05(2010): Standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear. ASTM International.

Dalibon, E. L., Cabo, A., Halabi, J., Moreira, R. D., Silva, K., & Brühl, S. P. (2019). Mechanical and corrosion behavior of TiN coatings deposited on nitrided AISI 420 stainless steel. Key Engineering Materials, 813, 135-140.

Harea, E., Lapsker, I., Laikhtman, A. y otros. (2013). Bauschinger's effect and dislocation structure under friction of LiF single crystals. Tribology Letters, 52, 205–212. doi:10.1007/s11249-013-0206-y

Jasempoor, F., Elmkhah, H., Imantalab, O. y Fattah-alhosseini, A. (2022). Improving the mechanical, tribological, and electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel by applying CrN single layer and Cr/CrN multilayer coatings. Wear, 504–505, 204425. doi:10.1016/j.wear.2022.204425

Maskavizan, A. J., Quintana, J. P., Dalibón, E. L., Márquez, A. B., Brühl, S. P. y Farina, S. B. (2024). Evaluation of wear and corrosion resistance in acidic and chloride solutions of cathodic arc PVD chromium nitride coatings on untreated and plasma nitrided AISI 4140 steel. Surface and Coatings Technology, 494(Part 3), 131476. doi:10.1016/j.surfcoat.2024.131476

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Efecto del temple y revenido en la adhesión y resistencia a la corrosión de recubrimientos PVD de AlCrN sobre AISI 4140

Effect of oil quenching and tempering on the adhesion and corrosion resistance of AlCrN PVD coatings on AISI 4140

Presentación: 03/09/2025

Tomás A. Chaldain[1]
tomasagustinchaldain@gmail.com

A. Justina Maskavizan[1]

[1] Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Grupo de Ingeniería de Superficies, Entre Ríos, Argentina.

Resumen

El acero AISI 4140 es ampliamente utilizado en la industria metalmecánica debido a la posibilidad de aumentar su dureza mediante tratamientos térmicos. Los recubrimientos aplicados por deposición física en fase vapor (PVD) mejoran sus propiedades superficiales y el aumento de la dureza del sustrato incrementa su adhesión. En este trabajo se evaluó la adhesión y la resistencia a la corrosión de recubrimientos de AlCrN depositados sobre AISI 4140 en dos condiciones: bonificado comercialmente y templado en aceite y revenido (dureza ≈ 55 HRC). La adhesión registrada sobre el acero templado en aceite fue mayor, alcanzando cargas críticas de hasta 35 N en *scratch test*, y la resistencia a la corrosión mejoró con la deposición del recubrimiento.

Palabras clave: Recubrimientos PVD-AlCrN, adhesión, resistencia a la corrosión, tratamiento térmico.

Abstract

AISI 4140 steel is extensively used in the metalworking industry due to the ability to increase its hardness through heat treatment. Coatings deposited by physical vapor deposition (PVD) improve their surface properties and an increase in substrate hardness enhances adhesion of the coating. In this work, adhesion and corrosion resistance of AlCrN coatings deposited on AISI 4140 in two conditions: commercially tempered and oil-quenched and tempered (≈ 55 HRC) were evaluated. The coating exhibited higher adhesion on oil-quenched steel, with critical loads as high as 35 N in scratch tests. Corrosion resistance also improved with deposition of the coating.

Keywords: PVD-AlCrN coatings, adhesion, corrosion resistance, heat treatment.

Introducción

El acero AISI 4140 es muy utilizado en la fabricación de piezas mecánicas sometidas a grandes esfuerzos, como ejes, engranajes, pernos o componentes automotrices. Esto se debe a su buena maquinabilidad, alta resistencia mecánica y capacidad de ser endurecido mediante tratamientos térmicos, los cuales permiten modificar la microestructura, otorgándole distintas propiedades en volumen. Sin embargo, sus propiedades tribológicas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

superficiales y resistencia a la corrosión resultan limitadas, especialmente en aplicaciones exigentes (Yalçin et al., 2024).

El uso de recubrimientos cerámicos aplicados mediante técnicas por plasma como la deposición física en fase vapor (PVD) se ha consolidado como una alternativa eficaz para modificar superficialmente aceros de baja y media aleación, incrementando su resistencia al desgaste y mejorando la protección frente a agentes corrosivos (Yalçin et al., 2024). Este tipo de técnica permite depositar películas de algunos micrones de compuestos duros, como nitruros, sobre el sustrato metálico, con un espesor controlado y buena adhesión. Si bien muestran excelentes propiedades mecánicas como alta dureza (hasta 35 GPa) y resistencia al desgaste, su comportamiento frente a la corrosión puede verse comprometido debido a la presencia de defectos en el recubrimiento (Panjan et al., 2012; Soares et al., 2024). Los recubrimientos de nitruro de aluminio y cromo (AlCrN), aplicados mediante PVD por arco catódico, han sido desarrollados para lograr una capa con alta dureza, buena adhesión y alta resistencia a la corrosión ya que actúan como barrera inerte (Dinesh et al., 2024). La calidad del recubrimiento depende en gran medida del estado del sustrato. Al aumentar la dureza del acero base, a través de tratamientos como el templado en aceite, es posible mejorar la resistencia mecánica del sistema y optimizar su adhesión y comportamiento ante la corrosión (Yalçin et al., 2024).

Este trabajo tiene como objetivo comparar el desempeño de recubrimientos de AlCrN depositados por PVD sobre acero AISI 4140 en dos condiciones: bonificado (estado comercial) y templado en aceite y revenido. Se evaluaron la adhesión y la resistencia a la corrosión mediante ensayos normalizados, con el fin de establecer la influencia del tratamiento térmico previo sobre el comportamiento del sistema recubrimiento–sustrato.

Desarrollo

Materiales y metodología

Las muestras empleadas son discos de 25 mm de diámetro y 5 mm de espesor de acero AISI 4140 bonificado comercialmente y AISI 4140 templado en aceite y revenido. El temple se realizó a 855°C durante 15 min, seguido de un enfriamiento rápido en aceite y un revenido posterior de 2 horas a 200°C. Las superficies se lijaron con papel de SiC de granulometrías variadas: #80, #120, #220, #320, #600 y #1000. Las muestras fueron recubiertas mediante PVD por arco catódico en equipos de la empresa Oerlikon Balzers, el recubrimiento se conoce comercialmente como ALCRONA PRO. Para la medición de su espesor se observó la sección transversal mediante microscopía óptica. Para ello, muestras recubiertas se cortaron e incluyeron en resina fenólica, posteriormente se lijaron y pulieron con pasta de diamante y se atacaron con Nital para diferenciar el recubrimiento.

Para medir la dureza superficial de los sustratos se utilizó un microindentador Vickers de la marca Shimadzu aplicando una carga de 50 g durante 10 s.

El ensayo de adhesión del recubrimiento bajo cargas estáticas fue realizado mediante indentación Rockwell C conforme a la norma VDI 3198 (Verein Deutscher Ingenieure, 1992). Las indentaciones realizadas se observaron con microscopía óptica para interpretar resultados y clasificar, acorde a la normativa, el nivel de daño. También se realizaron *scratch test* para evaluar el comportamiento frente a cargas constantes aumentadas de manera escalonada. El ensayo se realizó según norma ASTM C1624 (American Society for Testing and Materials, 2022) y se aplicaron cargas constantes para ambos sustratos recubiertos de 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 y 60 N.

La resistencia a la corrosión se evaluó mediante dos tipos de ensayos: ensayo en cámara de niebla salina y ensayos potenciodinámicos. El primero de ellos se rige bajo la norma ASTM B117 (American Society for Testing and Materials, 2019) y, mediante el uso de una cámara aislada, se exponen las muestras a un ambiente salino de alta humedad, generándose una niebla continua de solución de NaCl en agua al 5 % en peso. El ensayo se realiza durante 100 horas a 35°C. Las muestras se fotografiaron luego del ensayo. Los ensayos potenciodinámicos se realizaron en una solución de NaCl al 3,5 %. Se usó un electrodo de referencia de Calomel Saturado, un contraelectrodo de platino y, como electrodo de trabajo, la muestra a ensayar. Se midió el potencial a circuito abierto (OCP) y se realizó un barrido de potencial desde el OCP – 300 mV hasta la tensión a la que se alcanza una corriente de 500 µA (límite de corriente del equipo). La velocidad de barrido del ensayo fue de 0,25 mV/s. Las superficies ensayadas fueron observadas mediante microscopia óptica.

Microestructura y dureza

En la figura 1 se observan micrografías de las secciones transversales de muestras recubiertas. Se identifican la resina fenólica, el recubrimiento y el sustrato. El espesor del recubrimiento sobre el acero AISI 4140 bonificado recubierto es de (3,09 ± 0,43) µm (figura 1a). Para el caso de las muestras AISI 4140 templado en aceite + AlCrN,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

el espesor del recubrimiento depositado es de (2,98 ± 0,28) µm (figura 1b). La dureza de los sustratos es 3,8 GPa para las muestras AISI 4140 bonificado y 6 GPa para las muestras AISI 4140 templado en aceite.

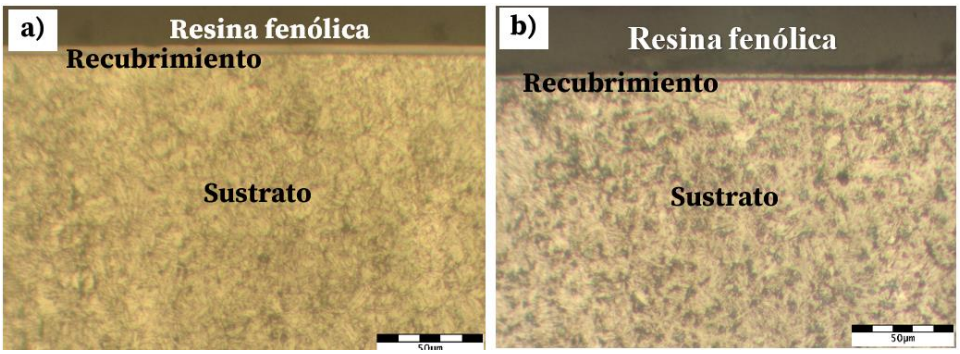


Figura 1. Micrografía óptica de la sección transversal de una muestra recubierta, a) AISI 4140 bonificado y b) AISI 4140 templado en aceite.

Adhesión

Para las muestras AISI 4140 bonificado (figura 2), el ensayo de indentación Rockwell C muestra que el recubrimiento presenta fallas tales como delaminaciones, fisuras circunferenciales y *microcracks*. En la figura 3 se observan los resultados de la indentación Rockwell C en las muestras AISI 4140 templado en aceite + AlCrN. El recubrimiento muestra un nivel de adhesión superior en contraste con el grupo de muestras AISI 4140 bonificado + AlCrN ya que se observa menor cantidad de fisuras y delaminaciones. De acuerdo con la norma VDI 3198, el daño visualizado en la figura 2 se clasifica como HF4, mientras que en la figura 3 se lo identifica como HF3.

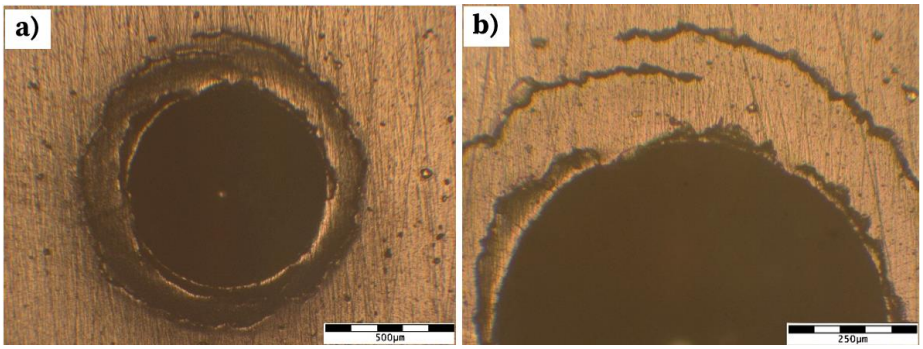


Figura 2. Indentación Rockwell C en AISI 4140 + AlCrN.

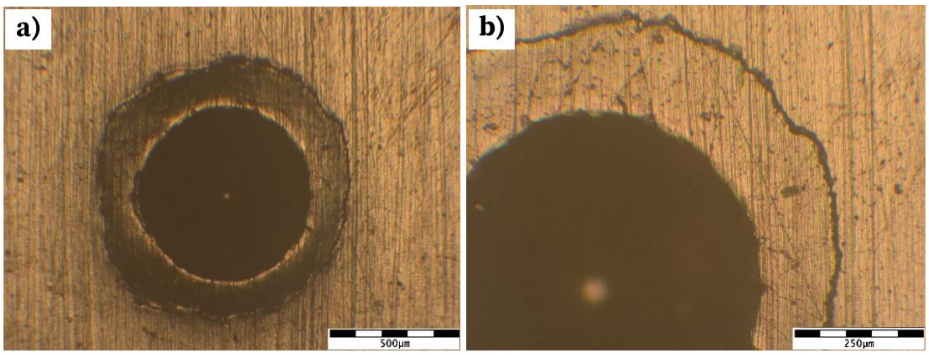


Figura 3. Indentación Rockwell C en AISI 4140 templado en aceite + AlCrN.

El comportamiento frente a cargas dinámicas se evaluó mediante *scratch test*, identificando la carga crítica como aquella a partir de la cual se comienzan a observar fallas cohesivas o adhesivas en el recubrimiento. Para

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

el AISI 4140 bonificado + AlCrN, se detectó, en algunos ensayos, *buckling cracks* y *spallation*, entre 25 N y 30 N (carga crítica). En la figura 4 se muestran las micrografías ópticas para estas cargas.

En el caso del AISI 4140 templado en aceite + AlCrN, la carga crítica fue más alta (entre 30 N y 35 N), lo que indica una mejor adhesión del recubrimiento. Esta leve mejora, tanto en el ensayo de indentación como en *scratch test*, puede asociarse a la mayor dureza del sustrato, que le otorga una mayor capacidad para resistir deformaciones plásticas locales (Sveen et al., 2013). Las micrografías que se visualizan en la figura 5 muestran el comportamiento del recubrimiento depositado sobre AISI 4140 templado en aceite al aplicar estas cargas. Se visualizan fallas asociadas a *buckling cracks* según la norma de referencia. La presencia de defectos superficiales, que actúan como concentradores de tensiones, afectan la resistencia del recubrimiento y dificultan la determinación de la carga crítica para ambos sustratos (Khlifi et al., 2013; Teles et al., 2017; Da Silva et al., 2019).

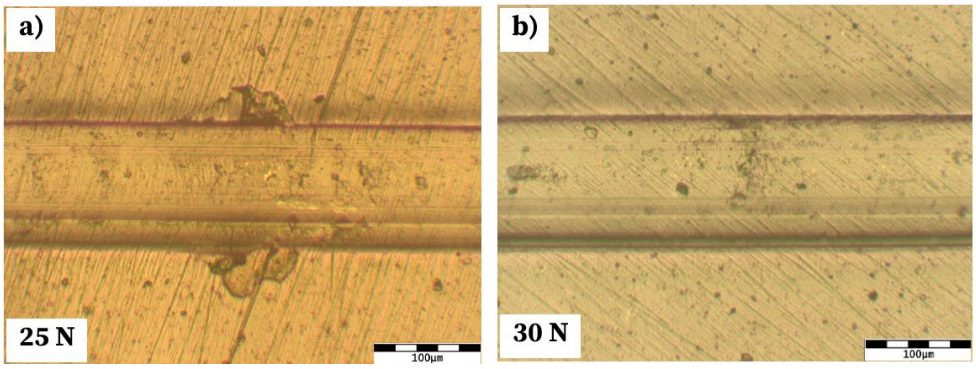


Figura 4. Scratch test en AISI 4140 + AlCrN, a) carga normal 25 N y b) carga normal 30 N.

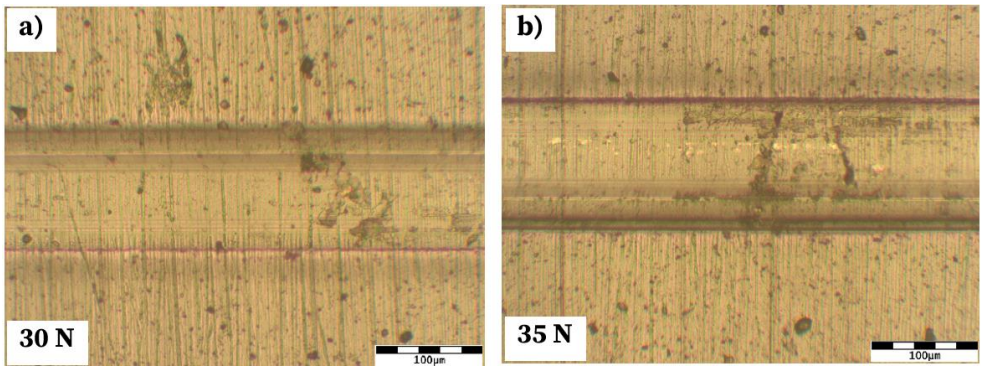


Figura 5. Scratch test en AISI 4140 templado en aceite + AlCrN, a) carga normal 30 N y b) carga normal 35 N.

Comportamiento a la corrosión

Las curvas potenciodinámicas representativas de las muestras AISI 4140 bonificado y AISI 4140 templado en aceite, tanto recubiertas como sin recubrir, se presentan en la figura 6. El recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión ya que presenta un potencial de corrosión (Ecorr) mayor que los sustratos. El acero AISI 4140 templado en aceite y recubierto presentó el potencial de corrosión más noble. En cuanto al acero AISI 4140 bonificado, tanto el patrón como recubierto presentaron un potencial de corrosión menos noble que el acero templado en aceite patrón y recubierto, respectivamente. La mejora en la resistencia a la corrosión puede estar vinculada al tipo de tratamiento térmico, ya que las condiciones de temple y revenido influyen en la formación de martensita y el tamaño de los granos (Totik, 2005). Se observa una disolución activa en todos los casos, en los recubrimientos esto posiblemente se deba a la presencia de defectos que permiten el contacto de la solución con el metal activo. En las micrografías de las muestras recubiertas (figura 6) se observa que el ataque se da de forma localizada generando zonas afectadas o *pits*. La observación previa de la superficie confirma que estos puntos corresponden a defectos preexistentes en el recubrimiento (resultados no mostrados).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

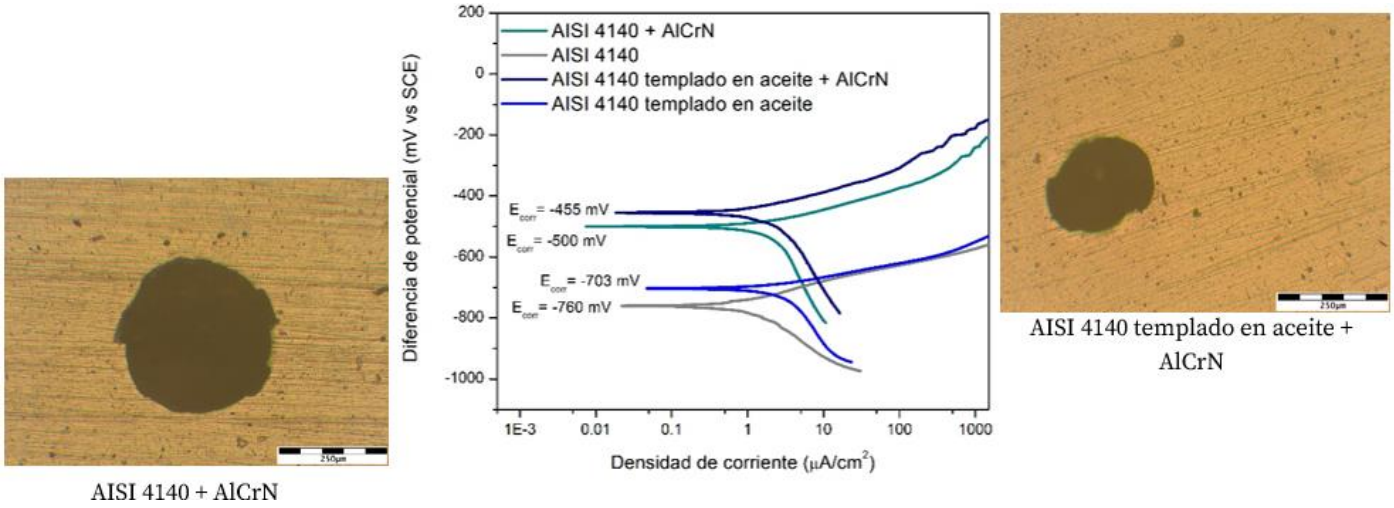


Figura 6. Curvas potenciodinámicas y micrografías ópticas de las muestras recubiertas después de los ensayos.

En el ensayo de exposición a niebla salina (figuras 7 y 8) tanto en el acero bonificado como en el acero templado en aceite sin recubrir se observa corrosión generalizada. En el caso de las muestras recubiertas se observa una mejora significativa de la resistencia a la corrosión, sin influencia del tratamiento previo del sustrato. El AlCrN, al ser inerte, evita el contacto del acero con el medio corrosivo y disminuye el ataque, que suele comenzar en defectos del recubrimiento y se expande gradualmente (Xu et al., 2025). En las fotografías posteriores al ensayo de niebla salina se identifica corrosión localizada (figuras 7a y 8a), posiblemente iniciada en un defecto del recubrimiento (Hoche et al., 2019). No obstante, la extensión del daño fue menor en comparación con las muestras sin recubrimiento, que presentaron gran cantidad de productos de corrosión.

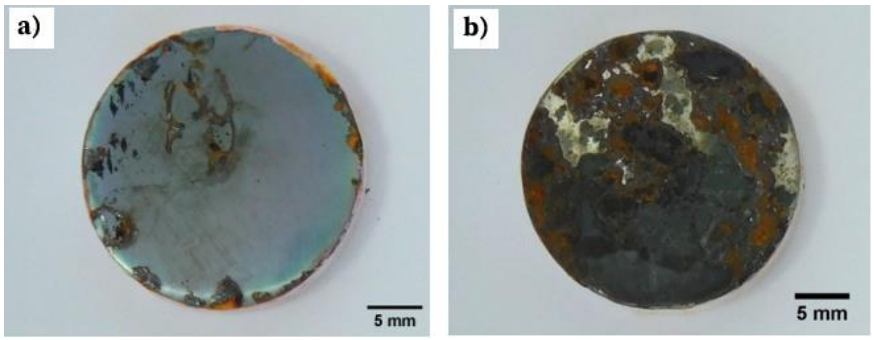


Figura 7. Fotografías después del ensayo de niebla salina, a) AISI 4140 bonificado + AlCrN y b) sin recubrir.

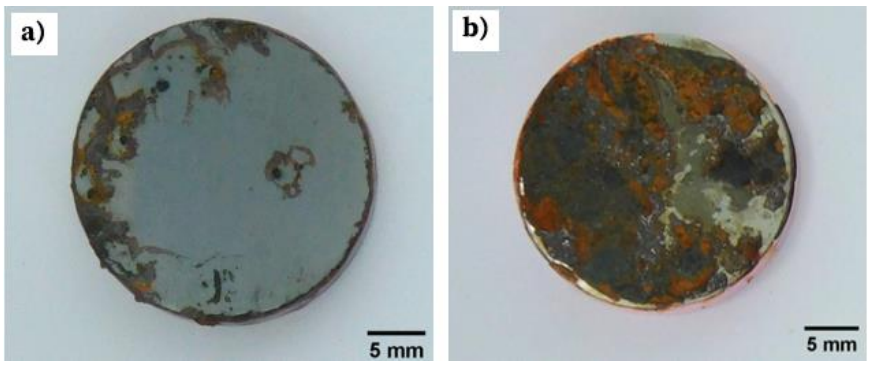


Figura 8. Fotografías después del ensayo de niebla salina, a) AISI 4140 templado en aceite + AlCrN y b) sin recubrir.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

Los resultados permiten concluir que el tratamiento térmico tuvo un impacto directo en el comportamiento del sistema recubierto. Las muestras AISI 4140 templado en aceite + AlCrN presentaron una mayor dureza del sustrato y mejor adhesión del recubrimiento, atribuible posiblemente al tratamiento térmico previo, así como una respuesta más favorable frente a medios corrosivos en comparación con las muestras bonificadas. Si bien se identificaron defectos superficiales en ambos casos, el recubrimiento de AlCrN limitó el avance del ataque corrosivo para los dos sustratos estudiados. La condición superficial previa del acero y las características y defectos del recubrimiento fueron factores dominantes en el análisis del desempeño global.

Referencias

American Society for Testing and Materials (2019) *Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus* (ASTM B117).

American Society for Testing and Materials (2022) *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical. Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing* (ASTM C1624).

Da Silva, W. J., Teles, V., Suleman, V., Oliveira, C., & Biasoli de Mello, J. D. (2019). Analysis of critical load of multilayered/gradient CrAlSiN PVD coatings measured using scratch tests. TriboBR, 4137–4144. https://doi.org/10.5151/1472-5836-25773

Dinesh, G. B., Bhaskar, M., Vasumathi, S., & Begum, R. (2024). Investigation on tribological characteristics of Al 7075 coated with aluminium chromium nitride (AlCrN) by magnetron sputtering. Materials Today: Proceedings. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2024.03.040

Hoche, H., Pusch, C., & Oechsner, M. (2019). Establishing PVD-coatings for the corrosion protection of mild steel substrates for complex tribological and corrosive stresses. Surface and Coatings Technology, 376, 74–83. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.007

Khlifi, K., & Ben Cheikh Larbi, A. (2013). Investigation of adhesion of PVD coatings using various approaches. Surface Engineering, 29(7), 555–560. https://doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000150

Panjan, P., Čekada, M., Panjan, M., Kek-Merl, D., Zupanič, F., Čurković, L., & Paskvale, S. (2012). Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputtering. Vacuum, 86(6), 794–798. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2011.07.013

Soares, M. E., He, Q., De Paiva, J. M., De Freitas, B. M., Soares, P., Veldhuis, S. C., Amorim, F. L., & Torres, R. D. (2024). Mechanical and tribological behavior of nitrided AISI/SAE 4340 steel coated with NiP and AlCrN. Lubricants, 12(5), 181. https://doi.org/10.3390/lubricants12050181

Sveen, S., Andersson, J. M., M'Saoubi, R., & Olsson, M. (2013). Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high speed steel, cemented carbide and PCBN substrates. Wear, 308(1–2), 133–141. https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.025

Teles, V. C., De Mello, J. D. B., & Da Silva, W. M. (2017). Abrasive wear of multilayered/gradient CrAlSiN PVD coatings: Effect of interface roughness and of superficial flaws. Wear, 376–377(Part B), 1691–1701. https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.116

Totik, Y. (2005). The Corrosion Behavior of AISI 4140 Steel Subjected to Different Heat Treatments. Corrosion Reviews, 23(4-5-6), 379–390, https://doi.org/10.1515/corrrev.2005.23.4-5-6.379

Verein Deutscher Ingenieure (1992) *Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD-Verfahren* (VDI 3198).

Xu, D., Zhao, W., Du, D., Gao, Z., Wang, N., Cao, Z., & Li, J. (2025). Microstructure evolution and enhanced mechanical performance of CrAlN and CrAlON coatings subjected to exposure in tropical marine environment. SSRN. https://doi.org/10.2139/ssrn.5319844

Yalçin, E. D., Güler, O., Karabacak, A. H., Çanakçi, A., Varol, T., Kocaman, M., Çelebi, M., & Akçay, S. B. (2024). Pre-hardening water quenching effect on the wear resistance of TiCN coated 4140 steels. Surface & Coatings Technology, 480, 130591. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130591

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Evaluación del comportamiento a la corrosión de un acero AISI 316L obtenido mediante manufactura aditiva.

Evaluation of the corrosion behavior of an AISI 316L steel obtained by additive manufacturing.

Presentación: 26/09/2025

Víctor Romero[1]
victorromerom18@gmail.com

Tutora: Eugenia Laura Dalibón[1]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, ER.

Resumen

El acero inoxidable AISI 316L fue obtenido mediante dos tipos de fabricación: laminado convencional y manufactura aditiva mediante Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM). Algunas muestras de cada condición fueron nitruradas por plasma y luego se realizaron ensayos de corrosión por polarización potenciodinámica y ensayo de niebla salina según la Norma B117 y se compararon con las muestras sin nitrurar. Los resultados mostraron mejoras en la resistencia a la corrosión en las muestras nitruradas, con variaciones según el método de fabricación. La respuesta frente a la corrosión dependió de la microestructura generada y la terminación superficial. En general, las muestras laminadas presentaron mejor comportamiento frente a la corrosión, sin embargo, la nitruración por plasma incrementó la resistencia a la corrosión de las muestras producidas mediante WAAM en comparación con su estado sin tratar.

Palabras clave: AISI 316L; nitruración por plasma; WAAM; corrosión.

Abstract

AISI 316L stainless steel was obtained through two manufacturing methods: conventional rolling and additive manufacturing via Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM). Some samples from each condition were plasma nitrided and subsequently subjected to corrosion tests using potentiodynamic polarization and salt spray tests. These samples were compared to those non-nitrided samples. The results showed improvements in corrosion resistance in the nitrided samples, with variations depending on the manufacturing method. The corrosion behavior was influenced by the microstructure and surface finishing. In general, the rolled samples exhibited better corrosion behavior; however, plasma nitriding increased the corrosion resistance of the samples produced by WAAM compared to their untreated state.

Keywords: AISI 316L; plasma nitriding; WAAM; corrosion.

Introducción

El acero inoxidable AISI 316L es ampliamente utilizado en diversas industrias debido a su excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, su comportamiento en ambientes agresivos puede variar

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

considerablemente según el tipo de tratamiento superficial aplicado y el método de fabricación empleado (Helbert et al., 2022).

En los últimos años, la manufactura aditiva ha ganado relevancia como alternativa a los procesos convencionales, permitiendo la fabricación de componentes metálicos complejos con alta eficiencia en el uso del material (Ding et al., 2015). Dentro de las tecnologías de manufactura aditiva para metales, el proceso Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) se destaca por su elevada tasa de deposición y bajo costo relativo, lo que lo convierte en una opción atractiva para aplicaciones estructurales (Kokare et al., 2024 y Jin et al., 2020). No obstante, los componentes fabricados mediante WAAM presentan diferencias microestructurales y de orientación cristalográfica significativas en comparación con los materiales laminados, lo que puede afectar negativamente su resistencia a la corrosión (Lodhi et al., 2019).

La nitruración asistida por plasma es una técnica efectiva para mejorar la dureza superficial sin comprometer la integridad de la capa pasiva, siempre que se eviten temperaturas elevadas que favorezcan la precipitación de nitruros de cromo. A temperaturas moderadas (menores a 450 °C), se favorece la formación de la fase S, lo que contribuye tanto a incrementar la dureza como la resistencia a la corrosión en ambientes con presencia de cloruros (Godec et al., 2020).

En este contexto, resulta fundamental estudiar el efecto de la nitruración por plasma sobre la resistencia a la corrosión del acero AISI 316L fabricado mediante diferentes métodos. El presente trabajo analiza comparativamente el comportamiento frente a la corrosión de muestras obtenidas por laminado convencional (BL) y por WAAM, tanto en muestras nitruradas como sin nitrurar. Para ello, se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica y exposición en cámara de niebla salina.

Desarrollo

Metodología

A fin de estudiar el comportamiento frente a la corrosión de componentes fabricados mediante diferentes métodos de conformado, se utilizaron dos grupos de muestras: uno correspondiente a acero inoxidable AISI 316L obtenido por laminado convencional (BL), a partir de una barra de 25 mm de diámetro; y otro obtenido por Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM), utilizando alambre de acero inoxidable austenítico E316LSi de 1,2 mm de diámetro. La muestra WAAM fue construida mediante el proceso GMAW-P (Gas Metal Arc Welding – Pulsed), empleando una fuente Power Wave 350 S de Lincoln Electric. Las condiciones de impresión incluyeron una velocidad de avance de 200 mm/min, una altura de capa de 1,25 mm y una velocidad de alimentación de 1,27 m/min, con una corriente media de 43 A y una tensión media de 20 V.

Ambas muestras fueron seccionadas para su análisis, preparadas mediante lijado con papeles abrasivos de grano decreciente hasta P1000, seguido de pulido con pasta de diamante de 1 µm. Este procedimiento permitió obtener una superficie homogénea y libre de impurezas, adecuada para la posterior nitruración asistida por plasma.

Para evaluar el efecto del tratamiento superficial, se sometieron muestras de ambas condiciones a un proceso de nitruración asistida por plasma. Este tratamiento se llevó a cabo en la empresa IONAR S.A., bajo atmósfera controlada compuesta por un 20% de nitrógeno (N_2) y 80% de hidrógeno (H_2), a una temperatura constante de 420 °C durante 20 horas.

Para determinar el espesor de la capa nitrurada, se prepararon secciones transversales de las muestras, las cuales fueron cortadas e incluidas en resina fenólica. Las superficies de estas secciones fueron sometidas a un proceso de lijado y pulido para obtener un acabado óptimo. Posteriormente, se realizó un ataque químico con reactivo de Marble para revelar la zona modificada por la nitruración, la cual fue observada mediante microscopía óptica a fin de determinar con precisión el espesor de la capa nitrurada.

El comportamiento frente a la corrosión fue evaluado mediante ensayos en cámara de niebla salina, siguiendo la norma ASTM B117 y polarización potenciodinámica. Los ensayos en niebla salina se llevaron a cabo en una cámara construida en el Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS) de la UTN – FRCU. Se empleó una solución de NaCl al 5 % (pH 6,8), atomizada durante 100 horas a 35 °C. Las muestras se orientaron con una sola cara expuesta, enmascarando las demás con esmalte protector. Finalizado el ensayo, se realizaron observaciones cualitativas de la superficie expuesta mediante microscopía óptica para identificar mecanismos de corrosión generalizada y localizada.

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos, con NaCl al 3,5% como electrolito. Se usaron un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia, un alambre de platino como contraelectrodo y la muestra como electrodo de trabajo. Tras estabilizar el potencial

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

de circuito abierto (OCP), se aplicó un barrido de potencial a una velocidad de 0,25 mV/s. Las superficies de las muestras fueron observadas mediante microscopía óptica antes y después del ensayo, con el fin de identificar los mecanismos de corrosión presentes en la capa superficial.

Resultados

Microestructura

La Figura 1a muestra la micrografía de la sección transversal de la muestra BL nitrurada, mientras que la Figura 1b corresponde a la muestra WAAM nitrurada. En ambas, se observa una capa blanca por el color que presenta al atacarla con el reactivo de Marble que corresponde a una solución sólida supersaturada de nitrógeno llamada austenita expandida o fase S, como se indica por otros autores (Godec et al., 2020, Kaijie et al., 2023 y Tang et al., 2023). El espesor de esta capa fue de (14,49 ± 0,24) µm en la muestra BL y de (9,12 ± 1,96) µm en la WAAM, esta última con variaciones entre 7,02 µm y 11,2 µm.

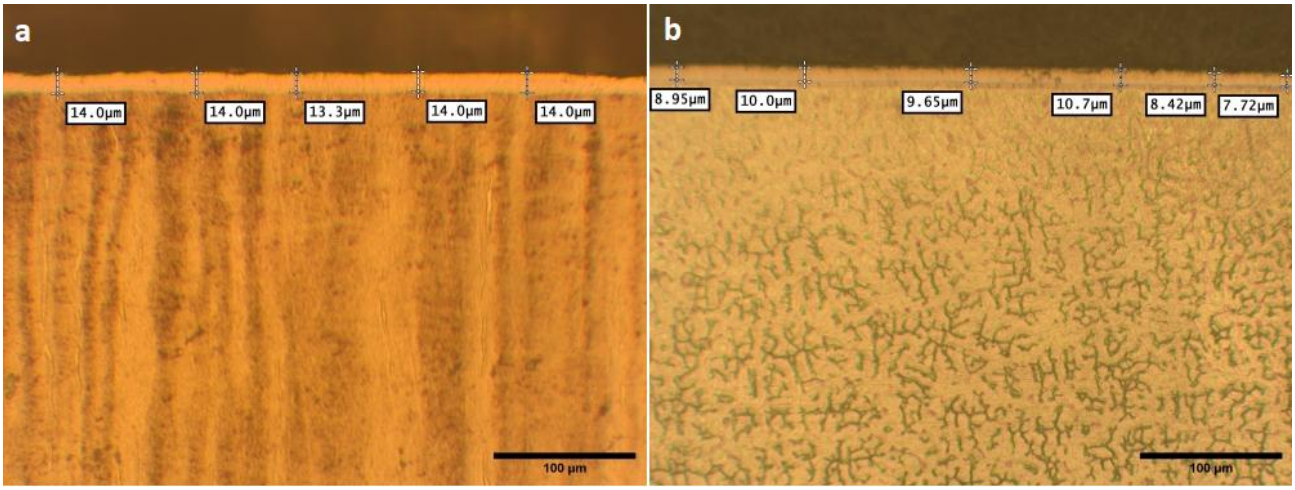


Figura 1. Micrografía óptica de la sección transversal de a) BL nitrurada y b) WAAM nitrurada

En la muestra WAAM se observa una microestructura con un patrón de solidificación celular-dendrítico, característico del AISI 316L procesado por esta técnica (Vora et al., 2022). Esta estructura, mayormente austenítica, suele incluir una fracción de ferrita delta (Rodrigues et al., 2021).

Resultados del ensayo en cámara de niebla salina

La Figura 2 presenta las superficies de las muestras después de haber sido expuestas al ensayo en cámara de niebla salina.

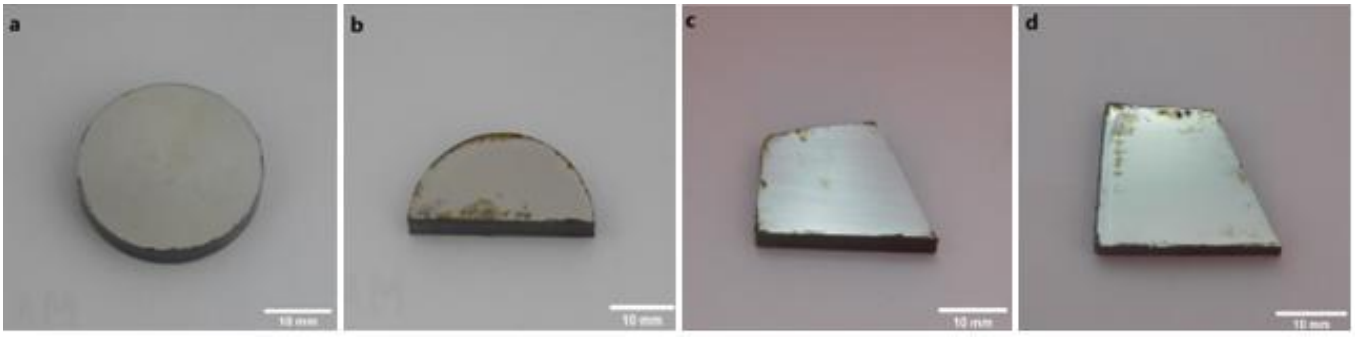


Figura 2. Superficie posterior al ensayo de corrosión de las muestras a) BL patrón b) BL nitrurada c) WAAM patrón y d) WAAM nitrurada.

En el ensayo de niebla salina, tanto las muestras BL patrón y BL nitrurada, como las muestras WAAM patrón y WAAM nitrurada, presentaron un comportamiento similar en cuanto a resistencia a la corrosión atmosférica. Todas las muestras evaluadas mostraron una buena resistencia, con superficies mayoritariamente limpias y libres de corrosión generalizada o localizada. Sin embargo, se observó corrosión localizada en algunas zonas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

cercanas al borde de las muestras, las cuales pueden estar influenciadas por efectos de borde o preparación y, por tanto, no fueron consideradas en la evaluación del comportamiento general.

Resultados del ensayo de polarización potenciodinámica

En la Figura 3, se presentan las curvas de polarización correspondientes a las muestras BL patrón y BL nitrurada, así como también de la WAAM patrón y WAAM nitrurada, luego del pulido de sus superficies.

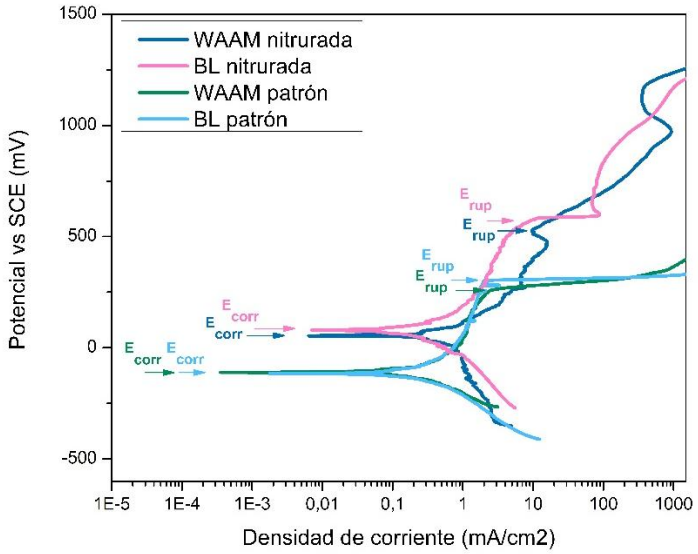


Figura 3. Curvas de polarización de las diferentes muestras.

A partir de la Figura 3, se observa que las muestras laminadas y WAAM presentan comportamientos similares sin el tratamiento de nitruración, con densidades de corriente cuasipasivas cercanas a 1 μA/cm^2. Sin embargo, la nitruración mejoró el comportamiento frente a la corrosión en ambas muestras, evidenciado por un potencial de ruptura (Erup) y un potencial de corrosión (Ecorr) más noble, así como una mayor diferencia entre ambos valores, respecto de las muestras sin tratar. Además, las muestras nitruradas mantienen un comportamiento cuasi pasivo, con densidades de corriente del mismo orden que las muestras sin tratar. Esta mejora puede atribuirse a la formación de austenita expandida durante la nitruración a baja temperatura, que incrementa la resistencia al desgaste y a la corrosión (Buhagiar et al., 2012).

En la Figura 4 se observan las micrografías correspondientes a las regiones corroídas de las muestras BL patrón (a) BL nitrurada (b).

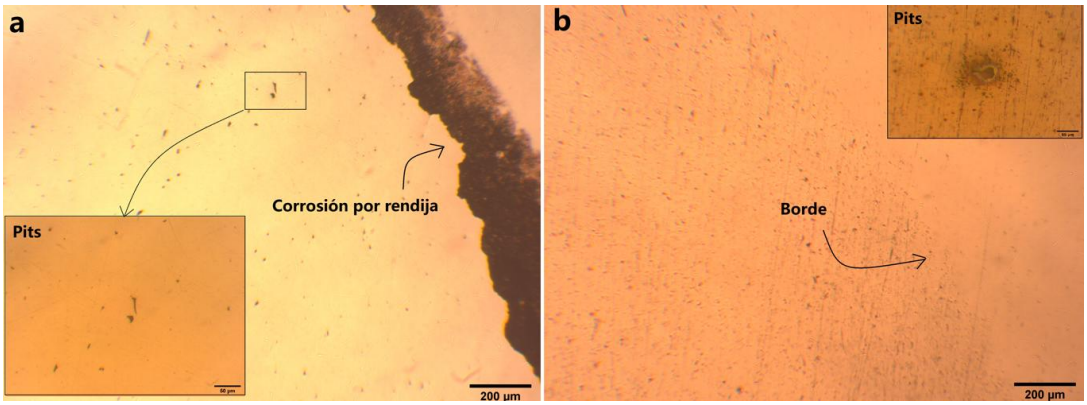


Figura 4. Superficie posterior al ensayo de corrosión de las muestras a) BL patrón y b) BL nitrurado.

En las micrografías se observa que la muestra BL patrón presenta tanto corrosión por rendija como picaduras (pitting), mientras que la muestra BL nitrurada exhibe únicamente picaduras aisladas. Esto indica que la nitruración provoca una transición en el mecanismo de corrosión, pasando de corrosión por rendija a picaduras, lo cual concuerda con estudios previos (Escalada et al., 2022).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la Figura 5 se presentan las micrografías correspondientes a las zonas corroídas de las muestras fabricadas por manufactura aditiva: WAAM patrón y WAAM nitrurada.

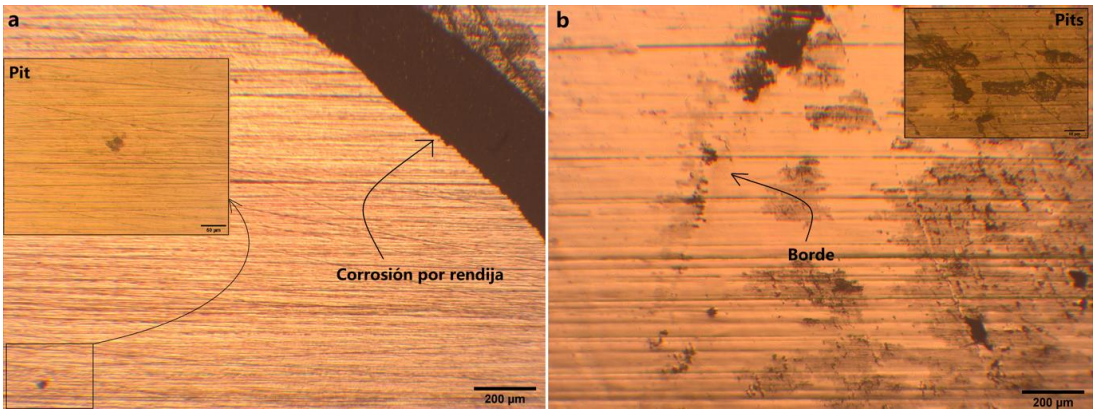


Figura 5. Superficie posterior al ensayo de corrosión de las muestras a) WAAM patrón y b) WAAM nitrurado.

En la muestra WAAM patrón se identifica corrosión por rendija, acompañada de pits distribuidos sobre la superficie. Este tipo de daño se relaciona con la microestructura heterogénea resultante del proceso WAAM, caracterizada por la presencia de fases secundarias y rugosidad elevada, incluso luego del pulido, condiciones que favorecen la corrosión localizada tipo rendija y pitting (Morshed-Behbahani et al., 2024 y Penot et al., 2023). En contraste, la muestra WAAM nitrurada no muestra signos evidentes de corrosión por rendija en los bordes, aunque se observa un incremento en el número de pits, lo que podría estar relacionado con la presencia de inclusiones no metálicas o microdefectos superficiales generados durante el proceso de nitruración, los cuales pueden actuar como sitios preferenciales para la iniciación de corrosión localizada (Li et al., 2023).

Conclusiones

En este trabajo se observó que la nitruración por plasma mejora significativamente la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 316L, tanto en condición laminada como en componentes fabricados por manufactura aditiva (WAAM). Esta mejora fue más evidente en muestras previamente pulidas, destacando la influencia del acabado superficial. Se confirmó que la microestructura generada por el método de fabricación y la topografía superficial son factores clave en los mecanismos de corrosión observados, como el pitting y la corrosión por rendija.

Los resultados respaldan la viabilidad técnica de combinar manufactura aditiva con tratamientos termoquímicos como la nitruración, abriendo oportunidades para su aplicación en entornos exigentes. Como trabajo futuro, se propone optimizar los parámetros de impresión WAAM y del tratamiento de nitruración, y evaluar su efecto sobre otras propiedades funcionales, como la resistencia al desgaste y la integridad mecánica, con el fin de ampliar el campo de aplicación industrial.

Referencias

Helbert, V., Rioual, S., Le Bozec, N. y Thierry, D. (2022). Corrosion behavior of additively manufactured AISI 316L stainless steel under atmospheric conditions. Materials and Corrosion, 73(11), 1833–1843. doi:10.1002/maco.202213339

Ding, D., Pan, Z., Cuiuri, D., y Li, H. (2015). Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 81(1-4), 465–481. https://doi.org/10.1007/s00170-015-7077-3

Kokare, S., Oliveira, J. P., y Godina, R. (2024). Exploring the environmental and economic benefits of Wire Arc Additive Manufacturing compared to subtractive manufacturing. IFAC-PapersOnLine, 58(27), 3–8. https://doi.org/10.1016/j.procir.2024.10.047

Jin, W., Zhang, C., Jin, S., Tian, Y., Wellmann, D., y Liu, W. (2020). Wire Arc Additive Manufacturing of Stainless Steels: A Review. Applied Sciences, 10 (1563), 1-28. doi:10.3390/app10051563

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Lodhi, M.J.K., Deen, K.M., Greenlee-Wacker, M.C., Haider, W. (2019). Additively manufactured 316L stainless steel with improved corrosion resistance and biological response for biomedical applications. Additive Manufacturing 27, 8-19. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.005

Godec, M., Donik, Č., Kocijan, A., Podgornik, B. y Skobir Balantič, D.A. (2020). Effect of post-treated low-temperature plasma nitriding on the wear and corrosion resistance of 316L stainless steel manufactured by laser powder bed fusion. Additive Manufacturing, volumen (32), 101000. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.101000

Kaijie, L., Jingchi, Q., Dongdong, G., Haoran, W., Bo, S., Wanli, Z., Junhao, S., Yong, X. y Linhai, T. (2023). Active screen plasma nitriding of laser powder bed fusion processed 316L stainless steel for the application of fuel cell bipolar plates. Virtual and Physical Prototyping, volumen (18), e2225490. https://doi.org/10.1080/17452759.2023.2225490

Tang, D., Zhang, C., Zhan, H., Huang, W., Ding, Z., Chen, D. y Cui, G. (2023). High-Efficient Gas Nitridation of AISI 316L Austenitic Stainless Steel by a Novel Critical Temperature Nitriding Process. Coatings, volumen (13), 1708. https:// doi.org/10.3390/coatings13101708

Vora, J., Parmar, H., Chaudhari, R., Khanna, S., Doshi, M., Patel, V. (2022). Experimental investigations on mechanical properties of multi-layered structure fabricated by GMAW-based WAAM of SS316L. Journal of Materials Research and Technology, volumen (20), 2748-2757. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.08.074

Rodrigues, T.A; Escobar, J.D; Shen, J; Duarte, V.R; Ribamar, G.G; Avila, J.A; Maawad, E; Schell, N; Santos, T.G y Oliveira, J.P. (2021). Effect of heat treatments on 316 stainless steel parts fabricated by wire and arc additive manufacturing: Microstructure and synchrotron X-ray diffraction analysis. Additive Manufacturing 48, 102428. https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102428

Buhagiar, J., Dong, H. (2012). Propiedades de corrosión de las capas de fase S formadas en acero inoxidable austenítico de grado médico. J. Mater. Sci. Med., 23 (2012), pp. 271-281, 10.1007/s10856-011-4516-z

Escalada, L., Dalibon, L.E., Bruhl S.P., Manova, D., Mandl, S. y Simison, S. (2022). Influence of Inclusions in the Corrosion Behavior of Plasma Nitrided Stainless Steel. Advanced Engineering Materials, 25 (8). https://doi.org/10.1002/adem.202201112

Morshed-Behbahani, K., Hadadzadeh A. y Nasiri, A., (2024). Electrochemical insight into the passivity and corrosion of 316 L stainless steel fabricated through wire arc additive manufacturing. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 693 (2024) 134085. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134085

Penot, C., Wharton, J., Addison, A. et al. Heat treatment effects on the corrosion performance of wire arc additively manufactured ER316LSi stainless steel. npj Mater Degrad 7, 48 (2023). https://doi.org/10.1038/s41529-023-00359-0

Li, D., Zhi, H., Zhaogui, L., Jin, Y. (2023). Localized Corrosion of Stainless Steel Induced by Typical Inclusions in NaCl Solution: Oxy-Sulfide and MnS. Materials, 16(12), 4323. https://doi.org/10.3390/ma16124323

TÓPICO 02

Materiales para la construcción o la Ingeniería Civil

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Ataque por ácidos y bases fuertes en pisos de hormigón en industrias lácteas: Técnicas de speckle dinámico

Attack by strong acids and bases on concrete floors in dairy industries: Dynamic speckle techniques

Presentación: 26/09/2025

Antonella Benitez[1], Agustín Giovannini[1]
antonellabenitezwagner@alu.frp.utn.edu.ar

Directores: Paula Marcuzzi[1], Fabio Vincitorio[1]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Paraná, Argentina.

Resumen

El estudio analiza el deterioro de pisos de hormigón en industrias lácteas causado por agentes químicos como ácidos y bases. Utilizando la técnica de speckle dinámico, se midieron los cambios microestructurales del material expuesto a estos compuestos. Los resultados mostraron una degradación acelerada en comparación con muestras de control. La investigación busca desarrollar soluciones, como aditivos o recubrimientos, para mejorar la resistencia del hormigón en entornos industriales agresivos.

Palabras clave: hormigón, industria láctea, speckle dinámico, degradación, acido.

Abstract

The study analyzes the deterioration of concrete floors in dairy industries caused by chemical agents such as acids and bases substances. Using dynamic speckle techniques, microstructural changes in the material exposed to these compounds were measured. The results showed accelerated degradation compared to control samples. The research aims to develop solutions, such as additives or coatings, to improve the resistance of concrete in aggressive industrial environments.

Keywords: concrete, dairy industry, dynamic speckle, degradation, acid.

Introducción

Los pisos de hormigón en plantas lácteas enfrentan una problemática recurrente vinculada a la degradación acelerada provocada por agentes químicos industriales. El hormigón es un material compuesto ampliamente utilizado en la construcción, conformado principalmente por cemento, agua, áridos (piedra y arena) y aditivos, cuya resistencia y durabilidad lo convierten en la opción habitual para pisos industriales (Alexander & Mindess, 2017). Sin embargo, su estructura porosa y su comportamiento a largo plazo lo hacen susceptible a procesos de deterioro cuando se expone a ambientes agresivos (Chen, M. C., Wang, K., & Xie, 2013).

En particular, en instalaciones como las plantas lácteas, el contacto frecuente con productos químicos de limpieza, ácidos orgánicos y agentes desinfectantes genera un entorno corrosivo que compromete la integridad del material. Estos compuestos pueden penetrar en la microestructura del hormigón, afectando la matriz

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

cementicia y debilitando la unión interna, lo que se traduce en figuración, pérdida de resistencia superficial y desgaste prematuro.

Esta investigación aplica técnicas ópticas avanzadas de inspección y análisis basadas en el principio de speckle dinámico, orientadas a cuantificar el daño microestructural inducido por estos agentes. Los resultados permiten establecer una correlación directa entre la exposición química y la pérdida de integridad del material, identificando patrones de deterioro característicos. Comprender estos mecanismos no solo explica los fallos observados en servicio, sino que además sienta las bases para desarrollar estrategias de protección y mantenimiento más efectivas, adaptadas a las condiciones particulares de este tipo de industria.

Desarrollo

Durante inspecciones técnicas realizadas en una planta láctea, se identificaron signos de degradación en los pisos de hormigón, tales como erosión superficial, pérdida de cohesión y microfisuras. La hipótesis propuesta sugiere que estos daños son causados por la exposición repetida a agentes químicos utilizados en los procesos de limpieza, específicamente soluciones de ácido nítrico e hidróxido de sodio (soda cáustica), empleadas en el sistema de limpieza CIP (Cleaning in Place). Dicho sistema se encuentra instalado en el exterior de la nave industrial y está conformado por tanques de almacenamiento de soluciones químicas, bombas de impulsión, tuberías de distribución y válvulas de control, además de dispositivos de recirculación que permiten el retorno de las soluciones a los tanques para su reutilización o neutralización. Durante su operación, el sistema realiza ciclos alternados de lavado ácido y alcalino, seguidos de enjuagues con agua, lo que implica la manipulación frecuente de sustancias con valores de ph alejados de la neutralidad. En la Figura 1 se muestra la zona exterior de la fábrica correspondiente al sector donde se encuentra el sistema CIP, específicamente en el área de salida o entrada de las tuberías de distribución de los depósitos. Allí se observan manifestaciones claras de deterioro en el hormigón, con desprendimiento del recubrimiento superficial y exposición del árido grueso.

Se considera que el contacto directo o indirecto de dichas soluciones con la superficie de los pisos, ya sea por derrames accidentales, salpicaduras o arrastre de fluidos por el tránsito de personal y equipos, contribuye progresivamente a la degradación química del hormigón. Este fenómeno puede verse potenciado por la porosidad inherente del material y por la presencia de microfisuras previas, que facilitan la penetración de los agentes agresivos hacia el interior de la matriz cementicia. Asimismo, se observó que el manejo de suero de leche, a pesar de los sistemas de contención implementados, contribuye al deterioro debido a derrames ocasionales asociados a errores operativos.

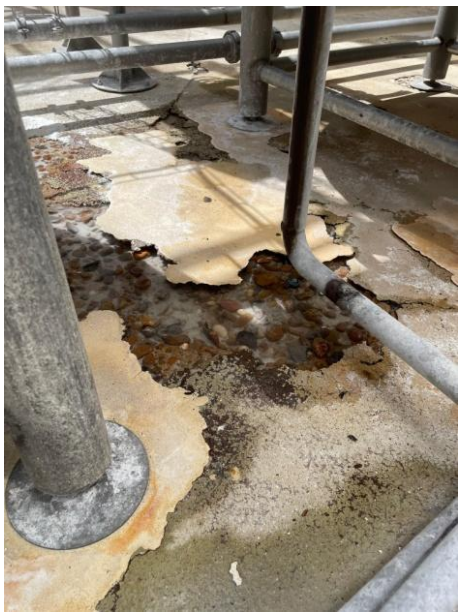


Figura 1: sector sistema CIP ubicado en el exterior de la nave industrial.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Con el fin de caracterizar este fenómeno, se recolectaron muestras de los agentes químicos presentes en el ambiente de trabajo. El objetivo principal de este estudio es analizar, mediante técnicas ópticas de alta coherencia como el método de speckle dinámico, la actividad microestructural del hormigón expuesto a dichas sustancias a lo largo del tiempo. La técnica de speckle dinámico se basa en la interferencia de luz láser coherente al incidir sobre una superficie rugosa y cuya rugosidad supere la longitud de la luz proveniente del láser. Los cambios en el patrón de interferencia de alta frecuencia espacial, capturados por un sistema óptico compuesto por un láser Crealty de 1,6 W con lente de expansión (405 nm), dos polarizadores que disminuyen la intensidad del haz del láser y una cámara Optika C-N5 (5,1 MPx) acoplada a un microscopio monocular (300X), permiten monitorear alteraciones microestructurales en el material debidas a reacciones química que generan cambios ópticos sobre el material. Estos cambios pueden relacionarse con la propia reactividad química o con procesos de evaporación superficial pudiéndose distinguir cada uno de estos casos. Esta tiene la ventaja de poder ser aplicada en esquemas ópticos simples, pero siempre considerando condiciones de estabilidad del sistema tal como se muestra en la Fig. 2.

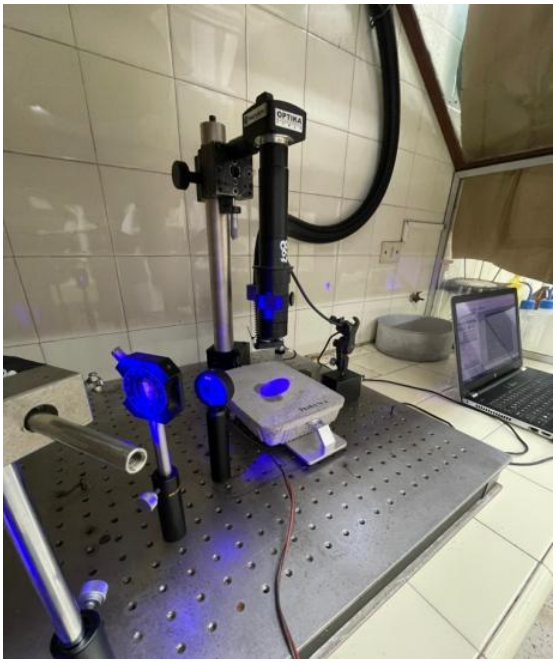


Figura 2: esquema óptico.

Inicialmente, se estableció una curva característica de referencia utilizando agua como sustancia de control, dado que escurre a través del material y no induce deterioro en el hormigón. Desde el punto de vista óptico permite caracterizar el proceso dinámico de escurrimiento y absorción en la superficie del hormigón pero además la evaporación de larga duración. Posteriormente, al volcar cantidades similares de líquidos reactivos, se compararon los patrones generados por escurrimiento y absorción del agua con los patrones generados por la exposición a ácido nítrico (10%), hidróxido de sodio (10%), e hipoclorito de sodio (2,5%), aplicados en volúmenes controlados (2 µL) mediante pipetas calibradas donde además de los fenómenos registrados con agua existe además reactividad química. Por otro lado, las probetas empleadas fueron de hormigón H-25, con dimensiones de 17 cm × 21 cm × 4,5 cm. La dosificación utilizada para su fabricación se detalla en la Tabla 1, la cual se diseñó para alcanzar una resistencia característica del hormigón de 25 MPa, verificándose a los 32 días un valor de 28,2 MPa en el ensayo de compresión.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1: Dosificación del hormigón H-25 empleado en la fabricación de las probetas.

Material	Volumen [l]	Densidad Relativa [kg/m3]	Cantidades para 1 [m3]
Cemento Pórtland Compuesto CPC 50 (Loma Negra)	95	3100	295
Arena sílice MF 2,4 (50% gruesa, 50% fina)	361	2630	950
Canto rodado (100% 10–20 mm)	369	2630	970
Agua potable de pozo	155	1000	155
Aditivo plastificante Mira 300 (marca Grace)	0,73	1150	0,84
Aire incorporado 2,1% del volumen	21	-	-
Total	1001,73	-	2370

Los datos obtenidos se procesaron mediante rutinas desarrolladas en MATLAB, generando gráficos que representan la evolución temporal de las reacciones químicas en la superficie del material. Para obtener las curvas características que describen lo anteriormente mencionado, se realizan al menos cinco pruebas para cada sustancia, al igual que se realizó con el agua, y luego se representan junto a la curva de la sustancia patrón (agua) para su comparación (Figuras 3, 4 y 5).

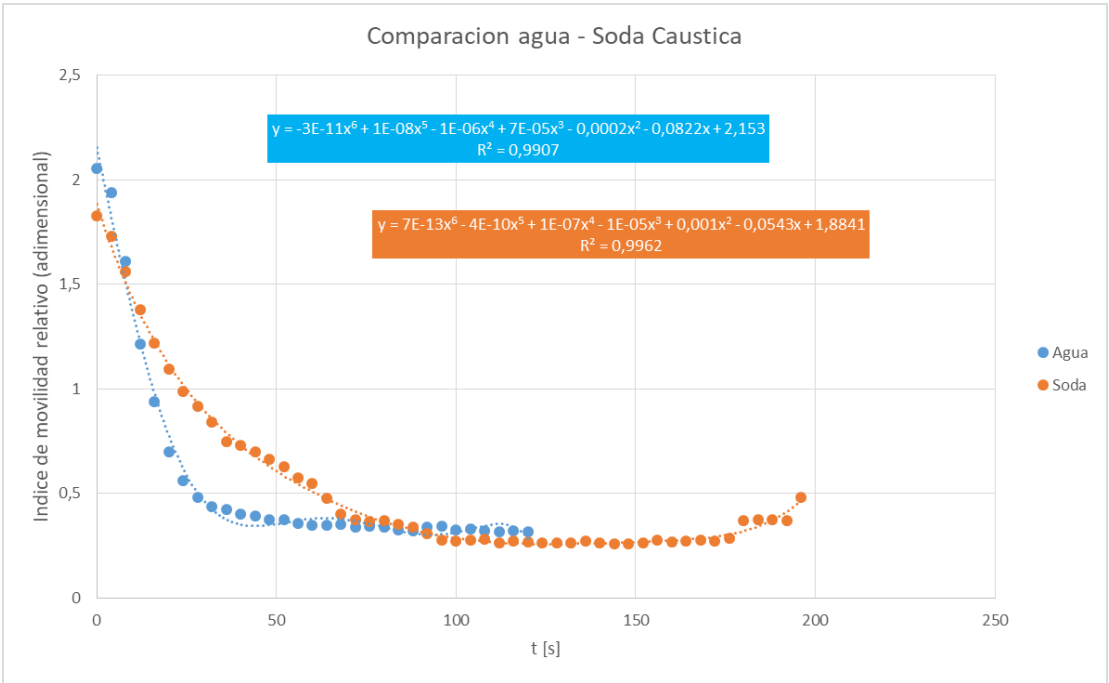


Figura 3: curvas características del agua – soda caustica

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

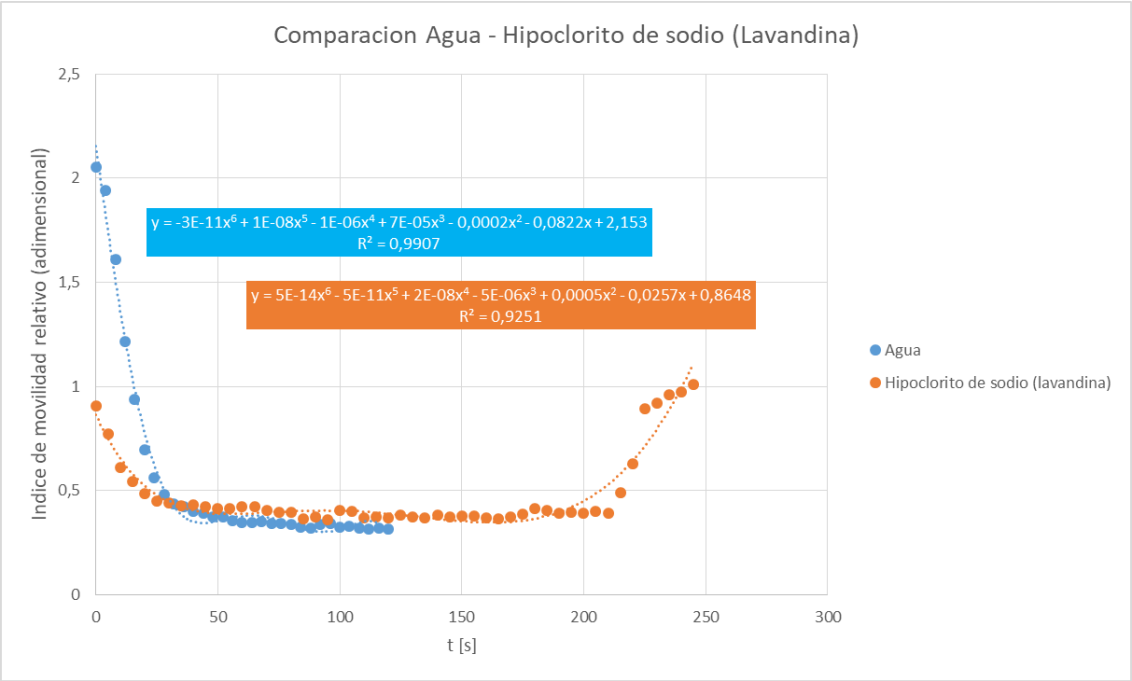


Figura 4: curvas características del agua - hipoclorito de sodio

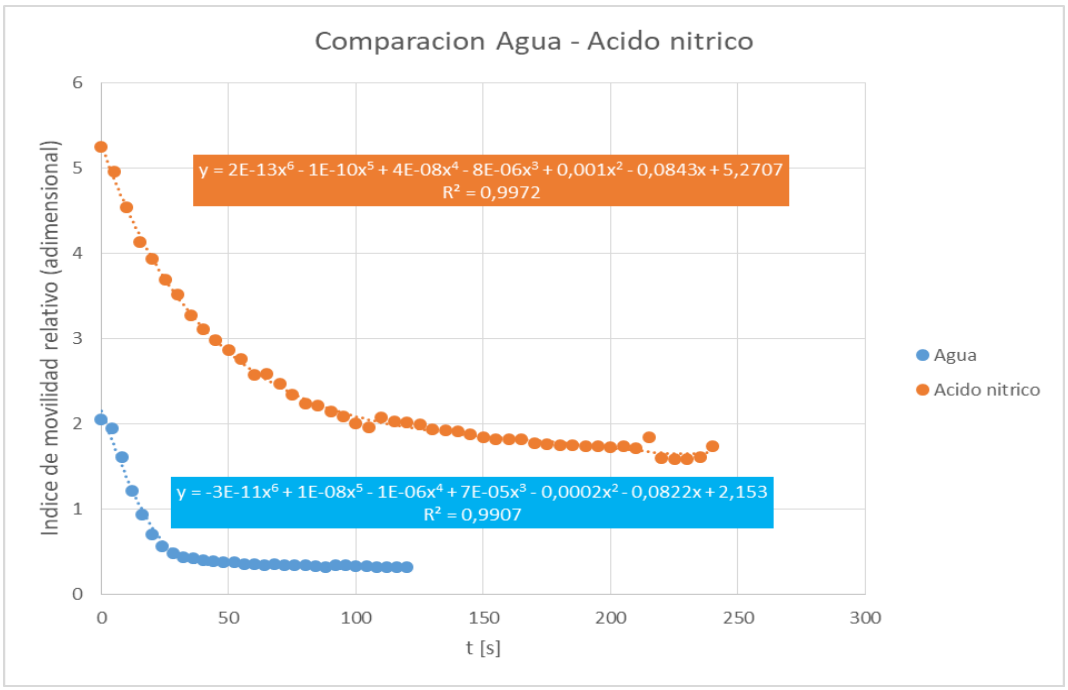


Figura 5: curvas características del agua - ácido nítrico

Las curvas características se representan en un sistema de coordenadas, donde el eje vertical corresponde al índice de movilidad relativo, obtenido mediante una rutina de tratamiento digital de imágenes basada en los cambios de intensidad de cada píxel de la cámara. Este índice es adimensional, ya que deriva de un proceso de análisis estadístico, y refleja la variación del speckle dinámico sobre la superficie del material como consecuencia de los procesos físico químico sobre la superficie del material. El eje horizontal representa el tiempo transcurrido durante la exposición a los agentes químicos. Cada punto en la gráfica corresponde al valor promedio de una secuencia de 10 imágenes adquiridas a intervalos de 4 segundos, lo que permite atenuar fluctuaciones puntuales y resaltar la tendencia global del fenómeno observado.

A partir de las curvas obtenidas, se ajustaron modelos de regresión utilizando funciones polinómicas de grado entre 3 y 5, seleccionadas en función de su capacidad para describir la no linealidad del sistema. Se calcularon

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

las ecuaciones de tendencia y los coeficientes de determinación (R^2) asociados, que permiten cuantificar el grado de ajuste entre el modelo y los datos experimentales. Valores de R^2 próximos a 1 indican que el modelo explica adecuadamente la relación entre las variables tiempo y respuesta óptica, lo que facilita la comparación objetiva entre los distintos ensayos.

La comparación de los ajustes polinómicos muestra que el ácido nítrico al 10% generó una pendiente inicial más abrupta en el eje vertical, correspondiente al índice de movilidad relativo, lo cual refleja un incremento acelerado en la dinámica del speckle y, por ende, una degradación microestructural más severa. El hidróxido de sodio al 10% también presentó un comportamiento de deterioro significativo, con una pendiente ascendente clara, pero de menor magnitud que la del ácido nítrico. El hipoclorito de sodio al 2,5% dio una curva de características similares a las del agua, lo que indica que prevalecen los procesos de escurrimiento y absorción con un efecto mínimo o nulo asociado a la reacción química con el material. Este resultado indica que los procesos de degradación que pudieran estar asociados no se presentan en escalas de tiempo cortas que puedan ser registradas por este método.

En conjunto, la magnitud y forma de las pendientes obtenidas permiten concluir que los agentes ácidos evaluados aceleran de manera considerable el deterioro microestructural, en comparación con el medio neutro de referencia (Durgasravanthi, S., & Krishna Kumar, M. 2019).

Conclusiones

Los ensayos permitieron cuantificar la cinética de degradación del hormigón frente a cada agente químico. Se observaron diferencias significativas en los patrones de speckle en comparación con la curva de referencia del agua, lo que indica una alteración microestructural acelerada en presencia de ácidos y bases.

Como continuación de este trabajo, se evaluarán alternativas para mejorar la resistencia química del hormigón, tales como aditivos o recubrimientos protectores. La solución óptima deberá demostrar una reducción en la reactividad superficial, acercando las curvas de degradación a las obtenidas con agua. Esto permitiría prolongar la vida útil de los pisos en entornos industriales con exposición constante a agentes agresivos.

Referencias

Alexander, M., Bentur, A., & Mindess, S. (2017). Durability of Concrete: Design and Construction (1ª ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781315118413

Chen, M. C., Wang, K., & Xie, L. (2013). Deterioration mechanism of cementitious materials under acid rain attack. Engineering Failure Analysis, 27, 272–285. https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2012.08.007

Durgasravanthi, S., & Krishna Kumar, M. (2019). Study of concrete properties under acid attacks. International Journal of Trend in Scientific Research and Development (IJTSRD), 3(5), 627–630. https://doi.org/10.5281/zenodo.3590893

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Durabilidad del hormigón drenante: retos, métodos de evaluación y resultados

Pervious concrete durability: challenges, evaluation methods and results

Presentación: 26/09/2025

Bruno Fulginiti[1], Brisa Serena Bersano Zagonel[1]
brunofulginiti99@gmail.com

Tutora: Dayana Rautenberg[1]

1.Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Argentina - Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad, Córdoba, Argentina.

Resumen

El hormigón drenante es un material reconocido por su permeabilidad y, al mismo tiempo, controversial por su susceptibilidad al desgaste y obstrucción de poros acortando su vida útil. El siguiente artículo tiene como objetivo estudiar metodologías de ensayo que permitan valorar la durabilidad en muestras de hormigón drenante y hormigón convencional. Se analizaron las normas vigentes de resistencia al desgaste y se definió una metodología adaptada al equipamiento disponible. En cuanto a la colmatación, se diseñó una metodología para estimar su evolución en su vida útil.

Palabras clave: Hormigón, durabilidad

Abstract

Pervious concrete is a material recognized for its permeability and, at the same time, controversial due to its susceptibility to attrition and pore obstructions, which shortens its service life. The following article aims to study testing methodologies that allow evaluating the durability of pervious concrete and conventional concrete samples. Current standards for attrition resistance were analyzed, and a methodology adapted to the available equipment was defined. Regarding clogging, a methodology was designed to estimate its progression over the service life.

Keywords: Concrete, durability.

Introducción

El hormigón drenante es un material diseñado con una elevada porosidad que permite la infiltración del agua, favoreciendo la gestión de escurrimientos pluviales y reduciendo la formación de charcos en áreas urbanas. Se dice que el hormigón drenante es de menor resistencia mecánica y durabilidad frente a hormigones

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

convencionales, debido a la menor cantidad de pasta cementicia y a su estructura abierta. En pavimentos, la abrasión producida por el tránsito es un factor crítico que condiciona su vida útil.

El objetivo de este trabajo es evaluar y comparar la resistencia al desgaste por abrasión de un hormigón convencional y tres hormigones drenantes fabricados con diferentes tipos de agregado, mediante el ensayo de abrasión Los Ángeles. Las probetas ensayadas corresponden a testigos extraídos de adoquines prefabricados.

Además, se describe el procedimiento y fundamentos del ensayo de colmatación aplicado a muestras de hormigón drenante elaboradas con tres tipos diferentes de agregados. Este estudio se orienta a evaluar la recuperación de la capacidad drenante tras la aplicación de un procedimiento de limpieza mediante lavado invertido.

El ensayo se realiza de acuerdo con la metodología establecida en la norma ASTM C 1701 (Standard Test Method for Infiltration Rate of In Place Pervious Concrete), adaptada para su ejecución en laboratorio.

En conjunto, estos estudios permiten predecir la durabilidad, optimizar el diseño y definir estrategias de mantenimiento que prolonguen la vida útil de las estructuras construidas con este material.

Desarrollo

Resistencia a la abrasión. Ensayo de cántabro

- **Probetas:** Se extrajeron testigos cilíndricos de los adoquines prefabricados, con diámetros comprendidos entre 97 y 100 mm, obtenidos mediante extractora con mecha copa diamantada. En el caso de los testigos de hormigón convencional se evaluaron diferentes alturas de adoquín, donde el “convencional 6” hace referencia a 6 cm de alto y el “convencional 8” a 8 cm de alto. Para los adoquines de hormigón drenante se emplearon tres tipos de agregados: triturado 6–12, cuyas partículas se distribuyen entre 6 y 12 mm; canto rodado 4–12, donde sus partículas se distribuyen entre 4 y 12 mm; y triturado 2–6 mm, con partículas comprendidas entre 2 y 6 mm. Esta selección se realizó con el propósito de analizar la influencia de la naturaleza y granulometría de los áridos sobre las propiedades mecánicas.
- **Ensayo:** Se empleó la máquina Los Ángeles para evaluar la pérdida de masa por abrasión de cada probeta individualmente, el número total de revoluciones fue 300 registrando la masa cada 50 revoluciones y al finalizar se determinó la pérdida de masa porcentual de cada testigo como se muestra en la **Figura 1**. Raj and Chockalingam (2019).
  En la **Figura 2** y en la **Figura 3** se observa la evolución de la pérdida de masa en una probeta de hormigón convencional de 80 mm de altura y en una probeta de hormigón drenante elaborada con agregado de canto rodado 4-12.

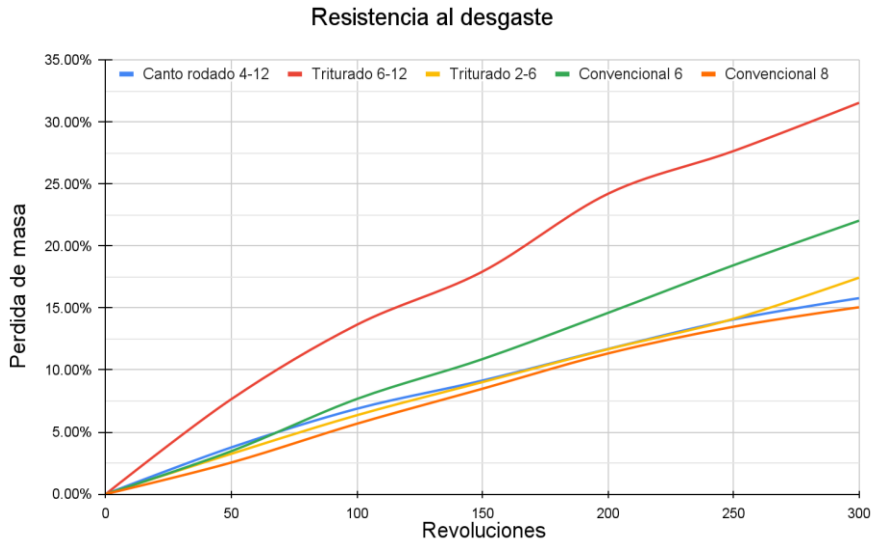


Figura 1. Pérdida de masa (%) en hormigones convencional y drenante.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 2. Testigo de hormigón convencional con altura de 80 mm antes de comenzar ensayo y desgaste progresivo hasta llegar a las 300 revoluciones

Figura 3. Testigo de hormigón drenante con agregado canto rodado 4-12 antes de comenzar ensayo y luego de realizar las 300 revoluciones

Ensayo de recuperación (colmatación)

- **Probetas:** Adoquines prefabricados de 20 centímetros de largo, 10 centímetros de ancho y una altura comprendida entre 6 y 8 centímetros. Para su elaboración se utilizaron los mismos tipos de agregados que en el ensayo anterior, (triturado 6–12, canto rodado 4–12 y triturado 2–6), con el objetivo de evaluar el comportamiento frente a la colmatación y la capacidad de infiltración del material.
- **Ensayo:**

  Fase 1 – Ensayo inicial de infiltración:

  Medición de la tasa de infiltración en el estado original de la probeta, siguiendo la ASTM C 1701 adaptada.

  Fase 2 – Proceso de limpieza:

  Limpieza inicial con aire a presión para remover partículas sueltas.

  Lavado con hidrolavadora, aplicando agua desde la base de la probeta hacia la superficie (lavado invertido).

  Nueva limpieza con aire a presión para asegurar la eliminación de residuos de partículas finas.

  Fase 3 – Ensayo final de infiltración:

  Repetición del ensayo de infiltración en las probetas post-limpieza bajo las mismas condiciones que en la Fase 1.

- **Adaptación de la norma ASTM C 1701 al laboratorio:**

  Se utilizó un cilindro permeámetro adaptado a las dimensiones de las probetas. El caudal de agua y tiempo de infiltración fueron medidos con cronómetro y recipientes graduados para precisión.

  Los resultados del ensayo de recuperación de la capacidad de infiltración en adoquines prefabricados se presentan en las **Tablas 1, 2 y 3**. En ellas se resumen los valores obtenidos antes y después del procedimiento de lavado invertido para las probetas elaboradas con agregados de canto rodado 4-12, triturado 2-6 y triturado 6-12, respectivamente.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1. Resumen ensayo de recuperación de adoquines con agregado canto rodado 4-12.

Adoquín	Identificación	Moldeo	Ensayo	M [g]	D [mm]	t prom [s]	I [mm/h]
Canto rodado 4-12	AHD_501	18/7/2023	748 días	225	75	159	1.153,12
Canto rodado 4-12	AHD_502	18/7/2023	748 días			1.106	165,77
Canto rodado 4-12	AHD_503	18/7/2023	748 días			0	0
LUEGO DE LAVADO INVERTIDO							
Canto rodado 4-12	AHD_501	18/7/2023	751 dias	225	75	60	3.064,63
Canto rodado 4-12	AHD_502	18/7/2023	751 dias			146	1.252,37
Canto rodado 4-12	AHD_503	18/7/2023	751 dias			108	1.701,96

Tabla 2. Resumen ensayo de recuperación de adoquines con agregado triturado 2-6.

Adoquín	Identificación	Moldeo	Ensayo	M [g]	D [mm]	t prom [s]	I [mm/h]
Triturado 2-6	AHD_419	30/5/2023	797 dias	225	75	422	434,81
Triturado 2-6	AHD_420	30/5/2023	797 dias			729	251,39
Triturado 2-6	AHD_421	30/5/2023	797 dias			709	258,72
LUEGO DE LAVADO INVERTIDO							
Triturado 2-6	AHD_419	30/5/2023	800 dias	225	75	95	1.920,40
Triturado 2-6	AHD_420	30/5/2023	800 dias			371	494,09
Triturado 2-6	AHD_421	30/5/2023	800 dias			111	1.646,58

Tabla 3. Resumen ensayo de recuperación de adoquines con agregado triturado 6-12.

Adoquín	Identificación	Moldeo	Ensayo	M [g]	D [mm]	t prom [s]	I [mm/h]
Triturado 6-12	AHD_619	25/12/2023	588 días	225	75	580	316,30
Triturado 6-12	AHD_620	25/12/2023	588 días			139	1.323,17
Triturado 6-12	AHD_621	25/12/2023	588 días			0	0
LUEGO DE LAVADO INVERTIDO							
Triturado 6-12	AHD_619	25/12/2023	591 días	225	75	147	1.249,18
Triturado 6-12	AHD_620	25/12/2023	591 días			53	3.443,34
Triturado 6-12	AHD_621	25/12/2023	591 días			1.891	96,95

La tasa de infiltración se calcula a partir de la siguiente fórmula (1):

$$I = \frac{K\ x\ M}{D^2\ x\ t} \quad (1)$$

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Donde I es la tasa de infiltración (mm/h), M la masa de agua infiltrada (g), D diámetro interior del anillo de infiltración (mm), t tiempo necesario para que M se filtre en el hormigón (s) y k: 4.583.666 factor necesario para convertir los datos registrados (M, D, t) a tasa de infiltración (cm).

Los valores promedios de tasa de infiltración iniciales de referencia son (Rautenberg et. al, 2025):

- Canto rodado 4-12: 38.828,46 mm/h
- Triturado 2-6: 5.724,92 mm/h
- Triturado 6-12: 6.997,06 mm/h

Los resultados gráficos del ensayo de infiltración se presentan en las **Figuras 4 y 5**, donde se comparan las tasas medidas en las probetas colmatadas antes y después del procedimiento de lavado invertido. Complementariamente, en la **Figura 6** se muestra un adoquín de hormigón drenante con agregado de canto rodado 4-12 durante la ejecución del ensayo de infiltración.

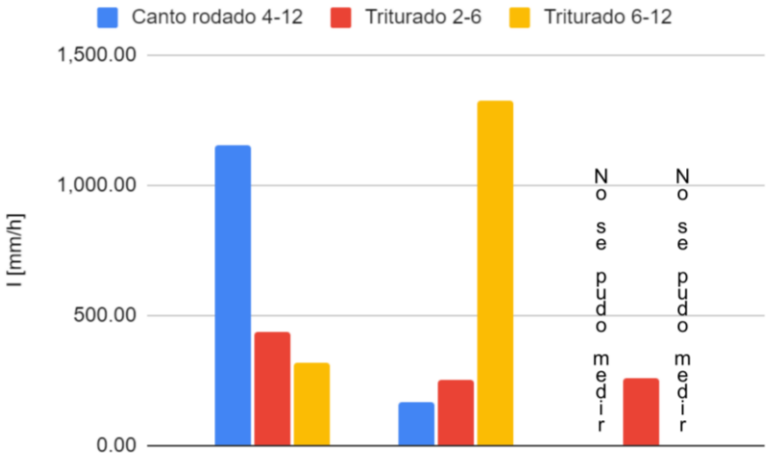


Figura 4. Tasa de infiltración [mm/h] de probetas colmatadas antes de someterse al lavado invertido.

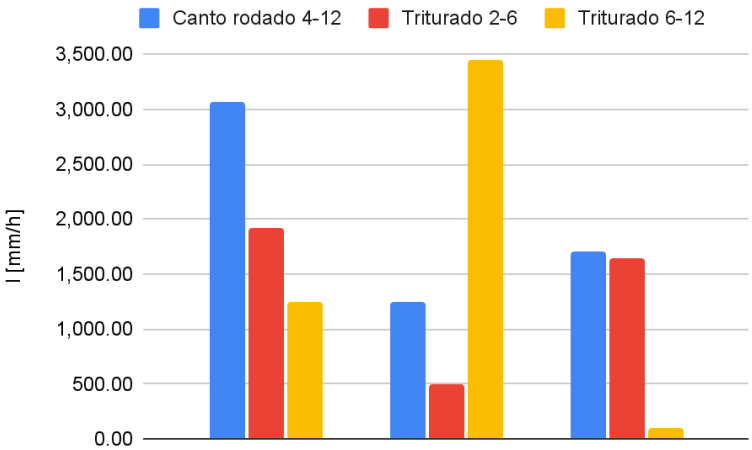


Figura 5. Tasa de infiltración [mm/h] de probetas colmatadas luego de someterse al lavado invertido.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 6. Adoquín de hormigón drenante con agregado canto rodado 6-12 sometido al ensayo de infiltración.

Conclusiones

Analizando los resultados obtenidos del ensayo de desgaste (cántabro), no se observa importante desgaste en los testigos de hormigones drenantes en relación al convencional, solo el que tiene agregado triturado 6-12 tuvo una mayor pérdida de masa porcentual.

El tipo de agregado influye en la durabilidad. El testigo elaborado con agregado canto rodado mostró mejores resultados frente al triturado, que es susceptible al desgaste.

En cuanto al convencional notamos que el adoquín de 80 mm de altura obtuvo una menor degradación que el de 60 mm.

La toma de mediciones intermedias cada 50 revoluciones permitieron observar la cinética de la pérdida de masa, mostrando que el desgaste es lineal a lo largo del ensayo.

Respecto al ensayo de recuperación (colmatación), en el canto rodado 4-12, la recuperación es muy alta: una probeta pasó de 1.153 mm/h a más de 3.000 mm/h (más 160%), y otra de 0 mm/h a 1.701 mm/h.

El triturado 2-6 también mostró mejoras significativas (ej. de 258 mm/h a 1.646 mm/h), aunque sin alcanzar valores tan altos como el canto rodado, lo que nos indica que las granulometrías finas recuperan menos capacidad drenante.

En el triturado 6-12, dos probetas partieron de valores muy bajos o nulos y recuperaron infiltración tras el lavado (hasta 1.249 mm/h y 96 mm/h).

El lavado invertido es un método eficaz para recuperar la capacidad de infiltración en el hormigón drenante, especialmente en agregados de granulometría gruesa y forma más redondeada, como el canto rodado. Sin embargo, la recuperación nunca devuelve plenamente la condición inicial de un hormigón nuevo y se ve limitada en granulometrías más finas debido a la mayor retención de partículas y dificultad para expulsarlas.

Referencias

Normas nacionales

IRAM 1666 - Hormigón de cemento portland. Hormigón elaborado. Requisitos, inspección y recepción y métodos de ensayo.

Normas internacionales

ASTM C 1701 - Standard Test Method for Infiltration Rate of In Place Pervious Concrete.

ASTM C 666 - Standard Test Method for Resistance of Concrete to Rapid Freezing and Thawing.

ASTM C1747 - Standard test method for determining potential resistance to degradation of pervious concrete by impact and abrasión (2016).

Rautenberg et. al (2025). Análisis comparativo de métodos de ensayo de conductividad hidráulica en hormigón drenante aplicado a infraestructuras sostenibles. XVIII CAMSIG. En revisión.

Leon Raj, J.& Chockalingam, T. (2019). Strength and abrasion characteristics of pervious concrete. Road Materials and Pavement Design.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Mejora del aislamiento térmico en viviendas con placas de cemento alivianadas con EPS recuperado

Improvement of thermal insulation in homes with lightweight cement boards using recovered EPS

Presentación: 25/09/2025

Francisco Daoud [1, 2, 3]
frandaoud@gmail.com

Marcelo Stipcich [1, 2, 3]

1.Facultad de Ciencias Exactas, Pinto 399, (7000) Tandil, Argentina
2. Instituto de Física de Materiales Tandil – IFIMAT (UNCPBA)
3. Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires - CIFICEN (CONICET-UNCPBA-CICPBA)

Resumen

Se analiza la mejora de la eficiencia térmica de viviendas precarias revestidas con placas de cemento alivianado con poliestireno expandido reciclado. Se construyeron celdas experimentales y se realizaron mediciones de amplitud térmica, factor de decremento, retardo temporal y conductividad térmica de los materiales. Los resultados muestran que el revestimiento reduce la amplitud térmica hasta un 73% y aumenta el tiempo de retardo en un 75%, respecto a viviendas sin revestir. La clasificación térmica en las viviendas revestidas mejoró hasta alcanzar Nivel A en verano y Nivel B en invierno, de acuerdo a la norma IRAM.

Palabras clave: conductividad térmica, eficiencia térmica, factor de decremento, revestimiento, time lag.

Abstract

Analysis of Thermal Efficiency Improvement in Informal Housing Using Cladding with Lightweight Cement Boards Containing Recycled Expanded Polystyrene. Experimental test cells were constructed, and measurements were taken for thermal amplitude, decrement factor, time lag, and thermal conductivity of the materials. The results show that the cladding reduces thermal amplitude by up to 73% and increases the time lag by 75% compared to unclad houses. The thermal classification of the clad homes improved, reaching Level A in summer and Level B in winter, according to the IRAM standard.

Keywords: cladding, decrement factor, thermal conductivity, thermal efficiency, time lag.

Introducción

Las condiciones de confort térmico en viviendas precarias de América Latina, particularmente en barrios populares, son deficientes debido al uso de materiales con baja capacidad aislante(ONU-Habitat, 2020; Nejat, 2015). En ciudades como Tandil (Buenos Aires), muchas viviendas presentan muros de planchones de cemento

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

y techos de chapa sin elementos de protección térmica, generando ambientes fríos en invierno y sobrecalentados en verano.

Frente a esta problemática, la incorporación de tecnologías pasivas para el mejoramiento térmico representa una estrategia clave. En este trabajo se evalúa el uso de placas de cemento alivianado con poliestireno expandido reciclado (EPSr) como solución de revestimiento exterior. Este material, además de tener bajo peso y facilidad de colocación, permite valorizar un residuo plástico de difícil tratamiento (Reynoso, 2021; Villalba, 2022; Villalba 2024).

Desarrollo

1. Construcción de celdas experimentales

Se construyeron dos celdas cúbicas de 1 m^3 en el campus de la UNICEN, Tandil. Ambas fueron realizadas con planchones de cemento vibrado y techos de chapa galvanizada, y se instalaron sobre una estructura metálica. Una de las celdas fue revestida con placas de EPSr de 10 cm de espesor y un revoque cementicio exterior de 2 cm, mientras que la otra permaneció sin revestir.

Figura 1: vista frontal de las celdas experimentales

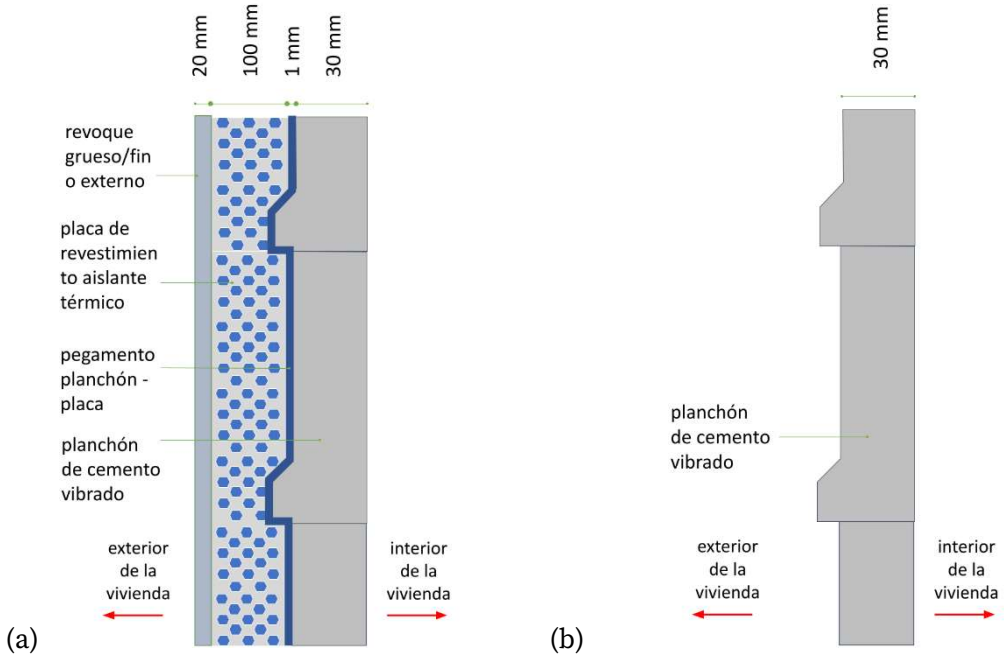


Figura 2: Corte transversal de muros con (a) y sin revestimiento (b)

2. Instrumentación y mediciones

Se utilizaron sensores de temperatura (Datalogger RC-5) ubicados en ambas celdas y en el exterior. Se midieron temperaturas en distintas estaciones del año, con y sin fuente interna de calor (foco de 60 W). Los parámetros analizados fueron: amplitud térmica, retraso temporal y factor de decremento.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

3. Ensayo de placa caliente

Se utilizó un montaje tipo placa caliente con resistencia eléctrica entre dos placas frías. Se midieron temperaturas en ambas caras y se determinó la conductividad térmica (k), bajo régimen estacionario (Reynoso, 2021; Kontoleon, 2008; Sayadi, 2016; Dixit, 2019).

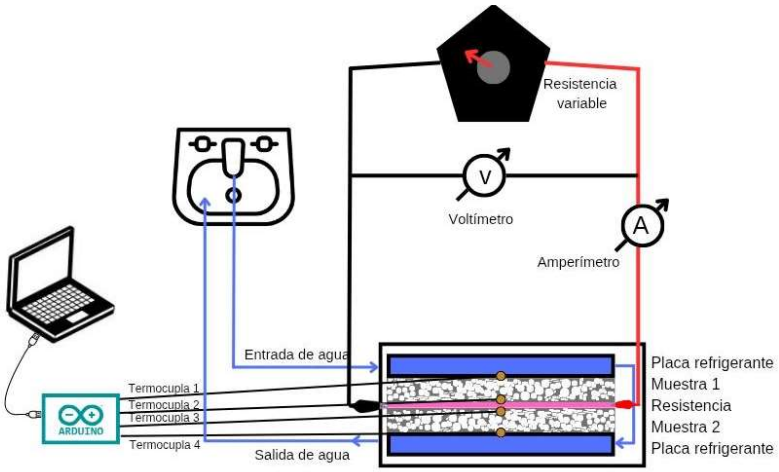


Figura 3: Esquema del ensayo de placa caliente

Resultados

1. Amplitud térmica

Las mediciones mostraron que la celda revestida presentó una reducción significativa en la amplitud térmica diaria. En las tres estaciones analizadas (febrero, marzo y junio), la amplitud interior fue menor en la celda revestida, con una disminución media del 73% respecto al exterior (Reynoso, 2021).

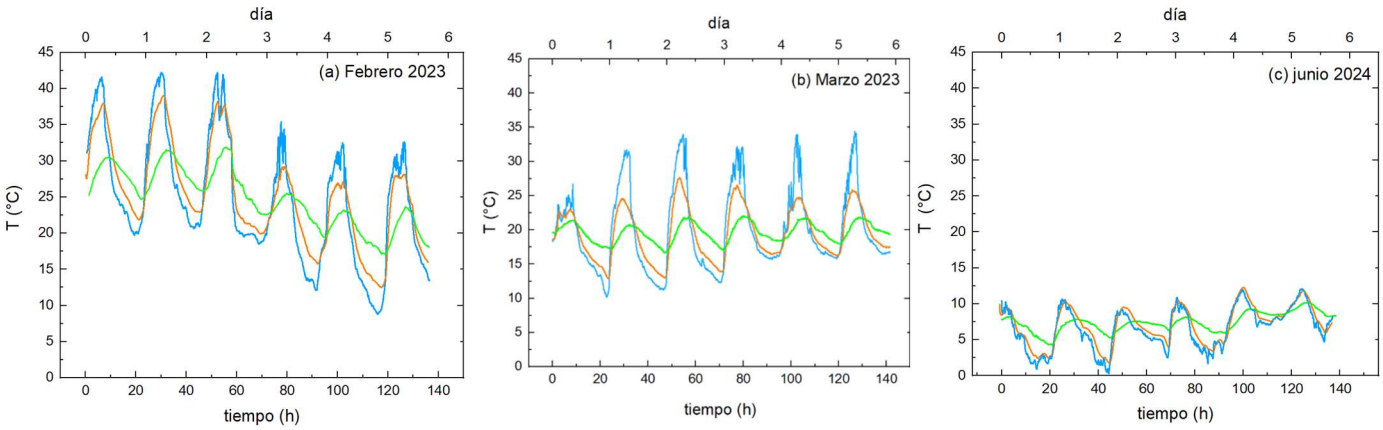


Figura 4: Gráfico comparativo de temperaturas internas y externas en diferentes estaciones. En celeste (--): temperatura externa a las celdas; en naranja (--): temperatura interna de la celda sin revestimiento y en verde (--): temperatura interna en la celda con revestimiento colocado.

Para comparar estos resultados de forma estandarizada, se calculó la amplitud térmica interna relativa al exterior (A%ext). En promedio, se obtuvo un valor de 74% para la celda sin revestir y de 27% para la revestida.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

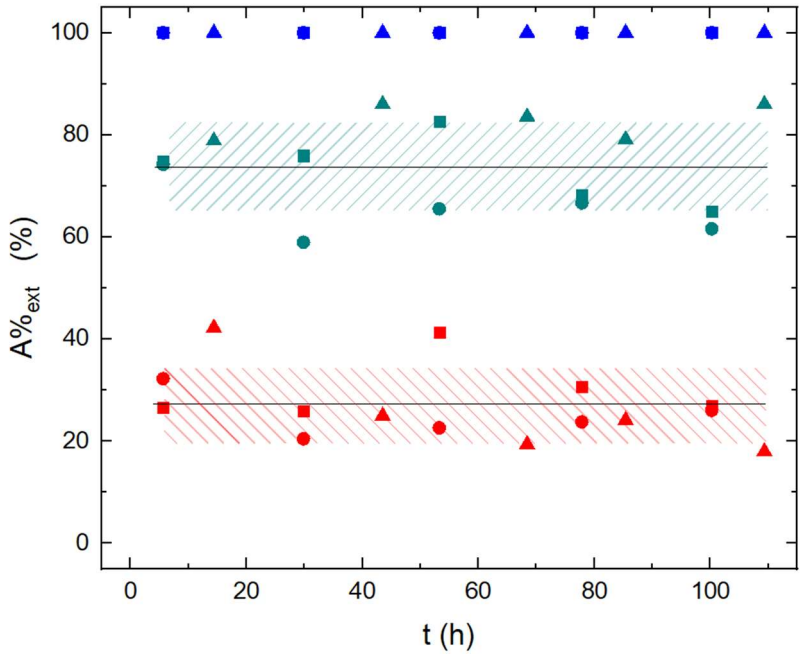


Figura 5: amplitudes térmicas del exterior en azul, del interior de las celdas sin recubrimiento en verde y del interior de celdas con recubrimiento en rojo. Los cuadrados (□) son datos de febrero, los círculos (○) datos de marzo y los triángulos (△) datos de junio. Se indican los valores promedio con una línea horizontal y el error estadístico con el sombreado de cada conjunto de datos.

Estos resultados indican que las placas de EPSr amortiguan las variaciones térmicas, mejorando el confort interior sin recurrir a energía activa (Reynoso, 2021; Villalba, 2022).

2. Retardo térmico y factor de decremento

Se calculó el retardo térmico (φ_t) como la diferencia temporal entre los máximos de temperatura exterior e interior. La celda sin revestir presentó un valor promedio de 0,7 ± 0,6 h, mientras que la celda revestida alcanzó 3 ± 1 h, lo que representa un incremento significativo del retardo.

El factor de decremento (f_t), que relaciona la amplitud interior con la exterior, fue de 0,27 ± 0,07 para la celda sin revestir y de 0,74 ± 0,08 para la celda revestida, evidenciando una mayor capacidad de atenuación térmica del sistema con revestimiento (Kontoleon, 2008).

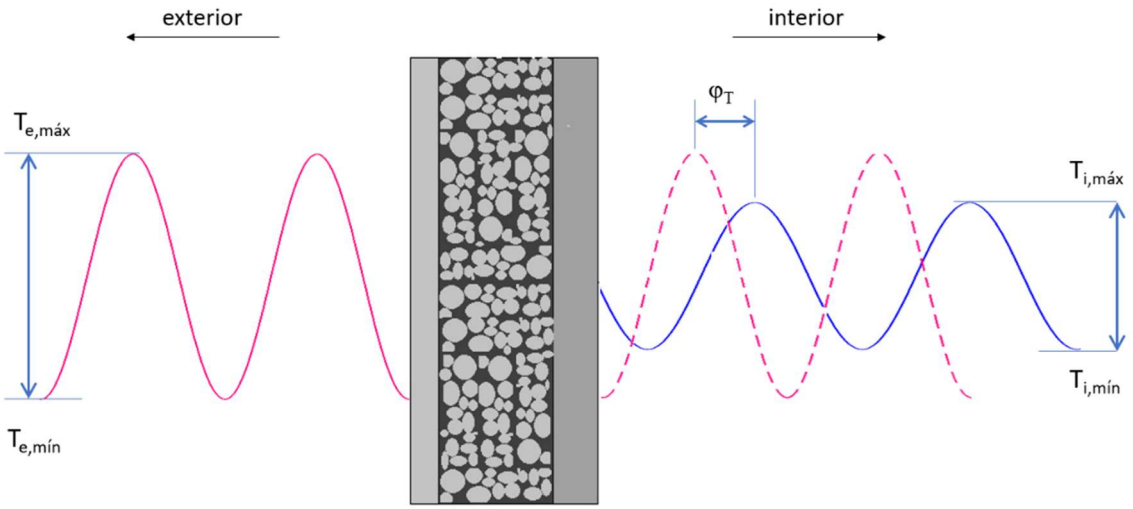


Figura 6: Esquema de onda térmica, retardo y factor de decremento

Estos parámetros muestran que el material no solo actúa como barrera térmica, sino que también incrementa la inercia térmica del muro.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

3. Conductividad térmica de materiales

Material	k (W/m·K)
Planchón de cemento	1,6350 ± 0,0007
Placa de cemento con EPSr	0,0640 ± 0,0001
Revoque de cemento (2 cm)	0,9600 ± 0,0009

El ensayo de placa caliente arrojó los siguientes valores medios de conductividad térmica: El valor de k obtenido para el material con EPSr lo posiciona como un aislante térmico eficaz, comparable con soluciones comerciales (Kontoleon, 2018; Sayadi, 2016, Dixit, 2019).

4. Aplicación en viviendas reales

Mediciones en viviendas revestidas del barrio La Unión mostraron mejoras térmicas, con clasificaciones IRAM 11900: Nivel A en verano y B en invierno (Secretaría de nergía de la Nación, 2023). Las temperaturas internas elevadas observadas en la Figura 7.b, a pesar de que las temperaturas exteriores no superaron los 18 °C, se explican por el uso de calefacción a leña (estufa salamandra) durante las mediciones. La vivienda mantuvo sus hábitos de calefacción tras la colocación del revestimiento, lo que, sumado al mayor aislamiento provisto por las placas, produjo un incremento más marcado de la temperatura interior promedio.

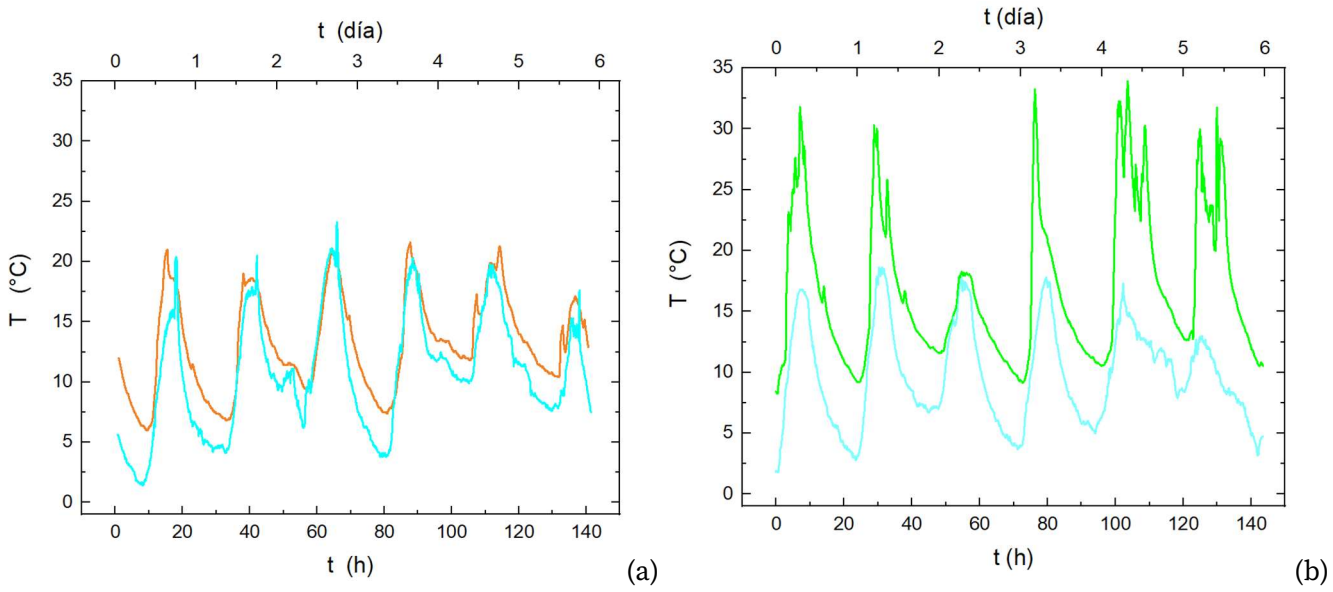


Figura 7: datos experimentales obtenidos en mayo de 2022 sin revestimiento (a) y julio de 2022 con revestimiento (b). En celeste (--): temperatura externa a las viviendas; en naranja (--): temperatura interna de la vivienda sin revestimiento y en verde (--): temperatura interna en la vivienda con revestimiento colocado.

Conclusiones

Las placas de cemento alivianado con EPS reciclado demostraron una alta capacidad de reducción de la amplitud térmica diaria, un incremento del retardo térmico del 75% (de 0,7 ± 0,4 h a 3 ± 1 h) y una mejora del factor de atenuación del 60% (de 0,27 ± 0,07 a 0,74 ± 0,08). Presentan una conductividad térmica baja (0,064 W/m·K) y buen desempeño en condiciones reales de vivienda, mejorando la estabilidad térmica interior y contribuyendo a una mayor eficiencia energética.

La tecnología es viable desde el punto de vista constructivo y térmico, ofreciendo ventajas como facilidad de instalación, bajo peso y reutilización de residuos. Además, permite valorizar un residuo problemático en la ciudad de Tandil, donde el EPS carece de una cadena de reciclaje consolidada. Se plantea así como una alternativa eficaz para la rehabilitación energética de viviendas existentes de bajo estándar, con potencial de aplicación tanto local como regional.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

ONU-Hábitat. Informe sobre las ciudades del mundo 2020: El valor de la urbanización sostenible. Programa de las Naciones Unidas para los Asentamientos Humanos, 2020.

Nejat, P., Jomehzadeh, F., Taheri, M.M., Gohari, M., & Abd. Majid, M.Z. (2015). A global review of energy consumption, CO_2 emissions and policy in the residential sector. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 43, 843–862.

Reynoso, L.E., Carrizo Romero, Á.B., Viegas, G.M., & San Juan, G.A. (2021). Characterization of an alternative thermal insulation material using recycled expanded polystyrene. Construction and Building Materials, 301, 124058.

Villalba, L., Stipcich, M., Velázquez, D., & Daoud, F. (2022). Caracterización de placas con alto contenido de telgopor reciclado para revestimiento de viviendas precarias. Libro de Ponencias del XII Congreso Regional de Tecnología en Arquitectura, 451–456.

Villalba, L. (2024). El rol de la tecnología en una economía circular adaptada al contexto local. Revista Otra Economía. https://www.revistaotraeconomia.org/

Kontoleon, K.J., & Eumorfopoulou, E.A. (2008). The influence of wall orientation and exterior surface solar absorptivity on time lag and decrement factor in the Greek region. Renewable Energy, 33(7), 1652–1664.

Sayadi, A.A., Tapia, J.V., Neitzert, T.R., & Clifton, G.C. (2016). Effects of expanded polystyrene (EPS) particles on fire resistance, thermal conductivity and compressive strength of foamed concrete. Construction and Building Materials, 112, 716–724.

Dixit, A., Pang, S.D., Kang, S.H., & Moon, J. (2019). Lightweight structural cement composites with expanded polystyrene (EPS) for enhanced thermal insulation. Cement and Concrete Composites, 102, 185–197.

Resolución N°5/2023, Secretaría de Energía de la Nación Argentina. Sistema Nacional de Etiquetado de Viviendas según Norma IRAM 11900.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Análisis reológico de bioadhesivo a base de harina de larva de mosca soldado negro *Hermetia illucens*

Rheological Analysis of a Bio adhesive Based on Black Soldier Fly Larvae Meal *Hermetia illucens*

Presentación: 12/08/2025

Francisco Daniel García[1,2]
fdgarcia@inti.gob.ar

Directores: Alejandro Bacigalupe[1,3]**, Marcela A. Mansilla**[3]

1. Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Argentina
2. Instituto de Calidad e Innovación Industrial, Universidad Nacional de San Martín, Argentina
3. INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Argentina

Resumen

En la fabricación de tableros de partículas, los adhesivos a base de urea-formaldehído (UF) son ampliamente utilizados por su bajo costo y buenas propiedades mecánicas, aunque emiten formaldehído, compuesto potencialmente cancerígeno. Este trabajo evalúa un adhesivo biobasado formulado con harina de larva de mosca soldado negro *Hermetia illucens* como alternativa amigable con el ambiente. Se caracterizaron sus propiedades reológicas mediante ensayos de viscosidad, tixotropía, barrido de frecuencia y barrido de amplitud. El objetivo es analizar su viabilidad para aplicación por aspersión en procesos industriales, promoviendo el desarrollo de adhesivos sustentables en el marco de un enfoque de economía circular.

Palabras clave: Adhesivo, Reología, Biobasado, Mosca soldado negro

Abstract

In the production of particleboards, urea-formaldehyde (UF)-based adhesives are widely used due to their low cost and good mechanical properties, although they emit formaldehyde, a potentially carcinogenic compound. This study evaluates a bio-based adhesive formulated with flour from black soldier fly (*Hermetia illucens*) larvae as an environmentally friendly alternative. Its rheological properties were characterized through viscosity, thixotropy, frequency sweep, and amplitude sweep tests. The objective is to assess its viability for spray application in industrial processes, promoting the development of sustainable adhesives within a circular economy framework.

Keywords: Adhesive, Rheology, Bio-based, Black Soldier Fly

Introducción

En la industria de la madera, la fabricación de tableros de partículas tiene un crecimiento sostenido. En su fabricación el adhesivo más utilizado es la urea formaldehido (UF) por sus buenas propiedades mecánicas y bajo costo, pero tiene la desventaja de emitir formaldehido, el cual está catalogado como potencial cancerígeno por la OMS (Nielsen & Wolkoff, 2010). En este sentido se propone usar un adhesivo a base de harina de larva de mosca

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

soldado negro *Hermetia illucens* (BSFL), el cual tiene como ventajas ser biobasado y poseer elevada concentración de proteínas en comparación con otros bioadhesivos a base de productos agrícolas. Además, es destacable notar que las larvas pueden alimentarse de residuos orgánicos, y de esta manera promover la economía circular.

El análisis reológico de adhesivos diseñados para su aplicación mediante spray es fundamental para garantizar un comportamiento adecuado durante el proceso de fabricación de los tableros y una correcta adherencia en el sustrato. En este estudio se evaluaron parámetros clave como la variación de frecuencia y amplitud, así como las propiedades de viscosidad y tixotropía, que en conjunto permiten comprender el desempeño del material bajo condiciones de procesamiento dinámicas.

La variación de frecuencia y amplitud permite caracterizar la respuesta viscoelástica del adhesivo frente a solicitaciones oscilatorias, mientras que la viscosidad y la tixotropía son determinantes para asegurar su comportamiento durante y después de la aplicación.

Desarrollo

Los ensayos fueron realizados con harina de larva de mosca soldado negro donada por Procens (Balcarce, Argentina). La composición de la harina utilizada fue 58 % de proteínas, 14 % de lípidos, 8 % de humedad, 8 % de cenizas, 6 % de fibras, 5 % de Ca y 0.3 % de Mg (datos provistos por el proveedor). NaOH con calidad p. a. fue obtenido de Biopack S.A. (Buenos Aires, Argentina). Para a preparación del adhesivo se realizó una mezcla 1M de agua con NaOH y luego en constante agitación se agregó la harina hasta lograr una concentración de 19% de sólidos. Las mediciones fueron realizadas en un reómetro oscilatorio (MCR301, Anton Paar, Austria) equipado con una geometría rugosa de acero de 50 mm de diámetro, y en trampa de solvente para prevenir la evaporación del agua. Las curvas de viscosidad fueron obtenidas a velocidades de corte desde 0.01 a 1000 s−1. El barrido de amplitud fue realizado en el rango de las deformaciones de 0,01% a 100% y con una frecuencia fija de 1 1/s. El ensayo de barrido de frecuencia se realizó en el rango 100 1/s a 0,1 1/s y con una amplitud de 0,1%. El ensayo de recuperación estructural se realizó con 3 intervalos, un primer intervalo (0 a 120 s) de un ensayo oscilatorio con una amplitud de 0,1 % y frecuencia de 1 1/s, un segundo intervalo (120 s - 200 s) de un ensayo rotatorio con una velocidad de giro de 2000 1/s y un último intervalo (200s-600s) de un ensayo oscilatorio con una amplitud de 0,1% y frecuencia de 1 1/s. Todas las mediciones reológicas fueron llevadas a cabo a una temperatura constante de 25 °C.

Resultados de viscosidad

La Figura 1 muestra el perfil de viscosidad en función de la velocidad de corte del adhesivo biobasado. Se observa un comportamiento pseudoplástico, con una marcada disminución de la viscosidad a medida que aumenta la velocidad de corte llegando un valor de 0,2 Pa·s a una velocidad de corte de 1000 1/s. Tenieniendo en cuenta que es recomendable una viscosidad entre 0,1 Pa·s y 0,15 Pa·s a una velocidad de corte de 1000 1/s que representa al proceso de aplicación por spray (Gama et al., 2019). Si bien el valor no se se encuentra dentro del rango establecido el mismo es muy cercano al límite.

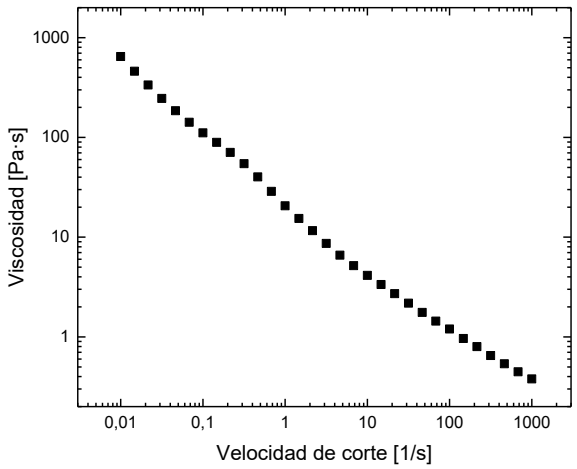


Figura 1. Viscosidad en función de la velocidad de corte del bioadhesivo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados de barrido de amplitud

La Figura 2 muestra los resultados del ensayo de barrido de amplitud a una frecuencia de 0,1 1/s, donde se evalúa el comportamiento viscoelástico del adhesivo en función del aumento de deformación. En el régimen lineal (región de pequeñas deformaciones), se observa que el módulo de almacenamiento G' se mantiene constante y superior al módulo de pérdida G", lo que indica un comportamiento predominantemente elástico y estructurado del material.

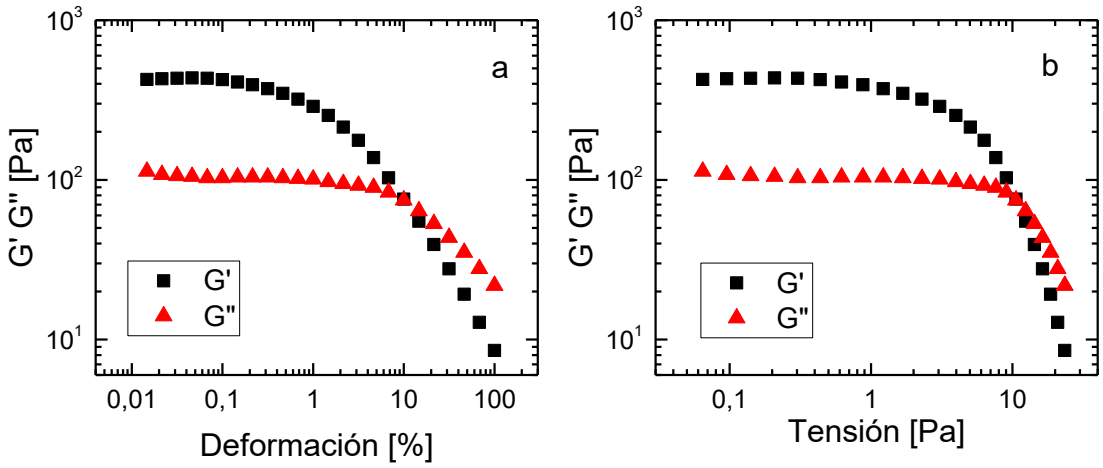


Figura 2. Módulo de almacenamiento G' y módulo de pérdida G" en función de la deformación (a) y la tensión (b).

A partir de 0,1% de deformación y 1,8 Pa de tensión, G' comienza a decrecer marcadamente, señalando el fin de la región viscoelástica lineal (LVR, por sus siglas en inglés) y el inicio de la transición hacia un régimen no lineal (Frihart & Gargulak, 2022). Asimismo, el cruce entre G' y G" al 10 % de deformación y 10,6 Pa de tensión indica que, a partir de ese punto, el comportamiento pasa a estar dominado por la componente viscosa, favoreciendo la fluidez. Esta característica es deseable para formulaciones tixotrópicas, ya que permite una fácil aplicación bajo esfuerzo, seguida de una recuperación estructural cuando cesa la deformación.

Resultados de barrido de frecuencia

En la Figura 3 se observa la variación de G' y G" con la frecuencia de oscilación. Dicho ensayo fue realizado dentro del LVR (0,1 %). Ambos módulos aumentan levemente con la frecuencia, manteniéndose G' por encima de G" en todo el rango medido, lo que indica una estructura interna elástica dominante. Este resultado confirma la formación de una red viscoelástica cohesiva, capaz de almacenar energía de forma elástica, lo que es imprescindible para mantener la integridad de la unión en aplicaciones prácticas como tableros de partículas.

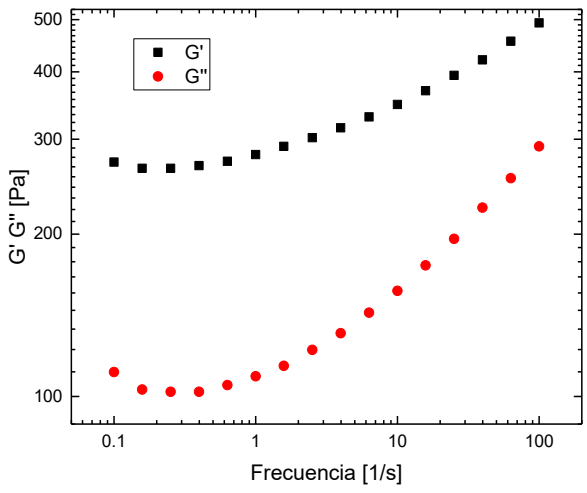


Figura 3. Módulos G' y G" en función de la frecuencia de oscilación.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados de recuperación estructural

En la Figura 4 se presenta el ensayo de recuperación estructural dividido en tres etapas. En la primera (0–120 s), realizada dentro del LVR, el adhesivo presenta un módulo de almacenamiento G' superior al módulo de pérdida G", lo que indica un comportamiento típico de gel estructurado. En la segunda etapa (120–200 s), se aplica un esfuerzo elevado que provoca una caída abrupta de G' y una disminución de la viscosidad, evidenciando la ruptura parcial de la estructura interna del material. En la tercera etapa (200–600 s), al regresar al LVR, G' se recupera un 36,1 %, observándose un cruce entre G' y G" a los 12 s posteriores al cese del esfuerzo, lo que sugiere una recuperación estructural rápida pero incompleta. (Özbolat, 2024). La capacidad de restituir rápidamente la integridad mecánica tras ser sometido a elevadas velocidades de corte —como ocurre durante la aplicación por spray— resulta ventajosa para su uso en madera. La rápida recomposición del carácter elástico permite evitar el escurrimiento del adhesivo una vez aplicado, lo que favorece una distribución más homogénea sobre la superficie. Esta característica es crítica para garantizar una unión resistente y confiable en tableros de partículas.

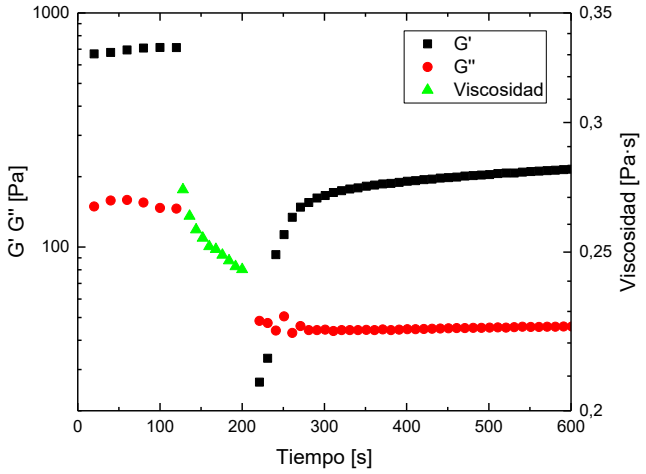


Figura 4. Ensayo de tixotropía de 3 intervalos para evaluar la recuperación estructural del adhesivo luego de aplicación de esfuerzo.

Conclusiones

Se presentaron los resultados preliminares de ensayos reológicos de un adhesivo basado en proteína de harina de larva de mosca soldado negro. Los ensayos realizados confirman que el bioadhesivo presenta un comportamiento viscoelástico con predominio de la componente elástica en reposo. Al incrementarse la deformación y la velocidad de corte, el material transiciona hacia un comportamiento líquido de baja viscosidad, lo cual facilita su paso a través del equipo de aplicación. Además, el sistema exhibe una recuperación estructural rápida, aunque parcial, que permite una distribución más homogénea del adhesivo sobre el sustrato. Una vez aplicado, mantiene una estructura elástica cohesiva que contribuye a preservar la integridad de la unión en tableros de partículas. En conjunto, estos resultados indican que, a pesar de la pérdida parcial en la recuperación estructural, el adhesivo es técnicamente viable para su aplicación por pulverización (spray) en la fabricación de tableros de partículas.

Referencias

Frihart, C. R., & Gargulak, M. (2022). Use of Dynamic Shear Rheology to Understand Soy Protein Dispersion Properties. Polymers, *14*(24), 5490. https://doi.org/10.3390/polym14245490

Gama, N., Ferreira, A., & Barros-Timmons, A. (2019). Cure and performance of castor oil polyurethane adhesive. International Journal of Adhesion and Adhesives, *95*, 102413. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.102413

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Nielsen, G. D., & Wolkoff, P. (2010). Cancer effects of formaldehyde: a proposal for an indoor air guideline value. Archives of Toxicology, *84*(6), 423–446. https://doi.org/10.1007/s00204-010-0549-1

Özbolat, V. (2024). Effects of Adding Pectin to Milk in Varying Amounts on the Rheological Properties of Milk. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, *39*(2), 407–414. https://doi.org/10.21605/cukurovaumfd.1514414

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Interferometría digital aplicada al estudio de la corrosión en hormigones para pisos industriales

Application of digital interferometry to analyze corrosion in industrial concrete floors

Presentación: 26/09/2025

Francisco Udrizar[1], Agustín Giovannini[1]
franciscoudrizar@alu.frp.utn.edu.ar

Directores: Paula Marcuzzi[1], Fabio Vincitorio[1]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Paraná, Argentina.

Resumen

El presente estudio aplica interferometría holográfica digital para analizar el deterioro superficial del hormigón en pisos industriales expuestos a agentes químicos. Para ello, se integran sistemas láser con técnicas de procesamiento digital de imágenes, lo que permite caracterizar con alta precisión los efectos del ataque químico. La metodología empleada posibilita la detección de alteraciones superficiales en el orden de los 500 nm, observables desde el inicio de la aplicación del reactivo hasta el primer minuto de exposición. Los datos obtenidos permiten caracterizar los mecanismos de degradación a través de graficas 3D que representan la degradación del material en el tiempo.

Palabras clave: hormigón, interferometría digital, degradación, ácido clorhídrico.

Abstract

This study applies digital interferometry to analyze the surface deterioration of concrete in industrial floors exposed to chemical agents. To this end, laser systems are combined with digital image processing techniques, allowing for high-precision characterization of the effects of chemical attack. The methodology enables the detection of surface alterations on the order of 500 nm, observable from the initial application of the reagent up to the first minute of exposure. The data obtained allow for the characterization of degradation mechanisms through 3D graphs that represent the material's deterioration over time.

Keywords: concrete, digital interferometry, degradation, hydrochloric acid.

Introducción

La caracterización del deterioro de materiales de uso estructural mediante técnicas ópticas constituye una herramienta eficaz para evaluar, de manera no destructiva, procesos de degradación superficial y volumétrica. En particular, la interferometría holográfica digital (DHI, por sus siglas en inglés) permite detectar desplazamientos o deformaciones en el orden de la longitud de onda del láser utilizado, siendo una técnica especialmente útil en el estudio de fenómenos asociados a corrosión, detección de fisuras o desgaste superficial.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En entornos industriales, los pisos de hormigón están sometidos a condiciones químicamente agresivas debido al uso continuo de soluciones ácidas o básicas en los procesos de limpieza y desinfección. Estos agentes pueden generar microalteraciones superficiales que, si no son detectadas a tiempo, comprometen la integridad estructural del material. En este contexto, el presente estudio se centra en la aplicación de DHI para observar, en tiempo cuasi real, el proceso de degradación inducido por ácido clorhídrico sobre una probeta de hormigón representativa de pisos industriales.

Desarrollo

Este trabajo empleó un sistema interferométrico digital con configuración de Fourier sin lentes en un montaje de doble camino óptico y con esquema de holograma de reflexión, en el cual se registraron hologramas de la probeta tanto en su estado inicial como tras haber sido sometida a una solución de ácido clorhídrico durante intervalos controlados. Esta técnica se basa en introducir un ángulo de inclinación entre los haces de referencia y objeto, lo que permite separar espacialmente, en el plano de Fourier, los términos correspondientes a la imagen real, la imagen virtual y la componente de corriente continua (DC). Esta separación es fundamental, ya que posibilita el aislamiento de la información de fase deseada mediante un simple filtrado en el dominio de las frecuencias espaciales, lo que facilita una reconstrucción sin incertidumbres.

La reconstrucción numérica de los hologramas permitió obtener mapas de fase que describen la evolución morfológica de la superficie en función del tiempo de exposición al agente químico. Este principio se aplicó para analizar la degradación superficial de probetas de hormigón H-25, representativas de pisos industriales, bajo exposición controlada a ácido clorhídrico. Las alteraciones detectadas se encuentran en el orden de los 500 nm y comienzan a ser apreciables desde el inicio de la aplicación del reactivo hasta el primer minuto de exposición.

El montaje óptico emplea un láser de He-Ne (632.8 nm) no polarizado que incide sobre un divisor de haz 50/50, dividiéndose en dos caminos: el haz de objeto se dirige a la muestra de hormigón tras reflejarse en dos espejos, mientras que el haz de referencia atraviesa dos polarizadores y llega a un espejo cóncavo que expande el haz hacia la cámara (Blackfly S Point Gray) (Fig. N°01). La muestra ubicada en la posición inferior, mediante un espejo plano forma una imagen virtual ubicada en el mismo plano del espejo cóncavo que expande el haz de referencia, cumpliendo así la condición necesaria para generar un holograma de Fourier sin lentes (frentes de onda con igual curvatura). Finalmente, la cámara captura los patrones de interferencia, los cuales se procesan en MATLAB para reconstruir el holograma y analizar las deformaciones superficiales.

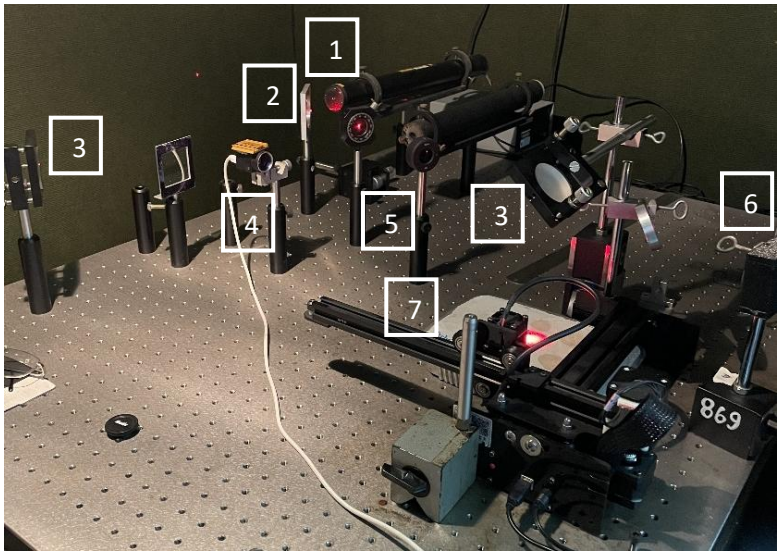


Figura N°01: Esquema óptico – [1] láser de He-Ne; [2] divisor de haz 50/50; [3] espejo; [4] cámara Blackfly S Point Gray; [5] polarizadores; [6] espejo cóncavo; [7] probeta de hormigón

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El procedimiento experimental consistió en colocar la probeta de hormigón en el montaje óptico interferométrico, donde se aplicó ácido clorhídrico mediante hisopado con el fin de asegurar una distribución homogénea sobre la superficie expuesta. La captura de imágenes se realizó utilizando el software SpinView, operando la cámara con un tiempo total de adquisición de 1 minuto y un intervalo entre exposiciones de 3 segundos. Posteriormente, los hologramas digitales fueron procesados mediante una rutina desarrollada en MATLAB®, a partir de la cual se reconstruyeron diagramas tridimensionales que permiten visualizar la evolución temporal de la deformación superficial inducida por el proceso de degradación química.

Durante el análisis cuantitativo del experimento, se identificó el intervalo temporal comprendido entre los segundos 54 y 60 como el de mayor actividad reactiva, correspondiente a la etapa final de exposición al ácido clorhídrico. En este período, se generó un modelo tridimensional de la superficie de la probeta, donde se evidencian deformaciones localizadas atribuibles al proceso de degradación superficial (Fig. N°02).

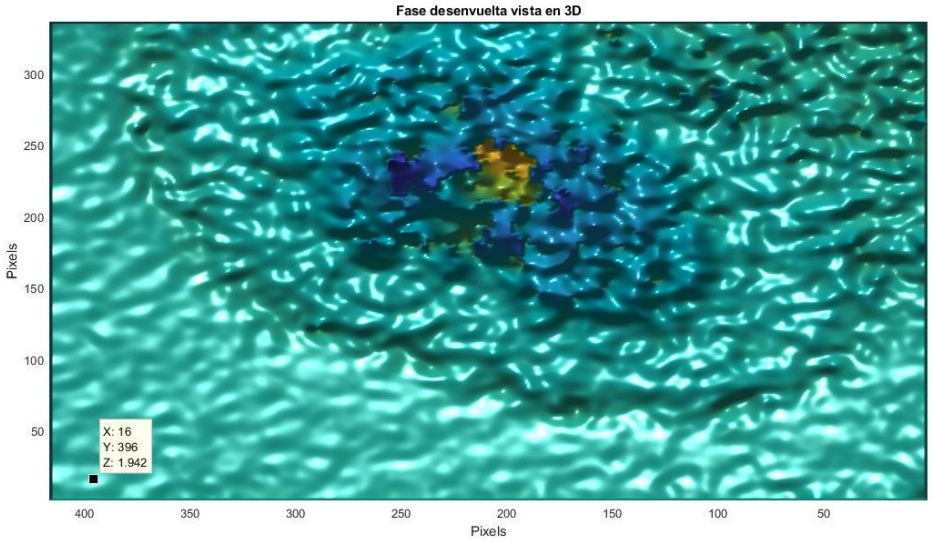


Figura N°02: Modelo 3D superficie de la probeta entre los hologramas 54 y 60

Para evaluar estos cambios, se extrajeron perfiles verticales a lo largo del eje Y del modelo 3D. En la visualización del mismo se marcaron dos líneas de referencia (Fig. N°03): una ubicada en X = 25, correspondiente a una zona no afectada por el reactivo, y otra en X = 150, ubicada en el área degradada. Estas líneas definen las regiones de interés para el análisis comparativo.

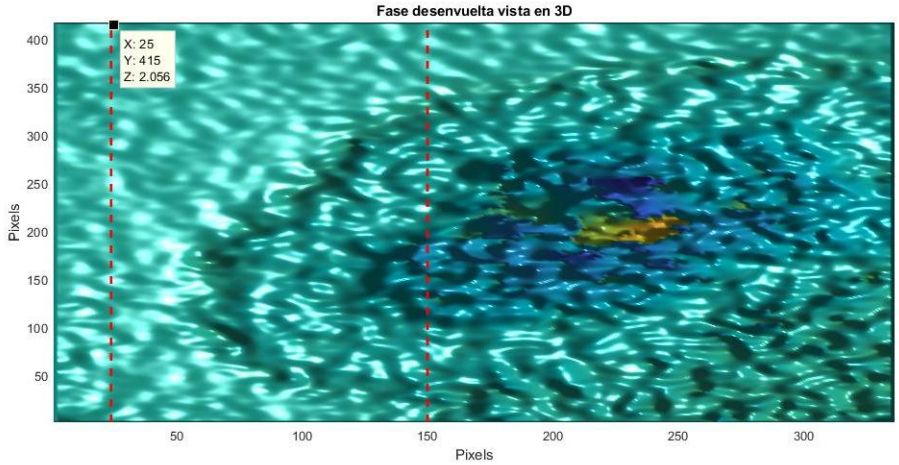


Figura N°03: Líneas de referencia - Modelo 3D

A partir de la línea de referencia en X = 25, se construyó un perfil transversal en Microsoft Excel donde se aplicó una línea de tendencia para estimar el nivel de fase que hubiera presentado la superficie en condiciones no alteradas (Figura N°04). Del mismo modo, se extrajo el perfil en X = 150, correspondiente a la región afectada, que permitió identificar el nivel mínimo de fase (Z) de la superficie luego del ataque químico (Fig. N°05). La diferencia entre el valor estimado por la línea de tendencia en la región no afectada (Fig. N°04) y el valor mínimo

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

de fase (Z) en la región atacada (Figura N°05) representa la diferencia de fase relativa (Δϕ), que se utiliza para calcular la profundidad del deterioro. Para esto se aplica la relación interferométrica de normalización que vincula la diferencia de fase relativa (Δϕ) con la diferencia de camino óptico (ΔL) según la ecuación (1):

$$\frac{\Delta\phi}{2\pi} = \frac{\Delta L}{\lambda} \quad (1)$$

Donde λ representa la longitud de onda del láser utilizado (632,8 nm). Esta relación adimensional permite cuantificar los cambios topográficos en unidades de longitud de onda, en forma aproximada ya que se considera que los ángulos de incidencia y observación son iguales y aproximadamente igual a cero grados.

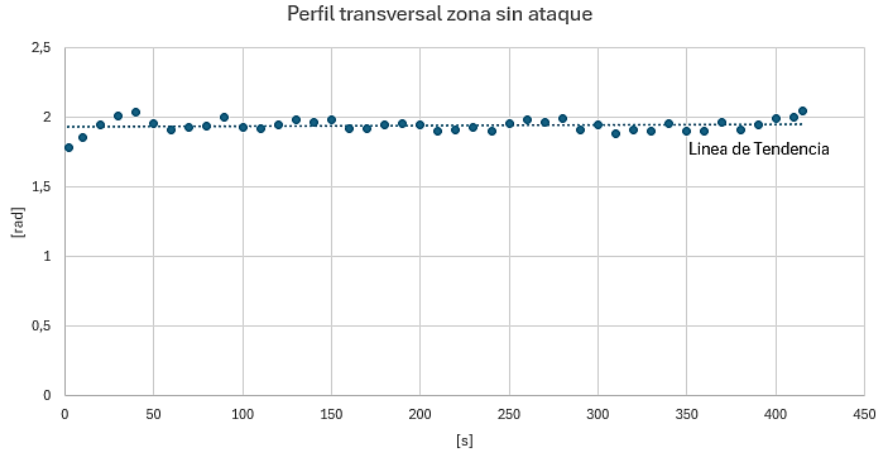


Figura N°04: Perfil transversal zona no atacada

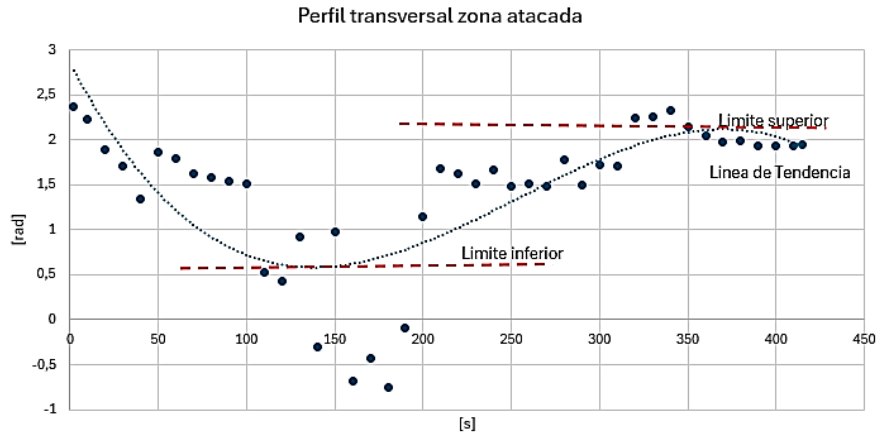


Figura N°05: Perfil transversal zona atacada

$$\Delta\phi = 1,8\ [rad] - 0,6\ [rad] = 1,2\ [rad]$$

$$\frac{\Delta\phi}{2\pi} = \frac{\Delta L}{\lambda}$$

$$\Delta L = \frac{\Delta\phi}{2\pi} * \lambda = \frac{1,2\ [rad]}{2\pi} * 632,8\ [nm] = 120,85\ [nm] = 0,00012085\ [mm]$$

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Lo cual permitió obtener una estimación de la profundidad de la alteración en unidades de nanómetros (ΔL = 120,85 [nm]). Este enfoque permitió cuantificar con precisión la magnitud del daño superficial, mediante la comparación sistemática entre regiones intactas y degradadas de la probeta, bajo condiciones controladas de ataque químico.

Conclusiones

El uso de interferometría digital holográfica permitió detectar y caracterizar alteraciones superficiales en probetas de hormigón expuestas a ácido clorhídrico, con una sensibilidad adecuada para observar desplazamientos en el orden de centenas de nanómetros. La metodología empleada demostró ser eficaz para visualizar la progresión de la degradación en tiempos relativamente cortos, y resultó adecuada para el análisis de mecanismos de ataque químico.

La capacidad de generar mapas de fase y reconstrucciones tridimensionales aporta información cuantitativa relevante, que puede ser utilizada tanto en estudios de laboratorio como en aplicaciones de monitoreo estructural. En este sentido, la técnica se presenta como una alternativa viable para ser incorporada en estrategias de mantenimiento preventivo en instalaciones industriales con condiciones ambientales agresivas.

En particular, en la representación tridimensional de la fase desenvuelta obtenida (Figura N°02), se identificó una concentración del efecto de degradación en la zona central de la superficie analizada. Este comportamiento, registrado de manera consistente, plantea una línea de investigación futura orientada a comprender los factores que condicionan la distribución espacial del daño químico, tales como la dinámica de aplicación del reactivo, la absorción diferencial del material o posibles efectos de borde en la superficie de contacto.

Referencias

Budini, N., Mulone, C., & Vincitorio, F. M. (2015). Dynamic analysis of an oscillating membrane by digital holographic interferometry. Procedia Materials Science, 9, 79–86. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.010

Vincitorio, F. M., Bahuer, L., Fiorucci, M. P., López, A. J., & Ramil, A. (2018). Improvement of crack detection on rough materials by digital holographic interferometry in combination with non-uniform thermal loads. Optik, 163, 43–48. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.02.068

Vincitorio, F. M., Bolla, G., Flores, A., Gómez-Coronel, M., & Ramil, A. (2021). A novel method based on digital holographic interferometry (DHI) to in-situ register the dynamic behavior of concrete 20th century building heritage. In *Optics for Arts, Architecture, and Archaeology VIII* (Proc. SPIE 11784, 117840G). SPIE. https://doi.org/10.1117/12.2592112

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Hormigones sustentables, modificados con grafeno obtenido mediante exfoliación líquida del grafito en polvo

Sustainable concretes, modified with graphene obtained through liquid-phase exfoliation of graphite powder

Presentación: 26/09/2025

Angel Gabriel Marin[1], Lautaro Daniel Burgos [1]
schierlm@frcu.utn.edu.ar (directora)

Directora: María Inés Schierloh[1]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Argentina.

Resumen

Se presentan los avances de un proyecto orientado a mejorar el desempeño del hormigón mediante la incorporación de grafeno de pocas capas, obtenido por exfoliación líquida del grafito. El objetivo principal es incrementar la resistencia mecánica y la durabilidad del material, contribuyendo al desarrollo de una construcción más eficiente y sustentable. Asimismo, la posibilidad de reducir el consumo de cemento representa un aporte a la disminución de emisiones de dióxido de Carbono (CO_2). De este modo, el estudio integra la innovación en nanotecnología con el desafío de diseñar hormigones de menor impacto ambiental.

Palabras clave: Grafeno; Hormigón; Cemento; Propiedades reológicas.

Abstract

The progress of a project aimed at improving concrete performance by incorporating few-layer graphene, obtained by liquid exfoliation of graphite, is presented. The main objective is to increase the mechanical strength and durability of the material, contributing to the development of more efficient and sustainable construction. Furthermore, the possibility of reducing cement consumption represents a contribution to reducing carbon dioxide (CO_2) emissions. In this way, the study integrates innovation in nanotechnology with the challenge of designing concretes with a lower environmental impact.

Keywords: Graphene; Concrete; Cement; Rheological properties.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El hormigón de cemento Portland es el material más utilizado a nivel mundial para la construcción de infraestructura, tanto en obras generales como en aplicaciones específicas. Esta preferencia se debe a su versatilidad y conveniencia, que lo hacen útil, durable y económicamente accesible. Su fabricación permite aprovechar materiales pétreos abundantes y disponibles localmente, que representan más del 75 % de su composición, junto con el agua y el cemento Portland, el cual también se elabora principalmente a partir de compuestos naturales cálcicos y arcillosos extensamente distribuidos.

Estos factores han impulsado el crecimiento sostenido en el consumo global de este aglomerante, alcanzando los 4.120 millones de toneladas en 2016, según The Global Cement Report (International Cement Review), el Banco Mundial y el Fondo Monetario Internacional. Sin embargo, esta expansión tiene un alto costo ambiental: la producción de una tonelada de cemento libera alrededor de 0,4 toneladas de gases de efecto invernadero, representando aproximadamente el 5 % de las emisiones globales de CO_2. Por este motivo, la reducción en la producción neta de clínker es una meta prioritaria para limitar el aumento de temperatura global a 1,5 °C hacia el año 2050, en comparación con niveles preindustriales, según el Informe del Comité de Expertos sobre el Cambio Climático de Naciones Unidas (2019).

Desde sus orígenes, el hormigón ha evolucionado considerablemente mediante la incorporación de conocimientos y tecnologías que han dado lugar a una amplia gama de hormigones comunes y especiales, con prestaciones mecánicas y químicas superiores. El diseño moderno de hormigones racionales exige controles de calidad estrictos junto con el uso de adiciones minerales y aditivos químicos según demandas específicas, lo que ha permitido alcanzar niveles de rendimiento previamente impensados.

En esta línea, se han explorado diversos nanomateriales para la mejora de pastas cementicias. Por un lado, se han estudiado los efectos de los nanotubos de carbono y el óxido de grafeno, observándose mejoras en la resistencia y durabilidad de la pasta de cemento. Sin embargo, dichos resultados no se han replicado de forma consistente en morteros y hormigones reales, debido a la presencia de áridos con composiciones mineralógicas variables que modifican las propiedades de la matriz cementicia (Dimov, y otros, 2018).

Por otro lado, investigaciones recientes han comenzado a estudiar el uso del grafeno obtenido por exfoliación líquida y estabilizado en agua como adición en hormigones hidráulicos. Ensayos preliminares llevados a cabo en la Universidad de Exeter (Reino Unido) han mostrado resultados prometedores en términos de mejora de propiedades mecánicas y de durabilidad (Canada Patente nº WO 2019/175564 A1, 2019).

Asimismo, se han identificado avances en la utilización de polvo de grafito para mejorar las propiedades físico-mecánicas del hormigón (Jesus Toletino & Villacrez Huaman, 2022), como así también técnicas de exfoliación mecánica en medio líquido, usando agentes decapantes hidrofílicos y heterocíclicos que permitan superar las fuerzas de Van Der Waals entre las capas de grafeno (Liangchuan, y otros, 2020). Este último enfoque se encuentra respaldado por lo señalado en la Revisión sobre la síntesis de grafeno por exfoliación en fase líquida (Galindo Uribe, Calaminici, & Solorza Feria, 2021), donde se analizan en detalle dichos mecanismos y variables.

A pesar de estos avances, persiste una falta de conocimiento sobre cómo aplicar estos desarrollos a escala industrial, evaluando no solo las propiedades finales del hormigón, sino también los costos, tiempos y compatibilidades con los aditivos tradicionales utilizados en obra. Por tales motivos la presente investigación, que se propone avanzar en la incorporación de grafeno como nanomaterial funcional en el hormigón, con criterios de aplicabilidad técnica y viabilidad industrial.

Dicho lo anterior, este trabajo tiene como objetivo general desarrollar hormigones con mejoras prestacionales, a partir de la incorporación de grafeno, localmente producido. Lo que se busca es el aumento de la estabilidad química y/o durabilidad, y el incremento de la resistencia mecánica. Estas mejoras permitirán reducir el consumo unitario de cemento Portland sin comprometer el desempeño del material. Además, se busca conocer la compatibilidad del grafeno con aditivos habitualmente aplicados en obra, con vistas a su aplicación práctica en procesos constructivos convencionales y producción industrial.

Para alcanzar este objetivo, se propone como línea específica de trabajo, en primer lugar, identificar los tiempos, costos y rendimientos de distintos surfactantes empleados en la obtención del grafeno. Se plantea obtener este nanomaterial mediante exfoliación mecánica de alto corte en medio líquido y analizar la eficiencia de diferentes combinaciones de grafito y surfactante en función del tiempo de agitación requerido. Luego, se evaluará el comportamiento del hormigón con distintas dosificaciones de grafeno, comparando las propiedades prestacionales

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

respecto de un hormigón común que funciona como muestra patrón. Particularmente, se analizarán los cambios en la resistencia mecánica y durabilidad del material. Finalmente, se verificará la compatibilidad del grafeno con los aditivos convencionales utilizados en obra, y se trabajará en la adaptación de los resultados obtenidos a condiciones de producción industrial y aplicación en obras de ingeniería habituales.

Desarrollo

El inicio de la investigación consistió en la actualización de la revisión bibliográfica, lo que permitió identificar antecedentes relevantes en el uso de nanomateriales, que han demostrado mejoras en las propiedades de la pasta de cemento, aunque en muchos casos dichos resultados no se han trasladado de forma efectiva a mezclas reales de mortero u hormigón. Esta revisión bibliográfica constituyó una base sólida que guio las decisiones experimentales del proyecto y permitió definir los parámetros fundamentales para las siguientes fases.

Una vez obtenido el conocimiento teórico del material a nivel global, se dio inicio a los primeros ensayos experimentales orientados a la obtención del nanomaterial de grafeno a partir de grafito industrial mediante exfoliación mecánica en medio líquido. Para tal fin, se diseñó y construyó un dispositivo de agitación de alto corte adaptado a las necesidades del laboratorio, como se muestra en la Figura 1, el cual cuenta con un motor con control de revoluciones por minuto (rpm) y un sistema de paleta con canasto perforado capaz de generar torbellinos tipo Taylor, con una configuración apta para manejar volúmenes útiles del orden de los 100 litros.

Figura 1: Dispositivo de agitación diseñado y construido por Ing. Retamal H.R.

Durante esta etapa se estudiaron distintos tiempos de agitación y se experimentó con diferentes tipos de surfactantes y espumógenos disponibles en el mercado local, con el objetivo de evaluar cuál ofrecía mejores prestaciones en términos de estabilidad de la dispersión acuosa y rendimiento en la exfoliación.

Si bien no se dispone de equipamiento de alta resolución como microscopía electrónica SEM o espectroscopía Raman para verificar con precisión la cantidad de capas obtenidas, se han podido realizar pruebas mediante convenio con el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) para la realización de ensayos generados por estos equipamientos, cuyos resultados se resumen más adelante, en ciertas muestras arrojan que el proceso de producción de grafeno fue exitoso, en una primera instancia se realizaron pruebas indirectas a través del efecto Tyndall, observando en los recipientes precipitados una dispersión luminosa homogénea que sugiere la presencia de partículas en el rango nanométrico. Estas pruebas, si bien limitadas, permitieron identificar condiciones favorables para la obtención del producto deseado, y se continúan actualmente evaluando nuevos surfactantes en búsqueda de mejores resultados. El desarrollo de esta fase sentó las bases para avanzar hacia la aplicación concreta del grafeno en mezclas reales de hormigón.

La última etapa abordada hasta el momento corresponde a la elaboración de las probetas de hormigón con el objetivo de comparar el comportamiento mecánico y físico entre mezclas convencionales y aquellas modificadas con el nano material obtenido. Para ello, se comenzó con la caracterización de los materiales constitutivos, realizando ensayos normalizados según Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM), ensayos de densidad y granulometría sobre los áridos gruesos y finos, y determinando la masa específica y clasificación del cemento portland empleado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

A partir de esta caracterización, se diseñó una mezcla base de hormigón convencional utilizando el método de dosificación racional propuesto por el Instituto del Cemento Portland Argentino (ICPA), el cual sirvió como hormigón de referencia (patrón). En esta mezcla se utilizaron materiales comunes sin aditivos especiales y con agua potable como agua de amasado, a fin de ser comparable con demás pastones elaborados el mismo día de producción. Posteriormente, se elaboraron nuevas probetas reemplazando en diferentes porcentajes el agua de mezclado por el agua resultante del proceso de agitación del grafito, es decir, la dispersión acuosa conteniendo el grafeno generado. Como se evidencia en la Figura 2 (a), los pastones fueron elaboradas de forma manual en recipientes plásticos inertes que no interfieren en la relación agua-cemento, garantizando así que no haya absorciones o contaminaciones cruzadas que alteren los resultados. Para cada serie se elaboraron siete probetas cilíndricas normalizadas de 10 cm de diámetro por 20 cm de altura: tres correspondientes al hormigón de referencia y cuatro elaboradas con agua de mezclado que contiene grafeno, variando en cada serie el porcentaje de incorporación del mismo. Se realizaron múltiples series para garantizar la reproducibilidad de los resultados. En estado fresco se determinaron el asentamiento mediante el cono de Abrams, control de exudación, control de disgregación, tenor de pasta que cubra el árido grueso y el contenido de aire con el equipo Washington.

(a) (b)

Figura 2: (a) Preparación del pastón de H. (b) ° Comparación visual de características físicas de los pastones realizados.

Una vez fraguadas como se muestra en Figura 2 (b), las probetas fueron curadas bajo condiciones controladas y ensayadas a compresión simple a los 7 y 28 días.

Resultados

Los resultados obtenidos hasta el momento muestran una mejora significativa, observándose un incremento en la resistencia a compresión en las probetas que incorporaron grafeno respecto al hormigón de referencia, como se ve representado en la Figura 3, que muestra la comparación de resultados a 28 días, y en la Tabla 1, donde se presentan los resultados a 7 días, junto con una mayor cohesión y trabajabilidad de la mezcla. Cabe señalar que el agua utilizada para el proceso de agitado del grafeno fue la misma que posteriormente evidenció los mejores resultados en los análisis de espectroscopía Raman, lo que sugiere la incidencia de una adecuada dispersión del aditivo en el desempeño final del material. Por otra parte, aun no se han analizado los resultados correspondientes a los ensayos de absorción a las muestras de las probetas de hormigón elaboradas.

Figura 3: Comparación de resultados de probetas cilíndricas de H° a compresión simple a 28 días

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1: Comparación de resultados de probetas cilíndricas de H° a compresión simple a 7 días

Ensayo a Compresión Simple a 7 días		**Fecha ensayo 25/10/24**	**Elaboración de probetas 18/10/24**
Especificación	**Resistencia (MPa)**	**Resistencia media (MPa)**	**% respecto referencia**
45	5,43	5,19	0,00
41	4,95		
50	6,01	6,60	27,26
55	6,57		
60	7,22		

Se realizaron análisis mediante espectroscopía Raman utilizando un equipo Renishaw inVia acoplado a microscopio Leica DM2500M, con láser de 532 nm, 10 acumulaciones y tiempo de exposición de 10 segundos. Las muestras sólidas se analizaron directamente, mientras que las que contenían fase líquida fueron evaporadas hasta sequedad para evaluar el sólido remanente.

Tabla 2: Resultados espectrometría con equipamiento Raman

ID	**Muestra**	**Estado**
TB3	TB3 agitado 251024	Sólido
TB3	TB3 espuma 251024	Sólido
TB3	TB3 espuma líquido 251024	Sólido + Líquido
TB3	TB3 agitado líquido 251024	Sólido + Líquido
TB2	TB2 181024	Sólido
TB2	Espuma 181024	Sólido
TB2	TB2 líquido 181024	Sólido + Líquido
TBm	TBm líquido 171024	Sólido + Líquido
TBm	TBm 171024	Sólido
TBm	Espuma 171024	Sólido
ABCDEF	ABCDEF 250724	Sólido
ABCDEF	ABCDEF líquido 250724	Sólido + Líquido
Grafito		Sólido

Los resultados de las muestras, presentadas en la Tabla 2, indican señales compatibles con exfoliación en todas las ejemplares, aunque TB2, TBm y ABCDEF presentan fracciones con características similares al grafito original. La muestra TB3 mostró el tratamiento más efectivo, alcanzando grafeno con menos de 10 capas. En particular, la fracción “espuma líquido” de TB3 evidenció diferencias en las bandas G y G’, sugiriendo variaciones en el grado de exfoliación y posible formación de nanoribbons. Además, la muestra “agitado” de TB3 presentó una relación ID/IG más elevada, lo que indica un mayor grado de oxidación. Esta disolución acuosa de la cual se tomó muestra es la misma que se utilizó en la confección del pastón de hormigón que arrojo como resultado mejoras en la resistencia mayor al 21%.

Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian que la incorporación de grafeno en la mezcla de hormigón produce mejoras significativas, reflejadas en un aumento en la resistencia a compresión en pruebas realizadas mayor a un 21%, además de una mejor cohesión y trabajabilidad, lo cual se traduce en mezclas más homogéneas, con menor segregación y una compactación más eficiente, factores claves para la durabilidad del material en servicio.

En los ensayos realizados por medio del espectrómetro Raman se observaron señales compatibles con exfoliación en todas las muestras, destacando la muestra TB3 la cual parece ser la muestra que recibió tratamiento más efectivo, en donde todas las fracciones analizadas pueden considerarse exfoliadas, alcanzando estructuras laminares correspondientes a grafeno con un espesor inferior a diez capas. Coincidiendo de esta manera con la disolución que se

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

utilizó en los pastones de hormigón que arrojaron los resultados que presentan la mejora especificada en cuanto a la resistencia.

Estos avances preliminares constituyen un paso importante hacia la optimización del material, demostrando el potencial del grafeno para desarrollar hormigones más sustentables y durables, aportando a la vez al objetivo de reducción de emisiones de CO_2 de la industria cementera. La continuidad del proyecto con la transferencia tecnológica a escala industrial, apoyada por la planta de premoldeados de Concepción del Uruguay, permitirá validar y consolidar estos beneficios en aplicaciones reales.

En el mediano plazo, se espera que esta innovación no solo responda a las crecientes exigencias de la construcción moderna, sino también que permita optimizar el uso de recursos, mejorar la durabilidad de las estructuras y reducir el impacto ambiental asociado a la producción de cemento. De esta manera, se abre un camino hacia materiales más eficientes y sostenibles.

Referencias

Craciun, M., Dimov, D., & Russo, S. (12 de 03 de 2019). *Canada Patente nº WO 2019/175564 A1.*

Dimov, D., Amit, I., Gorrie, O., Barnes, M. D., Townsend, N. J., Neves, A. I., . . . Craciun, M. F. (23 de 04 de 2018). Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene Concrete Composites for Multifunctional Applications. *Advanced Functional Materials*, 12. doi:10.1002

Galindo Uribe, C., Calaminici, P., & Solorza Feria, O. (2021). Revisión sobre la síntesis de grafeno por exfoliación en fase líquida: Mecanismos, factores y técnicas. *Uniciencia*, 12. doi:10.15359

Jesus Toletino, J. C., & Villacrez Huaman, J. A. (2022). Adición de polvo de grafito para mejorar las propiedades físico-mecánicas del hormigón. 107. Lima, Perú: Universidad Ricardo Palma Facultad de Ingenieria.

Liangchuan, L., Ming, Z., Long, J., Youtang, M., Enyong, X., Huajin, C., . . . Hongwei, Z. (2020). Green Preparation of Aqueous Graphene Dispersion and Study on Its Dispersion Stability. *MPDI*, 12. doi:10.3390

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Fin de Grado

Valorización sostenible de palas eólicas: desempeño de sus residuos en mezclas cementicias

Sustainable valorization of wind turbine blade waste: evaluation of Its performance in cementitious composites

Presentación: 26/09/2025

Joaquín Arauz Legnazzi[1], María Pía Di Nanno[2]
joaquinlegnazzi@gmail.com

Directores: Silvina Vanessa Zito[1], Manuela Barisones[2]

1. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Argentina.
2. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Chubut, Argentina.

Resumen

El trabajo analiza la viabilidad del aprovechamiento de residuos de palas de aerogeneradores (R.P.A.) en la construcción, enfocándose en tres posibles aplicaciones: como material cementicio suplementario, como reemplazo parcial del agregado fino y como fibra de refuerzo en mezclas cementicias. La investigación busca contribuir a la sostenibilidad mediante la valorización de residuos industriales, reduciendo el impacto ambiental y promoviendo un enfoque basado en los principios de la economía circular.

Se propone caracterizar integralmente el material reciclado y evaluar su desempeño físico, mecánico y su durabilidad en morteros y hormigones. Esta aproximación permite optimizar su aprovechamiento según sus propiedades específicas y fomentar su incorporación en prácticas constructivas sostenibles.

Palabras clave: residuos de palas eólicas, economía circular, reciclaje, sostenibilidad, hormigón.

Abstract

This study evaluates the feasibility of recycling waste material from wind turbine blades for construction projects, focusing on three specific uses: as supplementary cementitious material, as partial replacement of fine aggregate, and as reinforcing fibers in cement-based mixtures. This research aims to make a contribution to sustainability by reutilizing industrial waste, reducing environmental impact and promoting an approach based on the principles of the circular economy.

We provided a comprehensive characterization of the recycled material, its physical, mechanical, and durability performance in mortars and concrete. This approach allows for the optimized use of the material based on its specific properties and encourages its incorporation into sustainable construction practices.

Keywords: wind turbine blade waste, circular economy, recycling, sustainability, concrete.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El crecimiento de la demanda de energía a nivel mundial ha impulsado la búsqueda de fuentes renovables más sostenibles. Entre ellas, la energía eólica ha adquirido un papel central; sin embargo, su desarrollo también conlleva desafíos ambientales, entre los que destaca la gestión de residuos derivados de aerogeneradores en desuso. En particular, las palas de aerogeneradores, con una vida útil de entre 20 y 25 años, plantean un desafío significativo debido a que están fabricadas con materiales complejos y de difícil reciclaje, lo que representa una problemática creciente en términos de sostenibilidad (Endesa 2023). Estas palas se constituyen principalmente por fibras de vidrio, y en algunos casos fibra de carbono, embebidas en resinas epoxi o poliéster, materiales que combinan ligereza y resistencia. A ello se suman núcleos de espuma de PVC o madera balsa, adhesivos estructurales y recubrimientos de poliuretano, que aportan rigidez y protección superficial. Esta heterogeneidad en su composición es lo que complica su reciclaje, impulsando la búsqueda de alternativas como la valorización energética, el coprocesamiento o su reutilización en nuevos productos.

En el marco de una investigación propia, se relevó parque por parque y la cantidad de aerogeneradores instalados en Argentina, identificando un total aproximado de 1989 aerogeneradores distribuidos en 91 parques eólicos. Las provincias de Buenos Aires (569), Chubut (455) y Santa Cruz (291) concentran la mayoría, por lo que enfrentarán mayores volúmenes de residuos en el futuro. Se estima que hacia 2035 habrá 379 aerogeneradores en desuso, y más de 1300 acumulados para 2051, lo que exige desarrollar desde ahora soluciones sostenibles para su tratamiento.

Una de las más prometedoras es su incorporación en materiales cementicios, como agregado o materia prima, ya que contienen sílice, alúmina y cal, reduciendo el consumo de materias vírgenes y la huella ambiental del hormigón. Distintos autores (Revilla-Cuesta et al., 2024; Baturkin et al., 2021) evaluaron aplicaciones similares. El interés se potencia por el alto impacto ambiental del cemento, industria responsable de gran parte de las emisiones globales de CO_2, asociadas a la descomposición de materias primas como la caliza y al uso de combustibles fósiles (Habert 2020).

Este trabajo se centra en caracteriza el residuo de palas de aerogeneradores fuera de servicio y evaluar su viabilidad como material cementicio suplementario, reemplazo parcial del agregado fino y como fibra de refuerzo en mezclas cementicias, con el objetivo de optimizar su aprovechamiento según sus propiedades físico-químicas.

Desarrollo

Materiales

Trituración del R.P.A. y caracterización del R.P.A. triturado

El proceso comenzó con el corte de una fracción de una pala de aerogenerador fuera de servicio, utilizando una amoladora para obtener fragmentos de aproximadamente 5 a 7 cm con forma prismática. Luego, el material fue triturado en un molino de martillos de alimentación y descarga continua. Posteriormente, se tamizó con una malla de 3/8” (9,5 mm), y las partículas retenidas fueron reprocesadas en el molino hasta que todo el material logró pasar por el tamiz. Se llevó a cabo una clasificación por tamaño del R.P.A utilizando una serie de tamices con aberturas normalizadas y con el objetivo de evaluar la distribución de tamaños de fracciones. En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 1. Retención parcial y acumulada en los tamices seleccionados del R.P.A. triturado

Número tamiz	Abertura tamiz [mm]	%Retenido parcial	%Retenido acumulado
4	4.75	36.46	36.46
8	2.36	11.59	48.05
16	1.18	18.50	66.55
30	0.60	13.11	79.7
50	0.30	8.41	88.1
100	0.15	4.26	92.3

Se midieron el largo y grosor del R.P.A. triturado en las fracciones 3/8”-4, 4–8 y 8–16, obteniéndose valores promedio de 42 mm y 2.5 mm, 36 mm y 1.5 mm, y 21 mm y 1 mm, respectivamente. Las fracciones más finas no se midieron por su tamaño reducido.

La determinación de la densidad se llevó a cabo mediante el método del picnómetro, aplicando el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

procedimiento usado en la bibliografía consultada (Revilla-Cuesta 2024) y siguiendo la norma IRAM 1520. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Densidad por fracciones y muestra completa.

Fracción	Densidad [g/cm³]
16-30	1.81
30-50	1.10
PT N° 50	2.38
Muestra completa	1.69

La composición química de la muestra total de R.P.A. triturado se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX, en laboratorio externo), y los resultados se presentan en la Tabla 3. En la misma se puede observar cómo componentes mayoritarios SiO_2 y Al_2O_3 (> 44.47%).

Tabla 3. Composición química de la pala del Aerogenerador.

Material	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	Na_2O	TiO_2	MnO	BaO	SrO	P_2O_5	PPC
Pala aerogenerador	14.25	36.00	8.47	1.64	1.56	0.30	0.43	0.08	0.02	0.01	0.02	0.02	36.40

La actividad puzolánica de distintas fracciones de R.P.A. (16-30, 30-50 y PT N°50) se avaluó mediante el ensayo de Frattini siguiendo la norma IRAM 1651 a la edad de 28 días. Este método se basa en comparar los puntos obtenidos del ensayo con la curva que corresponde a la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio (CH) a 40 °C. Cuando los puntos se ubican por debajo de dicha curva se evidencia consumo de CH y, por lo tanto, presencia de actividad puzolánica; mientras que, si los puntos se encuentran por encima, se interpreta ausencia de dicha actividad. Cada mezcla se preparó con 15 g de cemento CPN según IRAM 50000, y 5 g de cada fracción. La fracción PT N°50 (P25-0) mostró una alta reactividad puzolánica, la fracción 16-30 y 30-50 presentaron una actividad moderada. Finalmente, el cemento, como es de esperar, no presentó actividad puzolánica. Los resultados se presentan en la Figura 1.

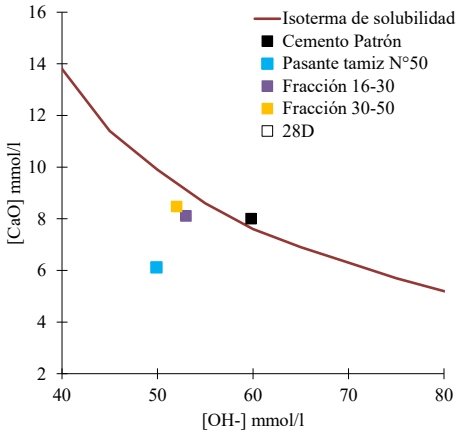


Figura 1. Actividad puzolánica a los 28 días.

Metodología

Para la elaboración de las diferentes mezclas cementicias (morteros y hormigones) se empleó un cemento portland puzolánico (CPP) según IRAM 50000. El mismo tiene una densidad de 2.92 g/cm³ y una superficie específica Blaine de 401 m²/kg.

Primeramente, se evaluó el R.P.A. triturado como adición al cemento. Se preparó una muestra Patrón (sin reemplazo) y otra con 25% de sustitución de cemento CPP por la fracción pasante del tamiz N°50 (P 25-0), que mostró mejor comportamiento puzolánico. La mezcla fue ensayada en fluidez según IRAM 1570 y resistencia a compresión a 7 y 28 días según IRAM 1622.

También, se evaluó el uso de R.P.A. triturado como reemplazo parcial del agregado fino en morteros, mediante la sustitución en volumen del 5%, 10% y 15% del total de arena por la fracción granulométrica 16-50, en los morteros denominados VF 5, VF 10 y VF 15, respectivamente. A estas mezclas se les incorporó un aditivo superplastificante en proporciones de 0.4% (1.8 g), 0.7% (3.14 g) y 1.0% (4.4 g) en relación al contenido de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

cemento (450 g). Las variantes fueron evaluadas mediante ensayos de fluidez (norma IRAM 1570), resistencia a compresión hasta 90 días y resistencia a flexión hasta 56 días (norma IRAM 1622).

Finalmente, se elaboró en laboratorio un hormigón con incorporación de la muestra completa del R.P.A. triturado como fibras (Tabla 4), utilizando fracciones con sus respectivas medidas y porcentajes determinados en la caracterización previa, evaluando así su comportamiento global. Se utilizó un 1.5% en volumen de fibra por m^3 (F 1.5%), proporción seleccionada en base a un estudio previo que evidencia buen desempeño sin comprometer las propiedades mecánicas ni la trabajabilidad (Baturkin 2021). También se preparó un hormigón de referencia sin fibras (Patrón). Para mantener la consistencia plástica, el hormigón con fibras requirió aumentar la dosis de aditivo, en comparación con el patrón, del 5% al 8,1% del peso del cemento.

Tabla 4. Proporciones de los materiales utilizados para los hormigones en laboratorio.

Materiales	Peso Patrón [kg]	Volumen Patrón [L]	Peso con 1.5% fibras [kg]	Volumen con fibras [L]
Cemento CPP ARS	360.00	124.57	354.60	122.70
Agua	180.00	180.00	177.30	177.30
Piedra 6-20	980.00	365.87	965.30	360.38
Arena 0-6	584.63	216.70	575.86	213.45
Arena silícea	232.13	92.87	228.65	91.48
Fibra		0.00	25.43	15.00
Aire		20.00		19.70
Totales	**2336.76**	**1000.00**	**2327.13**	**1000.00**

En estado fresco, se midió la consistencia con el cono de Abrams (IRAM 1536) y la fluidez con la mesa de Graff (IRAM 1690). Luego se moldearon probetas cilíndricas (10×20 cm) y vigas prismáticas (7.5×9 cm), compactando en dos capas. Tras 24 h en laboratorio, se curaron en agua saturada con cal a 23 ± 2 °C. Se evaluaron propiedades mecánicas como resistencia a compresión, tracción, flexión y módulo de elasticidad a distintas edades (7 y 28 días), siguiendo las nomas IRAM 1546, 1658, 154 y 1865, respectivamente.

Resultados

La incorporación de R.P.A. como adición redujo la fluidez del mortero al 77,8 %, frente al 100 % del Patrón. Según Oliveira et al. (2020), esto se debe a la menor densidad y mayor área superficial del R.P.A., que aumentan la absorción de agua y disminuyen la trabajabilidad. En resistencia a compresión, el Patrón llegó a los 34 MPa a los 28 días, mientras que el P 25-0 alcanzó el 60 % (Figura 1a). Según Baturkin et al. (2021), esta disminución puede relacionarse con la dilución del cemento, una mayor relación agua/cemento efectiva y a la presencia de compuestos orgánicos no reactivos que limitan la actividad puzolánica del sistema. Dado que el cemento CPP ya contiene sustitución de clínker, el agregado de R.P.A. podría comprometer aún más el desempeño incrementando ese porcentaje de reemplazo total.

Como agregado fino, el R.P.A. también redujo la fluidez de los morteros en línea con lo observado por Oliveira et al. (2020) y mencionado anteriormente. En compresión, todas las mezclas con R.P.A. mostraron valores inferiores al mortero Patrón, con descensos más marcados a mayor porcentaje de reemplazo (Figura 1a). Este comportamiento coincide con lo reportado por Batukrin et al. (2021) y Revilla et al. 2024), quienes lo atribuyen al efecto de dilución del cemento y a la presencia de materiales con baja adherencia. Por otro lado, la resistencia a flexión mostró una evolución más variable: aunque inicialmente fue menor, algunas mezclas lograron igualar o superaron al Patrón (Figura 1b). Esto fue evidenciado por (Revilla et al. 2024), quienes señalan el rol del R.P.A en la mejora del comportamiento a flexión.

El hormigón con R.P.A. triturado como fibra (F 1.5 %) presentó menor trabajabilidad que el Patrón, con una reducción de la fluidez (de 210 % a 137,5 %) y del asentamiento (de 6 cm a 0 cm), aunque mantuvo buena cohesión. Esta disminución se relaciona con la incorporación de fibras, que aumentan la superficie a humedecer y reducen el agua libre (Fu et al. 2021). En estado endurecido, mostró mejoras mecánicas en comparación con el Patrón, estos resultados se presentan en la Figura 1. En compresión (Figura 1a), su resistencia fue similar o ligeramente superior, atribuida a una mejor distribución de esfuerzos gracias a las fibras. En flexión (Figura 1b), también superó al Patrón, reforzando la tenacidad y resistencia al agrietamiento (Baturkin et al. 2021). En tracción (Figura 1c), se observaron incrementos significativos a todas las edades, lo que indica una eficaz acción de puenteo que limita la apertura de fisuras (Revilla et al. (2024). En cuanto al módulo de elasticidad, fue ligeramente inferior al del Patrón (93 % a los 28 días), posiblemente por la

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

influencia del R.P.A. y la inclusión de materiales más deformables como la madera de balsa, que reducen la rigidez del compuesto (Revilla et al. 2024).

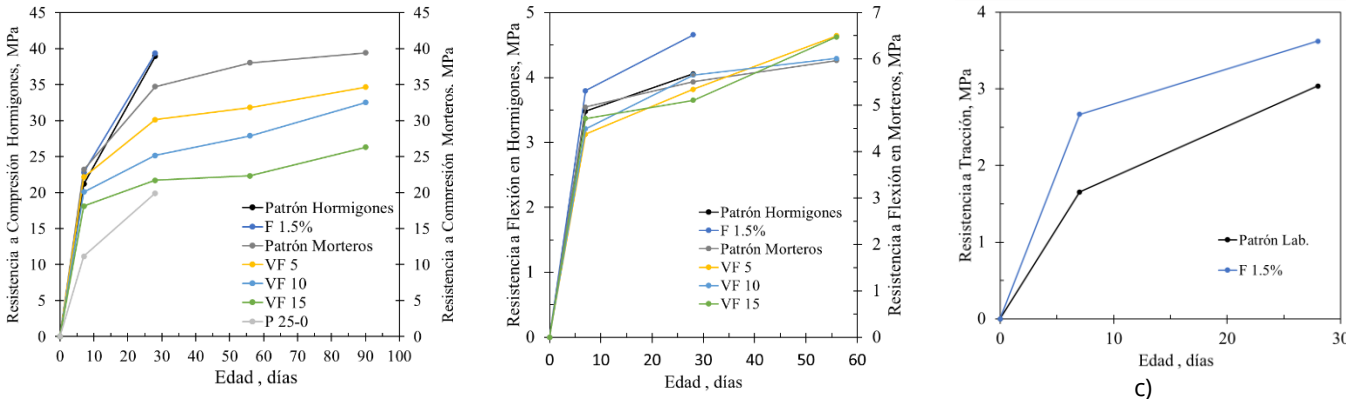


Figura 2.
a) Resistencia a compresión de los hormigones Patrón y F 1.5%, y de los morteros Patrón, P 25-0, VF 5, VF 10 y VF 15;
b) Resistencia a flexión de los hormigones Patrón y F 1.5%, y de los morteros Patrón, P 25-0, VF 5, VF 10 y VF15;
c) Resistencia a tracción de los hormigones Patrón y F 1.5%.

Conclusiones

El R.P.A. presenta características particulares, como su baja densidad y elevada absorción de agua, que condicionan su incorporación en mezclas cementicias. Por ello, al realizar los reemplazos se recomienda expresarlos en términos de volumen equivalente y no de peso, ya que un reemplazo en base a la masa conduciría a introducir volúmenes excesivos de R.P.A., distorsionando la proporción real de los componentes de la mezcla.

En morteros, la incorporación de R.P.A. como adición parcial mostró una resistencia a compresión menor, aunque estable en el tiempo, siendo viable para aplicaciones no estructurales. En reemplazos de agregado fino en volumen, la fracción más fina presentó un mejor desempeño en compresión que la fracción más gruesa y el desempeño en resistencia a flexión mostró diferencias mucho más atenuadas, pudiendo superar al Patrón en ciertos casos y edades.

En hormigón, la inclusión de R.P.A. en bajas proporciones (1.5 %) arrojó resultados positivos. Las fibras redujeron la trabajabilidad y rigidez, pero mejoraron la cohesión. A su vez, se logra una reducción en el peso total de materiales necesarios para producir 1 m^3 de hormigón y se obtienen resultados superiores en las tres solicitaciones analizadas: compresión, tracción y flexión, sin afectar la resistencia del material. Esto optimiza el consumo de insumos, lo que puede traducirse en beneficios tanto económicos como ambientales durante la producción y transporte del hormigón.

En conclusión, la incorporación de R.P.A. en morteros y en hormigones es técnica y mecánicamente viable en bajas proporciones y bajo condiciones de control de calidad aportando a la valorización de un residuo complejo del sector eólico bajo un enfoque de economía circular. Esto abre el camino a futuras investigaciones orientadas a su reutilización sustentable.

Referencias

Endesa (2023). *¿Cuál es la Vida Útil de los Aerogeneradores?* https://www.endesa.com/es/la-cara-e/energias-renovables/repotenciacion-parques-eolicos

Baturkin, D., Hisseine, O. A., Masmoudi, R., Tagnit-Hamou, A., & Massicotte, L. (2021). Valorization of recycled FRP materials from wind turbine blades in concrete. *Resources, Conservation & Recycling, 174, 105807.* https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105807

Fu, B., Liu, K. C., Chen, J. F., & Teng, J. G. (2021). Concrete reinforced with macro fibres recycled from waste GFRP. *Construction and Building Materials, 310, 125063.* https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125063

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Habert, G., Miller, S. A., John, V. M., Provis, J. L., Favier, A., Horvath, A., & Scrivener, K. L. (2020). Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries. *Nature Reviews Earth & Environment volume 1, 559–573* https://doi.org/10.1038/s43017-020-0093-3

IRAM 1520: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2004). *Agregados finos. Métodos de laboratorio para la determinación de la densidad real, de la densidad relativa aparente y de la absorción de agua.* (Norma IRAM 1520:2004). IRAM.

IRAM 1536: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Método de ensayo de la consistencia utilizando el tronco de cono* (Norma IRAM 1536:2013). IRAM.

IRAM 1546: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Método de ensayo de compresión* (Norma IRAM 1546:2013). IRAM.

IRAM 1547: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Ensayo de tracción por flexión* (Norma IRAM 1547:2013). IRAM.

IRAM 1570: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Morteros para mampostería. Determinación de la consistencia. Método de escurrimiento* (Norma IRAM 1570:2013). IRAM.

IRAM 1622: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Determinación de resistencias mecánicas* (Norma IRAM 1622:2013). IRAM.

IRAM 1651: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Cemento. Métodos de ensayo de actividad puzolánica* (Norma IRAM 1651:2013). IRAM.

IRAM 1658: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Determinación de la resistencia a la tracción simple por compresión diametral* (Norma IRAM 1658:2013). IRAM.

IRAM 1690: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Método de ensayo de la consistencia utilizando la mesa de Graf* (Norma IRAM 1690:2013). IRAM.

IRAM 1865: Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013). *Métodos de ensayo para la determinación del módulo de elasticidad estático y de la relación de Poisson de probetas y testigos cilíndricos de hormigón sometidos a esfuerzos de compresión axial* (Norma IRAM 1865:2013). IRAM.

IRAM 50000Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (201). *Cementos. Cementos para uso general. Composición y requisitos* (Norma IRAM 50000:2017). IRAM.

Oliveira, P. S., Antunes, M. L. P., da Cruz, N. C., Rangel, E. C., de Azevedo, A. R. G., & Durrant, S. F. (2020). Use of waste collected from wind turbine blade production as an eco-friendly ingredient in mortars for civil construction. *Journal of Cleaner Production, 274, 122948*. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122948

Revilla-Cuesta, V., Manso-Morato, J., Hurtado-Alonso, N., Skaf, M., & Ortega-López, V. (2024). Mechanical and environmental advantages of the revaluation of raw-crushed wind-turbine blades as a concrete component. *Journal of Cleaner Production, 82, 108383*. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.108383

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Evaluación de la deformación permanente de mezclas templadas con emulsión asfáltica

Evaluation of permanent deformation of tempered mixtures with asphalt emulsion

Presentación: 26/09/2025

Luis Zorzutti[1]
zorzutti@fceia.unr.edu.ar

Director: Fernando Martinez[1]

1. Universidad Nacional de Rosario, Facultad de ciencias exactas ingeniería y agrimensura, Instituto de mecánica aplicada y estructuras, Laboratorio Vial, Riobamba 250 bis, Rosario, Santa Fe.[1]

Resumen

Las Mezclas Templadas son una clase de mezclas asfálticas que se fabrican a temperaturas inferiores a la de evaporación del agua, utilizando como ligante una emulsión asfáltica.

Estas mezclas se consideran una alternativa sostenible, ya que ofrecen beneficios significativos en términos ambientales debido a su eficiencia energética en comparación con el método convencional, y sus características mecánicas son comparables a las de las mezclas en caliente. El presente estudio analiza el comportamiento de este tipo de mezcla frente a uno de los mecanismos de falla más relevantes en este tipo de materiales: la deformación permanente o ahuellamiento.

Palabras clave: deformación permanente, emulsión asfáltica, materiales

Abstract

Warm Mixes are a class of asphalt mixtures manufactured at temperatures below the evaporation point of water, using an asphalt emulsion as a binder.

These mixtures are considered a sustainable alternative, as they offer significant environmental benefits due to their energy efficiency compared to conventional methods, and their mechanical characteristics are comparable to those of hot mixes. This study analyzes the behavior of this type of mixture under one of the most significant failure mechanisms in this type of material: permanent deformation.

Keywords: permanent deformation, asphalt emulsion, materials

Introducción

La sostenibilidad en la construcción y mantenimiento de rutas se enfoca en el uso eficiente de materiales reciclados, la reducción de residuos, el menor consumo de recursos naturales, la optimización energética y la disminución de emisiones contaminantes, buscando al mismo tiempo maximizar la vida útil del paquete estructural con los materiales empleados. En este ámbito, las mezclas asfálticas se clasifican principalmente en dos tipos: mezclas asfálticas en caliente (MAC) y mezclas asfálticas en frío (MAF). Las MAC, las más utilizadas mundialmente, requieren para su elaboración alcanzar temperaturas a más de 150°C, esto garantiza un excelente desempeño estructural, pero conlleva alto consumo energético y emisiones contaminantes aumentando la huella de carbono. Por el contrario, las MAF se elaboran a temperatura ambiente generalmente

[1] https://www.fceia.unr.edu.ar/laboratoriovial/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

con emulsiones asfálticas, ofreciendo ventajas ambientales frente a su contraparte en caliente, pero con menor rendimiento estructural a mediano y corto plazo.

Como alternativa han surgido las Mezclas Templadas con Emulsión (MTE), fabricadas a temperaturas inferiores a 100°C. Estas combinan aspectos sostenibles de las MAF pero con un mejor desempeño mecánico, siendo actualmente implementadas con éxito en España y Portugal. Aunque no existen normas que las reglamenten a nivel nacional en Argentina para su diseño, únicamente una mención en la guía de buenas prácticas (vialidad nacional, 2019) donde se resalta la importancia de este tipo de material y su novedad en la implementación de rutas como así también su importancia ambiental, si se han desarrollado guías técnicas en Europa como las de la Junta de Andalucía (2012), la Asociación Técnica de Emulsión Bituminosa (2014) y el Gobierno Vasco (2022).

Estudios previos han profundizado en la investigación de estas mezclas y su comportamiento. Martínez et al. (2019) analizaron sus propiedades viscoelásticas, mientras que trabajos posteriores como los de Martínez et al. (2022) y Autelitano et al. (2021) evaluaron su comportamiento mecánico al incorporar material reciclado (RAP), examinando variables clave para su mejor trabajo.

En el presente se busca analizar el comportamiento de las MTE frente a uno de los principales modos de falla de las mezclas asfálticas como es el ahuellamiento o deformación permanente, para ello se procede a trabajar con técnicas específicas de elaboración de las mezclas y probetas y una serie de ensayos de laboratorio que permiten determinar su comportamiento frente a este fenómeno.

Desarrollo

Materiales utilizados

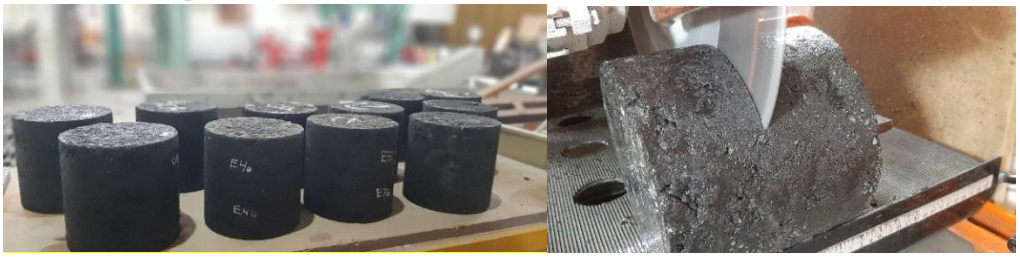
Para el desarrollo de este trabajo se analiza una mezcla templada con emulsión (MTE) elaborada a partir de la base de un concreto asfáltico en caliente (MAC) diseñado mediante el método Marshall. Este diseño cumple con las características del pliego de especificaciones técnicas generales para concretos asfálticos en caliente y semicaliente de la Dirección de Vialidad de Argentina - DNV (2017), correspondiente a mezclas densas. La mezcla en estudio también se ajusta a los entornos granulométricos requeridos para mezclas convencionales.

La MTE se desarrolló mediante la sustitución directa del contenido de cemento asfáltico CA30 presente en la MAC por su equivalente en ligante residual de la emulsión utilizada, manteniendo inalterada la composición original de la mezcla.

En el caso de la MAC, los agregados y el ligante se combinaron mediante un mezclador mecánico. Posteriormente, la mezcla sin compactar se extendió uniformemente en una bandeja plana y se introdujo en un horno a temperatura de compactación durante media hora.

Se adoptó un método similar al utilizado en las MAF según Ling y Bahía (2018), con la diferencia característica del precalentamiento de los agregados. Para la MTE, los agregados se calentaron entre 95°C y100°C y la emulsión a 60°C antes del mezclado en un baño de agua térmico. Una vez preparada, la mezcla se mantuvo en un horno a 80°C y 90°C durante 30 minutos, replicando así las condiciones reales de transporte y colocación.

Para ambos tipos de mezcla, se utilizó un compactador giratorio para fabricar probetas cilíndricas de 150 mm de diámetro y altura. Estas probetas fueron aserradas transversalmente con un disco diamantado obteniendo muestras con espesores entre 60 y 63 mm como se observa en la Figura 1. Se informa a modo de resumen en la Tabla 1 las propiedades volumétricas principales de ambas mezclas en promedio.



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 1. Secuencia de obtención de probetas para ensayos.

Tabla 1. Propiedades volumétricas promedio de las mezclas

Mezcla	Da (g/cm³)	Dtm (g/cm³)	Va (%)	Vb (%)	VAM (%)	RBV (%)
MAC	2.505	2.631	4.8	12.0	16.8	71.5
MTE	2.487	2.618	5.0	11.9	17.0	70.5

Referencias:
Da - Densidad aparente g/cm^3 Vb (%) - Contenido volumétrico de ligante
Dtm (g/cm^3) – Densidad teórica máxima VAM (%) – Vacíos de agregado mineral
Va (%) – Vacíos de aire de la mezcla RBV (%) – Relación betún vacíos

Descripción de ensayos realizados y resultados obtenidos

El primero de los ensayos elegidos para la evaluación de las mezclas es el IDEAL-RT es un método de ensayo reciente diseñado para evaluar la resistencia al corte de mezclas asfálticas. A diferencia del ensayo tradicional de tracción indirecta (RTI), este método emplea un cabezal inferior en forma de U Figura 2 (a) y se aplica una carga constante con una velocidad de 50 mm/min, la mezcla ensayada se acondiciona previamente a 50ºC, generando una curva carga-desplazamiento característica. Esta configuración produce un estado de tensiones de corte distinto al del RTI, y se valida mediante modelos de Elementos Finitos en la Figura 2(b)

Se calcula el parámetro RTindex para evaluar el desempeño de la mezcla frente a la falla por ahuellamiento como:

$$RT_{index} = 0.0665 \times \tau$$

Donde
τ: tensión de corte (kPa).

La tensión de corte τ se calcula como:

$$\tau = 0.356 \times \frac{P_{max}}{t.w}$$

Donde
Pmax: carga máxima (kN); t: espesor de la probeta (m); w: ancho del cabezal superior de carga (0.0191 m).

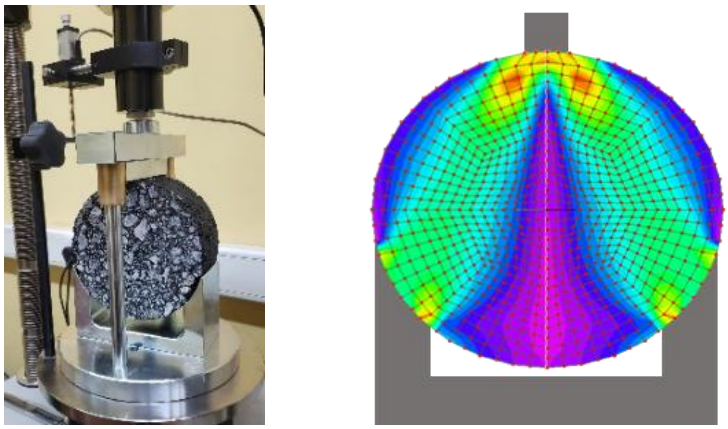


Figura 2. (a) Dispositivo de ensayo; (b) Simulación tensiones de corte

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El ensayo se encuentra normalizado por ASTM como D8360-22 - Standard Test Method for Determination of Rutting Tolerance Index of Asphalt Mixture Using the Ideal Rutting Test.

Varios investigadores han evaluado esta configuración, estableciendo umbrales mínimos según su experiencia para determinar mediante este índice que mezclas se comporta en forma correcta al ahuellamiento. En particular, Vamsikrishna y Singh (2023) propusieron correlacionando con los resultados del ensayo de Hamburgo una resistencia al corte τ mayor a 1000 kPa (RTindex > 66) para una buena resistencia al ahuellamiento de la mezcla asfáltica. En igual sentido, Zhou et al.(2020) proponen un valor mínimo de la resistencia al corte τ igual a 980 kPa (RTindex > 65) en tanto que Boz et al. (2022) proponen un valor de τ mayor a 850 kPa (RTindex > 55). En resumen RTindex resulta un índice valido para determinar el comportamiento al ahuellamiento de mezclas asfálticas, y por lo tanto es el que se utiliza junto con la tensión de corte para valorar las mezclas analizadas MAC y MTE si este indice resulta mayor representa una tendencia a un mejor comportamiento frente al ahuellamiento. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos realizados a las mezclas MAC y MTE Figura 3 y 4.

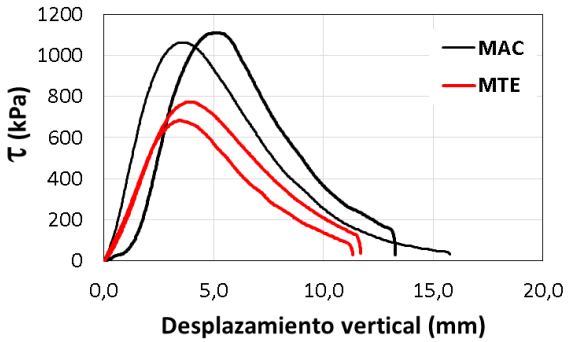


Figura 3. Curva τ-d del ensayo IDEAL-RT

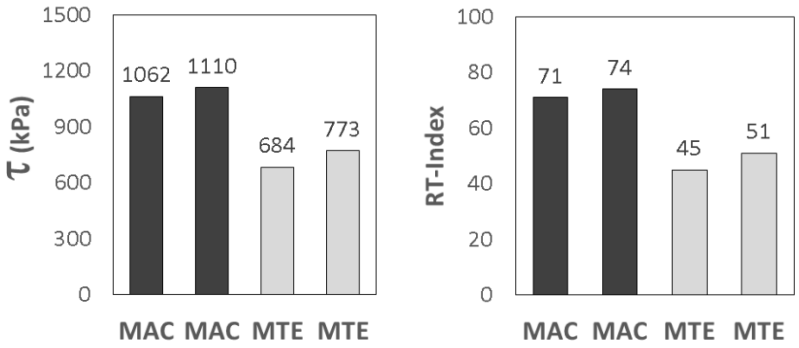


Figura 4. (a) Dispositivo de ensayo; (b) Simulación tensiones de corte

El siguiente ensayo que se utiliza para evaluar el comportamiento de las mezclas frente a la acción de la deformación permanente es el ensayo RTI-HT, el mismo consiste en la misma metodología de un ensayo de tracción indirecta por compresión diametral, pero con la salvedad que las mezclas se calientan a una temperatura de 50°C la velocidad de aplicación de la carga es de 50 mm/min constante hasta la falla como se observa en la Figura 5.

Figura 5. Dispositivo de ensayo

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Algunos investigadores como Christensen y Bonaquist (2007) demostraron en algunos tramos de prueba que existe una buena correlación entre la tensión máxima del ensayo y la huella medida en los mismos. Otros estudios realizados por Vamsikrishna y Singh (2023) comparando resultados del ensayo de Hamburgo y la Resistencia a la Tracción Indirecta a alta temperatura han propuesto un valor umbral crítico de RTI-HT de 135 kPa para la aprobación de las mezclas asfálticas.

La Resistencia a la Tracción Indirecta a alta temperatura RTI-HT se calcula como:

$$RTI - HT = \frac{2.P_{max}}{\pi.D.t}$$

Donde

Pmax: carga máxima (kN); t: espesor de la probeta (m); D: diámetro de la probeta (m).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos realizados a las mezclas MAC y MTE. Figura 6

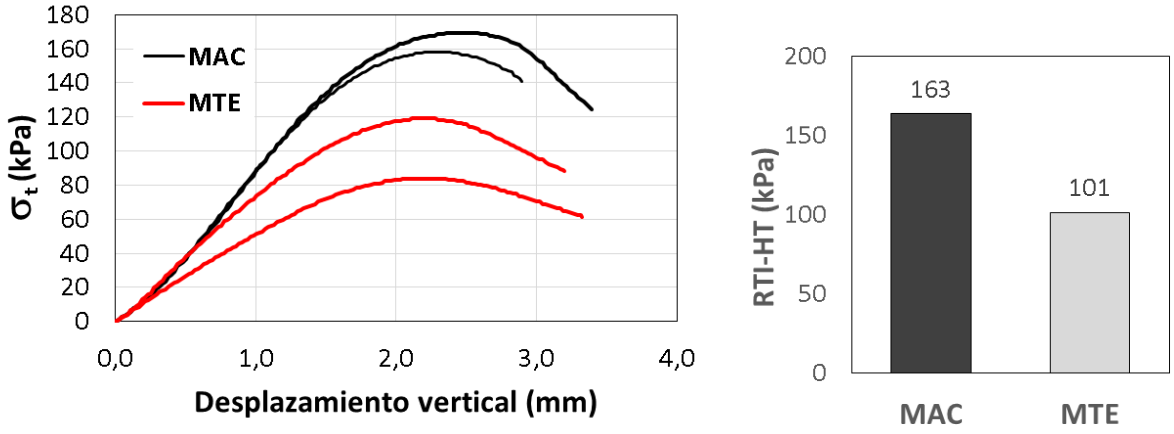


Figura 6. (a) Curva σ-d del ensayo RTI-HT; (b) resultados RTI-HT

Figura 7. Apariencia de las mezclas asfálticas ensayadas.

Conclusiones

Se obtuvieron resultados que confirman las expectativas iniciales a partir de los ensayos realizados: las mezclas asfálticas en caliente (MAC) demostraron un comportamiento adecuado, superando los umbrales mínimos establecidos en la bibliografía consultada. Por otro lado, las mezclas templadas con emulsión (MTE), si bien alcanzaron valores aceptables, no lograron cumplir con los requisitos mínimos necesarios para equipararse al desempeño de las MAC producidas mediante el método convencional de elaboración y compactación.

No se puede establecer que las mezclas MTE se comportarán de forma correcta frente al ahuellamiento y demás posibles formas de falla, se debe continuar investigando con otros tipos de emulsiones que puedan mejorar el desempeño de las MTE, así como de evaluar estas mezclas mediante los ensayos específicos establecidos en el Pliego de especificaciones técnicas de Vialidad Nacional 2017 de, particularmente el ensayo de rueda cargada, que resulta fundamental para caracterizar su resistencia a la deformación permanente bajo cargas repetidas y a una temperatura de 60°C.

Se deberá profundizar el análisis con mayor cantidad de probetas elaboradas con distintos porcentajes de emulsión para valorar la influencia de la cantidad de ligante residual en las mezclas MTE y su incidencia en la deformación permanente.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Administración de la Comunidad Autónoma del País Vasco. (2022). Norma para el dimensionamiento de firmes de la red de carreteras del País Vasco

Agencia de Obra Pública de la Junta de Andalucía. (2012). Recomendaciones para la redacción de: pliegos de especificaciones técnicas para el uso de mezclas bituminosas a bajas temperaturas.

Asociación Técnica de Emulsiones Bituminosas (ATEB). (2014). Mezclas templadas con emulsión bituminosa. Monografía.

Autelitano, F. Garilli, E. and Giuliani, F. (2021). Half-warm mix asphalt with emulsion. An experimental study on workability and mechanical performances. 14th International scientific conference on sustainable, modern and safe transport. Transportation Research Procedia 55, 1081–1089.

Boz, I., Coffey, G. P., Habbouche, J., Diefenderfer, S. D. and Ozbulut, O. E. (2022). A critical review of monotonic loading tests to evaluate rutting potential of asphalt mixtures. Construction and Building Materials 335, 127484.

Christensen, D., and Bonaquist, R. (2007). Using the Indirect Tensile Test to Evaluate Rut Resistance in Developing Hot-Mix Asphalt Designs. Transportation Research Circular Number E-C124, Transportation Research Board, National Academies, Washington, D.C., p. 62 – 77.

Dirección Nacional de Vialidad de Argentina. Pliego de especificaciones técnicas generales para concretos asfálticos en caliente y semicaliente del tipo densos. Edición 2017. https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/petg_1.pdf

Ling, C., y Bahia, H. U. (2018). yevelopment of a volumetric mix design protocol for dense-graded cold mix asphalt. Journal of Transportation Engineering, Part B: Pavements. https://doi.org/10.1061/JPEODX.0000071

Martínez, F., Cauhapé Casaux, M., Zorzutti, L. y Angelone, S. (2019). Determinación de las propiedades visco-elásticas de una mezcla templada con emulsión asfáltica. XX Congreso Ibero Latinoamericano del Asfalto, Guadalajara (México).

Martínez, F., Cauhapé Casaux, M., Andreoni, S., Zorzutti, L. y Angelone, S. (2022). Caracterización del comportamiento de mezclas templadas con emulsión y RAP. XXI Congreso Ibero Latinoamericano del Asfalto, Punta del Este (Uruguay).

Vamsikrishna, G. and Singh, D. (2023) Comparison of Rutting Resistance of Plant Produced Asphalt Mixes Using Hamburg Wheel Tracker and Surrogate Simple Performance Tests: IDEAL-RT and HT-IDT. Journal of Materials in Civil Engineering, Volume 35, Issue 12.

Vialidad Nacional. (2019). Guía de buenas prácticas para el control de calidad de mezclas asfálticas y aplicaciones bituminosas. Capítulo 11: Mezclas Asfálticas No Convencionales. https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/guia_de_buenas_practicas.pdf

Zhou, F., Hu, S. and Newcomb, D. (2020). Development of a performance-related framework for production quality control with ideal cracking and rutting tests. Construction and Building Materials 261, 120549.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Síntesis y Caracterización de Material Compuesto de Azufre/Polipirrol-Óxido de Grafeno Reducido para Baterías Li-S

Synthesis and Characterization of a Sulfur/Polypyrrole-Reduced Graphene Oxide Composite Material for Li-S Batteries

Presentación: 25/09/2025

Micaela Alvarez[1]
malvarez@frlp.utn.edu.ar

Mariela Ortiz[1,2], **Francisco Pardini**[1]

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de los Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional (FRLP-UTN), Argentina
2. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y CCT La Plata CONICET, Argentina

Resumen

Las baterías de litio-azufre (Li-S) se consideran un candidato prometedor para los dispositivos de almacenamiento de próxima generación. Sin embargo, varios problemas limitan su aplicación práctica. Los problemas mencionados podrían solucionarse sintetizando materiales compuestos porosos de carbono-azufre, donde el carbono sea capaz de retener a los polisulfuros que se generan, y adicionando polímeros conductores que conjuntamente al carbón proporcionen una matriz conductora. En este trabajo se preparó un material formado por azufre, polipirrol y óxido de grafeno reducido para emplear como cátodo en baterías Li-S.

Palabras clave: Baterías Li-S, Material Catódico, Grafeno, Polipirrol

Abstract

Lithium-sulfur (Li-S) batteries are considered a promising candidate for next-generation storage devices. However, several problems limit their practical application. These problems could be solved by synthesizing porous carbon-sulfur composites, where the carbon is able to retain the generated polysulfides, and by adding conductive polymers that, together with the carbon, provide a conductive matrix. In this work, a material composed of sulfur, polypyrrole, and reduced graphene oxide was prepared for use as a cathode in Li-S batteries.

Keywords: Li-S Batteries, Cathode Material, Graphene, Polypyrrole

Introducción

Las baterías recargables de iones de litio (LIB) han mantenido su dominio en la industria del almacenamiento de energía tanto en dispositivos portátiles como en vehículos eléctricos y sistemas de energía. Sin embargo, con el rápido desarrollo de la electrónica, existe una creciente demanda de dispositivos de almacenamiento de alta

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

densidad de energía, para lo que aún se requiere la evolución del rendimiento y la capacidad del cátodo (S. Evers and L.F. Nazar, 2013, A. Marongiu et al., 2015).

El azufre elemental ha generado un impulso oportuno en el desarrollo de nuevos materiales catódicos para baterías de litio secundarias de próxima generación que explotan su abundante disponibilidad, bajo costo, benignidad ambiental, energía específica teórica de 2600 Whkg-1 y capacidad teórica de 1675 mAhg-1 (D. Peramunage et al. 1993, P. Novák et al. 1997). A pesar de estas enormes ventajas, todavía hay una serie de problemas que obstaculizan la aplicación práctica de las baterías litio-azufre (Li-S). En primer lugar, el azufre está casi aislado eléctricamente (L. Chen et al., 2014, J. Z. Wang et al., 2013), lo que conduce a una mala accesibilidad electroquímica y una baja utilización de azufre en los electrodos. Otro problema importante proviene de los polisulfuros, que se forman durante la primera descarga en las baterías Li-S, que son solubles en los electrolitos convencionales a base de solventes orgánicos, lo cual causa una pérdida irreversible de material activo a lo largo de los ciclos (S.H. Chung et al., 2016, A. Rosenman et al., 2016).

En respuesta a estos inconvenientes se han realizado considerables investigaciones para poder superarlos. Se han reportado innumerables formas de impregnar el azufre en diversas matrices de carbono porosas (G. Yuan et al., 2015, T. Gao et al., 2017), polímeros conductores (X. Liang et al., 2015, Y. Xie et al., 2016) y óxidos metálicos (X. Wen et al., 2019, P. Guo et al., 2019) para mejorar la conductividad eléctrica del cátodo y suprimir la pérdida de intermediarios de polisulfuro solubles durante el ciclado.

Los materiales carbonosos se consideran una opción ideal, ya que son altamente conductores y exhiben una gran variedad estructural en morfología, química de superficie y porosidad. Entre ellos, el óxido de grafeno reducido (rGO) se ha investigado para mejorar la velocidad y el rendimiento del ciclado debido a sus propiedades de transporte electrónico y alta estabilidad electroquímica (Wang J–Z et al., 2011). Su incorporación en cátodos Li-S ayuda a retener polisulfuros y mejorar la eficiencia del azufre (Chen et al., 2022; Kim et al., 2024).

Con la creciente preocupación por el medio ambiente y el uso sostenible de los recursos, la industria petroquímica se enfrenta a los desafíos en la gestión de cada uno de sus flujos de productos. Incluso los subproductos de la refinación del petróleo, como el carbón de coque, son difíciles de utilizar de forma sostenible. El coque se utiliza como calefacción en varias industrias y su combustión produce incluso más CO_2 por masa de combustible que el carbón (Andrews, A. & Lattanzio, R. K, 2013). Además, se emplea en la industria del acero, emitiendo gases de efecto invernadero (Shan, Y. et al., 2018). Por estos motivos, es necesario buscar métodos de aprovechamiento de este subproducto.

El empleo del carbón de coque como materia prima para la producción de materiales carbonosos es uno de los métodos que se han estudiado para su reutilización. El grafeno en particular es un objetivo interesante debido a su continuo despliegue en una variedad de campos de aplicación, entre los que se puede destacar las baterías y los supercondensadores (Liang, M et al., 2009, Jo, G. et al., 2012).

Por otro lado, dentro de los polímeros conductores, el polipirrol (PPy) se destaca debido a su afinidad de unión con Li_xS ($0<x<2$). Por esta razón, es un material muy prometedor para reducir eficazmente la difusión del polisulfuro en el electrolito y contribuir así a un rendimiento cíclico más estable (Rao, J. et al., 2017; Huang et al., 2022).

Desarrollo

La síntesis de óxido de grafeno (GO) se realizó empleando una versión modificada del método de Hummers. Se utilizó como precursor carbón de coque, el cual fue sometidos previamente a un tratamiento de purificación para eliminar impurezas metálicas y orgánicas. Se lavó con ácido clorhídrico y luego con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. El sólido limpio fue secado y conservado hasta su utilización en la síntesis.

Para la oxidación se utilizó ácido sulfúrico y ácido fosfórico bajo agitación constante en un baño de agua con hielo, asegurando que la temperatura se mantuviera por debajo de 20 °C. Una vez estabilizada la temperatura, se procedió a la adición lenta de permanganato de potasio. Posteriormente, la mezcla se llevó a 50 °C en un baño térmico de glicerina, favoreciendo la completa oxidación del precursor. Finalizada la etapa de oxidación, la reacción se detuvo mediante la adición de peróxido de hidrógeno. El material sólido obtenido fue separado por centrifugación y sometido a tres lavados consecutivos con ácido clorhídrico 1 M, seguidos de múltiples lavados con agua destilada hasta alcanzar pH neutro. El óxido de grafeno purificado fue secado en estufa.

Para la reducción se deben eliminar los grupos funcionales oxigenados. Se utilizaron dos etapas:

- Reducción térmica: el óxido de grafeno se reduce parcialmente llevándolo a alta temperatura.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

- Reducción química: el óxido de grafeno parcialmente reducido se hace reaccionar con ácido ascórbico como agente reductor. Posteriormente, la solución se centrifuga para separar el sólido precipitado (rGO), el cual se lava y seca.

El polipirrol se sintetizó a partir del monómero de pirrol mediante el procedimiento químico oxidativo (H.C. Kang and K.E. Geckeler, 2000), utilizando $FeCl_3$ como oxidante. El grafeno recubierto de polipirrol se sintetizó mediante polimerización in situ de pirrol en presencia de grafeno.

Finalmente, el material sintetizado rGO-PPy se mezcla mecánicamente de forma manual con S en polvo y luego se lleva a calcinar en atmósfera de nitrógeno.

Para caracterizar los materiales se realizó una espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para determinar los grupos funcionales presentes. La comparación de los espectros FTIR obtenidos para el coque, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO) permite evidenciar las diferencias estructurales y químicas entre los materiales. En el caso del coque, el espectro presenta señales débiles y poco definidas, lo cual es coherente con su naturaleza predominantemente carbonosa y aromática. Se observa una banda ancha en torno a 3400 cm^{-1} asociada a grupos –OH, pequeñas absorciones en la región de 2920–2850 cm^{-1} correspondientes a estiramientos C–H alifáticos, una señal en 1700 cm^{-1} atribuida a carbonilos (C=O) y una banda en 1600 cm^{-1} asociada a los enlaces C=C del esqueleto aromático. Además, en la región de 1200–1000 cm^{-1} aparecen bandas de C–O, mientras que por debajo de 900 cm^{-1} se detectan deformaciones características de anillos aromáticos.

El espectro del GO muestra un comportamiento distinto, con la presencia de bandas intensas que evidencian la incorporación de grupos oxigenados en la estructura grafénica. Se distingue una absorción ancha en 3400 cm^{-1} correspondiente a O–H, una señal intensa en 1720 cm^{-1} asociada a carbonilos y carboxilos, una absorción en 1620 cm^{-1} atribuible tanto a C=C aromáticos como a deformaciones de O–H, y múltiples bandas en el rango de 1220–1050 cm^{-1} que se relacionan con enlaces C–OH, epóxidos y éteres. Estos resultados son consistentes con la naturaleza altamente oxidada del óxido de grafeno.

Por su parte, el espectro del rGO conserva la señal de 3400 cm^{-1} (O–H) y la absorción en 1600 cm^{-1} asociada al esqueleto aromático, pero las bandas correspondientes a grupos oxigenados en 1720 cm^{-1} (C=O) y en 1200–1000 cm^{-1} (C–O) aparecen atenuadas respecto al GO. Esta disminución de intensidad confirma la eliminación parcial de los grupos oxigenados durante el proceso de reducción, con la consecuente restauración parcial de la conjugación aromática (Niščáková et al., 2024).

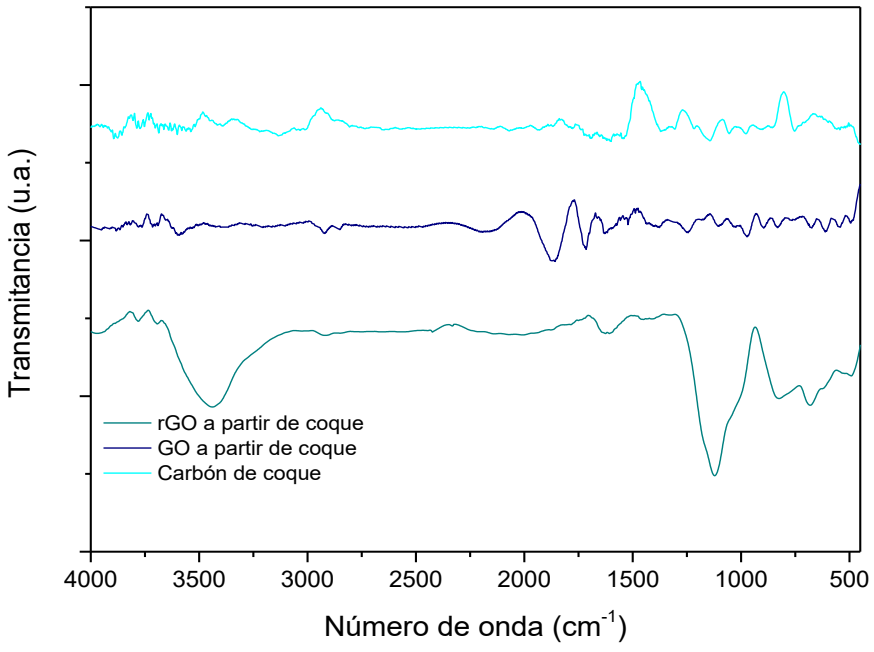


Figura 1: Espectros FTIR de las diferentes etapas de la reacción de obtención del óxido de grafeno reducido

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Además, para verificar la carga de S en la muestra preparada se realizaron medidas de análisis termogravimétrico (TGA) en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 100 ml/min, un rango de 25–700 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

El termograma evidencia que el porcentaje en peso de S presente en el material es de alrededor de 70% luego del proceso de calcinación, dato importante ya que permite cuantificar la carga total de S en la muestra, siendo este el responsable de las propiedades para almacenar energía en forma electroquímica. Se observan dos pérdidas de peso principales: la primera por debajo de 300 °C, atribuida a la evaporación del azufre libre o superficial, y la segunda entre 300–500 °C, asociada a la descomposición del azufre confinado en la matriz rGO–PPy.

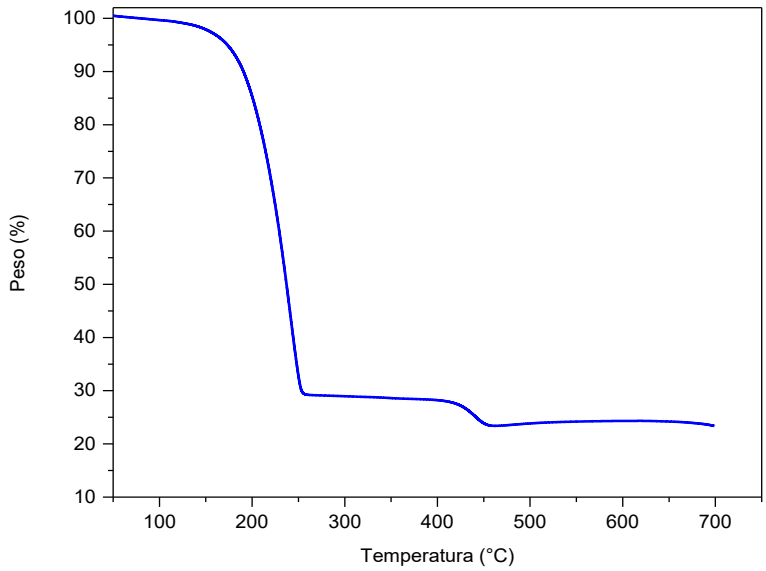


Figura 2: TGA del material compuesto óxido de grafeno reducido-polipirrol/S

Conclusiones

Se pudo obtener mediante el método Hummers óxido de grafeno reducido sin agentes oxidantes utilizados comúnmente como el $NaNO_3$ y el $KClO_3$, los cuales generan gases tóxicos a la atmósfera. Por otro lado, uno de los agentes reductores que se emplean es la hidracina, la cual, si bien es muy eficaz, también es un reactivo extremadamente tóxico. En este trabajo se pudo reemplazar por un método de reducción doble (químico y térmico).

Se logró obtener un material compuesto rGO–PPy/S a partir de coque como precursor, con un contenido de azufre cercano al 70 % en peso. Los análisis FTIR confirmaron la reducción parcial del GO y la incorporación de polipirrol, mientras que el TGA evidenció la presencia de azufre tanto libre como confinado en la matriz.

La combinación de rGO y PPy proporciona una red conductora y con sitios de anclaje, lo que favorece la retención de polisulfuros y el aprovechamiento electroquímico del azufre. Estas características convierten al material en un candidato prometedor para su evaluación como cátodo en baterías Li–S.

Como próximo paso, se propone evaluar su rendimiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica, espectroscopía de impedancia y ciclado galvanostático.

Referencias

Andrews, A., & Lattanzio, R. K. (2013). Petroleum coke: Industry and environmental issues. Congressional Research Service.

Chen, L., & Shaw, L. L. (2014). Lithium–sulfur batteries with high theoretical specific energy: Promises and challenges. Journal of Power Sources, 267, 770–783.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Chen, Y., et al. (2022). rGO@S Aerogel Cathode for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. Int. J. Electrochem. Sci., 17(2), 220251.

Chung, S. H., Chang, C. H., & Manthiram, A. (2016). A core–shell structured polyaniline–sulfur cathode for lithium–sulfur batteries. Energy & Environmental Science, 9, 3188–3194.

Evers, S., & Nazar, L. F. (2013). New approaches for high energy density lithium–sulfur battery cathodes. Accounts of Chemical Research, 46, 1135–1143.

Gao, T., Le, T., Yang, Y., Yu, Z., Huang, Z., & Kang, F. (2017). A novel carbon–sulfur composite with superior cycling stability for lithium–sulfur batteries. Materials, 10, 376.

Guo, P., Sun, K., Shang, X., Liu, D., Wang, Y., Liu, Q., Fu, Y., & He, D. (2019). A self-assembled 3D porous sulfur/graphene composite with high performance for lithium–sulfur batteries. Small, 15, 1902363.

Huang, L., et al. (2022). Synergistic Interfacial Bonding in Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole/Sulfur Composite Cathodes. Angew. Chem. Int. Ed., 61(51), e202212151.

Jo, G., et al. (2012). The application of graphene as electrodes in electrical and optical devices. Nanotechnology, 23, 112001.

Kang, H. C., & Geckeler, K. E. (2000). Polymer–clay nanocomposites. Polymer, 41, 6931–6944.

Kim, E. M., et al. (2024). Sulfur/reduced graphite oxide and dual-anion solid-state electrolyte for high-performance Li-S batteries. Nat. Commun. Mater., 5(1), 100.

Liang, M., Luo, B., & Zhi, L. (2009). Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices. International Journal of Energy Research, 33, 1161–1170.

Liang, X., Zhang, M., Kaiser, M. R., Gao, X., Konstantinov, K., Tandiono, R., & Wang, J. (2015). High-performance lithium–sulfur batteries with a carbon–nanotube/graphene nanocomposite sulfur cathode. Nano Energy, 11, 587–597.

Marongiu, A., Roscher, M., & Sauer, D. U. (2015). Influence of the vehicle-to-grid strategy on the aging behavior of lithium battery electric vehicles. Applied Energy, 137, 899–912.

Niščáková, V., et al. (2024). Investigation of polypyrrole based composite material for Li–S battery applications. Scientific Reports, 14(1), 12345.

Novák, P., Meller, K., Santhanam, K. S. V., & Haas, O. (1997). Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. Chemical Reviews, 97, 207–281.

Peramunage, D., & Licht, S. (1993). A solid oxide, lithium–sulfur battery. Science, 261, 1029–1032.

Rao, J., Xu, R., Zhou, T., Zhang, D., & Zhang, C. (2017). Rational design of self-supporting graphene–polypyrrole/sulfur–graphene sandwich as structural paper electrode for lithium–sulfur batteries. Journal of Alloys and Compounds, 728, 376–382.

Rosenman, A., Markevich, E., Salitra, G., Aurbach, D., Garsuch, A., & Chesneau, F. F. (2016). Review on Li–sulfur battery systems: An integral perspective. Advanced Energy Materials, 5, 1500212.

Shan, Y., et al. (2018). Rapid growth of petroleum coke consumption and its related emissions in China. Applied Energy, 226, 494–502.

Wang, J. Z., Lu, L., Choucair, M., Stride, J. A., Xu, X., & Liu, H. K. (2011). Sulfur–graphene composite for rechargeable lithium batteries. Journal of Power Sources, 196(16), 7030–7034.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Wang, J. Z., Lu, L., Shi, D. Q., Tandiono, R., Wang, Z. X., Konstantinov, K., & Liu, H. K. (2013). Sulfur–graphene composites for lithium–sulfur batteries. ChemPlusChem, 78, 318–324.

Wen, X., Xiang, K., Zhu, Y., Xiao, L., Liao, H., Chen, X., & Chen, H. (2019). A 3D porous graphene framework for lithium–sulfur batteries. Industrial & Engineering Chemistry Research, 58, 17675–17683.

Xie, Y., Zhao, H., Cheng, H., Hu, C., Fang, W., Fang, J., & Chen, Z. (2016). A sulfur/graphene composite with high-rate performance for lithium–sulfur batteries. Applied Energy, 175, 522–527.

Yuan, G., Wang, G., Wang, H., & Bai, J. (2015). Preparation and electrochemical properties of sulfur/graphene nanocomposites as cathode material for lithium–sulfur batteries. Journal of Nanoparticle Research, 17, 36.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Fin de Grado

Análisis del comportamiento de agregados de Pavimento Asfáltico Recuperado (RAP) en mezclas de hormigón

Analysis of the behavior of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) aggregates in concrete mixtures

Presentación: 26/09/2025

María Josefina Chávez[1], Gonzalo Ezequiel Illarra[1]
chavezjosefina64@gmail.com

Tutores: Bárbara Belén Raggiotti[1], Adrián Noel Segura[1].

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Córdoba, Argentina.

Resumen

El presente proyecto de investigación se centra en la incorporación de Pavimento Asfáltico Recuperado (RAP) como sustituto parcial de los agregados naturales en mezclas de hormigón, con el objetivo de promover prácticas sostenibles en la industria de la construcción y reducir el consumo de recursos naturales y la explotación de canteras. El estudio comienza con una caracterización exhaustiva de los materiales utilizados, incluyendo análisis granulométrico, densidad, absorción y contenido de asfalto del RAP, junto con los agregados naturales. Posteriormente, se elaboraron mezclas de hormigón con diferentes proporciones de RAP (0 %, 25 % y 50 %) y se evaluaron sus propiedades tanto en estado fresco como en estado endurecido. Los ensayos realizados abarcaron trabajabilidad, densidad, resistencia a la compresión, tracción, flexión y módulo de elasticidad, permitiendo identificar el comportamiento del hormigón con RAP frente a diversas condiciones de carga y temperaturas (5 °C, 25 °C y 60 °C). En conclusión, este trabajo evidencia el potencial del RAP como un recurso viable para el diseño de hormigones sostenibles.

Palabras clave: Pavimento Asfáltico Recuperado (RAP), hormigón, sostenibilidad, propiedades mecánicas, análisis ambiental.

Abstract

This research project focuses on the incorporation of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) as a partial replacement for natural aggregates in concrete mixtures, aiming to promote sustainable practices in the construction industry and reduce the consumption of natural resources and quarry exploitation. The study begins with a thorough characterization of the materials used, including grain size distribution, density, water absorption, and asphalt content of the RAP, along with the natural aggregates. Concrete mixtures with different RAP contents (0%, 25%, and 50%) were then produced and evaluated in both fresh and hardened states. The tests included workability, density, compressive strength, tensile strength, flexural strength, and modulus of elasticity, allowing the assessment of RAP concrete performance under different loading conditions and temperatures (5 °C, 25 °C, and 60 °C). In conclusion, this study demonstrates the potential of RAP as a viable resource for the design of sustainable concrete.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Keywords: Reclaimed Asphalt Pavement (RAP); Concrete; Sustainability; Mechanical properties; Environmental analysis.

Introducción

La industria de la construcción es responsable de un alto consumo de recursos naturales y generación de residuos. En este contexto, se vuelve imprescindible promover prácticas más sostenibles, como la reutilización de materiales descartados. El Pavimento Asfáltico Recuperado (RAP), proveniente del fresado de pavimentos deteriorados, aparece como una alternativa válida para sustituir parcialmente a los agregados naturales en el hormigón, disminuyendo el impacto ambiental y el uso de recursos no renovables. Este estudio se enfoca en evaluar el comportamiento del hormigón con RAP frente a distintas condiciones de carga y temperatura, considerando sus propiedades físicas y mecánicas. A diferencia de otras investigaciones, este trabajo profundiza en cómo influye la incorporación de RAP en ensayos a diferentes temperaturas, aportando una visión novedosa para futuras aplicaciones estructurales y viales.

Desarrollo

En la primera parte, se realiza la caracterización de los materiales que componen las mezclas de hormigón, lo que incluye RAP, agregado triturado 6-19, arena y cemento. Esta caracterización es fundamental para comprender cómo las propiedades individuales de cada componente influyen en el comportamiento global del hormigón. En primer lugar, para la caracterización se realizo el cuarteo de los materiales para reducirlos de forma representativa y así poder realizar los correspondientes ensayos. Una vez reducidas las cantidades de material se procedió a realizar la granulometría, densidad y absorción de los tres agregados intervinientes, para el caso del RAP se debió tener especial cuidado ya que este material no posee normativa a seguir para la realización de este tipo de ensayos. El siguiente ensayo realizado fue solo sobre el RAP determinando el contenido de asfalto que poseía la muestra. Por último, para finalizar esta caracterización se determinó la densidad del cemento a utilizar. Se observan los resultados de la caracterización en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados obtenidos de la caracterización de los materiales.

Ensayo / Material	Absorción [%]	Densidad [g/cm³]	Contenido de asfalto [%]
Arena	0,95	2,62	-
Triturado 6-19	0,90	2,77	-
RAP	2,31	2,32	1,96
Cemento	-	3,06	-

De los resultados obtenidos para absorción y densidad podemos concluir que tanto la arena y el cemento como el triturado 6-19 arrojaron valores razonables, mientras que para el RAP no se encontraron resultados de estudios similares para poder comparar, de todas formas, los valores fueron satisfactorios. En cuanto al contenido de asfalto, no es muy alto, esto se debe en parte a que las muestras sufren muchas pérdidas durante la trituración.

El siguiente paso, con todos estos resultados obtenidos, fue dosificar los hormigones, es decir, se determinaron las proporciones de los componentes del hormigón, de modo tal que satisfagan los requerimientos para un uso especifico. El método utilizado se fundamenta en el enfoque de la curva granulométrica total de los agregados con la combinación de las distintas fracciones de los mismos y determinar el requerimiento de agua para una relación agua/cemento (a/c) establecida, teniendo en cuenta la incorporación de aire o el uso de aditivos. Este se trata de un método semiexperimental. La elección de la resistencia característica esperada (f'c) fue 30 MPa, para esto se utilizaron 350 kg/m³ de cemento, en este caso el mismo fue un CPC40. La relación a/c utilizado fue 0,40 y el asentamiento esperado era de 5 cm. Se seleccionó un aditivo hiperplastificante en base acrílica con gran mantenimiento de la trabajabilidad, se decidió utilizar de este 0,8 % en función del peso del cemento. Se observan las dosificaciones finales para los tres hormigones realizados en la Tabla 2.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2: Dosificaciones por metro cúbico.

Materiales	HCONVENCIONAL	HCON 25% RAP	HCON 50% RAP
	CANTIDAD		
	kg	kg	kg
Cemento	350,0	350,0	350,0
Agua	140,0	140,0	140,0
Aditivo (0,8 %)	2,8	2,8	2,8
Triturado 6-19	1055,9	609,2	304,6
RAP	0,0	425,2	850,3
Arena	921,9	864,2	672,2

Obtenida la dosificación lo siguiente fue realizar las correcciones por humedad antes de comenzar con la realización de los hormigones, para la mayoría de los casos fue necesario agregar agua y quitar material de RAP y triturado 6-19 ya que se mantenían más secos, en cambio para la arena se quitó agua y se agregó material. Para todas las mezclas se utilizó la misma hormigonera, todos los hormigones fueron realizados a temperatura de laboratorio evitando corrientes de aire que pudieran afectar a la mezcla. Desde el momento en el que el agua entró en contacto con el cemento se contaron 3 minutos de mezclado.

En cuanto a los ensayos realizados en estado fresco, se desarrolló el ensayo de asentamiento de Abrams, una evaluación visual y el peso específico. Posteriormente se moldearon las probetas. En los hormigones realizados se pudo observar en general valores de asentamiento bajos, si bien se esperaba un valor de 5 cm en promedio se obtuvo 1,3 cm aproximadamente. A pesar de esto, los hormigones mostraron una buena trabajabilidad, se los podía manipular, colocar en las probetas y compactar sin dificultad. El resultado en su mayoría fue satisfactorio, el material tenía un comportamiento homogéneo y no se observó segregación. En cuanto al ensayo para determinación del peso específico del hormigón fresco se empleó como volumen conocido un molde cilíndrico de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura, utilizado simultáneamente para la elaboración de las probetas destinadas a los ensayos de compresión. Los resultados se compararon con los valores teóricos arrojados de la dosificación, en la mayoría de los casos se encuentran bastante cercanos, con una diferencia aproximada del 5 %. Podemos observarlos en la Tabla 3.

Tabla 3: Valores obtenidos de asentamiento y peso específico teóricos y reales.

Hormigón	Asentamiento promedio [cm]	Peso específico promedio [kg/m³]	Peso específico teórico [kg/m³]
HC	1,3	2578	2471
HR25	1,1	2554	2391
HR50	1,4	2397	2320

Posterior a los ensayos en estado fresco se realizó la preparación y curado de las probetas. Se moldearon probetas de 10 cm x 20 cm para compresión, luego probetas de 15 cm x 30 cm para módulo de elasticidad y tracción por compresión diametral y se utilizaron moldes prismáticos de 55 cm x 15 cm x 15 cm para el ensayo de tracción por flexión. Durante las primeras 24 h todas las probetas se almacenaron en laboratorio a temperatura ambiente a 21 ± 6 °C, evitando todo movimiento y pérdida de humedad. Pasadas las 24 h se desmoldaron y se almacenaron hasta el momento del ensayo en cámara húmeda a la temperatura de 23 ± 2 °C y a humedad relativa ambiente superior al 95 %.

Por último, se realizaron los ensayos en estado endurecido, cuyos resultados se presentan en la Tabla 4. Para la determinación de la resistencia a compresión, tracción por compresión diametral y módulo de elasticidad se empleó una prensa hidráulica automática. En el caso del ensayo de flexión en vigas prismáticas, se utilizó una prensa manual de 15 toneladas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 4: Valores obtenidos para los ensayos realizados, para cada hormigón y para cada temperatura de ensayo.

	HCONVENCIONAL			HCON 25% RAP			HCON 50% RAP		
	5 °C	25 °C	60 °C	5 °C	25 °C	60 °C	5 °C	25 °C	60 °C
Compresión [MPa]	52,8	50,7	44,1	34,0	26,6	21,0	22,0	13,6	8,9
Tracción por compresión [MPa]	4,5	3,8	3,5	3,2	2,9	2,0	2,4	1,8	1,4
Flexión de viga [MPa]	5,8	4,3	2,9	4,7	3,7	2,0	4,7	3,4	1,9
Módulo de Elasticidad [GPa]	33,5	31,5	28,0	28,2	24,0	18,3	16,9	13,9	10,4

En cuanto a los ensayos de compresión para el HCONVENCIONAL se observó un gran aumento de la resistencia, dando resultados mayores a la resistencia característica esperada. Se visualizó una notable variación entre las resistencias conforme varían las temperaturas de ensayo. Para probetas a 5 °C la resistencia fue bastante mayor que para probetas a 60 °C, es decir que la resistencia disminuye a medida que aumenta la temperatura. Esta última, es una variable que influye directamente en la resistencia a la compresión. Se destaca que las roturas en todos los casos fueron frágiles. Para el HCON 25% RAP se observó una disminución de la resistencia en comparación con el HCONVENCIONAL, esto posiblemente pueda deberse a la pérdida de adherencia entre los agregados de RAP y la pasta de cemento. A pesar de esto, la resistencia característica logró superarse para las probetas ensayadas a 5 °C, no así para 25 °C y 60 °C, pero los resultados fueron igualmente satisfactorios. Se valida que la temperatura influye en la resistencia del hormigón. Además, la presencia del asfalto del RAP da más elasticidad al material generando roturas más dúctiles, esto resultó aún más notable en las probetas ensayadas a 60°C. Luego, para HCON 50% RAP los resultados demuestran una gran disminución de la resistencia no sólo en comparación con la dosificación HCON 25% RAP sino con el HCONVENCIONAL. Se destaca que no se logró alcanzar la resistencia característica esperada para ninguna temperatura de estudio. La resistencia más alta obtenida, a 5°C resultó ser 27 % menor a la resistencia característica (f'c). Las roturas obtenidas fueron aún más dúctiles debido al incremento de RAP.

Para el ensayo de tracción por compresión diametral el comportamiento de las probetas es similar que para compresión, es decir, los resultados mas altos se obtuvieron para HCONVENCIONAL y decrecen a medida que se aumenta el contenido de RAP, lo mismo que para las temperaturas, los resultados mayores se dan para 5 °C y luego decrecen a medida que la temperatura aumenta. Se destaca que el HCON 25% RAP muestra una mayor estabilidad frente al incremento de temperatura. Los valores de tracción por compresión deben estar entre el 8 % y 15 % de la resistencia a compresión según lo establecido por "Ese Material Llamado Hormigón", (Maldonado & Carrasco, 2012), esto se cumple para todas las dosificaciones y todas las temperaturas.

En el ensayo de tracción por flexión aquí también, el aumento de la temperatura reduce la resistencia a flexión. Puede observarse gran cercanía entre HCON 25% RAP y HCON 50% RAP con diferencias de resistencia pequeñas entre ambas, y con un valor un poco mayor de HCON 50% RAP sobre HCON 25% RAP para 5 °C y muy cercanos en los 60 °C. Teniendo un comportamiento casi similar frente a este ensayo. Para este caso los valores de tracción por flexión en función de la resistencia a compresión a 28 días deben estar entre el 12 % y 20 % según lo establecido por "Ese Material Llamado Hormigón", (Maldonado & Carrasco, 2012). En base a esto podemos concluir que el HCONVENCIONAL no se encuentran dentro de los límites, lo que indicaría mucha rigidez del material, luego, para HCON 25% RAP se observan valores dentro de los limites mencionados. Finalmente, el HCON 50% RAP da valores por encima del 20 % lo que sugiere que este es relativamente menos rígido y algo más adaptable a esfuerzos de flexión. Sin embargo, sigue siendo un material predominantemente frágil. Esto implica que, aunque puede absorber un poco más de deformación relativa en flexión, su resistencia a compresión limitada lo hace menos adecuado para aplicaciones estructurales críticas.

En cuanto a el módulo de elasticidad del hormigón disminuye con el aumento de la temperatura, lo que implica que el material se vuelve más elástico, es decir, que a igual esfuerzo mayor es la deformación. El HCONVENCIONAL es el material más rígido en todas las temperaturas analizadas, mostrando la menor elasticidad relativa, sobre todo a bajas temperaturas. Para HCON 25% RAP, el hormigón se vuelve menos rígido,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

adquiriendo mayor elasticidad. Este comportamiento puede ser ventajoso en aplicaciones donde la capacidad de absorción de deformaciones sea deseable, pero disminuyendo un poco la resistencia estructural sobre todo para altas temperaturas. Por último, HCON 50% RAP alcanza los valores más bajos de módulo de elasticidad, lo que lo convierte en el material más elástico de las tres dosificaciones. Este aumento de elasticidad puede ser útil en condiciones donde se necesite mayor flexibilidad, pero compromete significativamente la capacidad de soportar cargas altas o resistir deformaciones permanentes. El hormigón con RAP muestra una tendencia en la reducción del módulo de elasticidad con respecto al convencional, y este efecto se intensifica con el aumento del contenido de RAP y la temperatura. La elección de la mezcla debe equilibrar las necesidades de elasticidad y rigidez según las condiciones del proyecto.

Conclusiones

Se logró caracterizar tanto los agregados naturales como el RAP, esto fue esencial para establecer las dosificaciones óptimas que luego permitieron analizar las propiedades del hormigón fresco y endurecido. La caracterización del RAP se consiguió estableciendo criterios para lograr resultados representativos ya que este no posee normativa de ensayo. Se logró identificar que el RAP posee mayor proporción de agregados gruesos que finos y mayor densidad y absorción que los agregados naturales utilizados.

Se obtuvo una serie de dosificaciones óptimas tanto para HCONVENCIONAL como para HCON 25% RAP y HCON 50% RAP. En todos los casos, las proporciones de agregados se ajustaron a las curvas límites establecidas por la normativa, logrando así cantidades que permiten una distribución adecuada de los agregados dentro de la masa de hormigón.

En cuanto a las propiedades de los hormigones en estado fresco, se observó, en su mayoría, una consistencia más bien seca, con valores de asentamiento bajos. A pesar de ello, todos presentaron buena trabajabilidad. Respecto a los valores de peso específico del hormigón, estos se determinaron en estado fresco y se compararon con los valores teóricos, obteniendo diferencias mínimas.

Los resultados obtenidos evidencian que el empleo de RAP en reemplazo parcial de agregados naturales tiene un impacto significativo en las propiedades mecánicas del hormigón, especialmente al variar las temperaturas de ensayo. Además, este estudio demostró que, si bien el rendimiento mecánico puede variar dependiendo del porcentaje de RAP utilizado, es posible identificar proporciones que mantengan un equilibrio adecuado entre resistencia y sostenibilidad, como es el caso del HCON 25% RAP que mostró un desempeño superior, manteniendo buena resistencia mecánica y estabilidad en todas las condiciones térmicas estudiadas, lo que lo posicionó como una alternativa viable para aplicaciones viales. En contraste, el HCON 50% RAP alcanzó resistencias aceptables a temperaturas bajas; sin embargo, a medida que aumentaba la temperatura, su resistencia se redujo considerablemente, evidenciando limitaciones para su uso en ambientes donde se produzcan fluctuaciones térmicas significativas. Se recomienda para veredas o ciclovías de bajo tránsito.

Desde una perspectiva ambiental, la incorporación de RAP reduce el consumo de agregados naturales provenientes de canteras lo que representa un beneficio significativo. Este enfoque permite no sólo reducir el consumo de un recurso no renovable, sino también aprovechar un material considerado de desecho. Como líneas de investigación futuras se plantea desarrollar un método específico para la caracterización del RAP ya que no posee normativa, también evaluar la durabilidad y comportamiento a largo plazo de este material, se podrían optimizar las mezclas evaluando su comportamiento bajo diferentes relaciones agua/cemento y estudiar el comportamiento del hormigón con RAP para uso vial frente a ensayos de fatiga, ahuellamiento y vibraciones.

Referencias

LEMaC-A01-2006: Metodología para la determinación de contenido de ligante en mezclas asfálticas.

Maldonado N. G. & Carrasco M. F. 2012. “Ese material llamado hormigón”. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH), Buenos Aires, Argentina. ISBN: 978-987-21660-5-2.

Norma IRAM 1505-2019: *Análisis granulométrico*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1520-2002: *Método de laboratorio para la determinación de la densidad relativa real, de la densidad relativa aparente y de la absorción de agua (agregados finos)*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Norma IRAM 1524-2015: *Preparación y curado en obra de probetas para ensayos de compresión y de tracción por compresión diametral*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1533-2002: *Método de laboratorio para la determinación de la densidad relativa real, de la densidad relativa aparente y de la absorción de agua (agregados gruesos)*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1536-2020: *Método de ensayo de la consistencia utilizando el tronco de cono*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1546-2013: *Método de ensayo de compresión*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1547-1992: *Ensayo de tracción por flexión*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1624-2005: *Método de ensayo para la determinación de la densidad*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1627-1997: *Granulometría de los agregados para hormigones*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1658-1995: *Determinación de la resistencia a la tracción simple por compresión diametral.* Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1666 - Parte II – 1986: *Elaboración y transporte*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1672-1970: *Preparación y curado en laboratorio de probetas para ensayos de flexión*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1865-2009: *Método de ensayo para la determinación del módulo de elasticidad elástico y la relación de Poisson de probetas y testigos cilíndricos de hormigón sometidos a esfuerzos de compresión axil*. Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Valorización de residuos de tetrabrik mediante el desarrollo de paneles para la industria de la construcción

Valorization of tetrabrik waste through the development of panels for the construction industry

Presentación: 25/09/2025

María Laura Gaetan[1]
Laugaetan.lg@gmail.com

Directora: Rosana Gaggino[1]**, Co directores: Lucas Peisino**[1] **y Carlos Baronetto**[2]

1. Centro Experimental de la Vivienda Económica (CEVE–CONICET), Córdoba, Argentina.
2. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Argentina.

Resumen

En Argentina se generan diariamente 1,15 kg de residuos sólidos urbanos (RSU) por persona, con una tasa de reciclaje inferior al 10%. Entre ellos, los envases de Tetrabrik, ampliamente utilizados, representan un RSU de difícil reciclado por su composición multicapa con distintos materiales. En este trabajo se desarrolló un material conformado por residuos de Tetrabrik, mediante termocompactación, destinado a paneles para la construcción. Se realizaron ensayos físicos y mecánicos comparando los resultados con materiales aglomerados comerciales, evidenciándose ventajas en resistencia a la flexión, absorción de agua y resistencia al fuego, concluyendo que es viable producir un material competitivo utilizando envases de Tetrabrik.

Palabras clave: Tetrabrik, construcción sostenible, materiales sostenibles, Residuos Sólidos Urbanos (RSU), materiales para la construcción.

Abstract

In Argentina, 1.15 kg of municipal solid waste (MSW) is generated per person per day, with a recycling rate below 10%. Among them, Tetrabrik containers, widely used, represent an MSW that is difficult to recycle due to their multilayer composition with different materials. In this work, a material developed from Tetrabrik waste was produced through thermocompaction, intended for construction panels. Physical and mechanical tests were carried out, comparing the results with commercial particleboard materials, showing advantages in flexural strength, water absorption, and fire resistance, concluding that it is feasible to produce a competitive material using Tetrabrik containers.

Keywords: Tetrabrik, sustainable construction, sustainable materials, Municipal Solid Waste (MSW), construction materials.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La acumulación de residuos sólidos urbanos (RSU) se ha convertido en un desafío crítico debido a su impacto sobre el ambiente y la salud pública. En Argentina, la generación per cápita ronda 1,15 kg diario, con tasas de reciclaje inferiores al 10 %, lo que evidencia la necesidad de estrategias de valorización (Subsecretaria de ambiente, 2023).

Los envases tipo Tetrabrik, ampliamente utilizados para la conservación de productos líquidos, son particularmente difíciles de reciclar debido a su composición multicapa: 75 % de cartón, 20 % de polietileno y 5 % de aluminio.

Actualmente, existen distintos métodos industriales de reciclado, como el hidropulpado, que permite recuperar fibras de celulosa y separar el polietileno y el aluminio para producir materiales como el polialuminio. Otras soluciones incluyen la fabricación de paneles mediante trituración y prensado térmico, utilizando aditivos para mejorar su vinculación. Estas han sido aplicadas en producciones de baja escala en diversos países; en Argentina, un ejemplo de ello es la empresa T-PLAK (Robertson, 2021).

En paralelo, investigaciones experimentales se enfocan en desarrollar paneles reciclados cuyo objetivo es ser utilizados en la industria de la construcción. Estudios recientes han probado métodos térmicos para la elaboración de paneles conformados por residuos de Tetrabrik (Buonocore & De Luca, 2022); también se han desarrollado propuestas de materiales elaborados con yeso, Tetrabrik y agua (Flores Bernedo, 2024), o prensado en frío de envases triturados precalentados en horno eléctrico (Domínguez Lepe & Guemez Pacheco, 2010). Por otra parte, Macías Gallego *et al.* llevaron a cabo el análisis de fallas en probetas de Tetrabrik triturado, por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FE-SEM), con el fin de identificar posibles problemas relacionados con el procesamiento y comprender las variaciones en las propiedades mecánicas del material (Macías Gallego et al., 2020). Otra investigación a destacar es la desarrollada por Antón *et al.,* donde se estudia la optimización del proceso de fabricación de probetas de Tetrabrik de 4 × 10 cm, mediante la aplicación secuencial de temperatura y presión (Antón et al., 2020).

El presente trabajo propone una alternativa de valorización innovadora, con un enfoque experimental, mediante el desarrollo y estudio de paneles elaborados a partir de residuos de Tetrabrik. Estos son fabricados por termocompactación, técnica reconocida por su eficiencia, aplicada actualmente en la industria y respaldada por diversos estudios. Por ejemplo, la investigación llevada a cabo por Hidalgo demuestra que, mediante el prensado en caliente de residuos de Tetrabrik, se pueden obtener paneles rígidos con baja absorción de agua y propiedades mecánicas prometedoras (Hidalgo, 2011). Asimismo, investigaciones como la de Olfos (Olfos et al., 2020) y Yilgor *et al.* (Yilgor et al., 2014), corroboran que la termocompactación permite aprovechar la capacidad adhesiva del polietileno bajo calor y presión, sin necesidad de aditivos químicos, y genera paneles con propiedades mecánicas adecuadas para aplicaciones constructivas e industriales.

A diferencia de otros procesos, el propuesto evita la trituración del material, lo que permite ahorrar tiempo y reducir los costos productivos asociados a la molienda del RSU. Además, no requiere el uso de ligantes químicos, ya que se aprovecha el polietileno presente en las capas externas de los envases de Tetrabrik como aglutinante durante el prensado en caliente.

De esta manera, se utiliza el residuo en su totalidad, optimizando la recuperación de materiales y promoviendo la producción de paneles de manera económica, sostenible y con potencial aplicación como cerramientos no portantes para viviendas. El producto final ha sido sometido a ensayos mecánicos, junto con materiales comerciales de usos similares, para evaluar su rendimiento comparativamente.

Desarrollo

Metodología

El procedimiento desarrollado en el presente trabajo para la elaboración de los paneles puede resumirse en las siguientes fases:

En primer lugar, se llevó a cabo la preparación del RSU: se cortaron los extremos superior e inferior de los envases de Tetrabrik y se efectuó un corte longitudinal, lo que permitió desplegar completamente las cajas y obtener hojas polilaminadas de 30 × 25 cm.

A continuación, las láminas fueron lavadas en una hormigonera con agua, en lotes de 200 unidades. Una vez limpias, se dejaron secar a temperatura ambiente.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La siguiente fase consistió en la fabricación del panel: se colocó una placa metálica cubierta con un aislante térmico y un desmoldante adecuado para plásticos. Luego, se pesó 1 kg de envases de Tetrabrik (40 láminas), que se distribuyeron uniformemente en un molde de 30 × 30 cm, con las capas de aluminio hacia el exterior, como puede verse en la Fig. 1.

Finalmente, se compactó el conjunto durante 1 hora bajo una presión de 5 kg/cm^2 a 140 °C, temperatura suficiente para realizar la fusión del polietileno presente en los envases (Ehrenstein, S.W.; Theriault, 2001)

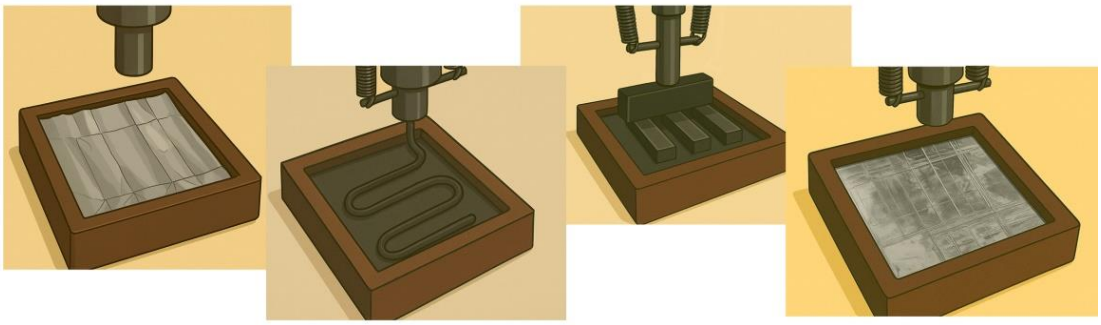


Fig. 1: Síntesis del proceso de armado de la placa.

Una vez retirados del molde, se eliminaron las rebabas, obteniendo paneles de 25 × 25 cm. Posteriormente, fueron cortados en probetas según las dimensiones establecidas por las normas correspondientes, para evaluar sus propiedades físicas y mecánicas. Los ensayos realizados incluyeron: resistencia a la flexión (Rf) (ASTM D790-17, 2017) sobre probetas de 4 × 18 × 1,8 cm; absorción de agua (ASTM-D570-14, 2010) sobre probetas de 3 × 8 × 1,8 cm; y resistencia al fuego mediante ensayo de filamento incandescente (IEC 60695-2-10, 2021) sobre probetas de 3 × 8 × 1,8 cm.

Con el fin de evaluar comparativamente el desempeño del material, se sometieron al mismo procedimiento materiales comerciales de uso similar, como paneles OSB (Oriented Strand Board), aglomerado de virutas de madera, polialuminio y T-PLAK.

Evaluación experimental

Ensayo de resistencia a la flexión de 3 puntos (Rf): las probetas de 4 × 18 × 1,8 cm, conforme a norma (ASTM D790-17, 2017), fueron sometidas a ensayo en una prensa universal Shimadzu Autograph AGS-X de 50 kN. Los ensayos se realizaron a una velocidad de carga de 4 N/s, con un desplazamiento máximo de 10 mm.

Ensayo de absorción de agua: se registraron las dimensiones exactas de las probetas de 3 × 8 × 1,8 cm, según norma (ASTM-D570-14, 2010), y luego se acondicionaron mediante el secado en una estufa a 50 °C por 24 horas, para eliminar la humedad residual que pudieran tener. Se registró el peso seco de cada probeta y, posteriormente, se sumergieron en frascos con agua destilada durante 7 días. Luego las probetas fueron retiradas, secadas superficialmente y pesadas nuevamente para determinar la variación de masa.

Ensayo de filamento incandescente: se realizó según norma (IEC 60695-2-10, 2021) a una temperatura de 700 °C, ya que las muestras comenzaron su ignición a ese valor. El ensayo comienza cuando el filamento incandescente entra en contacto con las probetas de 3 × 8 × 1,8 cm, manteniéndolo durante 30 s, mientras se observa si hay ignición y si la llama se auto extingue o no. En la Fig. 2 se muestra el equipamiento utilizado para realizar el ensayo y una probeta de Tetrabrik ensayada.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

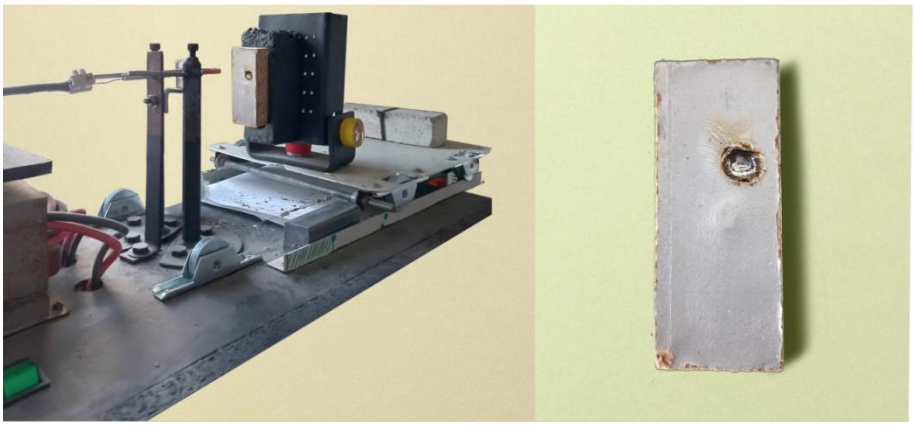


Figura 2: Ensayo de filamento incandescente.

Resultados

Ensayo de resistencia a la flexión de 3 puntos (Rf): en la Tabla 1 se muestran los resultados de los paneles estudiados.

Tabla 1: datos obtenidos del ensayo de resistencia a la flexión de 3 puntos.

Denominación	Rf (N/ mm^2)	Módulo Elástico (N/mm^2)
Tetrabrik	(27±1)	(2,20 ± 0,01)
OSB	(16±1)	(1,40 ± 0,05)
T-PLAK	(14±1)	(0,80 ± 0,05)
Aglomerado	(14±1)	(2,0 ± 0,2)
Polialuminio	(10±1)	(0,7 ± 0,1)

Los resultados obtenidos evidencian que los paneles de Tetrabrik presentan un desempeño superior en comparación con los materiales convencionales estudiados, alcanzando una resistencia a la flexión de 27 N/mm^2. Las probetas de OSB tuvieron una resistencia de 16 N/mm^2, las de aglomerado y T-PLAK 14 N/mm^2 y las de polialuminio 10 N/mm^2.

Durante el ensayo se observó que, al aumentar la deformación, las probetas de Tetrabrik experimentan una delaminación progresiva, ocurriendo de manera escalonada y evitando la fractura abrupta de la probeta. Este tipo de fallo ha sido identificado también por las investigaciones desarrolladas por Antón *et al.* (Antón et al., 2020) y Macías Gallego *et al.* (Macías Gallego et al., 2020).

Ensayo de absorción de agua: los resultados muestran que, luego de 7 días de inmersión en agua destilada, las probetas de Tetrabrik absorben un 65 % de agua. Este valor es menor en relación a los que presentan los paneles de viruta de madera estudiados: las probetas de aglomerado absorbieron un 85 % y las de OSB 120 %. Además, estos últimos materiales liberaron sustancias que tiñeron el agua, evidenciando un proceso de lixiviado.

Por otra parte, las probetas de polialuminio y T-PLAK mostraron una absorción significativamente menor, del 25 % y 20 % respectivamente. Esta baja retención hídrica puede explicarse por la carencia de celulosa en el polialuminio, mientras que, en los paneles T-PLAK, el resultado sugiere la presencia de componentes con propiedades hidrorepelentes.

Otro aspecto a destacar, es que durante el ensayo, las probetas de Tetrabrik experimentaron un incremento de 5 mm en su espesor. Sin embargo, tras el secado al aire, recuperaron gran parte de su forma original, quedando solo 2 mm por encima de la medida inicial, sin evidenciar desprendimientos ni deformaciones estructurales.

La persistencia de deformaciones en los paneles después del secado al aire se atribuye a la capacidad de las fibras de celulosa del cartón para retener agua. Esta absorción genera cambios en la estructura interna del material que no se corrigen totalmente al secarse (Yilgor et al., 2014).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Ensayo de filamento incandescente: todas las probetas se encendieron de forma inmediata al entrar en contacto con el filamento. Sin embargo, las probetas de Tetrabrik presentaron un comportamiento particular: la capa externa del polietileno se inflamó rápidamente, pero al alcanzar la capa de aluminio, la llama se auto extinguió de forma inmediata, incluso sin retirar el filamento. Esto sugiere que el aluminio actúa como retardante de llama, interrumpiendo la propagación del fuego.

Finalmente en el caso del polialuminio, al retirar el filamento, una parte del material quedó adherida, generando llama, que se extinguió una vez apagado el equipo.

Otro aspecto a destacar es que la impronta generada por la punta del filamento incandescente y la llama producida a lo largo del ensayo sobre las probetas de OSB, T-PLAK y aglomerado es notablemente mayor que en las de polialuminio y Tetrabrik, lo cual se atribuye a la presencia de aluminio en estas últimas, que actúa como barrera térmica.

Resultados similares fueron reportados por Buonocore y De Luca, quienes evaluaron el comportamiento de probetas de Tetrabrik frente al fuego directo y observaron que la alta compactación del material contribuye a mejorar la resistencia a la llama. Esto contrasta con materiales muy porosos, como el aglomerado, cuya estructura facilita la propagación del fuego (Buonocore & De Luca, 2022).

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que es factible fabricar paneles aptos para su uso en la construcción a partir de residuos de Tetrabrik, sin necesidad de triturarlos ni agregar otros materiales.

Estos paneles destacan frente a los aglomerados convencionales estudiados por su mayor resistencia a la flexión, con un valor de 27 N/mm^2 frente a un máximo de 16 N/mm^2; menor absorción de agua, alcanzando un 65 %, lo que implica un 55 % menos que los paneles de OSB y un 20 % menos que los de aglomerado. Finalmente, tienen mejor comportamiento frente al fuego.

En comparación con otros productos reciclados, como los paneles de polialuminio o T-PLAK, los paneles de Tetrabrik desarrollados en este trabajo tienen un proceso de fabricación más simple y económico, sin necesidad de separación de materiales ni aditivos hidrorepelentes. Además, su rendimiento ante el fuego fue superior, con menor propagación y daño por llama.

Por otra parte, este trabajo representa un avance en relación a las investigaciones citadas, ya que supera la dificultad de elaborar paneles de mayor tamaño mediante un proceso que ahorra energía, calentando y compactando el material al mismo tiempo.

Es importante también resaltar que, a diferencia de otros trabajos, los materiales aglomerados de uso convencional estudiados fueron sometidos a ensayos bajo las mismas condiciones experimentales que las probetas de Tetrabrik, lo que garantiza que la comparación de resultados sea directa, consistente y confiable. Esta uniformidad en los procedimientos permite evaluar de manera objetiva el desempeño relativo de los paneles de Tetrabrik frente a los materiales tradicionales, destacando las ventajas o limitaciones de cada uno en términos de resistencia mecánica, absorción de agua y comportamiento frente al fuego. De esta manera, los hallazgos no solo reflejan las propiedades intrínsecas del material reciclado, sino que también ofrecen un referente claro para su potencial aplicación en la construcción.

Así, es posible concluir que es factible elaborar un material constructivo que resulte competitivo con los materiales convencionales estudiados y que, además, sea sostenible, contribuyendo a reducir el uso de materias primas vírgenes y la disposición final en vertederos.

Trabajos futuros

Los resultados obtenidos permiten inferir que es posible escalar la producción del material. Esto permite avanzar en la fabricación de paneles de mayor tamaño. Con este objetivo se prevé el diseño y construcción de una prensa de platos calientes de 1,20 × 0,65 m para elaborar paneles de hasta 1,10 × 0,55 m de diversos espesores, que se estudiarán comparativamente en relación con materiales comerciales convencionales. Paralelamente se elaborarán paneles a partir de Scrap en formato de bobinas, que también serán estudiados.

Como siguiente etapa, se contempla el diseño de un sistema de encastre entre paneles, lo cual es un aspecto poco explorado en investigaciones previas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Antón, N., González-Fernández, Á., & Villarino, A. (2020). Reliability and Mechanical Properties of Materials Recycled from Multilayer Flexible Packages. *Materials 2020, Vol. 13, Page 3992*, *13*(18), 3992. https://doi.org/10.3390/MA13183992

ASTM-D570-14, Standard Test Method for Water Absorption of Plastics (2010). https://doi.org/10.1520/D0570-98R10E01.2

ASTM D790-17, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials (2017). https://doi.org/10.1520/D0790-17.2

Buonocore, G., & De Luca, P. (2022). Preparation and Characterization of Insulating Panels from Recycled Polylaminate (Tetra Pak) Materials. *Sustainability (Switzerland)*, *14*(11). https://doi.org/10.3390/su14116858

Domínguez Lepe, J. A., & Guemez Pacheco, D. (2010). Fabricación y evaluación de paneles aplicables a la industria de la construcción a partir del reciclaje de envases multicapa (Tetrabrik). *Ingeniería*, *14*(3), 191–195. http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=46715742

Ehrenstein, S.W.; Theriault, R. P. (2001). *Polymeric materials: Structure, Properties, Applications;*

Flores Bernedo, J. A. (2024). *Reutilización de residuos de Tetrabrik® en la construcción mediante el desarrollo de paneles de interior. Caracterización térmica y de comportamiento al fuego* [Universidad politecnica de Catalunya, Barcelona]. http://hdl.handle.net/2117/402299

Hidalgo, M. (2011). *Manufacturing rigid board by packaging waste containing aluminum and polyethylene*.

IEC 60695-2-10, Fire hazard testing – Part 2-10: Glowing/hot-wire based test methods – Glow-wire apparatus and common test procedure (2021). https://cdn.standards.iteh.ai/samples/17875/1fca398dd540462b8508a81e3a95351c/IEC-60695-2-10-2013.pdf

Macías Gallego, S., Guzmán Aponte, Á., Buitrago Sierra, R., & Santa Marín, J. F. (2020). Evaluation of Mechanical Properties of Composites Manufactured from Recycled Tetra Pak® Containers. *Tecnura*, *24*(66), 36–46. https://doi.org/10.14483/22487638.16296

Olfos, L., Valdes, F., Sarabia, G., & Barros, P. (2020). Thermal Insulating Panels Based on Recycled Tetra-Pak® Packaging Materials. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *503*(1), 012076. https://doi.org/10.1088/1755-1315/503/1/012076

Robertson, G. L. (2021). Recycling of aseptic beverage cartons: A review. *Recycling*, *6*(1). https://doi.org/10.3390/RECYCLING6010020

Subsecretaria de ambiente. (2023). *Informe del estado del ambiente*. https://informe.ambiente.gob.ar/

Yilgor, N., Köse, C., Terzi, E., Figen, A. K., Ibach, R., Kartal, S. N., & Pişkin, S. (2014). Degradation Behavior and Accelerated Weathering of Composite Boards Produced from Waste Tetra Pak® Packaging Materials. *BioResources*, *9*(3), 4784–4807. https://doi.org/10.15376/biores.9.3.4784-4807

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Hormigón drenante: alternativa sostenible para mitigar la contaminación sonora en urbanizaciones

Pervious concrete: a sustainable alternative for noise pollution mitigation in urban developments

Presentación: 26/09/2025

Mateo Sandoval[1], Ailín Behar[1]
mateosando@gmail.com

Tutora: Dayana P. Rautenberg[1], Director: Adrián Segura[1]
1.Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Córdoba, Argentina.

Resumen

En Córdoba (Argentina) los niveles sonoros debido al tránsito oscilan entre 46 dB y 77 dB, sobrepasando los 55 dB recomendados por la OMS (Organización Mundial de la Salud) para el oído humano. Ante esto, se propone el uso del hormigón drenante como solución ya que, además de su permeabilidad, posee un buen comportamiento acústico. Para evaluar esta propiedad se realizarán ensayos de medición de absorción acústica mediante cámara reverberante (IRAM 4065/ISO 354) y mediante el tubo de impedancia o Kundt (ISO 10534-1), comparándolo con hormigones convencionales, validando su aplicación como material alternativo contribuyente a la disminución de la contaminación sonora.

Palabras clave: Hormigón drenante, absorción acústica, contaminación sonora, material alternativo.

Abstract

In Córdoba (Argentina), noise levels due to traffic range from 46 dB to 77 dB, exceeding the 55 dB recommended by the WHO (World Health Organization) for human hearing. In response to this, the use of pervious concrete is proposed as a solution, since in addition to its permeability, it also exhibits good acoustic performance. To evaluate this property, acoustic absorption tests will be carried out using a reverberation chamber (IRAM 4065/ISO 354) and an impedance tube or Kundt's tube (ISO 10534-1), comparing it with conventional concrete. The aim is to validate its application as an alternative material that contributes to reducing noise pollution.

Keywords: Pervious concrete, acoustic absorption, noise pollution, alternative material.

Introducción

En el entorno urbano existen infinitas problemáticas que afectan la calidad de vida, entre ellas, encontramos la contaminación acústica, de la cual la ciudad se ha vuelto epicentro. La OMS (Organización Mundial de la Salud) define este fenómeno como "ruido no deseado o excesivo", es decir, cualquier sonido que supere ciertos decibeles y pueda ser perjudicial para la salud del humano o de su entorno. De acuerdo con esta organización, el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

nivel sonoro límite aceptable al que no se perciben molestias debido al ruido es de 65 dB durante el día y de 30 dB por la noche (WHO, 2009).

La contaminación acústica afecta directamente a la salud, siendo ésta la segunda más perjudicial después de la contaminación atmosférica. La exposición prolongada al ruido puede acarrear severas consecuencias para la salud humana, tales como pérdida de audición, problemas para conciliar el sueño y sus secuelas, entre otras. Por esta razón, resulta de gran importancia buscar una solución eficiente y sustentable para mitigar este tipo de contaminación.

En Córdoba (Argentina), se ha comprobado que en zonas específicas los niveles de ruido superan lo recomendado por la OMS, principalmente por el tránsito vehicular (Bodoira et al., 2017). Frente a ello, el hormigón drenante surge como alternativa para reducir el impacto acústico.

El objetivo de este trabajo es definir sus propiedades, componentes y analizar metodologías de ensayo de absorción acústica (Pereira et al., 2019), contrastándolas con hormigones convencionales para validar el uso de este material poroso como opción sustentable de control sonoro en entornos urbanos.

Definiciones

Hormigón convencional: material conformado por una pasta cementicia que recubre las partículas de agregados fino y grueso. Esta mezcla, al hidratarse, forma una masa sólida y compacta que, una vez endurecida, adquiere resistencia mecánica y durabilidad. Está caracterizado por su densidad y baja porosidad.

Hormigón drenante: material caracterizado por su elevada relación de vacíos, resultando permeable y a su vez otorgándole la capacidad de absorber sonido. Esto es posible al estar compuesto por agregado grueso recubierto por una fina capa de pasta cementicia que genera suficiente adhesión entre las partículas de agregado sin llenar los espacios entre ellas.

Materiales absorbentes sonoros: aquellos que disipan energía acústica transformándola en calor mediante fricción (a través de la elasticidad del material) o viscosidad (entre el aire y los intersticios de la estructura del material), y que suele poseer canales porosos interconectados que permiten la penetración de la onda sonora.

Hormigón drenante en la construcción

El principal uso que se le da al hormigón drenante es como pavimento permeable para superficies de calles y veredas en el entorno urbano. Estos métodos de pavimentación de superficies de calles, estacionamientos y veredas permiten el paso de agua y aire a través del material utilizado (Rautenberg et al., 2012). De esta manera, se intenta promover su uso ya que denota un mayor efecto medioambiental positivo a comparación de los demás.

Desarrollo

Para alcanzar los objetivos propuestos se definieron distintas etapas: caracterización de los materiales, diseño de hormigones y ensayos en estado endurecido.

Materiales componentes

Tanto para el hormigón convencional como el hormigón drenante se utilizaron los mismos materiales componentes, a excepción del agregado fino que sólo se utilizó para la elaboración del hormigón convencional. En Tabla 1 se detallan dichos materiales.

Tabla 1: Materiales componentes para las mezclas optimizadas.

Cemento y adiciones minerales	Cemento portland con filler calcáreo (CPF40) (Norma IRAM 50000)
Agregado fino (Norma IRAM 1512)	Arena 0-6 (fracción 0 – 4,75 mm) - Anisacate, Córdoba
Agregado grueso (Norma IRAM 1531)	Triturado 6-12 (fracción 4,75 – 13,2 mm) - Malagueño, Córdoba
Aditivo	Plastificante (Norma IRAM 1663)
Agua	Potable (Norma IRAM 1601)

Diseño de hormigones

Hormigón convencional elaborado: la dosificación fue elaborada para alcanzar los requerimientos que se informan en Tabla 2.

Hormigón drenante elaborado: se materializó con una mezcla optimizada a escala de laboratorio en el Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), dosificada según método ACI 522. En la Tabla 2 se detallan especificaciones del hormigón drenante elaborado.

https://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/cintemac/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2: Especificaciones de diseño de los hormigones.

	Hormigón convencional elaborado	**Hormigón drenante elaborado**
Resistencia a compresión a 28 días [MPa]	25	21
Asentamiento de diseño [cm]	10 +/-2	
Relación agua/cemento	0,52	0,33
Composición	**kg/m³**	**kg/m³**
Cemento	330	305
Agua	170	101
Agregado fino arena 0-6	900	
Agregado grueso triturado 6-12	1005	1200
Aditivo	2,64	1,95

Metodología de ensayo

A fin de analizar las características del hormigón drenante y a su vez compararlas con las del hormigón convencional, se llevaron a cabo distintos ensayos de laboratorio. Estos fueron ensayos mecánicos para evaluar características estructurales, y ensayos acústicos para determinar sus coeficientes de absorción sonora.

Resistencia a compresión

El procedimiento se realizó según norma IRAM 1546. Este procedimiento se realiza sobre probetas cilíndricas de 10 cm de diámetro y 20 cm de altura, curadas en condiciones controladas durante 28 días.

Las probetas deben presentar superficies de apoyo planas y perpendiculares al eje longitudinal, a fin de garantizar una distribución uniforme de la carga durante el ensayo. La prueba se realiza mediante la aplicación de una carga axial creciente, de forma continua y sin impactos, a una velocidad controlada de 0,6 ± 0,2 MPa/s, hasta alcanzar la rotura.

La resistencia a compresión se determina como el cociente entre la carga máxima soportada por la probeta y el área de su sección transversal (1).

$$\sigma_c = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot d^2} \quad (1)$$

Donde σ_c es la resistencia a la compresión (MPa), Q la carga máxima alcanzada (N) y d el diámetro de la probeta o testigo (mm).

Resistencia a la flexión

De acuerdo con la norma IRAM 1547, este ensayo se realiza sobre vigas prismáticas de 15 x 15 x 55 cm, moldeadas y curadas en condiciones normalizadas durante un período de 28 días.

Durante el procedimiento, la probeta se apoya en dos rodillos separados una distancia de 45 cm, mientras que la carga se aplica en dos puntos superiores ubicados en los tercios de la distancia entre apoyos. La aplicación de la carga debe ser continua, uniforme y sin impactos, hasta que se produzca la rotura.

La resistencia a flexión se calcula a partir de la carga máxima registrada, la configuración de carga adoptada y las dimensiones de la probeta (2).

$$R = \frac{Q \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (2)$$

Donde R es el módulo de rotura (MPa), Q la carga máxima registrada (N), L la luz entre apoyos (mm), b el ancho medio (mm) y h la altura media de la probeta (mm).

Módulo elástico

Según lo estipulado por la norma IRAM 1865, el procedimiento se realiza sobre probetas cilíndricas de 15 cm de diámetro y 30 cm de altura, curadas en condiciones controladas durante 28 días.

La prueba consiste en aplicar una carga axial creciente en forma progresiva sobre la probeta, mientras se mide simultáneamente la deformación longitudinal mediante extensómetros, colocados en posiciones opuestas de la probeta. La carga se incrementa hasta alcanzar una tensión preestablecida, sin superar el límite en el que se mantiene la proporcionalidad entre la tensión y la deformación del material, el cual está establecido según norma al 40% de la tensión de rotura.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El módulo de elasticidad estático se determina a partir de la pendiente de la curva tensión-deformación en el tramo lineal de la misma (3).

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3)$$

Donde E es el módulo de elasticidad del hormigón (GPa), σ_1 es la tensión presentada a 0,001 mm de deformación y σ_2 es el 40% de la tensión de rotura, ambas en GPa; y ε_1 es la deformación específica correspondiente a una deformación real de 0,001 mm y ε_2 es la deformación específica correspondiente a la tensión σ_2, siendo ambas adimensionales.

Absorción acústica mediante tubo de Kundt

El Tubo de Kundt es un dispositivo que permite estudiar las ondas estacionarias y determinar tanto la velocidad del sonido como la impedancia acústica de distintos materiales. Para esto, se obtienen los coeficientes de absorción sonora con incidencia normal del sonido (αN), generando tonos puros que coinciden con las frecuencias centrales de las bandas de tercios de octava, dentro del rango de 100 a 2000 Hz.

El software utilizado para llevar a cabo el ensayo otorga coeficientes de absorción sonora en 3 etapas: un α_1 el cual mide pico y valle de la onda estacionaria en una primer instancia, un α_2 que tiene en cuenta una corrección debido al aire presente dentro del tubo, y por último un α_3 el cual a su vez tiene en cuenta las paredes del tubo pero que sin embargo no muestra resultados muy fiables ya que no se cumplen ciertos parámetros estipulados por la norma ISO 10534-1. Así, los resultados establecidos se basan en un promedio de los coeficientes de absorción (α_1) de 3 probetas de cada material, dándose un mayor hincapié en las frecuencias de 500 y 800 Hz ya que son las frecuencias normales del habla humana y del tráfico automovilístico.

A continuación, en la Fig. 2 puede apreciarse un gráfico de onda estacionaria basado en una probeta de hormigón drenante y a una frecuencia de 500 Hz (frecuencia normal del habla humana).

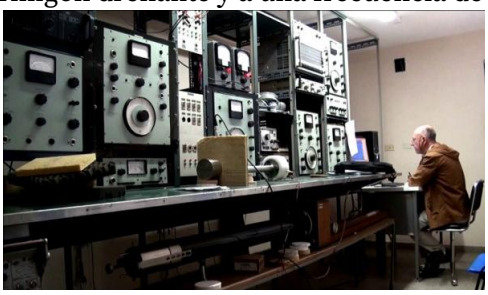


Figura 1: Tubo de Kundt, ubicado en el Centro de Investigaciones Acústicas y Luminotécnicas (CIAL).

Figura 2: Gráfico de onda estacionaria.

Absorción acústica mediante cámara reverberante

La cámara reverberante es un recinto cerrado diseñado para realizar mediciones acústicas, aprovechando la reflexión del sonido en sus superficies, permitiendo estudiar el comportamiento del sonido en un ambiente altamente reflectante, ideal para evaluar la absorción acústica de materiales. Su diseño busca evitar la formación de ondas estacionarias y favorecer una distribución uniforme del sonido.

El objetivo principal de este tipo de cámara es medir el tiempo de reverberación, que es el tiempo que tarda el sonido en disminuir 60 decibelios después de que la fuente sonora se apaga. A partir de este parámetro, se puede calcular el coeficiente de absorción sonora de diferentes materiales, en función de la frecuencia.

Figura 3: Cámara reverberante, ubicada en el Centro de Investigaciones Acústicas y Luminotécnicas (CIAL).

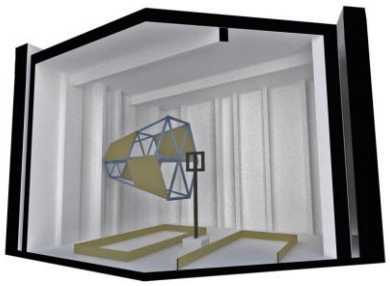


Figura 4: Representación 3D de cámara reverberante.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados de ensayo

Resistencia a compresión, a flexión y módulo de elasticidad

Los resultados obtenidos se encuentran expresados en la Tabla 3, siendo HD y HC hormigón drenante y hormigón convencional, respectivamente.

Tabla 3: Resultados de ensayos mecánicos.

Ensayo	HD	HC
Resistencia a compresión [MPa]	10,55	24,81
Resistencia a flexión [MPa]	2,38	3,43
Módulo de elasticidad [GPa]	13,28	25,20

Tubo de Kundt

Se analizaron 6 probetas de 99 ± 1 mm de diámetro, 3 de hormigón convencional y 3 de hormigón drenante, las cuales fueron depositadas en el porta-muestras envueltas por un film. Las 3 probetas de hormigón drenante a su vez volvieron a ser ensayadas, pero con la presencia de agua de sus poros para simular su comportamiento acústico mientras cumplen la función permeable.

Los resultados obtenidos fueron los expresados en la figura 5, siendo HD, HDA y HC hormigón drenante, hormigón drenante saturado con agua y hormigón convencional, respectivamente.

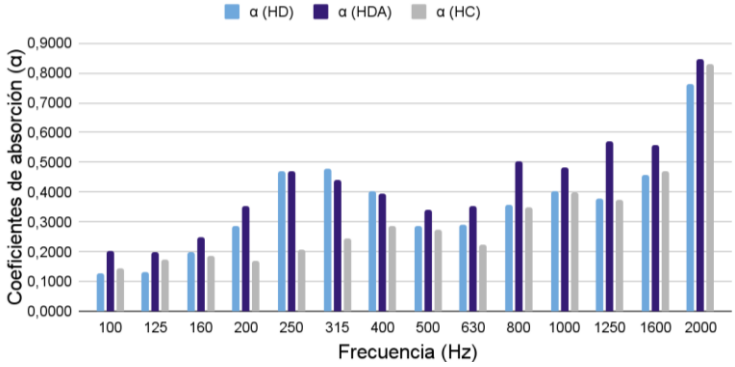


Figura 5: Gráfico de valores de coeficientes de absorción según ISO 10534-2.

Figura 6: Probetas ensayadas: hormigón drenante saturado, hormigón drenante, hormigón convencional.

Cámara reverberante

La cámara reverberante ubicada en el Centro de Investigaciones Acústicas y Luminotécnicas (CIAL) cuenta con dos paneles que se estudian en simultáneo, rellenándose en primera instancia con hormigón drenante premoldeado y luego con hormigón convencional premoldeado para comparar resultados.

Los resultados de este ensayo se encuentran aún en análisis. Se esperan resultados similares a los obtenidos en el ensayo de tubo de Kundt, siendo el coeficiente de absorción (α) del hormigón drenante mayor al del hormigón convencional.

Conclusiones

En este estudio, se obtuvieron resultados de propiedades mecánicas adecuadas para su uso en tal fin. Respecto a sus propiedades acústicas, debido a su estructura porosa comparándolo al hormigón convencional, se obtuvieron resultados favorables en cuanto a su capacidad de absorción sonora, tanto en sus condiciones normales como cumpliendo la función permeable.

Basándose en los resultados otorgados por el tubo de Kundt, además de apreciarse una mejoría en la absorción del hormigón drenante, se visualiza cómo el comportamiento acústico es variable en las distintas frecuencias, siendo la diferencia muy marcada en algunas, mientras que en otras es incluso hasta menor. A su vez, resulta interesante apreciar el comportamiento acústico que otorga el tubo de Kundt al momento de saturar las probetas

https://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/cintemac/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

analizadas anteriormente en estado seco, obteniendo resultados aún más favorables. Por lo que podemos concluir que, cumpliendo su función principal, el hormigón drenante es incluso aún un mejor material absorbente acústico.

Con los resultados alcanzados, se ha logrado validar la utilización de este material para la mitigación de la contaminación sonora, pudiendo posicionarse como una alternativa sustentable aplicable en urbanizaciones. Si bien su uso es en forma de adoquines o paneles en pavimentos principalmente, se deja abierto su estudio para ser utilizados de manera arquitectónica o civil en estructuras no convencionales.

Referencias

Bodoira, R. A., Perez Villalobo, J. A., Contrera, H. H., Cáceres Mendoza, E. A., & Hinalaf, M. D. L. A. (2017). Análisis comparativo de los niveles de ruido presentes en áreas de diferentes características de la Ciudad de Córdoba.

CIRSOC 201-2005. Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón. Buenos Aires, Argentina. INTI-CIRSOC.

IRAM 1512 (2024). Agregado fino para mortero y hormigón de cemento. Requisitos. Instituto argentino de Normalización y Certificación (IRAM)

IRAM 1531 (2022). Agregado grueso para hormigón de cemento. Requisitos y métodos de ensayo. Instituto argentino de Normalización y Certificación (IRAM)

IRAM 1546 (2013). Hormigón de cemento. Método de ensayo de compresión. Instituto argentino de Normalización y Certificación (IRAM)

IRAM 1547 (1992). Hormigón de cemento pórtland. Ensayo de tracción por flexión. Instituto argentino de Normalización y Certificación (IRAM)

IRAM 1601 (2012). Agua para morteros y hormigones de cemento. Instituto argentino de Normalización y Certificación (IRAM)

IRAM 1663 (2006). Hormigón de cemento. Aditivos químicos. Instituto argentino de Normalización y Certificación (IRAM)

IRAM 1865 (2009). Hormigón de cemento. Métodos de ensayo para la determinación del módulo de elasticidad estático y la relación de Poisson de probetas y testigos cilíndricos de hormigón sometidos a esfuerzos de compresión axial. Instituto argentino de Normalización y Certificación (IRAM)

IRAM 50000 (2024). Cementos para uso general. Composición y requisitos. Instituto argentino de Normalización y Certificación (IRAM)

ISO 354 (2004). Acoustics. Measurement of sound absorption in a reverberation room. International Organization for Standardization (ISO).

ISO 10534-1(1996). Acoustics. Determination of sound absorption coefficient and impedance in impedance tubes. International Organization for Standardization (ISO).

Pereira, M., Carbajo, J., Godinho, L., Amado-Mendes, P., Mateus, D., & Ramis, J. (2019). Acoustic behavior of porous concrete. Characterization by experimental and inversion methods. https://doi.org/10.3989/mc.2019.03619.

Rautenberg, D.P., Positieri, M.J., Baronetto C., Oshiro A. (2012). Análisis experimental y caracterización de pavimentos porosos. ISBN 978-987- 1896-07-3.

World Health Organization (WHO) (2009). Night Noise Guidelines for Europe.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Estudio de la capa metal-fenólica generada por extractos vegetales

Investigation of the metal–phenolic coating generated by plant extracts

Presentación: 25/09/2025

Natalia Delbianco[1]
natalia.delbianco@gmail.com[1]

Directores: Carla Priano[1], Edgardo F. Irassar[2], Tutora: Mónica Pérez[3]

1.Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
2.Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría, Argentina.
3.Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Resumen

La corrosión es un proceso difícil de evitar, pero sí es factible su control en el tiempo. La llegada de iones cloruros hasta el acero del hormigón armado afecta su vida útil. Por ello, en ambientes agresivos, es necesario incorporar inhibidores de corrosión. Este trabajo es parte de una tesis doctoral que analiza la utilización de extractos acuosos de orégano y de yerba mate como inhibidores de la corrosión. La morfología y composición elemental de la capa generada en superficie del acero frente a la presencia de los extractos vegetales fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) y microscopía laser confocal.

Palabras clave: corrosión, capa, plantas, inhibidor.

Abstract

Corrosion is an electrochemical process that is difficult to prevent entirely, but it can be controlled over time. The penetration of chloride ions into the steel of reinforced concrete affects its service life. Consequently, the incorporation of corrosion inhibitors is essential in aggressive environments. This study, part of ongoing doctoral research, explores the use of aqueous extracts of oregano and yerba mate as environmentally friendly corrosion inhibitors. The morphology and chemical composition of the layer formed on the steel surface upon exposure to plant extracts were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), x-ray energy dispersive spectroscopy (EDS), and a laser confocal microscope.

Keywords: corrosion, coating, plants, inhibitor.

Introducción

El hormigón es uno de los materiales más utilizados en la industria de la construcción, el cual está constituido por una mezcla de cemento, arena, piedra, agua, y si se trata de hormigón armado, se incluyen

[1] https://www.linkedin.com/in/natalia-delbianco93/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

barras de acero que quedan embebidas en el hormigón. Sin embargo, estas estructuras pueden deteriorarse debido a la presencia de agentes agresivos. Una de las formas más frecuentes de deterioro es la corrosión de las armaduras, que genera una disminución en la vida útil de la estructura. Debido a ello, el estudio de sistemas o sustancias capaces de retardar o impedir la corrosión del acero son de gran importancia, ya que las pérdidas económicas derivadas de esta problemática han superado cifras alarmantes (Castañeda-Valdéz *et al.*, 2014). El uso de inhibidores de corrosión dentro del hormigón es una alternativa viable de control mediante la reducción de su velocidad a valores tolerables (Hussain & Ismail, 2011). Desde los años '70 se han usado compuestos inorgánicos, entre los que se destaca el nitrito de calcio que, en presencia de cloruros, retrasa la iniciación de la corrosión. Sin embargo, se ha demostrado que la mayoría de los inhibidores sintéticos son tóxicos para los seres humanos y el ambiente (Satapathy *et al.*, 2009). Con el objeto de buscar soluciones más sustentables, se han estudiado compuestos orgánicos naturales para inhibir la corrosión del acero.

Los extractos derivados de vegetales son una alternativa interesante, dado que son un recurso económico renovable y más seguro para el ambiente (Abdullah Dar, 2011). Cactus deshidratado fue analizado para ser usado como aditivo en hormigón armado, en diferentes concentraciones, observándose la formación de una capa superficial más densa en la superficie del acero (Hernández et al., 2017). Por su parte, (Pradipta *et al.* (2019) detectaron la presencia de dicha capa, mediante el ensayo de resistencia a la polarización y luego la confirmaron mediante inspección visual y microscópica. Varios estudios (Abdel-Gaber *et al.,* 2006; Abdullah Dar, 2011) explican que los extractos vegetales están formados por una amplia variedad de compuestos orgánicos, los cuales contienen heteroátomos como fósforo, nitrógeno, sulfuro, oxígeno, y se combinan con los iones del metal para generar películas protectoras en la superficie del metal que previenen la corrosión. Se ha sugerido que las moléculas orgánicas adsorbidas físicamente se unen al metal en cátodos locales y se impide la reacción catódica, mientras que las adsorbidas químicamente protegen las áreas anódicas (Oguzie, 2008).

Este trabajo forma parte de una tesis doctoral orientada al desarrollo de inhibidores orgánicos a base de extractos de orégano (*Origanum vulgare*) y yerba mate (*Ilex paraguariensis*). En esta etapa, se analiza la capa metal-fenólica que se forma sobre la superficie del acero tras su exposición a dichos extractos en una solución simulada de poros por un plazo de 7 días, con el objetivo de comprender su morfología y composición. Para ello, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología superficial, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) para determinar la composición elemental y se empleó un microscopio laser confocal para medir el espesor de la capa generada.

Desarrollo

Metodología

Se prepararon extractos acuosos liofilizados de orégano y yerba mate, ambos de origen comercial. La extracción se realizó a partir de mezclas de material vegetal seco y agua, que fueron colocadas durante 2 horas a 40°C, en baño ultrasónico para aumentar la eficiencia de extracción. Luego, el sobrenadante fue separado del residuo sólido por filtración, centrifugado y finalmente, liofilizado para una mejor conservación.

Con el fin de reproducir el ambiente alcalino del hormigón, se preparó una solución simulada de poros (SPS) (pH= 12). La SPS se preparó con $Ca(OH)_2$ saturado y Na(OH) 0,2 M. Dicha solución fue empleada como solución de referencia (muestra S). A partir de la misma, se prepararon soluciones con inhibidor, incorporando extracto liofilizado de orégano (muestra SO) o extracto liofilizado de yerba mate (muestra SY). La concentración de cada extracto en la SPS fue de 2,8 g/l. Este valor fue determinado mediante varios ensayos previos, considerando encontrar una concentración de extracto vegetal que no afectase las propiedades de la matriz cementícea y, al mismo tiempo, manifestase propiedades inhibitorias en los ensayos de corrosión (Delbianco et al., 2024).

El acero utilizado para el ensayo cumple con la designación ADN 420, utilizado comúnmente en la construcción, de un diámetro de 10 mm. Se fraccionó en probetas de aproximadamente 2 cm de largo, se cortó longitudinalmente, y luego se pulió el corte para uniformar su superficie. También se perforaron las muestras para facilitar su suspensión dentro de las soluciones (Figura 1). Los aceros se mantuvieron sumergidos en cada una de las soluciones a temperatura ambiente, por un período de 7 días. Una muestra de acero sin exponer fue usada como control (muestra C). Una vez finalizado este período, la superficie del acero fue analizada por SEM, EDS y microscopía confocal.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Para la evaluación se utilizó un microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss EVO MA10) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), utilizando un detector Oxford x-act y 20 kV de voltaje de aceleración.

Para los análisis por microscopía confocal parte de la superficie pulida del acero ADN 420 se cubrió con cinta aisladora, para disponer de una zona protegida, de referencia. Los perfiles de altura fueron obtenidos con un microscopio láser confocal de campo amplio (Carl Zeiss Smartproof 5) y se procesaron con el software ImageJ para obtener el espesor de la capa, mediante diferencia entre la altura medida en la zona expuesta y la protegida.

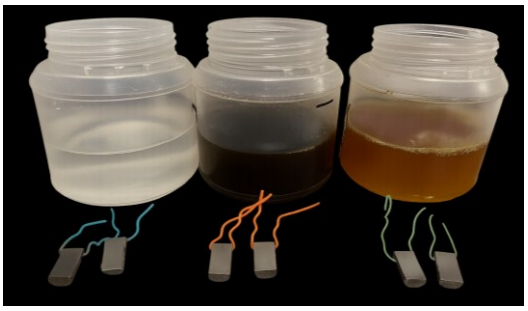


Figura 1: Muestras de acero ADN 420 pulidas listas para ser sumergidas en las soluciones. Izquierda: S, centro: SO, derecha: SY

Resultados

La morfología de la capa presente sobre la superficie del acero fue caracterizada por SEM luego de la exposición a la SPS, con y sin extractos de orégano y yerba mate. Las imágenes se observan en la Figura 2.

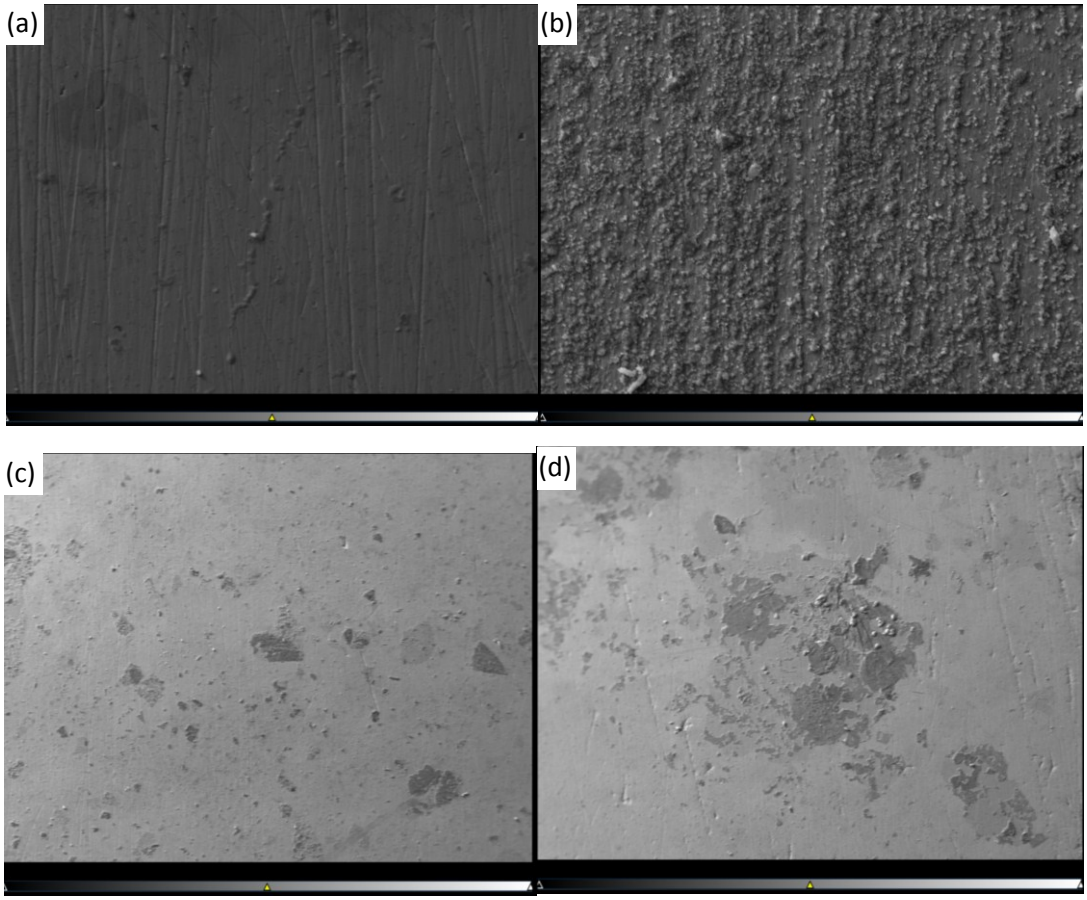


Figura 2: Imágenes SEM (100x) obtenidas antes y después de la exposición del acero a solución de poros con y sin extractos. a) Control (C); b) SPS (S); c) SPS con orégano (SO) y d) SPS con yerba mate (SY).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El análisis permitió observar claras diferencias morfológicas entre las muestras. La imagen correspondiente a la muestra control (C) exhibe las marcas generadas por el pulido de la superficie previo al ensayo, evidenciando una superficie metálica expuesta sin óxidos. Luego de 7 días de exposición a la SPS, la superficie de la muestra de referencia (S) presentó una morfología heterogénea con rugosidad marcada, indicativa de la formación de una capa superficial. Esta capa podría corresponder a un óxido pasivante, de acuerdo con el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe–H_2O (Pourbaix, 1974), que en condiciones alcalinas y en ausencia de cloruros, el hierro tiende a formar productos pasivos, lo que explicaría la morfología observada sobre la superficie tras la exposición a la SPS. En contraste, la muestra de acero expuesta a la SPS con extracto de orégano (SO) presentó una superficie menos rugosa y no se observan las marcas del pulido observadas en C, por lo que se podría inferir la formación de una película protectora orgánica. Por último, en cuanto al acero tratado en presencia de extracto de yerba mate (SY), se observó una morfología más lisa que la muestra S pero la capa generada por la yerba mate parecería tener menos espesor que la SO ya que se observan índices del pulido.

Luego de analizar la morfología de las superficies, la composición elemental de la capa formada sobre la superficie de acero expuesto durante 7 días a la SPS, con y sin extractos de orégano y yerba mate, fue determinada mediante EDS. Los resultados presentados en la Tabla 1 indican el predominio de Fe en todas las muestras analizadas. En comparación con el acero sin tratar (muestra C), la superficie expuesta a la SPS sin inhibidores (muestra S) evidenció un aumento significativo en el contenido relativo de oxígeno, sugiriendo la formación de óxidos, lo que está en concordancia con lo observado en la imagen obtenida con SEM. En contraste, las superficies de las muestras expuestas a SPS con extracto de orégano (SO) o yerba mate (SY) presentaron un contenido de oxígeno considerablemente menor, junto con un incremento de Fe. Esto podría indicar una menor formación de óxidos y, por lo tanto, una mayor efectividad en la pasivación superficial promovida por los extractos vegetales. En particular, la muestra SO mostró el menor contenido de oxígeno, lo que sugiere una protección más eficiente.

Tabla 1: Composición elemental (% peso) de la superficie del acero expuesto y sin exponer a SPS, con y sin inhibidor

Elemento	**Muestra**			
	C	**S**	**SO**	**SY**
Fe	88,3	59,48	73,65	71,95
O	4,45	22,09	10,21	11,73
C	7,25	18,43	16,13	16,32

La microscopía confocal resultó una herramienta particularmente valiosa, ya que permitió obtener información detallada sobre la topografía de las superficies de acero analizadas. En la Figura 3 se presentan las imágenes superficiales y los perfiles de altura obtenidos mediante esta técnica para cada muestra tras la exposición. En ellas se observa la zona protegida del acero, tomada como referencia (izquierda), y la zona expuesta a las diferentes soluciones (derecha).

En los perfiles lineales obtenidos mediante microscopía confocal se observó un aumento en la altura de la zona expuesta a la solución en comparación con la superficie original. Luego, el espesor de la capa formada se estimó a partir de la diferencia entre la altura promedio de la región expuesta y la altura promedio de la zona que se encontraba pulida mecánicamente y fue protegida durante la exposición para que actúe como referencia del nivel original de la superficie. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

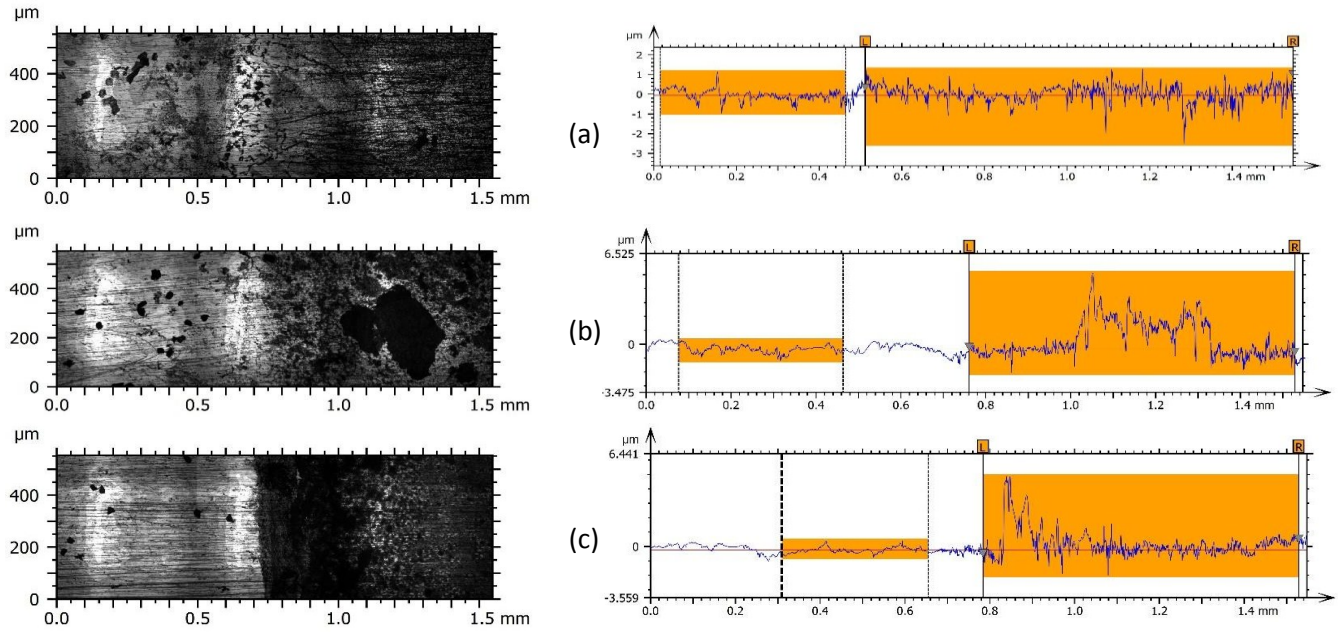


Figura 3: Imágenes de microscopía confocal (izquierda) y sus perfiles lineales de altura (derecha) en la interfase entre la superficie protegida y la expuesta para las muestras a) SPS (S), b) SPS con orégano (SO) y c) SPS con yerba mate (SY)

Tabla 2. Comparación de los espesores de capa obtenidos a partir de los perfiles lineales (µm)

Parámetros	S	SO	SY
Espesor	1,036	0,768	0,745
Altura máxima	1,329	5,501	5,125
Altura promedio	0,080	0,747	0,459

Los valores de espesor obtenidos a partir de los perfiles lineales indican que la muestra S (sin inhibidor) desarrolló la capa de mayor espesor, mientras que las muestras tratadas con extracto de orégano (SO) y yerba mate (SY) presentaron espesores menores y comparables entre sí. Esta disminución podría estar asociada a una modificación en los procesos superficiales que experimenta el acero en presencia de los extractos. En ausencia de inhibidores, el acero reacciona con la solución de poros generando óxidos pasivantes. Sin embargo, la presencia de compuestos orgánicos puede dar lugar a la formación de complejos o películas adsorbidas sobre la superficie del acero, que limitan la formación de óxidos y actúan como barrera inhibidora. En cuanto a la altura máxima registrada en los perfiles, se observan valores significativamente mayores en las muestras SO y SY en comparación con la muestra S. Esto podría deberse a la formación de depósitos puntuales en presencia de los extractos, los cuales se observan tanto en las imágenes SEM como en las obtenidas con microscopía confocal.

En un trabajo previo (Delbianco et al., 2022), se realizó el seguimiento del potencial y corriente de corrosión en el tiempo de aceros expuesto a SPS con y sin la incorporación de extractos mediante. Allí se observó que, en los primeros días, los aceros en contacto con los extractos registraron una variación en su potencial hasta estabilizarse luego de 14 días, lo que podía indicar la formación de una capa protectora. Esto concuerda con lo obtenido en este trabajo con respecto a la modificación en la superficie generada por los extractos.

Conclusiones

La caracterización de la capa formada sobre el acero ADN420 expuesto a solución de poros simulada con y sin extractos acuosos liofilizados de orégano y yerba mate, mostró diferencias notables en la superficie con respecto al acero que no estuvo en contacto con dichos extractos.

Los resultados obtenidos de SEM, EDS y microscopía confocal permitieron analizar que el acero expuesto a SPS sin inhibidor desarrolló una capa de mayor espesor con morfología heterogénea y rugosa, compatible con

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

la formación de óxidos pasivantes de hierro en medios alcalinos, según lo esperado por el diagrama de Pourbaix. Por otro lado, las muestras tratadas con solución de poros y 2,8 g/l de extracto vegetal presentaron capas de menor espesor y morfología más lisa, sugiriendo la formación de películas orgánicas protectoras que modifican las reacciones superficiales y disminuyen la generación de óxidos, lo que se corresponde con un menor contenido de oxígeno detectado mediante EDS.

Además, la microscopía confocal permitió detectar que, aunque los espesores fueron menores en las muestras con extractos, se registraron alturas máximas puntuales superiores, atribuidas a la formación de depósitos localizados sobre la superficie.

Estos resultados respaldan la hipótesis de que los extractos de orégano y yerba mate actuarían como inhibidores orgánicos que modifican la superficie del acero, formando películas adsorbidas que limitan la formación de óxidos y protegen la superficie. Esto permite continuar con el estudio de estos compuestos como alternativa natural para la protección de acero en estructuras de hormigón armado.

Referencias

Abdel-Gaber, A. M., Abd-El-Nabey, B. A., Sidahmed, I. M., El-Zayady, A. M., & Saadawy, M. (2006). Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. Corrosion Science, 48(9), 2765–2779. https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2005.09.017

Abdullah Dar, M. (2011). A review: Plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. Industrial Lubrication and Tribology, 63(4), 227–233. https://doi.org/10.1108/00368791111140431

Castañeda-Valdéz, Abel; Rodriguez-Rodriguez, M. (2014). Las pérdidas económicas causadas por el fenómeno de la corrosión atmosférica del acero de refuerzo embebido en el hormigón armado. Revista CENIC. Ciencias Químicas, 45, 52–59. https://www.redalyc.org/pdf/1816/181632610001.pdf

Delbianco, N., Alonso, M. C., Irassar, E., Peralta Ring, R., & Priano, C. (2022). Análisis electroquímico del efecto de extractos acuosos de plantas como inhibidores de corrosión del acero en solución simulada de poros. X Congreso Internacional y 24° Reunión Técnica de La Asociación Argentina de Tecnología Del Hormigón, 289–296.

Delbianco, N., Peralta Ring, R., Priano, C., & Irassar, E. F. (2024). Inhibidores de corrosión verdes: elección de la concentración óptima en matrices cementíceas. In Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (Ed.), XI Congreso Internacional y 25° Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón.

Hernández, E. F., Cano-Barrita, P. F. D. J., León-Martínez, F. M., & Torres-Acosta, A. A. (2017). Performance of cactus mucilage and brown seaweed extract as a steel corrosion inhibitor in chloride contaminated alkaline media. Anti-Corrosion Methods and Materials, 64(5), 529–539. https://doi.org/10.1108/ACMM-02-2016-1646/FULL/XML

Hussain, M. S., & Ismail, M. (2011). Corrosion inhibitors for steel reinforcement in concrete-A Review. Article in Scientific Research and Essays. https://doi.org/10.5897/SRE11.1051

Marcel Pourbaix. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. University of Texas at Austin. https://search.lib.utexas.edu/discovery/fulldisplay?context=L&vid=01UTAU_INST:SEARCH&search_scope=MyInstitution&tab=LibraryCatalog&docid=alma991041581579706011

Oguzie, E. (2008). Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. Corrosion Science, 50(11), 2993–2998. https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2008.08.004

Pradipta, I., Kong, D., Tan, J. B. L. (2019). Natural organic antioxidants from green tea form a protective layer to inhibit corrosion of steel reinforcing bars embedded in mortar. Construction and Building Materials, 221, 351–362. https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2019.06.006

Satapathy, A. K., Gunasekaran, G., Sahoo, S. C., Amit, K., & Rodrigues, P. V. (2009). Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution. Corrosion Science, 51(12), 2848–2856. https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2009.08.016

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Utilización de un residuo de catalizador como puzolana para inhibir la reactividad de un agregado fino

Use of a catalyst waste as a pozzolan to inhibit the reactivity of a fine aggregate

Presentación: 25/09/2025

Rocío Peralta Ring[1]
rocio.peralta@uns.edu.ar[1]

Directoras: Carla Priano[1], Viviana Rahhal[2].

1. Departamento De Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.
2. Departamento de Ingeniería Civil Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría, Argentina.

Resumen

La gestión de residuos industriales requiere medidas preventivas que reduzcan su generación y fomenten su valorización. En este estudio se evaluó la incorporación de un residuo llamado “catalizador”, proveniente de una empresa petrolera en Bahía Blanca, como puzolana en matrices cementíceas para inhibir la reacción álcali-sílice (RAS). Se utilizó una arena natural del sur de Buenos Aires con alta reactividad alcalina. Los resultados muestran que reemplazar un 25% del cemento con este material podría ser una estrategia eficaz para prevenir la RAS, aportando una solución sustentable y beneficiosa para el ambiente y la industria de la construcción.

Palabras clave: catalizador, RAS, sustentabilidad.

Abstract

Industrial waste management requires preventive measures to reduce its generation and promote its valorization. In this paper was evaluated the incorporation of a waste called “catalyst”, from an oil company in Bahía Blanca, as pozzolan in cement matrices to inhibit the alkali-silica reaction (ASR). A natural sand from southern Buenos Aires with high alkaline reactivity was used. The results show that replacing 25% of the cement with this material could be an effective strategy to prevent ASR, providing a sustainable and beneficial solution for the environment and the construction industry.

Keywords: catalyst, ASR, sustainability.

Introducción

[1] Linkedin: https://www.linkedin.com/in/rocio-peralta-ring-5a3953171/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El crecimiento y la diversificación de la actividad industrial han superado la capacidad del entorno natural para absorber los residuos generados, lo que constituye una seria amenaza para el medio ambiente. La gestión de estos residuos industriales representa uno de los principales desafíos para los países desarrollados. En este contexto, la ciudad de Bahía Blanca (Argentina) se destaca por albergar un importante polo petroquímico, donde se concentra el 64% de la producción nacional. Las actividades industriales en esta ciudad generan un volumen significativo de desechos, la mayoría de los cuales se destinan a rellenos sanitarios y los desechos clasificados como peligrosos se eliminan en rellenos de seguridad. Para avanzar hacia un modelo sostenible, es fundamental reducir la cantidad de residuos generados y promover su aprovechamiento. Una alternativa viable para la disposición final de estos desechos es la estabilización dentro de una matriz de cemento. Este método permite tanto la estabilización química del residuo como su transformación física en una matriz sólida de baja permeabilidad, lo que contribuye a controlar la lixiviación de sustancias peligrosas al ambiente (Payá et. al., 2009).

En los últimos años, la industria petroquímica ha incrementado de manera significativa el uso de catalizadores en diversos procesos de transformación de hidrocarburos. Este aumento responde a la necesidad de optimizar el rendimiento en la transformación de fracciones pesadas del crudo en productos de mayor valor comercial, como combustibles y compuestos químicos. No obstante, una consecuencia directa de esta expansión es la generación masiva de desechos sólidos una vez que los catalizadores alcanzan el final de su vida útil, lo que plantea importantes desafíos ambientales y logísticos en cuanto a su disposición final. Los catalizadores están compuestos principalmente por aluminosilicatos y zeolitas estabilizadas, otorgando propiedades fisicoquímicas que, incluso luego de su uso industrial, resultan de interés para otras aplicaciones. En particular, su alto contenido de sílice y alúmina, sumado a su elevada superficie específica y porosidad, les confiere un comportamiento puzolánico notable al reaccionar con hidróxido de calcio en mezclas cementíceas.

Los catalizadores, dada su composición química (aluminosilicatos), pueden utilizarse como adición en el hormigón (Neves et. al., 2015). En los últimos años ha crecido el interés por la utilización de los catalizadores desechados como material de construcción debido a su posible efecto puzolánico. Numerosos estudios han demostrado que estos residuos catalíticos pueden ser reutilizados como materiales suplementarios cementíceos en la industria de la construcción, específicamente como adiciones minerales en la producción de cemento y hormigón (Hosseini et. al., 2007; Ferella et. al., 2016). Su incorporación en proporciones moderadas, generalmente entre un 5% y un 20% en peso respecto al cemento, no sólo permite una valorización efectiva del residuo, sino que también puede mejorar propiedades mecánicas y de durabilidad del material resultante. Además, su reactividad temprana y su capacidad para generar productos de hidratación como silicato de calcio hidratado y aluminosilicato de calcio hidratado refuerzan su potencial como sustituto parcial del cemento portland, contribuyendo así a la reducción del impacto ambiental asociado a la fabricación del aglutinante (Wang et. al., 2003; Pacewska et. al., 1998). Otro aspecto relevante es la capacidad de estos materiales para contribuir a la mitigación de la reacción álcali-sílice (RAS) en estructuras de hormigón. La RAS se produce como resultado de la reacción entre los álcalis presentes en la solución de poro del hormigón y la sílice reactiva de ciertos agregados (De Souza et. al., 2024). Esta reacción deletérea da lugar a la formación de un gel higroscópico que se expande al absorber agua (Helmuth et. al., 1993; Bérubé et.al, 2001; Shafaatian et. al., 2013). La expansión del gel genera presiones internas capaces de producir fisuración, pérdida de integridad estructural y deterioro del hormigón (Regourd et. al., 1983).

Una estrategia ampliamente utilizada para inhibir la RAS consiste en la incorporación de adiciones minerales activas (AMA) como reemplazo parcial del cemento, con el fin de reducir la disponibilidad de álcalis en el sistema y mejorar la durabilidad del hormigón expuesto a este tipo de reacciones expansivas. Por su naturaleza como zeolitas, los catalizadores desechados pueden reducir la concentración de iones alcalinos en la solución de poro mediante mecanismos de intercambio catiónico y adsorción, lo que los convierte en una alternativa interesante frente a otras puzolanas tradicionales (Feng et. al., 1992, 1998). Las zeolitas son alúminosilicatos hidratados con estructura abierta, alta capacidad de intercambio catiónico y una capacidad de absorción y desorción de agua superior al 30% de su peso seco (Mumpton et. al., 1993; Ahmadi et. al., 2010). La sílice de la zeolita reacciona con el hidróxido de calcio del sistema para producir silicato de calcio hidratado (C-S-H) (Bonavetti et. al., 2018), otros productos como minerales de arcilla o hidróxidos de calcio adicionales, y/o la formación de nuevas zeolitas (Islam et. al., 2023).

En este contexto, la valorización de catalizadores de desecho como material puzolánico representa una estrategia sustentable con múltiples beneficios: reduce la cantidad de residuos industriales a disponer,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

disminuye el consumo de materias primas en la industria del cemento y promueve el desarrollo de materiales de construcción más sostenibles. Por tanto, es fundamental investigar las características y el comportamiento de estos residuos en matrices cementíceas, con el objetivo de optimizar su uso y garantizar la calidad del producto final. El objetivo del presente trabajo es determinar la factibilidad de utilizar los catalizadores como medida preventiva para inhibir la RAS generada por un agregado fino natural de conocida reactividad. Para ello, los catalizadores se incorporan como reemplazo parcial del cemento en morteros cementíceos, y se analiza su capacidad para mitigar la expansión asociada a la RAS, así como su influencia en el comportamiento de la matriz cementícea.

Desarrollo

Metodología

El catalizador (CAT) utilizado en las mezclas cementíceas fue suministrado por una empresa petrolera localizada en Bahía Blanca. Este material es descartado una vez que alcanza el final de su vida útil y enviado a una planta que se encarga de la disposición final de residuos industriales. Para su caracterización, el catalizador fue sometido a un análisis granulométrico con un sedígrafo Micromeritics Sedi-Graph 5000, lo que permitió determinar la distribución porcentual en peso de partículas. Asimismo, se evaluó su densidad absoluta conforme a la Norma IRAM 1624 (Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 2005) y se realizó un análisis por difracción de rayos X utilizando un difractómetro Rigaku D-Max III C, equipado con radiación Cu Kα y monocromador de grafito, operando a 35 kV y 15 mA.

Una vez caracterizado el material, se propuso su uso como sustituto parcial del cemento en la fabricación de morteros cementíceos. Para la elaboración de las mezclas se utilizó agua desmineralizada, cemento proveniente de una fábrica de la provincia de Buenos Aires, caratulado como portland CPN 40 y como agregado fino, una arena natural del sur de la provincia de Buenos Aires (próxima a la localidad de Médanos). El agregado es de conocida reactividad frente a la RAS, tanto en los ensayos petrográficos y físicos (Berezosky et. al., 2016, 2017, 2021), como por la evidencia del desarrollo de la RAS en estructuras en servicio (Locati et. al., 2023; Berezosky et. al., 2024). La arena está constituida en forma predominante por rocas volcánicas (~ 40%), cuarzo (30%) y cantidades subordinadas de anfíboles, piroxenos, feldespatos, rocas graníticas, areniscas y minerales opacos. Como componentes potencialmente reactivos presenta vidrio volcánico en el 28% de las vulcanitas, y un 5% en forma de trizas. En trabajos previos se evaluó la potencial reactividad de la arena por el método acelerado de la barra de mortero (MABM) de la norma IRAM 1674 (Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 1997) y el prisma de hormigón convencional de IRAM 1700 (Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 2013). La expansión medida en las barras fue de 0,677% a los 16 días, y en los prismas fue de 0,392% a las 52 semanas (Berezosky et. al., 2016). La representación gráfica de los valores de expansión del agregado fino se ubica dentro del área delimitada por las dos rectas que marcan las zonas límite indicada en la Figura D.1 del Anexo D de la norma IRAM 1512 (Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 2024), por lo cual es válida la aplicación del método acelerado de la barra de mortero (MABM) para evaluar la capacidad inhibidora de la adición.

Para comprobar la efectividad inhibidora de los CAT, como adición mineral activa de comportamiento puzolánico, se realizó el MABM, según las especificaciones de la norma IRAM 1674 (Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 1997). Se moldearon barras de mortero de 25 mm x 25 mm x 285 mm. Se proyectaron mezclas sin adición (muestra de referencia PC) y con la incorporación de los catalizadores en un 15% (C15) y 25% (C25) en reemplazo del peso de cemento. Todas las muestras se curaron en cámara húmeda durante 24 h, se desmoldaron, se efectuó una lectura preliminar y luego se colocaron en agua a 23°C en un recipiente con tapa y se llevó a estufa a 80°C durante 24 h. Se determinó la longitud inicial de las barras a esa temperatura y se sumergieron en una solución de NaOH 1N a 80°C, continuando con las mediciones hasta los 16 días de edad (14 días en solución 1N de NaOH). Para considerar que la AMA es efectiva para inhibir los efectos deletéreos de la RAS, la expansión a los 16 días debe ser menor a 0,10%.

Dado que el CAT puede considerarse un residuo peligroso, se estudió la movilidad de los contaminantes mediante un análisis químico del agua de curado de los morteros. Se utilizó una relación líquido/sólido de 2 y el lixiviado se analizó al cabo de 56 días mediante cromatografía de gases con detector de ionización de llama.

Resultados

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se determinó, mediante sedígrafo, que la mayoría de las partículas presentan un tamaño nominal en el rango de 30 a 100 µm. La densidad de CAT es de 1,67 g/cm^3. El patrón de difracción de rayos X (DRX) de CAT manifestó picos de difracción coincidentes con una faujasita. Esto revela una estructura cristalina, aunque con una presencia importante de material amorfo dentro del rango de 20° a 30°.

En la Figura 1 se grafican los resultados de expansión obtenidos en el MABM (Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 1997), para cada una de las muestras. Si bien se observa que a los 16 días de edad el mortero C15 supera el valor límite establecido por la norma de 0,10% para ser considerado resistente a la RAS, dicho mortero presenta una reducción importante en la expansión con respecto al mortero patrón de 0,57% a 0,17%. Al evaluar la expansión en las barras C25 a los 16 días se observa que se presenta por debajo del límite máximo establecido (0,04%). Esto indica que a medida que aumenta el porcentaje de CAT en reemplazo del cemento, se genera una disminución en la expansión de las barras de mortero. Los CAT podrían utilizarse como medida preventiva para disminuir la expansión producida de la arena reactiva de la zona de Médanos, teniendo en cuenta que se necesita al menos, un 25% de reemplazo del cemento con el fin de mantenerse por debajo del límite establecido por la norma.

En la prueba de lixiviación se determinó la cantidad de hidrocarburos totales, inferior a 5 mg/L en todas las muestras. Estos valores detectados son menores a los límites permitidos establecidos por la Ley de la Provincia de Buenos Aires N° 5965 (Gobierno de la Provincia de Buenos Aires, 1959) para descargas de aguas pluviales.

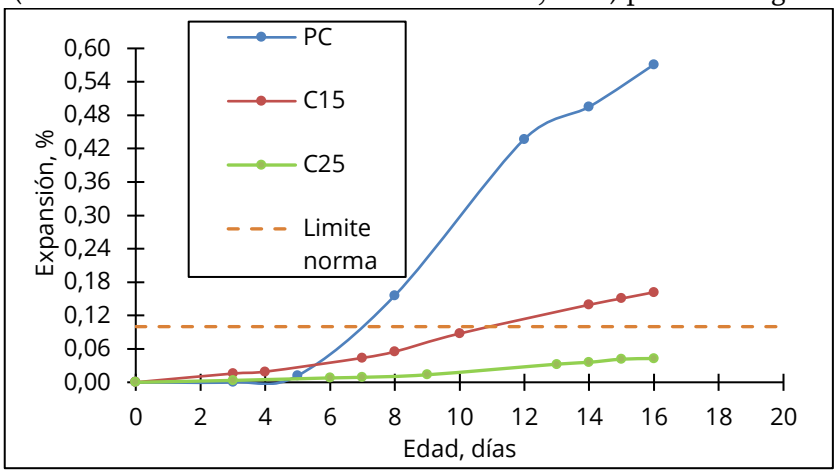


Figura 1: Expansión de barras de mortero

Conclusiones

A partir de los estudios realizados, se evidencia que la expansión debida a un agregado fino de conocida reactividad frente a la RAS por el método acelerado de la barra de mortero, disminuye con la incorporación de CAT en reemplazo parcial del cemento. A mayores porcentajes de CAT incorporados, se registraron menores valores de expansión con respecto a la muestra de referencia. Además, la cantidad de hidrocarburos totales en las aguas de curado de los morteros resultan por debajo de los límites legales en la prueba de lixiviación. En resumen, los residuos de CAT originados en una industria local pueden ser inmovilizados en una matriz cementícea, ya que no causan lixiviación por encima de los límites establecidos cuando se utilizan en reemplazo del cemento. Los resultados indican que la incorporación de este residuo en reemplazo de hasta un 25% de cemento en mezclas cementíceas, atenúa las expansiones producidas por la RAS y constituye una alternativa viable para su disposición final.

Referencias

Ahmadi, B. y Shekarchi, M. (2010). Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. Cement and Concrete Composites, 32(2), 134–141. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.006

Bérubé, M. A., y Fournier, B. (2001). Alkali–aggregate reaction in concrete: A review of basic concepts and engineering implications. Canadian Journal of Civil Engineering, 28(6), 819–836. https://doi.org/10.1139/cjce-27-2-167

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Berezosky, J., Falcone, D., Locati, F., Madsen, L. y Marfil, S. (2016). Evaluación de la potencial reactividad de arenas utilizadas como agregado fino en la zona de Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires. En 21º Reunión Técnica y VII Congreso Internacional de la AATH (pp. 357–364). https://host170.sedici.unlp.edu.ar/server/api/core/bitstreams/9040a123-6e66-433c-ae96-6b05fa8d07d3/content

Berezosky, J., Locati, F., Falcone, D., Marfil, S. y Coelho dos Santos, G. (2021). Use of a zeolite-bearing pozzolan to inhibit the reactivity of a sand from Argentina. En Proceedings of the 16th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (Vol. I, pp. 3–14). https://icaarconcrete.org/wp-content/uploads/2024/05/16ICAAR-BerezoskyJ-1.pdf

Berezosky, J., Locati, F., Marfil, S., Giaccio, G., Priano, C., Di Sciullo, N. y Lemma, R. (2024). Physical-mechanical and microstructural assessment of a concrete dual carriageway affected by alkali-silica reaction in the province of Buenos Aires, Argentina. En 15th International Conference on Alkali Silica Reaction, Ottawa, Canadá. RILEM Book Series, 50, 428–436. https://doi.org/nct7

Berezosky, J., Marfil, S., y Lescano, L. (2017). Análisis petrográfico de las arenas del sur de la provincia de Buenos Aires. Factibilidad de uso como agregado en hormigón. En 3er Congreso Argentino de Áridos (pp. 75–79). https://host170.sedici.unlp.edu.ar/server/api/core/bitstreams/249403ae-4c0d-4f78-bc58-c316c1ec5083/content

Bonavetti, V., Rahhal, V., Locati, F., Irassar, E., Marfil, S. y Maiza, P. (2018). Utilización de una zeolita natural de la provincia de Chubut como adición mineral activa. En VIII Congreso Internacional – 22° Reunión Técnica de la AATH (pp. 105–114). https://host170.sedici.unlp.edu.ar/server/api/core/bitstreams/031f947a-024e-40ea-a302-a5c3a5496959/content

De Souza, D. J., Sanchez, L. F. M. y Biparva, A. (2024). Influence of engineered self-healing systems on ASR damage development in concrete. Cement and Concrete Composites, 147, 24 pp. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105440

Feng, N. y He, T. (1998). Mechanism of natural zeolite powder in preventing alkali–silica reaction in concrete. Advances in Cement Research, 10(3), 101–108. https://doi.org/10.1007/s42107-018-00106-w

Feng, N., Ma, C., y Jiang, X. (1992). Natural zeolite for preventing expansion due to alkali aggregate reaction. Cement, Concrete and Aggregates, 14(2), 93–96.

Ferella, F., Innocenzi, V. y Maggiore, F. (2016). Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. Resources, Conservation and Recycling, 108, 10–20. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.010

Gobierno de la Provincia de Buenos Aires. (1958). Ley Nº 5965: Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera. Boletín Oficial de la Provincia de Buenos Aires N° 13824.

Helmuth, R. (1993). Alkali-silica reactivity: An overview of research. Portland Cement Association. ISBN 0-30cL05602-0 https://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/shrp/SHRP-C-342.pdf

Hosseini, P., Moradian, M., Esmaili, A. H., Ghorbani, M., Shekarchi, M. y Sharifi, E. (2007). Performance of pozzolanic admixtures on mechanical and durability properties of concrete. En 2nd International Conference on Microstructural-Related Durability of Cementitious Composites, Ámsterdam, Países Bajos. https://www.researchgate.net/profile/Masoud-Moradian-2/publication/280685792_Performance_of_pozzolanic_admixtures_on_mechanical_and_durability_properties_of_concrete/links/55c2236208aeca747d5dc614/Performance-of-pozzolanic-admixtures-on-mechanical-and-durability-properties-of-concrete.pdf

Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (1997). IRAM 1674: Agregados. Determinación de la reactividad alcalina potencial. Método acelerado de la barra de mortero.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2005). IRAM 1624: Método de ensayo para la determinación de la densidad.

Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013a). IRAM 1700: Agregados. Métodos para la determinación del cambio de largo en prismas de hormigón, debido a la reacción álcali-agregado.

Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2013b). IRAM 1512: Agregado fino para mortero y hormigón de cemento. Requisitos.

Islam, M. S., & Mohr, B. J. (2023). Effect of treated clinoptilolite zeolite on alkali-silica reaction. Materials Today: Proceedings. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.029

Locati, F., Berezosky, J. y Marfil, S. (2023). Caracterización de productos de neoformación en un pavimento de hormigón afectado por la RAS en cercanías a la ciudad de Médanos (provincia de Buenos Aires). En XIV Congreso de Mineralogía y Metalogénesis y Petrología Ígnea y Metamórfica (XIV MinMet y V PIMMA), N° 16, 66–71.

Mumpton, F. A. (1993). Mineralogy and geology of natural zeolites (Vol. 4). En D. H. Ribbe (Ed.), Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America. ISBN 0-939950-04-9

Neves, R., Vicente, C., Castela, A. y Montemor, M. F. (2015). Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst. Cement and Concrete Composites, 55, 308–314. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.018

Pacewska, B., Wilinska, I. y Kubissa, J. (1998). Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive. Thermochimica Acta, 322(2), 175–181. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00498-5

Payá, J., Borrachero, M. V., Monzó, J. y Soriano, L. (2009). Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento portland. Materiales de Construcción, 59(296), 37–52. https://doi.org/10.3989/mc.2009.48108
Wikipediahero.epa.govMDPIconnectedpapers.com+7materconstrucc.revistas.csic.es+7PMC+7

Regourd, M. (1983). Structure and properties of metakaolin and zeolite used as cement pozzolanic additions. En Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement.

Shafaatian, S. M. H., et al. (2013). Zeolite-based additives for mitigating alkali-silica reaction in concrete. Construction and Building Materials, 40, 291–300.

Wang, J.-H., Wang, W.-L. y Hsu, K.-C. (2003). The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. Cement and Concrete Research, 33, 245–253. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01006-2

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Desarrollo de adhesivo poliuretánico sustentable con enfoque en la producción de madera contralaminada (CLT)

Development of a sustainable polyurethane adhesive with a focus on cross-laminated timber (CLT) production

Presentación: 25/09/2025

Solange Nicole Aigner[1,2]
saigner@inti.gob.ar

Directores: Pablo Peruzzo[4]**, Alejandro Bacigalupe**[1,3]

1.Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Buenos Aires, Argentina.
2.Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), Universidad de San Martin (UNSAM), Buenos Aires, Argentina.
3.INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Buenos Aires, Argentina.
4.Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas – INIFTA (UNLP – CONICET CCT La Plata), Argentina.

Resumen

El presente trabajo se centra en el desarrollo y la caracterización de un adhesivo poliuretánico bicomponente modificado mediante la incorporación de un 10 %p/p de aislado proteico de soja en el componente acuoso. Con el objetivo de evaluar el impacto de esta modificación, se determinaron las propiedades reológicas y mecánicas del sistema, realizando ensayos de viscosidad, curvas de curado, y ensayos de corte.

Paralelamente, se caracterizó un adhesivo EPI comercial como sistema de referencia, bajo las mismas condiciones de análisis. Al comparar los resultados obtenidos para ambas formulaciones, se observó un comportamiento reológico y mecánico similar, lo que sugiere que la estrategia empleada condujo a un adhesivo con propiedades y desempeño similar al producto de mercado, pero con un mayor contenido de material de origen renovable.

Palabras clave: adhesivo, sustentable, poliuretano, reología, propiedades mecánicas

Abstract

This study focuses on the development and characterization of a two-component polyurethane adhesive modified by the incorporation of 10wt.% soy protein isolate in the aqueous phase. To evaluate the effect of this modification, the rheological and mechanical properties of the system were measured through viscosity curves, curing profiles, and shear tests.

In parallel, a commercial EPI adhesive was characterized as a reference system under the same test conditions. When comparing the results of both formulations, similar rheological and mechanical behavior was observed, suggesting that the strategy used led to an adhesive with properties and performance similar to the commercial product, bur with a higher content of renewable materials.

Keywords: Adhesive, sustainable, polyurethane, rheology, mechanical properties

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Desde hace décadas, los adhesivos han sido fundamentales en la industria de la madera, permitiendo el desarrollo de productos como el contrachapado, tableros de partículas y, más recientemente, la madera contralaminada (CLT). En particular, los adhesivos poliuretánicos (PU) y de emulsión polímero-isocianato (EPI) han cobrado relevancia no solo por su buen desempeño mecánico y su compatibilidad con procesos de prensado a temperatura ambiente, sino también por tratarse de sistemas libres de formaldehído, un compuesto asociado a múltiples riesgos para la salud (Brunetti, 2020), (Nielsen, 2010).

Sin embargo, estos sistemas dependen de compuestos petroquímicos —como polióxidos alquilénicos e isocianatos—, los cuales no son renovables y presentan riesgos toxicológicos (Tenorio, 2022). Esta situación genera una tensión entre las exigencias técnicas y los objetivos ambientales de reducción de huella de carbono y exposición a sustancias peligrosas.

Ante este desafío, se han propuesto formulaciones híbridas más sostenibles, incorporando polioles de origen vegetal (como aceites de soja o ricino) (Chen, 2021), taninos (Aristri, 2021), y más recientemente, aislado proteico de soja (SPI) [6]. Este último se destaca por su bajo costo, disponibilidad y su contenido de grupos funcionales (–OH, $–NH_2$, –COOH), que pueden participar en reacciones de curado con isocianatos, formando enlaces uretano y actuando como poliol reactivo adicional (tenorio, 2022) (Dodangeh, 2020).

El SPI puede incrementar la densidad de entrecruzamiento del adhesivo, mejorando su cohesión interna y su interacción con sustratos lignocelulósicos como la madera [6]. Además, su estructura globular desplegable en medio acuoso expone sitios funcionales capaces de establecer enlaces físicos y químicos con la superficie del sustrato, favoreciendo la adhesión (Dodangeh, 2020).

Tecnológicamente, el reto radica en conservar la reactividad y fluidez necesarias para el proceso de aplicación, sin comprometer las propiedades mecánicas. Estudios recientes indican que adhesivos modificados con SPI pueden igualar o superar el desempeño de formulaciones PUR o PRF convencionales [6].

Desde el enfoque ambiental, la inclusión de SPI reduce el contenido fósil y permite valorizar subproductos agroindustriales, aportando a la economía circular y facilitando una transición hacia materiales más sustentables (Tenorio, 2022).

Este trabajo propone una formulación poliuretánica bicomponente modificada por la incorporación de SPI en su componente acuoso, comparada con un adhesivo EPI comercial. Para evaluar el impacto de esta modificación, se determinó el comportamiento reológico de los componentes y el adhesivo, además de sus propiedades mecánicas de la unión adhesiva.

Desarrollo

Metodología

Materiales

Para el desarrollo del sistema adhesivo, se empleó EPI -Advantage EP-950 A, provisto por la empresa Advantage Adhesives. Este sistema está compuesto por una dispersión acuosa polimérica de base acrílica que actúa como matriz principal y un endurecedor del tipo de isocianato polimérico. El agente endurecedor la empresa lo denomina Hardener 200, el cual está compuesto por MDI (diisocianato de difenil metano) polimérico (pMDI). La proporción de mezcla recomendada es de 13-15 partes de pMDI por cada 100 partes de emulsión base.

El aislado proteico de soja utilizado para la modificación del adhesivo fue provisto por la empresa SOLAE, de nombre comercial SUPRO.

Preparación de la dispersión acuosa modificada

La modificación del adhesivo se llevó a cabo mediante la incorporación de SPI a la dispersión acrílica base del sistema EPI. La formulación se diseñó reemplazando el 10% en peso de los sólidos presentes en la dispersión acuosa original por los sólidos provenientes del aislado proteico. La mezcla se homogenizó para asegurar una adecuada dispersión del aislado proteico en la dispersión acrílica, evitando la formación de grumos o inestabilidad de la dispersión resultante.

La mezcla de los dos componentes se realizó combinando 100 partes de la dispersión acuosa modificada con 15 partes del Endurecedor 200, siguiendo la proporción sugerida para la formulación original EPI; a fin de mantener una base de comparación directa entre el sistema comercial y el sistema desarrollado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Métodos de caracterización

Ensayos reológicos

Para evaluar la influencia del agregado de proteína en relación con el comportamiento reológico, se llevaron a cabo ensayos rotacionales y oscilatorios que permitieron evaluar su viscosidad, respuesta frente a la deformación y evolución durante el proceso de curado, determinando el tiempo de gelificación bajo las condiciones experimentales de ensayo establecidas.

Los análisis se realizaron utilizando un reómetro oscilatorio modelo Anton Paar MCR 301, equipado con una geometría de platos paralelos de acero inoxidable descartables de 50 mm de diámetro.

En cuanto a la viscosidad, se realizaron curvas de flujo en un rango de velocidades de corte, comprendido entre 0,05 s^{-1} y 1000 s^{-1}, a una temperatura constante de 25°C. El estudio se llevó a cabo tanto en la dispersión original como en la dispersión modificada con aislado proteico, el pMDI, y en los sistemas mezclados con el endurecedor.

Por otro lado, se analizó el comportamiento del curado del sistema adhesivo a través de ensayos oscilatorios en función del tiempo. Para ello, se realizaron mediciones a frecuencia y deformación constantes, registrando la evolución del módulo de almacenamiento (G′) y el módulo de pérdida (G″) conforme avanza el proceso de reticulación. El tiempo de gelificación del adhesivo se determinó a partir del punto de cruce entre G′ y G″, ya que este punto indica el paso del sistema desde un estado predominantemente viscoso a uno predominantemente elástico, reflejando la formación de una red polimérica tridimensional. Este estudio se realizó a tres temperaturas distintas: 5°C, 25°C y 35°C, con el fin de evaluar el efecto de la temperatura sobre el tiempo de gelificación.

Estudio del desempeño de los adhesivos

Para estudiar el desempeño mecánico del sistema adhesivo modificado, se realizaron ensayos de corte para determinar la resistencia a la adhesión en seco (Figura 1), siguiendo los lineamientos establecidos por la norma ASTM D2339-98 (2017), correspondiente al ensayo de corte en juntas encoladas con maderas duras o blandas.

Las probetas se realizaron utilizando madera Guatambú como sustrato, sobre la cual se aplicó el adhesivo con un gramaje de 384 g/m^2, en un área delimitada de 5 cm × 5 cm. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un prensado de 8 kgf/cm^2, durante un período de 3 horas. Luego, las probetas se mantuvieron en condiciones ambientales durante 72 horas para completar el proceso de curado. Finalmente, se ensayaron en una máquina universal de ensayos INSTRON modelo 4467, donde se determinó la resistencia al corte por cizalla.

Figura 1: Ensayo de corte según lineamientos de la noma ASTM D2339-98 (2017).

Resultados

Ensayos reológicos

En la Figura 2 se presentan las curvas de viscosidad correspondientes a los componentes (pMDI; Dispersión acuosa; Dispersión acuosa+10% SPI) y la mezcla adhesiva sin modificar y modificada (Mezcla EPI y Mezcla EPI-Prot).

El componente pMDI se comporta como un fluido newtoniano ya que su viscosidad se mantiene constante a lo largo de todo el rango de velocidades de corte evaluado.

Por otro lado, tanto los componentes acuosos (sin modificar y modificado) como las mezclas adhesivas presentaron un comportamiento pseudoplástico, en el cual la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de corte. Este comportamiento no newtoniano es típico de sistemas coloidales o poliméricos donde las partículas o cadenas pueden orientarse, desenredarse o romper interacciones a medida que se aplica esfuerzo, facilitando

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

así el flujo. Este efecto resulta favorable en adhesivos, ya que permite una aplicación más fluida bajo carga, mientras que mantiene una viscosidad más alta en reposo.

Se observa además que la incorporación de aislado proteico de soja en la dispersión acuosa, en reemplazo parcial de los sólidos acrílicos, produce una ligera disminución de la viscosidad en casi todo el rango de corte. Esta disminución puede deberse a diferencias en el tamaño, rigidez molecular o grado de interacción de las proteínas con el medio continuo en comparación con los polímeros acrílicos, lo que podría alterar la estructura coloidal y reducir la resistencia interna al flujo.

Sin embargo, al comparar las curvas correspondientes a las mezclas EPI comercial y EPI modificada con proteína, se observa que ambas mantienen valores de viscosidad muy similares, sin diferencias significativas entre sí. Esto sugiere que, aunque la proteína modifique ligeramente la viscosidad de la dispersión en forma aislada, ese efecto se ve compensado al incorporar el componente pMDI en la mezcla final.

Así, la inclusión del aislado proteico produce un cambio leve en la viscosidad de la dispersión acuosa, pero no afecta de manera significativa la viscosidad final del sistema adhesivo completo.

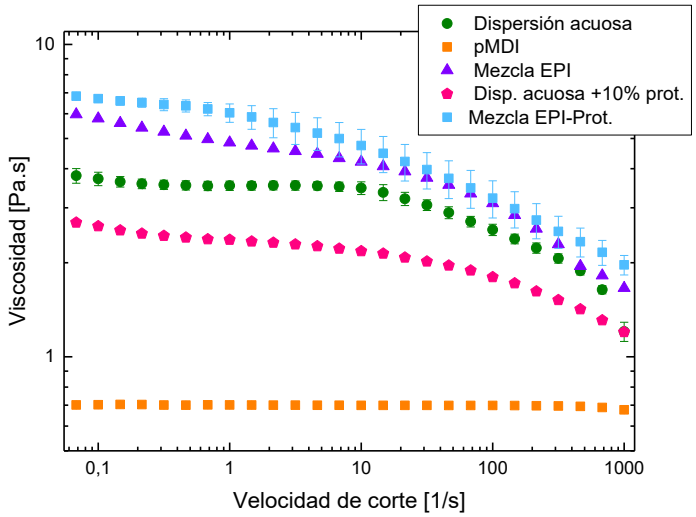


Figura 2: Curvas de la viscosidad en función de la velocidad de corte a 25°C.

En la Figura 3 se presentan las curvas de evolución de los módulos viscoelásticos G′ (módulo de almacenamiento) y G″ (módulo de pérdida) en función del tiempo, obtenidas para dos formulaciones adhesivas: la mezcla EPI comercial y la mezcla EPI modificada con 10 % de aislado de proteína de soja. Se observan los resultados a tres temperaturas diferentes (5, 25 y 35 °C), manteniendo constante el tiempo de agitación previo para ambas formulaciones. En los gráficos, los símbolos rellenos corresponden a la mezcla modificada por incorporación de proteína en el componente acuoso y los símbolos vacíos al sistema EPI comercial.

A 5 °C, se observa que en ambas formulaciones el módulo de almacenamiento (G′) se mantiene superior al módulo de pérdida (G″) durante todo el tiempo del ensayo, sin que se produzca un cruce entre ambos. Esto indica que, a esta temperatura, el sistema permanece predominantemente elástico, pero no alcanza el punto de gelificación, lo que sugiere una cinética de reacción lenta o inhibida debido a la baja temperatura.

A 25 °C, sí se observa el cruce entre G′ y G″, lo que permite identificar el tiempo de gelificación para ambas formulaciones. La mezcla EPI comercial presentó un tiempo de gel de 6700 s, mientras que la formulación modificada con proteína mostró un cruce a los 3332 s. Este adelantamiento del tiempo de gelificación podría atribuirse a la presencia de grupos funcionales reactivos en el aislado proteico, que podrían interactuar químicamente con el componente isocianato del adhesivo, favoreciendo la formación de enlaces cruzados y acelerando el proceso de reticulación.

A 35 °C, ambas formulaciones alcanzan el gel en tiempos similares: 752 s para la mezcla EPI y 802 s para la mezcla modificada. Si bien no se observa una diferencia significativa en los tiempos de gelificación entre ambas formulaciones, se confirma que el aumento de temperatura acelera significativamente la cinética de reacción. Este comportamiento es coherente con el hecho de que una mayor temperatura incrementa la energía interna del sistema, favoreciendo la movilidad molecular y la frecuencia de colisiones efectivas entre grupos reactivos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

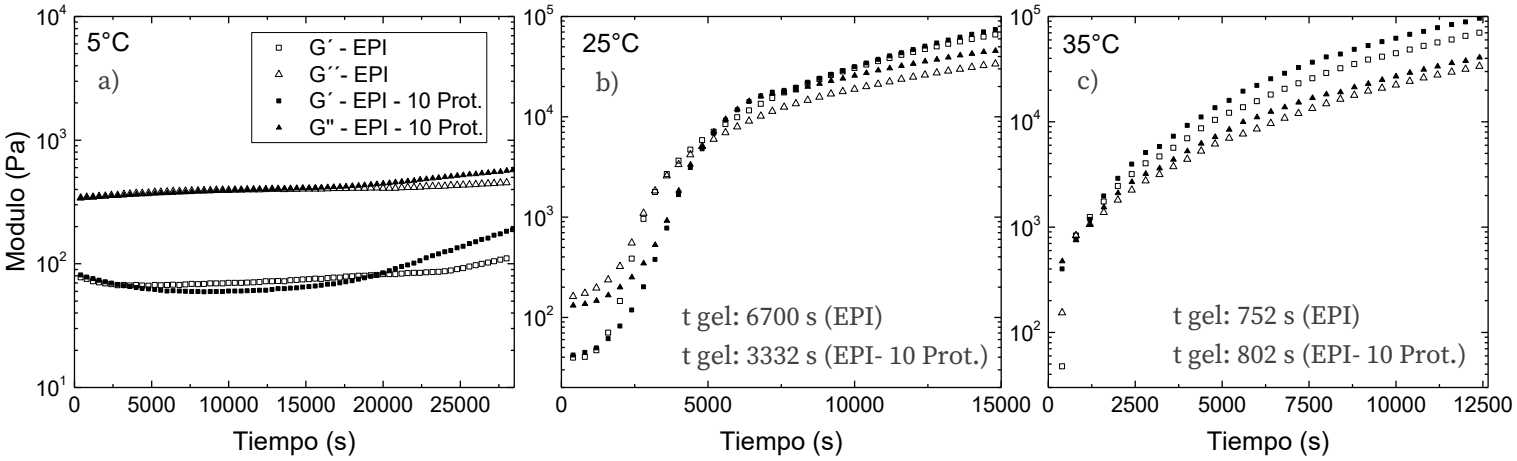


Figura 3: Módulos de almacenamiento (G´) y Modulo de pérdida (G´´) en función del tiempo a) a 5°c, b) a 25°C y c) 35°C.

Estudio del desempeño de los adhesivos

Los resultados de las propiedades mecánicas se expresaron como el valor medio de resistencia junto con su correspondiente desviación estándar. Tal como se muestra en la Tabla 1, los valores obtenidos en el ensayo de corte según la norma ASTM D2339-98 fueron similares para ambos adhesivos. El adhesivo EPI modificado con un 10 % de aislado proteico (EPI–10 Prot.) presentó un valor medio ligeramente superior (4,68 ± 0,78 MPa) respecto al EPI comercial (4,60 ± 0,66 MPa). Sin embargo, la diferencia no fue significativa, lo que indica que la incorporación del aislado proteico no afectó el desempeño del adhesivo.

Tabla 1: Tensión de ruptura [MPa] del EPI y EPI-10 Prot.

Adhesivo	Tensión de Ruptura [MPa]
EPI	4,60 ± 0,66
EPI – 10 Prot.	4,68 ± 0,78

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que la incorporación de un 10 % de aislado proteico de soja el componente acuoso del adhesivo poliuretánico no afecta negativamente sus propiedades reológicas ni su desempeño mecánico. La formulación modificada mostró un comportamiento similar al adhesivo EPI comercial en términos de viscosidad, tiempo de gelificación y resistencia al corte, lo que indica su viabilidad como alternativa más sustentable para aplicaciones estructurales en madera contralaminada (CLT).

Referencias

Aristri, M.A. y col. (2021). Bio-Based Polyurethane Resins Derived from Tannin: Source, Synthesis, Characterization, and Application. Forests, 12, 1516. doi:10.3390/f12111516

ASTM D2339-98 (2017). Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Two-Ply Wood Construction in Shear by Tension Loading.

Brunetti, M. y col.(2020). Comparison of different bonding parameters in the production of beech and combined beech-spruce CLT by standard and optimized tests methods. Construction and Building Materials, 265 ,120. doi:10.1016/ j.conbuildmat.2020.120168

Chen, Y. y col.(2021). Optimized condition for eco-friendly wood composites manufactured from castor oil-based polyurethane. Construction and Building Materials, 306,124. doi: 10.1016/j, conbuildmat. 2021. 124789

Dodangeh,F, y col. (2020). Synthesis and characterization of alkoxy silane modified polyurethane wood adhesive based on epoxidized soybean oil polyester polyol. Composites Part B: Engineering, 187, 107857. Doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107857

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Nielsen, G.D.y Wolkoff, P.(2010). Cancer effects of formaldehyde: a proposal for an indoor air guideline value. Archives of Toxicology, 84, 424-446. doi:10.1007/s00204-010-0549-1

Tenorio, A. y col. (2022). Impact of the processing method on the properties of castor oil/cellulose acetate polyurethane adhesives for bonding wood. International Journal of Adhesion & Adhesives, 116 ,103. doi:10.1016/j.ijadhadh.2022.103153

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Morteros con incorporación de celulosa reciclada. Evaluación de sus propiedades mecánicas

Mortars with recycled cellulose incorporation: evaluation of their mechanical properties

Presentación: 26/09/2025

Simón Fabrizio Beltrame[1], Victoria Ayelén Maccio Brnich[1]
simonfbeltrame@gmail.com

Directores: Rosa Carina Andrada[1], Fiamma Jazmín Bossio[1].

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Córdoba, Argentina.

Resumen

El presente proyecto de investigación plantea desarrollar un mortero de revestimiento y/o mezcla de asiento con incorporación de celulosa proveniente de papel reciclado. En primer lugar, se busca desarrollar una dosificación óptima, como así también encontrar la metodología más sencilla y eficiente para extraer la celulosa. Se evaluará su comportamiento dentro de la mezcla cementicia y la posibilidad de disminuir el porcentaje de cemento en la misma. Se comprobará mediante ensayos mecánicos en estado fresco y endurecido, la posibilidad de incorporar la celulosa a la mezcla.

Palabras clave: Mortero, celulosa reciclada, sustentabilidad, materiales alternativos.

Abstract

The current research project proposes the development of a rendering mortar and/or bedding mortar with the incorporation of cellulose from recycled paper. The initial objective is to develop an optimal dosage, as well as to find the simplest and most efficient methodology for cellulose extraction. Its behavior within the cementitious mixture will be evaluated, along with the possibility of reducing the cement content. The feasibility of incorporating cellulose into the mixture will be verified through tests in both fresh and hardened states.

Keywords: Mortar, recycled cellulose, sustainability, alternative materials.

Introducción

La fabricación de cemento portland es responsable de una significativa emisión de gases de efecto invernadero, generando una alta huella de carbono. A pesar de ello, los materiales cementicios continúan siendo los más utilizados en la industria de la construcción civil, especialmente en la ejecución de unidades habitacionales. Frente a esta problemática, han surgido diversas estrategias que buscan reducir el impacto ambiental, como las construcciones en seco o la incorporación de residuos industriales a las mezclas cementantes, tanto como adiciones activas como pasivas, en línea con los principios de la economía circular.

Entre los residuos con potencial de reutilización se encuentra el papel y el cartón, materiales de los cuales puede extraerse celulosa con propiedades destacables, como su capacidad para mejorar la aislación térmica. En

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

este contexto, la presente investigación propone desarrollar un mortero de revestimiento y/o mezcla de asiento con incorporación de celulosa reciclada proveniente de papel y cartón. El estudio tiene por objetivo evaluar el comportamiento de la celulosa dentro de la matriz cementicia y su influencia en la resistencia mecánica.

Desarrollo

Análisis de antecedentes

Con el objetivo de contextualizar esta investigación, se llevó a cabo una revisión de antecedentes a nivel provincial, nacional, regional e internacional que permitiera conocer en mayor profundidad el tema de estudio. Esta revisión fue clave para establecer una base conceptual y técnica sólida para el desarrollo experimental. A nivel provincial y nacional no se encontraron publicaciones relacionadas con el uso de celulosa reciclada en morteros cementicios. En el ámbito regional, se identificaron cuatro tesis de grado y una de posgrado que abordan parcialmente esta temática. A nivel internacional, se hallaron dos artículos científicos que analizan el uso de papel reciclado en mezclas cementantes, específicamente en desarrollos tipo *papercrete*.

Entre los antecedentes más relevantes a nivel regional, se destaca el trabajo de Elizalde Gómez (2005), quien caracterizó morteros con adición de celulosa obtenida de papel reciclado, evaluando también el uso de distintos aditivos como reductores de agua, impermeabilizantes y fluidificantes. En este estudio, se analizaron las propiedades físicas y mecánicas de los morteros a partir de diferentes proporciones de aditivos, estableciendo parámetros para su aplicación en elementos constructivos no estructurales.

Por otro lado, Torres Carrasco (2023) desarrolló un procedimiento sistemático para la obtención de fibras de celulosa a partir de papel reciclado, con el fin de incorporarlas en bloques de concreto. La metodología incluyó una etapa de pretratamiento con inmersión en agua, licuado, colado y tratamiento químico con hidróxido de sodio, logrando una masa homogénea adecuada para mezclar con cemento.

A nivel internacional, el estudio de Delcasse et al. (2017) propuso el uso de *paper sludge* proveniente de diferentes tipos de papel, generando una pasta mediante remojo prolongado y mezclado mecánico. Esta se integró a una mezcla de cemento y arena sin adición de agua extra, logrando un material tipo *papercrete* con propiedades de aislamiento térmico y bajo impacto ambiental.

Finalmente, Yun et al. (2018) analizaron las propiedades mecánicas de mezclas *papercrete* con distintos porcentajes de reemplazo de cemento por papel reciclado (5%, 10% y 15%). Evaluaron la influencia de la relación agua-cemento, la proporción arena-aglomerante y el uso de superplastificantes para mejorar la trabajabilidad, considerando además los efectos de retracción debido a la alta absorción del papel.

Estos antecedentes demuestran un creciente interés en la incorporación de celulosa como adición alternativa en matrices cementicias, tanto por su potencial técnico como por su valor en términos de sostenibilidad y reducción de la huella de carbono.

Obtención de la celulosa

En función de los antecedentes relevados y de los ensayos preliminares realizados, se definió un procedimiento simple, reproducible y eficiente para la obtención de celulosa a partir de papel de descarte. Este proceso busca garantizar la integridad de las fibras, así como su adecuada incorporación en mezclas cementicias, sin requerir equipamiento especializado. Se utilizó como materia prima papel blanco de oficina en desuso. El procedimiento siguió las siguientes etapas:

En primer lugar, el papel fue fragmentado manualmente o con tijera en trozos de aproximadamente 2 cm de lado, con el fin de facilitar el reblandecimiento de las fibras durante el remojo. Luego, los trozos de papel fueron sumergidos en agua limpia durante un período superior a las 24 horas (Figura 1a). Esta etapa permitió el ablandamiento progresivo de las fibras celulósicas y facilitó la posterior desintegración mecánica del material. Posteriormente, el papel reblandecido fue procesado en licuadora doméstica junto con una pequeña cantidad del agua de remojo, hasta lograr una completa desintegración de las fibras (Figura 1b). Esta pasta fibrosa es la base para la obtención de celulosa reciclada. La pulpa obtenida fue extendida sobre bandejas y secada en horno a una temperatura constante de 105 °C durante 24 horas, asegurando la remoción total de la humedad en las fibras (Figura 1c). Por último, una vez seca la celulosa fue nuevamente procesada en licuadora hasta obtener un material fibroso de textura homogénea, listo para ser incorporado en las mezclas cementicias (Figura 1d).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Este método permitió obtener celulosa reciclada con buena homogeneidad y sin el uso de productos químicos, lo que refuerza su valor como insumo sustentable y de bajo impacto ambiental.

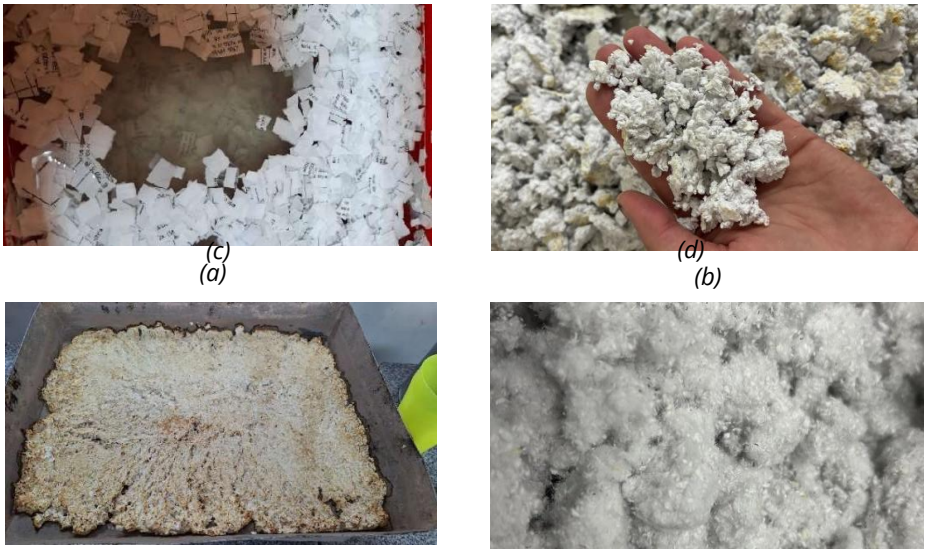


Figura 1 – Proceso de obtención de celulosa: Trozos cortados de papel sumergidos en agua **(a)**. Papel reblandecido luego de procesarlo en licuadora **(b)**. Celulosa luego del secado en horno, sin humedad **(c)**. Celulosa seca luego de procesarla en licuadora por segunda vez **(d)**. (Fuente propia)

Dosificación

Durante una primera etapa exploratoria, en 2024, se realizaron pruebas de dosificación con el objetivo de analizar el comportamiento del mortero con incorporación de celulosa reciclada. Se elaboraron dos mezclas de prueba: una con celulosa en estado seco (designada como **CS**) y otra con celulosa húmeda (**CH**). Ambas mezclas conservaron constante la relación cemento/arena y el contenido de fibras, moldeándose probetas prismáticas de 40×40×160 mm para ensayos físicos y mecánicos. La tabla siguiente presenta la dosificación utilizada:

Tabla 1: Primera dosificación utilizada.

Designación	Relación a/c	Relación f/c	Peso de ingredientes [g]			
			Arena	Cemento	Agua	Fibras
CS	0.85	0.05	1350	450	382.5	22.5
CH	N/S	N/S	1350	450	N/S	N/S

De estas experiencias iniciales se concluyó que el uso de celulosa húmeda resulta más favorable en términos de comportamiento en la mezcla. Sin embargo, se identificó una dificultad técnica relevante: al humedecer la celulosa en agua adicional, no era posible cuantificar con precisión el agua efectiva de amasado, lo que impedía determinar la relación agua/cemento (a/c) real de la mezcla. Para resolver esta situación, en los últimos ensayos se optó por humedecer previamente la celulosa directamente en el agua de amasado correspondiente a la mezcla. De este modo, se mantiene el control sobre el contenido de agua total y se asegura una correcta determinación de la relación a/c, evitando desviaciones en las propiedades del mortero.

Ensayos realizados y análisis de resultados

Previo a la ejecución de las dosificaciones de mortero, se realizaron ensayos de consistencia con el objetivo de determinar la proporción óptima de agua para el cemento empleado, tanto en mezclas convencionales como en aquellas con incorporación de celulosa reciclada. Esta etapa permitió ajustar los valores de relación a/c de forma adecuada, considerando la influencia de la celulosa sobre la trabajabilidad del mortero y su capacidad de absorción.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En cuanto al estado endurecido, se realizaron ensayos de resistencia a flexión y compresión sobre probetas prismáticas, correspondientes a la campaña experimental 2024 mencionada más arriba, desarrollada al comienzo de esta investigación.

Los valores de resistencia a compresión obtenidos a los 7 días de curado para las mezclas con CS promediaron 7,88 MPa, mientras que las mezclas con CH presentaron valores ligeramente inferiores, en el orden de los 4,41MPa. En cuanto a la resistencia a flexión, los valores fueron más bajos, como es esperable en este tipo de material, registrándose para CS 2,03 MPa y para CH un valor de 1,28 MPa.

Durante la campaña experimental 2025 se dio continuidad al estudio de morteros con incorporación de celulosa reciclada, avanzando en la definición de dosificaciones ajustadas y comparables. Hasta el momento se han desarrollado y ejecutado dos formulaciones principales. La primera corresponde a un mortero patrón (**MP**) sin incorporación de celulosa, cuya función es servir de referencia para la comparación de resultados respecto a mezclas modificadas. Esta mezcla está compuesta por 1350 g de arena, 450 g de cemento tipo CPC40 y 225 g de agua, con una relación a/c de 0,50.

La segunda dosificación, denominada **MC1**, incluye celulosa reciclada (18 g) como adición al mortero. En este caso, se mantuvieron constantes las cantidades de cemento y arena respecto al mortero patrón, sin embargo, fue necesario incrementar la cantidad de agua a 360 g para compensar la demanda hídrica adicional provocada por la celulosa. A fin de evitar una pérdida significativa en la trabajabilidad y mantener la cohesión de la mezcla sin agregar más agua, se incorporó un aditivo hiperplastificante (Dynamon Xtend W503R) en una dosis de 7 g, permitiendo así conservar propiedades adecuadas de mezclado y aplicación. La inclusión del aditivo fue clave para alcanzar una consistencia trabajable sin afectar la relación a/c de manera excesiva.

Se moldearon probetas prismáticas de $40 \times 40 \times 160$ mm correspondientes a dos dosificaciones: el mortero patrón (MP) sin celulosa, y el mortero MC1 con incorporación de celulosa reciclada y aditivo hiperplastificante. El mortero MC1, si bien mostró potencial como mortero de asiento, presentó un inconveniente relacionado con un fraguado más lento de lo esperado, lo cual podría representar una limitación en obra. Se considera que estas cuestiones deberán ser optimizadas a fin de ajustar la formulación definitiva para cada tipo de aplicación. Las probetas fueron curadas en condiciones controladas y ensayadas a los 7 días de edad para evaluar su resistencia a flexión y compresión, en concordancia con la norma IRAM 1622-2022. Los resultados obtenidos muestran una diferencia significativa en las propiedades resistentes entre ambas formulaciones (Tabla 2 y Tabla 3):

Tabla 2: Resultados a 7 días para el mortero patrón.

Designación	N°	Peso [g]	Carga a flexión [N]	Resistencia a flexión [MPa]	Carga a Compresión [N]	Resistencia a Compresión [MPa]
MP1	1	578,7	2742	6,4	48376	25,9
					45746	28,6
MP1	2	579,3	2858	6.7	44619	27,9
					44717	27,9
MP1	3	578,7	2493	5.8	43233	27,0
					42581	26,6

Para la dosificación **MP**, se obtuvo una resistencia a compresión promedio de 27,3 MPa, y una resistencia a flexión promedio de 6,3 MPa.

Tabla 3: Resultados a 7 días para el mortero con celulosa incorporada.

Designación	N°	Peso [g]	Carga a flexión [N]	Resistencia a flexión [MPa]	Carga a Compresión [N]	Resistencia a Compresión [MPa]
MC1	1	527,8	1435	3,4	17032	10,6
					16729	10,5
MC1	2	528,6	1431	3,4	19561	12,2
					18630	11,6
MC1	3	523,9	1453	3,4	18707	11,7
					21021	13,1

En cambio, la mezcla **MC1**, con incorporación de celulosa, presentó una resistencia a compresión promedio de 11,3 MPa, y a flexión de 3,4 MPa.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Es importante señalar que, si bien los niveles de resistencia mecánica obtenidos para MC1 no son elevados en comparación con morteros estructurales, los mismos resultan aceptables para los fines previstos en esta investigación. El objetivo principal no es lograr un material de alta resistencia, sino evaluar la viabilidad técnica de incorporar celulosa reciclada. Las evaluaciones a 28 días se encuentran pendientes al momento de este informe. Estos datos serán fundamentales para completar el análisis y definir la conveniencia técnica de aplicar celulosa reciclada en morteros de uso habitual en la construcción.

Adicionalmente, se ensayaron dos formulaciones alternativas. La primera consistió en un mortero sin agregado fino, compuesto únicamente por cemento, agua y celulosa. Esta mezcla demostró muy buen comportamiento como mortero de revestimiento, presentando buena adherencia al sustrato y facilidad de aplicación con llana. Posteriormente, se utilizó la misma dosificación incorporando arena, lo que generó una mezcla considerablemente más espesa y menos trabajable. Sobre estas pruebas no se realizaron ensayos en estado endurecido, solo se realizaron con el fin de observar el comportamiento del material y la trabajabilidad del mismo.

Conclusiones

El presente trabajo permitió avanzar en el estudio de morteros con incorporación de celulosa reciclada, evaluando su comportamiento mecánico en comparación con un mortero patrón. Los resultados obtenidos a 7 días muestran que la adición de celulosa reduce las resistencias a compresión y flexión. Dado que el objetivo principal del proyecto es valorar la viabilidad técnica y el potencial aporte de la celulosa en términos de sostenibilidad, los próximos ensayos a 28 días serán determinantes para establecer la formulación más adecuada. El desarrollo continúa, buscando optimizar la trabajabilidad, el tiempo de fraguado y las propiedades finales del material.

Referencias

Delcasse, M. M., Rahul, V., Abhilash, C., Pavan, M. K., & Gangadhar. (2017). *Papercrete bricks – An alternative sustainable building material*. DOI: 10.9790/9622-0703060914.

Elizalde Gómez, L. (2005). *Caracterización de mezclas de mortero a base de celulosa/papel reciclado para fabricación de elementos constructivos.* Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey. https://repositorio.tec.mx/items/acfb80a4-eb6f-4ee3-a51c-d050cb4a0175

IRAM 1622-2022: Cemento pórtland. Determinación de resistencias mecánicas.

Torres Carrasco, T. (2023). *Evaluación de las propiedades físico-mecánicas de bloques de concreto tipo P usando fibras de celulosa de papel reciclado.* Facultad de Ingeniería, Arquitectura y Urbanismo, Universidad Señor de Sipán. https://repositorio.uss.edu.pe/handle/20.500.12802/11126

Yun, H., Jung, H., & Choi, C. (2018). *Mechanical properties of papercrete containing waste paper*. Department of Sustainable Architectural Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea. https://www.researchgate.net/publication/289314720_Mechanical_properties_of_papercrete_containing_waste_paper

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Valoración del comportamiento autorreparable en mezclas asfálticas modificadas con GNP y NFU

Assessment of self-healing behavior in asphalt mixtures modified with GNP and ELT rubber powder

Presentación: 25/09/2025

Selene Quatrócolo[1], Lautaro Ponce[1]
selenequatrocolo@gmail.com

Directora: Brenda Ivanna Martinez[1], Tutor: Franco Emanuel Vázquez[1]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Córdoba, Argentina.

Resumen

El deterioro de pavimentos flexibles por tránsito, ambiente y falta de mantenimiento reduce su vida útil, lo que requiere soluciones innovadoras. La propuesta busca mejorar la durabilidad, reducir residuos y promover la sostenibilidad, evaluando mezclas asfálticas con capacidad de autorreparación mediante la incorporación de nanoplaquetas de grafeno (GNP), con purezas del 99 % y 92 % en contenido de carbono, y polvo de neumáticos fuera de uso (NFU). Se analizó la tasa de autorreparación como la relación entre la resistencia de la mezcla reparada y la original. Los resultados evidencian un buen desempeño autorreparable, confirmando la viabilidad de esta alternativa.

Palabras clave: mezclas asfálticas; autorreparación; GNP; polvo de neumáticos; sostenibilidad.

Abstract

The deterioration of flexible pavements caused by traffic, environmental exposure, and lack of maintenance shortens their service life, making innovative solutions necessary. This study aims to enhance durability, reduce waste, and promote sustainability by evaluating asphalt mixtures with self-healing capabilities, incorporating graphene nanoplatelets (GNP) with carbon purities of 99% and 92%, as well as crumb rubber from end-of-life tires (ELT). The self-healing rate was analysed as the ratio between the strength of the healed mixture and that of the original. The results demonstrate good self-healing performance, confirming the feasibility of this alternative.

Keywords: asphalt mixtures; self-healing; GNP; rubber powder; sustainability.

Introducción

El mantenimiento de pavimentos asfálticos representa uno de los principales desafíos en la ingeniería vial, dado el deterioro que sufren por cargas cíclicas, factores ambientales y la insuficiencia de mantenimiento. Este desgaste progresivo acorta la vida útil de las vías y genera elevados costos de conservación. En este contexto, la incorporación de tecnologías emergentes capaces de reducir el daño estructural y extender la durabilidad resulta clave para avanzar hacia infraestructuras más sostenibles.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Uno de los materiales que ha cobrado creciente interés en la última década es el grafeno, en particular en su forma de nanoplaquetas de grafeno (GNP). Se trata de un nanomaterial de carbono con estructura bidimensional, que destaca por sus excepcionales propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas (Zhang et al., 2024). Su aplicación en mezclas asfálticas ha demostrado mejorar la viscosidad, estabilidad térmica, resistencia al envejecimiento y, en particular, la capacidad de autorreparación del ligante asfáltico (Liu et al., 2024; Wang et al., 2021).

En esta investigación se utilizó un grafeno, proveniente de un proceso ecológico de residuos orgánicos (Graphene GreenTech, comunicación personal, 2024). Se emplearon dos tipos de grafeno, uno con 99 % de carbono puro (GNP 99 %) y otro con 92 % (GNP 92 %). Las propiedades del material utilizado se detallan en Tabla 1.

Por otra parte, el polvo de neumáticos fuera de uso (NFU) se presenta como un recurso valorizable que, además de reducir el impacto ambiental, mejora la elasticidad del ligante, favoreciendo su recuperación tras deformaciones inducidas por el tránsito (Jung et al., 2020). La combinación de GNP y NFU en mezclas asfálticas puede potenciar los beneficios individuales de cada modificador, logrando mezclas más duraderas, con mejores propiedades reológicas y capacidad autorreparable.

El trabajo se propone evaluar la capacidad de autorreparación de mezclas asfálticas modificadas con GNP y NFU, mediante el análisis de la resistencia a tracción indirecta antes y después de la aplicación de microondas. Esta investigación apunta a aportar evidencia sobre el uso de materiales avanzados que contribuyan a la sostenibilidad vial, la economía circular y el desempeño mecánico mejorado de los pavimentos flexibles.

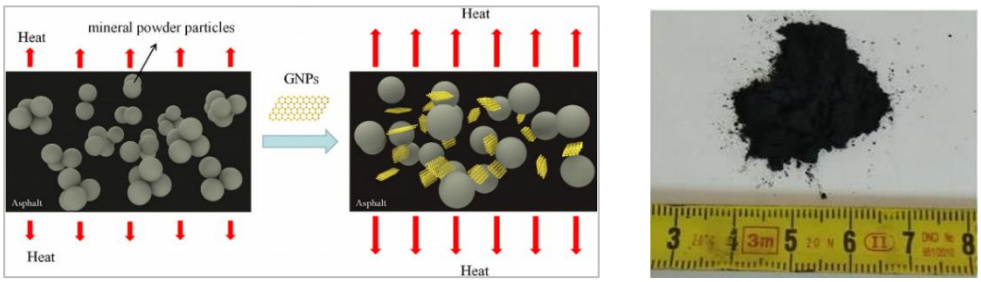
Desarrollo

Metodología

Para la investigación, se empleó asfalto base clasificado por viscosidad como CA30, de acuerdo con la norma IRAM 6837 (2011). Este asfalto fue utilizado tanto en mezclas asfálticas convencionales como en mezclas modificadas con GNP. Adicionalmente, se utilizó asfalto base CA30 modificado con NFU al 24 %, el cual también fue empleado en combinación con nanoplaquetas de grafeno (GNP) al 3%.

Tabla 1: Características del grafeno 99% - 92%

Grafeno 99		
Carbono	98-99%	92%
Oxigeno	1-2%	7%
Mezcla de nitrógeno con otros elementos	1%	1%
Densidad	0,40-0,60 g/m	0,41
	Hidrofóbico	Hidrófilo



(a) (b)

Figura 1: (a) Estructura molecular del grafeno. Fuente: Wang et al., 2021, (b) Muestra de grafeno utilizada. Fuente: propia.

Para la incorporación del grafeno en el asfalto, primero se acondicionó el asfalto base CA30 a una temperatura de 150 °C. Luego se añadió el grafeno mezclado manualmente con una varilla de vidrio, para ser colocado en el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

dispersor que se muestra en la Fig. 2, durante 45 minutos a una velocidad de 3000 RPM para garantizar una correcta homogeneización.

Este procedimiento fue similar para la preparación del asfalto base modificado con NFU y grafeno, en el cual la temperatura de dispersión fue de 165 °C, durante 45 minutos a una velocidad de 4500 RPM. El valor agregado de GNP fue un 3% del peso del ligante y dieron lugar a formulaciones diferentes: CA30 + 3 % GNP (92 %); CA30 + 3 % GNP (99 %); NFU + GNP (92 %) y NFU + GNP (99 %).

Figura 2: Dispersor. Fuente: propia.

El pliego de especificaciones técnicas para concretos asfálticos en caliente de la Dirección Nacional de Vialidad (DNV 2017) establece los parámetros a evaluar para obtener las mezclas asfálticas. En cuanto a la granulometría, se siguieron las especificaciones de IRAM 1505 (2006). La curva granulométrica resultante de la combinación de agregados se comparó con los límites establecidos por la DNV (2017).

El contenido de ligante asfáltico adoptado fue de 5,3 % para las mezclas con asfalto convencional (CA30) y para aquellas modificadas con GNP al 92 % y 99 %, mientras que para los asfaltos modificados con NFU, combinado con GNP de ambas purezas, emplearon un contenido de ligante del 5,8 %. Estos valores se obtuvieron mediante la metodología Marshall.

La evaluación del efecto de los modificadores del asfalto se realizó mediante el ensayo de resistencia a la tracción indirecta IRAM 6846-1 (2022). Dicha determinación se realizó en 3 probetas, y se buscó que todas presentaran similares alturas. Las probetas fueron acondicionadas por un mínimo de 2 horas a 25 °C. Posteriormente, se aplicó una carga diametral hasta obtener el fallo de la probeta, tal como se observa en la Fig. 3, permitiendo así la determinación del valor Rits.

Figura 3: Equipo de resistencia a tracción indirecta. Fuente: propia.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Luego del primer ensayo de tracción, se colocó un elemento de contención lateral y confinamiento a las probetas para simular condiciones reales de una capa asfáltica en pavimento y posteriormente se evaluó la autorreparación utilizando un microondas convencional con una potencia de 900 W, aplicándose diferentes tiempos de exposición según el tipo de mezcla, con el objetivo de que las probetas alcanzaran temperaturas promedio de 120 °C en sus caras externas. A mayor capacidad de conducción eléctrica de la mezcla, menor fue el tiempo requerido para alcanzar dicha temperatura, partiendo desde una temperatura ambiente de 25 °C, como se observa en Tabla 3.

Las probetas autorreparadas se dejaron reposar durante 24 horas a 25 °C para repetir el ensayo de tracción indirecta y obtener la tasa de autorreparación, calculada como la relación entre la resistencia post y pre microondas.

Resultados y discusión

Los resultados de los ensayos de viscosidad IRAM 6837 (2011), penetración IRAM 6576 (2004) y punto de ablandamiento IRAM 6841 (2011) se pueden apreciar en la Fig. 4, Fig. 5 y Fig. 6.

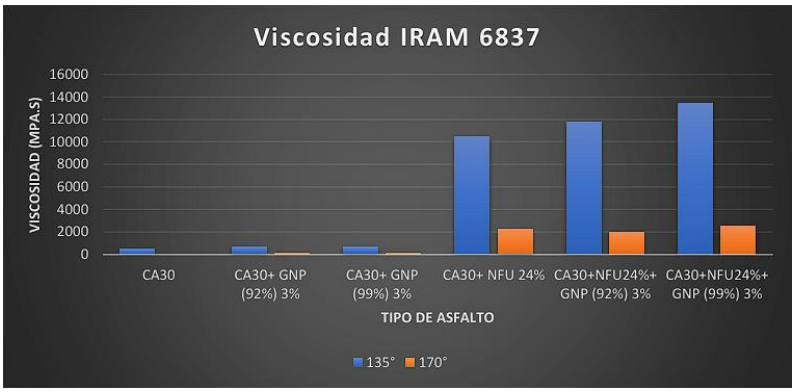


Figura 4: Resultados de viscosidad rotacional a 135 °C y 170 °C

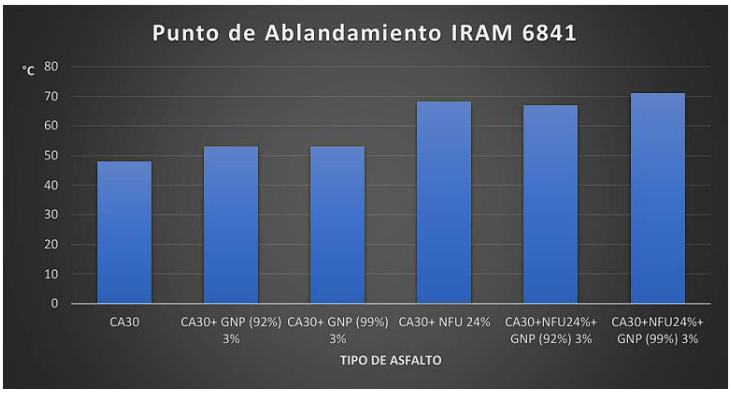


Figura 5: Resultados del punto de ablandamiento

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

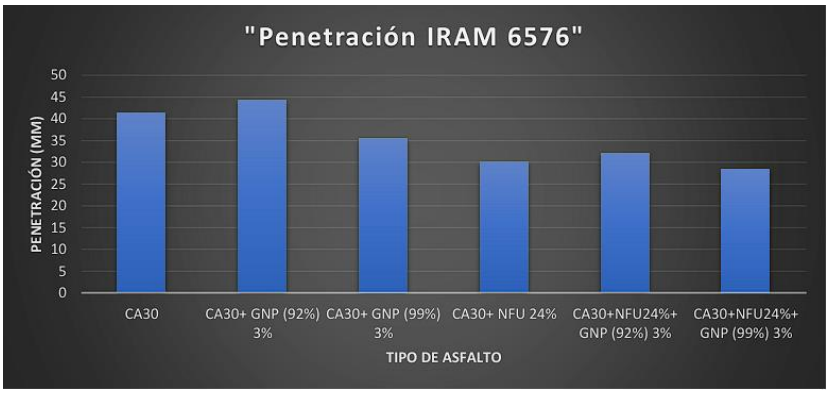


Figura 6: Resultados de penetración

En la Fig. 6 se observa que los valores de penetración disminuyen en los asfaltos modificados en comparación con el CA30, dependiendo del tipo de modificador incorporado. Particularmente, los ligantes modificados con grafeno al 92 % presentan valores de penetración más altos que sus contrapartes con grafeno al 99 %.

En contraste, los resultados del punto de ablandamiento presentados en la Fig. 5, muestran un incremento de los valores obtenidos. Este mismo efecto se observa en la Fig. 4, que analiza los valores de viscosidad a diferentes temperaturas, la cual se vio aumentada con la incorporación de NFU y GNP. Los resultados de la caracterización de mezclas asfálticas muestra mayores valores de estabilidades con la incorporación de GNP y NFU, como se muestra en la Tabla 2. Destacado aquellas mezclas con incorporación de GNP 92%, que presentan valores más altos.

Tabla 2: Caracterización de mezclas asfálticas

Dosificación	Marshall [g/cm³]	Vacíos [%]	Estabilidad [kg]	Fluencia [mm]	VAM [%]	RBV [%]
5,3 % CA30	2,47	3,81	1024	2,71	16,92	77,48
5,3 % CA30 + 3% GLP (92 %)	2,57	3,68	1363	3,91	17,28	78,72
5,3 % CA30 + 3% GLP (99 %)	2,56	5,04	1153	3,16	18,61	72,90
5,8 % NFU + GNP (92 %)	2,54	3,13	1478	3,67	17,84	75,33
5,8 % NFU + GNP (99 %)	2,55	3,26	1390	3,58	18,04	74,84

En las mezclas asfálticas, la tasa de autorreparación fue mayor en las formulaciones con GNP, que además requerían menor tiempo de exposición al microondas para alcanzar la temperatura deseada, como se vio en la Tabla 2.

Tabla 3: Mezclas asfálticas autorreparadas

Mezcla Asfáltica	Tasa de Autorreparación [%]	Tiempo de exposición [s]	Temperatura [°C]
5,3 % CA30	65	210	123
5,3 % CA30 + 3% GLP (92%)	66	185	120
5,3 % CA30 + 3% GLP (99%)	79	185	120
5,8 % NFU + GLP (99%)	72	195	120
5,8 % NFU + GLP (92%)	83	195	120

Conclusiones

El análisis de los resultados obtenidos permite formular conclusiones preliminares en cuanto a la caracterización de los ligantes asfálticos y de las mezclas asfálticas. Iniciando con los ensayos de penetración y punto de ablandamiento, se evidenciaron modificaciones con la incorporación de GNP tanto en el CA30 como en

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

el que posee NFU. Un comportamiento similar se observó en los resultados de viscosidad, donde los ligantes con GNP al 99 % mostraron incrementos más marcados, especialmente los combinados con NFU.

Los resultados obtenidos de la caracterización de mezclas asfálticas, se puede observar que el comportamiento de la estabilidad se ve incrementada, destacando aquellos que poseen GNP 92%, no obstante, si bien se observan diferencias entre las formulaciones, los resultados se mantienen dentro del mismo orden de magnitud, mostrando comportamientos semejantes entre los distintos tipos de modificación.

Continuando con los ensayos realizados, el análisis de la capacidad de autorreparación pone de manifiesto la viabilidad de esta tecnología, ya que las mezclas alcanzaron tasas superiores al 60 %. En particular, los valores más elevados se observaron en las mezclas con GNP al 99 % combinado con NFU, lo que sugiere que una mayor pureza del grafeno influye positivamente en la eficiencia del proceso de autorreparación. Además, se comprobó que dichas tasas están directamente relacionadas con el tiempo de exposición a microondas hasta alcanzar la temperatura óptima. Esto indica que podría optarse por incrementar dicho tiempo o, alternativamente, incorporar materiales conductores que favorezcan la activación térmica del proceso.

Finalmente, las temperaturas alcanzadas durante la exposición a microondas se tomaron en las caras externas de las probetas. No obstante, en aquellas mezclas que contenían grafeno, se observó una temperatura interna superior, lo que indicaría un comportamiento térmico diferencial que podría ser una oportunidad para futuras líneas de investigación.

Referencias

Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM). (2006). Norma IRAM 1505. Agregados: Análisis granulométrico. Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM). (2004). Norma IRAM 6576. Determinación de la penetración utilizando un penetrómetro de aguja. Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM). (2011). Norma IRAM 6837. Determinación de la viscosidad rotacional. Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM). (2011). Norma IRAM 6841. Determinación del punto de ablandamiento: Método del anillo y la esfera. Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM). (2022). Norma IRAM 6846-1. Mezclas asfálticas. Parte 1: Determinación de la resistencia a tracción indirecta de probetas y testigos de mezclas asfálticas. Instituto Argentino de Normalización y Certificación.

Jung, M., Kang, Y., & Kim, Y. (2020). Rheological properties of graphene nanoplatelets/rubber crumb composite modified asphalt. Construction and Building Materials. https://trid.trb.org/View/1737356

Liu, J., Wang, H., & Zhang, Y. (2024). Effects of the geometric characteristics of graphene nanoplatelets on the physico-rheological properties of asphalt binder. Materials and Structures. https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-024-02302-4

Dirección Nacional de Vialidad (DNV). (2017). Pliego de especificaciones técnicas generales para concretos asfálticos en caliente y semicaliente del tipo densos. Dirección Nacional de Vialidad. Argentina.

Wang, J., Wang, F., & Yang, X. (2021). Effect of Graphene Nanoplatelets (GNPs) on Fatigue Properties of Asphalt Mastics. Materials. https://www.mdpi.com/1996-1944/14/17/4864

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Carbonatación de materiales de base cemento. Estudio de efecto sumidero de CO_2

Carbonation of cement-based materials. Study of the CO_2 sink effect.

Presentación: 25/09/2025

Vanina Luz Ceballos[1]
luzceballos2018@gmail.com

Directora: Bárbara Belén Raggiotti[1]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), Córdoba, Argentina.

Resumen

Aunque la industria del cemento es considerada una de las más contaminantes en relación a la emisión de CO_2, responsable de aproximadamente el 8% a nivel global, las mezclas cementicias tienen el potencial de compensar parte de éstas mediante el proceso de carbonatación, donde absorben CO_2 a lo largo de su vida útil. El presente trabajo consiste en la medición de la profundidad de carbonatación natural y acelerada en hormigones, de diferentes relaciones agua/cemento. Se presentan también otros resultados de indicadores de permeabilidad.

Palabras clave: carbonatación, succión capilar, permeabilidad al aire, resistividad eléctrica, relación agua/cemento

Abstract

Although the cement industry is considered one of the most polluting in terms of CO_2 emissions accounting for approximately 8% worldwide cementitious mixtures have the potential to partially offset these emissions through the carbonation process, in which they absorb CO_2 throughout their service life. The present study focuses on measuring the depth of natural and accelerated carbonation in concretes with different water-to-cement ratios. Additional results for other permeability indicators are also presented.

Keywords: Carbonation, Capillary Suction, Air Permeability, Electrical Resistivity, and Water/Cement Ratio

Introducción

Uno de los principales problemas relacionados con el cambio climático es el efecto invernadero, producido por la absorción parcial de la radiación infrarroja emitida por la Tierra por parte de los gases denominados “de efecto invernadero”, entre los que se incluye el dióxido de carbono (Galan García et al., 2010).

La fabricación mundial de cemento produjo 1.600 millones de toneladas métricas de CO_2 en 2022, el último año del que se tienen datos, lo que representa aproximadamente el 8 % de las emisiones totales mundiales de CO_2. El cemento es, por supuesto, un componente clave del hormigón, y este, a su vez, es uno de los materiales más utilizados a nivel mundial (Purton, 2024).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Sin embargo, una característica importante de los materiales de base cemento se relaciona con su capacidad de absorber CO_2 de la atmósfera durante el proceso de carbonatación. La carbonatación del hormigón se produce cuando el CO_2, de la atmósfera reacciona con los componentes alcalinos del hormigón, dando lugar a la formación de $CaCO_3$. Esta reacción produce una disminución del pH de la fase acuosa de los poros del hormigón, pasando de valores muy alcalinos, superiores a 12, a valores por debajo de 8.

Los principales factores que influyen en el proceso de carbonatación del hormigón son su porosidad, el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación, el tipo y el tiempo de curado, la relación agua/cemento y las condiciones ambientales.

La absorción de CO_2 se produce a lo largo de la vida útil de la estructura de hormigón e incluso después de su demolición.

En elementos de hormigón sin armar la carbonatación puede ser beneficiosa actuando como un proceso de captación de CO_2 presente en la atmósfera, compensando parcialmente el CO_2 generado en la producción de cemento.

En estructuras de hormigón armado, la carbonatación se considera un mecanismo de deterioro, ya que disminuye el pH del hormigón, dejando las armaduras susceptibles a la corrosión. Sin embargo, se pueden establecer espesores mínimos de recubrimiento para las estructuras de hormigón armado, en función de la agresividad del ambiente donde se vaya a colocar el elemento constructivo, el tipo de cemento, la resistencia característica del hormigón y de la vida útil del elemento, garantizando que el frente de carbonatación no alcance la armadura en el tiempo de vida útil del elemento considerado, evitando de esta manera cualquier posibilidad de corrosión.

El objetivo general del trabajo se centra en la medición de la profundidad de carbonatación natural y acelerada de hormigones elaborados con diferentes relaciones agua/cemento. Para lo cual, las muestras se someten a condiciones de exposición en ambientes exteriores no protegidos, es decir, expuestas directamente a condiciones ambientales naturales, sin resguardo, y a cámara de carbonatación acelerada. Dada la importancia de la permeabilidad de las muestras, para caracterizar su estructura porosa, que influye significativamente en el ingreso de CO_2, se determinaron parámetros indicadores de ésta, tales como capacidad de succión capilar, permeabilidad al aire y resistividad eléctrica.

Desarrollo

Metodología

En la Tabla 1 se presentan las características de los materiales componentes de los hormigones.

Tabla 1: Caracterización de agregados

Muestra	Densidad [gr/cm³]	Absorción [%]	Módulo de finura	Tmáx [mm]
Agregado fino	2,63	0,80	3,18	-
Agregado grueso: 6-19	2,77	1,13	-	19
Cemento: CPC40	3,15	-	-	-
Aditivo: DARACEM 19	1,18 - 1,21	-	-	-

Se dosificaron cinco hormigones con diferentes relaciones agua / cemento (0,40, 0,45, 050, 0,55 y 0,60). Estas relaciones fueron elegidas para evaluar cómo varía la carbonatación para distintos grados de resistencia. Se espera que a mayor relación a/c el hormigón va a ser menos resistente, más poroso y por lo tanto tendrá mayor facilidad de ingreso de CO_2 y mayor profundidad de carbonatación.

En la Tabla 2 se presentan las dosificaciones, cantidades expresadas en kg para un m^3.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2: Dosificaciones [kg/m³]

Designación	Agua	Cemento	Ag. fino	Ag. grueso	Aditivo
D40	140,00	350,00	906,10	1076,20	7,00
D45	157,50	350,00	884,50	1050,50	7,00
D50	175,00	350,00	866,50	1029,10	3,50
D55	192,50	350,00	844,80	1003,40	3,50
D60	210,00	350,00	823,20	977,70	3,50

El aditivo utilizado es Daracem 19, este es un reductor de agua de alto rango; se utiliza para darle una mayor trabajabilidad al hormigón, sobre todo en las dosificaciones con baja relación agua/cemento.

Se elaboraron probetas cilíndricas de 15 cm de diámetro x 30 cm de altura y de 10 cm de diámetro x 20 cm de altura. Se realizaron los siguientes ensayos: compresión a 7, 28 y 90 días, carbonatación acelerada, carbonatación natural, capacidad de succión capilar, permeabilidad al aire y resistividad eléctrica.

Resultados - Ensayos en estado endurecido

En la Fig. 1, se muestran los resultados de los ensayos de compresión a 7, 28 y 90 días; realizados siguiendo los lineamientos de la norma IRAM 1546 (IRAM 1546, 2013).

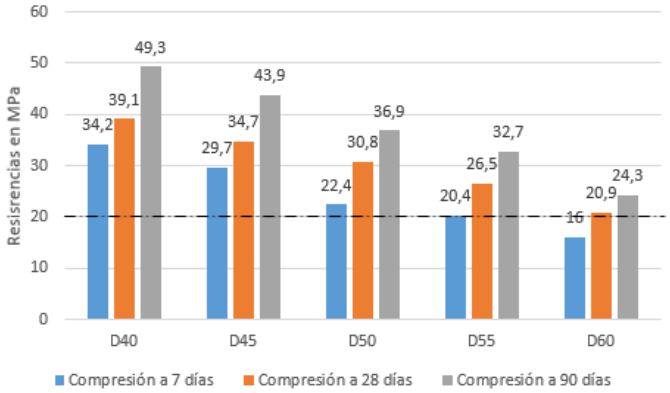


Figura 1: Resistencia a compresión a 7, 28 y 90 días.

En la Tabla 3 se muestra la profundidad de carbonatación de las muestras con un año de exposición en ambientes exteriores no protegidos (UNE-EN 14630, 2007).

Tabla 3: Carbonatación natural

Designación	Profundidad de carbonatación
	[mm]
D40	0,7
D45	2,0
D50	3,0
D55	3,5
D60	6,0

En la Fig.2 se presentan los resultados obtenidos del ensayo de carbonatación acelerada (UNE-EN 12390-12, 2020).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

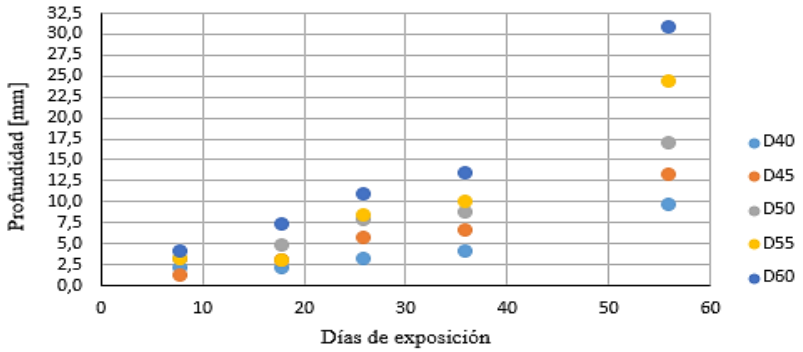


Figura 2: Profundidad de carbonatación en función del tiempo

En la Fig.3 se observa la capacidad de succión capilar de las muestras determinada según IRAM 1871 (2021).

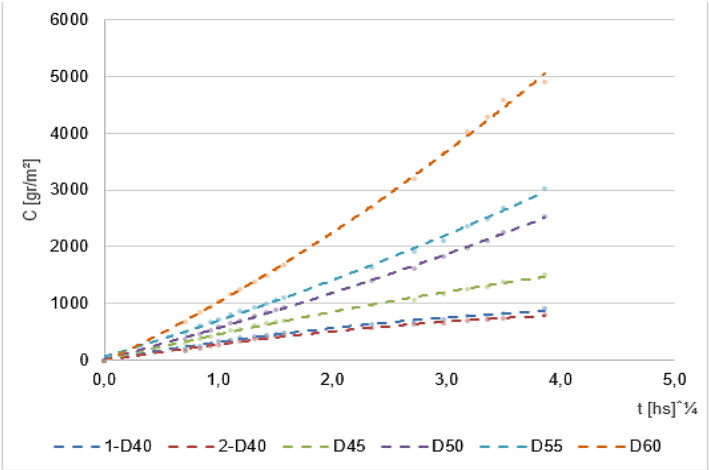


Figura 3: Capacidad de succión capilar

En la Fig.4 se muestra la permeabilidad al aire de las muestras (IRAM 1892, 2022).

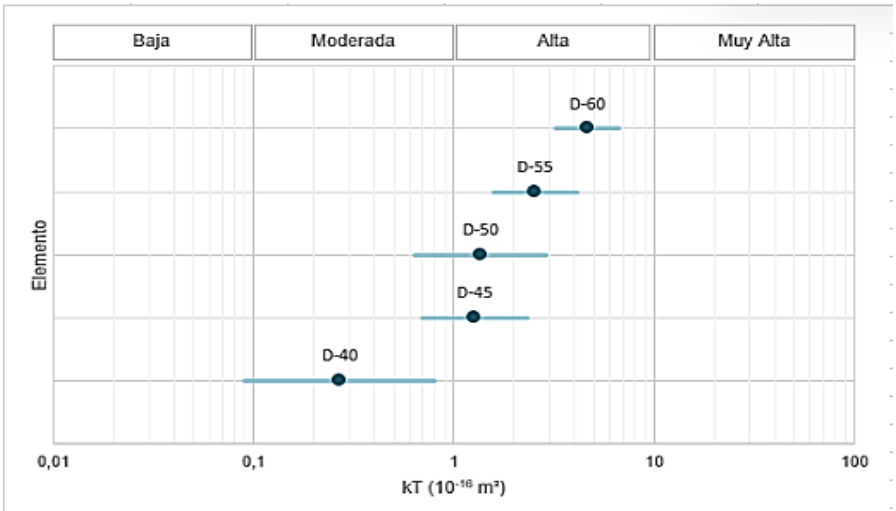


Figura 4: Permeabilidad al aire

En la Tabla 4 se muestran los valores de resistividad eléctrica de las muestras a 300 días de la fecha de moldeo (UNE 83988-2, 2014).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 4: Resistividad eléctrica

Designación	Resistividad eléctrica kΩ.cm	Riesgo de corrosión*
D40	45,80	Bajo
D45	29,48	Bajo
D50	11,41	Moderado
D55	9,17	Alto
D60	8,86	Alto

*Según RILEM TC 154-EMC (Polder et al., 2000)

Análisis de Resultados

En la Fig.5 se muestran gráficos de comparación de los ensayos realizados en relación con la resistencia a la compresión de las muestras:

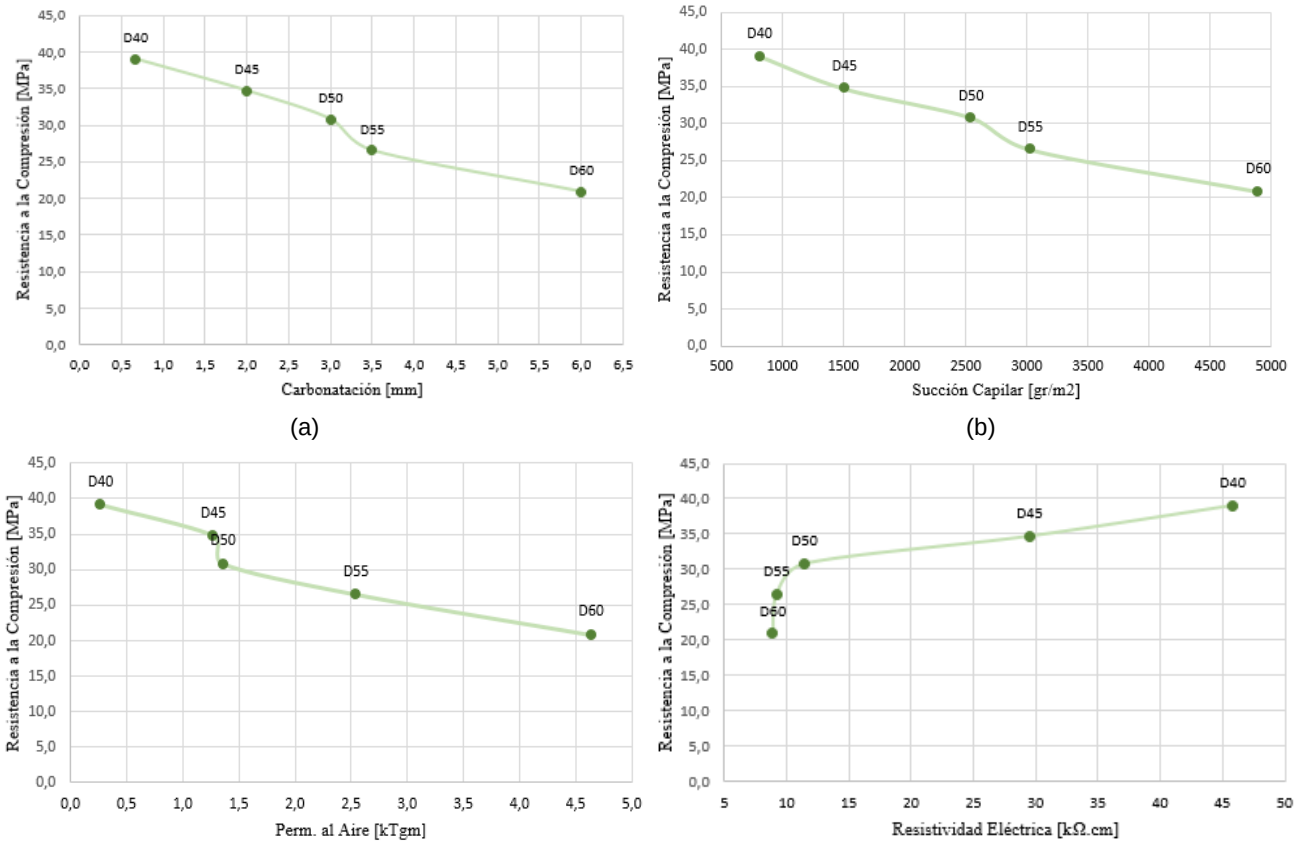


Figura 5: Resistencia a compresión vs: (a) Carbonatación natural, (b) capacidad de succión capilar, (c) Permeabilidad al aire, (d) Resistividad eléctrica

Un aumento en la relación a/c reduce la resistencia a compresión del hormigón y favorece el avance del frente de carbonatación, esto se debe a que una mayor relación a/c genera una microestructura más porosa y por ende una mayor conexión entre sus poros, lo que facilita el ingreso de CO_2. En cambio, relaciones a/c más bajas dan como resultado un hormigón más denso y con poros menos conectados, ralentizando dicho proceso.

La porosidad capilar conectada influye directamente en la capacidad y el coeficiente de succión capilar: en hormigones densos, estos valores son menores, mientras que en mezclas con alta relación a/c (y, por ende, mayor cantidad de agua libre) el coeficiente aumenta debido a la facilidad con que el agua es absorbida. En consecuencia, hormigones de baja resistencia presentan mayores valores de succión capilar que aquellos de resistencia elevada, ya que en estos últimos los canales porosos son más delgados y discontinuos, dificultando el paso del agua.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

De manera similar, la permeabilidad al aire crece con el incremento de la relación a/c, lo que expone al hormigón a un ingreso más rápido de agentes agresivos como el CO_2. Esta mayor conectividad de poros también reduce la resistividad eléctrica, ya que facilita el movimiento de iones en el interior del material.

Conclusiones

La absorción de CO_2 por carbonatación del hormigón puede tener un impacto significativo en la industria de la construcción, ya que su potencial de captura puede considerarse una medida compensatoria en el diseño de estructuras.

Los resultados obtenidos confirman que el aumento de la relación a/c disminuye la resistencia mecánica del hormigón y favorece la penetración del frente carbonatado, debido a la mayor conectividad de poros. Así mismo, se pudo verificar que parámetros como la succión capilar, permeabilidad al aire y resistividad eléctrica se correlacionan con la microestructura, condicionando de manera directa la velocidad de ingreso de CO_2.

Dado que, a los 28 días, todos los hormigones alcanzan al menos 20 MPa y pueden considerarse estructurales, se abre la posibilidad de emplear mezclas con relaciones a/c más elevadas, por ejemplo 0,60, que presentan mayor porosidad y, por lo tanto, un mayor potencial de absorción de CO_2, contribuyendo así a un mejor desempeño ambiental. En elementos sin armaduras esto representa una oportunidad de mitigación, no obstante, en aplicaciones con armaduras se deberán establecer recubrimiento adecuados en función del ambiente de exposición para garantizar la durabilidad y vida útil prevista.

Referencias

CIRSOC 201-2005 (2005). *Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón".* Buenos Aires, Argentina: INTI-CIRSOC.

Galan Garcia, I., Andrade Perdrix, M. D. C., Prieto Rabade, M., Mora Peris, P., Lopez Agüi, J. C., & Sanjuán Barbudo, M. Á. (2010). *Estudio del efecto sumidero de CO2 de los materiales de base cemento. Cemento y Hormigón,* (939), 70-83.

Maldonado N. G. & Carrasco M. F. (Ed) (2016). *"Ese material llamado hormigón".* Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH), Buenos Aires, Argentina.

Norma IRAM 1520 (2002). *Agregados finos. Método de ensayo para la determinación de la densidad relativa real, de la densidad relativa aparente y de la absorción de agua.* Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1533 (2002). *Agregados gruesos. Método de ensayo para la determinación de la densidad relativa real, de la densidad relativa aparente y de la absorción de agua.* Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1546 (2013). *Hormigón de cemento. Método de ensayo de compresión.* Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1624 (2005). *Cemento. Método de ensayo para la determinación de la densidad.* Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1871 (2021). *Hormigón. Método de ensayo para la determinación de la capacidad y el coeficiente de succión capilar de agua del hormigón endurecido.* Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma IRAM 1892 (2022). *Hormigón. Método de ensayo para la determinación del coeficiente de permeabilidad al aire (Kt) del hormigón endurecido.* Instituto Argentino de Normalización y Certificación (IRAM).

Norma UNE-EN 12390-12 (2020). *Determinación de la resistencia a la carbonatación del hormigón. Método de carbonatación acelerada.* Asociación española de Normalización (UNE).

Norma UNE-EN 14630 (2007). *Determinación de la profundidad de carbonatación en un hormigón endurecido por el método de la fenolftaleína.* Asociación española de Normalización (UNE).

Norma UNE 83988-2 (2014). *Determinación de la resistividad eléctrica.* Asociación española de Normalización (UNE).

Polder, R., Andrade, C., Elsener, B., Vennesland, O., Gulikers, J., Weidert, R., & Raupach, M. (2000). *RILEM TC 154-EMC: electrochemical techniques for measuring metallic corrosion*. Materials and structures, 33(10), 603-611.

Purton, M. (2024). *Cement is a big problem for the environment. Here's how to make it more sustainable.* Extraído de https://www.weforum.org/stories/2024/09/cement-production-sustainable-concrete-co2-emissions/ septiembre 2024.

TÓPICO 03

Materiales eléctricos, para sensores o para uso en electrónica

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Estudio de la respuesta fotoconductora y de magnetotransporte de heteroestructuras basadas en $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Study of the photoconductive and magnetic response of heterostructures based in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

Presentación: 26/09/2025

Ana Sofía Pérez Albert[1]
anasofiapa989@gmail.com

Director: Martín Rodrigo Tolosa[1], **Tutores: Germán Bridoux**[1], **Manuel Villafuerte**[1]

1. Laboratorio de Física del Sólido (LAFISO) – Instituto Nacional de Física del Noroeste Argentino (INFINOA), Universidad Nacional de Tucumán (UNT) - CONICET.

Resumen

En este trabajo, se estudian heteroestructuras formadas por películas delgadas de $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ crecidas por deposición de láser pulsado, sobre sustratos de $SrTiO_3(001)$, de amplio interés para dispositivos electrónicos. El transporte eléctrico de estas muestras fue caracterizado en distintas condiciones: con/sin iluminación, y en presencia o ausencia de campo magnético, todo en un rango de temperaturas entre 300K-30K. Los resultados muestran que el campo magnético provoca un corrimiento de la temperatura donde se da la transición metal-aislante hacia temperaturas mayores. Además, la luz induce una transición en la resistencia eléctrica en temperaturas cercanas a la transición estructural cúbica-tetragonal del $SrTiO_3$, siendo esta dependiente de la intensidad lumínica aplicada.

Palabras clave: Heteroestructuras; Películas delgadas; LSMO; STO; Deposición por láser pulsado; Campo magnético; Iluminación; Temperatura de transición metal-aislante; Transición cúbica-tetragonal; Fotoconductividad.

Abstract

In this work, we study heterostructures composed of thin films of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, grown by pulsed laser deposition on $SrTiO_3(001)$ substrates, which are of great interest for electronic devices. The electric transport of these structures was characterized under various conditions: with and without illumination, and in the presence or absence of a magnetic field, all within a 300K-30K temperature range. Our results show that the application of a magnetic field shifts the metal-insulator transition temperature towards higher temperatures. Additionally, illumination induces a transition in electric resistance at temperatures close to the cubic-to-tetragonal structural transition of $SrTiO_3$, which depends on the luminous intensity applied.

Keywords: Heterostructures; Thin films; LSMO; STO; Pulsed laser deposition; Magnetic field; UV light; Metal-insulator transition temperature; Cubic-tetragonal transition; Photoconductivity.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Los óxidos complejos con estructura tipo perovskita han permitido el desarrollo de películas delgadas epitaxiales y sistemas multicapa llamados heteroestructuras. En estos sistemas, las interfaces entre materiales distintos pueden generar fenómenos emergentes ausentes en los componentes individuales (Mannhart & Schlom, 2010).

Una heteroestructura consiste en la deposición controlada de dos o más materiales, capa por capa, sobre un sustrato cristalino. En estos sistemas, las interfaces pueden modificar la distribución de carga, alterar la estructura electrónica o generar acoplamientos entre diferentes grados de libertad (espín, carga, orbitales, red), (Kim *et al.*, 2012; Soleimanpour & Kanjouri, 2014) lo que permite diseñar materiales funcionales a escala nanométrica. Por otro lado, el desajuste de red entre capas y el control de la orientación cristalográfica introducen tensiones (también conocido como 'strain') que pueden modificar la respuesta física de los materiales (Dagotto *et al.*, 2001).

Entre los sustratos más utilizados se encuentra el $SrTiO_3$ (STO), muy valorado por su excelente compatibilidad estructural y su capacidad para promover crecimiento epitaxial de alta calidad (Salomon & Jaime, 2001). Es un aislante con banda prohibida indirecta de 3,20–3,30 eV (Cardona *et al.*, 1965; Capizzi & Frova, 1970), aunque también presenta transiciones directas, como la $X_{5'} \rightarrow X_3$ en 3,46 eV, observada en espectros de absorción óptica (Capizzi & Frova, 1970). El $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), por su parte, es un óxido ferromagnético con fuerte acoplamiento entre propiedades electrónicas y magnéticas. Por debajo de su temperatura de Curie (~350 K) presenta ferromagnetismo y conductividad metálica (Wu, 2023). Esta conductividad mejora notablemente en presencia de un campo magnético debido a la magnetorresistencia colosal (CMR, por sus siglas en inglés), fenómeno en el cual la alineación de espines favorece el transporte de carga (Singh *et al.*, 2023). Estas características hacen del LSMO un electrodo activo y sensible a estímulos magnéticos y térmicos, ideal para explorar acoplamientos funcionales con otras capas.

Cuando el LSMO se fabrica en forma de película ultradelgada, su comportamiento se ve modificado por fenómenos de interfaz que se vuelven dominantes. En una película de LSMO de pocos nanómetros (~7–8 celdas unitarias) crecida sobre STO, las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas son gobernadas por la tensión interfacial, la estequiometría de oxígeno, el acoplamiento octaédrico y los efectos de discontinuidad polar. Esta discontinuidad polar en la interfaz LSMO/STO es particularmente crítica, ya que puede causar una redistribución de carga y el debilitamiento del ferromagnetismo interfacial, dando lugar a una "capa magnéticamente muerta" que reduce la polarización de espín en la superficie (Majumdar & Dijken, 2013).

En este trabajo se estudia una heteroestructura formada por una película ultradelgada de LSMO crecida epitaxialmente sobre un sustrato monocristalino de STO orientado en la dirección (001) por deposición de láser pulsado (PLD). El objetivo es caracterizar las propiedades de transporte eléctrico de la muestra de LSMO/STO, midiendo su resistencia en función de la temperatura, para evaluar su respuesta frente a la aplicación de un campo magnético externo. A su vez, se estudiará el comportamiento fotoconductor del material bajo iluminación ultravioleta (UV), observando también su reacción tanto en ausencia como en presencia de un campo magnético, con el fin de comprender la física subyacente del sistema y evaluar su potencial para aplicaciones tecnológicas futuras.

Desarrollo

Metodología

En este trabajo se utilizó como muestra una película ultradelgada de LSMO, depositada sobre un sustrato monocristalino de STO orientado en dirección (001), con dimensiones 0,5 x 2,5 x 5 mm^3. La capa de LSMO fue depositada mediante PLD, utilizando un láser Nd:YAG operando a una longitud de onda de 266 nm y una frecuencia de 200 Hz.

La deposición se realizó a una temperatura del sustrato de 700 °C, bajo una presión de oxígeno de 150 mTorr, con una fluencia láser de 1,79 J/cm^2 y un total de 2500 pulsos. Finalizada la deposición, la muestra fue enfriada en una atmósfera de oxígeno a 95 Torr. La película de LSMO se creció con un espesor de 3 nm.

Para la caracterización de las muestras, se realizaron contactos eléctricos utilizando cables de oro, los cuales fueron adheridos a la superficie mediante presión utilizando indio como material de unión. La configuración experimental se esquematiza en la Fig. 1. A lo largo del trabajo, nos referiremos a las caracterizaciones correspondientes a la misma como LSMO/STO.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

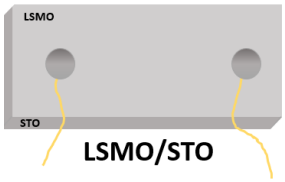


Figura 1: Representación gráfica de los contactos realizados en la muestra.

Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica de la muestra bajo distintas condiciones experimentales, enfriando desde 300K hasta 30K. En primer lugar, se midió la resistencia en oscuridad, tanto en ausencia como en presencia de campo magnético. Posteriormente, se repitieron las mediciones bajo iluminación en el rango del UV, también con y sin aplicación de campo magnético. Los valores de resistencia se midieron con una incertidumbre de 200 ohm mientras que los de temperatura se midieron con una incertidumbre de 0,4K.

Las mediciones se realizaron utilizando un criostato estándar equipado con una ventana óptica, una lámpara de Xe de 1000 W, un monocromador y un electroimán operando con corrientes de 35A. La longitud de onda de la luz incidente se puede variar entre 200 y 800 nm, con una densidad de flujo de aproximadamente 10 μW cm-2 en el rango UV. La velocidad de barrido espectral fue de 0,5 nm/s.

Para evaluar la calidad del depósito de LSMO, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX), utilizando un equipo Empyrean (Malvern Panalytical). Los difractogramas se obtuvieron con radiación CuKα (λ = 0,15418 nm), suprimiéndose la componente CuKβ mediante un filtro de níquel.

Resultados de fotorresistencia

En la Fig. 2 se presentan las curvas de resistencia en función de la temperatura, medidas tanto en oscuro como bajo iluminación con luz UV. Se puede observar que la temperatura donde se da la transición metal-aislante (TMI) no se ve significativamente afectada por la iluminación. Sin embargo, el valor de resistencia asociado a dicha TMI muestra un aumento: en la Fig. 2(a) el aumento es del 15% y en la Fig. 2(b) del 17%. Además, se destaca la aparición de una transición en torno a los 90-105K en las curvas medidas bajo luz UV, cercana a la transición estructural cúbica-tetragonal que presenta el STO en T~105K (Fleury, Scott & Worlock, 1968; Courtens, 1972; Kisiel et al., 2015).

También se observa que las curvas medidas en oscuro y bajo iluminación se cruzan en un punto específico, lo que indica un cambio en la fotoconductividad de negativa a positiva. La temperatura en la que ocurre este cruce varía según la presencia o ausencia de campo magnético: en la Fig. 2(a) se da a T = 145K y en la Fig. 2(b) a T = 102K. Este comportamiento será analizado más adelante.

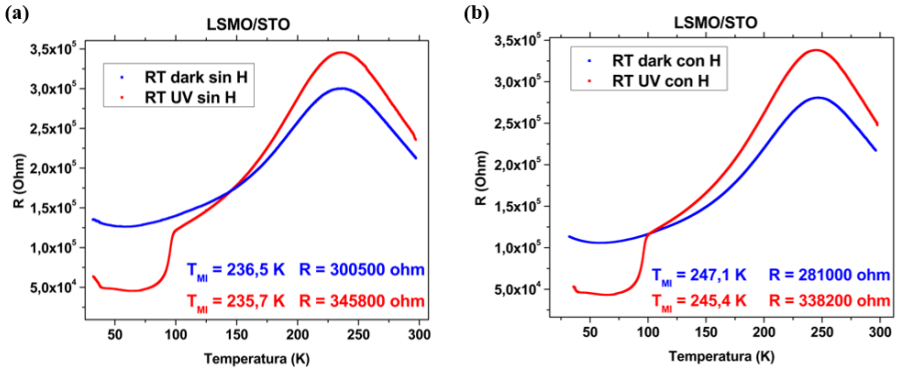


Figura 2: mediciones de resistencia en función de temperatura (a) sin campo magnético y (b) con campo magnético. En azul se muestran los datos obtenidos sin iluminar las muestras y en rojo los datos obtenidos al aplicar iluminación, indicando en cada caso su T_{MI} y su correspondiente valor de resistencia.

En la Fig. 3 se presentan resultados de fotorresistencia (PR, por sus siglas en inglés, definida como $PR = \frac{R_{UV}-R_{Dark}}{R_{Dark}}$). La intersección con el eje de temperatura (X) de la curva roja ocurre a una temperatura más alta que la intersección de la curva azul con el eje de temperatura. Además, se puede apreciar que la disminución de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

fotorresistencia, por debajo de 105K, es menor al aplicar campo magnético: en el caso de la curva roja, la caída es de un 1,64 %, mientras que en la curva azul es de un 1,45 %.

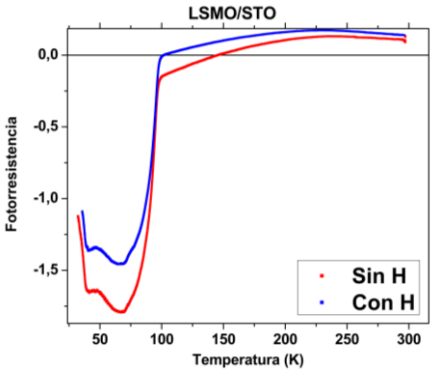


Figura 3: comparación de fotorresistencias obtenidas sin campo (en rojo) y con campo (en azul).

Resultados de magnetotransporte

En la Fig. 4 se muestran curvas de resistencia en función de la temperatura, obtenidas en ausencia de campo magnético y posteriormente bajo la aplicación de un campo magnético externo. La presencia del campo magnético induce un desplazamiento de la T_{MI} hacia valores más altos, acompañado por una disminución en la resistencia correspondiente a T_{MI}. Los porcentajes de disminución observados son los siguientes: en la Fig. 4(a), 6,5% y en la Fig. (b), 2,2%. Estos resultados son consistentes con lo reportado previamente por Kawasaki *et al.* (1999) en muestras similares ($La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$).

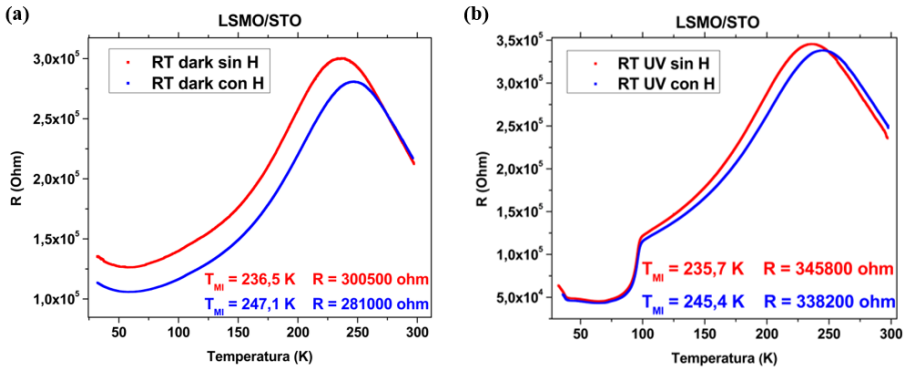


Figura 4: mediciones de resistencia en función de temperatura en (a) oscuro y (b) con luz. En azul se muestran los datos obtenidos sin iluminar las muestras y en rojo los datos obtenidos al aplicar iluminación, indicando en cada caso su T_{MI} y su correspondiente valor de resistencia.

Resultados de fotoconductividad

La figura 5 muestra el espectro de fotoconductividad obtenido para el LSMO/STO en T = 52K. La fotoconductividad (PC) se puede definir como $PC = \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{Dark}}}{\frac{1}{R_{Dark}}}$. Si se asume que la misma es proporcional al coeficiente de absorción óptico, es posible obtener la energía de la banda prohibida para la muestra estudiada. El mejor ajuste por encima del 'onset' de energía se obtiene utilizando una relación lineal entre PC^2 y la energía: $PC^2 \propto E\text{-}E_g$, donde E_g será el gap efectivo de energía, y que se puede observar en la Fig. 5. Esto implica, además, que se obtuvieron gaps de energía directos (Figueroa *et al.*, 2023). En este caso, se determinó un valor de $E_G = (3{,}3 \pm 0{,}2)eV$, el cual coincide con el valor de gap directo reportado previamente por Bridoux *et al.* (2015).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

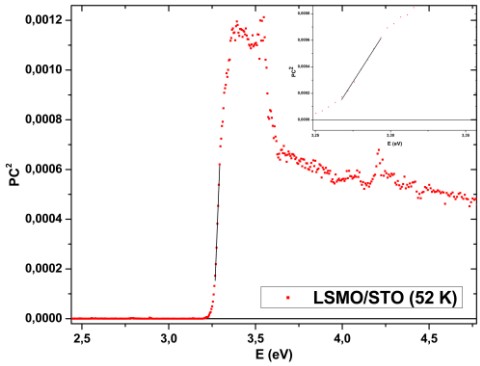


Figura 5: espectro de PC^2 para la muestra estudiada. El ajuste lineal correspondiente se muestra en el inset.

Como es bien conocido, el STO es un semiconductor tipo n con Eg directo de 3,4 eV e indirecto de 3,2 eV, y su función de trabajo es de 4,2 eV. Por otro lado, el LSMO es un semiconductor tipo p cuya función de trabajo es de 4,8 eV, que conduce principalmente por huecos. Como el LSMO posee un espesor de 3nm, en la interfaz de la película LSMO/STO se produce un 'escalón' de energía potencial eléctrica.

Bajo iluminación UV, los electrones pertenecientes al STO se excitan desde la banda de valencia hacia su banda de conducción y son transferidos hacia la capa de LSMO, donde se recombinan con huecos. Debido a esto, la densidad de portadores presentes en el LSMO disminuye, produciendo que la conducción eléctrica baje y, por ende, que la resistencia suba. Este proceso se traduce en una predominación de PC negativa que se da para temperaturas altas.

De forma simultánea, otros electrones fotoexcitados en el STO no logran cruzar la interfaz y son rápidamente capturados en defectos de nivel profundo, como vacancias de oxígeno. Estos electrones atrapados actúan como centros de dispersión adicionales, obstaculizando el movimiento de otros portadores y provocando una fotoconductividad positiva.

A medida que la temperatura disminuye, el sistema se acerca a un punto de cruce (el cual se observa en la Fig. 2), y la fotoconductividad cambia de signo: la fotoconductividad negativa deja de ser predominante frente a la positiva. Los electrones que fueron transferidos al LSMO intentan regresar al STO, para lo cual deben superar una barrera de energía potencial en la interfaz. Es decir, el electrón tendrá que "escalar" nuevamente la misma barrera de desfase para reingresar a la banda de conducción del STO. Además, las trampas de nivel profundo (vacancias de oxígeno o pares Ti-O) actúan como 'deep traps' que dificultan aún más el flujo inverso. En consecuencia, el electrón debe superar tanto la barrera de desfase de bandas como la energía de enlace de las trampas para regresar a la banda de conducción del STO.

Por debajo de la temperatura donde se da la transición cúbica-tetragonal en el STO, pueden ocurrir dos mecanismos que favorecen la presencia de PC positiva. En el primero, la transición indirecta del gap de STO se vuelve más eficiente por la presencia de un fonón que ayuda a los electrones a saltar hasta la banda de conducción al brindarles la energía y momento suficiente para hacerlo (Bridoux *et al.*, 2015). El segundo mecanismo propone un doblamiento de la zona de Brillouin donde, debido a la transición cúbica-tetragonal, la banda que realiza la transición indirecta se 'dobla' y se convierte en directa. Esto potencia la PC positiva por debajo de la transición estructural.

Conclusiones

En este trabajo, se estudió el transporte magnético y la respuesta fotoconductora de una heteroestructura de LSMO crecida epitaxialmente sobre STO. Al iluminar con luz UV, se observó un aumento en la resistencia asociada a la temperatura de transición metal-aislante (T_{MI}) en comparación con su valor medido en oscuro. Además, aparece una transición en la resistencia no reportada previamente en la literatura en el rango de 90-105K, próxima a la transición estructural cúbico-tetragonal del STO, acompañada de un aumento en la fotoconductividad por debajo de dicha temperatura. Por otro lado, al aplicar un campo magnético externo, la T_{MI} se desplazó hacia temperaturas más altas, y la resistencia correspondiente a cada T_{MI} disminuyó.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se detectó, además, una fotoconductividad negativa para temperaturas altas y positiva para temperaturas bajas. Este cambio de comportamiento se teoriza como el resultado de una competencia entre procesos: a altas temperaturas, la transferencia de electrones del STO al LSMO y el atrapamiento de electrones en defectos del STO aumenta la resistencia del sistema provocando una fotoconductividad negativa. A bajas temperaturas, el plegamiento de la zona de Brillouin y la asistencia de fonones facilitan que los electrones alcancen la banda de conducción, disminuyendo la resistencia y produciendo una fotoconductividad positiva.

La relevancia de este trabajo radica en haber caracterizado materiales ampliamente estudiados, es decir, el LSMO y el STO, bajo condiciones poco exploradas, en particular con espesores ultradelgados de 3 nm, abriendo nuevas posibilidades para estudios futuros en estructuras de LSMO/STO sometidas a diferentes tratamientos térmicos y para la aplicación en nuevas tecnologías y en la industria.

Referencias

Bridoux, G., Villafuerte, M. J., Ferreyra, J. M., Bachi, N., Figueroa, C. A., Heluani, S. P. (2015). Study of the light-induced metal–insulator transition in $SrTiO_3$ by photoresistance spectroscopy. Physical Review B, 92(15), 155202. doi:10.1103/PhysRevB.92.155202

Courtens, E. (1972). Birefringence of $SrTiO_3$ produced by the 105°K structural phase transition. Physical Review Letters, 29(20), 1380. doi:10.1103/PhysRevLett.29.1380

Dagotto, E., Hotta, T., & Moreo, A. (2001). Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation. Physics Reports, 344(1–3), 1–153. doi:10.1016/S0370-1573(00)00121-6

Figueroa, C., Villafuerte, M., Straube, B., Ferreyra, J., Navarro, C., Runco Leal, V., & Bridoux, G. (2023). The role of defects in the persistent photoconductivity of $BaSnO_3$ thin films. Journal of Physics: Condensed Matter, 35(16), 165703. doi:10.1088/1361-648X/acbcb7

Fleury, P. A., Scott, J. F., & Worlock, J. M. (1968). Soft phonon modes and the 110°K phase transition in $SrTiO_3$. Physical Review Letters, 21(1), 16. doi:10.1103/PhysRevLett.21.16

Gong, L., et al. (2023). Large-area crystalline $BaSnO_3$ membranes with high electron mobilities. ACS Applied Electronic Materials, 5(6), 2282–2288. doi:10.1021/acsaelm.9b00215

Kawasaki, M., Izumi, M. & Tokura, Y. (1999). Perfect epitaxy of perovskite manganite for oxide spin-electronics. Materials Science and Engineering: B, 63(1–2), 49–57. doi:10.1016/S0921-5107(99)00051-3

Kim, H. J., Kim, U., Kim, T. H., et al. (2012). High mobility in a stable transparent perovskite oxide: $BaSnO_3$. Nature Materials, 11(11), 1030–1035. doi:10.1143/APEX.5.061102

Kisiel, M., Pellegrini, F., Santoro, G. E., Pawlak, R., Benassi, A., Gysin, U., Buzio, R., Gerbi, A., Meyer, E., & Tosatti, E. (2015). Noncontact atomic force microscope dissipation reveals a central peak of $SrTiO_3$ structural phase transition. Physical Review Letters, 115(4), 046101. doi:10.1103/PhysRevLett.115.046101

Majumdar, S., & Dijken, S. (2013). Pulsed laser deposition of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$: Thin-film properties and spintronic applications. Journal of Physics D: Applied Physics, 47(3), 034010. doi:10.1088/0022-3727/47/3/034010

Mannhart, J., & Schlom, D. G. (2010). Oxide interfaces—An opportunity for electronics. Science, 327(5973), 1607–1611. doi:10.1126/science.1181862

Salamon, M. B., & Jaime, M. (2001). The physics of manganites: Structure and transport. Reviews of Modern Physics, 73(3), 583–628. doi:10.1103/RevModPhys.73.583

Singh, P., Swartz, A., Hong, S., Hwang, Y. (2019). Large-Area Crystalline BSO Membranes with High Electron Mobilities. *ACS Applied Electronic Materials*, 1(7), 1269–1274 doi:10.1021/ACSAELM.9B00215

Soleimanpour, A. M., & Kanjouri, F. (2014). Structural, electronic and optical properties of cubic $BaSnO_3$: First-principles calculations. Physica B: Condensed Matter, 432, 16–20. doi:10.1016/j.physb.2013.09.004

Wu, Z. (2023). Atomic and electronic structures of the interfaces between perovskite $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ and brownmillerite $SrCoO_{2.5}$. Physica Status Solidi (b), 260(3), 2200399. doi:10.1002/pssb.202200399

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Desarrollo y fabricación de filamentos de PLA-Cu para manufactura aditiva FDM

Development and production of PLA-Cu filaments for FDM additive manufacturing

Presentación: 25/09/2025

Leticia Martina Prado Lencina[1], Melina de Lourdes Fasulo[1]
leti.prado.2016@gmail.com

Director: Roberto Lucci[1]

1. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Argentina.

Resumen

Este trabajo presenta resultados experimentales en la fabricación de filamentos compuestos de matriz polimérica y refuerzo metálico, empleando Ácido Poliláctico (PLA) como matriz y partículas de cobre (Cu) como refuerzo. Los filamentos desarrollados presentaron el potencial para aplicaciones en manufactura aditiva (impresión 3D), usando la técnica Fused Deposition Modeling (FDM) y su posterior sinterización mediante técnicas pulvimetalúrgicas. Para esto, se estudió la preparación de la mezcla de materiales compuestos, el proceso de extrusión y las variables sinterización del cobre. Asimismo, se analizó el comportamiento del material compuesto del filamento durante su preparación, sus características macroscópicas y microscópicas, así como la composición química resultante. En otro orden, se establecieron las condiciones de extrusión de los filamentos compuestos y la distribución resultante del refuerzo en el filamento obtenido. Por último, se establecieron las condiciones del proceso de sinterización de las partículas de Cu a partir de las características metalográficas conseguidas.

Palabras clave: PLA-Cu, impresión 3D, FDM, extrusión, sinterización, materiales compuestos.

Abstract

This work reports on the experimental development of metal-reinforced polymer matrix composite filaments, utilizing polylactic acid (PLA) as the matrix and copper (Cu) particles as the reinforcing phase. The filaments were engineered for potential application in additive manufacturing via Fused Deposition Modeling (FDM), followed by sintering using powder metallurgy techniques. The study addressed the formulation of the composite feedstock, optimization of extrusion parameters, and the influence of sintering conditions on the densification and microstructural evolution of copper. Comprehensive characterization was conducted to assess the composite behavior during filament production, including morphological (macro- and microstructural) analysis and chemical composition. The distribution and dispersion quality of Cu particles within the PLA matrix were examined post-extrusion. Additionally, sintering parameters were established based on the metallographic and structural characteristics obtained, providing a foundation for future integration into functional additive manufacturing workflows.

Keywords: PLA-Cu, 3D printing, FDM, Extrusion, Sintering, Composite materials.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Los materiales compuestos, como se esquematizan en la figura 1, representan una clase de materiales con gran versatilidad debido a la posibilidad de combinar propiedades físicas, químicas y mecánicas de diferentes componentes para formar sistemas sinérgicos [1]. Particularmente, los compuestos de matriz polimérica reforzada han cobrado relevancia en la industria y la investigación, dada su baja densidad, facilidad de procesamiento y posibilidad de personalización funcional (Mallick, 2008).

El ácido poliláctico (PLA) es un biopolímero derivado de recursos renovables, como el almidón de maíz, ampliamente utilizado en manufactura aditiva por su buena procesabilidad, biodegradabilidad y bajo impacto ambiental (Zhang, 2020). No obstante, sus propiedades mecánicas y térmicas pueden resultar limitantes para ciertas aplicaciones funcionales. En este sentido, la incorporación de polvo de cobre permite mejorar conductividad, densidad y posibilidades de sinterización, transformando el compuesto en un precursor potencial de piezas metálicas.

El presente trabajo tuvo como objetivo desarrollar un filamento compuesto de PLA reforzado con partículas de Cu, apto para impresoras 3D por FDM, que combine la facilidad de procesamiento del PLA con las propiedades del Cu. Se propuso también establecer las condiciones de extrusión y sinterización, así como la caracterización de las diferentes etapas del proceso de fabricación, como el producto obtenido (Hoskins, 2017; Prado Lencina, 2024).

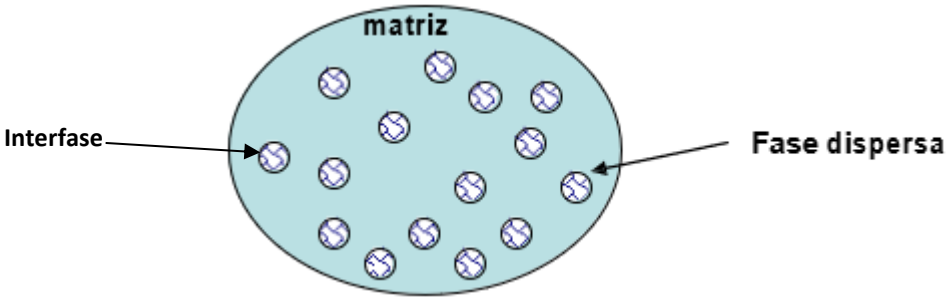


Figura 1: Esquema de un material compuesto mostrando matriz, refuerzo e interfase (Aragonez, 2024) .

Desarrollo

Metodología

Para la formulación del filamento, se emplearon pellets de PLA grado 4043D marca Ingeo y polvo de Cu electrolítico al 99,9% de pureza. Se empleó una proporción del 30% de PLA y 70% de Cu en peso. La mezcla de los componentes se realizó mediante agitación mecánica, seguido de una fusión en mufla a 250 °C durante 30 a 45 minutos, con el objetivo de homogenizar la mezcla de los componentes empleados y obtener escamas una vez colada y solidificada la mezcla. Por último, estas escamas fueron trituradas para obtener pellets aptos para la extrusión.

El proceso de obtención del filamento de material compuesto, se llevó a cabo por extrusión con una extrusora marca Filastruder a una temperatura de 180 °C.

Para la sinterización del Cu se utilizó un horno SentroTech, equipado con una bomba a vacío marca Edwards. Para el proceso de sinterización se emplearon temperaturas de 850 °C y 950 °C, tiempo de permanencia de 5 horas y atmósfera de alto vacío a 10^{-6} mbar de presión.

Para la caracterización macrográfica se empleó una lupa estereoscópica marca Motic. La estructura microscópica y la composición química, se evaluó con microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS), empleando un microscopio FE-SEM Carl Zeiss Σigma.

La figura 2 muestra en forma esquemática un diagrama de flujo que resume las etapas del proceso de fabricación de filamentos PLA-Cu.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

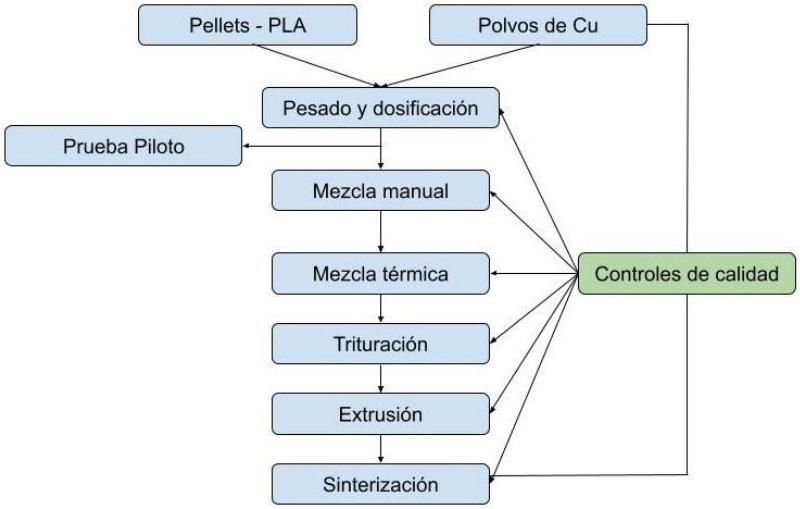


Figura 2: Diagrama de flujo del proceso de fabricación del filamento de PLA-Cu [4].

Resultados y discusiones

Caracterización de la materia prima

A fin de verificar las propiedades la materia prima a emplear, se evaluaron los pellets de PLA y el polvo de Cu. Mediante SEM-EDS, se estimó en forma cualitativa la morfología, homogeneidad y composición química de los pellets utilizados. En su mayoría, se observaron pellets en forma de ovoides, con distribución de tamaños homogénea y presencia de algunas discontinuidades superficiales como pliegues, hendiduras y falta de llenado (figura 3a y 3b). El resultado del análisis químico verificó la presencia de C y O (figura 3c), los que son parte de los principales elementos que componen el PLA (Prado Lencina, 2024), así como la presencia de trazas de Na, Cl y Ca, posiblemente, heredadas del proceso de obtención de pellets.

El polvo de Cu presentó partículas con variabilidad de tamaño (Figura 4), comprendidos entre 5 a 80 µm, con morfologías tales como formas esféricas (flechas azules), irregulares (flechas verdes), fragmentadas (flechas rojas) y aglomeradas (flechas amarillas) [4] (Prado Lencina, 2024).

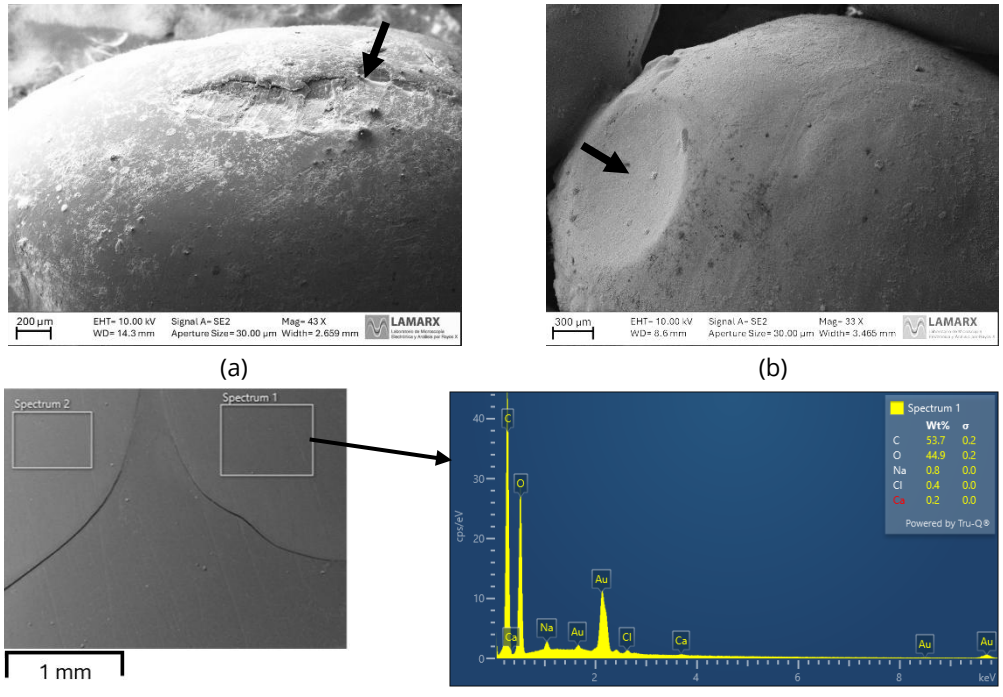


Figura 3: Imágenes y análisis SEM-EDS en pellets de PLA. (a) y (b) Tamaño y forma de pellets. Magnificación: 43x y 33x, respectivamente. (c) Zona de análisis químico y espectro de rayos X de los elementos detectados.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

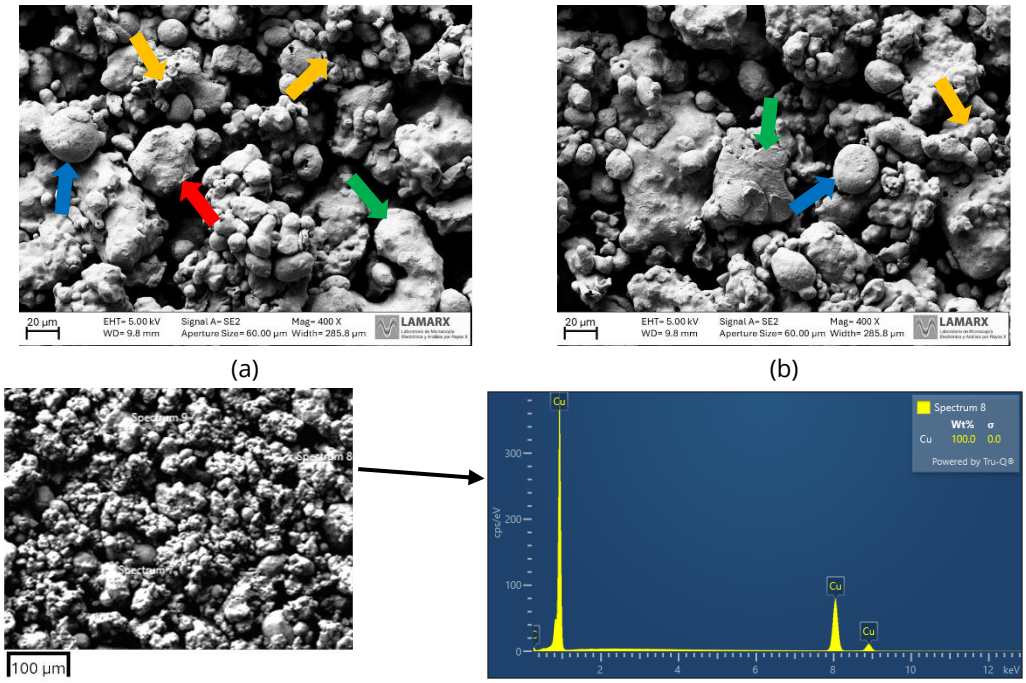


Figura 4: Imágenes y análisis SEM-EDS en el polvo de Cu. (a) y (b) Tamaño y morfología de las partículas. Magnificación: 400x. (c) Zona de análisis químico y espectro de rayos X del polvo de Cu.

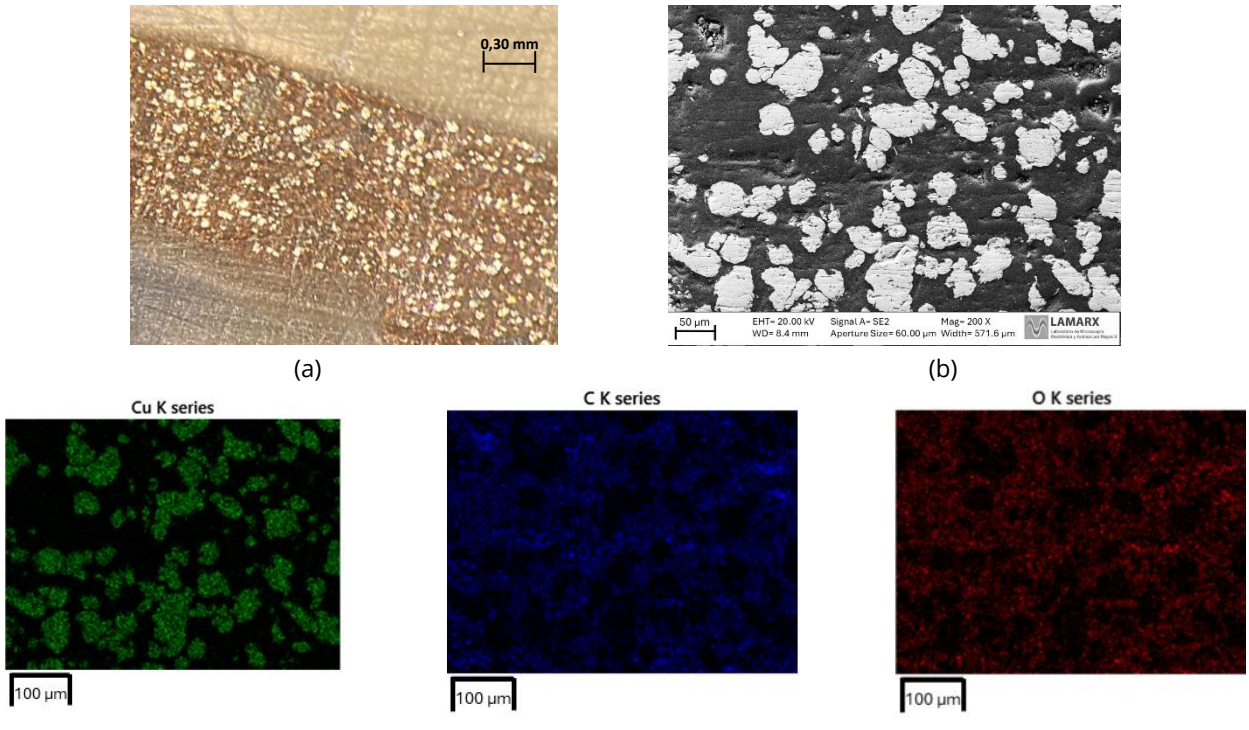


Figura 5: Filamento de PLA-Cu. (a) Imagen macrográfica de la sección longitudinal del filamento. Magnificación: 7,5x. (b) Imagen SEM en las escamas empleadas para fabricar el filamento. Magnificación: 200x. (c) Mapas de composición elemental sobre las escamas empleadas para fabricar el filamento de PLA-Cu.

Extrusión del filamento PLA-Cu

Con una temperatura de 180 °C y caudal de extrusión hasta 250 g/hora, se logró la obtención de un filamento continuo, con buen nivel de homogeneidad y distribución de partículas de Cu en la PLA (Figura 5). Sin embargo, al incrementar la velocidad de extrusión, se observaron heterogeneidades superficiales, con falta de mezclado

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

entre el PLA y las partículas de Cu (Figura 6), dando como resultado zonas segregadas entre el material de la matriz (flechas negras) y el refuerzo (flechas rojas).

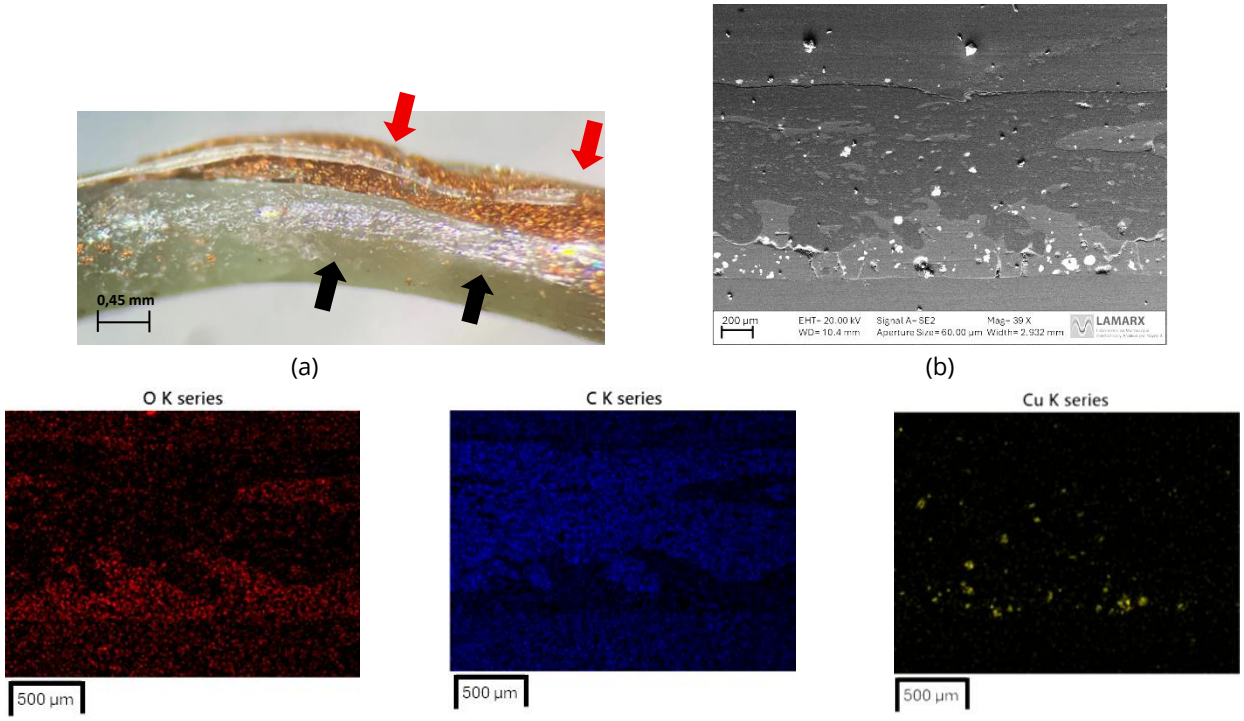
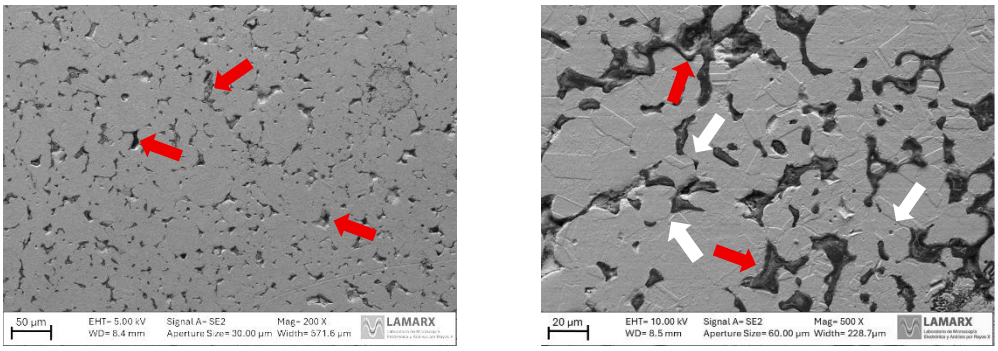


Figura 6: Filamento de PLA-Cu defectuoso. (a) Imagen macrográfica del filamento defectuoso. Magnificación: 7,5x. (b) Imagen SEM en la sección longitudinal del filamento. Magnificación: 39x. (c) Mapas de composición química elemental sobre la sección longitudinal del filamento de PLA-Cu defectuoso.

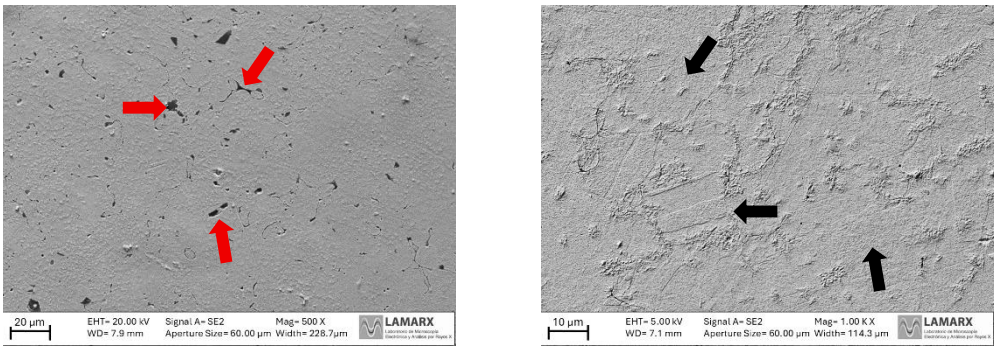
Sinterización

Las muestras sinterizadas a 850 °C exhibieron una elevada porosidad residual y una coalescencia deficiente entre las partículas de Cu. La microestructura mostró excesiva porosidad (flechas rojas) y una morfología con partículas aún discretas, unidas por puentes metálicos poco desarrollados y sin consolidación efectiva, mostrando una limitada unión metal-metal (flechas blancas), lo cual es característico de un proceso de sinterización incompleto (figuras 7a y 7b).

El aumento de temperatura de sinterización a 950 °C produjo una sinterización más efectiva. Las partículas de Cu mostraron una mayor coalescencia (flechas negras) y una microestructura más compacta, es decir, con menor cantidad de porosidad remanente (flechas rojas) (figuras 7c y 7d).



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



(c) (d)

Figura 7: Imágenes SEM de las partículas de Cu sinterizadas. (a) y (b) Microestructura resultante con sinterización a 850 °C. Magnificación: 200x y 500x, respectivamente. Ataque: HCl-$FeCl_3$. (c) y (d) Microestructura resultante con sinterización a 950 °C. Magnificación: 500x y 1000x, respectivamente. Ataque: HCl-$FeCl_3$.

Conclusiones

Se desarrolló un filamento compuesto de PLA-Cu mediante extrusión con caudal de 250 g/hora y temperatura de 180 °C a partir de escamas previamente fabricadas con pellets de PLA y Cu en polvo. En las condiciones adecuadas, el filamento presentó una distribución homogénea de las partículas de Cu en la matriz de PLA.

Se establecieron las condiciones de sinterización del polvo de Cu empleado, obteniéndose los mejores resultados para una temperatura de sinterización de 950 °C, tiempo de 5 horas y atmósfera de alto vacío a 10^{-6} mbar de presión. De esta manera, se consiguió una adecuada coalescencia de las partículas por difusión en estado sólido.

Se constituyeron las condiciones para futuras investigaciones en el diseño de materiales compuestos de matriz polimérica de PLA con refuerzo metálico de Cu en polvo. Siendo potencialmente aplicables para tecnologías de manufactura aditivas FDM y fabricación de piezas personalizadas con propiedades metálicas desde una matriz polimérica. Sin embargo, esto último debe continuar estudiándose para establecer las condiciones óptimas para la impresión 3D de los filamentos compuestos de PLA-Cu obtenidos.

Referencias

Aragonez, M., & Del Río, C. (2024). Fabricación de filamento de PA6 reforzado con 40% de fibra de carbono para impresión 3D. UTN-FRC.

Hoskins, J. N., Grate, J. W., & Wilson, A. K. (2017). Sintering effects on conductivity of copper–polymer composites. Journal of Materials Science, 52(12), 6987–7002.

Mallick, P. K. (2008). Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design (3rd ed.). CRC Press. ISBN: 9781420044832

Prado Lencina, L. M., & Fasulo, M. L. (2024). Desarrollo y fabricación de filamentos de PLA-Cu para manufactura aditiva FDM. UTN-FRC.

Zhang, H., & Wang, C. (2020). Advances in conductive polymer–metal composites. Polymer Composites, 41(9), 3675–3690.

TÓPICO 04

Materiales para la industria química o petroquímica

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Óxidos mixtos compuestos por Zn/Al, Ni/Al y Mg/Al como potenciales catalizadores para la obtención de flavanonas

Mixed oxides composed of Zn/Al, Ni/Al, and Mg/Al as potential catalysts for the production of flavanones

Presentación: 25/09/2025

Emiliano G. Fassola[1,2]
emiliano.fassola@gmail.com.ar

Director: Analía L. Cánepa[1,2]**, Mario R. Modesti**[1]**, D. M. Eugenia Alvarez**[1,2]**, Silvia N. Mendieta**[1,2]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Córdoba, Argentina.
2. Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.

Resumen

Se sintetizaron óxidos mixtos de Mg/Al, Ni/Al y Zn/Al a partir de hidróxidos dobles laminares mediante coprecipitación y post calcinación. Los materiales fueron caracterizados fisicoquímicamente, revelando que los mismos presentan diferencias morfológicas y estructurales. Se destaca entre éstos, los compuestos por Mg/Al por su mayor área superficial, volumen de poro y sitios básicos. Estos materiales fueron evaluados en reacción de condensación de Claisen-Schmidt. Los resultados mostraron que los óxidos Mg/Al lograron una conversión del sustrato para obtener flavonoides con propiedades antioxidantes, confirmando su eficacia catalítica y potencial uso como alternativa frente a los métodos convencionales basados en catalizadores homogéneos.

Palabras clave: Óxidos Mixtos; Basicidad, Acidez; Reacciones de Condensación.

Abstract

Mixed oxides of Mg/Al, Ni/Al, and Zn/Al were synthesized from layered double hydroxides by coprecipitation and post-calcination. The materials were physicochemically characterized, revealing their morphological and structural differences. Among these, the Mg/Al compounds stand out due to their larger surface area, pore volume, and basic sites. These materials were evaluated in a Claisen-Schmidt condensation reaction. The results showed that the Mg/Al oxides achieved substrate conversion to obtain flavonoids with antioxidant properties, confirming their catalytic efficacy and potential use as an alternative to conventional methods based on homogeneous catalysts.

Keywords: Mixed Oxides; Basicity, Acidity; Condensation Reactions.

Introducción

El avance en la medicina ha proporcionado un gran desarrollo de productos farmacéuticos. Estos nuevos principios activos han permitido reducir tanto la duración de los tratamientos como la frecuencia de hospitalizaciones. Entre estos compuestos destacan las chalconas y flavanonas, debido a su amplio espectro de aplicaciones, que abarca desde propiedades bioactivas hasta usos en la industria cosmética. Por ejemplo, la 6-

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

hidroxiflavanona presenta actividad antioxidante capaz de proteger el ADN contra el daño oxidativo y presenta un efecto citotóxico ante células leucémicas (Łodyga-Chruścińska, y otros, 2019).

Una estrategia para la obtención de estos compuestos es a partir de la condensación de Claisen-Schmidt entre benzaldehídos y 2-hidroxiacetofenonas. Como producto de esta reacción se obtienen chalconas, las cuales pueden isomerizarse posteriormente para generar flavanonas.

Comúnmente, se emplean bases fuertes como hidróxidos alcalinos o etóxidos de sodio en calidad de catalizadores homogéneos (Moorthy, Singh, Singh, & Gupta, 2006). Sin embargo, conlleva a la generación de grandes cantidades de subproductos, esta situación dificulta la purificación del producto deseado y complica el manejo de residuos. Ante estas limitaciones, surge la necesidad de implementar tecnologías más sustentables, como el empleo de catalizadores heterogéneos, que ofrecen ventajas en cuanto a manipulación, almacenamiento y disposición final.

En este contexto, los hidróxidos dobles laminares (HDL) constituyen una clase de materiales con estructura laminar aniónica similar a la de la hidrotalcita. Su fórmula general es $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}$ $((A^{n-})_{x/n})\cdot mH_2O$, donde M^{2+} representa cationes divalentes como Mg^{2+}, Zn^{2+} o Fe^{2+}; M^{3+} corresponde a cationes trivalentes tales como Al^{3+} o Fe^{3+}; y A^{n-} es un anión interlaminar, como $(CO_3)^{2-}$, Cl^-, $(NO_3)^-$, $(SO_4)^{2-}$ o incluso biomoléculas (Evans & Slade, 2005). El valor de x, indica la fracción molar del catión trivalente, debe situarse en el intervalo $0{,}20 \leq x \leq 0{,}33$ para asegurar la formación de fases puras tipo hidrotalcita.

Mediante tratamiento térmico, los HDL pueden transformarse en óxidos mixtos (OM). Estos materiales presentan características atractivas como bajo costo, facilidad de síntesis, reutilización y ser amigables con el medio ambiente (Tang, y otros, 2020). Estos OM han demostrado una notable eficiencia como catalizadores en reacciones de síntesis orgánica y química fina. Su estructura permite una adecuada dispersión de los metales que lo componen, lo que incrementa la disponibilidad de sitios básicos activos, favoreciendo la interacción con los sustratos (Bankauskaite & Baltakys, 2011). Los OM son capaces de albergar sitios básicos de Bronsted, lo que los vuelven especialmente útiles en reacciones orgánicas como las condensaciones de Knoevenagel, reacciones aldólicas y Claisen-Schmidt utilizadas en la síntesis de chalconas. Además, su composición puede incluir metales como Ni, Zn o Cu, lo cual introduce sitios ácidos de Lewis que contribuyen a estabilizar especies intermedias durante el proceso catalítico (Kunde, Gade, Kalyani, & Gupte, 2009).

En el presente trabajo se propone evaluar las propiedades que los metales Zn, Mg y Ni proveen a los OM en la síntesis de chalconas y flavanonas.

Desarrollo

Metodología

Los materiales fueron sintetizados por coprecipitación con una relación catiónica teórica (M^{2+}/Al^{3+}) de 3:1. En todos los casos se prepararon dos soluciones (A y B); la solución A es una disolución 0,75M de cloruros de los cationes utilizados (Mg^{2+}= Zn, Ni y Mg; M^{3+} = Al), la solución B contiene 0,088M de Na_2CO_3 y 1M de NaOH. Ambas soluciones fueron adicionadas bajo vigorosa agitación, a velocidad constante de 60 mL/h sobre 100 mL de agua destilada, el pH se mantuvo constante en 10 ± 0,2. Una vez finalizado el goteo se dejó envejecer durante 12 h, para luego lavarla con agua destilada hasta pH 7 y secarla a 90 °C durante 18 h (Bálsamo, Mendieta, Vasiliev, & Crivello, 2019). Para obtener los óxidos mixtos, los sólidos se calcinaron a 450°C en atmósfera de aire, durante 9 horas.

La estructura cristalina se analizó mediante difracción de rayos X (DRX), con un equipo PHILIPS PW3830 de radiación CuKα, a una velocidad de corrido de ¼ min en 2θ de 5° a 80°. Se estudiaron las bandas características del material mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), con un equipo Nicolet S10i, soportadas en pastillas de KBr. Las características morfológicas fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un microscopio FE-SEM Carls Zeiss Σigma. El área superficial específica se determinó mediante adsorción de N_2 con un analizador automático Micromeritics ASAP 2020. Las muestras se desgasificaron previamente in situ a 450 °C al vacío durante 4 h. La basicidad de los materiales fue determinada por desorción a temperatura programada (TPD) con CO_2 con un equipo Micromeritics TPx 2720 con detector de conductividad térmica y la acidez mediante TPD con NH_3 con un equipo Micrometrics AUTOCHEM III 2930.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La reacción de condensación entre 2,5 dihidroxiacetofenona (DHAF) y benzaldehído se realizó en reactores batch de vidrio cerrados a una temperatura de 120 °C con presión autogenerada y agitación magnética. Se utilizaron 0,2 mmol de DHAF con 1,5 equivalentes de benzaldehído, se utilizó 1 mL de benceno como solvente y 30% del catalizador con respecto a la DHAF. Las mezclas de reacciones fueron filtradas, diluidas y analizadas mediante cromatografía liquida de alto rendimiento en un equipo Perkin Elmer Serie 200, con detector UV-Visible.

Resultados de análisis por DRX

Los difractogramas de los HDL precursores sin calcinar se pueden observar en la Figura 1A. Todos los materiales sintetizados presentan los picos correspondientes a los planos, típicos de materiales tipo brucita (PCDFWIN 70-2151) y planos asociados a ángulos mayores, lo que sugiere la formación de capas de alto ordenamiento tridimensional, este comportamiento es más evidente en los materiales HDL-Zn/Al y HDL-Mg/Al. En los HDL-Zn/Al, además de las señales mencionadas se pueden observar picos correspondientes a los planos a 34° y 38° de 2θ, ambos relacionados a óxidos de cinc (PCPDFWIM 80-0075).

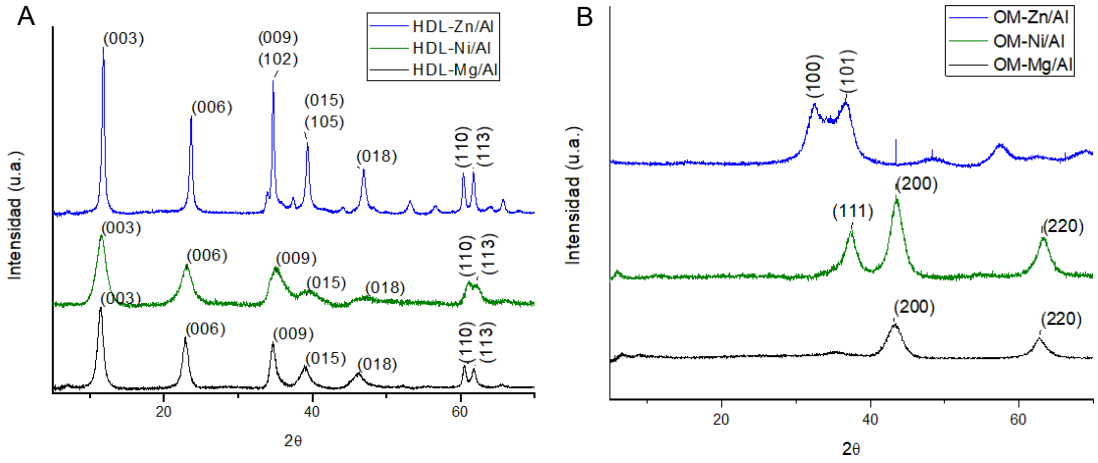


Figura 1: (A) Perfiles DRX de HDL. (B) Perfiles DRX de OM.

En la figura 1B se puede observar los difractogramas correspondientes a los OM. En todos los casos, al ser calcinados, la estructura de cristalina tipo brucita desaparece, y se forman fases cristalinas de distintos óxidos dispersos en esta matriz amorfa de Al-O. Los OM-Zn/Al muestran los planos (100) y (101), que se pueden atribuir a óxidos de cinc fase zincita (PCPDFWIM 80-0075). Por su parte, los OM-Ni/Al presentan los planos (111), (200) y (220) correspondiente a NiO en su fase bunsenita (JCPDS 00-001-1239). En el caso de los OM-Mg/Al, los picos correspondientes de los planos (200) y (220), sugiere la formación de MgO en su fase periclasa (PCPDFWIN 78-043).

Resultados espectroscopia FTIR

Se analizaron los espectros de absorbancia FTIR de los HDL (Figura 2A) y los OM (Figura 2B). Se puede observar, en todos los casos, una banda entre 3300 y 3700 cm^{-1}, y a los 1650 cm^{-1}, las cuales se relacionan con las vibraciones de estiramiento y flexión de los grupos OH, respectivamente. Las bandas observadas por debajo de 1000 cm^{-1} (400 - 800 cm^{-1}) corresponden a las vibraciones reticulares características de Mg-O, Zn-O, Ni-O y Al-O.

Al comparar los espectros de las Figuras 2 (A y B) se puede observar que la banda a 1450 cm^{-1} asociada con la vibración de estiramiento asimétrico del anión CO_3^{2-} esta solo presente en los HDL. Esta señal desaparece luego de ser calcinados, indicando la eliminación de los aniones CO_3^{2-} presente en el material.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

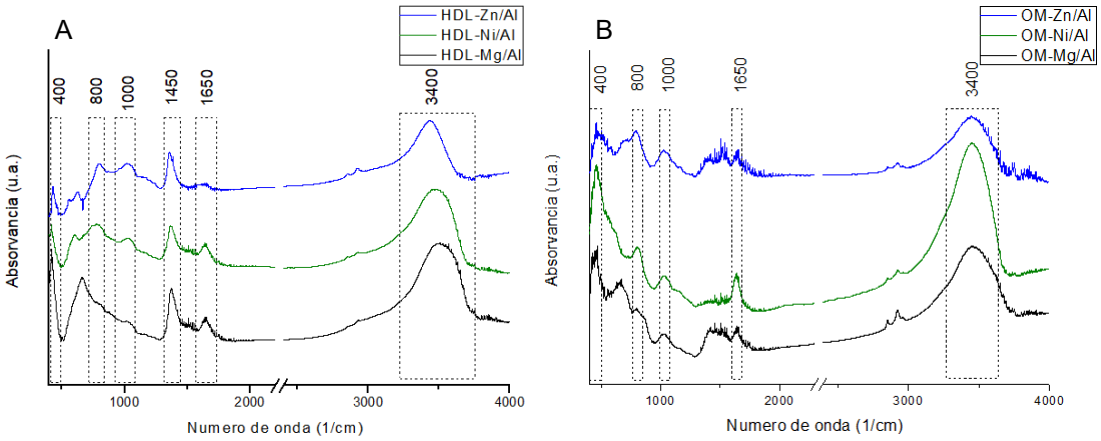


Figura 2: Espectros FTIR de (A) HDL y (B) OM.

Resultados de microscopía SEM

Las micrografías de los HDL sintetizados se pueden observar en la Figura 3. Los materiales muestran variaciones morfológicas entre sí. Los HDL-Mg/Al presentaron una estructura altamente porosa de láminas, formando agregados denominados como "rosa de arena" (Santos, Tronto, Briois, & Santilli, 2017). Mientras que los HDL-Zn/Al exhiben láminas un poco más dispersas y de mayor espesor, posiblemente producido por la presencia de los óxidos de zinc evidenciados por DRX. Para los HDL-Ni/Al, se identifica la presencia de láminas delgadas dispuestas de manera compacta, lo que se relaciona con el bajo grado de ordenamiento tridimensional observado mediante DRX.

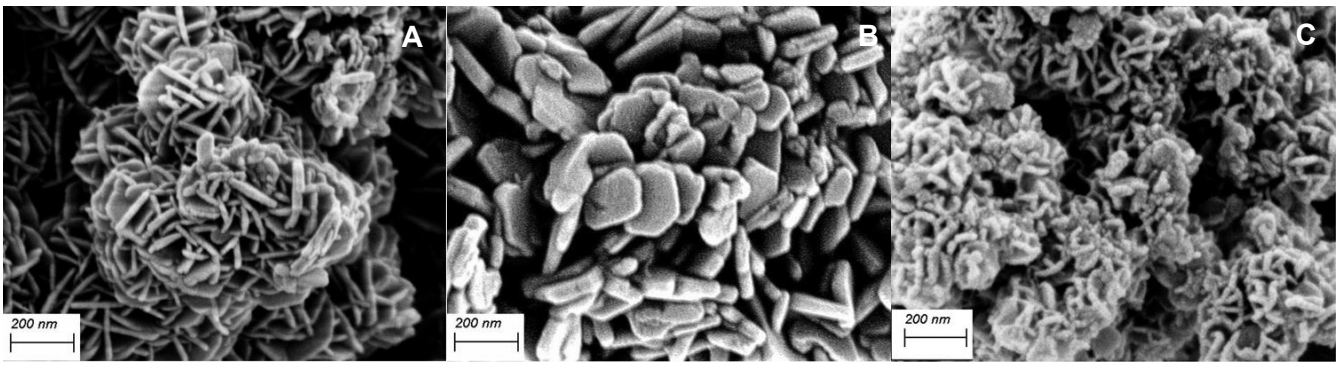


Figura 3: Micrografías SEM de HDL Mg-Al (A), Zn-Al (B) y Ni-Al(C).

Resultados de análisis de área superficial y volumen de poro

En la tabla 1 se presentan las áreas superficiales y los volúmenes de poro de los OM obtenidos. Se puede observar que los OM-Mg/Al evidencian tanto una mayor área superficial como volumen de poro que los OM-Ni/Al y estos, a su vez que los OM-Zn/Al.

Tabla 1: áreas superficiales y volúmenes de poro de los OM sintetizados

	Área Superficial (m^2/g)	Volumen de poro adsorción (cm^3/g)
OM-Zn/Al	108,08	0,26
OM-Ni/Al	120,71	0,50
OM-Mg/Al	235,17	1,04

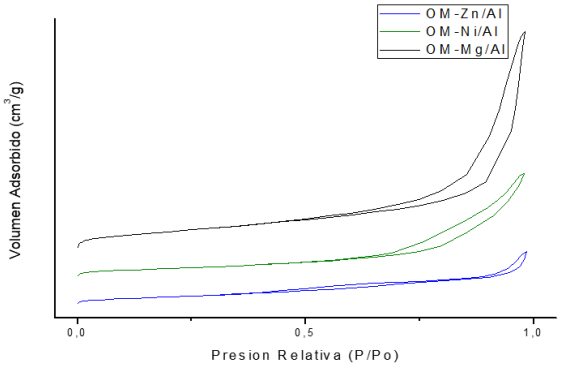


Figura 4: Isotermas de adsorción-desorción de N2

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la figura 4 se muestran las isotermas de adsorción de cada OM. De acuerdo con la clasificación establecida por la IUPAC, todos los materiales muestran isotermas tipo IV, con un bucle de histéresis H3, como resultado de la condensación capilar en los poros característico de estructuras mesoporosas (Marimuthu, Marimuthu, S.K., Palanivelu, & Rajagopalan, 2018). El tamaño de dicho bucle muestra también la tendencia esperada con relación a la estructura mesoporosa. Se observa una mayor histéresis en los OM-Mg/Al y menor en los OM-Zn/Al. Tanto la menor área superficial como el menor volumen de poro observado en los OM-Zn/Al puede deberse a la existencia de óxidos de cinc en los HDL precursores y la estructura compacta visualizada en las micrografías.

Resultados de cuantificación de sitios básicos y ácidos

Se determinó la presencia y fuerza de los sitios básicos y ácidos en los OM (Figura 5). Los sitios básicos se clasifican según su temperatura de desorción: entre 50 y 200 °C se consideran débiles, entre 200 y 400 °C de basicidad media, y entre 400 y 700 °C fuertes (Padmasri, Venugopal, Durga Kumari, Rama Rao, & Kanta Rao, 2002). En el caso de los sitios ácidos, las señales fueron deconvolucionadas en distintos picos (Figura 6) de desorción con máximos en los rangos de 189–210 °C, 243–303 °C y 326–396 °C, correspondientes a sitios ácidos débiles, medios y fuertes, respectivamente (Pavel, Tichit, & Marcu, 2012).

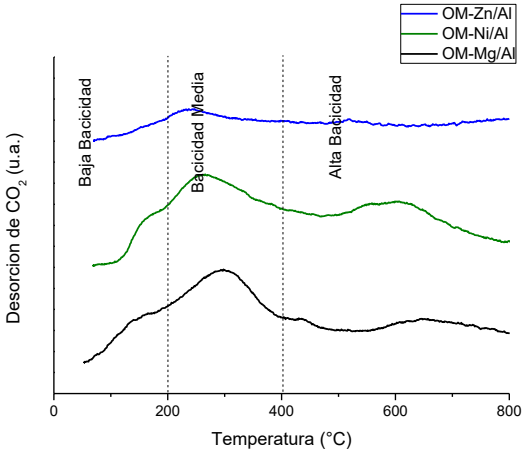


Figura 5: Perfiles de desorción de CO_2 de OM.

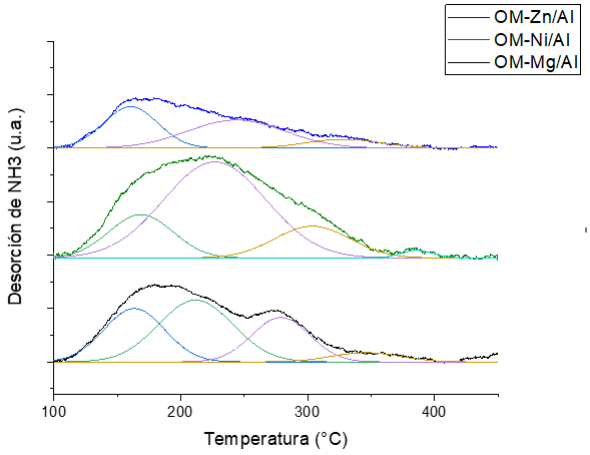


Figura 6: Perfiles de desorción de NH_3 de OM.

Se realizó la cuantificación de sitios presentes en cada material por unidad de masa (Tabla 2). Se determinó que el material que presenta mayor cantidad de sitios básicos totales es el OM-Mg/Al. En el caso de los OM-Zn/Al y OM-Ni/Al se observa un crecimiento en la cantidad de sitios básicos desde los de menor a mayor fuerza. En cambio, en el OM-Mg/Al se evidencia un mayor número de sitios de fuerza media.

Tabla 2: Sitios básicos presentes en los óxidos mixtos.

	Sitios básicos (μmol/g)				Sitios ácidos (μmol/g)			
	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes	Sitios Totales	Sitios débiles	Sitios medios	Sitios fuertes	Sitios Totales
OM-Zn/Al	27,01	44,16	75,72	146,89	64,71	111,14	18,65	194,50
OM-Ni/Al	38,09	85,81	118,17	242,07	64,67	209,39	56,12	330,18
OM-Mg/Al	193,79	229,42	216,86	640,07	72,23	102,94	71,53	246,69

En relación al análisis de acidez, el material con mayor cantidad de sitios totales es el OM-Ni/Al, dicho material y el OM-Zn/Al presentan una mayor cantidad de sitios de fuerza media. En el caso de los OM-Mg/Al se observa una mayor cantidad de sitios ácidos débiles y fuertes.

Dado que los OM-Mg/Al presentan la mayor área superficial, volumen del poro y cantidad de sitios básicos fueron testeados como catalizadores en la reacción de condensación Claisen-Schmidt entre 2,5-dihidroxiacetofenona con benzaldehído. En dicha reacción se obtuvo una conversión máxima de 55%. En vista de los resultados obtenidos se propone realizar variaciones en las condiciones de reacción con el fin de aumentar la conversión obtenida y el OM-Ni/Al como el siguiente material a ser estudiado dado que presenta la mayor cantidad de sitios ácidos y buena cantidad de sitios básicos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

Se sintetizaron materiales HDL compuestos por Zn-Al, Ni-Al y Mg-Al por coprecipitación. En el caso de los sólidos compuestos por Zn se obtuvo a su vez una fase compuesta por ZnO. Los HDL presentan CO_3^{2-} en su estructura, que al ser calcinados son liberados, lo que genera la exposición de sitios básicos. Posterior a su calcinación se observó la perdida de la estructura laminar en los materiales HDL, con la formación de OM tanto de Zn, como de Ni y Mg.

Mediante el análisis textural se logró determinar que los OM-Mg/Al presentan mayor área superficial y volumen de poro. A su vez, el ensayo de TPD evidenció que estos materiales poseen mayor cantidad de sitios básicos y buena proporción de sitios ácidos. Por su parte, los demás materiales sintetizados presentaron mayor concentración de sitios ácidos de fuerza media. Esta tendencia sugiere que la naturaleza del metal utilizado influye en la estructura y la acidez y basicidad del material.

Con base en la caracterización fisicoquímica realizada, se concluye que el OM-Mg/Al es el material que presenta mejores propiedades para la síntesis de chalconas y flavanonas. El material alcanzó una conversión razonable al probarse en la reacción de Claisen-Schmidt, lo que da cuenta de su potencial, al modificarse las variables experimentales.

Referencias

Bálsamo, N., Mendieta, S., Vasiliev, A., & Crivello, M. (2019). Effect of cesium incorporation in hydrotalcite-like compounds. *Adsorption, 25*(7), 1329-1335. doi:10.1007/s10450-019-00095-5

Bankauskaite, A., & Baltakys, K. (2011). The hydrothermal synthesis of hydrotalcite by using different partially soluble and insoluble in water mangesium and aluminium components. *Science of Sintering, 43*(3), 261-275. doi:10.2298/SOS1103261B

Evans, D. G., & Slade, R. C. (2005). Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. En X. Duan, & D. G. Evans, *Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding, vol 119* (págs. 1-87). Berlin, Heidelberg: Springer. doi:10.1007/430_005

Kunde, L. B., Gade, S. M., Kalyani, V. S., & Gupte, S. P. (2009). Catalytic synthesis of chalcone and flavanone using Zn-Al hydrotalcite adhere ionic liquid. *Catalysis Communications, 10*(14), 1881-1888. doi:10.1016/j.catcom.2009.06.018

Łodyga-Chruścińska, E., Kowalska-Baron, A., Błazińska, P., Pilo, M., Zucca, A., Korolevich, V. M., & Cheshchevik, V. T. (2019). Position Impact of Hydroxy Groups on Spectral, Acid-Base Profiles and DNA Interactions of Several Monohydroxy Flavanones. *Molecules, 24*(17), 3049. doi:10.3390/molecules24173049

Marimuthu, M., Marimuthu, P., S.K., A. K., Palanivelu, S., & Rajagopalan, V. (2018). Tuning the basicity of Cu-based mixed oxide catalysts towards the efficient conversion of glycerol to glycerol carbonate. *Molecular Catalysi, 460*, 53-62. doi:10.1016/j.mcat.2018.09.002

Moorthy, N. S., Singh, R. J., Singh, H. P., & Gupta, S. D. (2006). Synthesis, biological evaluation and in silico metabolic and toxicity prediction of some flavanone derivatives. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 54*(10), 1384-1390. doi:10.1248/cpb.54.1384

Padmasri, A. H., Venugopal, A., Durga Kumari, V., Rama Rao, K. S., & Kanta Rao, P. (2002). Calcined Mg–Al, Mg–Cr and Zn–Al hydrotalcite catalysts for tert-butylation of phenol with iso-butanol—a comparative study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 188*(1-2), 255-265. doi:10.1016/S1381-1169(02)00356-4

Pavel, O. D., Tichit, D., & Marcu, I.-C. (2012). Acido-basic and catalytic properties of transition-metal containing Mg–Al hydrotalcites and their corresponding mixed oxides. *Applied Clay Science, 61*, 52-58. doi:10.1016/j.clay.2012.03.006

Santos, R. M., Tronto, J., Briois, V., & Santilli, C. V. (2017). Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO3 layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. *Journal of Materials Chemistry A, 5*(20), 9998-10009. doi:10.1039/c7ta00834a

Tang, S., Yao, Y., Chen, T., Kong, D., Shen, W., & Lee, H. K. (2020). Recent advances in the application of layered double hydroxides in analytical chemistry: A review. *Analytica Chimica Acta, 1103*, 32-48. doi:10.1016/J.ACA.2019.12.065

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Comportamiento mecánico de aceros de la industria hidrocarburífera a temperaturas elevadas

Mechanical behaviour of steels for the hydrocarbon industry at elevated temperatures

Presentación: 26/09/2025

Gabriel Gonzalez[1],
gabi.gon.95@gmail.com

Directores: Ceferino Steimbreger[1], Mariela Poliserpi[2]
cefesteim@gmail.com, poliserpi@gmail.com

1. Departamento de Mecánica Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 (8300), Neuquén, Argentina.
2. CONICET-Consejo de investigaciones Científicas y Técnicas, CABA, Buenos Aires, 1033, Argentina.

Resumen

En la industria hidrocarburífera regional diversos componentes operan a temperaturas elevadas (intercambiadores de calor, antorchas de venteo, etc.). Esto puede alterar las propiedades mecánicas de los materiales, favoreciendo fenómenos que comprometen la integridad estructural de los mismos. Este trabajo analiza el comportamiento a altas temperaturas de aceros utilizados en la industria local, realizando ensayos de tracción a temperaturas de hasta 800°C. Se diseñarán e implementarán técnicas de medición que permitan cuantificar los parámetros mecánicos de interés. Los resultados permitirán mejorar los modelos de elementos finitos elastoplásticos en pos de un diseño más seguro de componentes sometidos a temperaturas elevadas.

Palabras clave: Ensayos a altas temperaturas; integridad estructural; adquisición de datos.

Abstract

In the regional hydrocarbon industry, several components operate at high temperatures (heat treaters, flares, etc.). This can alter the mechanical properties of materials, promoting phenomena that compromise their structural integrity. This work analyses the high-temperature behaviour of steels used in the local industry, performing tensile tests at temperatures of up to 800°C. Measurement techniques will be designed and implemented to quantify the mechanical parameters of interest. The results will enable the improvement of elastoplastic finite element models for the safer design of components subjected to high temperatures.

Keywords: High-temperature testing; structural integrity; data acquisition.

Introducción

En la industria del gas y el petróleo, la demanda creciente de hidrocarburos genera que los equipos funcionen frecuentemente al límite de sus capacidades. En este contexto, se generan fallas imprevistas que deben ser corregidas inmediatamente para continuar la producción. Muchas de estas fallas ocurren en componentes sometidos a calentamiento directo o indirecto con una llama, como intercambiadores de calor (*heat treaters*), antorchas de venteo de gas residual (*flares*) y calderas como consecuencia de su permanencia a temperaturas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

elevadas por tiempos prolongados. Un caso recurrente en la región es el recambio de los tubos de fuego (TDF) de diversos intercambiadores de calor. Los intercambiadores pueden presentar tamaños y diseños variados, al igual que los TDF, pero todos ellos coinciden en la forma de operar, como se aprecia en la Figura 1 para un intercambiador horizontal (Srivastava, S.K. y Katarki, M.V. (2009)). Un gas combustiona en el interior del tubo generando calor que se transmite a través de las paredes al fluido que se encuentra por fuera. Este fluido es una mezcla de petróleo, agua, gas y otros subproductos, que se separan según su densidad: el agua es recolectada por la purga en el fondo del recipiente, mientras que los gases se evacúan por la parte superior. El hidrocarburo sigue su curso hacia otras etapas del proceso con menor contenido de agua y gas.

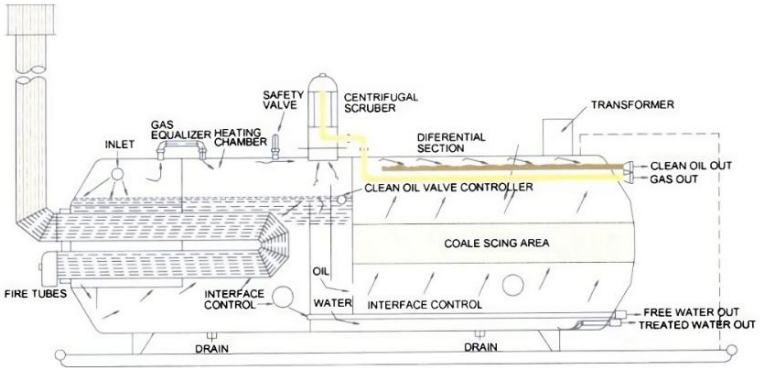


Figura 1. Principio de funcionamiento de un intercambiador de calor horizontal (o heat treater) horizontal. (Srivastava, S.K. y Katarki, M.V. (2009)).

Las temperaturas de trabajo de los TDF y el calentamiento heterogéneo del material pueden generar, no solo degradación microestructural, sino también la pérdida de la capacidad de soportar carga debido a la reducción de las propiedades mecánicas (Viswanathan, R. (2006)). En cualquiera de los casos, se requiere el reemplazo completo del tubo, con la consecuente parada del equipo y pérdidas económicas, lo cual motiva el estudio de las tensiones y deformaciones bajo diversas condiciones de contorno (vínculos, empotramiento y cargas termo-mecánicas). En tal sentido, es importante conocer la carga térmica de los componentes y el desempeño del material a la temperatura de trabajo, la cual, en muchas aplicaciones, puede ser superior que la de diseño.

En la Figura 2 se puede apreciar cómo varía la tensión mínima de fluencia con la temperatura para los aceros a ensayar, según datos extraídos de una norma ASME (ASME STS-1 (2011)), aplicable a estructuras de acero tipo columna, la cual es particularmente útil en el caso de las antorchas de venteo. En esta figura se puede apreciar que a partir de 400-500 °C la resistencia mecánica comienza a decaer bruscamente, sin haber datos de propiedades para temperaturas mayores a 538 °C.

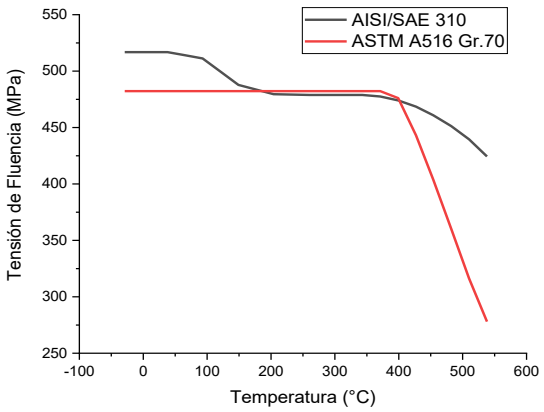


Figura 2. Variación de la tensión de fluencia mínima de los aceros AISI/SAE 310 y ASTM A516 Gr. 70. Elaboración propia.

Teniendo en cuenta los casos de fallas reales estudiados en los últimos 5 años por grupos del Departamento de Mecánica Aplicada de la Universidad Nacional del Comahue, es sabido que los equipos pueden operar por encima de sus capacidades, y que los materiales están sometidos a temperaturas superiores a las de diseño. A pesar de que estas condiciones de trabajo deben evitarse y reportarse, las demandas de productividad hacen que el servicio a temperaturas altas sea prolongado, y/o que las temperaturas sean muy elevadas. Por tal motivo, es

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

conveniente analizar cómo varían las propiedades del material con el aumento de la temperatura, más allá de las recomendaciones encontradas en la bibliografía (Moniz, B.J. (1994); ASME VII (2015); ASME II (2017); Davis, J.R. (1997); Davis, J.R., Lampman, S.R y Mills K.M. (1990)). En tal sentido, se propone desarrollar una metodología de análisis del comportamiento termo-mecánico de estos aceros en un rango de temperaturas de hasta 800°C.

El diseño actual de componentes sometidos a altas temperaturas se rige por normas y códigos que suelen (y necesitan) ser muy conservativos en relación con la variación de las propiedades mecánicas de los aceros con la temperatura. Ello se debe, en parte, a la disponibilidad limitada de datos experimentales. En general, la información disponible abarca rangos de hasta 500-600 °C. Por encima de estas temperaturas, los documentos desaconsejan el uso de estos materiales, ya que su resistencia disminuye significativamente. Este deterioro, combinado con un incremento en la ductilidad, puede conducir a deformaciones plásticas severas y, en casos extremos, fallas estructurales catastróficas. Este proyecto surge como respuesta a la demanda de estos datos empíricos específicos, para los aceros que se emplean en la industria local.

Desarrollo

Equipamiento

El equipamiento utilizado para el desarrollo del trabajo se expone y explica brevemente a continuación:

Máquina* de Ensayos "High Frequency Vibrophore 10 HP 1478 de Amsler Testing Machinery":* es un equipo que permite aplicar cargas estáticas y dinámicas en tracción y compresión a diversos tipos de probetas. La máquina se ilustra en la Figura 3, y cuenta con un sistema de medición electrónico con celda de carga y un gabinete de control modular presentado en la Figura 4, operando en un rango amplio de cargas (hasta ±10 toneladas estáticas y ±5 toneladas dinámicas).

Figura 3. Máquina de ensayos Amsler.

Figura 4. Controlador máquina de ensayos Amsler.

***Horno* eléctrico de resistencias y unidad de control de temperatura:** La máquina de ensayos Amsler permite incorporar un horno eléctrico para realizar ensayos a temperaturas elevadas, de hasta 800°C. El mismo cuenta con tres zonas de calentamiento independientes, las cuales generan el calor mediante resistencias eléctricas ubicadas en las paredes laterales. La temperatura en cada zona es monitoreada mediante termocuplas colocadas cerca de la superficie de la probeta, permitiendo un control preciso. El controlador utiliza tres controladores PID independientes para ajustar los triacs que alimentan las resistencias, basándose en las señales provenientes de las termocuplas, lo que asegura una temperatura homogénea y estable durante el ensayo (±1 °C). En la Figura 5 se aprecia el horno eléctrico de resistencias mencionado, mientras que en la Figura 6, se observa el controlador del mismo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 5. Horno eléctrico de resistencias.

Figura 6. Controlador del horno.

Gabinete y Software de adquisición: Para la adquisición de datos, el Laboratorio de Propiedades Mecánicas (LPM) de la UNCo cuenta con un rack de adquisición que ha sido mejorado por estudiantes que han transitado su formación profesional en la universidad. Además, se han desarrollado softwares específicos como los ilustrados en las Figuras 7a y 7b para la adquisición de parámetros de ensayo y para la calibración de los instrumentos de medición, lo que contribuye a optimizar los procesos experimentales y garantizar la fiabilidad de los resultados. El panel de entrada y salida para los instrumentos de medición se aprecia en la Figura 7c.

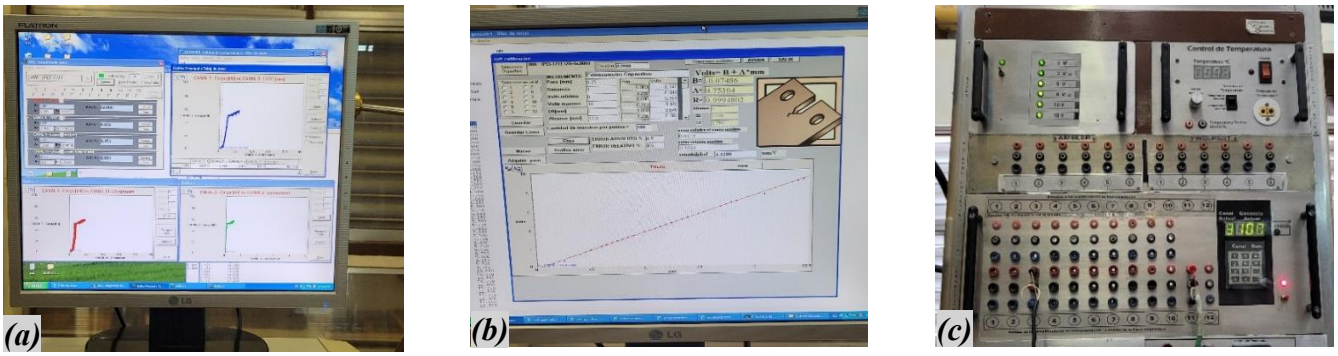


Figura 7. (a) Software para adquisición de parámetros de ensayo. (b) Software para calibración de extensómetro. (c) Panel de entrada y salida de instrumentos de medición.

Sensor LVDT: Son sensores de desplazamiento cuyo principio de funcionamiento se basa en la variación de la inductancia mutua entre un devanado primario y dos devanados secundarios cuando un núcleo ferromagnético se desplaza dentro del dispositivo. Este núcleo es arrastrado por una varilla no ferromagnética en contacto con algún elemento del tren de carga. Si este elemento se encuentra próximo a la probeta analizada, como puede ser el caso de las mordazas de sujeción, la medida será más representativa de la deformación de la probeta comparado con el registro de la traversa de la máquina. El sensor LVDT utilizado en el desarrollo del trabajo se observa en la figura 8.

Figura 8. Sensor LVDT del LPM.

Figura 9. Extensómetro capacitivo montado sobre una probeta en máquina de ensayos Amsler.

Extensómetro Capacitivo: El principio de funcionamiento de los extensómetros capacitivos es análogo al de un capacitor de placas paralelas. Para objetivos conductores, el sensor y el objetivo opuesto forman los dos

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

electrodos de la placa del "capacitor". Si una corriente alterna fluye a través del mismo, la amplitud de la tensión alterna en el sensor es proporcional a la distancia entre los electrodos. El dispositivo evalúa la reactancia del capacitor de placas, la cual varía proporcionalmente con la distancia. La Figura 9 ilustra el extensómetro capacitivo montado sobre la probeta. Corresponde a un extensómetro de 25 mm de distancia calibrada.

Metodología Experimental

La norma ISO 6892-2 define la geometría de las probetas a ensayar y, en conjunto con la norma ASTM E8, definen las recomendaciones para la sujeción de los especímenes. Para cumplimentar estos requerimientos, fue necesario diseñar y fabricar mordazas ad-hoc, que permitan vincular el tipo de probeta con las sujeciones de la máquina de ensayo. La Figura 10 muestra el *lay-out* de la probeta dentro del horno, con las sujeciones diseñadas, mientras que la Figura 11 presenta la probeta real dentro del horno, luego de las pruebas de funcionamiento. Las sujeciones roscadas permiten asegurar una buena alineación para que la fuerza de tracción sea uniaxial y el mecanismo de pasador facilita el posicionamiento de la probeta.

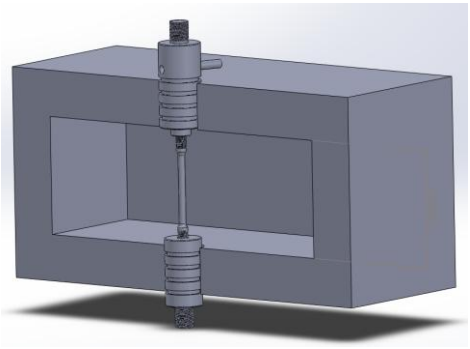


Figura 10. Diseño CAE de las mordazas de sujeción, y probeta montada dentro del horno. SolidWorks.

Figura 11. Montaje de las probetas dentro del horno.

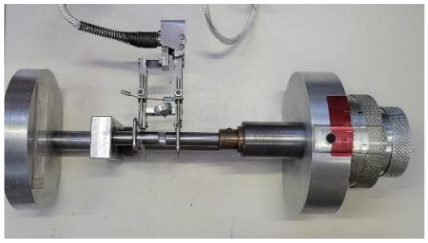


Figura 12. Calibración Extensómetro.

Previo a comenzar las pruebas, es importante calibrar los instrumentos de medición. Este procedimiento consiste en contrastar la medición en voltaje del dispositivo con otro considerado de referencia. En el caso del extensómetro capacitivo, se empleó el cabezal micrométrico de la Figura 12, diseñado en el LPM específicamente para este tipo de instrumento. De este modo, se obtienen lecturas en la carga y descarga, como se aprecia en la Figura 13. Análogamente, se obtiene la curva de calibración del LVDT, la cual se ilustra en la Figura 14

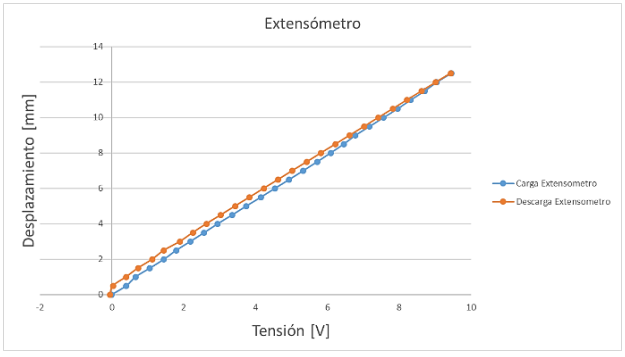


Figura 13. Curva de calibración del extensómetro.

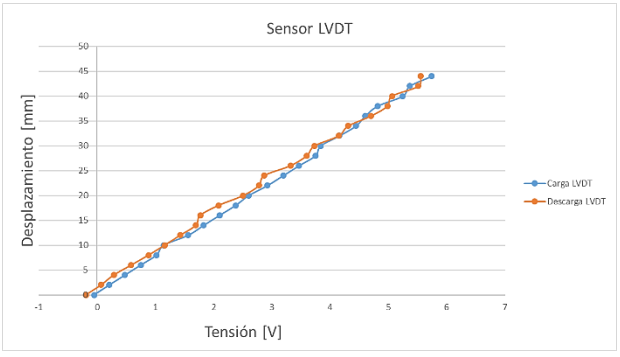


Figura 14. Curva de calibración del sensor LVDT.

Es importante mencionar que estas calibraciones se realizan a temperatura ambiente. Sin embargo, en ensayos a temperaturas elevadas es posible que aparezcan errores de medición que pueden remediarse parcialmente con una calibración a la temperatura de ensayo. Para tal fin, se utilizó un sistema de varillas concéntricas fabricadas de Inconel 718. Los extremos de cada una se vinculan con las patas del extensómetro, y mediante un cabezal micrométrico se fuerza la deformación del núcleo desde el exterior del horno, permitiendo

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

separar las patas del dispositivo. Esta lectura debe contrastarse con la salida de voltaje del extensómetro para construir curvas como la de la Figura 13, pero a diferentes temperaturas. Este procedimiento se encuentra en ejecución actualmente, dado que se registraron problemas en el controlador de temperatura.

Una vez realizados los ensayos de tracción, se planificaron análisis microestructurales de las muestras en la zona de la falla, junto con el estudio de las superficies de fractura mediante lupa estereoscópica y microscopía electrónica de barrido; estas inspecciones se realizarán sobre las probetas ya ensayadas y expuestas a las temperaturas previstas, con el fin de vincular cambios microestructurales (cambios de la microestructura, precipitados, transformación de fases o crecimiento de grano) con las variaciones observadas en el comportamiento mecánico. El objetivo final es relacionar la variación en el comportamiento mecánico (tensión de fluencia, tensión última y alargamiento porcentual) con los cambios en la microestructura del material para aportar datos experimentales que permitan ajustar modelos elastoplásticos y mejorar la predicción de vida útil de componentes en servicio a altas temperaturas. Si bien el ensayo de tracción no debe utilizarse para determinar el módulo de Young, se espera que los ensayos a diferentes temperaturas muestren variaciones en la zona de deformación elástica de las curvas tensión vs. deformación. Estas diferencias pueden emplearse de forma cualitativa para inferir sobre el decaimiento de la rigidez del sistema con la temperatura.

Conclusiones

Actualmente se está trabajando en la reparación del controlador de temperatura del horno, pero se alcanzaron algunas conclusiones preliminares. En primer lugar, se pudo apreciar la complejidad asociada a la realización de los ensayos de tracción a temperaturas elevadas, tanto en la preparación y calibración de los instrumentos de medición, como en las máquinas de ensayos y el horno de calentamiento. Al mismo tiempo, se visibilizó la dificultad asociada a la adquisición de datos experimentales, donde es importante asegurar que la medición y adquisición de las variables de interés se realice correctamente.

Como tareas futuras, es primordial solucionar el problema existente en el controlador del horno, dado que garantiza una temperatura constante durante el ensayo, como estipula la norma de aplicación. Una vez se haya puesto en funcionamiento el controlador, se debe realizar la calibración del extensómetro a las temperaturas de interés y comenzar con los ensayos de tracción a cada una de estas. Posteriormente, se podrá concluir no solo como varía el comportamiento mecánico con la temperatura, sino que se realizará un análisis microestructural de las probetas ensayadas. Esto nos permitirá evaluar las transformaciones microestructurales que conducen a este cambio en el comportamiento del material, permitiendo una comprensión de estas variaciones y analizando si hubo o no, transformaciones no deseadas.

Referencias

ASME (2011) Steel stacks. ASME STS-1. New York: American Society of Mechanical Engineers.

ASTM (2005) ASTM E21: Standard Test Methods for Elevated Temperature Tension Tests of Metallic Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International.

ASTM (2021) ASTM E8/E8M: Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. West Conshohocken, PA: ASTM International.

ISO (2019) ISO 6892-2: Metallic Materials – Tensile Testing – Part 2: Method of Test at Elevated Temperature. Ginebra: International Organization for Standardization.

Srivastava, S.K. y Katarki, M.V. (2009) 'Failure analysis of fire tube sleeve of heater treater', Journal of Failure Analysis and Prevention, 9, pp. 310–315.

Grupo IME (2020) Informe FI-MA-AD-IT-149-20_rev00. Diciembre 2020. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue.

Viswanathan, R. (2006) Damage Mechanisms and Life Assessment of High Temperature Components. Materials Park, OH: ASM International.

Moniz, B.J. (1994) Metallurgy. 2.ª ed. Illinois: ATP Publisher.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Separación de Litio mediante Bioesponjas

Lithium Separation Using Biosponges

Presentación: 25/09/2025

Ignacio Manuel Argento Arruñada[1,2,3]
imargentoarrunada@qi.fcen.uba.ar

Directores: Norma Beatriz D´Accorso[2,3]**, Ricardo Martín Negri**[1,4]**.**

1. Instituto de Química, Física de Materiales, Medio Ambiente y Energía, CONICET-UBA, Argentina.
2. Centro de Investigaciones en Hidratos de Carbono, CONICET-UBA, Argentina.
3. Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.
4. Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Se prepararon esponjas de quitosano-pectina mediante liofilización, incorporando un aditivo de óxido de manganeso-hidrógeno (HMO) con alta afinidad por el catión litio (Li^+). Los materiales obtenidos se caracterizaron por microscopía óptica de barrido, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y microtomografía de dispersión de RX. Se realizaron experimentos de remoción en batch utilizando esponjas de 30 mg en contacto con soluciones de Li^+ (0–250 ppm). Se alcanzó 90 % de absorción de litio para soluciones de 10 ppm. Las esponjas retuvieron cuatro veces más litio que cobalto (para soluciones de 10 ppm de ambos cationes), indicando una alta selectividad Li^+/Co^{2+}.

Palabras clave: Aerogeles biobasados, HMO, Litio, Cobalto, Remoción.

Abstract

Chitosan-pectin sponges were prepared by lyophilization, incorporating a hydrogen manganese oxide (HMO) additive with high affinity for lithium cation (Li^+). The obtained materials were characterized by scanning optical microscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, and X-ray scattering microtomography. Batch removal experiments were performed using 30 mg sponges in contact with Li^+ solutions (0–250 ppm). Lithium uptake of 90 % was achieved for 10 ppm solutions. The sponges retained four times more lithium than cobalt (for 10 ppm solutions of both cations), indicating high Li^+/Co^{2+} selectivity.

Keywords: Biobased aerogels, HMO, Lithium, Cobalt, Removal.

Introducción

El litio es un recurso estratégico debido a su creciente utilización en baterías recargables de ion-litio, fundamentales para la movilidad eléctrica y el almacenamiento de energías renovables (Goodenough, 2013). Argentina, junto con Bolivia y Chile, conforma el denominado “Triángulo del Litio”, que concentra más del 50 % de las reservas mundiales en salmueras naturales (Flexer, 2018). Este contexto ha impulsado el interés por desarrollar tecnologías de extracción y separación más eficientes y sostenibles, tanto a partir de recursos naturales como de procesos de reciclaje de baterías en desuso (Swain, 2017).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Los métodos tradicionales de recuperación de litio incluyen la precipitación química, el intercambio iónico y el uso de absorbentes inorgánicos (Chitrakar, 2001). Sin embargo, estas estrategias presentan limitaciones relacionadas con la baja selectividad, elevados costos energéticos y la generación de residuos secundarios (Aral, 2008). Frente a este escenario, los materiales biobasados surgen como alternativas prometedoras, al ser renovables, de bajo impacto ambiental y capaces de incorporar fases activas para la captura selectiva de cationes metálicos (Rinaudo, 2006; Thakur, 2014).

En un estudio previo, nuestro grupo demostró que esponjas de quitosano-pectina obtenidas por liofilización permitieron la incorporación de diversos rellenos absorbentes, como materiales porosos y polímeros cargados (Argento, 2025). En el presente trabajo, proponemos la incorporación de óxido de manganeso-hidrógeno (HMO) como fase activa, dada su reconocida eficacia en la captura de Li^+ en medios acuosos (Arrua, 2024). El objetivo de este estudio es evaluar la eficiencia de remoción y la selectividad Li^+/Co^{2+} de estas esponjas biobasadas como una alternativa sustentable para procesos de recuperación de litio.

Desarrollo

Productos químicos: El quitosano y el ácido láctico se adquirieron de Saporiti (Argentina) y Sintorgan (Argentina), respectivamente. Se utilizó una pectina cítrica altamente metoxilada (HMP) comercial tipo 105 de fraguado rápido (de origen brasileño; proporcionada por Rosenfeld, Buenos Aires, Argentina). La síntesis y caracterización de LMO y HMO fueron realizadas por el grupo del CIDMEJU (CONICET-UNJu) y descritas en un artículo previo[9].

Preparación de las esponjas liofilizadas: El protocolo de preparación se esquematiza en la Fig. 1.

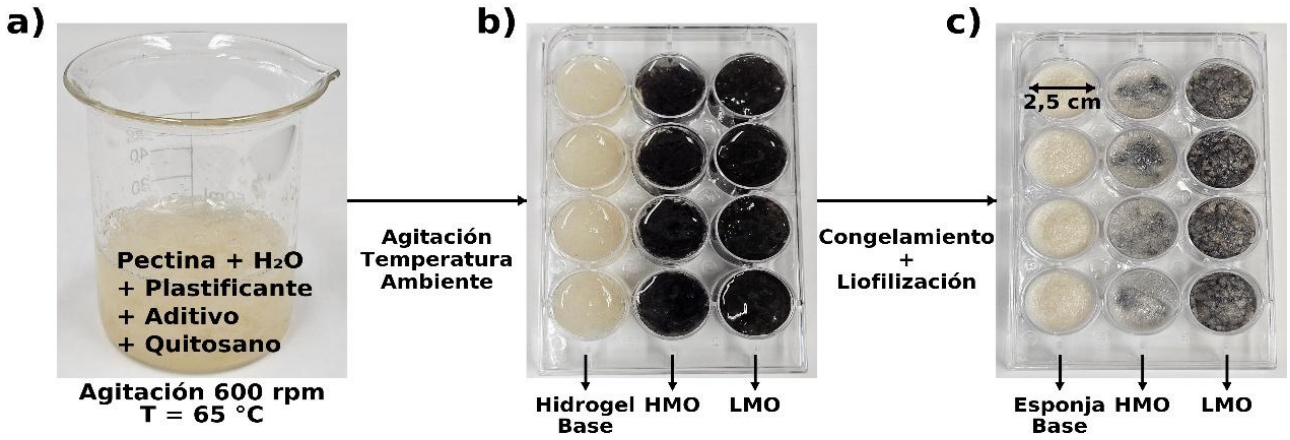


Figura 1: Esquema del protocolo de preparación de las esponjas.

Experimentos de remoción en *batch* y determinaciones de Li^+ y Co^{2+}: Se añadieron porciones de esponja de la misma masa a una serie de viales de vidrio vacíos. En el caso de Li^+, se utilizaron soluciones de Li_2CO_3. Por lo tanto, se añadieron a cada vial 10 mL de solución acuosa de Li_2CO_3 de concentración inicial conocida, de ahora en adelante denominada C_{Li} en el rango C_{Li} = 2-250 ppm. Estos viales se agitaron durante una noche a 130 rpm. A continuación, se determinó la concentración final de litio con un equipo de espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS) (se utilizó una solución estándar de Li_2CO_3 para la calibración). Se implementó el mismo protocolo para las determinaciones de Co^{2+}, utilizando soluciones de $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ como estándar para los experimentos de calibración y remoción.

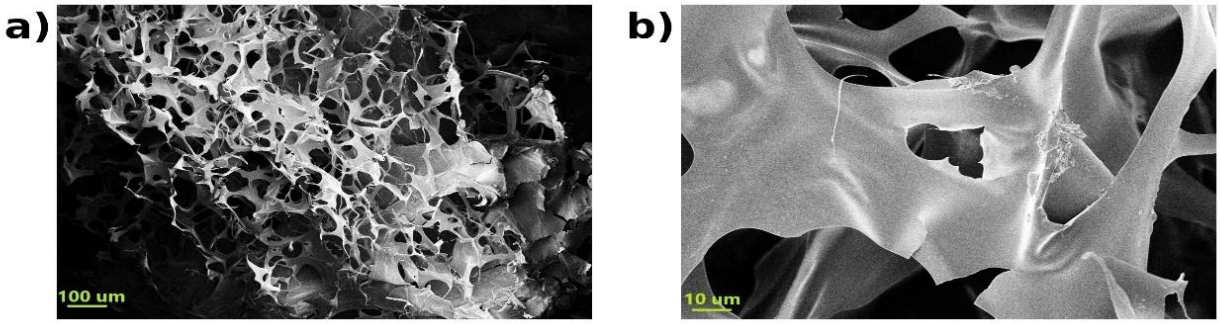
Caracterización de las esponjas: La Fig. 2 muestra fotografías ópticas de las tres esponjas consideradas: esponja base, esponjas cargadas con HMO y esponjas cargadas con LMO. La presencia de los rellenos inorgánicos se observa a simple vista como un cambio de color del material, en comparación con la esponja base.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 2: Fotografías ópticas de las esponjas liofilizadas. a) Esponja base (sin rellenos). b) Esponja cargada con LMO. c) Esponja cargada con HMO. Dimensiones: 1,5 cm de altura y 2,0 cm de diámetro en los tres casos.

En la Fig. 3 se comparten imágenes SEM de las Esponja HMO y en la Fig. 4 se muestran otras caracterizaciones. Se puede notar la alta porosidad del material y la presencia del relleno selectivo al Litio en el interior de este (Fig. 3). Además, si bien se trata de un material esencialmente amorfo conserva la cristalinidad del aditivo y de buena parte de los dominios cristalinos de los polímeros (Figs. 4a y b). Por último, presenta la estabilidad térmica propia de un material biobasado (Fig. 4 c).

Figura 3: Imágenes SEM de la Esponja HMO.



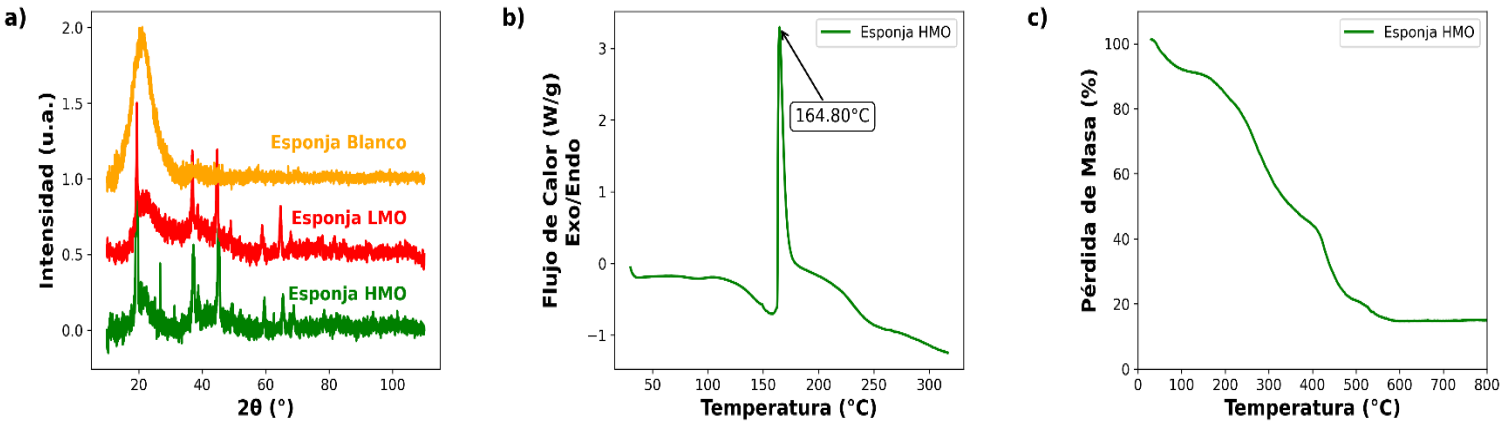


Figura 4: a) Difractogramas de rayos X para las 3 esponjas preparadas b) Calorimetría diferencial de barrido para la Esponja HMO c) Análisis termogravimétrico para la misma esponja.

Remoción de Li^+ en *batch*: La Fig. 5 muestra el porcentaje de remoción (R%) de Li^+ en función de la concentración inicial de Li^+ (C_{Li}) para la esponja base y cargada con un 10 % de relleno. Las masas de las esponjas (Ms) y los volúmenes de las soluciones líquidas (V) fueron iguales en los tres casos (Ms = (30 ± 1) mg; V = 10 mL). Se puede notar que el R% disminuye con C_{Li}, lo cual es consistente con mantener constante la masa de esponja, pero aumentar la concentración de litio.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

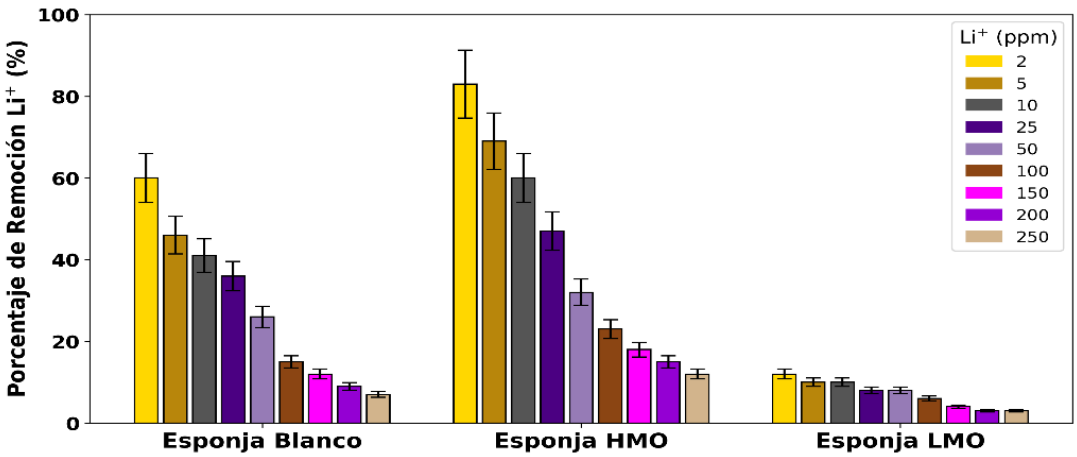


Figura 5: Porcentaje de remoción de litio (R%) en función de la concentración de C_{Li}. a) Esponja base. b) Esponja cargada con HMO (10 % peso). c) Esponja cargada con LMO (10 % peso).

La Fig. 6 ilustra el efecto de duplicar la proporción de relleno en las esponjas, del 10 % al 20 % en peso. En el caso de las esponjas LMO, el R% disminuye ligeramente del 7 % al 5 % al aumentar la cantidad de LMO, como era de esperar, ya que estas esponjas presentan una mayor cantidad de litio antes del inicio del proceso. En el caso de las esponjas HMO, se obtiene un aumento del R% del 70 % al 90 %, como también era de esperar, según el aumento de los sitios de absorción al aumentar la cantidad de HMO.

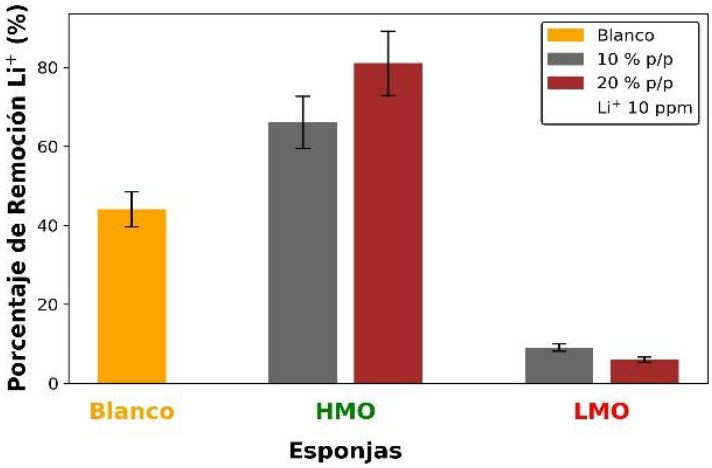


Figura 6: Efecto sobre el porcentaje de eliminación de Li^+ al aumentar la proporción de relleno del 10 al 20 % en peso. Se muestra el resultado con la esponja base a modo de comparación.

Selectividad Li^+/Co^{2+}: En la Fig. 7 se comparten los primeros resultados para la remoción simultanea de litio y cobalto en solución acuosa. Notando que el sistema presenta una clara selectividad por Li^+.

Por último, se ha logrado liberar el litio contenido en las esponjas mediante un tratamiento con ácido láctico, alcanzando una recuperación total del litio removido y permitiendo así la separación efectiva del catión litio del catión cobalto en solución acuosa. Además, se preparó una solución acuosa de litio y cobalto a partir de la extracción con medio ácido de una batería de ion litio de un teléfono celular, sirviendo como matriz compleja representativa de un sistema real de reciclaje. Actualmente, se está evaluando el desempeño de la bioesponja en la separación de litio en esta solución.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

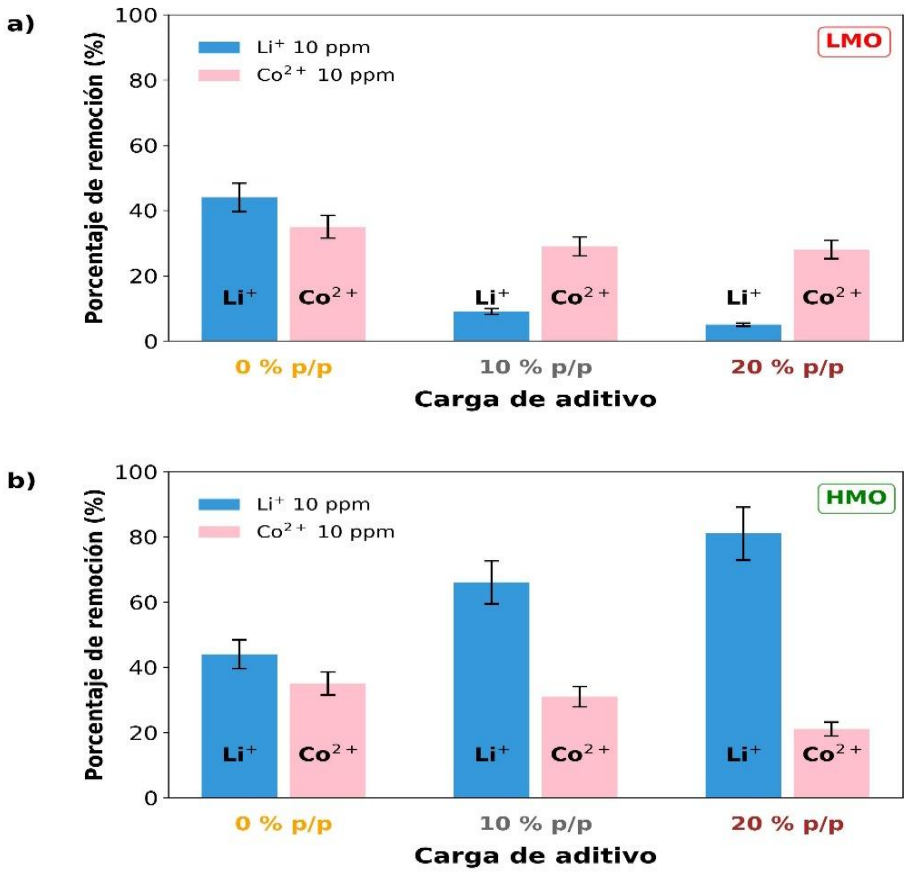


Figura 7: Selectividad para remoción de litio y cobalto en soluciones modelo con los tres tipos de esponja y variando la cantidad de aditivo. a) LMO y b) HMO.

Conclusiones

Las esponjas biobasadas cargadas con HMO demostraron una alta eficiencia en la remoción de litio, alcanzando hasta un 90 % de eliminación para soluciones diluidas, y una notable selectividad frente a Co^{2+}. Esta propiedad posiciona al material como una alternativa sustentable y económica para la recuperación selectiva de litio en procesos de reciclaje de baterías. A futuro, se propone evaluar su rendimiento en matrices más complejas y avanzar hacia su aplicación en sistemas continuos de tratamiento.

Referencias

Aral, H. y Vecchio-Sadus, A. (2008). Toxicity of lithium to humans and the environment—A literature review. Ecotoxicology and Environmental Safety, 70, 349-356. doi:10.1016/j.ecoenv.2008.02.026

Argento Arruñada, I. M., et al. (2025). Aerogels of Chitosan–Pectin–Lactic Acid Loaded with MOFs: Performance and Kinetics in Removal of Dyes. Polymers. 17(15), 2008. doi:10.3390/polym17152008

Arrua, R., et al. (2024). Selective lithium extraction employing lithium manganese oxide-loaded polymeric membranes at natural brine pH and room temperature. Desalination, 584, 117741. doi:10.1016/j.desal.2024.117741

Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y. y Ooi, K. (2001). Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent (HMO). Industrial & Engineering Chemistry Research, 40 , 9 , 2054–2058. doi: 10.1021/ie000911h

Flexer, V., Baspineiro, C. F. y Galli, C. I. (2018). Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. Science of the Total Environment, 639, 1188-1204. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.05.223

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Goodenough, J. B. y Park, K. S. (2013). The Li-ion rechargeable battery: A perspective. Journal of the American Chemical Society, 135, 1167-1176. doi:10.1021/ja3091438

Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. Separation and Purification Technology, 172, 388-403. doi:10.1016/j.seppur.2016.08.031

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. Progress in Polymer Science, 31, 603-632. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

Thakur, V. K. y Thakur, M. K. (2014). Processing and characterization of natural cellulose fibers. Carbohydrate Polymers, 109, 102-117. doi:10.1016/j.carbpol.2014.03.039

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Adhesivos sensibles a la presión (PSAs) acrílicos con alto contenido de carbono biogénico

Acrylic pressure sensitive adhesives (PSAs) with high biogenic carbon

Presentación: 26/09/2025

Lautaro G. Teper Marinelli[1]
lautaroteper97@hotmail.com

Directores: Roxana A. Ruseckaite[1]**, Emiliano M. Ciannamea**[1]

1.Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA). Av. Colon 10850, Mar del Plata, Argentina

Resumen

Los adhesivos sensibles a la presión (PSAs) acrílicos son materiales poliméricos pegajosos que se adhieren a diferentes sustratos al aplicar una ligera presión. Actualmente, estos adhesivos están basados es materiales sintéticos, por lo que es de interés desarrollar alternativas de reemplazo con alto contenido de carbono biogénico. En el presente trabajo se propone sustituir los monómeros sintéticos (butil acrilato y metilmetacrilato) reemplazar en formulaciones modelo de PSAs acrílico, por monómeros de alto contenido de carbono biogénico (aceite acrilatado de soja e isobornil metacrilato). Los PSAs serán obtenidos por síntesis en emulsión acuosa y serán caracterizados por su desempeño adhesivo según normas ASTM.

Palabras clave: Adhesivos sensibles a la presión, aceite de soja epoxidado acrilatado, materiales biobasados,

Abstract

Acrylic pressure sensitive adhesives (PSAs) are polymeric sticky materials that can adhere to any substrate when a light pressure is applied. This kind of adhesives are petroleum-based and find replace them with biobased monomers is in world interest. This work lead to replace well-known synthetic monomers PSAs (butyl acrylate and methyl methacrylate) with high biogenic carbon monomers (acylated epoxidized soybean oil and isobornil methacrylate). The PSAs will be obtained by aqueous emulsion synthesis and will be characterized by their adhesive performance following ASTM standards.

Keywords: pressure sensitive adhesives, acrylated epoxidized soybean oil, biobased materials.

Introducción

Los adhesivos sensibles a la presión (PSAs por sus siglas en inglés) son un tipo de material polimérico pegajoso que puede adherirse a cualquier superficie solo al aplicar una ligera presión sobre estos. Los PSAs se caracterizan por su buen balance entre las fuerza adhesivas y las fuerzas cohesivas, de manera de obtener un balance optimo entre adhesividad, despegue y resistencia al corte en función de la aplicación buscada (Li & Li, 2014, 2015). Los PSAs se clasifican en función de la matriz polimérica principal, y dentro de esta clasificación, los sistemas poliméricos con mayor uso e importancia como PSAs a nivel global son los acrílicos. Los PSAs acrílicos se caracterizan por ser transparentes, incoloros, tener una alta resistencia a la oxidación y una buena resistencia al envejecimiento por radiación solar (Mapari et al., 2021). Actualmente, la gran mayoría de adhesivos comerciales están basados es materiales sintéticos y con procesos con una alta huella de carbono, por lo que es de interés

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

desarrollar alternativas de reemplazo con alto contenido de carbono biogénico. Estos adhesivos acrílicos pueden ser obtenidos a partir de un proceso *eco-friendly* utilizando agua como solvente (Droesbeke et al., 2021). Los PSAs acrílicos suelen estar compuestos por un 90-100% de monómero de baja temperatura de transición vítrea (Tg), 0-5% de monómero de alta Tg; y 0-5% de monómero funcional (Qie & Dubé, 2010). Badia et al. (2018) estudiaron formulaciones de PSAs acrílicos con un alto contenido de carbono biobasado, como 2-octil acrilato obtenidos a partir de un proceso ambientalmente amigable como lo es la polimerización en emulsión acuosa (Badía et al., 2018). Los resultados obtenidos por los investigadores del grupo de Badía (Badía et al., 2018, 2020) demuestran que este tipo de sistemas poliméricos pueden ser usados como PSAs utilizando monómeros derivados de materia prima sustentable.

El aceite de soja epoxidado acrilatado (AESO por sus siglas en inglés) es un monómero novedoso obtenido a partir de la modificación del aceite de soja y puede ser utilizado en polimerizaciones iniciadas térmicamente o por luz UV como reemplazo de precursores vinílicos sintéticos. En este sentido, el AESO puede ser una alternativa biobasada para el reemplazo de monómeros de baja Tg (ej. butil acrilato (BA)) en formulaciones de PSAs modelo.

Desarrollo

Los polímeros adhesivos se obtuvieron por síntesis en emulsión acuosa semibatch, en un proceso de tres etapas: obtención semilla, polimerización; y postpolimerización según lo descripto por Badía et al (2018). La reacción tiene lugar a 70°C en sus tres etapas, en un reactor de 3 bocas purgado con N2, y con agitación constante. La emulsión resultante se almacena a 4°C hasta su reemulsión (volver a emulsionar) y posterior utilización.

La emulsión resultante se secó en dos etapas: 1) 24 h a 70°C y 2) 24 h a 30°C y vacío para eliminar el agua y determinar el contenido de solidos por diferencia de masas, determinar el contenido de gel mediante solubilidad en tolueno en oscuridad por 10 días; y determinar la temperatura de transición vítrea (Tg) por calorimetría diferencial de barrido (DSC) a 10°C/min. La Tg se tomó al comienzo de la transición.

Las propiedades adhesivas se evaluaron según las siguientes normas: ASTM D3330 método A para la fuerza de despegue, ASTM D6195 método A para la adhesividad instantánea (tack) y ASTM D3654 método A para la resistencia estática al corte (shear resistance) con ligeras modificaciones. Para evaluar las propiedades adhesivas se realizaron recubrimientos con un aplicador universal para obtener una densidad de recubrimiento final de 4.4 mg/cm2 sobre películas de acetato de 100 µm de espesor. Los recubrimientos se secaron por 30 min en estufa de convección a 120 °C con el objetivo de eliminar toda el agua.

Durante el proceso de secado de los látex sobre las películas de acetato, el solvente se evapora, provocando que las partículas de polímero presentes en la emulsión comiencen a agruparse y a coalescer. Al final del secado, se genera un recubrimiento adherido a la película de acetato, cuyo espesor depende del contenido de solidos inicial de látex y del espesor del recubrimiento inicial (Wang et al., 2020).

Se realizaron 6 síntesis con diferentes proporciones en peso de BA/AESO (100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100. En la tabla 1 se resumen los resultados de contenido de sólidos, Tg y contenido de gel. También, se calculó el contenido de carbono biogénico asumiendo que todos los carbonos presentes en el AESO son de origen bio.

Tabla 1. Contenido de sólidos, contenido de gel y Tg de PSAs con diferentes proporciones BA/AESO

Nombre muestra	Proporción BA/AESO (%p/p)	Cont. Carbono biogénico (%)	Cont. sólidos (%)	Cont. gel (%)	Tg (°C)
pBA	100/0	0	45,95 ± 1,17	88,96 ± 1,00	-48,6
B	80/20	20	17,37 ± 0,05	75,59 ± 0,73	-33,6
C	60/40	40	23,07 ± 2,18	42,47 ± 7,62	-37,6
D	40/60	60	37,27 ± 0,12	48,23 ± 1,85	-32,9
E	20/80	80	50,35 ± 0,12	20,27 ± 9,27	-34,8
pAESO	0/100	100	86,51 ± 0,13	7,68 ± 3,13	-38,6

Si bien todas las síntesis cuentan con el mismo contenido de agente entrecruzante y de iniciador térmico, la diferencia en el entrecruzamiento (reducción en el contenido de gel al aumentar el contenido de AESO) puede deberse a las diferencias en la reactividad entre el BA y el AESO, así como también la estabilidad del radical formado. El radical formado por el BA es más estable que el de AESO, además de que se encuentra espacialmente más disponible.

En los termogramas de DSC obtenidos para identificar la Tg, se observó una sola transición, característica de una buena compatibilidad en la estructura de los copolímeros obtenidos. También todas las Tg se encuentran

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

alejadas de la temperatura de aplicación de los materiales como PSAs (Creton, 2003; Lei et al., 2021; Paul et al., 2022).

Tabla 2. Propiedades adhesivas de PSAs con diferentes niveles de proporción BA/AESO

Nombre muestra	Fuerza de despegue (N/cm)	Modo de falla	Tack (N/cm2)	Modo de falla	Shear resistance (min)	Modo de falla
pBA	0,05 ± 0,01	AF	0,07 ± 0,02	AF	238 ± 1	AF
B	0,11 ± 0,01	AF	1,72 ± 0,53	AF	45 ± 1	AF
C	0,11 ± 0,2	AF	0,62 ± 0,13	AF	16 ± 2	AF
D	0,01 ± 0,002	CF	0,06 ± 0,02	CF	-	FLUYE
E	0,07 ± 0,03	CF	0,53 ± 0,09	CF	-	FLUYE
pAESO	-	DESLIZA	0,06 ± 0,02	CF	-	FLUYE

AF: falla adhesiva; CF: falla cohesiva

Se observó que un aumento en el contenido de AESO en la formulación de hasta el 40 %, aumentó la adhesividad instantánea, manteniendo el tipo de falla adhesiva. Un mayor aumento de AESO en las formulaciones (60 a 100 % AESO) cambió el tipo de falla a cohesiva, debido a un menor contenido de gel y el mayor carácter móvil del AESO respecto del BA.

La fuerza de despegue mostro una tendencia similar, aumentando hasta alcanzar un contenido de AESO de 40 %, y luego decayendo. El pAESO presenta deslizamiento sobre la superficie de pegado durante el despegue, no comportándose como PSAs. En las formulaciones B y C, el AESO aumenta la capacidad de los materiales de disipar energía durante el despegue, a causa de la mayor movilidad de la cadena alifática y el menor entrecruzamiento respecto al pBA.

A partir de la respuesta de cada formulación al ensayo de resistencia al corte, puede observarse que las formulaciones con mayor contenido de BA poseen un mayor carácter elástico (comportamiento tipo sólido) al resistir el esfuerzo cortante aplicado, mientras las formaciones que contienen mayor contenido de AESO fluyen al ser sometidas al mismo esfuerzo cortante, presentando un comportamiento tipo líquido (mayor carácter viscoso). Este resultado debe confirmarse mediante un estudio reológico (DMA, barrido en frecuencia) a temperatura ambiente.

En función de los resultados obtenidos se decidió seleccionar formulaciones intermedias C, D debido a su desempeño su contenido de carbono biogénico y el tipo de falla; y modificarlas agregando monómero de alta Tg (isobornil metacrilato, IBOMA) con el fin de aumentar el carácter elástico del polímero, y ácido acrílico (AA) como monómero funcional, para mejorar su desempeño adhesivo. El agregado de IBOMA y AA modifica la estructura y el comportamiento de los PSAs (Qie & Dubé, 2010) El IBOMA en la red aumenta la capacidad de disipar energía durante el despegue, aumentado de esta forma la fuerza requerida para despegar el material, mientras que el efecto en la adhesividad instantánea de este monómero de alta Tg es disminuir su capacidad de establecer la adhesión. Para corregir esto último se incorpora el AA, que actúa agregando hidrógenos terminales a la estructura, aumentando la capacidad de establecer la adhesión entre la superficie y el material (Seok et al., 2020). Cabe destacar que el IBOMA aporta rigidez a la estructura polimérica y puede obtenerse como derivado del alfa pineno (Wisser et al., 1997), componente mayoritario de la resina de pino; teniendo un alto porcentaje de carbono de origen bio (71 %). De la misma forma, el AA puede obtenerse a partir de materia prima biogénica mediante diferentes rutas catalíticas con procesos ambientalmente amigables (Fouilloux et al., 2021; Hermens et al., 2022; Pramod et al., 2018).

De forma análoga a lo descripto al comienzo de la sección, se realizaron 3 nuevas emulsiones y se sometieron a las mismas caracterizaciones.

Tabla 3. Contenido de sólidos, contenido de gel y Tg de los copolímeros C y D con agregado de IBOMA y AA

Nombre muestra	Proporción (BA/AESO) /IBOMA/AA (%p/p)	Cont. Carbono biogénico (%)	Cont. sólidos (%)	Cont. gel (%)	Tg (°C)
93C	93(C)/5/2	45,5	29,2 ± 0,2	21,0 ± 1,4	-36,7
93D	93(D)/5/2	65,5	43,6 ± 3,2	11,3 ± 0,5	-36,3

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Con el contenido de gel se observó una tendencia similar a lo mencionado en la explicación de la tabla 13, donde se ve que al aumentar el contenido de AESO, disminuye esta fracción debido a la menor estabilidad del radical del AESO respecto a la del BA y su menor reactividad. Por otro lado, la presencia del monómero de alta Tg y del monómero funcional disminuyeron el contenido de gel respecto a las formulaciones que no poseen IBOMA y AA.

En los termogramas de DSC obtenidos para identificar la Tg, se observó una sola transición, característica de una buena compatibilidad en la estructura de los copolímeros obtenidos. También todas las Tg se encuentran alejadas de la temperatura de aplicación de los materiales como PSAs (Creton, 2003; Lei et al., 2021; Paul et al., 2022).

Tabla 4. Propiedades adhesivas de PSAs modificados con IBOMA y AA

Nombre muestra	Fuerza de despegue (N/cm)	Modo de falla	Tack (N/cm2)	Modo de falla	Shear resistance (min)	Modo de falla
C	0,11 ± 0,2	AF	0,62 ± 0,13	AF	16 ± 2	AF
93C	0,026 ± 0,009	CF	0,08 ± 0,03	CF	< 1	CF
D	0,01 ± 0,002	CF	0,06 ± 0,02	CF	-	FLUYE
93D	0,085 ± 0,017	CF	0,41 ± 0,09	CF	< 1	CF

AF: falla adhesiva; CF: falla cohesiva

El agregado de IBOMA y AA en la formulación C afecto de forma negativa el comportamiento de los PSAs disminuyendo la fuerza de despegue, tack y shear resistance, principalmente debido al menor contenido de gel entre C y 93C. Este cambio en el contenido de gel puede explicar también, el cambio en el tipo de falla. En la formulación E el efecto fue positivo, debido a que aumentaron peel force y loop tack, además de un cambio en la respuesta en shear resistance, donde la formulación D fluyó y la 93D demostró tener una resistencia. Tanto el agregado de IBOMA como el de AA mejoro el desempeño de la formulación D.

El efecto en las 2 formulaciones del IBOMA y del AA cambió la tendencia mostrada en la tabla 3, donde el desempeño adhesivo empeoraba al aumentar el contenido de AESO, mientras que en la tabla 4, la performance mejora en las formulaciones con mayor contenido de carbono biogénico.

Debido al bajo contenido de gel de las formulaciones, el ensayo de shear resistance no se pudo llevar delante de forma satisfactoria. De todas formas, vale la pena destacar que las formulaciones presentaron una resistencia ligera al dejar libre el peso durante el ensayo, sin presentar flujo y pudiendo registrar el modo de falla. El agregado de IBOMA en la estructura agrega rigidez a la cadena polimérica, razón por la cual se genera la resistencia mencionada (ver formulación D vs formulación 93D).

Conclusiones

Las formulaciones evaluadas evidencian que tanto el IBOMA como el AA tienen impactos diferenciados según la composición del sistema PSAs. En la formulación C, la inclusión de estos monómeros redujo la fuerza de despegue, el tack y la resistencia al corte, relacionándose estos efectos con una menor formación de gel. En cambio, en la formulación D, los resultados fueron favorables, observándose incrementos en la fuerza de despegue y el tack, así como una mejora en la resistencia al corte en comparación con variantes previas.

El agregado de IBOMA y AA revirtió la tendencia observada en la Tabla 3, favoreciendo el desempeño de los adhesivos con mayor contenido de carbono biogénico. La escasa formación de gel limitó las pruebas de cizallamiento, pero se detectó cierta resistencia y se observó el modo de falla, mostrando que el IBOMA mejoró la rigidez de la cadena polimérica.

En resumen, los resultados demuestran que la formulación y la elección de monómeros son determinantes para optimizar el desempeño de PSAs sostenibles, permitiendo modular sus propiedades y acercarse a formulaciones con mayor contenido biogénico sin sacrificar funcionalidad.

Referencias

Badía, A., Agirre, A., Barandiaran, M. J., & Leiza, J. R. (2020). Removable biobased waterborne pressure-sensitive adhesives containing mixtures of isosorbide methacrylate monomers. Biomacromolecules, 21(11), 4522-4531. https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00474

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Badía, A., Movellan, J., Barandiaran, M. J., & Leiza, J. R. (2018). High Biobased Content Latexes for Development of Sustainable Pressure Sensitive Adhesives. Industrial & Engineering Chemistry Research, 57(43), 14509-14516. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03354

Creton, C. (2003). Pressure-sensitive adhesives: An introductory course. MRS bulletin, 28(6), 434-439. https://doi.org/10.1557/mrs2003.124

Droesbeke, M. A., Aksakal, R., Simula, A., Asua, J. M., & Du Prez, F. E. (2021). Biobased acrylic pressure-sensitive adhesives. Progress in Polymer Science, 117, 101396. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101396

Fouilloux, H., Qiang, W., Robert, C., Placet, V., & Thomas, C. M. (2021). Multicatalytic Transformation of (Meth) acrylic Acids: A One-Pot Approach to Biobased Poly (meth) acrylates. Angewandte Chemie International Edition, 60(35), 19374-19382. https://doi.org/10.1002/anie.202106640

Hermens, J. G., Jensma, A., & Feringa, B. L. (2022). Highly efficient biobased synthesis of acrylic acid. Angewandte Chemie International Edition, 61(4), e202112618. https://doi.org/10.1002/anie.202112618

Lei, Y.-F., Wang, X.-L., Liu, B.-W., Chen, L., & Wang, Y.-Z. (2021). Bio-based removable pressure-sensitive adhesives derived from carboxyl-terminated polyricinoleate and epoxidized soybean oil. Chinese Chemical Letters, 32(2), 875-879. https://doi.org/10.1021/sc5003853

Li, A., & Li, K. (2014). Pressure-sensitive adhesives based on epoxidized soybean oil and dicarboxylic acids. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2(8), 2090-2096. https://doi.org/10.1021/sc5003853

Li, A., & Li, K. (2015). Pressure-sensitive adhesives based on tung oil. RSC advances, 5(104), 85264-85271. https://doi.org/10.1039/C5RA15144A

Mapari, S., Mestry, S., & Mhaske, S. (2021). Developments in pressure-sensitive adhesives: A review. Polymer Bulletin, 78, 4075-4108. https://doi.org/10.1007/s00289-020-03305-1

Paul, R., Singh, M., VJ, V., Manik, G., & Sahoo, S. K. (2022). Bio-based Pressure Sensitive Adhesives Derived from Cardanol, Vanillin, and Sebacic Acid for Removable Nonstructural Applications. Industrial & Engineering Chemistry Research, 62(1), 423-434. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03601

Pramod, C., Fauziah, R., Seshan, K., & Lange, J.-P. (2018). Bio-based acrylic acid from sugar via propylene glycol and allyl alcohol. Catalysis science & technology, 8(1), 289-296. https://doi.org/10.1039/C7CY01416C

Qie, L., & Dubé, M. A. (2010). The influence of butyl acrylate/methyl methacrylate/2-hydroxy ethyl methacrylate/acrylic acid latex properties on pressure sensitive adhesive performance. International journal of adhesion and adhesives, 30(7), 654-664. https://doi.org/10.3390/polym12071504

Seok, W. C., Leem, J. T., Kang, J. H., Kim, Y. J., Lee, S., & Song, H. J. (2020). Change of Characterization and Film Morphology Based on Acrylic Pressure Sensitive Adhesives by Hydrophilic Derivative Ratio. Polymers, 12(7), 1504.

Wang, Q., Griffith, W. B., Einsla, M., Zhang, S., Pacholski, M. L., & Shull, K. R. (2020). Bulk and Interfacial Contributions to the Adhesion of Acrylic Emulsion-Based Pressure-Sensitive Adhesives. Macromolecules, 53(16), 6975-6983. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01354

Wisser, T., Riedel, A., Gscheidmeier, M., & Maginot, J. (1997). Process for the preparation of camphene by isomerisation of alpha-pinene (European Patent No. EP0539990B1). European Patent Office. https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/005656314/publication/EP0539990B1?q=EP0539990B1

TÓPICO 05

Materiales para la producción de energía

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Caracterización de muestras de óxidos de la placa tubo de los Generadores de Vapor de una Central Nuclear Argentina

Characterization of oxide deposits removed from the tube sheet of the Steam Generators of an argentine Nuclear Power Plant

Presentación: 26/09/2025

Agostina Drazer[1]
agostinadrazer@cnea.gob.ar

Directores: Martin Irigaray[1]**, Mauricio Chocron**[1]**.**

1. Departamento de Química y Procesos en Instalaciones Nucleares, Gerencia de Coordinación Proyectos Tecnológicos Nucleares, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Gral. Paz 1499, Villa Maipú, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El presente estudio consiste en la caracterización de una muestra de óxidos ("Sludge/Barros") extraídos de la Placa Tubo de los generadores de vapor de una Central Nuclear argentina luego del procedimiento mecánico de remoción conocido como "waterlancing", con el objetivo de establecer si la química empleada en el sistema es la adecuada para proteger la instalación. Para ello se realizaron distintos análisis con el fin de determinar la composición y la estructura (Fluorescencia de rayos X, espectroscopia de rayos X por dispersión de energía y difracción de rayos X), la morfología (microscopía óptica y microscopía electrónico de barrido) y los iones lixiviables del mismo. Se concluye que el "barro" es mayoritariamente magnetita y que la química es la adecuada para minimizar la corrosión del Sistema Secundario cumpliendo lo requerido por especificaciones locales e internacionales.

Palabras clave: Generadores de vapor, Magnetita, Corrosión, Caracterización de óxidos.

Abstract

This study involves the characterization of a sample of oxides ("sludge") removed from the tubesheet of the steam generators of an Argentine Nuclear Power Plant after the mechanical procedure known as "waterlancing", with the aim of determining whether the chemical treatment used in the system is appropriate for protecting the materials of the Secondary System. To this end, various analyses were performed to determine the composition and structure (X-ray fluorescence, energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction), morphology (optical microscopy and scanning electron microscopy), and leachable ions. It is concluded that the sludge mainly consists of magnetite so that the applied chemistry is adequate to minimize corrosion, complying with both local and international specifications.

Keywords: Steam Generator, magnetite, corrosion, oxides characterization.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El Sistema Secundario de una Central Nuclear desempeña funciones claves como la extracción de calor del fluido refrigerante del circuito primario y la generación de vapor destinado a la producción de energía eléctrica. Por el sistema secundario circula agua aditivada que interacciona con cañerías y equipos, lo cual produce en menor medida fenómenos de corrosión generalizada y corrosión asistida por flujo. Como consecuencia, existe un transporte y acumulación de los productos de corrosión en los generadores de vapor, ya que por su carácter poco o nada volátil tienden a depositarse sobre la placa tubo formando la "*pila de barros o sludge*".

Durante operación normal también pueden ingresar impurezas iónicas a través de infugas en el Condensador o con el agua de reposición. Estas impurezas se concentran en los poros del barro o sludge donde pueden precipitar como sales y/o establecer uniones químicas con los constituyentes del mismo, resultando en el mecanismo principal para la consolidación del barro. Es importante destacar que las magnitudes de las cuales se menciona tanto para productos de corrosión como para impurezas son extremadamente bajas del orden de las ppb.

Los materiales del Sistema Secundario de la Central en análisis están constituidos por: i) acero al carbono, que se encuentra en las cañerías, en la coraza del generador de vapor e intercambiadores y otros componentes. ii) También está compuesto por Incoloy 800, utilizado en los tubos de los generadores de vapor, y iii) por latón almirantazgo y acero inoxidable, presentes en los tubos del condensador y algunos intercambiadores. Por lo tanto, los principales elementos que componen los aceros son Fe, Cr y Ni, mientras que en el latón predominan el Cu y el Zn. A los efectos de minimizar la corrosión de los aceros se emplea un control químico en el Sistema Secundario basado en un ambiente alcalino y reductor, conformando el tratamiento todo volátil (AVT).

El presente trabajo tiene por objetivo la caracterización de una muestra de óxidos ("Sludge o Barros") de la Placa Tubo de los generadores de vapor, tomada luego del procedimiento mecánico de remoción conocido como "waterlancing", con el fin de evaluar si las condiciones químicas del sistema secundario son las adecuadas. El estudio de estos "barros" permite estimar las características de composición y estructura con el fin de optimizar las medidas de mantenimiento y realizar posibles leves ajustes en el control químico.

Desarrollo

Se realizaron distintos análisis, siguiendo las recomendaciones internacionales y locales, con el fin de determinar la composición y estructura (Fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, espectroscopia de rayos X por dispersión de energía), la morfología (microscopía óptica y microscopía electrónico de barrido) y los iones lixiviables de la muestra de óxidos. A tal efecto, previo a los ensayos, las muestras fueron secadas por 2 horas a 70°C.

Inspección visual y microscopía óptica

En primer lugar, se realizó una inspección visual de las muestras encontrándose de la misma se trataba de un sólido de color negro con propiedades magnéticas, compuesto por material particulado homogéneo. Las muestras posteriormente se observaron en el Microscopio Olympus BX60M, encontrándose un particulado homogéneo de color negro y además partículas de diferente coloración y algunas fibras. Es importante destacar que las fibras halladas pueden ser atribuidas a trabajos realizados durante la limpieza mecánica o a los propios filtros de retención de los barros.

Figura 1. Micrografías de distintas muestras tomadas por microscopio óptico (5x)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Análisis elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Con el propósito de determinar la composición elemental, se analizaron las muestras con un equipo portable de Fluorescencia de Rayos X (Niton XL3t de Thermo Fisher A). A continuación, en la Tabla 1 se presenta la composición promedio de cada especie.

Tabla 1. Composición elemental promedio de las muestras por FRX portable

Elemento	Concentración (%w)
Cr	0,40±0,04
Ni	0,88±0,21
Fe	78,79±4,31
Mo	0,07±0,02
Zn	3,57±0,50
Cu	13,95±1,66
Mn	0,68±0,21
Sn	0,06±0,03
Pb	0,04±0,02

Los resultados muestran que la composición es la esperada de acuerdo a los materiales estructurales y la química del sistema, con un porcentaje mayoritario de hierro, lo cual indica la presencia de óxidos de hierro. Por otro lado, el porcentaje de cobre presente en las muestras toma valores relativamente elevados próximos al 14% en promedio, pero de acuerdo lineamientos internacionales, es esperable que en centrales donde el condensador es de aleación base cobre se hallen concentraciones entre 5 y 20%. Esto se debe a que el cobre metálico tiende a acumularse en las capas internas del depósito, por lo que su eficiencia de remoción por la purga es menor.

Análisis estructural por Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por Difracción de Rayos X (DRX) se llevó a cabo con el equipo Panalytical Empyrean a los efectos de la identificación de compuestos principales del barro. De los análisis se encuentra que la muestra tiene una presencia mayoritaria de magnetita y en menor proporción maghemita (especie de Fe levemente oxidada). Además, se detectó la presencia de partículas de cobre metálico y sílice (SiO_2).

Análisis morfología y de composición puntual por microscopía electrónico de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDAX)

Para la microscopía de barrido electrónico se utilizó el Microscopio SEM Quanta FEI-200 de Thermo Scientific y el AMETEK EDAX con detector de deriva de silicio. El objetivo de este análisis es determinar la morfología de las partículas que componen la muestra y mediante EDAX determinar la composición química puntual de las partículas. En primer lugar, se realizó un análisis general de la muestra, el cual confirma lo observado en los estudios por FRX y DRX, que la muestra se encuentra compuesta mayoritariamente por hierro, oxígeno y en menor medida, cobre.

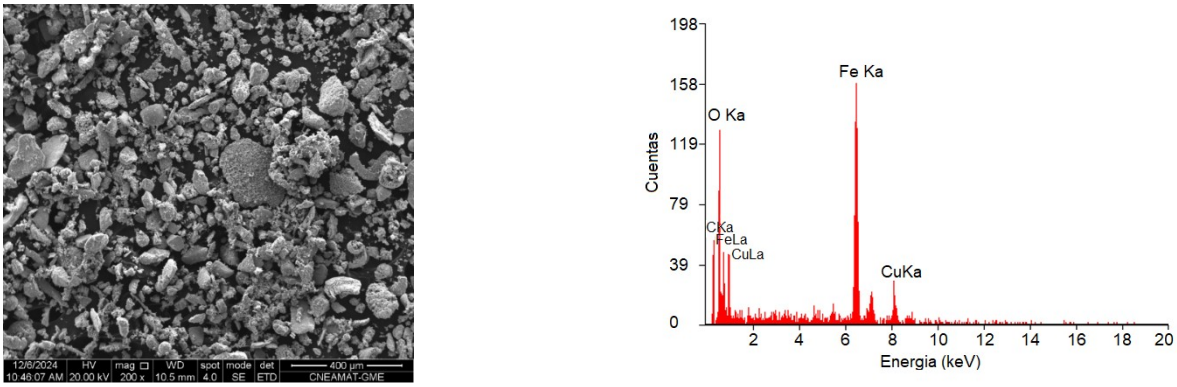


Figura 2. Micrografía SEM de la muestra general y su análisis de composición por EDAX

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Al realizar un barrido superficial, se detectó la presencia de estructuras cristalinas de forma octaédrica con ciertas irregularidades, características de la estructura de la magnetita y además, se encontró la presencia de algunos cristales con morfología similar a la de la goethita, como se observa en la Figura 3.

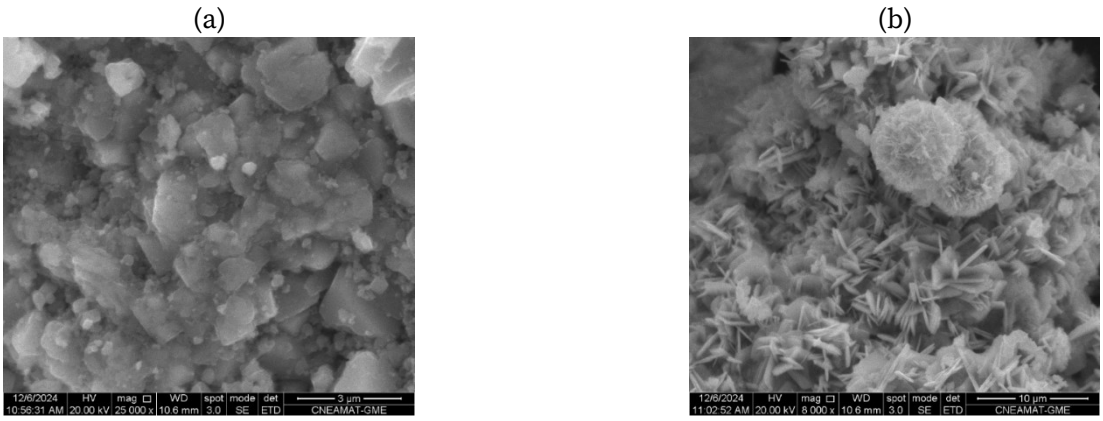


Figura 3. Micrografía por SEM de la muestra analizada: (a) con estructura cristalina similar a la magnetita, (b) con estructura similar a la goethita (derecha).

En segundo lugar, se analizaron partículas de morfología diferente a las mayoritarias presentes en la muestra, en estas se hallaron silicatos de hierro, fibras con composiciones mayoritarias de C y O concordante con la composición de los sistemas filtrantes, y también la presencia de elementos como de Fe, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn provenientes de los materiales constitutivos del sistema. En la Figura 4, se pueden observar dos partículas halladas, en donde la primera (izquierda) presenta composición mayoritaria de Si y O, concordante con la detección de SiO_2 en los análisis por DRX, mientras que la segunda (derecha) presenta una composición mayoritaria de Fe, Cr, Ni y O, lo que sugiere la presencia de una partícula de Incoloy 800.

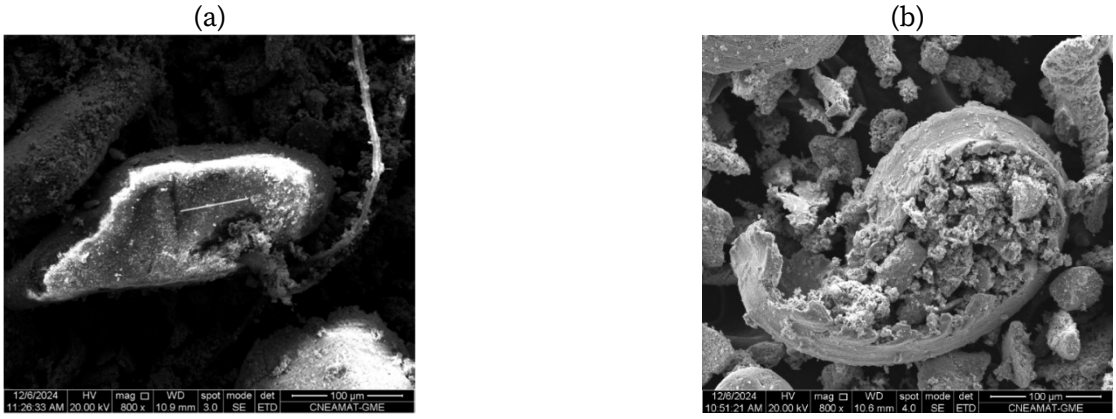


Figura 4. Micrografía SEM de otras partículas halladas: (a) partícula formada por Si y O, (b) partícula identificada de Incoloy 800 (Fe-Cr-Ni)

Análisis de iones lixiviables

Finalmente, con el fin de analizar el contenido de cationes en el depósito, se realizó una lixiviación con 2 gramos de muestra y 5,0 ml de agua calidad nano-pure durante 20 horas a 25°C y 4 horas a 50°C. El lixiviado fue analizado por fluorescencia de rayos X (FRX) con equipo Picofox S2 de Bruker, el cual permite ver las especies presentes en forma elemental. Los resultados obtenidos de la lixiviación fueron extrapolados a los 40 kg de barro removidos durante la limpieza mecánica, observándose en la tabla a continuación la masa removida en promedio en la totalidad de los generadores de vapor de la central.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2. Masa removida de especies iónicas durante la lixiviación extrapolada a los 40 kg removidos en la limpieza mecánica

Elemento	Promedio removido en total (g)
S	5,86
Cl	2,00
K	0,92
Ca	35,11
Ti	0,06
Mn	9,77
Fe	0,10
Ni	0,16
Cu	0,84
Total removido	**54,83**

Según los resultados obtenidos en la Tabla 2, se removieron en promedio 54,83 g de especies iónicas dentro de los 40 kg de barro extraídos en la limpieza mecánica. Este valor se encuentra en el orden de los gramos y está en el mismo orden de magnitud que la masa esperada de especies químicas removidas durante el procedimiento de Hideout Return (44,25 g), el cual es un procedimiento que se realiza en paradas programas de corta duración y el mismo permite la reducción en un 80% la presencia de estas impurezas iónicas sin la necesidad de emplear una limpieza mecánica. En este caso, los resultados obtenidos, corresponden a 5 años de operación continua.

Conclusiones

A partir de los análisis de composición se encontró que la muestra está compuesta principalmente por hierro, en la forma de magnetita, y en menor medida por maghemita y cobre, lo cual es esperable según los materiales constitutivos del sistema y en acuerdo con datos internacionales. Además, con los estudios de morfología se determinó que la muestra es mayormente homogénea con una estructura principal de magnetita y además se encontró la presencia de partículas distintivas, con composiciones de Fe, Cr, Ni, Mn, Cu y Zn provenientes de los materiales del sistema, y de fibras, atribuibles al sistema filtrante utilizado durante la limpieza mecánica. El análisis de iones lixiviables permitió determinar cuánto fue la masa de especies iónicas removidas en la totalidad de los generadores de vapor. Se destaca que el empleo del procedimiento de Hideout Return en paradas programas de corta duración permite reducir en un 80% los iones lixiviables totales. En este caso, los resultados obtenidos, corresponden a 5 años de operación continua.

Finalmente, a partir de todos los análisis realizados se puede concluir que dentro de los generadores de vapor se mantienen condiciones alcalinas y reductoras que permiten la formación de las especies químicas encontradas, verificando entonces la efectividad del control químico del Sistema Secundario durante operación normal.

Agradecimientos

Se agradece la participación de todos los sectores de CNEA mencionados en este trabajo, en particular a los siguientes grupos: Laboratorio de Microscopía Electrónica y al Departamento Caracterización y Fracto-mecánica de la Gerencia de Materiales, al Laboratorio de XRD del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones, al Departamento Química Analítica de la Gerencia Química. Además, se agradece a la CNE – NA-SA por confiar en CNEA para hacer el trabajo y enviarnos toda la información requerida para su análisis. Y en particular a la Ing. Melina Rodríguez por su colaboración en el presente trabajo.

Referencias

Chocrón, M., Irigaray, M., Bosco Ackerman, B., & Rodríguez, M. (en proceso de emisión). *Manual de diseño químico de la CNE R7*. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) y Central Nuclear Embalse (NASA – CNE).

Jeon, S.-H., Hong, S., Kwon, H.-C., & Hur, D. H. (2018). Characteristics of steam generator tube deposits in an operating pressurized water reactor. *Journal of Nuclear Materials, 507,* 371–380. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.05.001ui.adsabs.harvard.edu

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Montes, J., Rodríguez, M., Rodríguez, A., & Rosenbusch, M. (2012). *IN-DIAT_CNE-001: Análisis del HIDE OUT RETURN y de la composición del crudo de la purga bajo la química de etanolamina*. Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA).

Turner, C. W., Blimkie, M. E., & AECL. (1997). *Physical and chemical factors affecting sludge consolidation* (Technical Report No. AECL 11674). Atomic Energy of Canada Limited (AECL).

Varrin, R. Jr. (1996). *Characterization of PWR steam generator deposits* (Technical Report No. TR-106048). Electric Power Research Institute (EPRI). https://www.osti.gov/biblio/230396osti.gov

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Resistencia a la radiación neutrónica de polímeros utilizados en impresión 3D

Neutron irradiation resistance of polymers used in 3D printing

Presentación: 26/09/2025

Agustín Miranda [1, 3], Agustín Rubil [1, 2]
carlosanello@cnea.gob.ar (Director)

Director: Carlos Daniel Anello [4], Tutor: Axel Kevin Fariñas Capra [2, 4]

1. Pasantes de verano 2025 Instituto Sábato, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Provincia de Buenos Aires
2. Universidad Tecnológica Nacional, París 532, Haedo, Provincia de Buenos Aires
3. Universidad Nacional de General Sarmiento, Juan María Gutiérrez 1150, Los Polvorines, Provincia de Buenos Aires
4. Daño por Radiación, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499, Villa Maipú, Provincia de Buenos Aires.

Resumen

Como proyecto de pasantía de verano 2025, se caracterizaron los efectos de la radiación sobre polímeros PLA, ABS y PETG utilizados en impresión 3D. Estos materiales experimentaron cambios en sus propiedades físicas y mecánicas tras ser expuestos a radiación neutrónica. La alteración estructural fue evaluada mediante ensayos de tracción, espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDAX), espectroscopía gamma y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Estas técnicas permitieron analizar el comportamiento y la resistencia de los polímeros en entornos radiactivos, aportando información útil para aplicaciones que requieren exposición a la radiación.

Palabras clave: Radiación; polímeros; espectroscopía.

Abstract

As a 2025 summer internship project, the effects of radiation on PLA, ABS, and PETG polymers used in 3D printing were characterized. These materials underwent changes in their physical and mechanical properties after being exposed to neutron radiation. Structural alterations were evaluated through tensile testing, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX), gamma spectroscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). These techniques enabled the analysis of the behavior and resistance of the polymers in radioactive environments, providing valuable insights for applications involving radiation exposure.

Keywords: Radiation; polymers; spectroscopy.

Introducción

El objetivo del trabajo es analizar la resistencia de los polímeros utilizados en impresión 3D para su uso en la creación de contenedores o elementos que vayan a estar expuestos a la radiación. Para ello, se emplearon las facilidades experimentales del reactor RA-1, en el cual se realizan actividades de investigación en materiales irradiados.

Los polímeros utilizados en impresión 3D poseen una estructura interna mayormente amorfa, aunque pueden presentar cierto grado de cristalinidad según su composición y proceso de fabricación. Estos materiales, compuestos principalmente por átomos livianos, pueden experimentar cambios en sus propiedades físicas y mecánicas al ser expuestos a radiaciónes neutrónicas y gammas, debido a la distinta naturaleza de la

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

interacción de cada tipo de radiación con la materia. La alteración estructural resultante puede evaluarse mediante ensayos mecánicos, como pruebas de tracción, impacto y dureza, lo que permite analizar su comportamiento y resistencia en entornos radiactivos.

Este trabajo se llevó a cabo respetando las normas de seguridad y protección radiológica establecidas por la ARN (Autoridad Regulatoria Nuclear, 2019), bajo supervisión del oficial de radio protección del reactor.

Desarrollo

Metodología

Para la fabricación de las muestras se utilizó una impresora 3D FDM (modelado por deposición fundida), y los polímeros PLA (3n3®), PETG (3n3®) y ABS (PlastAr®).

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico biodegradable derivado de fuentes renovables como el almidón de maíz o la caña de azúcar. Su estructura molecular presenta una disposición semicristalina, dependiendo del grado de polimerización y de la velocidad de enfriamiento durante el procesamiento. El PLA es ampliamente utilizado en impresión 3D, embalajes y aplicaciones médicas debido a su facilidad de procesamiento, baja temperatura de fusión y capacidad de biodegradación. No obstante, su resistencia mecánica y térmica es limitada en comparación con otros polímeros. (Appa 3D, s.f., PLA). Su fórmula molecular general es:

n(C3H4O2)

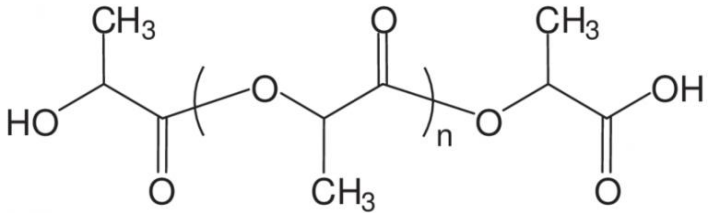


Figura 1: Estructura molecular del PLA

El tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG) es un copolímero derivado del PET que presenta una mayor tenacidad y resistencia química. La incorporación de glicol en la estructura del PET reduce la cristalinidad y mejora la resistencia al impacto y la flexibilidad del material. El PETG es ampliamente utilizado en manufactura aditiva, envases y aplicaciones industriales debido a su equilibrio entre facilidad de procesamiento, resistencia mecánica y estabilidad térmica. Su capacidad para soportar esfuerzos mecánicos sin fracturarse lo hace ideal para la fabricación de piezas funcionales y componentes estructurales (Appa 3D, s.f. , PETG). La fórmula molecular del PET es:

n(C10H8O4)

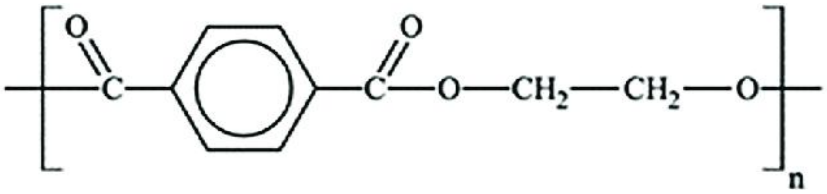


Figura 2: Estructura molecular del PETG

El acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) es un polímero termoplástico caracterizado por su combinación de rigidez, resistencia al impacto y estabilidad térmica. Su estructura molecular se compone de una fase rígida proporcionada por el acrilonitrilo y el estireno, junto con una fase elastomérica dada por el butadieno, lo que confiere al material una excelente resistencia mecánica. El ABS es ampliamente utilizado en aplicaciones industriales, automotrices y en manufactura aditiva, destacándose por su durabilidad y resistencia a temperaturas elevadas en comparación con el PLA y el PETG (Appa 3D, s.f., ABS). Su fórmula molecular general se expresa como:

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

(C8H8·C4H6·C3H3N)

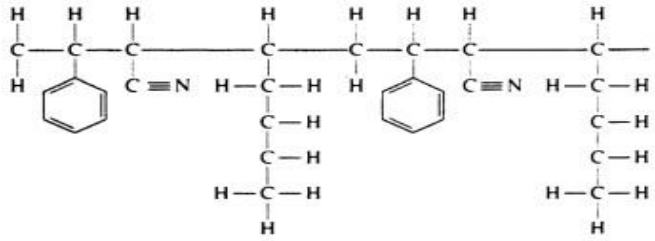


Figura 3: Estructura molecular del ABS

Resultados de la impresión

Se fabricaron 174 probetas distribuidas, especificando el espesor, de la siguiente manera:

- 25 de PLA 1 mm
- 25 de PLA 2 mm
- 25 de ABS 1 mm
- 25 de ABS 2 mm
- 25 de PETG 1 mm
- 25 de PETG 2 mm
- 8 de PLA para ensayo FTIR
- 8 de ABS para ensayo FTIR
- 8 de PETG para ensayo FTIR

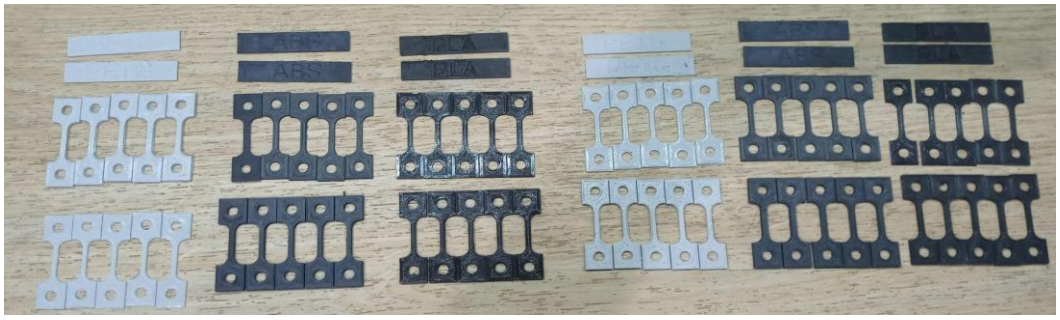


Figura 4: Probetas de ensayo terminadas

Resultados de la irradiación

Se seleccionó un conjunto de probetas a irradiar en el reactor RA-1, las cuales fueron colocadas dentro de recipientes de Delrin® —material termoplástico, semicristalino de gran dureza y resistencia— e introducidas en la facilidad de irradiación en el reflector interno de grafito con las siguientes características: (Espinosa, 2019)

- Flujo neutrónico térmico: $0{,}85*10^{12}$ n/ ($cm^2 \times s$).
- Flujo neutrónico epitérmico: $0{,}37*10^{12}$ n/ ($cm^2 \times s$).
- Flujo neutrónico rápido: $0{,}15*10^{12}$ n/ ($cm^2 \times s$).

Resultados del ensayo de tracción

Los ensayos de tracción fueron realizados con una INSTRON 33R 4465 ubicada en el laboratorio de Daño por Radiación. Los datos se guardaron, luego de realizar los ensayos con el software Bluehill, y exportados a Excel para su comparación.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

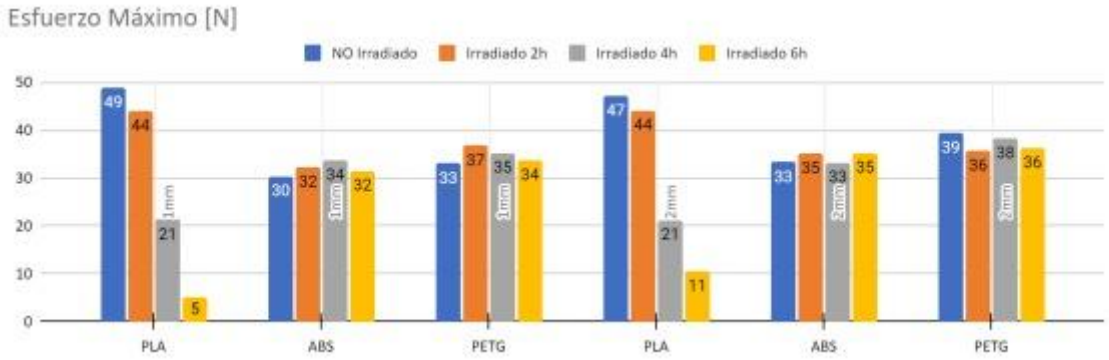
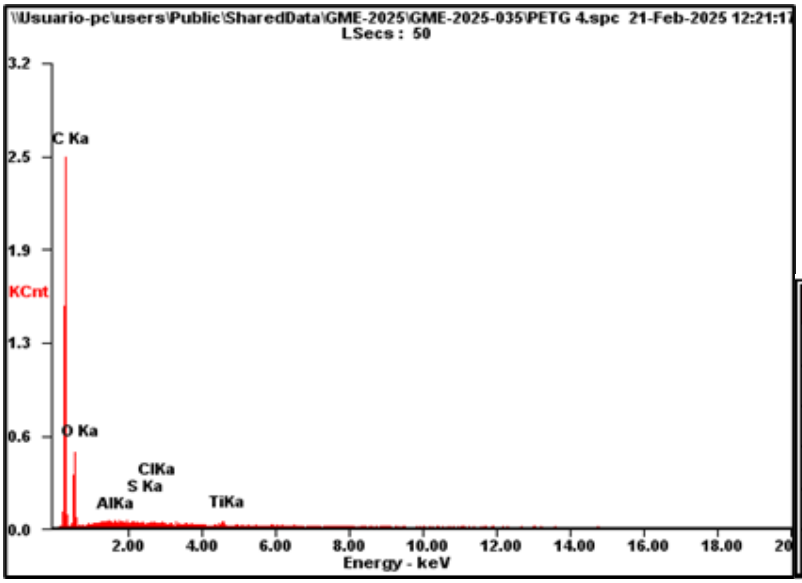


Figura 5: Comparación de esfuerzo máximo

Resultados de la espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

En base al estudio de EDS realizado se observó que los materiales contienen impurezas dentro de su composición, en el PETG se observó que contiene titanio, luego en el PLA se observa cloro, sodio y potasio y en el ABS encontramos aluminio, titanio y cloro



Element	Wt %	At %
C K	72.75	78.28
O K	26.59	21.48
AlK	00.20	00.10
S K	00.03	00.01
ClK	00.08	00.03
TiK	00.35	00.10

Figura 6: Espectro del PLA

Del análisis de los elementos y su utilización en la industria y posible vinculación con la fabricación de los materiales, se puede inferir que:

- El titanio (Ti) puede aparecer debido al dióxido de titanio utilizado como blanqueador y estabilizador para evitar el amarilleo de los polímeros, en el caso del ABS se pueden agregar nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) para mejorar la resistencia a impactos y durabilidad
- El aluminio (Al) puede originarse de la contaminación por contacto durante la fabricación de los polímeros, aunque también en catalizadores y en compuestos para los pigmentos, como el hidróxido de aluminio y óxidos de aluminio, mejorando la resistencia al fuego y la estabilidad térmica.
- El cloro (Cl) su aparición particular en el PLA y ABS se debería principalmente por el reciclaje de plásticos, pudiendo contener restos de PVC que es fuente común de cloro, también puede originarse de aditivos y estabilizantes a base de cloruros o retardantes de llama incorporados en la fabricación del material.
- El sodio (Na) principalmente puede ser incorporado por aditivos y estabilizantes, como así también por ciertos agentes de lubricación para el proceso de extrusión del PLA.
- El potasio (K) puede originarse del reciclaje de materiales, contaminación de moldes, utilización de sales de potasio y utilización de aditivos y estabilizantes.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados de la espectroscopía de energía dispersiva (SEM)

Además de los espectros de los materiales, se hizo un análisis de la calidad de la impresión observando la sección transversal de donde se generó la ruptura de la probeta.

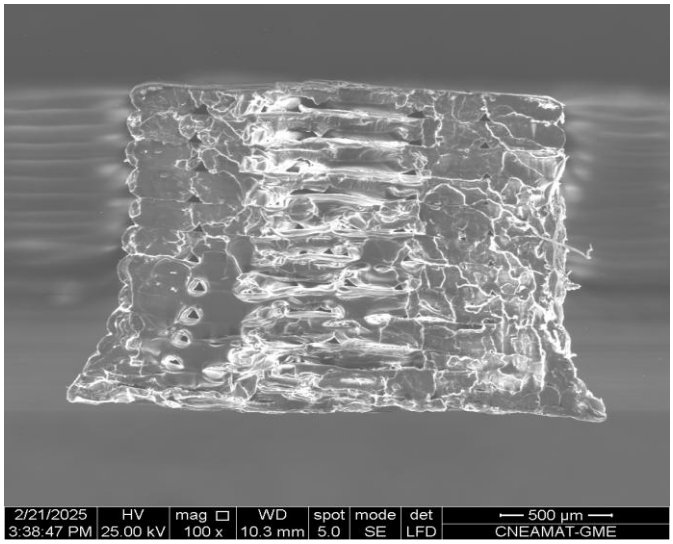


Figura 7: Vista del corte, material PLA

Como se puede observar en la Fig. 7, esta presenta una fractura predominante frágil observándose una superficie relativamente lisa con una clara evidencia de la estructura de capas características de la impresión 3D. Las capas son visibles y parecen separarse relativamente a lo largo de los planos de las capas. La fractura parece iniciar en un punto propagándose a través del material. Hay poca evidencia de deformación plástica.

Resultados de espectrometría gamma e infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En paralelo a los ensayos de tracción se realizó una espectrometría gamma de las probetas irradiadas 2 h:

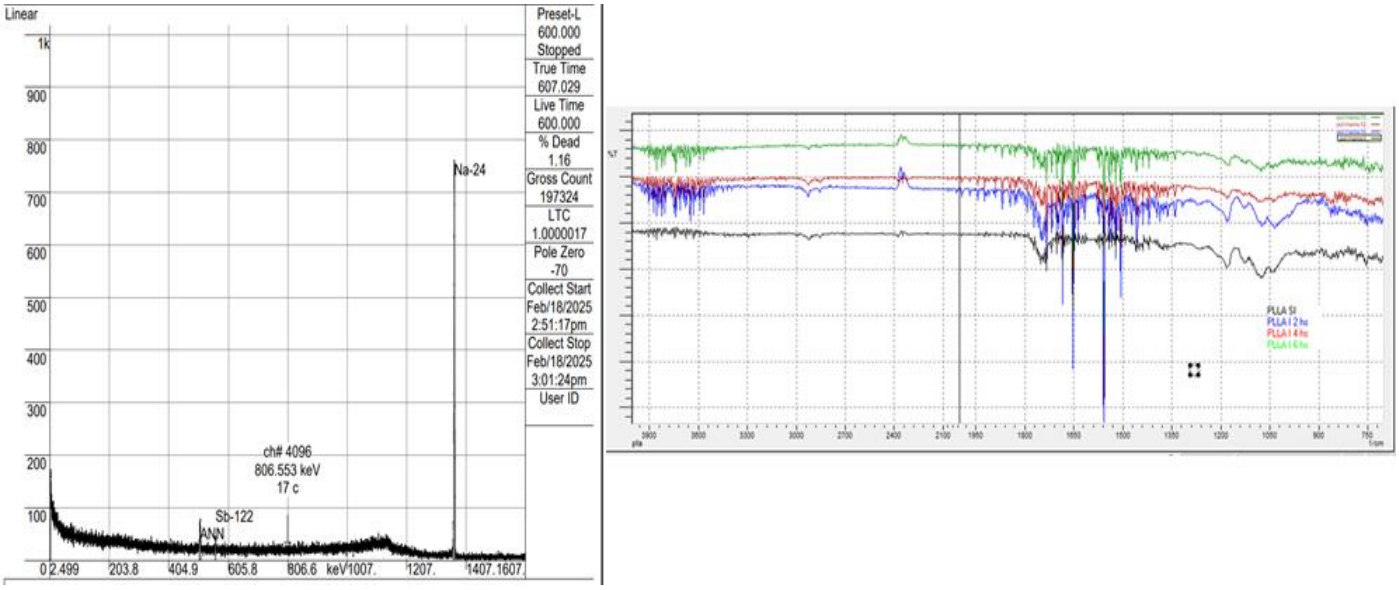


Figura 8: a) Espectrometría gamma PLA 2 h de irradiación b) FTIR comparativo del PLA

Se pudo observar en la espectrometría gamma que los tres materiales contienen ^{24}Na, que es el resultado de sucesivas capturas neutrónicas del ^{16}O, hasta su radioisótopo ^{24}O y la posterior cadena de desintegración de este hasta el ^{24}Na.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En el PLA de 2 h se encontraron pequeñas trazas de ^{122}Sb que puede provenir de catalizadores, como el trióxido de antimonio, o de catalizadores más comunes en la fabricación del PLA con contenido de estaño.

En el PETG de 2 h se observaron trazas de ^{47}Sc, producto de la fisión del ^{235}U debido a la captura de neutrones del ^{46}Sc.

Del análisis de EDS se observa titanio (Ti), por lo cual se podría considerar la creación de trazas de ^{50}Ti con un tiempo de vida media de 5,8 minutos.

Del análisis del comportamiento molecular de los materiales por FTIR se observó una destrucción en las moléculas de PLA a medida que el tiempo de irradiación aumenta. En cuanto al ABS y PETG con 6 h de irradiación no se observan cambios en sus estructuras moleculares.

Conclusiones

Al analizar la resistencia mecánica de los polímeros evaluados, se observa que el PLA es el material que presenta una mayor sensibilidad a la radiación, evidenciada por una disminución significativa de la carga máxima soportada conforme aumenta el tiempo de exposición en el reactor. En contraste, el ABS y el PETG no muestran variaciones sustanciales en esta propiedad.

De forma análoga, el módulo de Young del PLA disminuye con el tiempo de irradiación, lo cual indica una pérdida de rigidez del material. Por el contrario, tanto el ABS como el PETG exhiben una tendencia al incremento de este parámetro, sugiriendo un posible endurecimiento inducido por la radiación.

En función de estos resultados, se concluye que el PLA no es adecuado para aplicaciones en entornos expuestos a radiación neutrónica, debido a la rápida degradación de sus propiedades mecánicas. En cambio, el ABS y el PETG mantienen un comportamiento mecánico más estable bajo las mismas condiciones, lo que los posiciona como candidatos viables para su utilización en componentes ubicados en las inmediaciones de un reactor, tales como instrumental, piezas mecánicas o contenedores.

Como líneas futuras de trabajo, se plantea estudiar el efecto de otros tipos de radiación (alfa, beta y gamma) sobre estos polímeros, así como su comportamiento ante haces de iones, en caso de ser utilizados en aceleradores de partículas. También se plantea extender los tiempos de irradiación para ABS y PETG, y evaluar otros polímeros potencialmente aptos para estas condiciones de operación.

Referencias

Appa 3D. (s.f.). Recuperado el 2025, de https://www.appa3d.com/wp-content/uploads/2022/08/HOJA-TECNICA-PETG.pdf

Appa 3D. (s.f.). Recuperado el 2025, de https://www.appa3d.com/wp-content/uploads/2022/08/HOJA-TECNICA-PLA.pdf

Appa 3D. (s.f.). Recuperado el 2025, de https://www.appa3d.com/wp-content/uploads/2022/08/HOJA-TECNICA-ABS-.pdf

Espinosa, I. (2019). *Daño por Radiación en resinas epoxi.* Instituto Dan Beninson.

Autoridad Regulatoria Nuclear (19 de 11 de 2019). *Norma básica de seguridad radiológica.* Obtenido de https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/10-1-1_r4.pdf

Rodríguez, A. S. (2020). *Estudio del comportamiento a torsión de tubos redondos realizados mediante fabricación aditiva tipo FDM.* España: Universidad Pública De Navarra.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Relevamiento geométrico de uniones soldadas con escáner óptico y sus aplicaciones

Geometric measurement of welded joints with optical scanner and its applications

Presentación: 26/09/2025

Bautista Urtasun[1]
bautidrc@gmail.com

Directores: Ceferino Steimbreger[1]**, Mirco Daniel Chapetti**[2]

1.Dpto. de Mecánica Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Argentina.
2.Laboratorio de Mecánica Experimental, INTEMA, CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina.

Resumen

Se emplea un método de medición óptica para estudiar la geometría del cordón de soldadura y complementar el método fractomecánico de diseño a fatiga. Se propone un procedimiento de escaneado y la adquisición y procesamiento de la nube de puntos. Estos resultados permiten determinar las secciones críticas que podrán ser evaluadas posteriormente como geometrías 2D simplificadas en modelos de elementos finitos. De este modo, se pueden calcular parámetros geométricos de interés que luego serán usados en modelos de estimación de vida a fatiga. Como se analiza toda la longitud del cordón, esta metodología permite, además, el abordaje estadístico del problema.

Palabras clave: Fatiga, Uniones Soldadas, Mecánica de Fractura, Procesamiento Digital 3D.

Abstract

An optical measurement method is employed to study the weld bead geometry and to complement the fracture mechanics-based fatigue design method. A scanning procedure is proposed, along with the acquisition and processing of the resulting point cloud. These results enable the determination of critical cross-sections, which can be used as simplified 2D geometries in finite element models. In this way, geometric parameters of interest can be calculated, which will then be used in fatigue life estimation models. Since the entire weld bead length is analyzed, this methodology also enables a statistical approach to the problem.

Keywords: Fatigue, Welded Joints, Fracture Mechanics, 3D Digital Processing.

Introducción

Al abordar el análisis de un elemento soldado, la metodología propuesta (Chapetti y Jaureguizahar, 2012) requiere del conocimiento de la sección crítica o de las secciones con mayor probabilidad de falla, dado que se simplifica la configuración a una sección en dos dimensiones. Sobre esta se genera un modelo de elementos finitos para determinar el rango del factor de intensidad de tensiones, ΔK como una función de la longitud de fisura en el talón de la soldadura. Luego, a partir de las propiedades mecánicas y características microestructurales del material, se determina la curva de resistencia del material, a través del umbral de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

propagación de fisuras, ΔK_{th}. Estos dos parámetros fractomecánicos representan el estado de carga al que está sometida la unión y la resistencia que presenta el material al avance del defecto respectivamente.

Posteriormente se procede a la resolución de la ley de Paris, o alguna de sus modificaciones (expresión (1)) para la determinación del límite a fatiga de la unión y de las curvas S-N características de la misma.

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K - \Delta K_{th})^m \#(1)$$

En donde, $\frac{da}{dN}$ representa la velocidad de avance de la fisura y los parámetros C y m son constantes propias del material.

La determinación de las secciones críticas o de mayor probabilidad de falla, puede tornarse una tarea desafiante por la variabilidad que presenta la geometría de la soldadura a lo largo del cordón. Sin embargo, a partir de ellas podrían determinarse los sitios potenciales de nucleación de fisuras. Esto podría utilizarse para validar el modelo físico matemático con ensayos de laboratorio y, por lo tanto, para la predicción del sitio de falla de una configuración soldada.

El Departamento de Mecánica Aplicada de la UNCo cuenta con un escáner óptico el cual permite relevar objetos en 3 dimensiones. El mismo consta con un proyector de luz y dos cámaras las cuales captan y procesan la deformación de patrones de luz emitidos por el proyector sobre el objeto a relevar. A partir de esto se genera una malla o nube de puntos en 3 dimensiones.

Diversos autores utilizan estos dispositivos como método de relevamiento no destructivo, como Nykänen et al. (2012) o Luo et al. (2024). En esta última publicación se utiliza un escáner óptico para el relevamiento de los cordones de soldadura de las probetas de ensayo. Mediante procesamiento digital determinan la geometría de las secciones transversales a lo largo del cordón para calcular el factor concentrador de tensiones del talón y de la raíz, mediante diversas expresiones analíticas. Posteriormente, mediante ensayos de laboratorio, verifican cuál de ellas predice mejor el sitio de nucleación y falla de la probeta.

El objetivo del trabajo es el desarrollo y la implementación de un método de relevamiento topográfico para su aplicación en la estimación de vida a fatiga de uniones soldadas. De este modo, se pretende sistematizar el control dimensional de geometrías complejas para su integración con los modelos fractomecánicos utilizados.

Desarrollo

Metodología

En el presente proyecto se relevó una probeta de soldadura mediante el escáner marca “Range Vision” modelo “Spectrum”. La probeta se muestra en la Figura 1. Se generó un script de Python para el procesamiento de la nube de puntos digital obtenida, mediante la librería “PyVista”. Se trazaron planos perpendiculares al cordón de soldadura a fin de obtener la geometría de las secciones transversales del mismo. A través de este proceso se midieron parámetros como la altura de la sobremonta, el radio de curvatura del talón, el ángulo del perfil de soldadura y el nivel de desalineación de cada una de las secciones. Con estos parámetros se pueden determinar los factores concentradores de tensiones de las diversas secciones para la determinación de la/s sección/es crítica/s (como lo hace Luo et al (2024)); o bien, se puede exportar la geometría de las secciones para generar modelos de elementos finitos y posteriormente ser analizadas a través de la metodología fractomecánica propuesta.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 1: Probeta de soldadura escaneada.

Resultados y discusión

En la Figura 2 se ilustra la nube de puntos obtenida del proceso de escaneado y en la Figura 3 se representan algunos de los planos transversales trazados. En la Figura 4 se muestran los parámetros relevados sobre 10 secciones transversales al cordón de soldadura y, por último, en la Figura 5 se ilustra en detalle la geometría de la sección correspondiente a la mitad del cordón de soldadura.

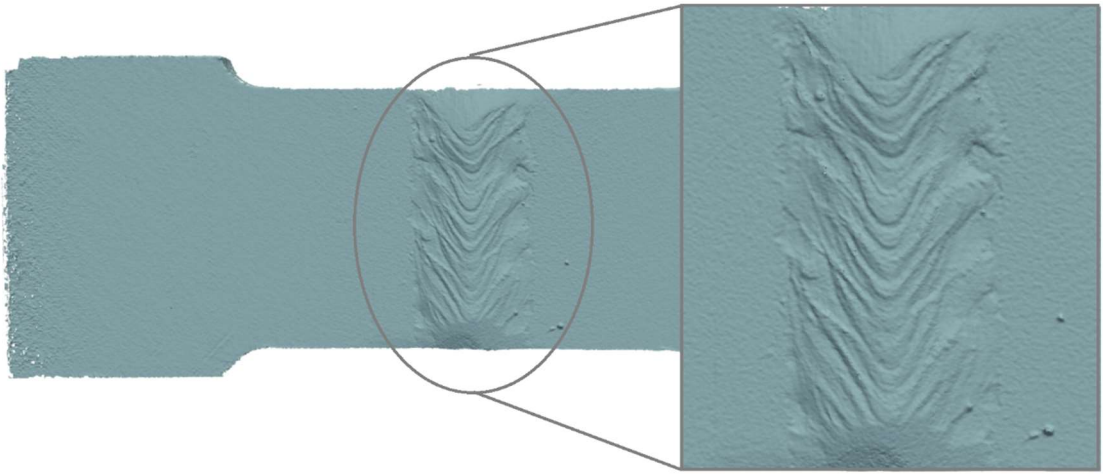


Figura 2: Nube de puntos obtenida de la probeta escaneada.

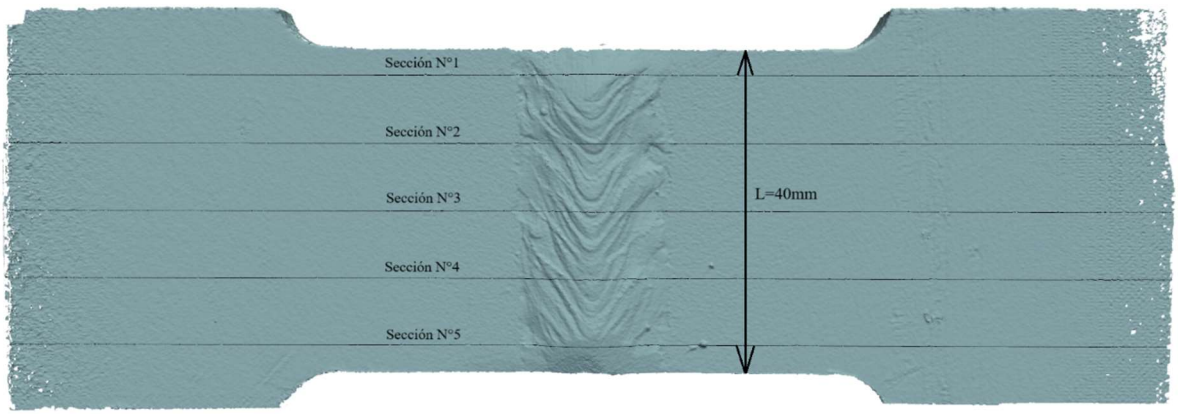


Figura 3: Nube de puntos obtenida de la probeta escaneada y ejemplos de planos transversales al cordón de soldadura.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

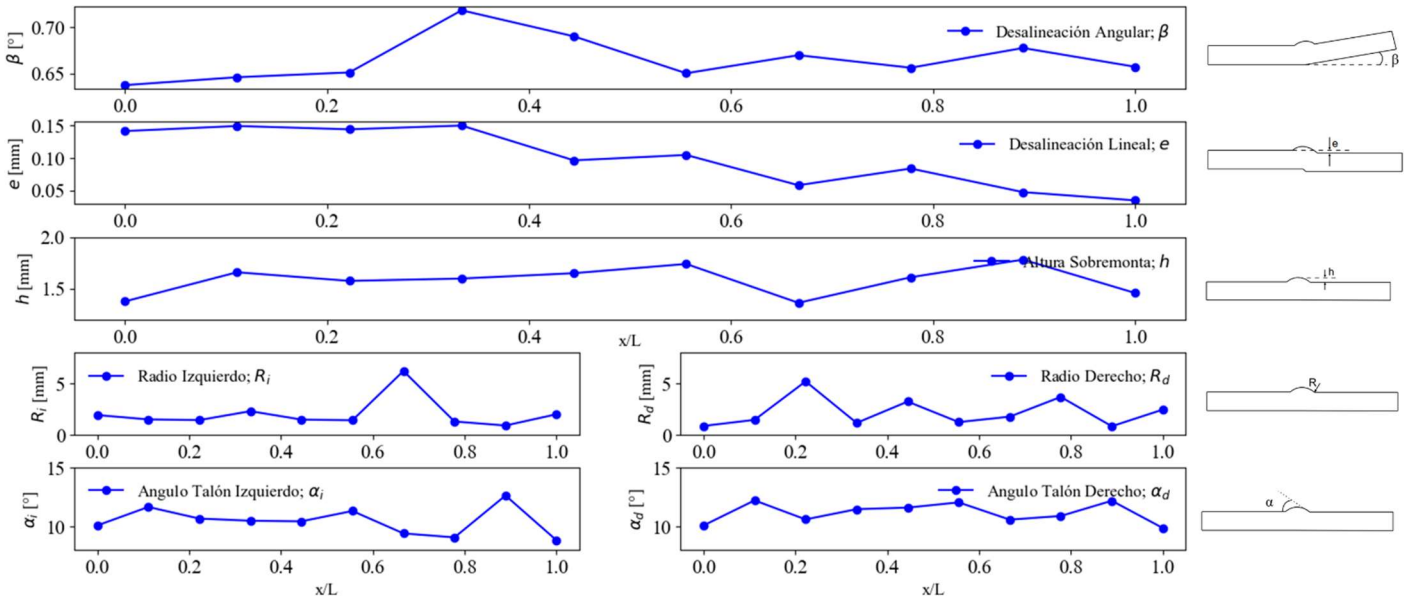


Figura 4: Parámetros de interés de 10 secciones transversales al cordón de soldadura.

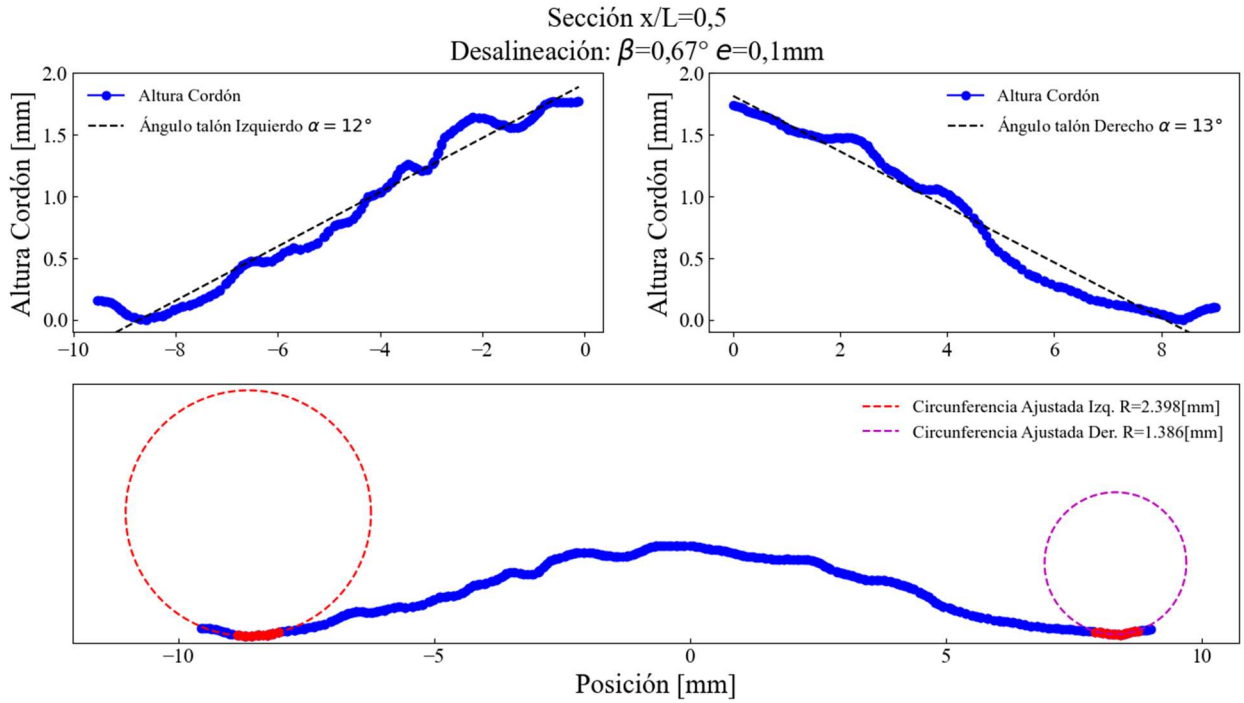


Figura 5: Detalle de la sección central del cordón de soldadura.

Luego del relevamiento de los perfiles, se aplicó la metodología fractomecánica para estimar la vida a fatiga de las 5 secciones trazadas sobre la nube de puntos. A continuación, se presentan en la Tabla 1 los resultados del límite a fatiga y en la Figura 6 se presentan las curvas S-N obtenidas para la probeta.

Tabla 1: Límite a fatiga de las secciones analizadas.

Sección N°	**Límite a Fatiga** $[MPa]$
1	146
2	141
3	180
4	150
5	160

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

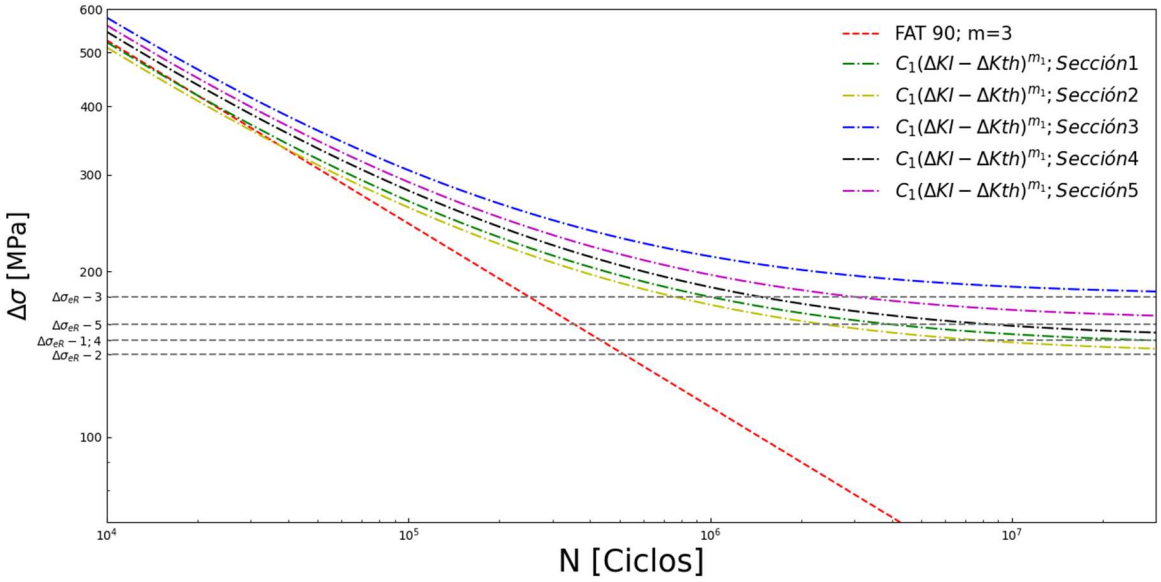


Figura 6: Curva S-N obtenida de la expresión (1) para las secciones analizadas.

Se reconoce a las secciones N° 1 y N° 2 como las menos resistentes, siendo esta última la más crítica. La sección N° 4 no presenta una diferencia considerable con la N° 1, aunque en la zona de vida finita y transición la curva se ubica por encima lo que resulta en una vida a fatiga mayor. Por último, se identifica a la sección N° 3 como la más resistente a fatiga.

Esta metodología podría aplicarse a un número mayor de secciones, lo cual aumentaría la probabilidad de encontrar secciones más críticas con límites de fatiga menores. Posteriormente, mediante ensayos de fatiga, pueden contrastarse estos resultados con el/los sitio/s de nucleación de fisura y la vida a fatiga de la probeta real para validar el método propuesto.

Conclusiones

La implementación del escáner óptico como método de relevamiento dimensiona resultó una herramienta complementaria al método fractomecánico con alto potencial. A través del escáner y las herramientas computacionales implementadas surgen diversas alternativas para la determinación de las secciones críticas, como la estimación del factor concentrador de tensiones o la exportación de la geometría de la soldadura a software de elementos finitos. Esta última, permitió el análisis paramétrico del cordón de soldadura y logró captar la dispersión que genera la variabilidad geométrica del cordón.

Se identificó como desventaja la complejidad asociada al cálculo del modelo físico-matemático en términos del conocimiento técnico/práctico de las herramientas computacionales implementadas y el costo monetario de implementación.

Referencias

Chapetti, M. D. y Jaureguizahar, L. F. (2012). Fatigue behavior prediction of welded joints by using an integrated fracture mechanics approach. International Jounal of Fatigue, Volumen 43, pp. 43-53. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2012.02.004.

Nykänen, T., Björk, T. y Laitinen, R. (2012). Fatigue strength prediction of ultra high strength steel butt-welded joints. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, Volumen 36, pp. 469-482. DOI: 10.1111/ffe.12015.

Luo, P., Mashino, Y., Kasaoka, Y. y Tsutsumi, S. (2024). Fatigue experiment and assessment of butt-welded joints in steel structures considering misalignment and weld geometry effects. International Journal of Fatigue, 182(108200). https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2024.108200

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Distribución de tamaño de ex granos austeníticos en un acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1 mediante Revelado Térmico

Distribution of former austenitic grain size in SA 508 Gr. 3 Cl. 1 steel by Thermal Etching

Presentación: 26/09/2025

Edgar Cubilla Rios[1,3]
cubilla.1.edgar@gmail.com

Directores: Cinthia Ramos[2,3]**, Ariel Danón**[4]

1.Instituto de Tecnología Sabato, Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Centro Atómico Constituyentes (CAC), Argentina.
2.Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - CNEA, Argentina.
3.Gerencia Investigación y Aplicaciones, CNEA - CAC, Argentina.
4.Gerencia Materiales, CNEA - CAC, Argentina.

Resumen

Se estudiaron la evolución y la distribución de tamaños de ex – granos austeníticos en ciclos térmicos controlados de austenización en un acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1, en relación con el parámetro velocidad de calentamiento (V_C). Probetas dilatométricas (Ø: 4 mm), pulidas a espejo se sometieron a revelado térmico para poner de manifiesto los ex-bordes de grano; éstos se examinaron luego mediante microscopía óptica y análisis de imagen. Las V_C utilizadas fueron 10, 50, 100 y 150 °C/s. El objetivo consistió en correlacionar la morfología, homogeneidad y distribución en tamaño de los ex-granos austeníticos con el mencionado parámetro.

Palabras clave: revelado térmico, ciclo térmico, homogeneidad de grano, distribución de tamaño de grano.

Abstract

The evolution and distribution of prior austenite grain sizes were studied during controlled austenitization thermal cycles in an SA 508 Grade 3 Class 1 steel, in relation to the heating rate (V_C) parameter. Mirror-polished dilatometric specimens (Ø: 4 mm) underwent thermal etching to reveal the prior grain boundaries; these were then examined by optical microscopy and image analysis. The V_Cs employed were 10, 50, 100, and 150 °C/s. The objective was to correlate the morphology, homogeneity, and size distribution of the prior austenite grains with the specified parameter.

Keywords: thermal etching, thermal cycling, grain homogeneity, grain size distribution.

Introducción

El tamaño promedio y la distribución de tamaños de los ex–granos austeníticos tienen un impacto significativo en las propiedades mecánicas finales de los aceros, ya que están directamente relacionados con la

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

microestructura final que se forma durante el enfriamiento. Durante el proceso de tratamiento térmico, el enfriamiento rápido o lento genera variaciones en la microestructura, particularmente cerca de la superficie del material, lo que se traduce en cambios en las propiedades mecánicas (Byun y col., 1997).

En este contexto, resulta relevante analizar la homogeneidad en cuanto a tamaño de los granos austeníticos formados durante el proceso de austenización del acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1, previsto para ser utilizado en forjados de secciones gruesas para la construcción de recipientes a presión de reactores nucleares. Para caracterizar dichos tamaños es posible utilizar, entre otras alternativas, la técnica de revelado térmico de grano (*Thermal Etching*), que permite observar cómo influyen los diferentes ciclos térmicos en la formación y morfología de los granos austeníticos. Esta técnica ofrece una herramienta valiosa para correlacionar los parámetros del tratamiento térmico con las características microestructurales del acero (Palizdar y col., 2013).

Se llevaron a cabo ciclos térmicos en un dilatómetro con distintas velocidades de calentamiento para evaluar su impacto en la homogeneidad, en cuanto a tamaño, de los ex - granos austeníticos. Las velocidades de calentamiento (V_C) utilizadas fueron 10, 50, 100 y 150 °C/s. En cada ciclo, la muestra fue austenitizada a 920 °C durante 10 minutos, seguido esto de un enfriamiento controlado a 1 °C/s, con el objetivo de obtener una microestructura final completamente bainítica. Se asumió, considerando información previa, que dicha microestructura es la más favorable para la observación de los bordes de los ex granos austeníticos.

Desarrollo

Metodología

La preparación de las muestras para los ensayos de dilatometría y revelado térmico comienza con el maquinado de probetas cilíndricas del acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1, para lo que se toma una sección correspondiente a T/4 del espesor total T de la muestra primaria del acero (T=135 mm en la dirección radial), comenzando desde la parte interna. A lo largo de la sección longitudinal se obtuvieron entonces especímenes con un diámetro de 4 mm y una longitud de 10 mm.

Las probetas se incluyeron en baquelita para garantizar una terminación uniforme y la protección de la superficie durante el proceso de pulido. La inclusión se realizó de manera que una generatriz del cilindro quedara expuesta en el plano de pulido. Las probetas fueron sometidas a un desbaste inicial utilizando papeles abrasivos con diferentes granulometrías: 220, 320, 400 y 600; seguido por el pulido con paños impregnados con partículas de diamante de 6 y 1 micrómetro, respectivamente, para lograr el acabado final deseado -un pulido a espejo-, alcanzando un diámetro final del semicilindro de 2 a 3 mm. Una vez concluido el pulido, las muestras fueron cuidadosamente separadas de la baquelita utilizando pinzas, una morsa y un serrucho. Posteriormente, las muestras fueron lavadas con detergente, pasadas por alcohol y secadas con un secador. Finalmente, se realizaron limpiezas adicionales utilizando ultrasonido durante 5 minutos para asegurar la eliminación de residuos antes del tratamiento térmico.

El equipo utilizado para llevar a cabo los ciclos térmicos fue un dilatómetro de alta velocidad TA Instruments, modelo DIL 805 A, capaz de generar cambios de temperatura con alta precisión en un ambiente controlado. Para la aplicación de la técnica de revelado térmico, se requirió un vacío de 1×10-5 mbar dentro de la cámara, con el fin de evitar la formación de óxidos en la superficie de la muestra, los cuales dificultarían la observación de los ex bordes de granos austeníticos. Luego de los ciclos térmicos, las muestras fueron observadas utilizando técnicas convencionales de microscopia óptica y se tomaron micrografías de cada una de ellas para su posterior análisis.

Resultados y discusión

Las Figs. 1 a 4 resumen gráficamente el trabajo realizado sobre las distintas muestras en cuanto al análisis de imagen de las superficies expuestas al revelado térmico. El procedimiento resultó eficaz, en tanto pudieron obtenerse imágenes nítidas de la estructura de ex granos austeníticos a través de observaciones por metalografía óptica convencional. Dichas imágenes fueron luego tratadas mediante un código Python de elaboración propia, el software de edición de imágenes GIMP (The GIMP Development Team, 2024) y el software de análisis de imagen Image J (Schneider, Rasband, & Eliceiri, 2012), todos de distribución libre.

La comparación de las imágenes resultantes del proceso de “esqueletización” de la estructura de ex granos austeníticos permite observar, por simple inspección visual, diferencias en cuanto a la distribución de tamaño de grano resultante del calentamiento a la austenita a diferentes velocidades, para un tiempo y temperatura de permanencia en austenita fijos.

https://www.argentina.gob.ar/cnea/cac/transformaciones-de-fases

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

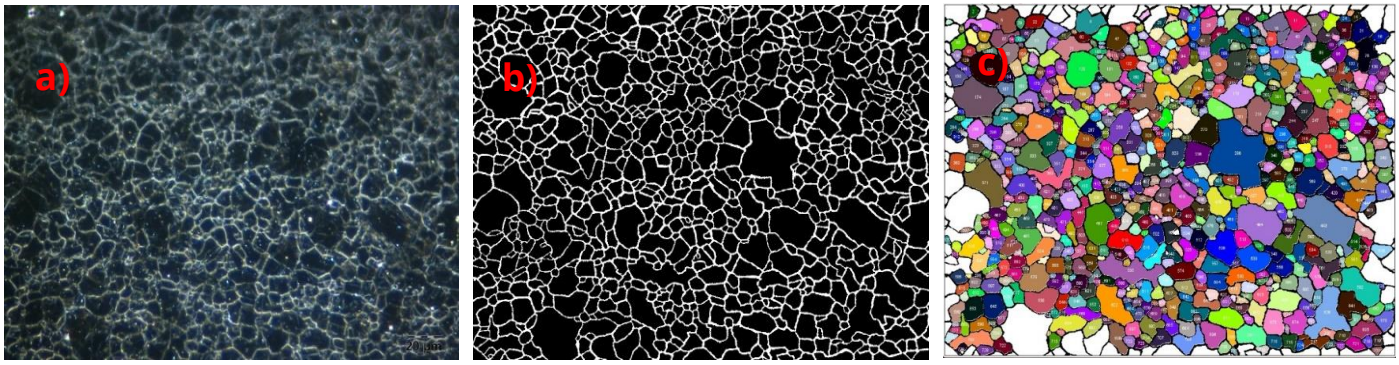


Figura 1: a) Micrografía de la probeta calentada a V_C=10 °C/s; la imagen fue obtenida con un microscopio óptico usando una magnificación de 50 X. b) Esqueletización de los ex bordes de grano austeníticos. c) Distribución por tamaño de grano con el software Image J.

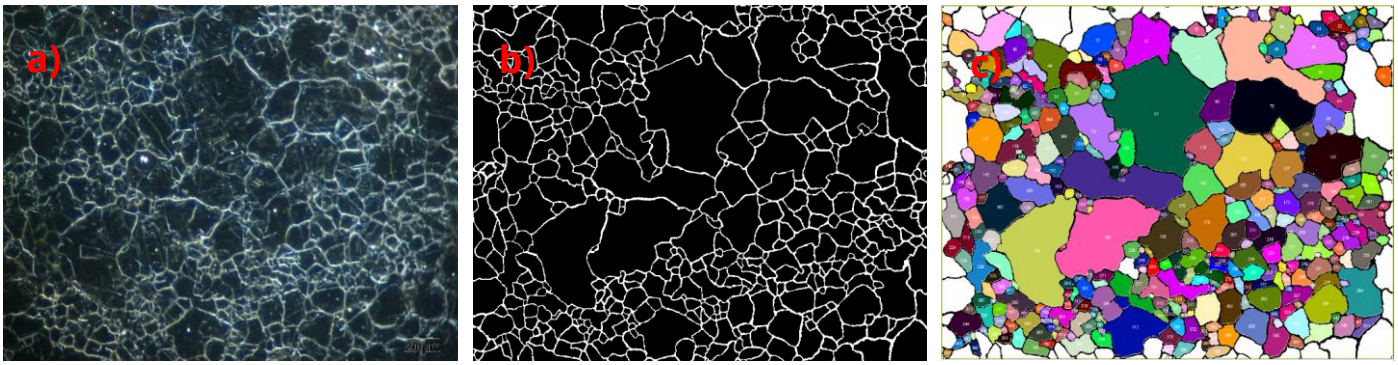


Figura 2: a) Micrografía de la probeta calentada a V_C=50 °C/s; la imagen fue obtenida con un microscopio óptico usando una magnificación de 50 X. b) Esqueletización de los ex bordes de grano austeníticos. c) Distribución por tamaño de grano con el software Image J.

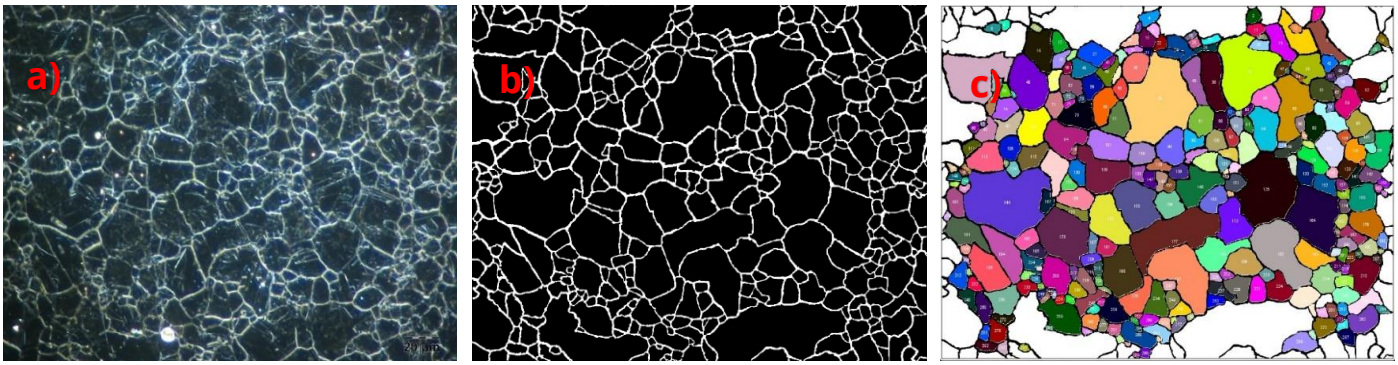


Figura 3: a) Micrografía de la probeta calentada a V_C=100 °C/s; la imagen fue obtenida con un microscopio óptico usando una magnificación de 50 X. b) Esqueletización de los ex bordes de grano austeníticos. c) Distribución por tamaño de grano con el software Image J.

Un método habitual de análisis cuantitativo de imágenes metalográficas es el procedimiento de obtención de tamaño y distribución de tamaño de grano a partir del tamaño de grano ASTM, denominado G. La definición de G viene dada por la ecuación

$$n = 2^{G-1} \quad (1)$$

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

donde n es el número de granos por pulgada cuadrada cuando se utiliza una magnificación de 100 X. La introducción del parámetro microestructural G tiene como consecuencia inmediata el establecimiento de un conjunto fijo y predeterminado de clases de tamaños (que pueden ser especificadas en términos de los diámetros o las áreas de los granos). El "ancho" de cada una de estas clases, por otra parte, no es uniforme, sino que varía a lo largo del intervalo de tamaños.

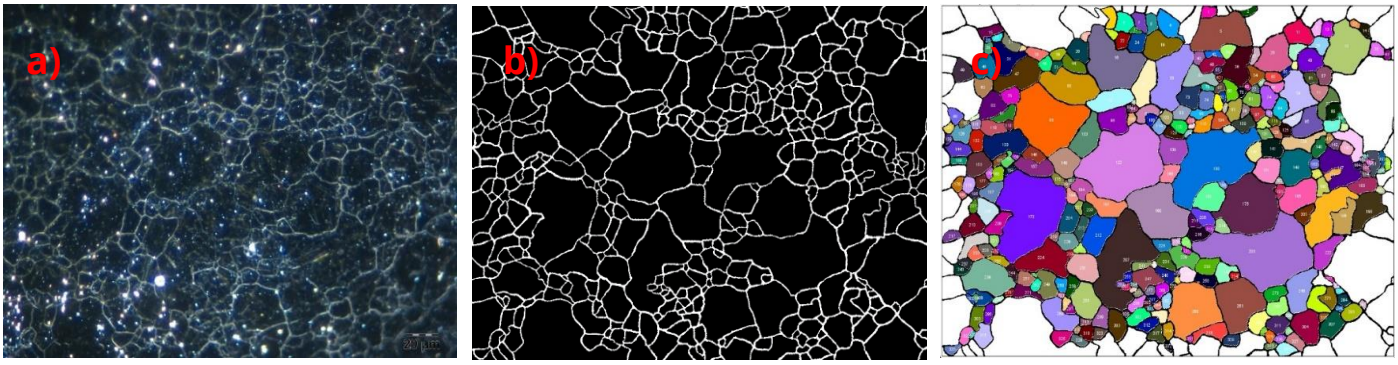


Figura 4: a) Micrografía de la probeta calentada a V_C=150 °C/s; la imagen fue obtenida con un microscopio óptico usando una magnificación de 50 X. b) Esqueletización de los ex bordes de grano austeníticos. c) Distribución por tamaño de grano con el software Image J.

Tabla 1: Análisis de las muestras de granos austeníticos obtenidas para las velocidades de calentamiento 10 y 150 °C/s.

Velocidad de calentamiento: 10 °C/s						Velocidad de calentamiento: 150 °C/s					
G_{Media}	N	A_{Media} [µm2]	A_{Suma} [µm2]	$A_{Relativa}$ [%]	G_{Std}	G_{Media}	N	A_{Media} [µm2]	A_{Suma} [µm2]	$A_{Relativa}$ [%]	G_{Std}
13,0	1	918,4	918,4	2,27	0,000	12,2	3	1630,5	4891,5	12,71	0,095
13,5	1	664,5	664,5	1,64	0,000	12,6	2	1281,3	2562,5	6,66	0,194
13,8	0	0,0	0,0	0	0,000	12,9	2	1048,4	2096,8	5,45	0,163
14,0	2	465,6	931,2	2,3	0,003	13,2	3	807,2	2421,5	6,29	0,088
14,5	7	345,5	2418,8	5,97	0,130	13,7	4	598,7	2394,7	6,22	0,073
14,8	2	278,9	557,8	1,38	0,117	14,0	3	491,0	1473,0	3,83	0,099
15,1	8	216,1	1728,9	4,27	0,049	14,4	5	352,5	1762,5	4,58	0,136
15,4	24	174,1	4179,3	10,32	0,088	14,7	9	292,7	2634,5	6,85	0,098
15,7	26	144,4	3753,8	9,27	0,101	15,0	12	233,8	2805,6	7,29	0,114
16,1	23	114,1	2623,5	6,48	0,103	15,4	10	176,5	1764,6	4,59	0,107
16,4	34	90,7	3084,3	7,62	0,080	15,8	16	139,4	2231,1	5,8	0,110
16,7	59	73,3	4322,7	10,68	0,093	16,2	19	105,1	1996,7	5,19	0,108
17,0	59	58,7	3460,2	8,55	0,098	16,5	33	82,7	2729,8	7,1	0,114
17,3	63	47,1	2964,3	7,32	0,091	16,9	27	65,5	1769,3	4,6	0,093
17,6	58	38,1	2210,5	5,46	0,089	17,2	35	50,4	1765,4	4,59	0,115
18,0	75	30,4	2282,6	5,64	0,097	17,6	23	39,4	905,4	2,35	0,117
18,3	59	24,4	1441,6	3,56	0,093	17,9	19	31,1	590,3	1,53	0,114
18,6	55	19,5	1073,6	2,65	0,088	18,3	21	24,4	511,3	1,33	0,105
18,9	45	15,4	694,6	1,72	0,096	18,7	23	18,8	431,6	1,12	0,102
19,2	27	12,9	347,7	0,86	0,088	19,0	22	14,5	318,3	0,83	0,119
19,6	42	10,1	422,2	1,04	0,083	19,4	22	11,5	252,5	0,66	0,108
19,9	24	7,9	189,4	0,47	0,083	19,7	11	8,8	97,2	0,25	0,100
20,2	20	6,5	130,4	0,32	0,101	20,0	6	7,2	43,1	0,11	0,118
20,5	14	5,2	72,1	0,18	0,101	20,5	3	5,4	16,2	0,04	0,144
20,8	4	4,2	16,7	0,04	0,061	20,8	2	4,2	8,5	0,02	0,079

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Las normas E112 – 13 (ASTM International, 2013) y E1382 – 97 (ASTM International, 2010) dan las ecuaciones para poder determinar valores de G a partir de los datos de diámetro y área obtenidos del análisis de imagen con Image J, a saber:

$$G = (-3.322 \times \log(Area[mm^2]) - 2.955 \quad (2)$$

En la Tabla 1 se muestran, a título de ejemplo, los resultados de la caracterización de las muestras de granos austeníticos obtenidas luego de calentamientos a 10 y 150 °C/s respectivamente. Se incluyen, para cada clase de tamaño G, el tamaño medio de grano (G_{Media}), el número de granos (N), el área media de los granos (A_{Media}), el área total de los N granos (A_{Suma}), el área relativa ($A_{Relativa}$) y la desviación estándar del tamaño de grano (G_{Std}).

En la Fig. 5 se muestran los histogramas de distribución de tamaño de grano austenítico construidos en función del número G para los tratamientos térmicos con velocidades de calentamiento (V_C) 10, 50, 100 y 150 °C/s respectivamente. Los histogramas se expresan en términos de fracción de área ocupada por cada clase de tamaño con respecto al área total medida.

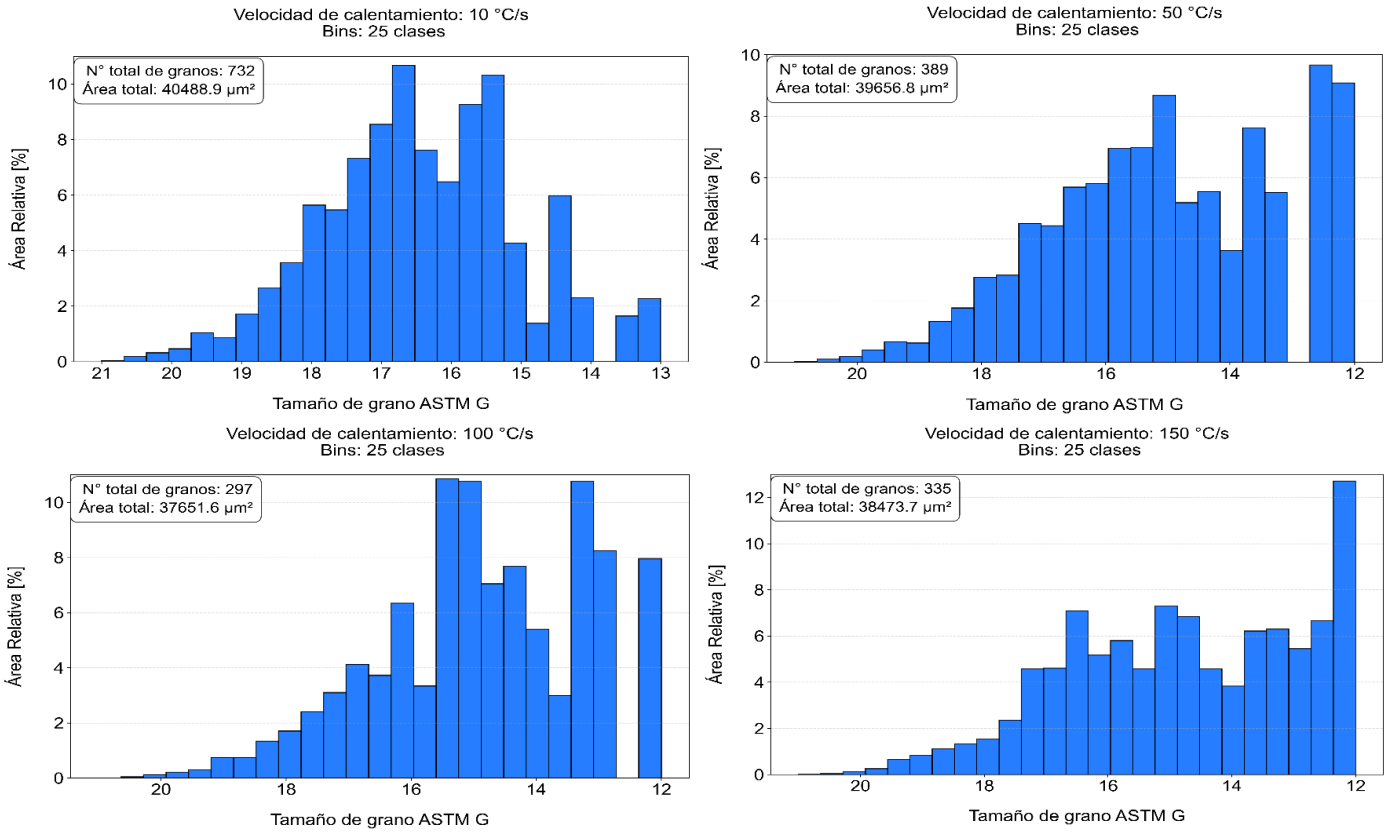


Figura 5: Histogramas de las probetas ensayadas a V_C 10, 50, 100 y 150 °C/s.

La observación de los histogramas de área ocupada por cada clase de tamaño G permite advertir un corrimiento de la distribución hacia tamaños mayores a medida que se incrementa la velocidad de calentamiento. Al mismo tiempo, las distribuciones obtenidas para las velocidades de calentamiento de 50 y 100 °C/s podrían exhibir una característica heterogénea con dos modas, que debe ser estudiada con una herramienta estadística apropiada.

Conclusiones

Las conclusiones relativas al análisis de la distribución de tamaño de ex granos austeníticos para el acero SA 508 Gr. 3 Cl. 1 pueden enunciarse de la siguiente manera:

1. Se implementó exitosamente (por primera vez en nuestro laboratorio) el procedimiento de revelado térmico de grano para la observación de los ex granos austeníticos en una matriz bainítica.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

2. Se implementó una rutina escrita en lenguaje Python que permitió llevar a cabo eficazmente parte del procesamiento de las imágenes metalográficas obtenidas; en particular, el proceso de esqueletización, que permitió poner de manifiesto los ex–bordes de grano.
3. El análisis de los histogramas de área ocupada por cada clase de tamaño de grano G reveló una clara dependencia de la distribución obtenida con respecto a la velocidad de calentamiento a la austenita. La ventana de velocidades de calentamiento ensayadas abarca los valores típicos de calentamientos por inducción o aun los correspondientes a ciclos de soldadura.
4. La distribución de tamaños evidenció un corrimiento hacia valores menores de número G (esto es, hacia valores mayores de tamaño de grano) a medida que se incrementó la velocidad de calentamiento. Para velocidades de calentamiento de 50 °C/s y 100 °C/s, la distribución de tamaños obtenida podría sugerir una característica heterogénea.

Referencias

ASTM International. (2010). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis (ASTM E1382-97R10). West Conshohocken, PA: ASTM International. https://doi.org/10.1520/E1382-97R10

ASTM International. (2013). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size (ASTM E112-13). West Conshohocken, PA: ASTM International. https://doi.org/10.1520/E0112-13

Byun, T. S., Hong, J. H., Haggag, F. M., Farrell, K., & Lee, E. H. (1997). Measurement of through-the-thickness variations of mechanical properties in SA508 Gr.3 pressure vessel steels using ball indentation test technique. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 74, 231–238. https://doi.org/10.1016/S0308-0161(97)00114-2

Palizdar, Y., San Martín, D., Ward, M., Cochrane, R. C., Brydson, R., & Scott, A. J. (2013). Observation of thermally etched grain boundaries with the FIB/TEM technique. Materials Characterization, 84, 28–33. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.07.003

Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Nature Methods. https://doi.org/10.1038/nmeth.2089

The GIMP Development Team. (2024). GNU Image Manipulation Program (GIMP) (Version 2.10.38) [Software]. Retrieved from https://gimp.org/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Estudio de densificación en combustibles nucleares tolerantes a accidentes simulados (ATFs)

Study on the densification of simulated accident tolerant nuclear fuel

Presentación: 25/09/2025

Guadalupe Baigorria[1]
guadabaigorria@unsam.edu.ar

Directora: Afra Fernández Zuvich[2]**, Tutor: Mario Moreno**[3,4]

1. Instituto de Tecnología "Jorge Sábato", Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
2. Departamento Investigación, Desarrollo e Ingeniería, Gerencia Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av Bustillo 9500, Bariloche, Río Negro, Argentina.
3. Departamento Caracterización de Materiales, Gerencia de Área, Investigación, Desarrollo e Innovación, Comisión Nacional de Energía Atómica. Av Bustillo 9500, Bariloche, Río Negro, Argentina
4. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina

Resumen

Los materiales combustibles nucleares tolerantes a accidentes (ATFs) tienen como objetivo aumentar la seguridad en los reactores de potencia en el caso de un accidente con pérdida de refrigerante. Una de las estrategias es modificar la microestructura, aumentando el tamaño de grano para retardar la difusión de los productos de fisión. Con este fin, se sintetizaron y analizaron 3 composiciones: CeO_2 como referencia, $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-d}$ y $Ce_{1-x}Sr_xO_{2-d}$ en las cuales se utilizó cerio como sustituto no radiactivo del uranio y x=1000 ppm. Las muestras se densificaron en un dilatómetro Theta Dilatronics Inc USA con calentamientos a 6°C/min bajo flujo de aire hasta 1200°C. La muestra con estroncio, obtuvo una mayor densificación y mayor tamaño de grano que la muestra con Cr luego del tratamiento térmico, lo que sitúa al Sr como un mejor dopante para utilizarlo en los combustibles nucleares tolerantes a accidentes.

Palabras clave: Combustibles nucleares, ATF, cerio, cromo, estroncio, dilatometría, densificación

Abstract

The use of accident-tolerant fuel (ATF) materials can improve the safety of power reactors in the event of a loss-of-coolant accident. To this end, three compositions were synthesized and analyzed: CeO_2 as a reference, $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-d}$ and $Ce_{1-x}Cr_xO_{2-d}$, in which cerium was used as a non-radioactive substitute for uranium and x=1000 ppm. The samples were densified in a Theta Dilatronics Inc USA dilatometer with heating at 6°C/min under air flow up to 1200°C. The strontium sample, with a thermal expansion coefficient of 12,5 x10^{-6} 1/°C, obtained greater densification and larger grain size than the Cr sample after heat treatment, which makes Sr a better dopant for use in accident-tolerant nuclear fuels.

Keywords: Nuclear fuel, ATF, cerium, chromium, strontium, dilatometry, densification

Introducción

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Los combustibles nucleares han sido estudiados y mejorados en los últimos 40 años, al punto que puedan irradiarse de forma segura hasta quemados del orden de los 60.000 MWd/tU o más en reactores nucleares comerciales. Estos reactores, en su gran mayoría, utilizan dióxido de uranio contenido en vainas de aleaciones de zirconio. A pesar de los esfuerzos de las centrales nucleares por operar de manera segura, han ocurrido algunos accidentes como el de Fukushima en 2011 (Song, 2018). En condiciones de accidente, se ha visto que el funcionamiento de las centrales nucleares puede fallar y a altas temperaturas ocurren reacciones de oxidación entre las aleaciones de zirconio y el vapor de agua que conducen a la generación de hidrógeno. Este hidrógeno, en algunas condiciones, puede producir explosiones y aumentar los daños de la central nuclear, pero, además, fragiliza las vainas aumentando la probabilidad de rotura, lo cual permite la liberación de productos de fisión radiactivos volátiles y deja al material combustible expuesto al medio (IAEA, 2014 y Goldner, 2013). Por este motivo se trabaja en distintas estrategias para conseguir conjuntos combustibles tolerantes a accidentes (ATFs). Los diseños propuestos deben ser compatibles con los sistemas existentes para poder utilizarlos en reactores actualmente en operación, aunque también existe la posibilidad de nuevos diseños para reactores avanzados (IAEA, 2014).

Si bien la estrategia más utilizada es la de trabajar sobre la composición de las vainas y/o la deposición de capas protectoras sobre ellas (Cr_2O_3, Al_2O_3, SiC, aleaciones metálicas base Ti, Ni o Fe, etc.), también hay objetivos planteados para pastillas combustibles (IAEA, 2014; Cheng, 2016; Ševeček, 2018 y Tang, 2017). Según afirma la Comisión Regulatoria Nuclear de Estados Unidos (U.S. Nuclear Reg Commission o NRC), las pastillas de UO_2 dopadas son una de las tecnologías a corto plazo que están persiguiendo los proveedores de combustible nuclear como Westinghouse y Framatome. Entre los objetivos para las pastillas combustibles se encuentran una menor rigidez, para reducir el riesgo de daños en la vaina, y un aumento del tamaño de los granos cerámicos para favorecer la retención de los gases de fisión. Esto también serviría para disminuir los gases radiactivos que se liberarían durante un accidente (Goldner, 2013). Por este motivo, este trabajo presenta un análisis de materiales Combustibles Tolerantes a Accidentes simulados (ATFs) utilizando la ceria (CeO_2) como matriz inerte, dopado con estroncio (Sr) como modificador del tamaño de grano y/o la porosidad del material y se lo compara con muestras que contienen cromo (Cr) como dopante, ya que es el dopante propuesto por la industria nuclear como modificador del tamaño de grano.

Desarrollo

Se prepararon tres composiciones de ATFs: CeO_2, $Ce_{0,99}Cr_{0,001}O_{1,9815}$, $Ce_{0,99}Sr_{0,001}O_{1,981}$ (ver Tabla 1). Los materiales se sintetizaron por una nueva ruta de síntesis denominada “Desnitración termoquímica (DTQ)”, la cual permite obtener materiales nanoestructurados con una distribución elemental homogénea (Fernández Zuvich, 2023). Inicialmente se preparó una solución en medio ácido utilizando $Ce(NO_3)_3$*$6H_2O$, $Cr(NO_3)_3$*$9H_2O$ y $Sr(NO_3)_2$ como precursores. La síntesis se realizó a 250°C, en aire y a presión atmosférica. Para la compactación de los pellets en verde, se tomó una masa aproximada de 0,18 g. Las muestras se prensaron utilizando una matriz de prensado uniaxial de pistones en modalidad de doble acción. La carga aplicada fue de 250 kg medida mediante una celda de carga de compresión, generando una presión efectiva equivalente a 100 MPa. Los valores de las longitudes iniciales se pueden ver en la Tabla 1, como así también las medidas finales de los pellets sinterizados (L y Φ), sus densidades absolutas (ρ) y densidades relativas (D), referidas al valor teórico de 7,22 g/cm^3 según la ficha 01-075-0151 de la International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Tabla 1: Dimensiones y densidades absolutas y relativas, iniciales y finales.

Muestra	Composición	Dopante/ ppm	m0 (g)	L0 mm	Φ0 (mm)	ρ0 (g/cm^3)	D0	Lf (mm)	Φf (mm)	ρf (g/cm^3)	**Df**
CeO_2	CeO_2	----	0,1776	3,012	5,021	2,978	0,412	2,492	4,141	5,292	**0,733**
CeCr	$Ce_{0,99}Cr_{0,001}O_{1,9815}$	Cr/1000	0,185	3,128	5,02	2,988	0,414	2,615	4,25	4,987	**0,691**
CeSr	$Ce_{0,99}Sr_{0,001}O_{1,981}$	Sr/1000	0,175	2,867	5,022	3,082	0,427	2,381	4,146	5,444	**0,754**

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

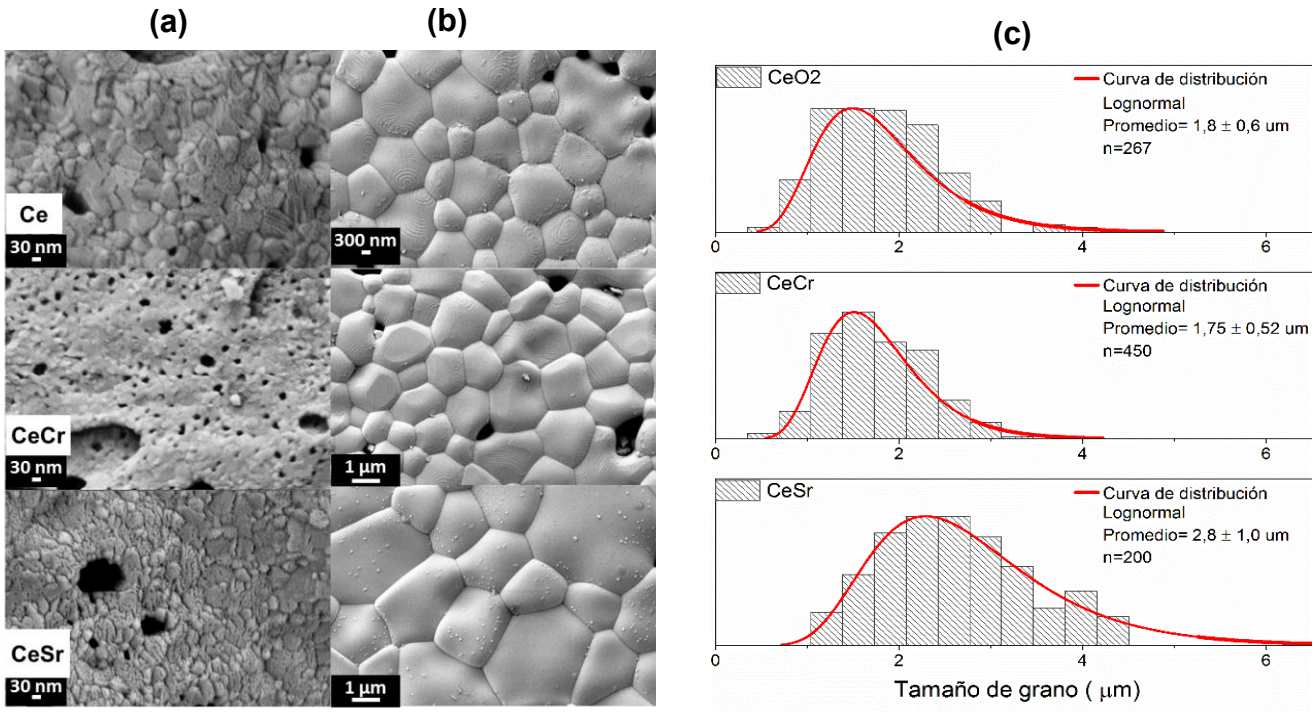


Figura 1: Micrografías SEM del (a) Material obtenido en la síntesis y (b) pastillas sinterizadas a 1400°C por 4h. (c) Curvas de distribución de los tamaños de grano en el material sinterizado.

La caracterización microestructura tanto del material sintetizado como de las pastillas sinterizadas se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEG-SEM (Zeiss Crossbeam 340). Los resultados de esta caracterización se pueden ver en la Figura 1, en la cual se observa que el tamaño de grano aproximado en las muestras sinterizadas es de 50 nm aproximadamente. Luego del tratamiento térmico, los tamaños de grano son de ~1,8 µm tanto para las muestras de CeO_2 como para las muestras de CeCr, pero en las muestras de CeSr el tamaño promedio de grano llega a los 2,8 µm esto significa una diferencia de tamaño de ~ 56 % con respecto a las otras composiciones.

Las mediciones dilatométricas se realizaron en un dilatómetro diferencial Theta Dilatronics Inc USA con calentamientos bajo flujo de aire seco. El dilatómetro cuenta con dos varillas solidarias a una muestra de referencia y otra que se apoya sobre la muestra a medir. En la Figura 2 se puede observar el esquema de montaje de la muestra dentro del cabezal del dilatómetro en el cual se utilizaron suplementos de Zircona (ZrO_2) para las mediciones de densificación dilatométricas (Figura 2 (a)). En estas mediciones, a las muestras se les realizó un primer tratamiento térmico hasta 1200 °C con una rampa de calentamiento de 6°C/min, se mantuvieron en

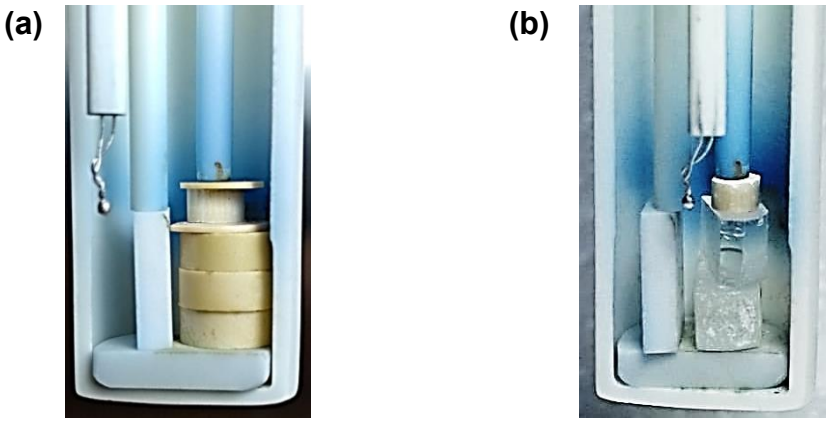


Figura 2: Disposición del cabezal del dilatómetro. (a) De izq. a der: termocupla, referencia y muestra (entre separadores delgados de ZrO_2). (b) De izq. a der: termocupla, referencia y muestra (entre separadores delgados de SiO_2 vítreo.)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

condiciones isotérmicas por aproximadamente una hora y se enfriaron hasta temperatura ambiente con la misma rampa (ciclo 1). Luego de estas mediciones, se cambió la configuración del set up experimental reemplazando los suplementos de ZrO_2 por unos de SiO_2 vítreo, para realizar las mediciones de expansión térmica de una manera más precisa ((Figura 2 (b)). Estas mediciones, se realizaron hasta 1000 °C a 7 °C/min (ciclo 2). En ambos casos se hicieron mediciones de calibración para descontar las variaciones lineales propias del dilatómetro con la temperatura.

Las etapas de calentamiento y enfriamiento, correspondientes al ciclo 1, de las tres composiciones pueden verse en la Figura 3(a). En los gráficos, se indican de manera sucesiva, las etapas del proceso de densificación de las muestras de Ce, CeCr y CeSr. Los puntos a y b (para Ce) muestran una expansión térmica positiva, probablemente debida a los gases atrapados durante la compactación que producen hinchamiento en el material. El punto b en particular se define como el máximo alcanzado de la primera etapa y a su vez es el inicio de la densificación del material. Este punto se distingue a distintas temperaturas para cada composición: 625 °C (Ce), 670 °C (CeSr) y 700 °C (CeCr), representando el inicio de la activación de los mecanismos de densificación de cada material. La primera etapa de densificación se define por una marcada aceleración dado el aumento de la curvatura desde el punto b hasta el punto c (~950 °C). Luego, el comportamiento en las tres composiciones es lineal hasta el punto d. La densificación de la muestra Ce (CeO_2), durante la rampa de calentamiento termina en el punto d. Entre d y e se observa una línea vertical indicando la continuación de densificación durante el periodo isotérmico a 1200 °C. Esta etapa se observa mejor en el gráfico de la Figura 3(b) donde se graficaron las densificaciones lineales en función del tiempo. Los puntos d y e son los mismos en ambas figuras. Una vez finalizado el periodo isotérmico la muestra se enfría hasta temperatura ambiente (e-f).

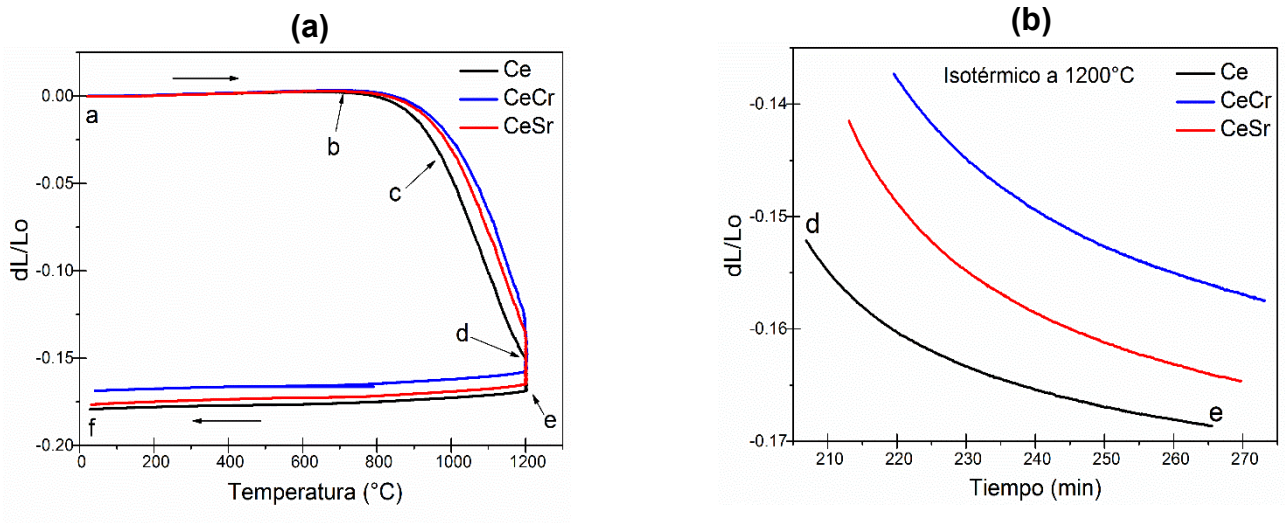


Figura 3: (a) Ciclos de calentamiento y enfriamiento. (b)Etapas isotérmicas a 1200 °C.

Los puntos de inicio de la densificación (b de la Figura 3(a)) revelan un retardo respecto del Ce en el inicio de la densificación cuando se comparan las 3 curvas. Luego, una vez iniciada la contracción lineal (densificación lineal) se observa la aceleración del Ce respecto de las otras composiciones dopadas logrando la mayor densificación lineal al alcanzar Tmáx (punto d: dL/L0= - 0,152). Es importante notar que la composición CeSr replica el mismo comportamiento, si bien densificó un poco menos, alcanzó un valor de dL/L0= -0,141 respecto de los -0,137 del CeCr. Dadas las limitaciones del dilatómetro, la Tmáx alcanzada fue de 1200 °C. El estudio de la densificación se completó analizando la etapa isotérmica (durante 60 minutos). La Figura 3(b) muestra las evoluciones temporales donde se observa que para un mismo periodo de tiempo, el aumento de densificación (entre los puntos d y e medido en el eje y) es mayor para el Sr (-0.023) seguido por la muestra dopada con Cr (-0,019) y finalmente el Ce (-0,017). Es importante notar que también se deben comparar los valores absolutos de dL/L0 alcanzados en el punto e de cada composición, ya que los mismos representan la densificación absoluta final alcanzada durante el ciclo 1. Dichos valores son: -0.190, -0.164 y -0.156 para Ce, CeSr y CeCr respectivamente.

Midiendo las dimensiones finales de las muestras con un micrómetro se calcularon las densidades relativas finales (última columna Tabla 1) asumiendo que la masa inicial se conserva ya que todas las composiciones no contienen ligantes u otros componentes volátiles. El valor máximo de Df= 0,754 se logró en las muestras de CeSr. Es interesante analizar las variaciones en distintas direcciones: axial (según se mide L0) y radial, para evaluar si la densificación es homogénea. Para ello se calcularon las reducciones lineales unitarias respecto de L0 y de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

diámetro inicial Φ0. La Tabla 2 resume los valores donde se nota que las reducciones en ambas direcciones fueron similares en el Ce, mostrando un grado de homogeneidad muy satisfactorio. Los valores absolutos tanto

Tabla 2: Variaciones dimensionales unitarias para las direcciones axial y radial.

Muestra	ΔL= (Lf-L0) /L0 (axial)	ΔΦ= (Φ f-Φ0)/Φ0 (radial)	ΔL (axial) Cálculo ciclo 1 en el dilatómetro
Ce	-0,173	-0,175	-0,179
CeCr	-0,164	-0,153	-0,169
CeSr	-0,170	-0,174	-0,176

radiales como axiales del CeCr fueron los menores de las tres composiciones. Finalmente se comparan los valores de contracción lineal unitaria medida en las muestras y la calculada con los ciclos de densificación medidos en el dilatómetro (valores finales de dL/L0 de la Figura 3(a)). Los mismos se ven en la última columna de la Tabla 2 donde se observan pequeñas variaciones de lo medido (columna 2) para cada composición.

Luego de las mediciones de densificación dilatométricas (ciclo 1), se midió el comportamiento de expansión térmica a las mismas muestras. Los gráficos de la figura 4 (a), (b) y (c) representan el comportamiento de expansión térmica durante el calentamiento del Ce, CeCr y CeSr respectivamente. En los tres casos se observa una respuesta prácticamente lineal de con el aumento de temperatura, por lo que la pendiente del ajuste lineal representa el coeficiente de expansión térmica lineal (CET). El mismo fue calculado entre 100 y 800 °C con un alto grado de linealidad en los tres casos. El valor del CTE del Ce (14,1 x10^{-6} 1/°C) resultó mayor al promedio esperado para un material sinterizado a 1400 °C (cercano a los 11x10^{-6} 1/°C (Hayashi, 2000)). Respecto del efecto de los dopantes en las composiciones estudiadas, en la composición CeSr, el CTE fue de 12,5x10^{-6} 1/°C, mientras que en el CeCr alcanzó los 16 x10^{-6} 1/°C.

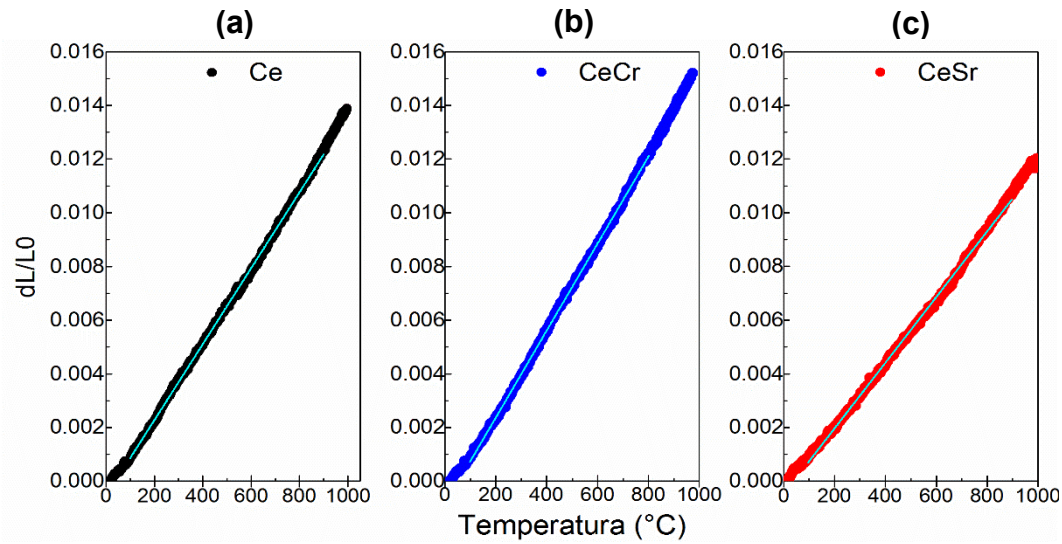


Figura 4: Mediciones de expansión térmica de las muestras de (a) Ce, (b) CeCr y (c) CeSr.

Al analizar los resultados de este trabajo, se observan al menos dos efectos: i- la microestructura final, resultando un tamaño de grano relativamente fino y con porosidad remante cercana del 30%, los cuales podrían influir en el comportamiento de la expansión térmica y su diferencia respecto del CTE esperado para muestras densas de ceria. ii- El efecto del dopaje de los elementos estudiados, el Cr y el Sr. Respecto del dopaje no se encontraron trabajos en la literatura abierta de composiciones similares que sean concluyentes para comparar el efecto de estos dopantes en la expansión térmica. De manera preliminar se observó que para los materiales estudiados, el Sr reduce el CTE respecto del CeO_2.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

El análisis de las mediciones de SEM indica que inicialmente todas las muestras presentan un tamaño de cristalita de 50 nm aprox. Pero luego del tratamiento térmico las muestras de Ce y CeCr llegan a valores de tamaño de grano de 1,8 y 1,75 µm respectivamente, mientras que la muestra con Sr llega a los 2,8 µm, lo que implica un tamaño de grano aproximadamente 50% mayor que el de las otras composiciones.

Con respecto a las mediciones de dilatometría, se obtuvieron comportamientos satisfactoriamente lineales durante los calentamientos hasta 1000 °C. Los coeficientes de expansión térmica estimados en base al ajuste lineal entre 100 y 800 °C, sugieren que el uso de Sr como dopante reduce comparativamente el CET respecto a la ceria pura. Tanto el aumento de grano como la disminución del CET hacen del Sr una buena opción como dopante en materiales combustibles ATFs.

Como trabajo a futuro se deberían realizar evaluaciones comparativas y sistemáticas variando el nivel de dopaje hasta encontrar las concentraciones que permitan obtener tanto una microestructura optimizad como así también bajos CET.

Referencias

Cheng, B., Kim, Y.J. and Chou, P., Improving Accident Tolerance of Nuclear Fuel with Coated Mo-alloy Cladding. Nuclear Engineering and Technology, 2016. 48(1): p. 16-25.

Fernandez Zuvich, A. “Desarrollo y optimización de la síntesis sol gel, y modelado neutrónico de materiales combustibles con absorbentes quemables”. Aplicaciones a otros materiales nucleares” 2023, Instituto Balseiro. Universidad Nacional de Cuyo.

Goldner, F., Overview of the accident-tolerant fuel development. 2013, Department of Energy (DOE), US.

Hayashi, H. Kanoh, M, Ji Quan, C., Inaba, H., Wang, S., Dokiya, M., Tagawa, H., Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria, Solid State Ionics, 2000, Vol. 132, 3–4,227-233.

International Atomic Energy Agency, Accident Tolerant Fuel Concepts for Light Water Reactors, in Nuclear Fuel Cycle and Materials Section, IAEA, Editor. 2014, IAEA: Vienna, Austria.

Ševeček, M., et ál., Development of Cr cold spray–coated fuel cladding with enhanced accident tolerance. Nuclear Engineering and Technology, 2018. 50(2): p. 229-236.

Song, J.H., An assessment on the environmental contamination caused by the Fukushima accident. Journal of Environmental Management, 2018. 206: p. 846-852.

Tang, C., et ál., Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-Tolerant fuel (ATF) claddings. Corrosion Reviews, 2017. 35(3): p. 141-165.

US Nuclear Regulatory Commission. Doped Pellets. 2020; Available from https://www.nrc.gov/reactors/atf/doped-pellets.html

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Mapas de orientación y deformación remanente por ACOM-TEM en interfases austenita-martensita de materiales elastocalóricos

ACOM-TEM orientation and remaining deformation mapping of austenite-martensite interfaces in elastocaloric materials

Presentación: 05/08/2025

Gerónimo Castro[1,2]
geronimo.castro@ib.edu.ar

Director: Alfredo Tolley[1,2,3]

1. Centro Atómico Bariloche, San Carlos de Bariloche, Argentina
2. Instituto Balseiro, San Carlos de Bariloche, Argentina
3. CONICET, CABA, Argentina

Resumen

Este trabajo explora la transformación martensítica en una aleación CuZnAl elastocalórica mediante técnicas avanzadas de Microscopía Electrónica de Transmisión *in-situ*. La muestra, un monocristal de CuZnAl, fue tratada térmicamente para obtener precipitados coherentes de la fase gamma en la matriz austenítica.Para caracterizar con precisión las relaciones cristalográficas y las desorientaciones locales, empleamos la técnica ACOM-TEM (ASTAR), que combina la técnica de análisis automático de orientaciones cristalográficas junto con difracción de precesión de electrones en un microscopio JEOL JEM-2100F. Esto nos permitió realizar mapeos de orientación de alta resolución durante la transformación inducida por temperatura, así como caracterizar deformaciones residuales. La combinación de estas metodologías avanzadas de TEM *in-situ* ofrece una comprensión integral de la dinámica de la transformación martensítica en aleaciones CuZnAl con precipitados. Esta investigación es fundamental para optimizar su rendimiento elastocalórico y avanzar en el desarrollo de materiales inteligentes de próxima generación.

Palabras clave: Aleaciones Elastocalóricas; TEM; ASTAR; PED; Caracterización *in-situ.*

Abstract

This work explores the martensitic transformation in an elastocaloric CuZnAl alloy using advanced *in-situ* Transmission Electron Microscopy techniques. The sample, a CuZnAl single crystal, was heat-treated to obtain coherent gamma phase precipitates within the austenitic matrix. To precisely characterize crystallographic relationships and local misorientations, we employed the ACOM-TEM (ASTAR) technique. This method combines automated crystal orientation mapping with precession electron diffraction in a JEOL JEM-2100F microscope. This allowed us to perform high-resolution orientation mappings during the temperature-induced transformation, as well as characterize residual strains. The combination of these advanced *in-situ* TEM methodologies provides a comprehensive understanding of the dynamics of martensitic transformation in

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

CuZnAl alloys with precipitates. This research is fundamental for optimizing their elastocaloric performance and advancing the development of next-generation smart materials.

Keywords: Elastocaloric alloys; TEM; ASTAR; PED; *in-situ* Characterization

Introducción

Dada la escalada de la crisis ambiental global, las investigaciones en tecnologías de refrigeración y bombas de calor de alta eficiencia energética ha cobrado una importancia central en los últimos años. De estas investigaciones, surgieron como posibles candidatos los sistemas que involucran sistemas de estado sólido. En principio, estos ofrecen dos beneficios fundamentales en comparación con los métodos tradicionales de compresión de vapor: primero, la posibilidad de mejorar la eficiencia, y segundo, la eliminación de la necesidad de refrigerantes hidrofluorocarbonados (HFC), los cuales poseen un potencial de calentamiento global miles de veces superior al del dióxido de carbono en igual masa [1,2].

Los materiales calóricos son materiales "inteligentes" únicos que experimentan un cambio de temperatura al ser expuestos a un campo externo. Estos campos pueden ser de distinta naturaleza: magnéticos, eléctricos , de presión o de deformación. Estos materiales representan la base de los sistemas de HVAC (Calefacción, Ventilación y Aire Acondicionado) de estado sólido y, en particular, aquellos basados en campos de deformación (elastocalóricos) han captado considerable interés por su notable potencial para ofrecer alta eficiencia y costos reducidos [3].

Las aleaciones CuZnAl exhiben una transición de fase martensítica de primer orden (de austenita cúbica a martensita monoclínica M18R) que produce un significativo efecto elastocalórico [4]. Esta transformación implica un gran cambio de entalpía y deformación por cizallamiento, con un cambio de volumen insignificante. Se han registrado aumentos de temperatura adiabáticos teóricos de 15-19 K y cambios de entropía de 17-28 J/kgK en monocristales de CuZnAl. Aunque aleaciones como el NiTi muestra valores más altos (30 K, 45 J/kgK) Moya et al., 2014, CuZnAl ofrece menor histéresis, menores tensiones de transformación y un potencial de fabricación más económico, haciéndolo prometedor para bombas de calor elastocalóricas.

El principal problema al que se enfrentan, hoy en día, las aleaciones elastocalóricas es su vida a la fatiga. Ya sea el daño estructural (que implica rotura del material), o el daño funcional (que implica la pérdida de su capacidad para cambiar de fase completamente, o la variación de los esfuerzos necesarios para introducir la misma). En aleaciones de base CuZnAl, se encuentran diversos enfoques que se pueden adoptar para mejorar esta vida, entre ellos: la adición de otros elementos aleantes, que podría reducir el nivel de vacancias estructurales de la red cristalina o generar una distorsión tal que se reduzca la estabilización de la martensita; la introducción de precipitados, los cuales interfieren con la propagación de defectos, evitando la acumulación de defectos superficiales que lleven a la rotura; o el enfoque de supercompatibilidad cristalográfica de la transformación, el cuál se basa el ajuste de la composición química de la aleación con los fines, para lograr la minimización de la energía interfacial entre las dos fases involucradas, evitando así la nucleación de defectos y disminuyendo la histéresis de la transformación.

La técnica de mapeo automático de orientaciones cristalográficas implementada en el microscopio electrónico de transmisión (ACOM-TEM, por sus siglas en inglés, o ASTAR por uno de sus nombres comerciales), es una técnica de 4D-STEM que integra la difracción de precesión de electrones (PED, por sus siglas en inglés) en conjunto con un haz nanométrico que barre el área seleccionada de la muestra (NBED) de con el fin de automatizar la adquisición y el análisis de patrones de difracción de electrones, lo que permite la generación de mapas de orientación cristalográfica con resolución espacial de hasta 1 nm para microscopios con cañón de emisión de campo (FEG). En la difracción de precesión, el haz de electrones rota formando un cono (precesa) alrededor del eje óptico del microscopio. Esta precesión distribuye la intensidad de los electrones en un rango de orientaciones, lo cual confiere el principal beneficio de aproximar los patrones experimentales a aquellos previstos por la teoría cinemática, atenuando los efectos dinámicos de la difracción de electrones. Esto permite obtener patrones más definidos, y cuyas intensidades están más fácilmente relacionadas a la estructura cristalina, facilitando una interpretación rigurosa.

En aleaciones con memoria de forma como el CuZnAl, la información generada por NBED permite obtener parámetros de red locales de alta precisión de la austenita y la martensita, incluso cuando hay microestructuras complejas como precipitados coherentes o distintas variantes de martensita (como en el caso de la transformación inducida por temperatura). De los datos obtenidos de la difracción (un patrón por pixel), se

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

pueden obtener las orientaciones locales a través del análisis de semejanza con patrones de difracción simulados, haciendo posible evaluar las desorientaciones locales generadas por la transformación para investigar localmente la compatibilidad cristalográfica de ambas fases. Además, teniendo en cuenta las variaciones de los parámetros de red de la fase matriz, es posible generar mapas de deformación local.
Este trabajo se centra en el estudio de la introducción de precipitados de la fase gamma y cómo esto afecta a la nucleación, propagación y cristalografía de la martensita M18R en aleaciones CuZnAl. Los resultados obtenidos ayudan a una mejor comprensión de los fenómenos de interés, que pueden resultar en una implementación a los fines de mejorar la vida a la fatiga, y la eficiencia de las aleaciones elastocalóricas de nueva generación.

Desarrollo

Se preparó una aleación con memoria de forma $Cu_{68.6}Zn_{14.8}Al_{16.6}$ en un horno resistivo a partir de metales puros, encapsulados bajo atmósfera de Ar. Primero, se elaboró una aleación policristalina y se homogeneizó a 1073 K durante 30 minutos inmediatamente después de la solidificación. Se templó rápidamente para retener la fase β metaestable a temperatura ambiente.
Posteriormente, la aleación se cortó, pesó y cada pieza se volvió a encapsular en cuarzo para su solidificación direccional. Los monocristales se crecieron mediante solidificación direccional controlada, siguiendo el método de Bridgman-Stockbarger. Para inducir la precipitación de la fase gamma, se homogeneizó un monocristal a 1073 K durante 30 minutos, posteriormente, se enfrió la muestra hasta los 900 K, dentro del mismo horno, para posteriormente templar la muestra en agua helada, no se realizó ningún envejecimiento para crecer los precipitados. El tratamiento térmico mencionado da como resultado precipitados de tamaño medio de 12 ± 2 nm, coherentes con la matriz. La orientación cristalográfica fue confirmada dentro de los 4° de $[001]_\beta$ mediante difracción de rayos X de Laue en conducción de reflexión.
Finalmente, se cortaron los monocristales paralelamente a la dirección axial, manteniendo la dirección $[010]_\beta$ perpendicular a la normal del plano. De aquellas muestras planas, se cortaron discos de 3mm para su posterior electropulido en Tenupol 5, con una solución de 500 ml de agua destilada, 250 ml de ácido ortofosfórico, 250 ml de alcohol etílico, 50 ml de alcohol isopropílico y 5 g de úrea, de para su observación en el microscopio electrónico de transmisión, orientando la dirección $[010]_\beta$ perpendicular a la superficie de la muestra.
Para las observaciones por microscopía electrónica de transmisión, se utilizó un equipo JEOL JEM-2100F, perteneciente al grupo "*Physique du metal*" del laboratorio SIMAP, operado por la Dra. Muriel Verón, en la ciudad de Grenoble, Francia. El mismo cuenta con cañón de emisión de campo, un detector directo de pixel híbrido ASI CheeTah QUAD (512x512 pixels) y trae instalado un equipo de precesión de electrones DigiSTAR xNanomegas P2000, que permite la implementación de ACOM-TEM. Las condiciones del microscopio para los mapas de NBED/PED fueron un voltaje de operación de 200 kV, un ángulo de convergencia del haz de alrededor de 2 mrad, una longitud de cámara de 15 cm, un ángulo de precesión de 1 ° y una frecuencia de precesión de 100 Hz. Las imágenes se recolectaron con una resolución de 512x512 píxeles y un *dwell-time* de 50 ms. Además, para generar la transformación martensítica inducida por temperatura, se utilizó un portamuestras GATAN *in-situ* capaz de enfriar la muestra a 77 K mediante el uso de nitrógeno líquido, y calentar la muestra hasta 373 K. Si bien el portamuestras permitió generar las condiciones de medición *in-situ*, su dinámica lenta no permitía generar varios ciclos térmicos de transformación-retransformación en un tiempo razonable, por lo que sólo se enfrió la muestra hasta debajo de 260 K (donde se supone que la muestra está completamente en fase martensítica), y se la volvió a llevar a temperatura ambiente (devuelta a fase austenita).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

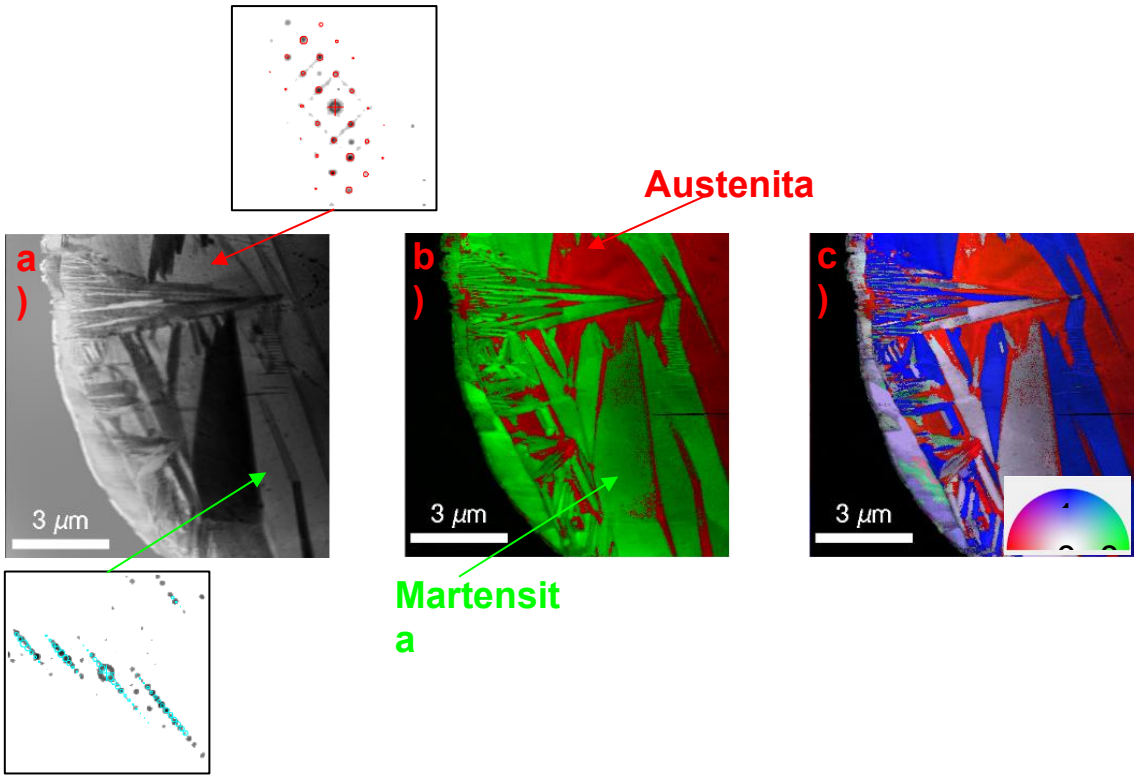


Figura 1: Imágenes generadas a partir del análisis de los patrones NBED por el software ASTAR. a) Campo claro "virtual" y los patrones de difracción correspondientes a distintos contrastes de la imagen. b) *Phase Mapping*, donde se identifica la austenita (en rojo) y la martensita (en verde). c) Mapeo de orientaciones en relación a la fase matriz.

La técnica de ACOM-TEM se basa en la comparación de los patrones obtenidos por NBED con una serie de *templates* o patrones de referencia, simulados desde la teoría de difracción de electrones, en conjunto con la estructura cristalina de la muestra (que debe ser previamente conocida), para todas las posibles orientaciones cristalinas de las fases. Siguiendo a Valery et al. [5], el *template-matching* se basa en el cálculo del índice de correlación Q, dado por la ecuación (1): para cada patrón simulado i, Q(i) es proporcional a la suma sobre todo el rango de coordenadas (x, y) del producto de las intensidades en el patrón de difracción experimental P(x,y) y el patrón simulado $T_i(x,y)$:

$$Q(i) = \frac{\sum_{j=1}^{m} P(x_j,y_j)T_i(x_j,y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^{m} P^2(x_j,y_j)}\sqrt{\sum_{j=1}^{m} T_i^2(x_j,y_j)}} \quad 3.$$

En cuanto a los resultados obtenidos para esta aleación en particular, si bien tanto la indexación de la austenita como la identificación de fases resultaron correctas, se tuvieron problemas para la indexación de la martensita, cuyos patrones NBED no pudieron ser emparejados con la simulaciones correspondientes a la estructura M18R reportada. La complejidad de la estructura, con un apilamiento de 18 planos compactos en una celda monoclínica, que además presenta fallas de apilamiento específicas y ocupaciones atómicas heredados del orden L_{21} de la fase austenita, no pudo ser satisfactoriamente representada, y por ende las orientaciones de la fase martensítica -y sus relaciones con la fase matriz- no pudieron ser obtenidas. Se sospecha que el tamaño de sonda de 1 nm empleado en este estudio puede ser muy pequeño para estudiar la estructura fallada, por lo que se sugiere emplear un tamaño de haz mayor, o indagar en nuevas representaciones cristalográficas de la martensita, si existiesen. La Fig. 1 muestra los resultados obtenidos en uno de los mapas realizados a 77 K de temperatura, donde se esperaba ver toda la muestra en fase martensítica, sin embargo se observan zonas con austenita retenida. La Fig. 1 c) muestra el mapa de orientaciones en relación a la fase austenita. La Fig. 1 a) muestra una imagen de campo claro "virtual", generada a partir de los patrones NBED, teniendo en cuenta sólo el haz directo, similar a lo que ocurriría con una imagen de campo claro tradicional en TEM.
Pese a la necesidad de mejorar la identificación de la fase martensítica, la identificación correcta de la fase austenita permite generar mapas de deformación residual -luego de un ciclo de transformación-retransformación inducido por temperatura-, como los que se muestran en la Fig. 2.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

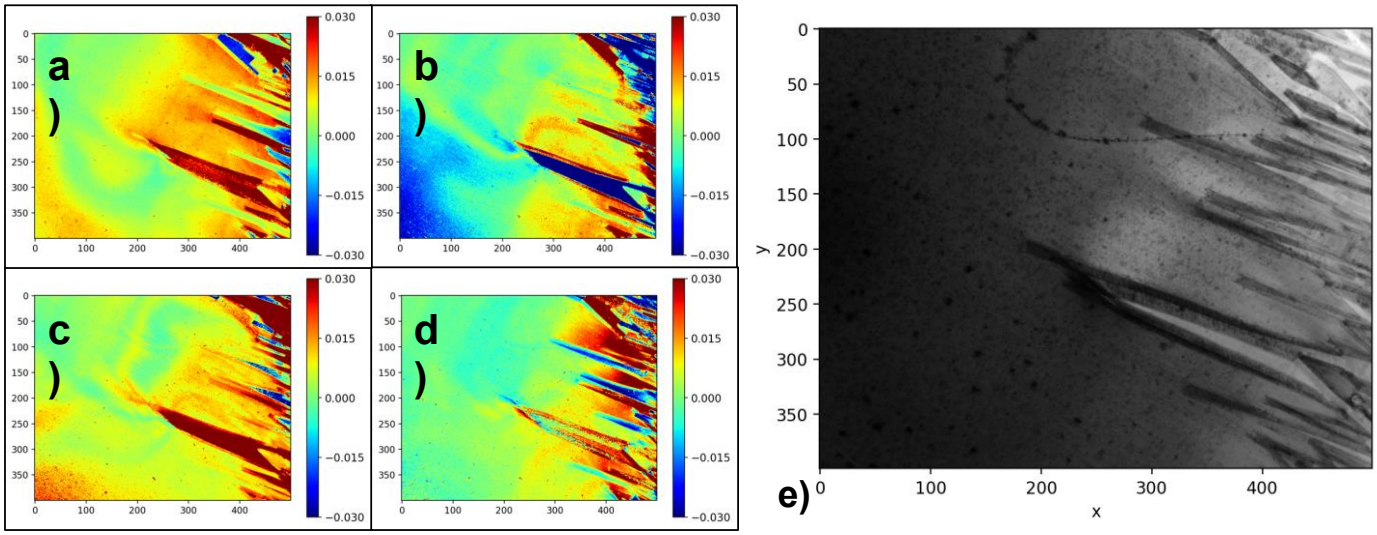


Figura 1: Mapas de deformación generados a partir del análisis NBED. a) Componente ϵ_{xx}. b) Componente ϵ_{xy}. c) Componente ϵ_{yy}. d) Componente ω. e) Campo claro "virtual".

Habiendo seleccionado un pixel (y su correspondiente patrón de difracción) en donde se considera que no hay deformaciones, las deformaciones locales del resto de los puntos se calculan a partir de la transformación necesaria para distorsionar el patrón de referencia a fin de que sus puntos coincidan con los puntos de los otros patrones de difracción. Si los vectores G^j y G^j_{ref} representan la posición de un punto en el patrón de difracción experimental y el patrón de referencia, el tensor de gradiente de deformación $\mathbf{F}_i^j$ se define como:

$$G^j = F_i^j G^j_{ref} \quad (1)$$

El tensor de gradiente de deformación, en dos dimensiones, se descompone en:

$$\begin{Bmatrix} \epsilon_{xx} & \frac{1}{2}(\epsilon_{xy}+\omega) \\ \frac{1}{2}(\epsilon_{xy}-\omega) & \epsilon_{yy} \end{Bmatrix} = -(F_i^j - \delta_i^j)$$

Siendo ϵ_{ij} la componente *ij* del tensor de deformación, ω la componente rotacional y δ_i^j la matriz identidad.

Este procedimiento, implementado en un código de Python por el Dr. Arthur Deprés (SIMAP, Grenoble), se lleva a cabo para cada patrón (cada píxel) en relación con el patrón de referencia.
En la Fig. 2 se pueden observar los mapas de deformación de las distintas componentes del tensor en dos dimensiones, así como una imagen de campo claro virtual, de una zona que fue llevada hasta 77 K y vuelta a temperatura ambiente, se observa martensita retenida a temperatura ambiente, como es de suponer en láminas delgadas. Además, se puede apreciar cómo los mapas de deformación son capaces de discriminar y cuantificar el campo de deformación alrededor de los precipitados. Por otro lado, vemos como la rotación, mostrada en la Fig. 2 d) es cercana a cero en la zona de austenita, lo que permite suponer que el monocristal de austenita permanece monovariante luego de la transformación.

Conclusiones

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El trabajo explora las capacidades de las técnicas de ACOM-TEM para su aplicación en el estudio de la transformación martensítica en aleaciones elastocalóricas. Dentro de las principales conclusiones, podemos destacar:

- Es fundamental profundizar en el uso de técnicas 4D-STEM, como ACOM-TEM, para la caracterización de la transformación martensítica, especialmente en condiciones *in-situ*. Estas técnicas ofrecen capacidades de caracterización únicas que pueden impulsar el desarrollo de aleaciones elastocalóricas con mayor rendimiento y vida útil.
- El procesamiento de patrones NBED para generar mapas de fases, orientaciones y deformaciones residuales proporciona información crucial para un análisis detallado de las relaciones cristalográficas inherentes a la transformación martensítica.
- En el caso específico de la martensita M18R en aleaciones con base de Cu, es necesario investigar modificaciones en los parámetros de adquisición de datos (como el tamaño del haz) o explorar representaciones cristalográficas mejoradas de la estructura. Esto permitiría una interpretación y categorización correctas de los patrones obtenidos, facilitando así un estudio riguroso de la compatibilidad cristalográfica, entre otros aspectos.

Referencias

1. Kabirifar, Parham, et al. "Elastocaloric cooling: state-of-the-art and future challenges in designing regenerative elastocaloric devices." *Journal of Mechanical Engineering/Strojniški Vestnik* 65 (2019).
2. Qian, Suxin, et al. "A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and system integrations." *International journal of refrigeration* 64 (2016): 1-19.
3. Tušek, Jaka, et al. "The Elastocaloric Effect: A Way to Cool Efficiently." *Advanced Energy Materials* 13 (2015).
4. Mañosa, Lluís, et al. "Large temperature span and giant refrigerant capacity in elastocaloric Cu-Zn-Al shape memory alloys." *Applied Physics Letters* 103.21 (2013).
5. Valery, A., et al. "Retrieving overlapping crystals information from TEM nano-beam electron diffraction patterns." *Journal of Microscopy* 268.2 (2017): 208-218.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Caracterización de soldaduras TLP de INCONEL y su comportamiento frente a corrosión

Characterization of INCONEL 718 TLP welds and their corrosion behaviour

Presentación: 26/09/2025

Gonzalo Sebastián Cofre[1],
Gonzalocofre1996@gmail.com

Directora: Silvana Sommadossi[1], Co-Directora: Cecilia Polletti[2], Tutora: Melisa Saugo[1]

1. Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería (IITCI) CONICET-UNCo, Neuquén, Argentina.
2. Institute of Materials Science, Joining and Forming, Graz University of Technology, Graz Austria.

Resumen

En este estudio, se investigaron la microestructura y el comportamiento electroquímico de una unión por fase líquida transitoria (TLP) utilizando como material base (MB) una aleación prototipo denominada IN718WP con una composición química similar a la matriz de Inconel 718, y como material de aporte (MA) una aleación comercial base níquel denominada BNi-2. Las uniones se realizaron a 1000 °C para diversos tiempos y espesores de unión. El análisis microestructural se llevó a cabo mediante microscopía óptica (MO) y electrónica (SEM/EDS), mientras que el comportamiento electroquímico se evaluó mediante pruebas de polarización potenciodinámica (PPD) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se identificaron tres regiones principales en la zona de unión: la zona solidificada isotérmicamente (ISZ), compuesta por una única fase de solución sólida gamma; la zona solidificada atérmicamente (ASZ), donde se propusieron los precipitados de tipo eutéctico CrB, Ni_3B y Ni_6Si_2B; y la zona afectada por difusión (DAZ). Los resultados electroquímicos indicaron que la resistencia a la corrosión del sistema IN718WP/BNi-2/IN718WP mejoraba a medida que disminuía el porcentaje relativo de la región ASZ respecto del espesor total de unión % L_{ASZ}. Se observó corrosión selectiva en la zona ASZ, siendo el Ni_3B el primer precipitado en corroerse, lo que sugiere la presencia de una micro celda galvánica en esta región.

Palabras clave: IN718, TLP, Corrosión.

Abstract

In this study, the microstructure and electrochemical behavior of a transient liquid phase (TLP) bond were investigated. The base material (BM) was a prototype alloy named IN718WP with a chemical composition similar to the matrix of Inconel 718, and the filler material (FM) was a commercial nickel-based alloy named BNi-2. The joints were made at 1000 °C for various times and joint thicknesses. Microstructural analysis was carried out using optical and electron microscopy (SEM/EDS), while electrochemical behavior was evaluated through potentiodynamic polarization (PDP) tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Three main regions were identified in the joint zone: the isothermally solidified zone (ISZ), composed of a single gamma solid solution phase; the athermally solidified zone (ASZ), where eutectic-type precipitates CrB, Ni_3B, and Ni_6Si_2B were proposed; and the diffusion-affected zone (DAZ). Electrochemical results indicated that the corrosion resistance of the IN718WP/BNi-2/IN718WP system improved as the relative percentage of the ASZ region decreased with respect to the total joint thickness % L_{ASZ}. Selective corrosion was observed in the ASZ zone, with Ni_3B being the first precipitate to corrode, suggesting the presence of a galvanic microcell in this region.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Keywords: IN718, TLP, Corrosion.

Introducción

El Inconel 718 (IN718) es una superaleación base níquel endurecida por precipitación que presenta elevadas propiedades mecánicas y una gran resistencia a la corrosión y a la oxidación hasta 760 °C (Tarai et al., 2020). Esta aleación es utilizada en componentes de motores en la industria aeroespacial, en álabes de turbinas de gas, así como también en la exploración de petróleo (Lizzi et al., 2021). Sin embargo, debido a la exposición de estos componentes a elevadas temperaturas, las grietas formadas por fatigas térmicas y corrosión suelen generar fallas prematuras (Yan et al., 2019).

El método de unión por transición de fase liquida (TLP) surge como un método atractivo para unir y reparar componentes ya que combina las ventajas de otros métodos de soldaduras convencionales(Shamsabadi et al., 2016). TLP comprende tres etapas principales: disolución del metal base (MB), solidificación isotérmica (SI) y homogenización de la zona de unión (Cao et al., 2014). En el proceso TLP, se coloca una capa intermedia (MA) entre las piezas del MB que se desea unir. Esta capa contiene elementos depresores del punto de fusión (MPD), como boro, silicio o fósforo. Al calentar el conjunto a la temperatura de unión (TB), la capa intermedia se funde y comienza la disolución del MB. Los elementos MPD difunden hacia el MB sólido, lo que da lugar a la SI de la fase líquida. Finalmente, mediante un tratamiento de homogeneización, se puede obtener una unión cuya composición química y microestructura son prácticamente idénticas a las del MB (Arhami et al., 2019).

A pesar de que se han realizado numerosas investigaciones sobre la microestructura y las propiedades mecánicas del IN718 unido por TLP (Arhami et al., 2019; Cao et al., 2014), la información disponible sobre el comportamiento electroquímico de las uniones y su correlación con la microestructura sigue siendo limitada. El objetivo de este estudio es correlacionar la evolución de la microestructura durante el proceso de soldadura por TLP del sistema IN718WP/BNi-2/IN718WP, con el comportamiento electroquímico de las uniones.

Desarrollo

Metodología

La composición química en % p/p del MB IN718WP es Ni-23,90Cr-22,11Fe-4,02Mo mientras que la del MA BNi-2 es Ni-7Cr-4,5Si-3,1B-3Fe. El conjunto de unión se colocó en un horno con un vacío de aproximadamente a 10^{-4} torr para evitar la oxidación de las muestras con una presión de 10 MPa para ayudar a la solidez de las uniones. Las muestras se mantuvieron a una TB de 1000°C en tiempos de unión de 5, 10, 15 y 30 minutos.

Para la caracterización microestructural se emplearon procedimientos metalográficos estándar siendo atacadas químicamente. La microestructura se estudió mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido SEM-EDS Zeiss-EVO 15, con detectores de electrones secundarios (SE) y retrodispersados (BSE).

El comportamiento electroquímico se estudió mediante una celda de tres electrodos, utilizando un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia (ER) y una varilla de grafito como contraelectrodo. El ER fue montado a través de un capilar de Luggin para disminuir la caída óhmica. Las pruebas fueron realizadas utilizando un Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Como solución electrolítica se utilizó NaCl al 3,5 % p/p. Se expuso un área circular con un diámetro de 2 mm del electrodo de trabajo (WE). Antes de cada experimento, se midió el potencial de circuito abierto (OCP) durante 30 min. Para el ensayo de polarización potenciodinámica (PPD) se realizó un barrido de potencial desde -0,25 V hasta alcanzar corrosión localizada. Para estudiar la película pasiva se realizaron ensayos de EIS utilizando una amplitud de 10 mV con un rango de frecuencia desde 10^{-2} a 10^{4} Hz.

Resultados y discusión

Evolución microestructural

En la Fig. 1 se observan tres micrografías SEM de uniones obtenidas a 1000 °C, 10 MPa, 30 µm de espesor y tres diferentes tiempos de unión (5, 15 y 30 min). Se pueden identificar tres regiones; la zona afectada por la difusión (DAZ), la zona solidificada isotérmicamente (ISZ) y la zona solidificada atérmicamente (ASZ). Se puede apreciar que cuanto mayor es el tiempo de unión, más ancha son las zonas DAZ e ISZ, mientras que el área de la zona ASZ disminuye hasta desaparecer luego de 30 min. de tiempo de unión.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

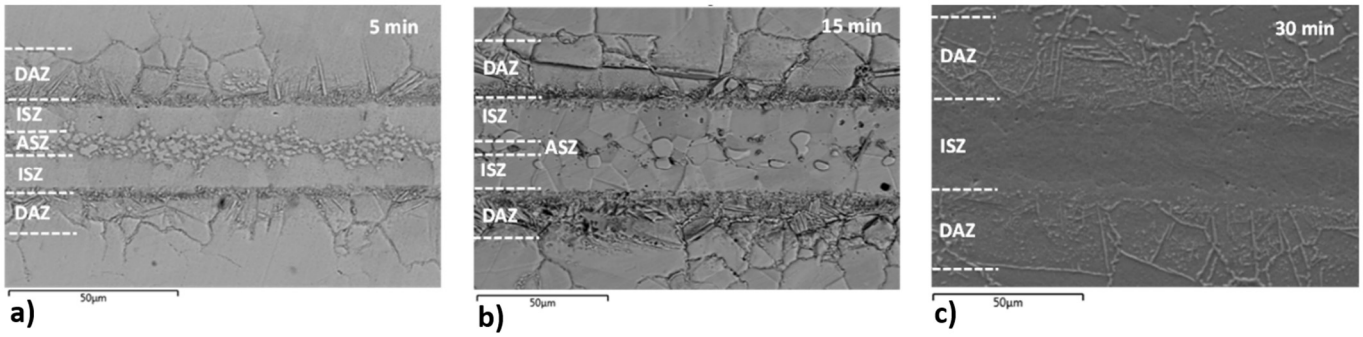


Fig. 1. Micrografías SEM para el sistema IN718WP/BNi-2/IN718WP para 5 (a), 10 (b) y 30 (c) minutos de tiempo de unión.

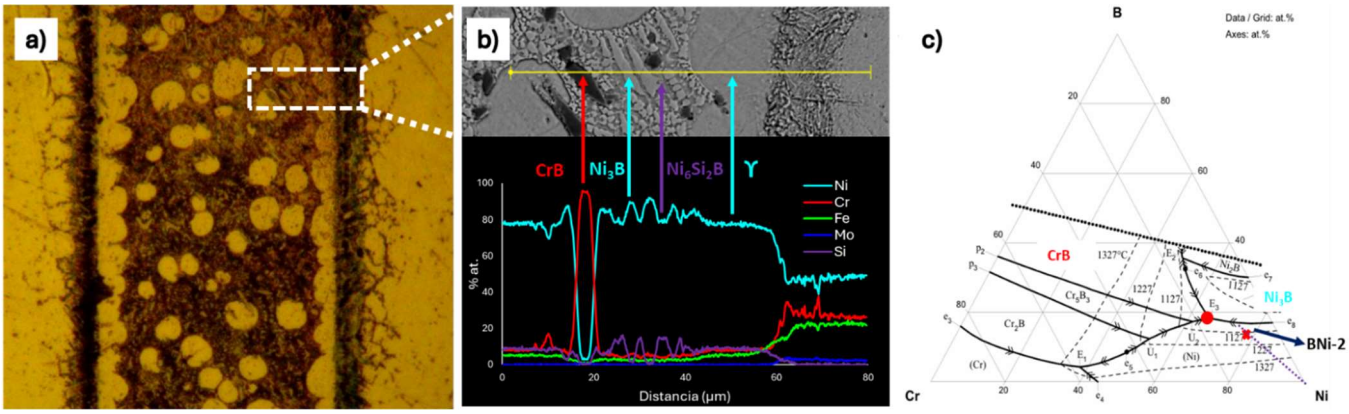


Fig. 2. (a) Micrografías ópticas (MO) del sistema IN718WP/BNi-2/IN718WP producido con una lámina de 150 µm de espesor. (b) Análisis de línea EDS de la zona encuadrada. (c) Proyección de liquidus del diagrama ternario Ni-Cr-B en % at. (Landolt-Börnstein, 2007).

En la Fig. 2 (a) se observa una MO del sistema IN718WP/BNi-2/IN718WP a 1000 °C, 150 µm de espesor y 15 minutos de tiempo unión. La interfaz ondulada entre la fase gamma y los intermetálicos de la línea central sugiere que el frente de solidificación isotérmica planar se transformó en uno celular debido a la presencia de subenfriamiento constitucional durante la solidificación a-térmica.

En la Fig. 2 (b) se pueden ver las composiciones obtenidas mediante un análisis de línea EDS de los diferentes elementos a lo largo de la unión y las fases postuladas para cada uno de los precipitados a partir del uso de los diagramas ternarios Ni-Cr-B y B-Ni-Si. Partiendo de la composición inicial del MA (BNi-2), indicado con una "X" en el diagrama Ni-Cr-B de la Fig. 2 (c), vemos que la misma se encuentra dentro del campo de cristalización primaria de la solución solida Υ, por lo que este será el primer precipitado en aparecer (zona ISZ). Luego la composición de la fase liquida ira variando a lo largo de la línea de unión enriqueciéndose en B, hasta alcanzar la línea eutéctica binaria e8 en donde precipita simultáneamente el Ni_3B y la solución solida Υ_{eut} ($L \rightarrow \Upsilon_{eut} + NiB$). El enriquecimiento de Cr en el fundido, así como la disminución de la temperatura, dirige el camino de solidificación hasta alcanzar el eutéctico ternario E3, indicado por un punto rojo, en donde precipita de manera simultánea el Ni_3B, CrB, Υ_{eut}.

En resumen, las transformaciones de fase que ocurren según el diagrama B-Cr-Ni serán:

$$\mathbf{L \rightarrow \Upsilon_{pro} + L \rightarrow Ni_3B + \Upsilon_{eut} + L \rightarrow Ni_3B + CrB + \Upsilon_{eut}}$$

Sin embargo, al observar la Fig. 2 (b) observamos picos de Si adyacentes a los precipitados postulados como Ni_3B. Como el material de aporte utilizado BNi-2 posee una cantidad considerable de Si, analizando el sistema ternario B-Ni-Si (Pouranvari et al., 2013), se obtiene:

$$\mathbf{L \rightarrow \Upsilon_{pro} + L \rightarrow Ni_3B + \Upsilon_{eut} + L \rightarrow Ni_3B + Ni_6Si_2B + \Upsilon_{eut}}$$

Combinando ambos diagramas y considerando los resultados de composición química por EDS de la Fig. 2 (b), podemos inferir que las transformaciones de fases que ocurren durante el proceso son:

$$\mathbf{L \rightarrow \Upsilon_{pro} + L \rightarrow Ni_3B + \Upsilon_{pro} + L \rightarrow \Upsilon_{pro} + Ni_3B + Ni_6Si_2B + CrB}$$

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La solución solida ϒ, postulada para la zona ISZ, no solo se encontró en la interfaz entre el MB y el MA sino también en la zona central de unión con una morfología esférica. Estos precipitados posiblemente se formaron mediante un mecanismo de nucleación heterogénea a partir de la fragmentación y esferoidización de los brazos dendríticos durante la solidificación isotérmica.

Ensayos electroquímicos, PPD y EIS

El Cr es el componente principal para la formación de capas pasivas protectoras, lo cual fomenta la corrosión generaliza del material al producir una capa adhesiva de óxido en la superficie del metal. La formación de precipitados ricos en Cr (CrB) en el centro de unión provocó un agotamiento de Cr en las zonas adyacentes haciendo que estas regiones sean más susceptibles a la corrosión selectiva (Zhang et al., 2016). En la Fig. 3 se tienen dos MO antes (a) y luego (b) de haber realizado el ensayo PPD. En la Fig. 3 (c) se tiene una micrografía SEM en donde se puede apreciar que los precipitados discontinuos en la ASZ identificados anteriormente como Ni_3B fueron los primeros en disolverse, denotando la presencia de una micro celda galvánica en la zona ASZ, en donde los precipitados de Ni_3B actuarían como ánodo y la matriz de Ni_6Si_2B como cátodo.

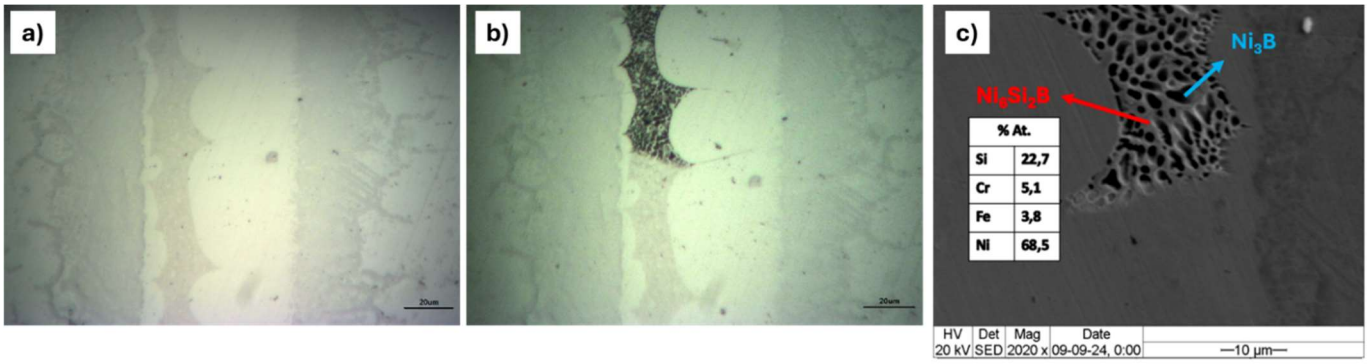


Fig. 3. MO del sistema IN718WP/BNi-2/IN718WP a 1000 °C, 30 min de unión, 10 MPa y 40 µm de espesor, antes (a) y luego (b) de haber realizado el ensayo de PPD, (c) Micrografía SEM. La tabla en (c) denota la composición EDS sobre la fase Ni_6Si_2B.

En la Fig. 4 (a) se ilustran las curvas de PPD para los diferentes sistemas ensayados. En la Tabla 1 se detallan los diferentes parámetros que caracterizan a las muestras; donde t representa el tiempo de unión en min., L es el espesor promedio de unión expuesto a la solución electrolítica, % L_{asz} es el porcentaje que representa la zona central ASZ respecto del espesor total de unión, E_{cor} e i_{cor} representa al potencial y a la densidad corriente de corrosión determinada mediante el método de Tafel. Debido a la variabilidad en las geométricas de las uniones, se ideo el parámetro geométrico % L_{asz}, el cual engloba los efectos que tienen t y L sobre la etapa de transformación en la que se encuentre el sistema. Cuanto mayor es t y menor es L menor es la región ASZ es decir que el sistema se encuentra en una etapa de transformación más avanzada. Puede apreciarse que cuanto mayor es el % L_{asz} mayor es la i_{cor} y por lo tanto menor la resistencia a la corrosión. Esto tiene sentido si lo analizamos con lo mencionado anteriormente, dado que cuanto mayor es el % de la ASZ, habrá una mayor segregación de Cr en la zona central de unión y en consecuencia la capa pasiva en dichas zonas será más susceptibles a romperse. En cuanto al valor de E_{cor} vemos que cuanto menor es % L_{asz} mayor es el E_{cor}, tendiendo hacia un valor más noble similar al MB.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

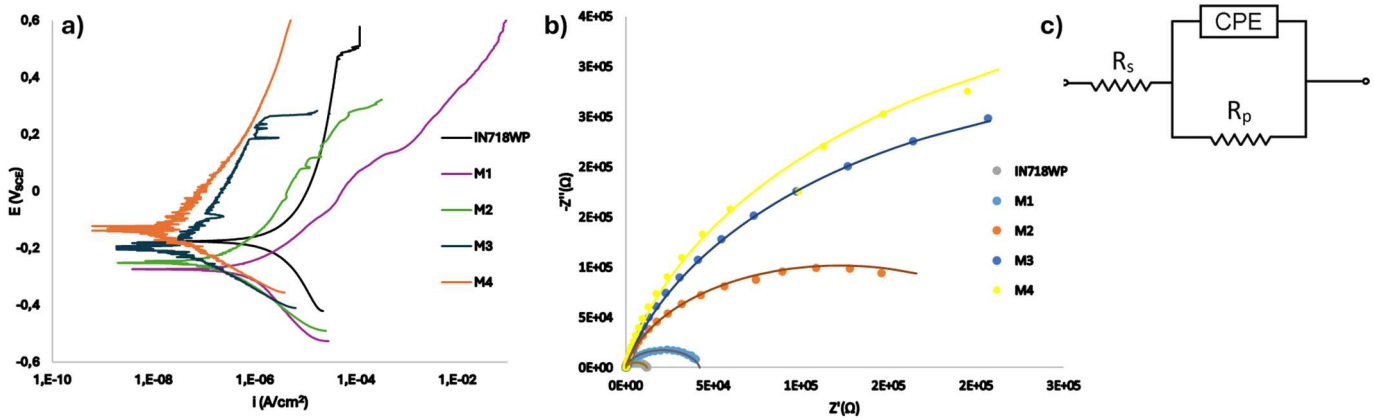


Fig. 4. (a) Curvas de PPD obtenidas para el sistema IN718WP/BNi-2/IN718WP para diversos %L_{ASZ}. (b) Datos de EIS con sus correspondientes ajustes. (c) Circuito equivalente utilizado para modelar datos de EIS.

Según A. Doroudi et al. (Doroudi et al., 2023), aunque puede parecer que las muestras con unión tienen mayor resistencia a la corrosión que el MB, esto se atribuye al cálculo de i_{corr} en relación con el área total expuesta. Desde un punto de vista microscópico, las únicas áreas que se corroyeron fueron aquellas que no tenían una capa pasiva; por lo tanto, en la región de la unión, la corrosión sería localizada, pero en realidad el área efectiva es más pequeña, lo que hace que el verdadero i_{corr} en las muestras con uniones sea mayor que el i_{corr} determinado.

Los espectros de impedancia junto a los resultados ajustados en línea solida fueron graficados mediante el diagrama de Nyquist, como se muestra en la Fig. 4 (b). La Fig. 4 (c) muestra el circuito equivalente utilizado para ajustar las mediciones del espectro de EIS. En este circuito, R_s representa la resistencia de la solución, CPE es el elemento de fase constante, y R_p es la resistencia a la polarización. En la Tabla 1 se informan los valores de los parámetros obtenidos del ajuste, además de las capacitancias determinadas a partir del modelo de Brug et al. (Brug et al., 1984), donde C_B corresponde a la capacitancia determinada a partir del modelo. Los resultados indican que R_p se incrementa cuanto menor sea % L_{ASZ}, indicando que la resistencia a la corrosión aumenta cuando menor sea % L_{ASZ} lo cual a su vez está de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de PPD. Este comportamiento podría estar relacionado con la presencia de los diferentes precipitados del tipo eutécticos presentes en la zona ASZ que generan zonas ricas y deficientes en Cr lo cual hace que la película pasiva sea más defectuosa y por ende más fácil de atravesar por los conductores iónicos y electrónicos.

Conclusiones

En esta investigación se correlacionó la microestructura del sistema IN718WP/BNi-2/IN718WP obtenido por TLP con su comportamiento electroquímico. A continuación, se detallan las principales conclusiones obtenidas en este estudio:

- Se pudo realizar una caracterización primaria mediante MO y SEM/EDS de los precipitados obtenidos en la zona ASZ, postulándose las siguientes fases: Ni_3B, CrB y Ni_6Si_2B.
- La zona ISZ estaba compuesta por solución solida ϒ pro eutéctica. La misma fase fue encontrada en la zona central ASZ mediante nucleación heterogénea a partir del desmembramiento y esferoidización de brazos dendríticos o posibles partículas externas presentes durante el proceso de la soldadura.
- Se hallo una correlación entre el espesor de la zona ASZ (% L_{asz}) y la i_{cor} que presentó el sistema, indicando que cuando menor es el % L_{asz} mayor es la resistencia a la corrosión, lo cual también está de acuerdo con los ajustes obtenidos mediante EIS. Esto posiblemente se deba a la presencia de diversos precipitados en la zona central de unión que segregan al cromo debilitando la capa pasiva para el transporte de conductores iónicos y electrónicos.
- Se identifico que en la zona central de unión ocurre una micro celda galvánica en donde los precipitados de Ni_3B actúan como ánodo mientras que la matriz continua de Ni_6Si_2B como cátodo.

Referencias

Arhami, F., Mirsalehi, S. E., Sadeghian, A., & Johar, M. H. (2019). The joint properties of a high-chromium Ni-based superalloy made by diffusion brazing: Microstructural evolution, corrosion resistance and mechanical behavior. *Journal of Manufacturing Processes*, *37*(August 2018), 203–211. doi: 10.1016/j.jmapro.2018.11.025

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Brug, G. J., van den Eeden, A. L. G., Sluyters-Rehbach, M., & Sluyters, J. H. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *176*(1–2), 275–295. doi: 10.1016/S0022-0728(84)80324-1

Cao, J., Wang, Y. F., Song, X. G., Li, C., & Feng, J. C. (2014). Effects of post-weld heat treatment on microstructure and mechanical properties of TLP bonded Inconel718 superalloy. *Materials Science and Engineering A*, *590*, 1–6. doi: 10.1016/j.msea.2013.10.013

Doroudi, A., Omidvar, H., Dastgheib, A., Khorram, M., Rajabi, A., Baghdadi, A. H., & Ghazali, M. J. (2023). Effect of MBF-20 Interlayer on the Microstructure and Corrosion Behaviour of Inconel 625 Super Alloy after Diffusion Brazing. *Materials*, *16*(14). doi: 10.3390/ma16145072

Landolt-Börnstein. (2007). *Thermodynamic Properties of Inorganic Material- Ternary Systems from Cr-Mn-N to Ni-Si-Ti* (Vol. 11). doi: 10.1007/978-3-540-47004-5_1

Lizzi, F., Pradeep, K., Stanojevic, A., Sommadossi, S., & Poletti, M. C. (2021). *Hot Deformation Behaviour of a Ni-Based Superalloy with Suppressed Precipitation*. Metals 2021, 11, 605. https://doi.org/10.3390/met11040605

Pouranvari, M., Ekrami, A., & Kokabi, A. H. (2013). Solidification and solid state phenomena during TLP bonding of IN718 superalloy using Ni-Si-B ternary filler alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, *563*, 143–149. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.02.100

Shamsabadi, A. Y., Bakhtiari, R., & Eisaabadi B., G. (2016). TLP bonding of IN738/MBF20/IN718 system. *Journal of Alloys and Compounds*, *685*, 896–904. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.185

Tarai, U. K., Robi, P. S., & Pal, S. (2020). Thermal Properties of Ni–Cr–Si–B–Fe Based Interlayer Material and Its Application in TLP Bonding of IN 718 Superalloy. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, *33*(12), 1666–1680. doi: 10.1007/s40195-020-01089-x

Yan, G., Bhowmik, A., Nagarajan, B., Song, X., Tan, S. C., & Tan, M. J. (2019). Bonding temperature effects on the wide gap transient liquid phase bonding of Inconel 718 using BNi-2 paste filler metal. *Applied Surface Science*, *484*, 1223–1233. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.04.070

Zhang, H., Wang, D., Xue, P., Wu, L. H., Ni, D. R., & Ma, Z. Y. (2016). Microstructural evolution and pitting corrosion behavior of friction stir welded joint of high nitrogen stainless steel. *Materials and Design*, *110*, 802–810. doi: 10.1016/j.matdes.2016.08.048

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Determinación de la energía de activación a diferentes grados de conversión para nanocompuestos de resina epoxi

Determination of Activation Energy at Different Degrees of Conversion for Epoxy Resin Nanocomposites

Presentación: 25/09/2025

Iván Herold[1,2]
iherold@inti.gob.ar

Marcela A. Mansilla[3], **Alfredo Hazarabedian**[4]

1. Departamento de Materiales Compuestos, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. General Paz 5445, Buenos Aires.
2. Instituto de Calidad Industrial (INCALIN), Universidad de San Martín (UNSAM), Av. General Paz 5445, Buenos Aires.
3. INTI, CONICET, Dirección Técnica de Materiales Avanzados, Av. General Paz 5445, Buenos Aires.
4. División Materiales Avanzados, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. General Paz 1499, Buenos Aires.

Resumen

Con el objetivo de caracterizar el curado de resinas epoxi reforzadas con nanotubos de carbono y arcillas Cloisite 30 y 93, se realizaron ensayos dinámicos de curado mediante reometría a distintas velocidades de calentamiento. Mediante un modelo teórico fue posible estimar la energía de activación del proceso de curado a diferentes grados de conversión, encontrándose que la misma se mantiene constante hasta un valor de 0,6 en todos los compuestos. A valores de conversión mayores se obtiene una leve disminución de la energía de activación, indicando un cambio en la cinética de curado atribuible a la transición de la resina desde un líquido viscoelástico a un termorrígido.

Palabras clave: materiales compuestos, nanotubos de carbono, arcillas, resina epoxi, cinética de curado

Abstract

In order to characterize the curing behavior of epoxy resins reinforced with carbon nanotubes and Cloisite 30 and 93 clays, dynamic curing tests were carried out by rheometry at different heating rates. Using a theoretical model, it was possible to estimate the activation energy of the curing process at different degrees of conversion. The activation energy remained constant up to a conversion degree of 0.6 for all formulations. At higher conversion values, a slight decrease in activation energy was observed, indicating a change in the curing kinetics attributable to the transition of the resin from a viscoelastic liquid to a thermoset.

Keywords: composite materials, carbon nanotubes, clays, epoxy resin, curing kinetics

Introducción

Los materiales compuestos basados en resinas epoxi han tomado gran relevancia en los últimos años abarcando diferentes áreas industriales principalmente la aeroespacial y energética. Las resinas epóxicas son materiales termorrígidos de vital importancia, con propiedades excepcionales que incluyen excelente adhesión,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

alta resistencia, rigidez, baja contracción durante el curado, buena resistencia a la corrosión, excelente resistencia química y térmica, baja volatilidad y estabilidad dimensional (Aradhana et al., 2018). Por lo tanto, las resinas epoxi hoy en día se utilizan en la construcción de elementos eléctricos, cañerías, tanques y aspas de molinos, entre otras aplicaciones.

El agregado de nanopartículas en una matriz polimérica busca mejorar las propiedades del material compuesto, con una concentración adecuada y procurando una buena dispersión. Los nanotubos de carbono son un nanorefuerzo que mejora las propiedades mecánicas, estabilidad térmica, conductividad térmica y eléctrica de la matriz (Dyachkova et al., 2023). Por otro lado, las arcillas mejoran la rigidez del sistema, la estabilidad térmica y le otorga propiedades de retardo al fuego y de barrera (Firdaus, 2021); esta última es importante para estructuras destinadas a transportar y almacenar fluidos.

Entender la cinética de curado de las resinas termorrígidas es importante para la optimización de diferentes procesos productivos de piezas o estructuras elaboradas con estos materiales. La velocidad de curado de las resinas depende tanto del polímero como del proceso de curado, pudiendo ser isotérmico o con velocidad de calentamiento constante. Para este último caso, en reacciones autocatalíticas se utiliza el modelo de iso-conversión de Kissinger-Akahira-Sunose (Zhongliang 2019; Lim 2016), el cual permite determinar la energía de activación en función del grado de conversión, para una determinada velocidad de calentamiento.

Existen varios parámetros que sirven como indicadores del avance de reacción, desde termodinámicos hasta mecánicos, físicos o viscoelásticos. En este trabajo se midieron los parámetros viscoelásticos en ensayos de deformación oscilatoria (ensayo de corte): módulo de almacenamiento (G') y de perdida (G"). Estos parámetros permiten determinar el comportamiento predominante en el sistema: cuando G' > G" el sistema se comporta como un sólido elástico, en caso contrario se comporta como un líquido viscoso; además G' = G" representa el punto de gelado.

Este trabajo busca determinar la influencia de las cargas en el proceso de curado del material a través de la determinación de la energía de activación a diferentes grados de conversión. Esto se logra analizando G'(T) a diferentes velocidades de calentamiento y utilizando el modelo de iso-conversión de Kissinger-Akahira-Sunose.

Desarrollo

Materiales

El prepolímero epoxi es un producto comercial (epoxi DIPREG 52 adquirido en Novarchem S.A., Buenos Aires, Argentina) basado en DGBA y 1,4-Butanodiol diglidicil ether; el endurecedor tiene 3 especies químicas: 4,4'-metilenbis(2-metilciclohexil-amino), isoforondiamina y 2,4,6-Tri-(dimetilamino-metil) fenol. Se utilizaron nanotubos de carbono multipared (NTC N7000, Nanocyl) y arcillas modificadas Cloisite 93A y 30B (Songhan Plastic Technology Co.).

Incorporación de las nanopartículas en la resina

Las arcillas fueron secadas a 160°C por 3 h para eliminar el contenido de humedad y luego dispersadas en la resina epoxi con una concentración del 2% en masa usando un homogeneizador IKA T25 por 1.5 h a 2800 rpm. En el caso de los NTC, previa incorporación en la resina, se realiza una pre-dispersión en metanol (1 g/100 mL) en baño ultrasónico por 30 min. Los NTC se secan hasta peso constante para eliminar todo resto de metanol. Se incorporan a la resina con dos concentraciones de estudio (0,25 y 0,5 % en masa) y se dispersan con el homogeneizador por 20 min a 17000 rpm. Una vez incluidas las partículas, las suspensiones fueron desgasadas en vacío. Al momento de preparar la muestra, se mezclan manualmente por 2 min 5-6 gr de la dispersión a ensayar con el endurecedor según la proporción de la hoja técnica (38% en masa de epoxi). Luego la mezcla se vuelca en el plato descartable previamente montado en el reómetro. A lo largo del trabajo, las muestras se etiquetan según el tipo de refuerzo seguido de la concentración: C30 2%, C93 2%, NTC 0,25% y NTC 0,50%.

Método de caracterización

Los parámetros viscoelásticos de almacenamiento G' y perdida G" en función de la temperatura fueron medidos en ensayos de deformación oscilatoria a cuatro diferentes velocidades de calentamiento β (1°C/min, 2°C/min, 3°C/min y 4°C/min) desde 10 °C y 180 °C a 10 Hz y con una amplitud de 0,1 %. Las mediciones se realizaron en un reómetro Anton Paar MCR 301 usando geometrías de plato paralelo descartables de diámetro 50 mm.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados y discusiones

Las curvas reométricas en función de la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento están representadas en la Figura 1. Se observa que al aumentar la velocidad de calentamiento la temperatura para llegar al plateau es mayor. Por ejemplo, al curar a 4 °C/min se llega al plateau a los ~130 °C (lo que equivale a unos ~ 30 min de ensayo), mientras que al curar a 1 °C/min se llega al plateau a los ~ 105 °C (que corresponde a ~ 95 min).

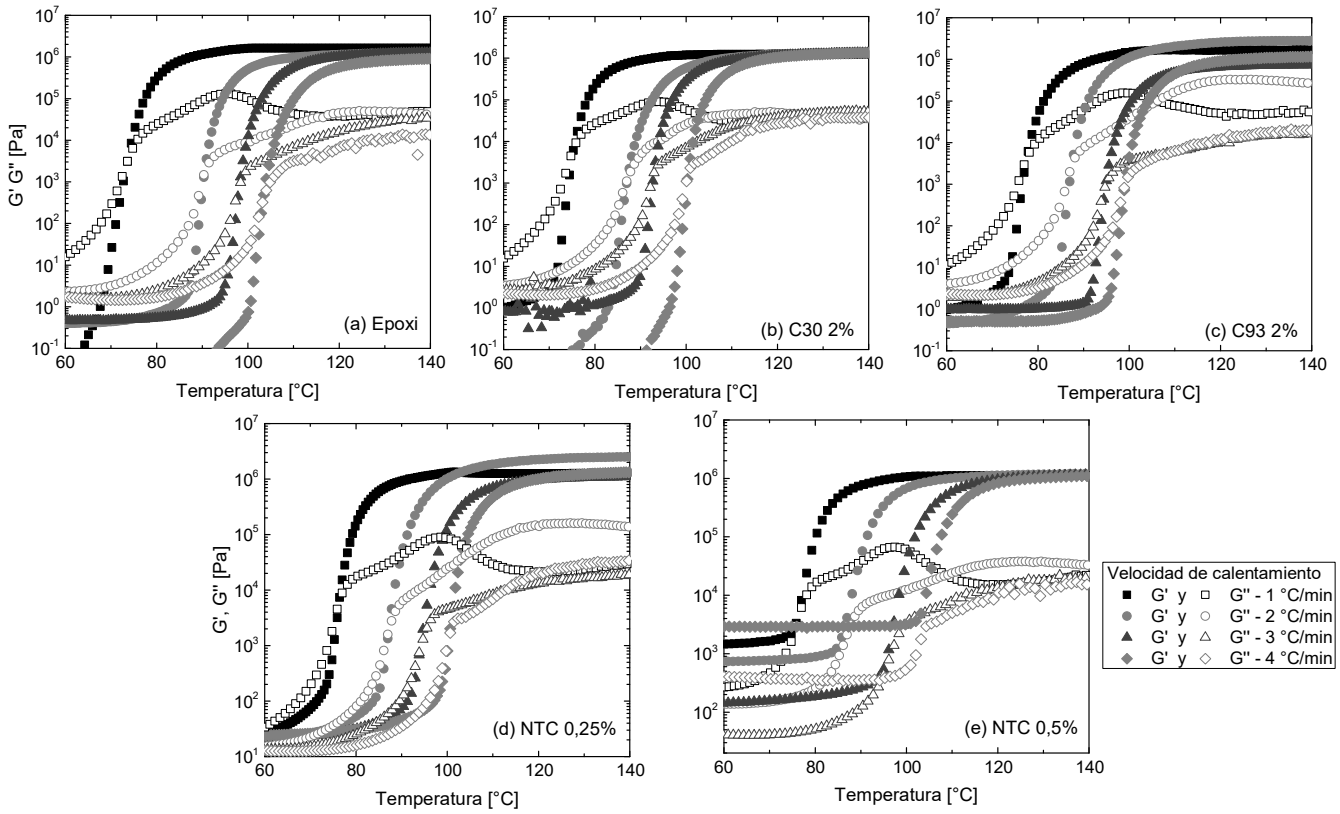


Figura 1. G′ y G″ en función de la temperatura para diferentes velocidades de calentamiento para las muestras: (a) epoxi, (b) C30 2%, (c) C93 2%, (d) NTC 0,25% y (e) NTC 0,5%.

El siguiente análisis se hace a partir de la normalización del módulo de almacenamiento (G') según la Ec. 1.

$$\alpha(T) = \frac{G'(T) - G'_{min}}{G'_{máx} - G'_{min}} \quad (1)$$

por lo tanto, α(T) representa el grado de conversión de curado (que va entre 0 y 1). Partiendo de la ley cinética que relaciona el grado de conversión con su rapidez k (Ec. 2) y utilizando una relación de Arrhenius entre k y la temperatura T, siendo R y A la constante de los gases y una constante pre-exponencial, respectivamente (Ec. 3):

$$\frac{da}{dt} = k\,(T)\,.f\,(\alpha) \quad (2)$$

$$k\,(T) = A\exp\,(-\frac{E_a}{RT}) \quad (3)$$

Luego, reemplazando la Ec. (3) en la (2), reordenando, aplicando logaritmo y agregando la dependencia con la velocidad de calentamiento β, obteniendo la expresión de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ec. 4 (Zhongliang 2019; Lim 2016).

$$ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \ln g(\alpha) - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \quad (4)$$

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Por lo tanto, para un valor fijo de conversión (isoconversión, por ejemplo, para α = 0.5) los 2 primeros términos a la derecha de la ec. (4) son constantes, por lo que graficando $\ln(\beta/T^2)$ en función de 1/T es de esperarse una tendencia lineal, lo permite obtener la energía de activación del proceso de curado al valor de conversión respectivo (Fig. 2) a través de la pendiente del ajuste. Es de esperarse que la energía de activación cambie con el grado de conversión debido a que el establecimiento de la microestructura de la red tridimensional afecta la difusión de las moléculas, por ejemplo, a alta conversión la reacción solo es posible entre partículas que se encuentran a corta distancia.

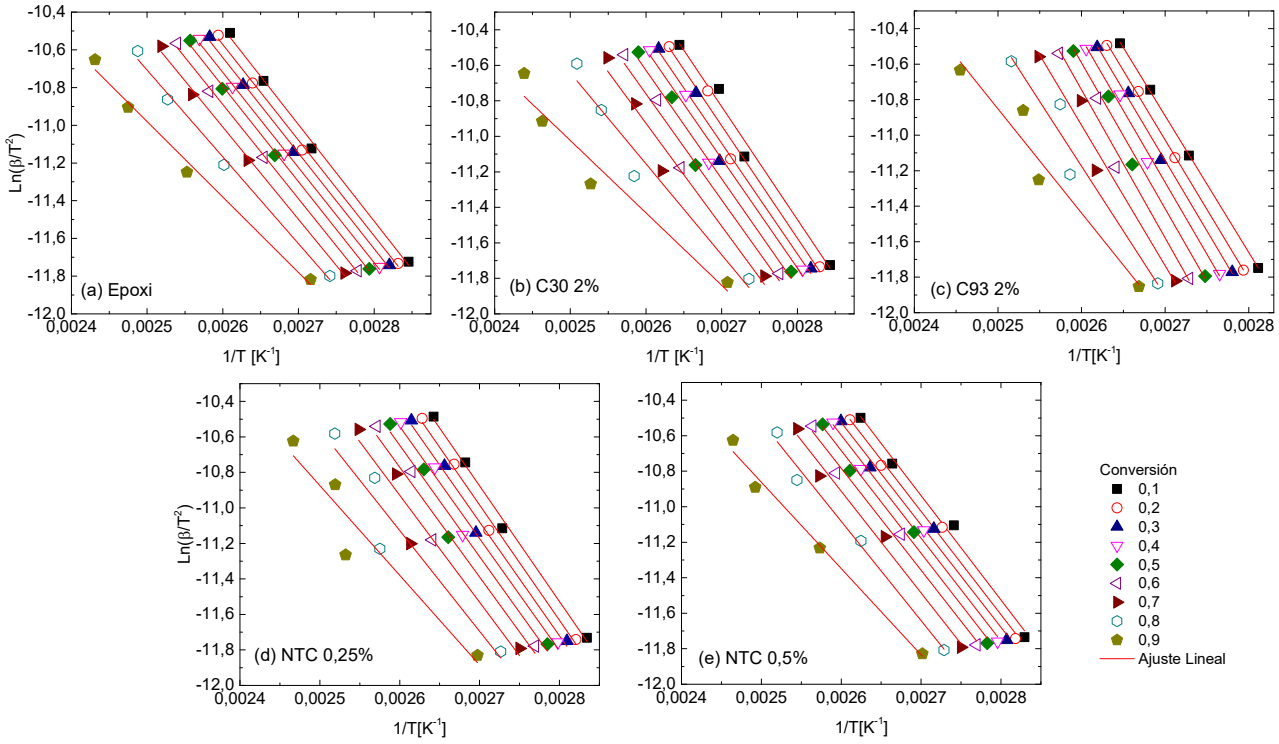


Figura 2. Ajustes de Kissinger (Ec. 4) para cada valor de conversión evaluados en las muestras: (a) epoxi, (b) C30 2%, (c) C93 2%, (d) NTC 0,25% y (e) NTC 0,5%.

En la Fig. 2 se observa para cada compuesto el ajuste de Kissinger (en línea continua) correspondiente a cada valor de conversión evaluado (0,1 a 0,9). Los pares de puntos ajustados se obtienen de las curvas de $\alpha(T)$, Ec. (1), en donde para cada β se busca la temperatura correspondiente para una isoconversión. Mediante un ajuste lineal se obtiene, de la pendiente, el valor de Ea; estos valores en función a los diferentes grados de conversión se muestran en la Fig. 3. Se observa que la energía de activación de los compuestos de resina reforzados con nanopartículas resulta mayor al de la resina pura. Esto significa que la inclusión de las nanopartículas aumenta el camino tortuoso para que las reacciones de curado se lleven a cabo. En particular este fenómeno es más notorio en el caso del compuesto de resina epoxi con arcillas C93, en donde la energía de activación está por encima del resto de los compuestos.

En general las energías de activación de los compuestos se mantienen constantes, hasta aproximadamente un valor de conversión de 0,6; a valores de conversión mayores se observa una disminución de la energía. Esto se debe a que a altos valores de conversión la estructura tridimensional del material ya está formada, por lo cual la reacción puede continuar solo entre cadenas cercanas. Por lo tanto, la reacción pasa de un control químico a un control difusivo, siendo este el mecanismo de reacción de paso lento (Rabearison 2011).

Este análisis puede realizarse también en DSC (calor de reacción) y DEA (propiedades diélectricas), lo que sería un buen complemento para los resultados obtenidos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

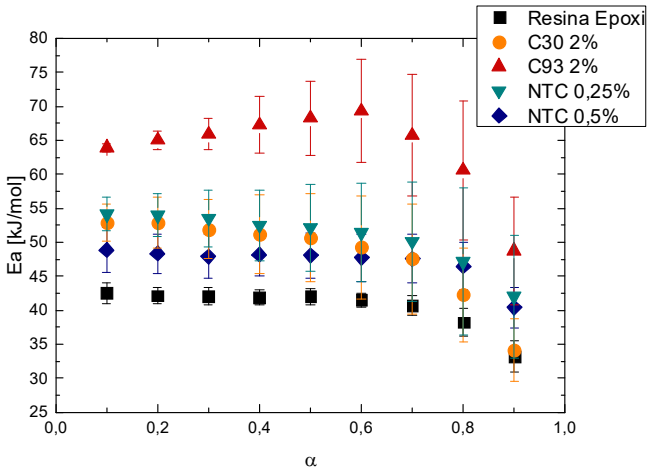


Figura 3. Energía de activación en función del grado de conversión (α) para cada compuesto estudiado.

Conclusiones

Mediante reología se estudió la cinética de curado de una resina epoxi, y cómo ésta se ve influenciada por el agregado de nanopartículas: NTC y arcillas C30 y C93. Se estimó la energía de activación de la reacción de curado a diferentes grados de conversión con el modelo de Kissinger-Akahira-Sunose. Se obtuvo que la energía de activación se mantiene constante hasta un grado de conversión de 0,6, disminuyendo luego de ese punto, dado que las moléculas de epoxi tienen su movimiento impedido y solo pueden reaccionar con sus vecinas cercanas. La incorporación de nanopartículas aumenta la energía de activación, en especial en el caso de las C93, donde se obtienen los mayores valores, esto se debe a los impedimentos que generan estas nanopartículas en el curado.

Referencias

Aradhana, R., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2018). High performance epoxy nanocomposite adhesive: Effect of nanofillers on adhesive strength, curing and degradation kinetics. International Journal of Adhesion and Adhesives, 84, 238-249. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.03.013

Dyachkova TP, Khan YA, Burakova EA, Galunin EV, Shigabaeva GN, Stolbov DN, Titov GA, Chapaksov NA, Tkachev AG. Characteristics of Epoxy Composites Containing Carbon Nanotubes/Graphene Mixtures. Polymers. 2023; 15(6):1476. doi:10.3390/polym15061476

Firdaus M, Octaviani H, Herlini H, Fatimah N, Mulyaningsih T, Fairuuz Z, Bayu A. Review: The Comparison of Clay Modifier (Cloisite Types) in Various Epoxy-Clay Nanocomposite Synthesis Methods. Mediterr J Chem. 2021;11(1):54-74. doi:10.13171/mjc02101071553myf

Lim, A. C. R., Chin, B. L. F., Jawad, Z. A., & Hii, K. L. (2016). Kinetic Analysis of Rice Husk Pyrolysis Using Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) Method. Procedia Engineering, 148, 1247-1251. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.486

Rabearison, N., Jochum, Ch., Grandidier, J. (2011). A cure kinetics, diffusion controlled and temperature dependent identification of the Araldite LY556 epoxy. J Mater Sci, 46, 787-796. DOI 10.1007/s10853-010-4815-7

Zhongliang, M., Le, Q., Wei, H., & Liming, H. (2018). A novel approach on the study of cure kinetics for rheological isothermal and non-isothermal methods. Composites Part B Engineering, 162, 242-249. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.066

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Efecto de la forma de la probeta de Small Punch Test en las propiedades mecánicas de materiales de interés nuclear

Effect of the shape of the Small Punch Test specimen on the mechanical properties of materials of nuclear interest

Presentación: 25/09/2025

Israel Sosa[1,2]
israelsosa@cnea.gob.ar

Directora: Teresita Roldán[1], **Codirectora: Marcela Mirandou**[2]

1. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Av. Belgrano 300, Catamarca, Argentina
2. Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina

Resumen

El análisis del daño por radiación en materiales estructurales de centrales nucleares es fundamental para evaluar su integridad. En esta industria, usar probetas pequeñas es esencial al trabajar con material irradiado. Por esta razón se estudia el ensayo de Small Punch Test (SPT), que permite determinar propiedades mecánicas de los materiales. El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto en las propiedades de dos materiales de uso nuclear, Zr-2,5Nb y Acero F-138, al variar la forma de las probetas de SPT. Para esto se emplearán probetas de forma cuadrada y redonda. Se medirán la temperatura de transición dúctil-frágil, la resistencia a la tracción y el límite elástico.

Palabras clave: SPT; temperatura de transición dúctil-frágil, resistencia a la tracción, límite elástico

Abstract

The analysis of radiation damage in structural materials of nuclear power plants is essential to assess their integrity. In this industry, using small test tubes is essential when working with irradiated material. For this reason, the Small Punch Test (SPT), which allows determining the mechanical properties of materials, is studied. The objective of this work is to evaluate the effect on the properties of two materials used in nuclear applications, Zr-,5Nb and F-138 steel, by varying the shape of the SPT test specimens. Square and round specimens will be used for this purpose. Ductile-brittle transition temperature, tensile strength and yield strength will be measured.

Keywords: SPT; ductile-brittle transition temperature, tensile strength, yield strength, yield point

Introducción

El análisis del daño por la radiación neutrónica en materiales estructurales de centrales nucleares es esencial para evaluar su integridad. Desde el punto de vista de la tecnología nuclear, la importancia fundamental del fenómeno de fragilización del recipiente de presión, radica en que, al ser éste un componente no redundante ni reemplazable del sistema primario en una central nuclear, la vida efectiva de utilización de la planta se ve limitada a un período en que las propiedades del recipiente sean confiables (Kempf, 2015). Por ello, se implementan programas de monitoreo que incluyen probetas normalizadas ubicadas estratégicamente dentro

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

del reactor, expuestas a diferentes flujos neutrónicos con el fin de evaluar, mediante ensayos mecánicos, el grado de deterioro que sufre el material durante su operación.

Los ensayos mecánicos reducidos en masa constituyen una herramienta clave en la caracterización de materiales en el sector nuclear, debido a que permiten determinar propiedades fundamentales empleando cantidades mínimas de material, reduciendo la exposición y el riesgo radiológico (DiLuch, 2016). El ensayo SPT, en estudio, permite obtener propiedades mecánicas clave con probetas hasta 100 veces más pequeñas que las de Charpy.

La utilización de reactores de investigación de muy alto flujo neutrónico permite alcanzar en cortos tiempos las fluencias neutrónicas alcanzadas por los materiales estructurales de una central de potencia para toda su vida útil. Sin embargo, estos ensayos acelerados, podrían no ser representativos de la posibilidad de recuperación del material expuesto a flujos menores. A la relación entre el flujo del ensayo y el flujo real se la conoce como "Factor de avance (FA)" (DiLuch, 2016).

El reactor de investigación argentino RA-1, ubicado en el centro atómico Constituyentes (CNEA), tiene la capacidad, única en su tipo, de poder funcionar a potencias menores que su potencia máxima (40 KW). Esta característica lo convierte en el reactor ideal para estudiar el daño por radiación bajo distintos FA (es decir, mantener fija la fluencia y variar tiempo y potencia).

En este marco, la División Daño por Radiación de CNEA inició un estudio que involucró un grupo de probetas sin irradiar a modo de control y tres irradiaciones en el reactor RA1, para tres FA diferentes (FA = 46, 93 y 186) alcanzando para todos ellos una fluencia de 6,58 $x\ 10^{21}\ \frac{n}{m^2}$. En los dos últimos ensayos se irradiaron únicamente probetas de Charpy mientras que para el primero también se incluyeron de SPT de sección redonda (DiLuch, 2016). La completitud de este estudio busca analizar la influencia del factor de avance en algunas propiedades mecánicas y correlacionar los resultados obtenidos por ambas técnicas avanzando en la validación del ensayo SPT. Dada la importancia del material irradiado, se plantea reutilizar las probetas Charpy ensayadas para fabricar probetas SPT de sección cuadrada.

La necesidad de avanzar en el estudio de la influencia de las variables propias del ensayo de SPT y de la morfología de la probeta se ha vuelto sumamente relevante para la División Daño por Radiación. En el marco de la realización de una tesis de maestría (Di Luch, 2016) y una tesis doctoral (Marchena, 2022) se realizaron ensayos variando la velocidad de avance del pistón, desde 0,1 mm/min hasta 10 mm/min, y utilizando probetas de distintos diámetros, 9; 6 y 3 mm. Los resultados mostraron que el aumento de velocidad produce endurecimiento, y que la variación en los resultados entre las probetas de mayor y menor diámetro no superó el 10%.

El objetivo de esta tesis es profundizar en el estudio del ensayo SPT, focalizando en el efecto de la forma de la probeta en las propiedades mecánicas de materiales de interés nuclear. Se utilizarán probetas de sección redonda y cuadrada; se medirán la temperatura de transición dúctil-frágil, la resistencia a la tracción y el límite elástico. Se utilizarán dos materiales de uso típico en el área nuclear, acero F-138 y Zr-2.5Nb.

Desarrollo

Experimental

Matrices para probetas cuadradas y circulares

Dado que las probetas poseen dos geometrías distintas, cuadrada y circular, resulta necesario utilizar dos matrices diferentes. Para las probetas de sección circular se empleará una matriz preexistente en el grupo de trabajo, utilizada en investigaciones anteriores. Esta matriz, fabricada en acero AISI 4140, cuenta con un alojamiento cilíndrico de 10 mm de diámetro y una dureza de 48 HRC. A partir de ésta, se diseñó y fabricó una nueva matriz para alojar probetas de sección cuadrada. El dimensionamiento del dispositivo de ensayo, también construido en acero AISI 4140, fue desarrollado conforme a las recomendaciones establecidas por la norma ASTM E3205, como se muestra en la Fig. 1.

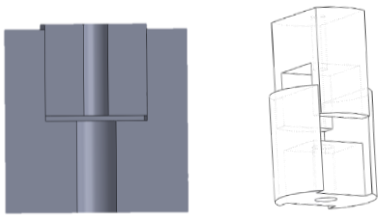


Figura 1: Diseño de matriz para probetas de forma cuadrada

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se le aplicó además un tratamiento térmico para aumentar su dureza y aumentar la resistencia a la deformación, asimismo, se verificaron los valores de dureza alcanzados mediante ensayos de dureza Rokcwell C, obteniendo el valor de 32 HRC.

Materiales de las probetas

Los materiales de las probetas utilizadas en este trabajo son un acero inoxidable austenítico F-138 y una aleación de circonio con 2,5 % en peso de niobio (Zr-2,5Nb).

El acero fue provisto por la compañía Roberto Cordes S.A en formato barra de sección circular de 15 mm de diámetro, como se muestra en la Fig. 2.

El Zr-2,5Nb se obtuvo del depósito de materiales de la Gerencia Materiales, provisto por LEICO Industries, INC. en formato irregular “tipo pancito” con dimensiones aproximadas de 3,3 cm × 5,0 cm × 1,6 cm ver Fig. 3.

Figura 2: Material de partida utilizado para la fabricación de las probetas: a) Acero F-138 b) Zr-2,5Nb

Equipos utilizados en la obtención de las probetas

Ambos materiales fueron mecanizados mediante la utilización de un centro de mecanizado Leaderway V-650, perteneciente a la División Fractura de la Gerencia de Materiales de la CNEA a fin de obtener barras de sección cuadrada y circular de 10 mm de lado y diámetro respectivamente, como se muestra en la Fig. 3.a.

El seccionamiento de las barras se realizó mediante la técnica de electro erosión con el equipo Novick AR60-MA, los parámetros, como la velocidad del hilo, amperaje, voltaje, duración del pulso y tensión del hilo, son determinados automáticamente por el software de la máquina en función del material de la pieza y del espesor a cortar. Estos valores se extraen de tablas preestablecidas integradas en el sistema CNC del equipo, ver en la Fig. 3.b.

Figura 3: a) Centro de mecanizado; b) Máquina de electroerosión por hilo; c) Tornillon para el desbaste de las muestras

Para el desbaste de las muestras se utilizó una pulidora marca Buehler Metaserv 2000. La fijación de las muestras se realizó utilizando un tornillón micrométrico AccuStop marca Struers, que permite el desbaste simultáneo de hasta siete muestras, como se observa en la Fig. 3.c. Este dispositivo posee un paso de 1 mm por vuelta y una resolución de lectura mínima de 0,02 mm, que permite controlar con precisión la cantidad de material a remover.

Equipos utilizados en la caracterización de las muestras

Para la medición de la rugosidad se utilizó el equipo Mitutoyo Surftest SV-400, equipado con palpador de contacto. Para el análisis metalográfico, se empleó el microscopio óptico OLYMPUS Modelo BX 60M.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados

Probetas para Small Punch Test

Con el propósito de fabricar las probetas para los ensayos de small punch, se mecanizaron ambos materiales hasta obtener barras con dos tipos de sección transversal: circular, con un diámetro de 10 mm, y cuadrada, de 10 × 10 mm como se observa en la Fig. 4.a. Sin embargo, en el caso particular del material Zr-2,5Nb, la barra mecanizada con sección circular no alcanzó la dimensión prevista, ya que el material original presentaba una geometría irregular en ciertas zonas, lo que limitó el proceso de mecanizado. Las medidas obtenidas se detallan en la Tabla 1. Como resultado, las probetas obtenidas a partir de este lote presentaron un diámetro de 9 mm. En total, para la realización de todos los ensayos previstos, se requiere el corte y preparación de 116 muestras.

Tabla 1: Dimensiones obtenidas de las probetas mecanizadas de acero F-138 y Zr-2,5Nb.

MATERIAL	Sección Cuadrada [mm ±error]	Diámetro [mm ±error]
Acero F-138	10 x 10 ± 0,02	10 ± 0,02
Zr-2,5Nb	10 x 10 ± 0,02	9 ± 0,02

Figura 4: a) Barras mecanizadas de acero F-138 y Zr-2,5Nb, con geometría cuadrada y circular; b) y c) Probetas seccionadas de acero F-138

Como resultado del proceso de corte por electroerosión, se obtuvieron probetas de geometría cuadrada y circular, manteniendo la correspondencia con la sección transversal original de cada barra. El espesor final de las probetas obtenidas fue uniforme, con un valor de 0,6 mm en todos los casos. En la Fig. 4.b) y c) se muestran las probetas cuadradas y circulares, seccionadas del Acero F-138.

A partir de una revisión bibliográfica surgió la inquietud de que el proceso de corte por electroerosión podría generar una zona afectada por el calor (ZAC) en el material. Para verificar esto, se realizó un análisis metalográfico.

Se cortó una probeta de acero F-138 en dirección transversal al plano de corte realizado por la electroerosionadora, y se la sujetó mediante la utilización de una prensa metalográfica. Posteriormente, se preparó la superficie mediante una rutina de pulido que finalizó con pasta de diamante de 1 µm, seguida de un ataque electroquímico con ácido oxálico al 10 % con el objetivo de revelar la microestructura del material. Las observaciones realizadas por microscopia óptica no mostraron evidencias de recristalización o alteraciones en la microestructura, ver en la Fig.9. Por lo tanto, se concluye que, en este caso, el proceso de corte por electroerosión no generó una zona afectada por el calor (ZAC).

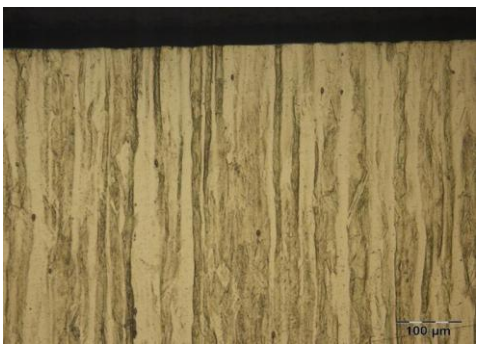


Figura 9: Microestructura del acero F-138 sin alteraciones tras el corte por electroerosión

Medición de la rugosidad

Para cada uno de los materiales, se realizó un proceso de desbaste gradual con papel esmeril de granulometría decreciente finalizando en P1500. En cada etapa, una vez que las marcas generadas por el desbaste eran visualmente uniformes y cubrían toda la superficie, se procedía a medir la rugosidad superficial (Ra) con el rugosímetro en dos direcciones, paralela y perpendicular al sentido de las marcas dejadas por el desbaste.

Tras la medición, se continuaba con el siguiente papel de menor tamaño de grano, rotando la muestra 90° respecto a la dirección de desbaste anterior. Esta rotación nos permitía verificar visualmente el avance del proceso, ya que el nuevo desbaste eliminaba las marcas previas. Este procedimiento se repitió de manera secuencial hasta alcanzar el papel esmeril que proporcionaba una rugosidad $R_a \leq 0{,}25\ \mu m$.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se observó que los valores de rugosidad superficial (R_a) medidos en la dirección paralela a las marcas de pulido fueron menores que aquellos obtenidos en la dirección perpendicular. Por esta razón, se tomó como referencia el valor de rugosidad medido en dirección perpendicular al sentido del desbaste, ya que representa una condición más exigente en términos de acabado superficial. En el caso del acero, el uso de papel esmeril de grano P600 fue suficiente para alcanzar el valor de $R_a < 0{,}25\ \mu m$. En cambio, para el Zr-2,5Nb fue necesario emplear un papel esmeril de grano P1500. Los valores de rugosidad obtenidos para cada condición se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Rugosidad superficial (R_a) en ambas direcciones de medición según material y granulometría.

Material	Dirección de medida	P600 R_a (µm)	P1500 R_a (µm)
Acero F-138	Perpendicular	0,055	-
		0,06	-
	Paralelo	0,05	-
		0,062	-
Zr-2,5Nb	Perpendicular	0,70	0,23
		0,629	0,22
	Paralelo	0,39	0,22
		0,29	0,18

Puesta a punto del desbaste para llevar a dimensión el espesor de las muestras

Para la puesta a punto del procedimiento de desbaste, se trabajó inicialmente con muestras de descarte disponibles en el laboratorio. Estas muestras fueron fijadas en el tornillón mediante adhesivo (cianoacrilato), y se ajustó la altura del conjunto utilizando el tornillo micrométrico incorporado, con el fin de remover el espesor excedente.

El desbaste se realizó de manera manual, con papel esmeril de grano P220. Durante el proceso, se controlaron visualmente las marcas del papel, alternando las direcciones en ángulos de 90° entre cada control visual. Una vez finalizado el proceso, el tornillón se sumergió parcialmente en acetona para permitir el desprendimiento de las muestras sin dañarlas. Este procedimiento permitió una buena homogeneidad en el espesor promedio entre muestras, aunque se observó una dispersión significativa en los distintos puntos de una misma muestra. Para evaluar esta variación, se adoptó un criterio de medición basado en cinco puntos: uno central y cuatro en la periferia, separados angularmente 90° entre sí.

También se ensayó el desbaste utilizando una pulidora metalográfica automática, obteniendo resultados similares, pero con la ventaja de una mayor velocidad del proceso.

En el último lote se usó cinta adhesiva doble faz para la fijación de las muestras, lo que permitió una adhesión firme y, al mismo tiempo, una remoción más sencilla y rápida. Esta metodología resultó en una menor dispersión de espesor entre los cuatro puntos periféricos de cada muestra, con valores por debajo del 10 %, según se muestra en la Tabla 3.

Como criterio de aceptación, se estableció que los cinco puntos medidos sobre cada muestra deben tener una dispersión menor al 10% respecto al espesor nominal de 0,5 mm.

Tabla 3: Mediciones de espesor tomadas en cinco puntos distintos de cada muestra

Mta	Centro[mm]	Periferia 1 [mm]	Periferia 2 [mm]	Periferia 3 [mm]	Periferia 4 [mm]	Promedio [mm]	% Rango de desvío [%]
1	0,525	0,517	0,526	0,526	0,524	0.5236	3,4 - 5,2
2	0,527	0,526	0,528	0,52	0,526	0.5254	4,0 - 5,6
3	0,543	0,542	0,539	0,544	0,542	0.542	7,8 - 8,8
4	0,521	0,521	0,51	0,52	0,522	0.5188	2,0 - 4,4
5	0,548	0,544	0,549	0,553	0,542	0.5472	8,4 - 10,6
6	0,543	0,54	0,532	0,512	0,522	0.5298	2,4 - 8,6
7	0,533	0,53	0,535	0,541	0,539	0.5356	6,0 - 8,2

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

El corte por hilo no genera Zona Afectada por el Calor (ZAC).

Se determinó que la rugosidad indicada en la norma ASTM E3205 se alcanza para la etapa de desbaste con papel P600 para el acero F-138, y P1500 para el Zr-2,5Nb.

Se concluyó que la rugosidad transversal representa una condición más exigente en términos de acabado superficial.

El uso del tornillón resulta adecuado y eficiente para el pulido de las muestras permitiendo obtener un porcentaje de descarte menor al 14,29%.

Referencias

Di Luch, A. C. (2016). Estudio de la naturaleza de los defectos creados por irradiación neutrónica que provocan la fragilización de aceros de recipientes a presión de centrales nucleares.

Kempf, R. (2013). Fragilización por irradiación en aceros de recipientes a presión de centrales nucleares.

ASTM. (2020). Standard Test Method for Small Punch Testing of Metallic Materials.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Comparación de técnicas de procesamiento para la fabricación de aspas de molinos eólicos domésticos

Comparison of processing techniques for the manufacturing of blades for domestic wind turbines

Presentación: 21/07/2025

Joaquín Bautista Castillo[1].
jcastillo@fi.mdp.edu.ar

Directores: Gastón M. Francucci[1], **Leandro N. Ludueña**[1]

1. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET – Universidad Nacional de Mar Del Plata (UNMdP), Mar Del Plata, 7600, Argentina

Resumen

La investigación busca desarrollar molinos aerogeneradores de baja potencia para uso doméstico mediante un proceso productivo de bajo impacto ambiental. Se propone fabricar aspas recubriendo núcleos impresos en 3D con pieles estructurales de material compuesto. Para ello existen dos técnicas de moldeo liquido de compuestos que pueden usarse: laminación manual (económica) e infusión por vacío (más compleja y costosa). El estudio compara estas técnicas en términos de calidad del material compuesto, identificando factores críticos como el tipo de preforma, estrategia de llenado y desgasificación de la resina a modo de generar criterios ingenieriles para elegir la mejor técnica de laminación a emplear.

Palabras clave: Molinos eólicos domésticos, compuestos, moldeo manual, infusión por vacío

Abstract

This research aims to develop low-power wind turbines for domestic use through a low environmental impact manufacturing process. The proposed method involves producing blades by covering 3D-printed cores with structural composite skins. Two liquid composite molding techniques are suitable for this purpose: hand lay-up (cost-effective) and vacuum infusion (more complex and expensive). The study compares these techniques in terms of composite quality, identifying critical factors such as preform type, filling strategy, and resin degassing. The goal is to establish engineering criteria to guide the selection of the most suitable lamination technique.

Keywords: Domestic wind turbines, composites, hand lay-up, vacuum infusion

Introducción

La elección del proceso de fabricación más adecuado para materiales compuestos de matriz termorrígida implica optimizar la relación performance/costo en función de múltiples variables, como el tamaño de la pieza, los requerimientos mecánicos y estéticos, la escala de producción y los costos operativos. Entre los métodos más utilizados para aplicaciones de gran tamaño y bajo volumen de producción como son las aspas de aerogeneradores, se encuentran el moldeo manual (*hand lay-up*, HLU) y la infusión por vacío (*vacuum infusion*,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

VI). Si bien el HLU es un proceso simple y de bajo costo, la VI —un proceso a molde cerrado— ofrece mayor control y condiciones de trabajo más seguras.

Se asume comúnmente que VI produce compuestos mejores propiedades mecánicas debido a un menor contenido de huecos y una mayor fracción volumétrica de refuerzo, atribuida a la compactación ejercida por vacío (Unsaturated Polyester Resins, 2019). Sin embargo, estas ventajas dependen de numerosas variables de proceso que afectan la calidad final de la pieza: características de la preforma, viscosidad y desgasifición de la resina, estrategia de llenado. En efecto, estudios han demostrado que esta superioridad no ocurre consistentemente. La mayoría de los artículos que comparan ambas técnicas no reportan las variables antes mencionadas. Incluso algunos utilizan diferente tipo de resinas y cantidad de telas en la preforma, limitando la validez de las conclusiones (Grofti et al., 2022, Tang et al., 2014, Erdem et al., 2022, Yaacob et al., 2017, Ujianto et al., 2020). El presente estudio analiza el impacto de estos factores sobre los procesos HLU y VI, con el objetivo de aportar datos confiables que permitan seleccionar el método más adecuado para una aplicación específica, en función de la optimización del desempeño mecánico y el costo.

Desarrollo

Experimental

La resina utilizada en este trabajo fue una resina de poliéster insaturada (UP) de baja viscosidad. La viscosidad de las resinas UP aumenta gradualmente durante el almacenamiento debido a la lenta evaporación del estireno a través de recipientes mal sellados. Por lo tanto, se estudió el efecto de la viscosidad de la resina en el resultado de la desgasficación utilizando resina “nueva” y resina que había sido almacenada durante ocho meses.

Se utilizaron dos diferentes tejidos de refuerzo para evaluar cómo la compresibilidad de la preforma afecta el resultado de los procesos: tejido bidireccional de fibra de vidrio altamente compresible (densidad superficial 120 g/m^2, espesor por capa 0,5 mm); y tejido bidireccional de fibra de yute de baja compresibilidad (densidad superficial 300 g/m^2, espesor por capa 1 mm).

La metodología experimental consistió en la fabricación de placas planas de material compuesto utilizando tanto el moldeo por laminado manual como por infusión por vacío, a partir de las cuales se extrajeron las probetas para los ensayos de caracterización (tracción uniaxial, contenido de fibra, micrografía). El proceso de mezclado de la resina con el catalizador fue análogo para ambos métodos y consistió en agitar manualmente la mezcla con una varilla de vidrio hasta que no se observaran estrías en el fluido.

El método HLU se realizó impregnando cada capa del tejido de refuerzo con resina, utilizando espátulas plásticas y rodillos para optimizar lo más posible la relación fibra-resina. La infusión al vacío (proceso SCRIMP de Seaman Corporation) se llevó a cabo utilizando un molde plano colocado dentro de una membrana de caucho de silicona reutilizable. Se utilizó una tela de desmoldeo (*peel ply*) para asegurar una adecuada evacuación del aire y una malla de flujo (*flow media)* para facilitar el flujo de la resina.

El diseño experimental utilizó una preforma de referencia de cuatro capas de tejido bidireccional de fibra de vidrio y se modificaron parámetros del proceso para evaluar el efecto de cada variable en la resistencia a la tracción y contenido de fibra. Debido al gran número de variables, los experimentos se realizaron de forma secuencial, eligiendo las condiciones óptimas de procesamiento (tras analizar los resultados de caracterización) para las pruebas posteriores. En todos los casos, los materiales compuestos fueron post-curados a 50 °C para asegurar un grado de curado de la resina consistente en todas las muestras.

Las variables de proceso evaluadas fueron las siguientes:

- Efecto de desgasificación de resina
- Efecto de estrategia de infusión
- Efecto del número de telas de refuerzo
- Efecto del tipo de refuerzo

Resultados efecto de desgasificación

La causa más común para la formación de poros o huecos en un material compuesto es la incapacidad de la resina para desplazar aire atrapado en el interior del fluido hacia la superficie. Estos huecos disminuyen la

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

resistencia mecánica del material. El aire presente en la resina puede provenir de varias fuentes: aire en la superficie de las fibras que es ingresado durante la impregnación, aire ingresado durante la preparación de la resina o gases disueltos en la resina que forman burbujas durante el curado por el aumento de la temperatura o por la baja presión en el caso de la infusión por vacío (Labordus, 2001). Una estrategia para la reducción de los poros consiste en desgasificar la resina catalizada previo a su utilización. El procedimiento tradicional consiste en colocar el recipiente abierto con la resina catalizada dentro de un contenedor hermético sometido a alto vacío durante un determinado periodo de tiempo. Basado en el trabajo de algunos autores se decidió utilizar un medio de nucleación de burbujas para aumentar la eficiencia de la desgasificación (Afendi et al., 2004). Al mismo tiempo, la viscosidad es otro parámetro de importancia en la desgasificación. A mayor viscosidad, mayor es la dificultad de nucleación, coalescencia, transporte y eliminación de las burbujas.

Durante la desgasificación, se observó que, en el caso de la resina de alta viscosidad, las burbujas se acumulan en la superficie, pero no se eliminan, quedando una capa de burbujas en la superficie del recipiente. Estas burbujas entrarían al sistema durante la infusión o laminación. Esto no fue visto en la resina de baja viscosidad. Por tanto, ante la imposibilidad de realizar un proceso de desgasificado eficiente, se decidió continuar todos los análisis con la resina de baja viscosidad.

Se ensayaron probetas confeccionadas mediante HLU y VI de manufactura con resina desgasificada y sin desgasificar (llamadas HLU-D, HLU S/D, VI-D y VI S/D respectivamente) analizar el efecto de la desgasificación en la resistencia. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: resultados para efecto de la desgasificación

Muestra	Espesor (mm)	Fracción volumétrica de fibra (%)	Tensión de rotura (MPa)
HLU S/D	0,52 ± 0,01	42,1 ± 2,5	313 ± 14
HLU-D	0,50 ± 0,01	41,7 ± 1	347 ± 23
VI S/D	0,49 ± 0,02	44,6 ± 0,2	328 ± 20
VI-D	0,51 ± 0,01	45,5 ± 0,2	367 ± 20

El desgasificado de la resina resultó beneficioso tanto para los procesos HLU como VI, ya que redujo la porosidad en los compuestos y mejoró sus propiedades mecánicas. Sin embargo, las diferencias en la resistencia a la tracción y el módulo elástico entre las muestras desgasificadas y no desgasificadas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados efecto de la estrategia de infusión

Durante la impregnación se genera un gradiente de presión en la preforma. Cercana a la atmosférica en la entrada de resina y cero en el frente de flujo. Esta diferencia de presión se traduce también en un gradiente de espesores en la preforma (debido a que el contra molde es flexible). Por tanto, luego del cierre de entrada de resina existe una etapa de homogenización, donde el perfil de presiones y espesores se vuelve uniforme en toda la preforma. El proceso estándar industrial consiste en el cierre del *inlet* de resina cuando el frente de flujo alcanza el final de la preforma, y el exceso de resina escurre y es atrapado en la trampa de resina. Sin embargo, algunos autores han propuesto otras estrategias de homogenización, que consisten en el cierre de ingreso de resina antes que el frente de flujo llegue al final y la resina remanente en el sistema completa el llenado de la preforma y de esta manera, aumentar la fracción de fibra del laminado (Govignon et al., 2012).

En este trabajo se analizaron tres estrategias de homogenización: impregnación total (VI-D), cierre de ingreso de resina al 75% y 50% de llenado de preforma (VI 75% y VI 50% respectivamente). En la Fig. 1 se muestra los valores de tensión a la rotura en tracción. Las propiedades mecánicas prácticamente no se alteraron, para el caso de la preforma de 4 telas. Existió un pequeño incremento de resistencia a la rotura en el caso de VI 50%, congruente con un pequeño aumento en el volumen de fibra (4%). Sin embargo, el aumento en la resistencia no justifica el riesgo de llenado incompleto (*short shot*) que existe al variar la estrategia de homogenización.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

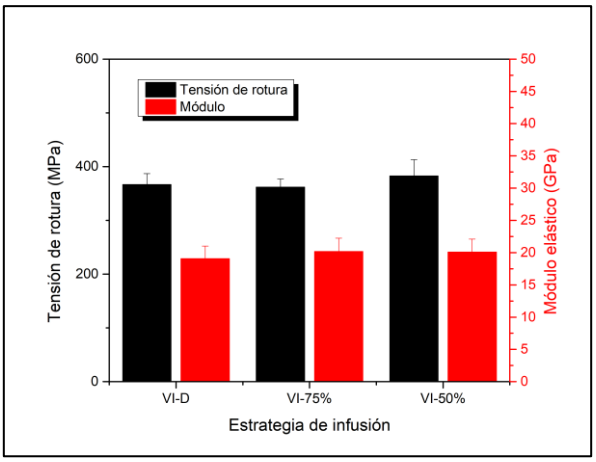


Figura 1: tensión de rotura y módulo elástico obtenido en las probetas para distintas estrategias de infusión

Resultados efecto del número de capas de refuerzo

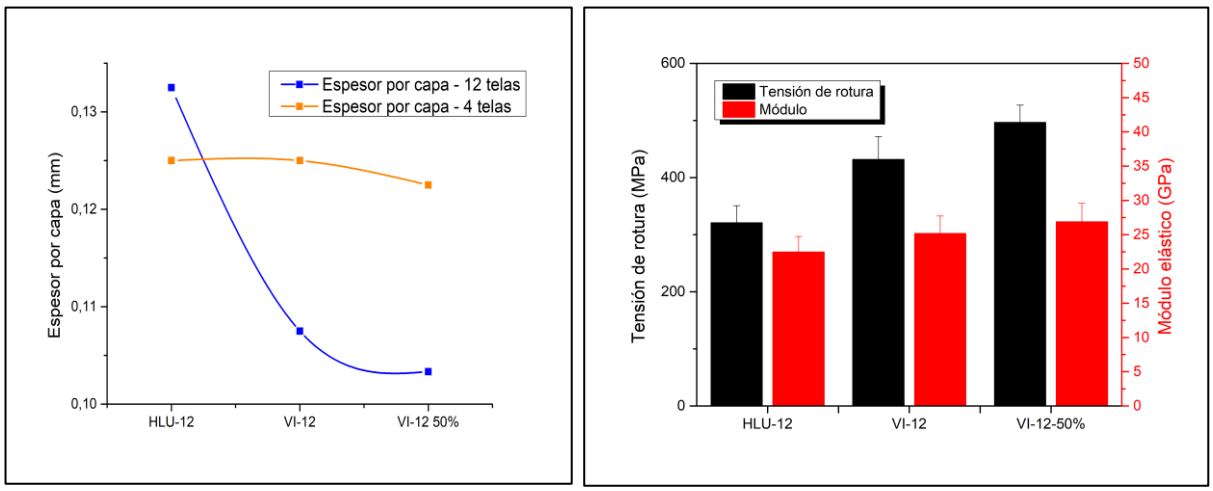


Figura 2 a (der): espesor por capa de los laminados de 4 y 12 telas de refuerzo. b (izq.): tensión de rotura y módulo obtenidos para las probetas analizadas en este apartado.

En la Fig. 2 a puede observarse el "espesor por capa" obtenido para cada procesamiento. Esto es, el espesor total del laminado dividido el número de capas. En los laminados con 4 capas, es evidente que la técnica de procesamiento tiene mínimo impacto en el espesor final y contenido de fibra. Sin embargo, en el caso de los de 12 capas, VI produjo laminados con menor espesor y mayor contenido de fibra que los de HLU. Este menor espacio entre las fibras puede verse en las micrografías de la Fig. 3. Además, el cierre temprano de la alimentación de resina también contribuyó ligeramente en la reducción de espesor y aumento de la fracción de fibra.

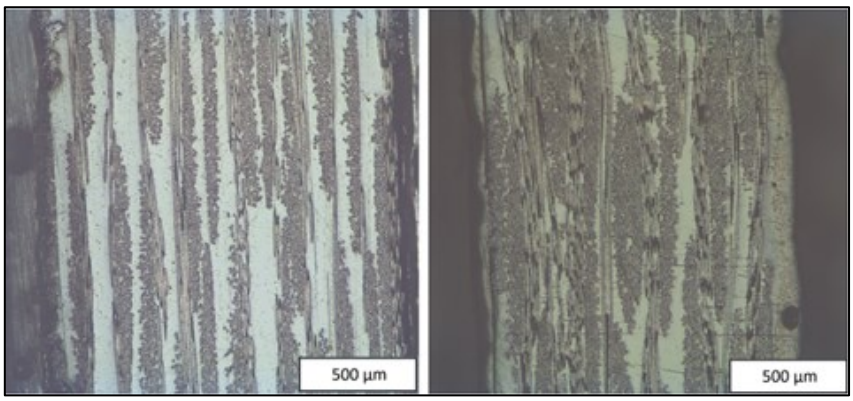


Figura 3: micrografías de los laminados con 12 telas de refuerzo: izquierda por HLU y derecha VI.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Todo esto se evidencia también en la resistencia a la tracción obtenida, que se muestra en la Fig. 2 b. Esto puede explicarse por los mecanismos de compactación de las telas de fibras. Cuando la cantidad de capas es reducida, la compactación de las fibras solo se produce por acomodamientos entre fibras vecinas. En cambio, al aumentar el número de capas se dan fenómenos de *nesting* o anidamiento entre las fibras que aumentan la compactación final de las mismas (Chen et al., 2001). Por tanto, con mayor número de telas, las técnicas de procesamiento como VI que brindan una mayor y más uniforme presión de compactación a la preforma, generan un menor espesor final y mayor contenido de fibra que el procesamiento manual.

Resultados efecto del tipo de refuerzo

La Tabla 2 presenta los resultados de esta comparación. Los mayores espesores en los laminados de yute se deben al mayor espesor de las telas de fibra natural y a su pobre compactabilidad. Esto es debido a la morfología superficial rugosa e irregular y poco alineamiento de las fibras (Francucci et al., 2011). Esto también ocasionó un bajo contenido de fibra, en comparación a fibra de vidrio. Además, la baja compactibilidad se evidencio en la gran diferencia de espesor entre el laminado VI y el HLU. Esto muestra las ventajas de la infusión por vacío en el caso de laminado con refuerzo de fibras con pobre compactación. Respecto a la resistencia a la rotura en tracción, fue en promedio un orden de magnitud inferior que en el caso de las fibras de vidrio. Esto puede explicarse por la inherente menor resistencia de las fibras naturales, así como también por el bajo contenido de fibra obtenido. En el mismo material se obtuvo mayor resistencia en el laminado por infusión por vacío, así como mayor contenido de fibra debido a la mejor compactación antes mencionada.

Tabla 2: resultados para efecto del tipo de refuerzo

Sample	Thickness (mm)	Fiber volume fraction	Tensile Strength (MPa)
HLU-D	0.50 ± 0.01	0.42 ± 0.01	348 ± 41
VI-50%	0.49 ± 0.02	0.49 ± 0.04	384 ± 35
HLU-J	4,6 ± 0,1	0.18 ± 0.01	33 ± 1
VI-J	3,15 ± 0, 04	0.24 ± 0.01	40 ± 5

Conclusiones

Se compararon dos técnicas de manufactura de materiales compuestos de matriz termorrígida: moldeo manual (*hand lay-up*) e infusión por vacío (*vacuum infusion*). Esto se llevó a cabo mediante la fabricación de placas de resina poliéster reforzadas con tejidos de fibra de vidrio y yute, y extrayendo probetas de las mismas.

El desgasificado de la resina resultó beneficioso para ambas técnicas de procesamiento, por la reducción de la porosidad.

El cambio de la estrategia de infusión estudiado, si bien mostró un leve aumento en el contenido de fibra y resistencia a la tracción, más marcados con mayor número de telas de refuerzo, la ganancia en propiedades mecánicas no justifica el riesgo de llenado incompleto, que sería mayor en geometrías complejas.

El número de telas de tejido de refuerzo tuvo un gran efecto respecto a la selección del mejor proceso de manufactura. Con pocas capas, la compactación es limitada y las propiedades mecánicas similares en ambos procesamientos. Sin embargo, al aumentar la cantidad de telas, se activan más mecanismos de compactación y el proceso de infusión por vacío, que brinda una aplicación de presión más uniforme y eficiente mostro una considerable ventaja en las propiedades mecánicas resultantes respecto al moldeo manual.

Finalmente, el tipo de fibra de refuerzo también influyen significativamente en las propiedades mecánicas. A medida que se utilizan tejidos con menor capacidad de compactación, el proceso de VI brinda mejores resultados por su eficiente aplicación de presión.

En función de lo descrito, la elección de una técnica u otra dependerá fuertemente del tipo de refuerzo a utilizar y la cantidad de capas. Al mismo tiempo, también deben ser tenidas en cuenta las ventajas y desventajas económicas y de seguridad en el trabajo de cada una de estas técnicas. Para la manufactura de aspas de aerogeneradores, el grupo de trabajo analiza la utilización de refuerzos naturales en las pieles estructurales de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

modo de aumentar la sostenibilidad ambiental del procesamiento. Los resultados de este trabajo serán de utilidad ya que el tipo de refuerzo es una variable de gran peso en la elección de la técnica de fabricación.

Referencias

Afendi, M., Banks, W. M., & Kirkwood, D. (2005). Bubble free resin for infusion process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 36*(6), 739–746. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.10.030

Chen, B., Lang, E. J., & Chou, T.-W. (2001). Experimental and theoretical studies of fabric compaction behavior in resin transfer molding. *Materials Science and Engineering: A, 317*(1), 188–196. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01175-3

Erdem, S., Kaman, M. O., & Gür, M. (2022). Effect of layer number on bending behavior of 3D spacer composite plates produced with different methods. *Firat University Journal of Experimental and Computational Engineering, 1*(1), 1–7. https://doi.org/10.5505/fujece.2022.10820

Francucci, G., Rodríguez, E. S., & Vázquez, A. (2011). Experimental study of the compaction response of jute fabrics in liquid composite molding processes. *Journal of Composite Materials, 46*(2), 155–167. https://doi.org/10.1177/0021998311410484

Govignon, Q., Bickerton, S., & Kelly, P. (2012). Experimental investigation into the post-filling stage of the resin infusion process. *Journal of Composite Materials, 47*(12), 1479–1492. https://doi.org/10.1177/0021998312448500

Grofti, Z., et al. (2022). Simultaneous characterization of preform expansion and permeability in vacuum assisted resin infusion. *Polymer Composites, 43*(6), 3560–3573. https://doi.org/10.1002/pc.26637

Labordus, M. (2001). Voids and bubbles during vacuum infusion. In *Society of Manufacturing Engineers. Collected Papers and Technical Papers Presented at Southeastern Engineering and Tool Exposition* (pp. 1–9).

Spasojevic, P. M. (2019). Chapter 15 - Thermal and rheological properties of unsaturated polyester resins-based composites. In S. Thomas, M. Hosur, & C. J. Chirayil (Eds.), *Unsaturated polyester resins* (pp. 367–406). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00015

Tang, J., Wu, Z. H., Xing, S. L., Zheng, Q., & Shen, Z. (2014). An experimental investigation on the mechanical properties of glass fiber woven roving fabrics/chopped strand mats hybrid composites manufactured by different processes. *Applied Mechanics and Materials, 664*, 8–13. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.664.8

Ujianto, O., Nugroho, A., Setijotomo, H. S., & Bintoro, A. (2020). Effect of fabrication techniques, resin types and fiber combinations on mechanical properties and morphology of glass fiber composites. *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, 8*(1), 17–21. https://doi.org/10.18178/ijmmm.2020.8.1.477

Yaacob, A., et al. (2017). Comparative mechanical properties study of resin infusion versus hand laminating for the construction of 12-ft fishing boat. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, 12*, 1954–1960.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Preparación de probetas SPT y mini-CT mediante WEDM: rugosidad, capas superficiales y diseño de dispositivos

Preparation of SPT and mini-CT specimens by WEDM: roughness, surface layers and fixture design

Presentación: 26/09/2025

Julián Alejandro Fierens[1, 2].
jfierens@fi.uba.ar

Director: Marcos Bergant[3], Codirector: Enrique Chomik[2]

1. Instituto Sábato, Av. Gral. Paz 1499, San Martín, Provincia de Buenos Aires
2. Mecánica de la Fractura, Comisión nacional de energía atómica, Centro Atómico Constituyentes, Av. Gral. Paz 1499, Villa Maipú, Provincia de Buenos Aires.
3. Fundación Balseiro, Av. Exequiel Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Río Negro

Resumen

Se presentan avances preliminares en la preparación de probetas miniaturizadas para ensayos Small Punch Test (SPT) y mini-CT aplicados a materiales de uso nuclear. Se compararon rutas de mecanizado convencional (fresado) y no convencional (WEDM). El fresado produjo alteraciones microestructurales de 30–70 µm, mientras que en WEDM la afectación observada por microscopía óptica se limitó a <10 µm; sin embargo, SEM mostró una estructura en capas (redepósitos, capa blanca y ZAT) relevante en probetas delgadas. Para el acabado superficial, una lija P400 alcanzó Ra < 0,25 µm en SA-508 y Nitronic 50, cumpliendo ASTM E3205. Estos resultados definen parámetros de fabricación y preparan la etapa de validación mecánica futura. Las actividades se enmarcan en proyectos coordinados por la OIEA.

Palabras clave: Small Punch Test, mini C(T), probetas miniaturizadas, fabricación de probetas, WEDM, capa de redepósitos, ASTM E3205, ASTM E1820, ensayos mecánicos, materiales nucleares, fractura.

Abstract

We present preliminary advances in the preparation of miniaturized specimens for Small Punch Test (SPT) and mini-CT aimed at materials for nuclear applications. Conventional (milling) and non-conventional (WEDM) machining routes were compared. Milling produced microstructural alterations of 30–70 µm, whereas in WEDM the damage observed by optical microscopy was limited to <10 µm; however, SEM revealed a layered structure (recast/redeposited layer, white layer, and HAZ) that is relevant in thin specimens. For surface finishing, P400 abrasive paper achieved Ra < 0.25 µm in SA-508 and Nitronic 50, meeting ASTM E3205. These results define fabrication parameters and prepare the stage for future mechanical validation. The activities fall within projects coordinated by the IAEA.

Keywords: Punch Test, mini C(T), miniaturized test tubes, test tube manufacturing, WEDM, redeposit layer, ASTM E3205, ASTM E1820, mechanical testing, nuclear materials, fracture.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La caracterización mecánica de materiales mediante probetas de tamaño reducido constituye una línea de trabajo consolidada en el ámbito de la División Fractura de la CNEA, en respuesta a la necesidad creciente de optimizar el uso de material disponible, especialmente en contextos como los programas de vigilancia de recipientes de presión de reactores (RPR) y los estudios sobre materiales irradiados. Trabajos preexistentes del grupo se inscriben en este marco, y fueron orientados a evaluar la validez del uso de probetas de diferentes geometrías y tamaños para ensayos de tracción y fractura.

El presente trabajo se enmarca como una continuación natural de esa línea de investigación y de otros proyectos desarrollados por el grupo, orientados al uso de probetas pequeñas para caracterizar propiedades estructurales de materiales destinados a aplicaciones nucleares. En particular, da continuidad a trabajos como el de Villanueva (Villanueva, 2023), en los cuales se logró validar, en condiciones cuidadosamente controladas, que es posible obtener resultados representativos a partir de probetas no estándar para ensayos de tracción y fractura, incluso en configuraciones reducidas como SE(B) 0.65T y PCCv. A partir de dichos estudios, se obtuvieron curvas Master Curve confiables y se establecieron metodologías experimentales robustas que demostraron que, bajo ciertas condiciones, el tamaño reducido no invalida la calidad de los resultados mecánicos.

No obstante, aquellos estudios también evidenciaron que incluso las probetas más pequeñas dentro de las geometrías normalizadas pueden resultar inviables cuando el volumen de material disponible es extremadamente limitado o se busca caracterizar zonas muy localizadas, como la zona afectada térmicamente en una soldadura. Estas limitaciones están dadas por los requisitos geométricos estrictos de las normas aplicables, las dimensiones mínimas necesarias para garantizar restricción mecánica suficiente, y los condicionantes radiológicos cuando se trabaja con materiales irradiados (Di Luch, 2016).

Frente a estas restricciones, el presente trabajo se orienta al estudio de dos metodologías complementarias: el Small Punch Test (SPT) y los ensayos de fractura y fatiga con probetas mini C(T), ambos desarrollados en conjunto con la División de Física de Metales del Centro Atómico Bariloche. Estas metodologías emergen como candidatas viables para ampliar las capacidades de caracterización cuando los volúmenes de material son extremadamente limitados o cuando se requiere un enfoque más flexible y versátil. En particular, el uso de probetas mini C(T) bajo el marco de la norma ASTM E1820 permite acceder a propiedades elasto-plásticas como J_{1c} y K_{1c}, así como evaluar el crecimiento estable de fisuras por fatiga o desgarro dúctil, lo cual no es posible con la metodología de Master Curve, más restringida al análisis de fractura en el régimen frágil. Diversos trabajos recientes han demostrado la viabilidad de esta técnica miniaturizada, incluso en el régimen de transición dúctil-frágil (Sánchez, 2023 y Li, 2023). Por su parte, el SPT representa una técnica ultraminiaturizada, capaz de extraer información relevante sobre el comportamiento mecánico global (fluencia, resistencia, ductilidad) a partir de volúmenes ínfimos, siendo además particularmente útil cuando se desea realizar ensayos múltiples sobre una misma muestra o caracterizar zonas pequeñas dentro de materiales heterogéneos. Esta técnica ha sido aplicada y evaluada en el ámbito de la CNEA en trabajos previos (Di Luch, 2016) y cuenta con antecedentes internacionales en su correlación con propiedades obtenidas por ensayos convencionales (García, 2014). Ambas metodologías forman parte de las líneas de investigación promovidas por la OIEA a través de sus Actividades Coordinadas de Investigación, en las que participa activamente la CNEA.

Desarrollo

La validez y representatividad de los ensayos Small Punch Test (SPT) dependen, en gran medida, de una adecuada fabricación de las probetas. Esto es particularmente importante dado el tamaño reducido de las muestras (típicamente de 8 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor), ya que pequeñas desviaciones geométricas, en la calidad superficial o en la integridad metalúrgica pueden influir de forma significativa en los resultados.

La norma ASTM E3205-20 (Villanueva, 2023) establece criterios estrictos para la aceptación de las probetas: el espesor debe alcanzarse con una precisión de ±1 %, la rugosidad superficial Ra debe ser menor a 0,25 µm, y las caras deben presentar un alto grado de paralelismo. La norma sugiere que el disco sea mecanizado con un sobreespesor inicial (del orden del 20 %) y posteriormente reducido mediante un proceso de esmerilado en dos etapas: primero con papel abrasivo de grano P320, y luego con esmerilado fino (P1200) hasta alcanzar el espesor final con la rugosidad especificada.

Este proceso escalonado tiene un doble objetivo: eliminar la zona superficial afectada por el corte (que podría haber sufrido endurecimiento o deformación plástica) y obtener una superficie lisa, paralela y uniforme. El papel abrasivo P320 se utiliza como etapa de desbaste, ya que tiene un alto poder de remoción, mientras que el P1200, con grano mucho más fino, se emplea para lograr la calidad superficial requerida.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Sobre esta base, el presente trabajo se propuso analizar críticamente y optimizar dicha secuencia, abordando principalmente los siguientes aspectos:

1. Mecanizado convencional vs. mecanizado no convencional (WEDM): se evaluó la profundidad y naturaleza de la zona afectada por corte en cada caso, observando diferencias sustanciales.

Se analizó la profundidad de la zona afectada por el mecanizado convencional a partir de una inspección metalográfica mediante microscopía óptica de las superficies obtenidas por fresado, considerado representativo de este tipo de proceso. Tal como se aprecia en las Figuras 1 (acero SA-508 Gr.3 Cl.1) y 2 (acero Nitronic 50), se observan alteraciones en la microestructura —como líneas de deslizamiento y deformación plástica localizada— en una región cercana a la superficie que se extiende hasta aproximadamente 60 µm de profundidad. Es importante señalar que el fresado se realizó con parámetros intermedios entre desbaste y acabado, por lo que la profundidad de afectación podría variar entre 30 y 70 µm según la estrategia de mecanizado empleada (pasadas más suaves o más agresivas).

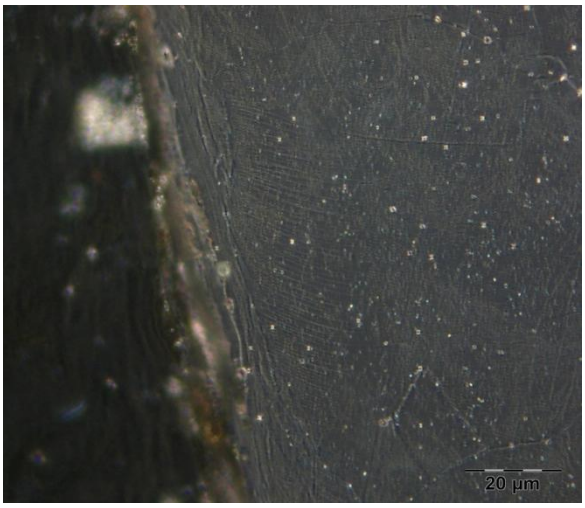


Figura 1. Acero SA-508 Gr.3 Cl.1 cortado por fresa (1000x – Luz polarizada). Se observan líneas de deslizamiento en las cercanías de la superficie cortada.

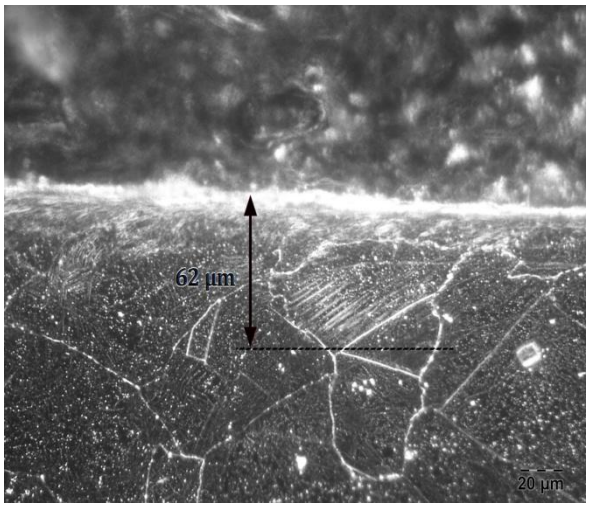


Figura 2. Acero Nitronic50 cortado por fresa (500x – Campo oscuro). Se observan líneas de deslizamiento que evidencian deformación plástica localizada.

2. En el caso del mecanizado no convencional mediante electroerosión por hilo (WEDM), se llevó a cabo un análisis microscópico de las superficies cortadas para evaluar la extensión de la zona afectada térmicamente. Las observaciones con microscopía óptica revelaron una mínima alteración de la microestructura del material base, limitada a una delgada capa superficial con un espesor inferior a 10 µm (figuras 3 y 4).

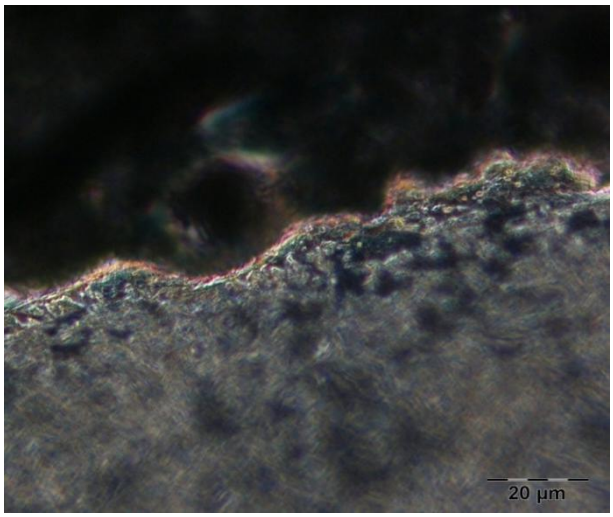


Figura 3. Acero SA-508 Gr.3 Cl.1 cortado mediante electroerosión por hilo (1000x). Se observa la capa blanca característica de este tipo de mecanizado y una capa subyacente afectada.

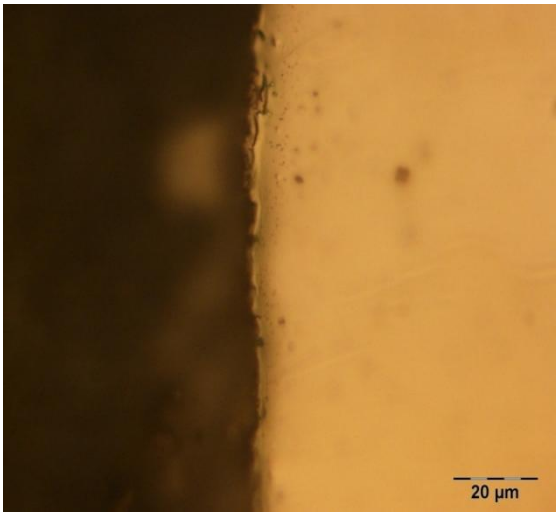
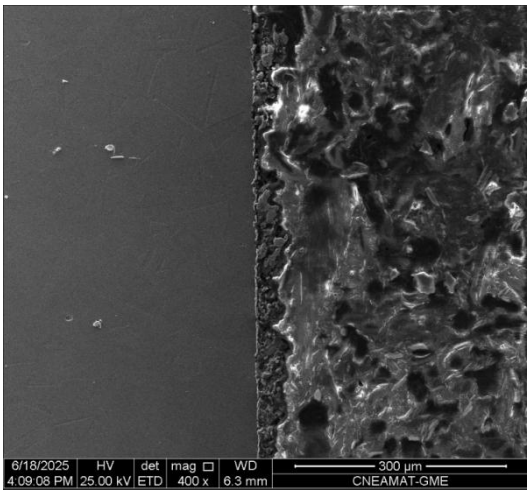
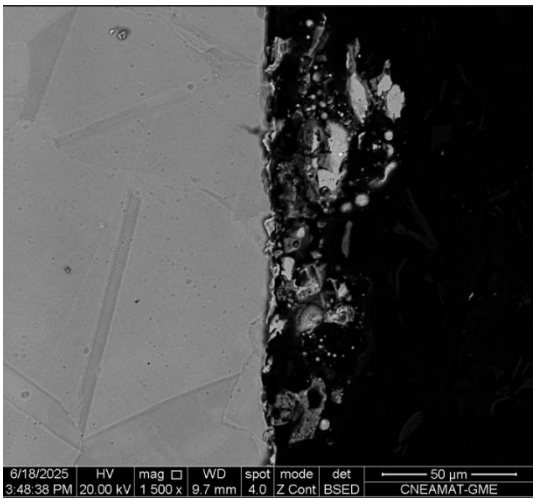


Figura 4. Acero Nitronic50 cortado mediante electroerosión por hilo (1000x). Se observan una pequeña capa cercana a la superficie cuya microestr

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Sin embargo, estudios complementarios mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) permitieron observar una estructura superficial más compleja, en la que se identificaron tres zonas características generadas por el proceso: (1) una capa externa de redepósitos, compuesta no solo por material base fundido y resolidificado, sino también por residuos del hilo de corte, subproductos del dieléctrico y posibles inclusiones oxidadas u otros contaminantes; (2) una zona blanca, sin estructura granular visible, generada por la solidificación rápida del material fundido durante las descargas eléctricas, que suele presentar alta dureza y tenacidad reducida; y (3) una zona afectada térmicamente (ZAT), ubicada entre la zona blanca y el material no afectado, donde pueden observarse modificaciones microestructurales (Figura 7). La capa combinada de redepósitos y zona blanca puede alcanzar hasta 50 µm de espesor (Figuras 5 y 6), aunque la afectación estructural real del material base —en términos de integridad mecánica— es considerablemente menor.





Figuras 5 y 6. Acero Nitronic 50 cortado mediante electroerosión por hilo. Se observa la zona de resolidificación/redepósitos contigua y externa a la capa blanca.

Si bien el hilo utilizado tiene un diámetro de 0,18 mm, el ancho efectivo del corte (kerf width) generado por WEDM alcanza aproximadamente 0,2 mm (figuras7 y 8). Esta diferencia se debe a que las descargas eléctricas ocurren en una región ligeramente más amplia que el hilo, fundiendo no solo el material en la trayectoria central del corte, sino también una franja lateral que contribuye a ensanchar la entalla. Parte de este material fundido es evacuado por el dieléctrico, pero otra parte puede solidificarse nuevamente sobre las paredes del corte formando la denominada capa de redepósitos. No obstante, esta capa no se compone únicamente del material base re-solidificado: suele incorporar también residuos del hilo, subproductos del dieléctrico, óxidos metálicos y otras impurezas generadas durante el proceso. En ese sentido, aunque es posible que una fracción del excedente dimensional (unos 0,02 mm) se relacione con material fundido redepositado, la composición y espesor de la capa no pueden atribuirse únicamente a ese factor geométrico, sino que responden al conjunto de fenómenos térmicos, eléctricos y químicos involucrados en la electroerosión.

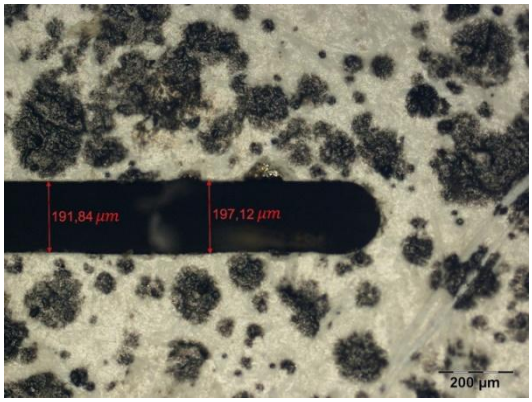


Figura 7. Acero SA-508 Gr.3 Cl.1 cortado por electroerosión por hilo. Se observa una entalla ocasionada por el corte de 0,2mm.

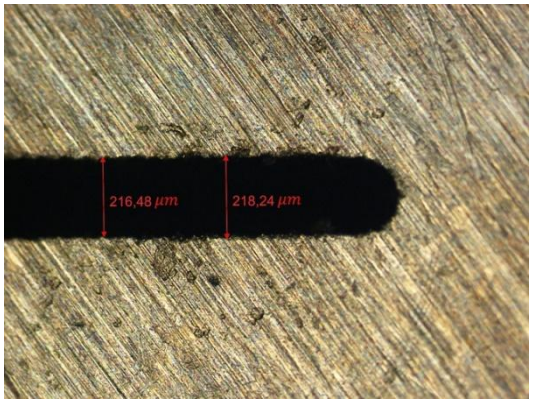


Figura 8. Acero Nitronic 50 cortado por electroerosión por hilo. Se observa una entalla ocasionada por el corte de aproximadamente 0,2mm.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se midieron los valores de rugosidad obtenidos con distintos tamaños de grano abrasivo, a fin de determinar el mayor tamaño de lija que aún cumple con la especificación de rugosidad, lo que permite minimizar el esfuerzo y tiempo de fabricación sin comprometer la calidad.

Tabla 1. Comparativa de los valores de rugosidad hallados según tamaño de grano de lija y material de la probeta.

Acabado	Acero SA-508 Gr.3 Cl.1	Acero Nitronic 50
Material virgen – WEDM	2,40 micrones	2,10 micrones
P400	0,21 micrones	0,20 micrones
P600	0,15 micrones	0,14 micrones

El análisis experimental realizado muestra que la lija P400 es suficiente para alcanzar rugosidades inferiores a 0,25 µm tanto en acero 508 como en Nitronic 50, sin necesidad de lijas más finas.

Dispositivos auxiliares para SPT

Para el esmerilado de las probetas se recomienda el uso de lijadoras automáticas, en las que un plato rotatorio con abrasivo actúa sobre las muestras sujetas mediante brazos que aplican una carga vertical constante. La presión es definida por el operador según el material a trabajar (en este caso, acero 508 y Nitronic 50), y garantiza una remoción homogénea del material, conservando el paralelismo entre caras y reduciendo variabilidad por manipulación manual.

Luego, para la sujeción de las mismas, se ha diseñado en el marco de este trabajo una estrategia simple y efectiva que agiliza los tiempos: redondo de acero mecanizado con una cavidad central cuya profundidad permite alojar la probeta dejando expuesta únicamente la porción de espesor a remover. Esta configuración incluye un sistema de vacío con una válvula unidireccional (permite egreso de aire e impide el ingreso, y admite conexión a bomba de vacío) y un robinete (para quitar el vacío y poder retirar la probeta en forma rápida). El sistema permite la correcta sujeción del espécimen, mantiene la planitud durante el lijado, facilita el control preciso del espesor final, y admite mayor velocidad de trabajo. En las figuras 10 y 11 se muestra la versión manual preliminar del prototipo.

Figuras 10 y 11. Versión manual preliminar del prototipo. Pone en evidencia el principio de funcionamiento propuesto.

Fabricación de probetas mini C(T)

Las probetas mini C(T), empleadas en ensayos de fractura y fatiga, presentan una escala reducida respecto de las geometrías convencionales, pero con un enfoque distinto al de las probetas SPT. En este caso, el objetivo del ensayo no es extraer propiedades globales del material desde un volumen ínfimo, sino reproducir condiciones de propagación de fisura con geometrías que, aun siendo pequeñas, conserven ciertas relaciones geométricas fundamentales y niveles adecuados de restricción a la deformación plástica.

La norma ASTM E1820 (ASTM, 2023) establece criterios específicos sobre la relación de dimensiones entre espesor, longitud, apertura de entalla y ligamento remanente, con el fin de asegurar que los resultados de tenacidad obtenidos sean válidos. Si bien las tolerancias geométricas generales (rugosidad, paralelismo, precisión de espesor) no son tan estrictas como en el caso de las probetas SPT, la exigencia se traslada a la correcta ejecución de la entalla y del prefisurado. Estos deben estar perfectamente centrados, con simetría adecuada y dimensiones controladas.

Un aspecto relevante en la fabricación de estas probetas es la limitación impuesta por la tecnología de corte. Cuando se emplea electroerosión por hilo (WEDM) para generar la entalla inicial, la separación mínima entre caras queda determinada por el ancho del corte del hilo, que suele ser de aproximadamente 0,2 mm si se utiliza

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

hilo de 0,18mm. Esta restricción debe contemplarse desde el diseño de la probeta y en la planificación del prefisurado, para evitar geometrías no deseadas o desviaciones en la raíz de la entalla.

Las observaciones realizadas en relación al mecanizado por WEDM y al control de rugosidad en las probetas SPT resultan útiles también para el caso de las mini C(T). En particular, la capacidad del WEDM para reducir la zona afectada térmicamente y mantener la integridad del material resulta ventajosa al preparar la región de entalla, mientras que la experiencia en el uso de lijas para ajustar espesores y mejorar la rugosidad puede ser útil en etapas finales de acabado o en la preparación del lado opuesto al prefisurado, cuando se requiere un control metrológico preciso del espesor total.

Conclusiones

La fabricación de probetas para ensayos mecánicos miniaturizados, como el Small Punch Test (SPT) y los ensayos de fractura con geometría mini C(T), requiere un control cuidadoso de los procesos de mecanizado y acabado superficial, dado que cualquier desviación geométrica o alteración microestructural puede afectar significativamente la validez de los resultados. En el caso del SPT, la norma ASTM E3205-20 sugiere el cumplimiento de especificaciones establecidas en términos de espesor, paralelismo y rugosidad para la probeta, en orden de garantizar la reproducibilidad y representatividad del ensayo. Se propuso una secuencia operativa optimizada basada en el uso de electroerosión por hilo (WEDM) para la obtención de discos iniciales con sobreespesor reducido, seguida de un proceso de lijado controlado con papel abrasivo P400. Esto permitió alcanzar las condiciones geométricas y superficiales requeridas, reduciendo tiempos y esfuerzos en comparación con el mecanizado convencional.

El análisis comparativo entre mecanizado convencional y WEDM evidenció diferencias sustanciales. Mientras que el fresado generó zonas deformadas de hasta 60 µm de espesor, el corte por hilo mostró una zona afectada térmicamente mucho más acotada (<10 µm, según microscopía óptica). Sin embargo, observaciones mediante SEM revelaron una estructura superficial más compleja en el corte por WEDM, compuesta por tres zonas: una capa de redepósitos, una zona blanca (de material re-solidificado) y una zona afectada térmicamente (ZAT). La capa de redepósitos, de hasta 50 µm de espesor, no está compuesta únicamente por material base, sino también por residuos del hilo, subproductos del dieléctrico, óxidos e impurezas. Si bien parte del material redepositado puede relacionarse con el excedente de corte respecto al diámetro del hilo (0,02 mm entre los 0,18 mm del hilo y los 0,2 mm de kerf), su origen es multicausal y debe ser considerado al evaluar la calidad de la superficie obtenida.

En cuanto a las probetas mini C(T), se constató que, aunque las restricciones en cuanto a tolerancias de terminación superficial son menos exigentes que en el SPT, existen condicionantes críticos vinculados a la ejecución de la entalla y el prefisurado. En particular, se destacó la limitación que impone el espesor mínimo del corte por hilo (~0,2 mm), lo que debe contemplarse cuidadosamente al diseñar el procedimiento de entallado, ya que influye directamente en la geometría final del espécimen. Los análisis realizados permiten concluir que el uso de WEDM resulta altamente ventajoso para la fabricación de probetas miniaturizadas, tanto por su precisión dimensional como por la mínima afectación estructural del material base. No obstante, es imprescindible comprender y controlar las características de las capas superficiales generadas, especialmente en probetas de bajo espesor, donde estas zonas pueden representar un porcentaje no despreciable del volumen total del material en ensayo.

Referencias

ASTM International. (2023). Standard test method for measurement of fracture toughness (ASTM E1820-23).

Di Luch, A. C. (2016). Estudio de la naturaleza de los defectos creados por irradiación neutrónica que provocan la fragilización de aceros de recipientes a presión de centrales nucleares [Tesis de maestría, CNEA].

García, T. E., Rodríguez, C., Belzunce, F. J., & Suárez, C. (2014). Estimation of the mechanical properties of metallic materials by means of the small punch test. Journal of Alloys and Compounds, 582, 708–717.

Li, M., Chaouadi, R., Uytdenhouwen, I., & Pardoen, T. (2023). Size correction scheme to determine fracture toughness with mini-CT geometry in the transition regime. Engineering Fracture Mechanics, 287, 109355.

Sánchez, M., Cicero, S., Kirk, M., Altstadt, E., Server, W., & Yamamoto, M. (2023). Using Mini-CT specimens for the fracture characterization of ferritic steels within the ductile to brittle transition range. Metallurgical and Materials Transactions A, 54, 88–102.

Villanueva, F. (s.f.). Influencia del tamaño de probeta en los resultados de ensayos mecánicos y de fractura (Tesis de maestría, CNEA, 2023).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Espectrometría de emisión óptica en aleaciones de aluminio de la serie 5XXX

Optical emission spectrometry in 5XXX series aluminium alloys

Presentación: 26/09/2025

Julieta Daniela Mendoza [1]
julietamendoza@cnea.gob.ar

Director: Mario Alberto Acosta [1], **Codirector: Sergio Víctor Ilarri** [1]

1. División de Aleaciones Especiales, Gerencia de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyente, Av Gral. Paz 1499, Villa Maipú, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

La planta de Fabricación de Elementos Combustibles para Reactores de Investigación (ECRI) está realizando una investigación orientada a evaluar la viabilidad de utilizar aleaciones de aluminio de la serie AA5XXX en la fabricación de las placas combustibles destinadas a utilizarse en reactores de investigación. Esta alternativa surge a partir de la posibilidad de lograr mejores propiedades mecánicas y químicas en estas aleaciones con respecto a la serie AA6XXX, lo que podría traducirse en un mejor desempeño operativo y mayor vida útil de los elementos combustibles, entre otras ventajas. A solicitud de ECRI, el Departamento de Aleaciones Especiales realizó una caracterización química de estas aleaciones mediante espectrometría de emisión óptica por chispa (OES), con el objetivo de comparar sus composiciones y evaluar la aptitud de las aleaciones de esta serie para este tipo de aplicación.

Palabras clave: aleaciones de aluminio, placas de combustibles, espectrometría de emisión óptica por chispa.

Abstract

The Fuel Element Manufacturing Plant for Research Reactors (ECRI) is conducting research aimed at evaluating the feasibility of using AA5XXX series aluminum alloys in the fabrication of fuel plates intended for use in research reactors. This alternative arises from the potential to achieve better mechanical and chemical properties in these alloys compared to the AA6XXX series, which could result in improved operational performance and longer service life of the fuel elements, among other advantages. At ECRI's request, the Department of Special Alloys performed a chemical characterization of these alloys using spark optical emission spectrometry (OES), with the aim of comparing their compositions and assessing the suitability of this alloy series for this type of application.

Keywords: aluminum alloy, fuel plates, spark optical emission spectrometry.

Introducción

https://www.argentina.gob.ar/cnea/cac/laboratorios-e-instalaciones/materiales

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), a través de la Planta de Fabricación de Elementos Combustibles para Reactores de Investigación (ECRI), produce placas combustibles de la aleación de aluminio de la serie 6XXX, destinadas a los núcleos de los reactores argentinos.

Las placas combustibles se presentan en forma de placas delgadas, cuya fabricación comienza con el procesamiento del uranio para obtener un polvo combustible. Este polvo se compacta y se enmarca dentro de una estructura compuesta por un marco y dos tapas, todos fabricados con aleación de aluminio. El conjunto se sella mediante soldadura TIG en todo su perímetro, y luego pasa por un proceso de laminación en caliente y en frío, con el objetivo de reducir su espesor. Una vez fabricadas, las placas combustibles son ensambladas con otros componentes estructurales para formar un elemento combustible. Posteriormente, este se carga en el reactor junto con otros elementos combustibles, formando así el núcleo del reactor.

Como parte de un proceso de mejora continua, ECRI se encuentra investigando la posibilidad de reemplazar la aleación de aluminio de la serie AA6XXX por la serie AA5XXX en las placas combustibles, debido a la posibilidad de obtener mejores propiedades mecánicas y químicas, especialmente relevantes en ambientes radiactivos y térmicamente exigentes.

En este contexto, ECRI ha llevado a cabo diversos ensayos técnicos para respaldar esta iniciativa. Uno de ellos fue el análisis por Espectrometría de Emisión Óptica con Excitación por chispa, para lo cual solicitaron la colaboración del Departamento de Aleaciones Especiales, encargado de analizar la composición química de ambas aleaciones mediante esta técnica. Los resultados obtenidos proporcionaron información valiosa para la investigación, y confirmaron que ambas aleaciones cumplen con las especificaciones normativas correspondientes a sus respectivas series.

El presente informe tiene busca detallar la preparación de las muestras y mostrar los resultados obtenidos mediante espectrometría, conforme a los requerimientos establecidos por ECRI.

Desarrollo

Metodología

Se nos entregaron dos placas de la serie AA6XXX y una de AA5XXX, como se muestra en la Fig. 1. Las mismas fueron preparadas con especial cuidado, asegurando superficies planas, pulidas y con un área no menor a 20 × 20 mm. Esta preparación fue fundamental para garantizar un contacto eléctrico óptimo con el electrodo del espectrómetro, condición necesaria para obtener mediciones precisas durante el proceso de descarga por chispa.

Figura 1:Muestras de aleación de aluminio de las series AA6XXX y AA5XXX.

Posteriormente, se procedió a la calibración del espectrómetro SPECTROMAXx utilizando un patrón certificado de aluminio, lo cual permitió asegurar la trazabilidad y exactitud de los resultados obtenidos. El análisis espectrométrico se realizó en una atmósfera controlada de argón de alta pureza, ambiente en el cual se generaron descargas eléctricas sobre la superficie de las muestras. Estas descargas produjeron la vaporización y excitación de los átomos presentes, que al retornar a su estado fundamental emitieron radiación electromagnética en longitudes de onda características de cada elemento.

https://www.argentina.gob.ar/cnea/cac/laboratorios-e-instalaciones/materiales

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La radiación emitida fue registrada por el sistema óptico del equipo, transformándose en señales eléctricas proporcionales a la concentración de los elementos detectados. Los espectros obtenidos fueron procesados mediante el software Spark Analyzer Pro Maxx, el cual determinó las concentraciones elementales comparando las intensidades registradas con curvas de calibración previamente establecidas. En la Fig.2 se muestra un ejemplo del espectrómetro de emisión óptica por chispa utilizado para este procedimiento.

Esta metodología permitió determinar de forma rápida y precisa la composición química de ambas aleaciones, proporcionando información clave para el estudio técnico llevado a cabo por ECRI.

Figura 2: analizador de espectrometría de emisión óptica (OES) por chispa. Modelo Pro Maxx Versión 2.00

Resultados de Espectrometría

En las Tablas 1 y 2 puede observarse los resultados del análisis por espectrometría de dos muestras de aleación de aluminio de la serie AA6XXX, realizado según los requerimientos de ECRI. El estudio cuantitativo incluye los elementos Al, Mg, Si, Fe, Cr, Mn, Co, Zn y Ti. Los valores obtenidos confirman que ambas muestras tienen una composición acorde con las especificaciones de la norma para una aleación de la serie 6XXX, con contenidos de magnesio y silicio dentro de los rangos característicos: Mg entre 0,8% y 1,2% y Si entre 0,6% y 1,2%.

Tabla 1: análisis de la muestra N°1 de Aluminio 6XXX

Si	**Fe**	**Cu**	**Mn**	**Mg**	**Cr**	**Ni**	**Zn**	**Ti**	**Ag**
0.668	0.269	0.255	0.0932	1	0.132	0.00050	0	0.0141	0
B	**Ba**	**Be**	**Bi**	**Ca**	**Cd**	**Ce**	**Co**	**Ga**	**Hg**
0.00038	0	0.00034	0	0.00072	0.001	0	0	0.0133	0.0029
In	**La**	**Li**	**Mo**	**Na**	**P**	**Pb**	**Sb**	**Sn**	**Sr**
0	0	0	0	0.0016	0	0.0037	0	0.00070	0
V	**Zr**	**Al**							
0.0059	0.00030	97.5							

Tabla 2: análisis de la muestra N°2 de Aluminio 6XXX

Si	**Fe**	**Cu**	**Mn**	**Mg**	**Cr**	**Ni**	**Zn**	**Ti**	**Ag**
0.656	0.272	0.251	0.0936	1.01	0.137	0.0013	0.0015	0.0153	0.00014
B	**Ba**	**Be**	**Bi**	**Ca**	**Cd**	**Ce**	**Co**	**Ga**	**Hg**
0.00048	0.00012	0.00035	0.0014	0.00079	0.0012	0	0.00093	0.0134	0.0031
In	**La**	**Li**	**Mo**	**Na**	**P**	**Pb**	**Sb**	**Sn**	**Sr**
0.00060	0.00080	0	0.00066	0.0015	0.0011	0.0057	0.0020	0.00081	0
V	**Zr**	**Al**							
0.0063	0.00071	97.5							

https://www.argentina.gob.ar/cnea/cac/laboratorios-e-instalaciones/materiales

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la Tabla 3 se puede observar los resultados del análisis por espectrometría de una muestra de aleación de aluminio 5XXX, solicitado por ECRI para los elementos Al, Mg, Si, Fe, Cr, Mn, Co, Zn y Ti. Los datos obtenidos confirman que la composición de la muestra cumple con las especificaciones de la serie 5XXX, compuesta principalmente por aluminio con magnesio y cromo. Las concentraciones medidas se encuentran dentro de los rangos especificados por las normas americanas (ASTM) y alemana DIN: Mg entre 2,20% y 2,80% y Cr entre 0,15% y 0,35%.

Tabla 3: análisis de la muestra n°1 de Aluminio 5XXX

Si	**Fe**	**Cu**	**Mn**	**Mg**	**Cr**	**Ni**	**Zn**	**Ti**	**Ag**
0.119	0.277	0.0219	0.0466	2.22	0.179	0.0025	0.0132	0.0200	0
B	**Ba**	**Be**	**Bi**	**Ca**	**Cd**	**Ce**	**Co**	**Ga**	**Hg**
0.0015	0	0	0	0.00040	0.0010	0	0	0.0132	0.0026
In	**La**	**Li**	**Mo**	**Na**	**P**	**Pb**	**Sb**	**Sn**	**Sr**
0	0	0.00029	0	0.00020	0	0.0022	0	0	0
V	**Zr**	**Hf**	**Sc**	**Y**	**Al**				
0.0100	0	0.0510	0	0.0024	97.0				

Conclusiones

El presente estudio permitió comparar las composiciones químicas de las aleaciones de aluminio AA6XXX y AA5XXX mediante espectrometría de emisión óptica con excitación por chispa, con el objetivo de profundizar la caracterización de los materiales utilizados en la fabricación de placas combustibles en la Planta ECRI.

Los resultados obtenidos confirmaron que ambas aleaciones cumplen con las especificaciones normativas correspondientes a sus respectivas series. En particular, la aleación AA5XXX mostró una mayor concentración de magnesio y presencia de cromo, lo cual podría ser asociada con una mejor resistencia mecánica y química.

Referencias

SPECTRO Analytical Instruments. (s.f.). *SPECTROMAXx metal analyzer*. https://www.spectro.com/products/optical-emission-spectroscopy/spectromaxx-metal-analyzer

Zappino, J. S. (2023). Investigación, innovación y producción en la CNEA: El reactor multipropósito RA-10 y el Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN). *Cuadernos del INVAP (CUINAP), 4(134)*. https://publicaciones.inap.gob.ar/index.php/CUINAP/article/view/401

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Mallas recubiertas con níquel nanoestructurado para la producción eficiente de hidrógeno verde

Nanostructured nickel-coated mesh for efficient green hydrogen production

Presentación: 26/09/2025

Katerina Ania Berk Moreno[1], Rocío Agustina Caraballo[1]
katerina.berk.moreno@mi.unc.edu.ar

Director: V. Benavente Llorente[1], Co-Director: F. Fioravanti[1], Tutor: E. A. Franceschini[1]

1. Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC), CONICET. Dpto. de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ing. Ismael Bordabehere esq. Av. Haya de la Torre. X5000HUA Córdoba.

Resumen

La transición hacia fuentes de energía limpia impulsa el desarrollo del hidrógeno verde mediante electrólisis alcalina (AEL zero-gap). Esta tecnología utiliza electrodos de níquel de alta pureza, cuyo costo limita su implementación masiva. En este trabajo, se propone sustituirlos por mallas de acero inoxidable (35-100 USD/m^2) recubiertas con capas de níquel obtenidas mediante electrodeposición. Se estudiaron dos capas: una compacta y otra porosa, esta última preparada mediante moldeado por burbujas, evaluando el efecto de la densidad de corriente (j_{EDP}) sobre la morfología y actividad catalítica. Los resultados muestran mejoras en la producción de hidrógeno y estructuras porosas bien definidas en mallas mesh 300, según SEM y voltametrías cíclicas.

Palabras clave: Hidrógeno verde, Níquel, Malla de acero inoxidable, Modelado por burbujas

Abstract

The transition to clean energy sources is driving the production of green hydrogen through alkaline electrolysis (AEL zero-gap). This technology uses high-purity nickel electrodes, whose cost limits large-scale implementation. This work proposes replacing them with stainless steel meshes (35-100 USD/m^2) coated with nickel layers obtained by electrodeposition. Two types of coatings were studied: a compact layer and a porous one, the latter prepared through bubble templating evaluating the effect of current density (jEDP) on morphology and catalytic activity. The results show improvements in hydrogen production and well-defined porous structures on 300-mesh meshes, according to SEM and cyclic voltammetry.

Keywords: Green hydrogen, Nickel, Stainless Steel mesh, Bubble templating

Introducción

La producción de hidrógeno verde a través de la electrólisis del agua utilizando fuentes de energía renovables constituye una alternativa sustentable para descarbonizar la actividad económica. Debido a esto se proyecta un

https://infiqc.conicet.gov.ar/grupo-26/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

marcado incremento en la demanda de hidrógeno verde para ser utilizado como combustible en la industria metalúrgica o materia prima en producción de fertilizantes y combustibles líquidos.

Entre las diversas tecnologías desarrolladas, la electrólisis del agua en medio alcalino (AEL) es la más prometedora para la producción de hidrógeno verde. A diferencia de las celdas de membrana de intercambio de protones (PEMEL), que requieren materiales costosos y escasos como el platino y el iridio, AEL se basa en metales no nobles y separadores de bajo costo. Además, los electrolizadores AEL tipo zero-gap disminuyen la separación entre electrodos al mínimo, reduciendo las pérdidas por caída óhmica y permitiendo mayores densidades de corriente. Esta tecnología emplea mallas o espumas de níquel de alta pureza como electrodos catalizadores (700-1000 USD/m^2). Para disminuir los costos de los catalizadores proponemos una solución basada en la utilización de mallas de acero –mucho más accesibles (35 a 100 USD/m^2)– recubiertas con capas funcionales de níquel, obtenidas mediante técnicas electroquímicas.

En base a lo expuesto, se define como objetivo general de esta propuesta el recubrimiento de mallas de acero inoxidable con Ni poroso, que puedan ser utilizadas como electrodos de bajo costo y alta eficiencia para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH) en electrolizadores del tipo zero-gap. Se estudiaron dos capas obtenidas mediante electrodeposición (EDP): una compacta y otra porosa, esta última preparada mediante moldeado por burbujas, evaluando el efecto de la densidad de corriente (j_{EDP}) y tiempo sobre la morfología y actividad catalítica. Los resultados muestran mejoras en la producción de hidrógeno y estructuras porosas bien definidas sobre mallas de acero inoxidable.

Desarrollo

Metodología

Las mallas de acero inoxidable AISI 316L de mesh 300 (300) fueron sujetas a un protocolo de limpieza antes de proceder al recubrimiento con una primera cada de Ni Strike. La deposición de Ni Strike (300S) se llevó a cabo de acuerdo a lo indicado en trabajos anteriores, en busca de mejorar la adherencia de la capa de Ni porosa sobre el acero, de acuerdo al esquema experimental mostrado en la Fig. 1a. Luego, la malla recubierta con Ni Strike, fue sometida a una EDP por moldeado con burbujas en un baño de $NiCl_2$ 0,1 M y NH_4Cl 2,0 M, utilizando una combinación de dos corrientes de electrodeposición (j_{EDP}) y dos tiempos. En busca de mejorar la actividad catalítica, se exploraron las siguientes condiciones de EDP, ajustadas en base a estudios previos en el grupo: j_{EDP} de -1.0 A cm^{-2} durante 150 s (-1_150); j_{EDP} de -1.5 A cm^{-2} durante 150 s (-1_100); j_{EDP} de -1.5 A cm^{-2} durante 150 s (-1_150). Un resumen de las muestras y pasos experimentales realizados se esquematizan en la Fig. 1b.

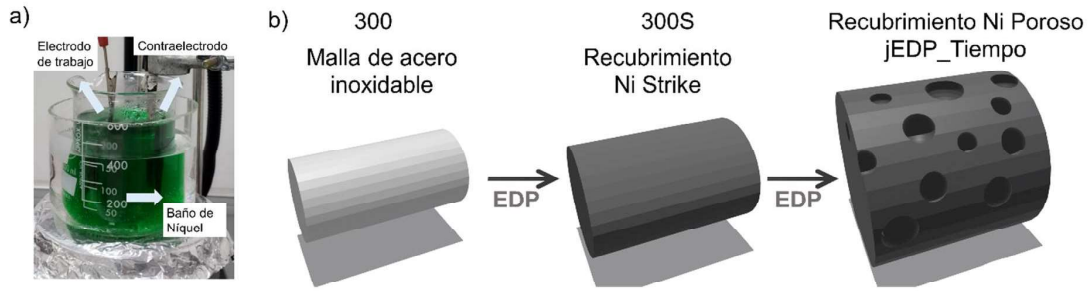


Figura 1: a) Imagen de celda de EDP de Ni strike b) Esquema de los pasos de preparación de los electrodos mediante distintas etapas de EDP.

Los electrodos obtenidos con distintas condiciones fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con vistas superiores y de corte transversal a distintas magnificaciones. Se cuantificó la masa de Ni poroso depositada utilizando una balanza semimicroanalítica. Luego, la actividad para la RDH fue evaluada

https://infiqc.conicet.gov.ar/grupo-26/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

en una celda de tres electrodos en KOH 1,0 M mantenida a 303 K. Se realizaron voltametrías cíclicas (VC) a 10 mV s^{-1}, 3 ciclos, tomando un barrido del último ciclo para comparar la actividad catalítica. A su vez, se realizó una cronopotenciometría aplicando 10 mA cm^{-2} durante 300 s.

Resultados

Los electrodos recubiertos tanto con Ni Strike como Ni Poroso mostraron homogeneidad a nivel macroscópico y buena reproducibilidad entre muestras. A fin de evaluar el impacto de las condiciones de EDP en la microestructura los electrodos obtenidos fueron caracterizados mediante SEM. La Fig. 2 muestra la vista superior de las mallas modificadas con Ni poroso, donde se confirma homogeneidad en la distribución del depósito sobre los hilos que conforman la malla de acero inoxidable. Se observan algunas estructuras de burbuja sobre la muestra, corroborando que el método de moldeado por burbujas puede introducir poros del orden de 20 µm en el depósito de níquel. Por otro lado, una mayor magnificación muestra la estructura porosa, homogéneamente distribuida, esperada para este tipo de depósito, formado por microesferas de Ni del orden de 1 µm. A su vez, se observa en la Fig. 2d y 2h el hilo de acero inoxidable rodeado por el recubrimiento de Ni poroso mostrando dendritas de distintos espesores formados por las microesferas de Ni, evidenciando una estructura porosa.

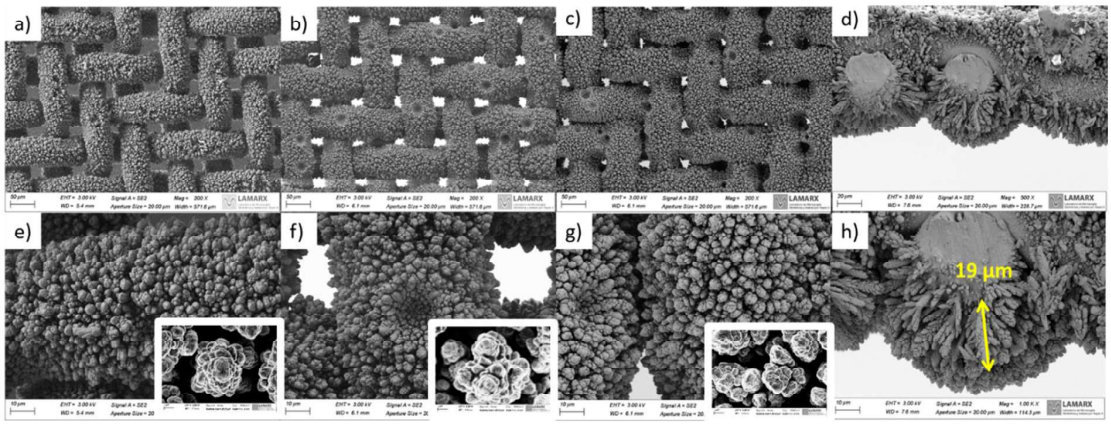


Figura 2: Imágenes SEM a distintas magnificaciones de vista superior de las muestras a) y e) -1_150, b) y f) -1,5_100, c) y g) -1,5_150, Inset en imágenes e) a la g) corresponde a una mayor magnificación de la correspondiente muestra. d) y h) Imágenes SEM de corte transversal de la muestra -1,5_150.

La Fig. 3 resume la cuantificación de masa y espesores del depósito de Ni Poroso para las distintas condiciones evaluadas. Se observa que al incrementar la j_{EDP} o el tiempo aumenta la masa de Ni poroso, lo cual es esperado ya que se incrementa la carga o número de electrones intercambiados para reducir los cationes de Ni(II) a Ni metálico. Se obtuvieron los espesores de los hilos utilizando las imágenes SEM presentadas en la Fig. 2, observando que presentan similares espesores. Por otro lado, se cuantificó selectivamente el espesor de la capa de Ni poroso utilizando ambos tipos de imágenes SEM mostrando que ambas vías dan lugar a espesores del mismo orden, que se encuentra entre 15 a 20 µm para la muestra -1,5_150.

https://infiqc.conicet.gov.ar/grupo-26/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

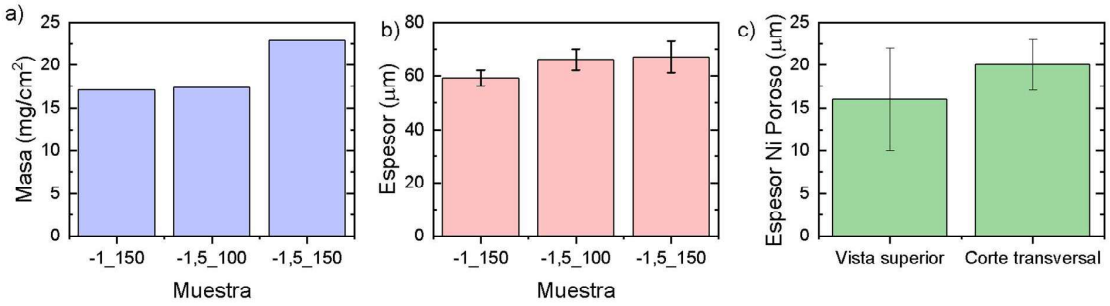


Figura 3: a) masa del depósito de Ni poroso normalizada por el área del electrodo para las distintas muestras preparadas b) Espesor total del hilo de las distintas muestras preparadas c) Espesor de Ni poroso obtenido de imágenes SEM de corte transversal y vista superior para la muestra -1,5_150.

Se evaluó la actividad catalítica para la RDH en medio alcalino, observando que el recubrimiento con Ni Strike (300S) mejora significativamente la actividad catalítica con respecto a la malla de acero inoxidable (Ver Fig. 4a). Luego, se observa que al depositar el Ni poroso sobre el Ni Strike mejora la actividad catalítica aún más, en un 60% en relación al electrodo 300S. No se observan diferencias significativas en la actividad al preparar la capa de Ni poroso con distintos tiempos de EDP o j_{EDP}.

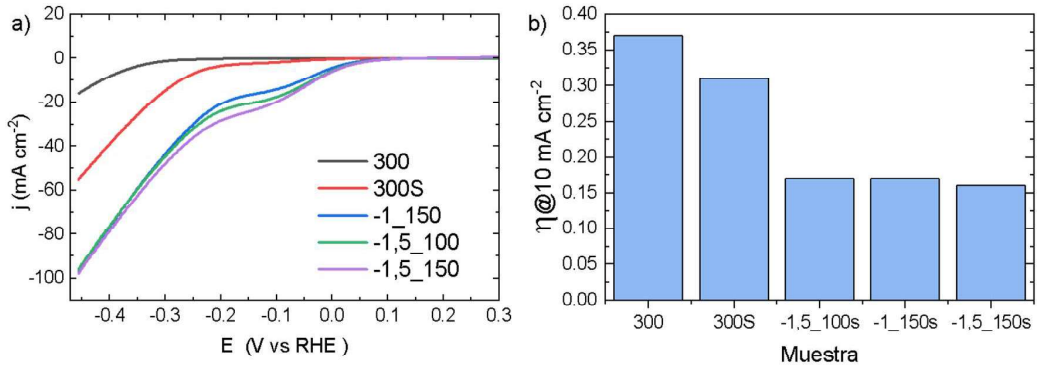


Figura 4: a) Barrido seleccionado durante VC medida a 10 mV s^{-1} en KOH 1,0 M a 303 K de las distintas muestras preparadas b) Sobrepotencial cinético para la RDH al aplicar 10 mA cm^{-2}.

Por otro lado, al obtener los valores de sobrepotencial cinético para aplicar 10 mA cm^{-2} (Ver Fig. 4b) se observaron las mismas tendencias, donde la presencia de Ni Strike mejora la actividad catalítica respecto a la malla de acero (es decir disminuye el sobrepotencial necesario para obtener una dada densidad de corriente), y el depósito de Ni poroso disminuye significativamente el sobrepotencial para todas las condiciones evaluadas, sin haber diferencias significativas entre estas.

No se observaron diferencias significativas en la actividad catalítica al emplear distintas j_{EDP} o mayores tiempos de EDP. Esto puede deberse a que se observaron propiedades morfológicas similares en la microestructura y espesores de Ni poroso para este conjunto de condiciones.

Conclusiones

La combinación de una capa de Ni Strike con Ni poroso obtenido por método de moldeado con burbujas fue exitosa para recubrir mallas de acero inoxidable de mesh 300 como electrodos activos para la RDH. Todas las condiciones evaluadas para depositar Ni poroso permitieron obtener una mejora del orden del 500% en relación a la malla de acero inoxidable.

https://infiqc.conicet.gov.ar/grupo-26/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Estos resultados permiten valorar positivamente el enfoque propuesto, ya que representan un avance significativo hacia la reducción de costos en electrodos para electrólisis alcalina sin comprometer la eficiencia. La solución planteada podría tener un alto impacto en el desarrollo de tecnologías de hidrógeno verde, especialmente en aplicaciones industriales como la producción de fertilizantes, acero verde y combustibles sintéticos. A futuro, sería valioso estudiar la durabilidad electroquímica de los recubrimientos bajo operación continua a largo plazo, así como explorar su escalabilidad y comportamiento en condiciones operativas más cercanas a las industriales.

Referencias

Benavente Llorente, V., Diaz, L. A., Lacconi, G. I., Abuin, G. C., & Franceschini, E. A. (2022). Effect of duty cycle on NiMo alloys prepared by pulsed electrodeposition for hydrogen evolution reaction. Journal of Alloys and Compounds, 897, Article 163161. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163161

Hao, M., Charbonneau, V., Fomena, N. N., Gaudet, J., Bruce, D. R., Garbarino, S., Harrington, D. A., et al. (2019). Hydrogen bubble templating of fractal Ni catalysts for water oxidation in alkaline media. ACS Applied Energy Materials, 2(8), 5858–5865. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00860

International Energy Agency. (2021). Net Zero by 2050: A roadmap for the global energy sector. https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050

Schalenbach, M., Kasian, O., & Mayrhofer, K. J. J. (2018). An alkaline water electrolyzer with nickel electrodes enables efficient high current density operation. International Journal of Hydrogen Energy, 43(27), 11932–11943. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.219

https://infiqc.conicet.gov.ar/grupo-26/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Análisis metalográfico de la distribución de hidruros en vainas de Zry-4

Metallographic analysis of hydrides distribution in Zry-4 cladding

Presentación: 26/09/2025

Luciano González Altamura
lucianogonzalezaltamura@cnea.gob.ar

Director: Ignacio Mieza[1], Evangelina de Las Heras[2]

1. División de Hidrógeno, Gerencia de Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

En este trabajo se estudia metalográficamente distintas distribuciones de hidruros en vainas de Zry-4 como las usadas en de los elementos combustibles de Atucha II. Se enmarca en un proyecto que estudia la reorientación de hidruros en vainas de elementos combustibles en condiciones de almacenamiento en seco. Se observaron las siguientes distribuciones: homogénea en el espesor de la vaina; rims, formando un anillo de hidruros sobre el borde exterior y ampollas formada por una concentración de hidruros sobre un punto exterior. Posteriormente al estudio de los diferentes estados iniciales de distribución de hidruros, a algunas muestras se les realizó un ensayo de reorientación de hidruros.

Palabras clave: vainas; Zry-4, hidruros; reorientación.

Abstract

In this work, we metallographically study different hydride distributions in Zry-4 claddings used in the Atucha II fuel element. It is part of a project that studies the reorientation of hydrides in fuel element claddings under dry storage conditions. The following distributions were observed: homogeneous throughout the thickness of the claddings; rims, forming a ring of hydrides on the outer edge; and blisters formed by a concentration of hydrides on an outer point. After studying the different initial states of hydride distribution, some samples are subjected to a hydride reorientation test.

Keywords: claddings; Zry-4; hydrides; reorientation.

Introducción

En los reactores nucleares los elementos combustibles están formados por un conjunto de vainas las cuales contienen las pastillas de dióxido de uranio. Mientras se encuentra en servicio ingresa deuterio (o hidrógeno equivalente) en las vainas. Al superar la solubilidad sólida terminal (TSS) del hidrógeno en el Zr, este precipita formando hidruros de circonio, preferentemente en la dirección circunferencial. Motiva el análisis metalográfico de vainas hidruradas, la posibilidad de entender el comportamiento de las diferentes distribuciones de hidruros en condiciones similares a las que sucederían durante el almacenamiento en seco de los elementos combustibles extraídos de la central nuclear Atucha II

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Desarrollo

Metodología

El material utilizado fueron vainas de Zircaloy-4 (Zry-4), de 12.98mm de diámetro externo. Se cortaron secciones de 100mm de longitud con cortadora Buehler y disco diamantado. En algunos de los casos se realizó un anodizado a las muestras con el objetivo de enmascarar los lados por lo que se desea evitar el ingreso de hidrógeno. Previo al tratamiento de hidruración, se limpiaron con papel de granulometría 1200 por fuera y por dentro, se limpiaron con alcohol y se secaron. La carga de hidrógeno se realizó en un equipo de tipo Sievert.

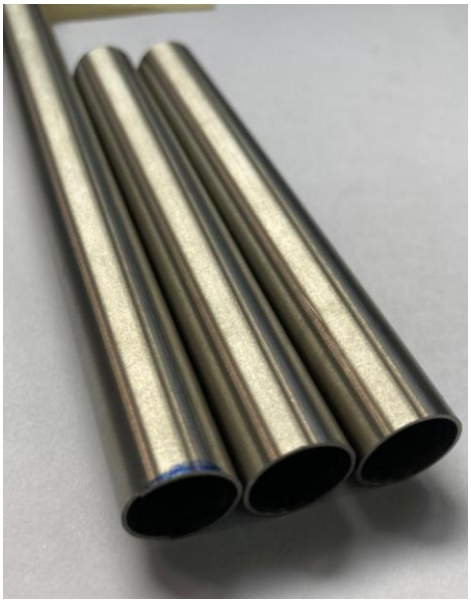


Figura 1: Vainas Zry-4

Distribución homogénea: Las muestras fueron introducidas en un equipo Sieverts. Inicialmente se realiza un tratamiento de desgasado a 300°C y luego la carga gaseosa de hidrógeno obteniendo 100 ppm en peso aproximadamente. En el caso de desear una distribución de hidrógeno homogénea se lleva adelante un tratamiento térmico de homogenización a una temperatura mayor a la temperatura de solubilidad sólida terminal de disolución (TSSD).

Distribución Inhomogénea (Rims): En este caso se dejó limpia la superficie exterior de las vainas y se creció un óxido protector en la cara interna de la vaina por medio de un anodizado. La carga de hidrógeno se realizó en un equipo de tipo Sievert de manera análoga a las cargas de distribución homogénea. La concentración de estas muestras fue entre 200 y 500 ppm de hidrógeno.

Distribución Inhomogénea (Ampollas): Para obtener las ampollas se partió de vainas cargadas con hidrógeno y una distribución homogénea. Luego fueron colocadas en un horno abierto y con el dispositivo mostrado en Fig.2-a se obtiene un punto frio (debido a que se encuentra refrigerado por agua) generando un gradiente térmico entre la punta de acero inoxidable de 500 µm de diámetro y el resto de la vaina que se encuentra a una temperatura de 340 °C. La temperatura del horno se mantiene constante durante 15 días y se obtiene una ampolla sobre la superficie tal como se observa en la Fig.2-b.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

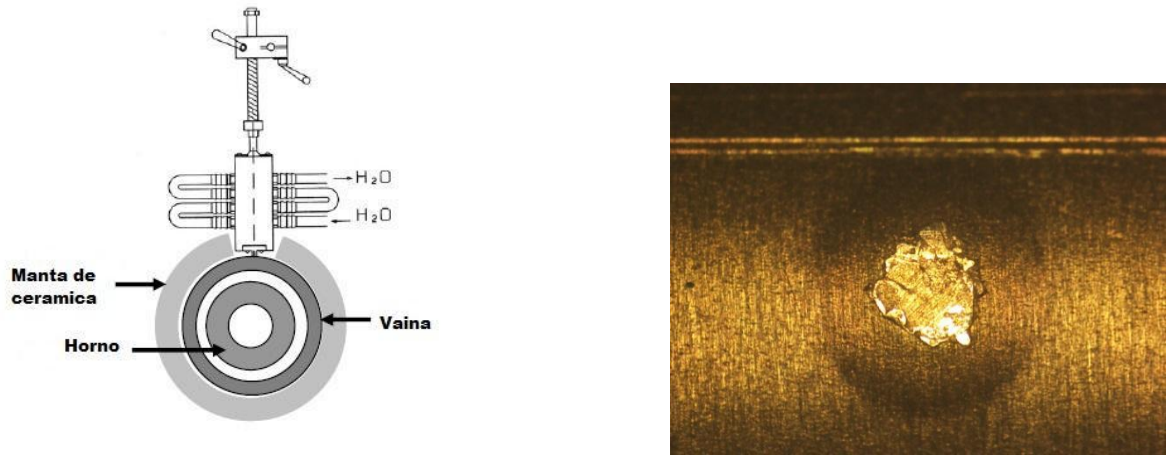
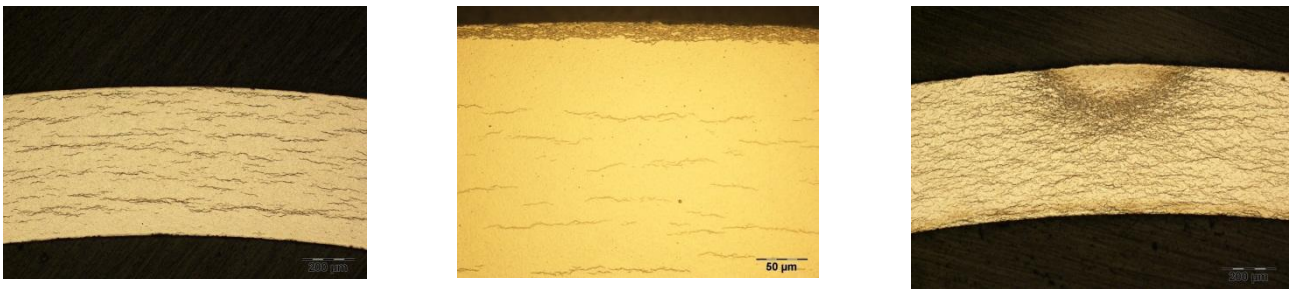


Figura 2: a) Descripción del horno para ampollas, b) vista superficial de la vaina con ampolla

En la Fig.3 se muestran las metalografías típicas obtenidas para las distintas distribuciones de hidruros. Los hidruros se ven más oscuros en las imágenes con respecto al material base.



Homogéneo Rim Ampolla

Figura 3: Metalografías de las distintas distribuciones de hidruros estudiadas

Posteriormente a las cargas de hidrógeno, se realizaron tratamientos de reorientación de hidruros (HRT) el cual consiste en presurizar internamente la vaina con Argón, entre 70 y 150 bar, y aplicar un tratamiento térmico. La temperatura sube hasta 400 °C, permanece a esa temperatura durante 2 horas y luego es enfriada a una velocidad de 3°C/h o de 0,3 °C/h, como se muestra en la Fig. 4.

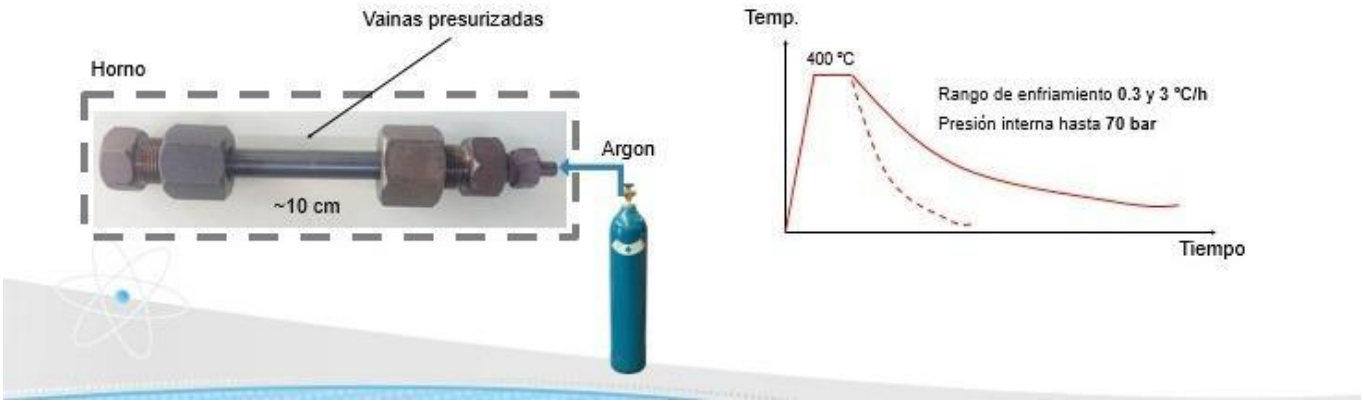


Figura 4: Ensayo de reorientación.

Estudio metalográfico

Por último, para realizar el análisis metalográfico correspondiente, las vainas ensayadas se cortaron en la dirección transversal (anillos de 5 mm de espesor), se incluyeron con resina epoxi para luego poder desbastarla con papel de lija de granulometría entre 400 y 1200. Posteriormente, fueron atacadas con una solución ácida, para revelar los hidruros, y visualizarlos en el microscopio óptico. Para las inclusiones de los rims la solución del

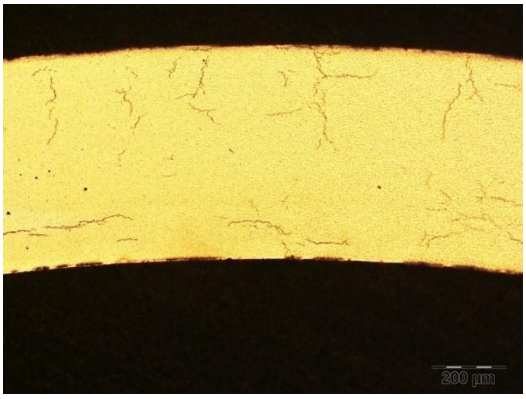
AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

ataque que se aplica es de 42.5% ácido láctico, 52.5% nítrico y 5% ácido fluorhídrico a diferencia que las probetas de las ampollas que se atacan con 47% de ácido láctico, 47% ácido nítrico y 6% de ácido fluorhídrico.

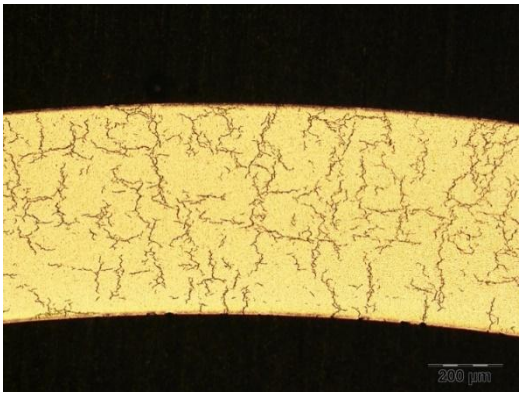
Para el caso de las ampollas, las metalografías, se realizan en varias etapas de forma de avanzar en cada paso hasta llegar al centro de la misma (radio máximo). En cada paso, las muestras se desbastan, atacan y se observan.

Distribución homogénea

En la Fig. 5 se observan metalografías luego de un ensayo de reorientación de hidruros a 150 bar de las muestras que inicialmente tenían una distribución homogénea (20 y 100 ppm). Se observa en ambos casos que la reorientación hacia hidruros radiales (líneas verticales) aumentó considerablemente. La cuantificación del grado de reorientación se hace midiendo la fracción de hidruros radiales sobre la totalidad de los hidruros presentes en la imagen por unidad de área. La cuantificación se lleva a cabo mediante un software de código abierto denominado HAPPy (Maric et al, 2022), sobre la imagen metalográfica.



20 ppm -150 bar – 3ºC/h . Reorientación ~50%



100 ppm -150 bar – 3ºC/h. Reorientación ~50%

Figura 5: Metalografías de muestras inicialmente con 20 y 100 ppm de hidruros distribuídos homogeneamente luego de un ensayo de reorientación a 150 bar y enfriado a 3ºC/h desde 400 ºC.

Distribución inhomogénea (rims)

En el caso de las muestras con rims se utilizó una presión de ensayo muy baja (70 bar) que corresponde al umbral del inicio de la reorientación encontrado para el caso de las muestras homogéneas. Con este valor de presión no se registró reorientación, aunque se observa cualitativamente que la densidad de hidruros en el rim disminuyó.

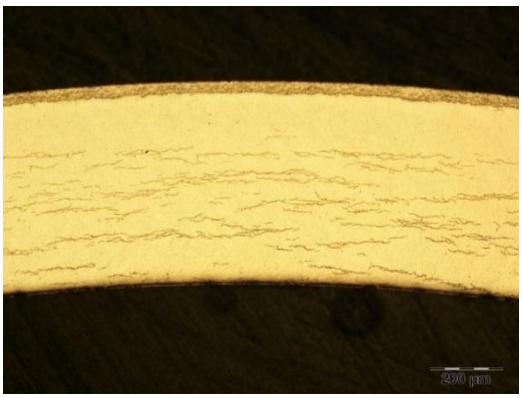


Figura 6: Rim post HRT, desbaste y ataque

En las imágenes se observa que en el caso de los rim tienen una distribución de hidruros largos, continuos y uniformes en el borde externo debido al enfriamiento lento en horno (Luppo et al, 2018).

Distribución inhomogénea (ampollas)

Como se describió previamente la observación de las ampollas requiere un proceso de aproximación hasta alcanzar la máxima profundidad de avance, que en el caso que no atraviesen la pared de la vaina coincide con el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

radio máximo. En cada uno de estos pasos se observan los hidruros alrededor y su orientación; esto se muestra en tres instancias en la Fig.7. Típicamente, sin un ensayo de reorientación los hidruros se distribuyen radialmente al contorno de la ampolla y en zonas más lejanas mantienen su orientación circunferencial (horizontal) original. En cambio en las muestras con ensayo de reorientación, los hidruros lejanos a la ampolla se precipitan radialmente análogamente a lo que ocurre en la distribución homogénea, como se puede observar en la Figura 8. Este comportamiento indica que la ampolla y sus tensiones mecánicas afectan al proceso de reorientación de hidruros (Kamerman et al, 2023).

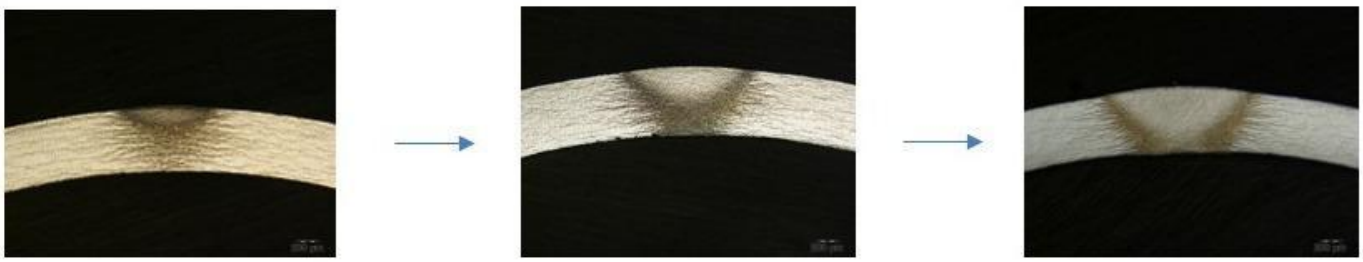


Figura 7: Proceso de desbaste de ampolla y observación metalográfica de los hidruros

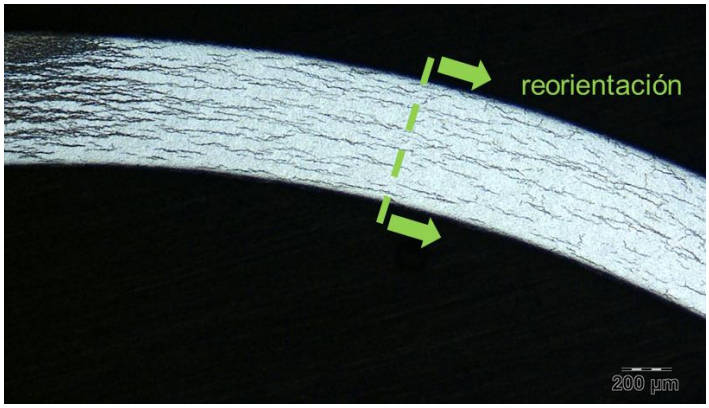


Figura 8: Luego del tratamiento de reorientación se hidruros se observa que cerca de la ampolla los hidruros conservan su alineación circunferencial, pero los que están más lejanos se reorientan radialmente.

Conclusiones

Las técnicas de observación metalográficas mostraron ser una muy buena herramienta para la caracterización del estado y orientación de los hidruros en aleaciones de Zry-4, con alta resolución y a bajo costo. En particular, permite la cuantificación de las fracciones de hidruros en dirección radial luego de un ensayo de reorientación de hidruros y la observación de morfologías complejas como son las ampollas y las capas superficiales (rims).

Referencias

Maric, M., Thomas, R., Nunez-Iglesias, J., Atkinson, M., Bertsch, J., Frankel, P., Race, C., Barberis, P., Bourlier, F., Preuss, M., & Shanthraj, P. (2022). A novel method for radial hydride analysis in zirconium alloys: HAPPy. Journal of Nuclear Materials, 559, 153442. https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2021.153442

Luppo, M. I.; Amoruso, F. R.; Haddad, R.; Domizzi, G. (2018). Effect of blisters and rims on radial hydride precipitation in fuel elements under dry storage conditions. Revista Matéria. https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0434

Kamerman, D.; Bachhab, M.; Yao, T.; Pu X.; Burns J. (2023). Formation and characterization of hydride rim structures in Zircaloy-4 nuclear fuel cladding tubes. Journal of Nuclear Materials, Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154675

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Estudio cuantitativo y caracterización microestructural de aleaciones metálicas base Zr de interés nuclear en sistemas metaestables binarios de grado comercial

Quantitative study and microstructural characterization of Zr-based metallic alloys of nuclear interest in commercial-grade metastable binary systems

Presentación: 26/09/2025

Mayco David Décima[1]
maycodd@gmail.com

Directores: Claudio Ariel Danón[2]**, Carlos Ararat Ibarguen**[3]

1. Instituto Sábato – Universidad Nacional San Martín (UNSAM), Avda. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
2. División Transformaciones de Fase, Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Avda. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.
3. División Difusión, Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Avda. Gral. Paz 1499, B1650KNA, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

En este trabajo se estudiaron, utilizando diferentes técnicas experimentales, aleaciones base Zr de interés nuclear con contenido de impurezas de grado comercial, a saber, Zr 8,6 % wt. Al y Zr 8,97 % wt. Al. Algunas de estas aleaciones se investigaron en el estado as-received y luego de un tratamiento térmico especifico. El objetivo principal establecido en primera instancia fue evaluar los alcances y limitaciones de dos de los métodos comúnmente utilizados para estimar fracciones de fase en estructuras multifásicas complejas, esto es, el análisis cuantitativo de fases por difracción de rayos X y el análisis de imagen, comparando además entre sí ambas metodologías. Para ello, se caracterizaron muestras utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los difractogramas obtenidos fueron refinados por el método de Rietveld a través del software MAUD. Como resultado del procesamiento de los patrones de difracción, se obtuvieron fracciones de fase volumétricas que fueron comparadas con las fracciones de área determinadas por análisis de imagen; estas últimas fueron obtenidas mediante la aplicación del software Image J. En las aleaciones bifásicas se comprobó un buen acuerdo entre ambos métodos de cuantificación. Para los casos de aleaciones multifásicas, ambos métodos proveen fracciones de fase que deben ser examinadas en detalle según cada caso en particular y, en algunos casos, es primordial el conocimiento previo de las microestructuras estudiadas. Por otra parte, los resultados experimentales obtenidos en la primera fase del trabajo mostraron evidencias -inesperadas- de la presencia de una fase amorfa en el estado de recepción de las aleaciones Zr-Al. En vista de ello, se decidió profundizar el análisis de dichas evidencias, programándose un conjunto de experimentos de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y observaciones por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el propósito de esclarecerlas. Finalmente, la aplicación articulada de las técnicas DRX, DSC y TEM condujo a sugerir muy fuertemente la presencia de una fase amorfa en dichas aleaciones e identificarla con la composición química $Zr3Al$.

Palabras clave: Aleaciones base Zr, Método Rietveld, amorfo, análisis de imagen.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Abstract

In this work, nuclear-grade Zr-based alloys with commercial-grade impurity content were studied using different experimental techniques, namely, Zr 8,6 % wt. Al and Zr 8,97 % wt. Al. Some of these alloys were investigated in their as-received state and after a specific heat treatment. The main objective initially set was to evaluate the capabilities and limitations of two commonly used methods to estimate phase fractions in complex multiphase structures, namely, phase quantification by X-ray diffraction (XRD) and image analysis, comparing also both methodologies. To this end, samples were characterized using X-ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The obtained diffraction patterns were refined using the Rietveld method through the MAUD software. As a result of processing the diffraction patterns, volumetric phase fractions were obtained and compared with area fractions determined by image analysis; these were obtained using the Image J software. In the two-phase alloys, the two methods showed consistent results. For the multiphase alloys, both methods provided phase fractions that need to be examined in detail according to each particular case, and, in some cases, prior knowledge of the studied microstructures is essential. On the other hand, the experimental results obtained in the first phase of the work showed unexpected evidence of the presence of an amorphous phase in the as-received state of the Zr-Al alloys. In view of this, it was decided to deepen the analysis of these evidences, scheduling a series of Differential Scanning Calorimetry (DSC) tests and Transmission Electron Microscopy (TEM) observations aimed at clarifying these indications. Finally, the integrated application of the XRD, DSC, and TEM techniques strongly suggested the presence of an amorphous phase in these alloys and identified it with the chemical composition $Zr3Al$.

Keywords: Zr-based alloys, Rietveld method, amorphous phase, image analysis.

Introducción

El circonio (Zr) es un material de significativo interés tecnológico en la industria nuclear, principalmente por su baja sección eficaz de absorción de neutrones térmicos. Además, este metal posee una gran afinidad por el oxígeno y por el nitrógeno, siendo capaz de disolverlos en su red o formar junto con dichos elementos compuestos de alta estabilidad. Los reactores de fisión PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor) o BHWR (Boiling Heavy Water Reactor) utilizan componentes cuya función es proteger el combustible contra la corrosión del refrigerante, mientras que proveen superficies aptas para intercambio calórico y sirven de soporte estructural. En condiciones normales de servicio, estos, se utilizan a 300 °C y 110 bar y en casos extremos de pérdida de refrigerante, la vaina protectora del combustible nuclear debe soportar hasta 800 °C. Por esto, el Zr suele utilizarse para vainas protectoras y elementos estructurales en reactores tipo PHWR y BHWR.

En los reactores tipo PHWR donde se controla la química del refrigerante la familia denominada Zircaloy (Zry2 y Zry4) cumple satisfactoriamente las exigencias requeridas si las aleaciones se manufacturan con la textura apropiada. En cambio, en los reactores PHWR tipo CANDU (Canadian Deuterium Uranium) la resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y estabilidad geométrica requeridas por el tubo de presión imponen, por diseño, sobrepasar la resistencia de los Zircaloys. Un grupo de materiales de potencial uso en la industria nuclear que despertó interés en los años ’70 y ’80 del siglo pasado está constituido por las aleaciones Zr-Al. Gran parte de la atención recibida por este grupo de aleaciones se focalizó en el compuesto intermetálico $Zr3Al$ (cúbico con estructura $L12$) el cual presenta un buen grado de ductilidad.

Para operaciones en servicio mayores a 1000 h a temperaturas de 500-700°C la fase $Zr3Al$ puede exhibir crecimiento de grano. Algunos estudios indican que sus propiedades mecánicas se deterioran en función del aumento del mismo y esto es uno de los principales impedimentos para que sea usado en la construcción del manto reproductor en reactores de fusión (King, 2022). Una revisión actualizada del sistema de equilibrio Zr-Al, centrada en su diagrama de fases y las transformaciones involucradas se basa principalmente en los estudios de Tamim y Mahdouk (Mahdouk, 2018). Se identifican en el diagrama diez compuestos intermetálicos, a saber, $ZrAl3$, $ZrAl2$, $Zr2Al3$, $ZrAl$, $Zr5Al4$, $Zr4Al3$, $Zr3Al2$, $Zr5Al3$, $Zr2Al$ y $Zr3Al$.

En este trabajo se abordó el análisis microestructural de dos aleaciones Zr-Al enfocando los esfuerzos en lograr una descripción cuantitativa de las fases presentes en estados metalúrgicos específicos, mediante la

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

medición de las fracciones en volumen de dichas fases. Para desarrollar este primer objetivo se propuso el empleo de dos metodologías comúnmente utilizadas para tal fin, a saber, el método de Rietveld aplicado a experimentos de difracción de rayos X y el análisis de imagen aplicado a micrografías de las aleaciones estudiadas; también fueron discutidos los alcances y limitaciones de cada una de ellas. Sin embargo, durante el desarrollo de la secuencia experimental prevista, se obtuvieron indicios de la posible (e inesperada) presencia de una fase amorfa en las muestras de las aleaciones Zr-Al en el estado de recepción. Estos indicios motivaron la formulación de un segundo objetivo: corroborar la presencia de dicha fase e identificarla. Se diseñó una serie de experimentos ad hoc orientados a la caracterización de las muestras estudiadas, los cuales mostraron, conforme avanzó el trabajo, que el alcance del segundo objetivo formulado es intrínsecamente necesario para una correcta evaluación microestructural en este caso.

Desarrollo

Experimental

Las muestras estudiadas durante el transcurso de este trabajo devienen de firmas comerciales que producen aleaciones de uso nuclear; por esta razón, el contenido de impurezas es el de esta categoría de materiales de grado comercial. Las aleaciones Zr-Al contienen elementos como el O, Fe, C, N o Si en el nivel de impurezas. Las aleaciones estudiadas fueron Zr 8,6 % wt. Al (Teledyne Wah Chang) tanto en su estado as-received como luego de un tratamiento térmico a 900 K durante una hora, Zr 8,97 % wt. Al (Leico Industries, Inc) tanto en su estado as-received como también luego de un tratamiento térmico a 900 K durante una hora y luego de un tratamiento durante 137 h a 1323 K.

Las muestras fueron preparadas para obtener imágenes por microscopía óptica y para ser estudiadas mediante difracción de rayos X aplicando el método de Rietveld. Para ello, se desbastó y pulió las superficies de cada. El ataque químico para revelar la microestructura, en los casos que fue necesario, se realizó en algunas de las muestras por frotado con algodón embebido en un reactivo 50% $H2O$ + 45%$HNO3$ + 5% HF, mientras que en el resto de los casos se reveló por diferencia de dureza.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía óptica (MO) fueron estudiadas mediante el uso del software Image J (Schneider, 2012), el cual permite construir histogramas con distribuciones de píxeles según una escala de grises. Estas distribuciones pueden ser estudiadas y utilizadas para diferenciar fases dentro de una microestructura y definir valores umbrales de pixeles que representen una fase. Para ello es necesario transformar la imagen a una imagen de 8-bits y estudiar los valores umbrales de las distribuciones de pixeles y determinar una fracción areal f% correspondiente a dicha fase. Los experimentos de difracción se llevaron a cabo en los equipos pertenecientes a la Gerencia de Área Investigación, Desarrollo e Innovación (GAIDI) del Centro Atómico Constituyentes (CAC) y del laboratorio del Instituto de Nanociencias y Nanotecnología (INN) del mismo establecimiento. Los difractogramas obtenidos fueron procesados mediante el método de Rietveld, el cual consiste en realizar un ajuste de cuadrados mínimos hasta conseguir una descripción adecuada de un dado patrón de difracción, y en lo posible, la mejor descripción de dicho patrón. Este método está implementado en el programa MAUD (Lutterotti, 2000) y permite optimizar parámetros tanto estructurales como experimentales en fases cristalinas, amorfas o de diversos grados de cristalinidad. Además, incorpora modelos de ensanchamiento debido a tamaño de cristalito o microtensiones para la descripción de reflexiones de Bragg.

Para llevar a cabo los experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se cortaron láminas de 4 mm de espesor del material de las aleaciones Zr 8, 6 % wt. Al y Zr 8, 97 % wt. Al -pertenecientes a la División Transformaciones de Fase del Centro Atómico Constituyentes- en el estado de recepción. El seccionado del material se llevó a cabo con una cortadora de precisión con discos de diamante y luego se mecanizaron, por electroerosión, muestras de ambas aleaciones, Zr 8,6 % wt. Al y Zr 8,97 % wt. Al, para realizar experimentos de DSC a tres velocidades de calentamiento diferentes (5, 20 y 35 K/min). Se sabe que las aleaciones base Zr son susceptibles a la absorción de hidrógeno durante el electropulido y que esta puede inducir la hidruración de la fase $Zr3Al$ propiciando una transformación de fase cristalina a amorfo. Tappin y col. (Tappin, 1996) estudiaron el efecto de la temperatura de la solución de electropulido, variando ésta entre -50 °C y 20 °C, en una aleación compuesta por $Zr3Al$ con la presencia de algunas islas de $Zr2Al$. Meng y col. (Meng, 1988) en un trabajo previo, estudiaron como la fase $Zr3Al$ amorfiza a temperaturas altas -de hasta 500 °C- posterior a su hidruración, previo a la transformación, observaron un aumento de volumen de un 2,4 % en la fase cristalina.

El pulido electrolítico necesario para la preparación de una lámina delgada para observar por TEM se llevó a cabo en los laboratorios de la División Microscopia Electrónica de la Gerencia Materiales del Centro Atómico Constituyentes. Se realizaron utilizando una solución compuesta por un 95 % de etanol y un 5 % de ácido

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

perclórico, a una temperatura de -33 °C y con un voltaje de 20,5 V; luego se prepararon muestras a temperaturas de -50 °C.

Resultados de Zr 8,6 % wt. Al

Como la solidificación de la aleación se realizó en condiciones muy alejadas del equilibrio, es posible que ciertas fases, que no debieran estar presentes a temperatura ambiente y para esta composición en condiciones de evolución termodinámica de equilibrio, aun se observen en esta muestra. El patrón de difracción registrado en los experimentos de DRX permitió corroborar que no solo se encuentran las fases $\alpha - Zr$ y $Zr3Al$ como indica el diagrama de equilibrio Zr-Al, sino que se hallan otras fases que provienen de reacciones peritectoides durante la etapa de enfriamiento. Las fases presentes en esta muestra en orden decreciente de fracción de fase son: $Zr2Al$, $Zr3Ala$, $Zr5Al3O$, $\alpha - Zr$ y $Zr3Al$. La fase $Zr5Al3O$ es una variante que contiene oxígeno disuelto en el intersticio octaédrico correspondiente a la posición $\bar{x}$=(0, 0, 0) y la fase $Zr3Ala$ corresponde a una fase de composición $Zr3Al$ en estado amorfo. El método de Rietveld permite obtener como resultado del proceso de optimización de parámetros las fracciones en volumen de las fases presentes, a saber (32,0 ± 0,3), (21 ± 2), (17,6 ± 0,3), (17± 2) y (11,9 ± 0,2) % respectivamente. Los parámetros de red obtenidos se encuentran en acuerdo con la literatura. Se pudo comprobar que la muestra presenta cierta textura debido a que los experimentos de difracción de rayos X se realizaron en diferentes orientaciones del espécimen, mostrando una variación significativa en la intensidad de difracción de sus reflexiones características. Por otro lado, el análisis de imagen sugiere una fracción de área de matriz ($\alpha - Zr$ y $Zr3$) de (38 ± 3) % y ello es consistente con los resultados de DRX, mientras que la fracción correspondiente a $Zr2Al$, $Zr5Al3O$ y $Zr3Al$ obtenida es de (64 ± 4) %, lo que concuerda con la fracción volumétrica que sugiere DRX, a saber, (61, 5 ± 0, 5) %.

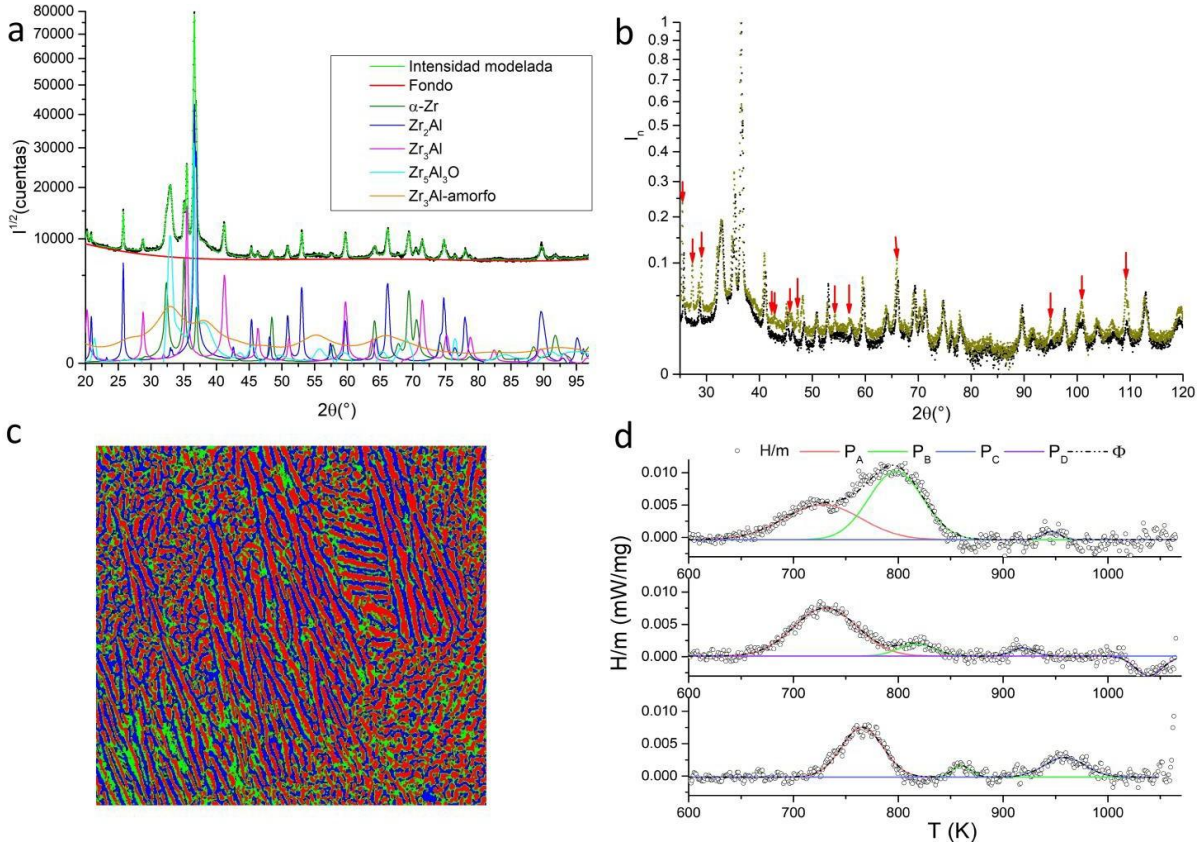


Fig. 1: a) Difractograma experimental con refinamiento Rietveld. b) Difracción en dos direcciones evidenciando textura. c) Micrografía óptica con análisis de imagen. d) Curva DSC de Zr 8,6 % wt. Al, se observa pico de cristalización de la fase $Zr3Ala$.

Luego de un tratamiento térmico a 900 K durante una hora las fases encontradas son las mismas y sus fracciones volumétricas cambian considerablemente; en el orden considerado anteriormente alcanzan (62,3 ± 0,7), (9,4 ± 0,3), (1,61 ± 0,02), (17,2 ± 0,8) y (9,54 ± 0,07) % respectivamente. El cambio en fracción en volumen de la fase $Zr3Ala$ es considerable.

Debido a la evidencia de la presencia de una fase amorfa en la muestra, se llevaron a cabo experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el objetivo de medir la reacción de cristalización de la fase $Zr3Ala$. Dicha reacción, según estudios previos realizados por Geist (Geist, 2011), ocurre y tiene un máximo en su cinética

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

a una temperatura aproximada de 720 K a velocidades de calentamiento de 5 K/min. En los experimentos realizados se midieron señales para la cristalización de dicha fase, con máximos a $Tc = (728 \pm 4)$, $Tc = (730{,}7 \pm 0{,}5)$ y $Tc = (765{,}5 \pm 0{,}2)$ para las velocidades mencionadas anteriormente. Además, al construir un gráfico de Kissinger para dicha reacción se pudo obtener una energía de activación de $Q = 2{,}36\ eV$, valor similar al reportado por Geist. En la Fig. 1 se observan gráficos correspondientes a los experimentos de DRX, DSC y análisis de imagen realizados.

Resultados de Zr 8,97 % wt. Al

La aleación Zr 8,97 % wt. Al as-received muestra una estructura diferente a la aleación Zr 8,6 % wt. Al. Los resultados obtenidos por DRX no evidencian la presencia de la fase Zr_3Al, aunque la fase mayoritaria es $Zr2Al$ al igual que la aleación Zr 8,6 % wt. Al as-received. Se detectaron, en orden decreciente, las fases $Zr2Al$, $Zr5Al3O$, $Zr3Ala$ y $\alpha - Zr$. Las fracciones de fase en volumen medidas son: (45,4±0,5), (25,8±0,6), (23,4±0,6) y (6±1) respectivamente. Los valores obtenidos por análisis de imagen alcanzan a (29±1) % para las fases $Zr3Ala + \alpha - Zr$ y (71±3) % para las fases Zr_2Al+$Zr5Al3O$, lo cual está en acuerdo con los valores obtenidos para sus fracciones en volumen por DRX: (29±1) % y (71,2±0,8) % respectivamente. Al tratar térmicamente la aleación a 900 K durante una hora las fracciones de fase medidas varían significativamente. Se verifica, luego del tratamiento térmico, un crecimiento de la fase $Zr3Al$ (≈ 3,2%), además se observa la disminución de la fracción de fase $Zr3Ala$. Luego del tratamiento térmico las fracciones en volumen de las fases $Zr2Al$, $\alpha - Zr$, $Zr3Ala$, $Zr3Al$ y $Zr5Al3O$ son: (50,7±0,3), (37,9±0,4), (5,9±0,2), (3,21±0,08) y (2,20±0,04) % respectivamente. Estos resultados concuerdan, en tendencia, con los obtenidos para la aleación luego de 137 horas de tratamiento térmico a 1323 K, a saber, por análisis de imagen las fracciones areales de las fases Zr_2Al y $\alpha - Zr$ alcanzan (60±1) y (40±1) %, mientras que por DRX se obtienen fracciones en volumen de (54.6±0,6) y (45,4±0,6) % respectivamente, mostrando un buen acuerdo entre ambas técnicas. De manera similar a la aleación Zr 8,6 % wt. Al, los experimentos realizados por DSC en esta aleación permitieron detectar señales de reacciones exotérmicas a temperaturas $Tc = (723{,}5 \pm 0{,}6)$, (731±1) y (752,1± 0,5) K para velocidades de calentamiento de 5, 20 y 35 K/min respectivamente. Estas señales llevan a un valor de energía de activación $Q = 2{,}67\ eV$, similar al reportado por Flecht (Flecht, 1990) para el proceso de cristalización de la fase $Zr3Ala$.

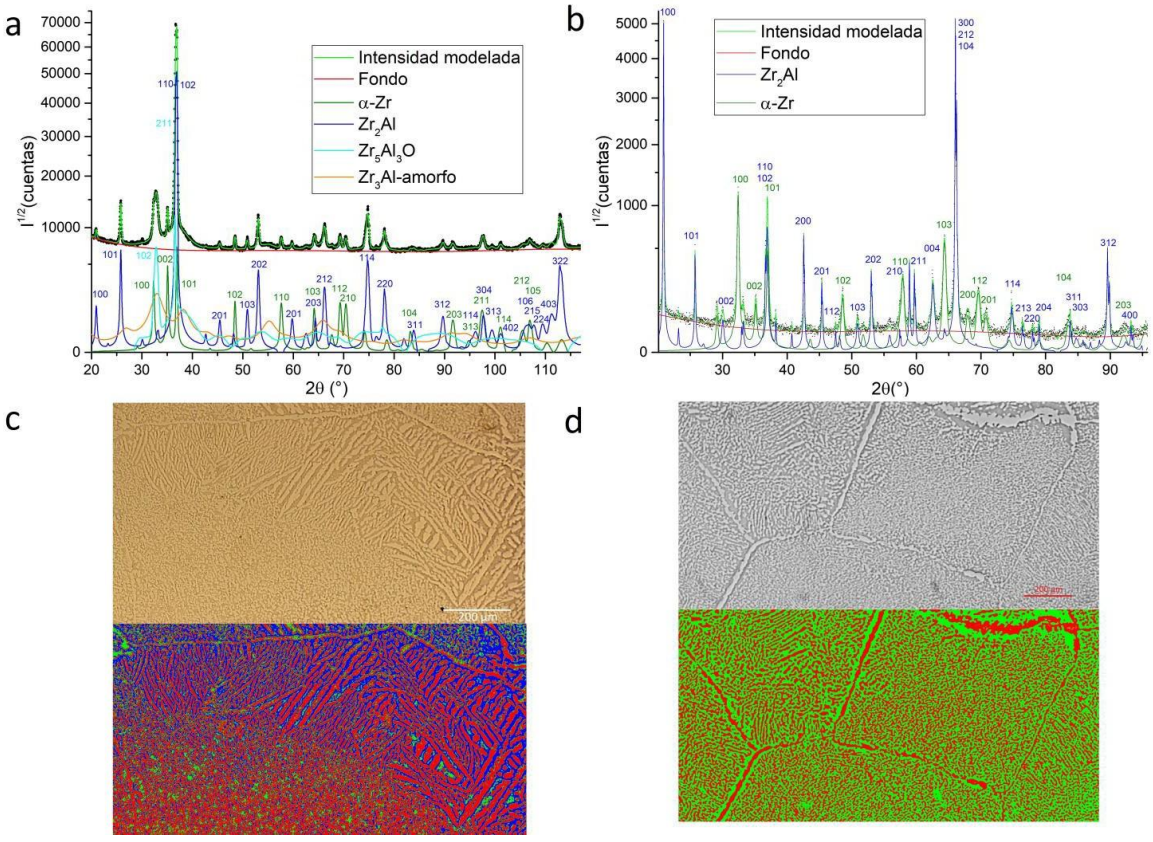


Fig. 2: a-b) Difractogramas experimentales y refinamientos Rietveld de la aleación Zr 8,97 % wt. Al, en estado inicial y tras TT a 1323 K por 137 h. c-d) Micrografías ópticas y análisis de imagen correspondientes a ambas condiciones.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Las observaciones por TEM sobre la aleación Zr 8,97 % wt. dan cuenta de la presencia de una fase amorfa ubicada en la región intergranular de la microestructura, Fig. 3. Entre los granos de Zr_2Al, señalada con una flecha roja, se observa una zona moteada en la imagen de campo claro. Al considerar el patrón de difracción de electrones de dicha zona se distinguen anillos concéntricos difusos y, superpuestos al anillo, nodos de difracción. Para identificar estos nodos se utilizó el software JEMS (Stadelmann, 2003), que permitió indexarlos con la fase $\alpha - Zr$ considerando el eje de zona $[1\bar{1}00]$, mientras que el anillo difuso indexa con una fase $Zr3Ala$ si se asume una distancia interatómica más probable igual a 4,7 Å. Utilizando nuevamente el software Image J se puede medir dicha cantidad -o bien las distancias interplanares- mediante el perfil de intensidad normalizada de electrones difractados $In(r)$; éste sugiere un valor aproximado de 4,84 Å. Si se coloca la apertura de difracción en el nodo sobre el anillo se observa que parte de la contribución proviene de la matriz y del borde de grano de la fase Zr_2Al.

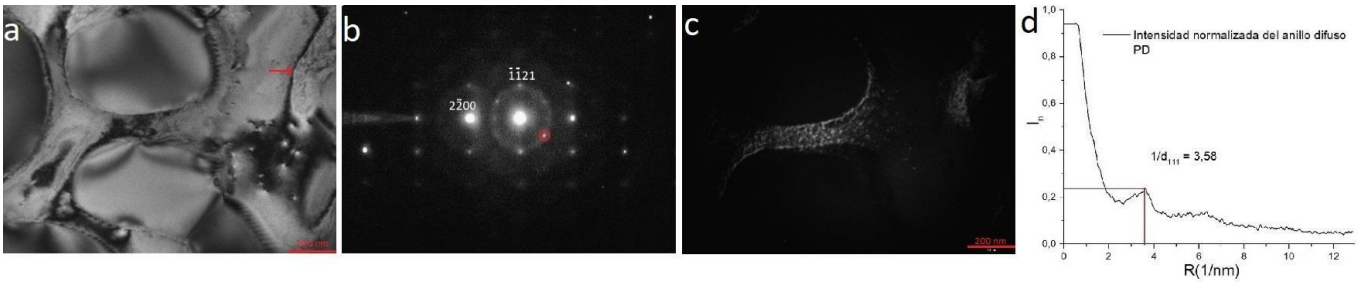


Fig. 3: a) Imagen de campo claro, b) patrón de difracción de la región intergranular, c) imagen de campo oscuro. d) función intensidad de electrones difractados $In(r)$ normalizada del anillo difuso del patrón de difracción.

Conclusiones

La microestructura en las muestras as received de las aleaciones estudiadas tiene carácter heterogéneo y se corresponde con un estado metaestable. En dicho estado coexisten varias fases que no debieran estar presentes en condiciones de equilibrio termodinámico. Se encuentra muy buen acuerdo entre las fracciones en volumen medidas por DRX y las fracciones areales medidas por análisis de imagen cuando la muestra es bifásica, mientras que en muestras multifásicas dichas fracciones concuerdan bajo ciertos supuestos y consideraciones más detalladas. En ambas aleaciones se midieron señales exotérmicas en experimentos DSC, y tanto la temperatura como las energías de activación obtenidas sugieren que se trata de señales de cristalización de la fase $Zr3Ala$.

Por último, la presencia de la fase amorfa $Zr3Ala$ fue evidenciada tanto por DRX como por DSC y al examinar la aleación Zr 8,97 % wt. Al por TEM. Esto sugiere que el proceso de amorfización ocurrió durante la solidificación a velocidades de enfriamiento significativamente menores a las esperadas o bien que para tiempos suficientemente largos, el proceso de amorfización por hidruración de la fase Zr_3Al puede ocurrir a temperatura ambiente y en condiciones normales de humedad.

Referencias

Fecht, H.J., Han, G., Fu, Z. y Johnson, W.L., “Metastable phase formation in the Zr-Al binary system induced by mechanical alloying”, Journal of Applied Physics, 67, 4, (1990).

Geist, D.S., Tsuchiya, Ii, K., Karnthaler, H.P,. Stefanov, G.y Rentenberger, C. “Nanocrystalline Zr3Al made through amorphization by repeated cold rolling and followed by crystallization”, J. All. Comp. 509, 5, (2011).

King, D.J.M., Knowles, A.J., Bowden, D., Wenman, M.R., Capp, S., Gorley, M., Shimwell, J., Packer, L., Gilbert M.R. y Harte, A., “High temperature zirconium alloys for fusion energy”, J. Nuclear Materials, 559, (2022), 153431

Lutterotti L., “Maud: A Rietveld Analysis Program Designed for the Internet and Experiment Integration”, Acta Crystallographica Section A, 56, (2000). DOI:10.1107/S0108767300021954

Mahdouk K. Tamim R., “Thermodynamic reassessment of the Al–Zrbinary system”, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 131, 3, (2018). https://doi.org/10.1007/s10973-017-6635-3

Meng, W.J., Okamoto, P.R., Thompson, Kestel, B.J. y Rehn, L.E. (1988). “Hydrogen induced crystal to glass transformation in Zr_3Al”, Applied Physics L.J. Letters, 53, 19.

Schneider, C. A; Rasband, W. S y Eliceiri, K. W. “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”, Nature Methods, 9, 7, (2012).

Stadelmann, P. “Image analysis and simulation software in transmission electron microscopy”, Microscopy and Microanalysis, 9, S03, (2003).

Tappin, D.K.; Robertson I.M. y Birnbaum, H.K. “On the formation of a periodic surface structure on Zr3Al during anodic dissolution”, Acta Materialia, 44, 2, (1996)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Caracterización de aleaciones de aluminio de la serie 5000 para uso en combustibles nucleares tipo MTR y blancos de producción de radioisótopos por fisión

Characterisation of 5000 series aluminium alloys for use in MTR-type nuclear fuels and irradiation targets

Presentación: 26/09/2025

Michelle Jazmin Faletti[1]
michellefaletti@gmail.com

Director: Juan Manuel Giordano[2]**, Codirector: Daniel Podestá**[2]

1. Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sábato (ITJS), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), CNEA. Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.
2. Departamento de Elementos Combustibles para Reactores de Investigación (ECRI), CNEA. Av. Gral. Paz 1499, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El efecto "dogboning" se da en la fabricación de elementos combustibles tipo MTR, provocando una reducción localizada del espesor del cladding debido a la diferencia de resistencia entre el núcleo y el cladding. En este trabajo se evaluó la viabilidad de reemplazar la aleación de aluminio actualmente utilizada por una de mayor resistencia para minimizar dicho efecto. Se aplicaron técnicas de caracterización de materiales y se analizó el comportamiento de la aleación en el proceso de fabricación, con el objetivo de extender el límite de fabricabilidad de la placa combustible y optimizar su desempeño en reactores de investigación.

Palabras clave: Dogboning, Núcleo, Revestimiento, RA-10, Elementos combustibles.

Abstract

The “dogboning” effect occurs during the fabrication of MTR-type fuel elements, causing a localized reduction in cladding thickness due to the strength differential between the core and the cladding. In this work, the feasibility of replacing the currently used aluminum alloy with a higher-strength variant to minimize this effect was evaluated. Material characterization techniques were applied, and the alloy’s behavior during the manufacturing process was analyzed with the aim of extending the fuel plate’s manufacturability limits and optimizing its performance in research reactors.

Keywords: Dogboning, Meat, Cladding, RA-10, Fuel plates.

Introducción

En los reactores de investigación tipo MTR, los elementos combustibles son de tipo placa. Están formados por un núcleo de compuesto de uranio disperso en una matriz de aluminio, completamente recubierto por un “cladding” de aleación de aluminio (Cunningham, n.d.; Durazzo, 2015; Grossi, 2023). Para alinearse con el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

programa RERTR (Reduced Enrichment for Research and Test Reactors), iniciado en 1978, los reactores de investigación dejaron de usar uranio altamente enriquecido (HEU, >20 % U-235) y adoptaron uranio de bajo enriquecimiento (LEU, <20 % U-235). Este cambio implica una reducción en la cantidad de U-235. Para compensar esto, el programa plantea 4 caminos: aumentar la densidad de uranio en el compuesto de uranio, aumentar la fracción en volumen del compuesto de uranio en el meat, disminuir el número de placas o reducir el espesor de cladding. (Nuclear Regulatory Commission, 1988)

La elección del aluminio como material para los elementos combustibles se basa en sus propiedades: su elevado calor específico y su excelente conductividad térmica facilitan la extracción rápida del calor generado por la fisión; su sección eficaz de captura de neutrones térmicos es muy reducida; su resistencia a la corrosión es buena ya que forma una película pasiva de óxido que protege la superficie. Además, el aluminio tiene un comportamiento predecible bajo irradiación, es abundante, de bajo costo y tiene una buena procesabilidad. (Davis, 1993; Farrell, 2012; Totten, 2019).

La resistencia mecánica del revestimiento de aluminio a la temperatura de laminación en caliente (~500°C) es significativamente menor que la resistencia mecánica del núcleo. Debido a esto, cuando se lamina la placa combustible, ambos materiales se deforman de manera distinta y resulta en engrosamiento del núcleo cerca de los bordes de la placa. Este defecto es conocido como “dogboning” ya que la forma resultante del núcleo es similar a la de un hueso de perro. Este defecto de fabricación es importante ya que el engrosamiento de núcleo viene acompañado de un adelgazamiento localizado del revestimiento de aluminio, comprometiendo el espesor mínimo de cladding, esto puede generar variaciones en el perfil de flujo de neutrones e incrementos locales de temperatura. (López, 2021; Roy, 2023).

Minimizar el dogboning es esencial para extender los límites de fabricabilidad de la placa combustible para poder aumentar la fracción en volumen de compuesto de uranio en el núcleo sin comprometer los parámetros de seguridad. Entre las estrategias para mitigar el dogboning se destacan el uso de aleaciones de aluminio más resistentes a la temperatura de laminación, el control preciso de la reducción de espesor por pasada de laminación, cambios en la geometría del núcleo para compensar la deformación y el agregado de un filler con propiedades mecánicas intermedias que absorba la deformación. (Roy, 2023; Soulami, 2014).

Actualmente, los elementos combustibles del RA-10 se están fabricando con AA 6061, una aleación termotratable, es decir, es endurecible por precipitación de partículas submicroscópicas. El inconveniente con este tipo de endurecimiento es que se pierde cuando se eleva la temperatura del material, como sucede durante la laminación en caliente de las placas combustibles. En este trabajo se evalúa la viabilidad de reemplazar la aleación AA 6061 por AA 5052 cuya resistencia mecánica no depende tanto de la temperatura por no ser termotratable. Además, la AA 5052 es más resistente a la temperatura de laminación, lo que puede tener un impacto significativo en la reducción del dogboning en la placa combustible. (Estévez, n.d.)

Desarrollo

Metodología

En este trabajo se realizaron una serie de pruebas y ensayos con el fin de evaluar el comportamiento de la AA 5052 durante el proceso de fabricación. Algunos de estos ensayos son parte de las instancias de control de calidad de los elementos combustibles y otros se realizaron particularmente para evaluar la aleación 5052 y para la puesta a punto del proceso. Los ensayos realizados son: ensayos de composición química (ICP Óptico, espectrometría de emisión con chispa, EDS), análisis con microscopio de barrido electrónico, metalografías para evaluación de la microestructura del material, ensayo de corrosión generalizada, ensayos de verificación de colaminado (blister test, plegado, grano compartido), ensayo de tracción, pruebas de laminación, pruebas de decapado y metalografías de dogboning.

Para evaluar la microestructura del material se tomaron muestras del material en distintas etapas del proceso y se realizó la preparación metalográfica para revelar los granos. Además, se observó la superficie con microscopio de barrido electrónico (SEM) y se tomaron mediciones del tamaño de los precipitados observados.

Se evaluó la composición química con ICP Óptico, por espectrómetro de emisión con chispa y con EDS. Las diferencias entre los métodos surgen del volumen que se analiza con cada técnica, el espectrómetro de emisión con chispa es un método superficial por lo que la información que brinda es sólo de la porción de material en la que impacta la chispa, en cambio, en el ICP óptico la muestra se disuelve por completo y da información precisa sobre la composición química de toda la muestra. El análisis con EDS es semicuantitativo por lo que la

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

información que brinda no es precisa. Además, se evaluó la presencia de los llamados “venenos nucleares”, que son aquellos elementos que tienen alta sección eficaz de captura neutrónica.

Para el ensayo de corrosión generalizada se colocaron dos placas de aluminio (una 5052 y una 6061) paralelas separadas por una pequeña distancia. Un circuito con aceite a 175°C calentó las placas y en la separación entre las placas un flujo de agua a 37°C extrajo el calor de las mismas. Luego de 600h en estas condiciones se midió el espesor de la capa de óxido formada en cada placa.

El tratamiento de decapado consistió en dos ciclos consecutivos de ataque químico con NaOH y pasivado con HNO_3. Se realizaron 3 pruebas de decapado cambiando el tiempo de ataque químico. Se tomaron mediciones de la rugosidad superficial, se analizó la superficie con microscopio de barrido electrónico y se laminaron conjuntos con estas condiciones de decapado. Con estos conjuntos laminados se realizó el ensayo de grano compartido en el cual se realiza una preparación metalográfica con el fin de observar los granos del material cerca de la interfase marco-tapa. Si un mismo grano está a ambos lados de la interfase se lo considera “grano compartido”. Si a lo largo de la interfaz marco-tapa hay más de 40% de grano compartido se dice que hubo correcta unión metalúrgica entre el marco y la tapa.

Se realizaron 6 ensayos de tracción, de los cuales 2 tuvieron que ser invalidados por no cumplir con la norma.

Para iniciar las pruebas de laminación se fabricaron placas dummy (sin núcleo de uranio). Para esto se formó un conjunto con dos tapas y un marco de aluminio y se realizó una soldadura en los bordes. Los conjuntos ingresaron a un horno durante una hora a 500°C. Luego, se inició la secuencia de laminación en caliente seguida de un tratamiento térmico para aliviar tensiones. Se finalizó con la laminación en frío y el corte de las placas. Estas placas fueron usadas para realizar las pruebas de verificación de colaminado como blister test y plegado. En el blister test se realiza una inspección visual para localizar ampollas generadas por gases ocluidos. En el ensayo de plegado, los recortes de las placas se doblan repetidamente para exigir al material de tal manera que, si el colaminado no es correcto, las tapas se separan del marco.

Una vez que se obtuvo un correcto colaminado con las placas dummy se iniciaron las pruebas de laminación con núcleo. El procedimiento es igual al explicado anteriormente, con la única diferencia de que el marco de aluminio tiene un orificio donde se coloca el núcleo compacto. Luego de la laminación se realizó la metalografía de dogboning. Para esto, se toma una muestra de la placa en el centro de la misma y una muestra donde se encuentra el extremo del núcleo. Se realizó la preparación metalográfica y se tomaron mediciones de espesor de núcleo en la zona media y en el extremo. Se comparó el resultado y se obtiene un porcentaje de engrosamiento de núcleo en la placa combustible. El engrosamiento de núcleo es una de las maneras de medir el efecto de dogboning.

Resultados

La preparación metalográfica permitió evaluar el estado metalúrgico del material en distintas etapas del proceso. Al comparar el sentido transversal y longitudinal al sentido de laminación se observó que los granos estaban alargados y orientados en el sentido de laminación, lo que exhibe la deformación plástica a la que fue sometido el material durante la laminación. Luego del tratamiento térmico la orientación preferencial se pierde, los granos no se observan alargados y son de mayor tamaño. Esto demuestra que, al aumentar la temperatura, se activan los mecanismos de recuperación del material como recristalización y crecimiento de grano. Además, al observar el material con luz polarizada resaltan los precipitados que, por tener una estructura cristalina de menor simetría, reflejan la luz polarizada de manera distinta a la matriz. Luego del tratamiento térmico se observó que la cantidad de precipitados se redujo significativamente.

El SEM permitió visualizar y medir el tamaño de los precipitados en el material. La materia prima contaba con precipitados de entre 2-4 µm, luego de la primera laminación en caliente el tamaño se reduce a 0,5-2 µm y, luego de la segunda laminación en caliente, el tamaño se reduce a 0,4-0,7 µm. De esta manera se comprobó que los precipitados reducen su tamaño al aumentar la temperatura ya que los mismos se disuelven. Además, el SEM permitió observar la superficie del material que, antes del tratamiento de decapado es lisa y luego del mismo es rugosa con hoyuelos debidos al desprendimiento de precipitados.

Los ensayos de composición química por ICP óptico y por espectrómetro de emisión con chispa permitieron comprobar que la composición del material cumplía con la especificación (Tabla 1). El análisis de composición con EDS es semicuantitativo, por lo cual no se incluyen los resultados en la tabla. Se observó la presencia de Hf, B y otros elementos indeseados, por lo que, si se seleccionara esta aleación para los elementos combustibles, debería solicitarse una colada especial libre de venenos nucleares.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1: Composición química de AA 5052.

Elemento	Especificación	ICP Óptico	Espectrómetro
Mg (%)	2,2-2,8	2,4 ± 0,2	2,22 ± 0,02
Si (%)	<0,25	0,100 ± 0,020	0,119 ± 0,005
Cu (%)	<0,1	0,023 ± 0,002	0,0219 ± 0,0002
Cr (%)	0,15-0,35	0,141 ± 0,014	0,179 ± 0,001
Fe (%)	<0,4	0,261 ± 0,026	0,277 ± 0,004
Zn (%)	<0,1	0,024 ± 0,002	0,0132 ± 0,0005
Mn (%)	<0,1	0,049 ± 0,005	0,0466 ± 0,0003
Hf (ppm)	-	<5	0,0510
B (ppm)	-	12,7 ± 1,3	15
Co (ppm)	-	<5	<5
Cd (ppm)	-	<5	10
Li (ppm)	-	<5	3

El ensayo de corrosión generalizada presentó anomalías, por lo que los resultados obtenidos se descartaron y, debido al limitado tiempo disponible, no se pudo repetir el ensayo.

En la Fig. 1 se muestra la superficie luego del decapado y una de las metalografías de grano compartido. En la Tabla 2 se muestra la rugosidad obtenida con los distintos tratamientos de decapado y el porcentaje de grano compartido en cada caso. Se observa que a mayor tiempo de ataque químico se obtiene mayor rugosidad y, a su vez, mayor porcentaje de grano compartido.

Tabla 2: Resultados obtenidos con distintas condiciones de decapado.

Decapado	Tiempo de ataque (s)	Rugosidad (Rq)	Grano compartido (%)
DEC 1	100	0,482 ± 0,001	55
DEC 2	120	0,499 ± 0,001	78
DEC 3	140	0,549 ± 0,001	83

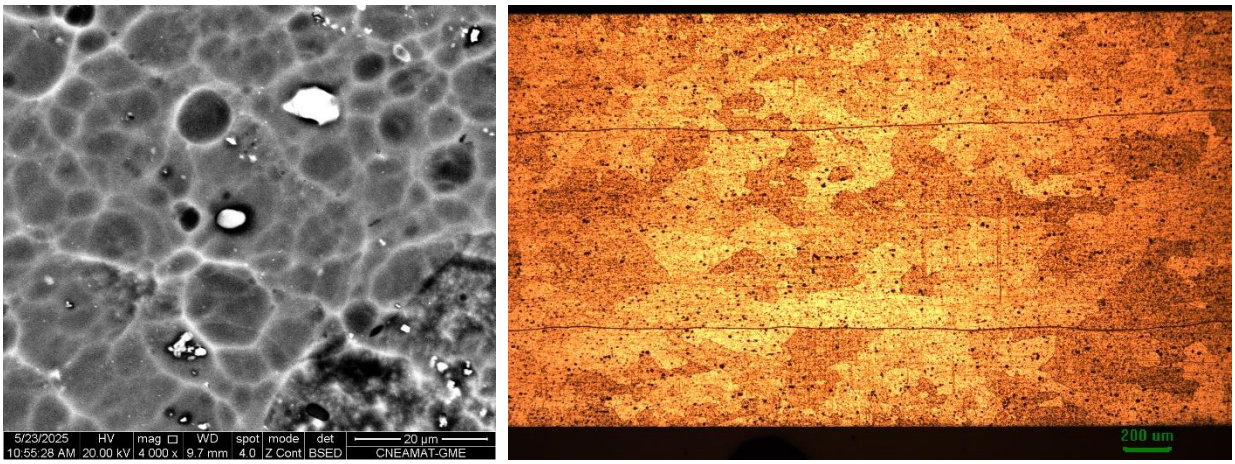


Figura 1: Imagen SEM después del decapado (izquierda). Metalografía de grano compartido (derecha)

En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos de los ensayos de tracción. Además, la Tabla 4 compara las propiedades de 5052 y 6061, se observa que la 5052 es superior en las tres propiedades.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 3: Resultados obtenidos de los ensayos de tracción en 5052.

	Tensión de fluencia σ_{YS} (MPa)	**Resistencia a la tracción σ_{UTS} (MPa)**	**Elongación (%)**
1	161,34 ± 2,3	198,20 ± 1,8	15,05 ± 0,45
2	161,69 ± 2,3	195,26 ± 1,8	14,82 ± 0,44
3	139,85 ± 2,0	184,01 ± 1,7	19,50 ± 0,58
4	140,36 ± 2,0	189,64 ± 1,7	17,26 ± 0,52

Tabla 4: Comparación de propiedades de 5052 y 6061.

	Tensión de fluencia σ_{YS} (MPa)	**Resistencia a la tracción σ_{UTS} (MPa)**	**Elongación (%)**
Promedio 5052	150,81	191,78	16,66
Promedio 6061	119,32	146,16	15,03

Las pruebas de laminación se iniciaron con placas “dummy” hasta obtener un correcto colaminado. Con el blister test se pudieron localizar ampollas (Fig. 2), todas halladas en los bordes de la placa cercanas al cordón de soldadura, lo que podría indicar que, cambiando los parámetros de soldadura se podría reducir la cantidad de ampollas. Con el ensayo de plegado se pudo comprobar el correcto colaminado de las placas (Fig. 2). Durante la laminación de las placas se observó que la fuerza separatriz de los rodillos es 50% mayor para la 5052 que para la 6061, de esta manera se demuestra que la 5052 tiene mayor resistencia mecánica a la temperatura de laminación.

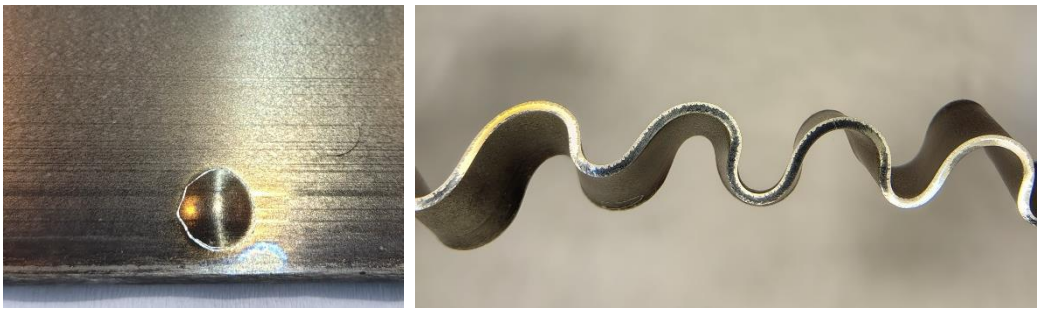


Figura 2: Ampolla detectada con blister test (izquierda), ensayo de plegado aprobado (derecha)

Finalmente, se laminaron placas con núcleo de uranio depletado de las cuales se tomaron muestras para realizar la metalografía de dogboning (Fig. 3). Con 6061 el engrosamiento de núcleo es de 31%, mientras que con 5052 el engrosamiento de núcleo se reduce a 11%. Este resultado comprueba que usar una aleación que tenga mayor resistencia mecánica a la temperatura de laminación resulta en una importante reducción del efecto dogboning en las placas combustibles.

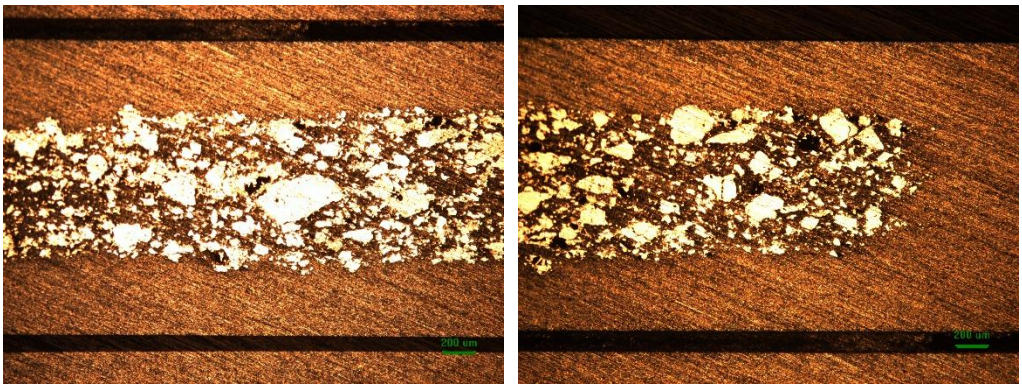


Figura 3: Metalografía de dogboning en 5052, zona media (izquierda) y extremo (derecha)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

En este trabajo se exploró la viabilidad de reemplazar la aleación de aluminio usada en los elementos combustibles por una de la serie 5xxx. Para caracterizar al material se realizaron ensayos de composición química, ensayos de tracción, un ensayo de corrosión generalizada, análisis con SEM y se evaluó el estado metalúrgico del material por preparación metalográfica. En cuanto a la fabricación de las placas, se comprobó que la aleación 5052 se adapta correctamente, aunque deben hacerse más pruebas para poner a punto el proceso y asegurar el colaminado de las placas a lo largo de la producción.

Finalmente, al analizar las metalografías de dogboning obtenidas con 5052 se observa que el defecto de dogboning se redujo significativamente. Esto confirma que aumentar la resistencia del cladding a la temperatura de laminación disminuye el efecto de dogboning. Reducir el efecto de dogboning significa superar los límites de fabricabilidad de la placa combustible y permitiría aumentar la fracción en volumen del compuesto de uranio en el núcleo y así puede tener un impacto directo en la eficiencia de los elementos combustibles. Si bien los resultados obtenidos son positivos se debe estudiar el comportamiento del material bajo irradiación y poner a punto el proceso de fabricación.

Referencias

Cunningham, J. E., & Boyle, E. J. (n.d.). MTR-type fuel elements [Informe interno]. Comisión Nacional de Energía Atómica.

Davis, J. R. (1993). Aluminum and aluminum alloys (ASM specialty handbook). ASM International.

Durazzo, M., & Riella, H. G. (2015). Procedures for manufacturing nuclear research reactor fuel elements [Informe técnico]. Centro Atómico Constituyentes, Comisión Nacional de Energía Atómica.

Estévez, E. A., Markiewicz, M., & Gerding, R. (n.d.). Diseño del elemento combustible para el RA-10 [Documento interno]. Comisión Nacional de Energía Atómica.

Farrell, K. (2012). Performance of aluminum in research reactors. In J. R. Davis (Ed.), Comprehensive nuclear materials (pp. 357–378). Elsevier.

Grossi, R. M., Liou, J., & Tang, X. (2023). Research reactors. IAEA Bulletin. https://www.iaea.org/resources/bulletin/research-reactors

López, M., Gribaldo, F. R., Olivar, E. N., & Picchetti, B. (2021). Estudio del dog-bone en el proceso de fabricación de miniplacas de U-Mo-Zry-4 [Informe técnico].

Nuclear Regulatory Commission, Office of Nuclear Reactor Regulation. (1988). Safety evaluation report related to the evaluation of low-enriched uranium silicide-aluminum dispersion fuel for use in non-power reactors. Washington, DC: Author.

Roy, V., & Sharma, A. (2023). Investigation of dog-boning & fishtailing defects in plate type dispersion fuel rolling: Insights from finite element analysis and defect minimization techniques. Nuclear Engineering and Design, 414, 112634. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2023.112634

Soulami, A., Lavender, C. A., Paxton, D. M., & Burkes, D. (2014). Rolling process modeling report: Finite-element prediction of roll separating force and rolling defects (ORNL/TM-2014/123). Oak Ridge National Laboratory. https://doi.org/10.2172/1173619

Totten, G. E., Tiryakioglu, M., & Kessler, O. (2019). Encyclopedia of aluminum and its alloys. Taylor & Francis.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Análisis de transformaciones de fases en aceros inoxidables dúplex mediante técnicas dilatométricas y metalográficas

Analysis of phase transformations in duplex stainless steels using dilatometric and metallographic techniques

Presentación:10/08/2025

Mauro Esteban Guerra[1]
me.guerra.fi@gmail.com

Directores: Mariana Poliserpi[1], **Gerardo Daniel González**[1,2], **Nicolás Irriberri**[3]

1. Universidad Nacional del Comahue, Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica Aplicada, Argentina
2. CONICET, Consejo de investigaciones Científicas y Técnicas, CABA, Buenos Aires, 1033, Argentina
3. Comisión Nacional de Energía Atómica, Gerencia de Materiales, Argentina.

Resumen

Los aceros inoxidables dúplex (DSS) presentan dos fases, 50% ferrita y 50% austenita. Como resultado de su microestructura balanceada, poseen mejores propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión que otros aceros inoxidables. En este trabajo probetas de DSS se someterán a ciclos térmicos utilizando un dilatómetro DIL-805-A. Con los datos provistos por el dilatómetro, y realizando el análisis metalográfico en muestras extraídas de dichas probetas, se estudiará el efecto de los ciclos térmicos sobre la microestructura. El objetivo de esta investigación es relacionar las transformaciones de fases inducidas en el dilatómetro con aquellas que ocurren en la ZAC de soldaduras GMAW-PP en estos aceros.

Palabras clave: dúplex, dilatometría, GMAW-PP.

Abstract

Duplex stainless steels (DSS) have two phases: 50% ferrite and 50 % austenite. As a result of this balanced microstructure, they present better corrosion resistance and mechanical strength properties than other stainless steels. In this study, DSS specimens will be subjected to different thermal cycles using a DIL-805-A dilatometer. With the data provided by the dilatometer, and the metallographic analyses of samples extracted from these specimens, the effect of thermal cycles on the microstructure will be studied. The aim of this investigation is to correlate the phase transformation induced in the dilatometer with those that take place in the HAZ of GMAW-PP welds on these steels.

Keywords: Duplex, dilatometry, GMAW-PP.

Introducción

Los DSS son utilizados en la industria de extracción hidrocarburífera, por ejemplo, en estructuras *off-shore*, y plantas petroquímicas, o ductos de trasporte, donde se requieren de sus buenas propiedades de resistencia a la corrosión y resistencia mecánica (Koniorczyk, 2021). Presentan en general una mayor resistencia mecánica que los aceros inoxidables austeníticos. Su microestructura se constituye por dos fases, ferrita (δ) y austenita (γ),

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

normalmente en un balance aproximado de 50%-50%. La misma se logra a partir de una solidificación inicial de la fase ferrita δ; para después, a través de una transformación en estado sólido, formar la fase γ inicialmente en bordes de grano de la fase δ. Dependiendo de qué tan lenta sea velocidad de enfriamiento, puede formarse austenita Widmanstätten a partir de la austenita intergranular, y finalmente austenita intragranular. Es importante señalar que la microestructura final alcanzada, en particular el balance δ/γ, es fuertemente dependiente de la velocidad de enfriamiento y la composición química del acero (Lippold, 2005).

Una tecnología aplicable para realizar uniones soldadas en estos materiales es el proceso de soldadura GMAW-PP; en el que el ciclo eléctrico aplicado emplea un pulso de corriente de baja frecuencia que se superpone a otro pulso de corriente de alta frecuencia (Fig. 1a), posibilitando reducir el aporte de calor y mejorar la conformación de la junta. Las características de este permiten un mejor control del calor aportado, y son de especial interés para ajustar la microestructura de la zona afectada por el calor, la cual es la porción del metal soldado adyacente al metal de soldadura que no se funde durante el propio proceso de soldeo, pero sí experimenta cambios microestructurales y de sus propiedades mecánicas (Lippold, 2005) (Scotti, 2014).

En este trabajo se realizaron estudios sobre probetas de DSS, las cuales se sometieron a ciclos térmicos dentro de un dilatómetro. También se efectuó un análisis metalográfico en las secciones transversales de dichas probetas, y una medición de dureza HV. Los resultados experimentales fueron comparados con los obtenidos en soldaduras GMAW-PP realizadas en chapas de DSS, a la vez que permitieron determinar y confirmar ciertas características de los fenómenos relacionados a las transformaciones de fase en estos aceros. Los estudios se fundamentan en función de lograr una mejor comprensión de los procesos transformaciones de fases que experimentan estos materiales, con el fin de impulsar avances en la ingeniería de su soldadura.

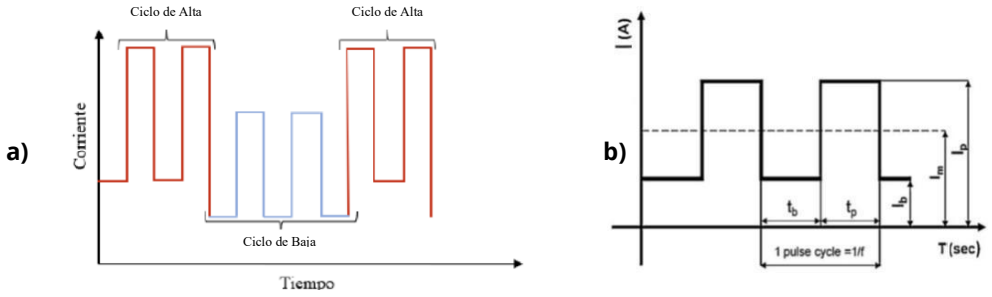


Figura1: a) Ciclos eléctrico de GMAW-PP. b) Forma de onda y sus parámetros eléctricos para GMAW-PP.

Desarrollo

Sobre cinco probetas cilíndricas de 10 mm de largo, 4 mm de diámetro exterior y un agujero interior de 2 mm; se efectuaron ciclos térmicos en un dilatómetro DIL850A. En la Tabla 1 se detallan dichos ciclos.

Tabla 1: Ciclos térmicos en dilatómetro

Probeta	Rampa de calentamiento	Temperatura máxima	Tiempo a temperatura máxima	Rampa de enfriamiento
A	5 °C/s	1380 °C	5 s	5 °C/s
B	50 °C/s	1380 °C	5 s	5 °C/s
C	100 °C/s	1300 °C	5 s	5 °C/s
D	150 °C/s	1380 °C	5 s	5 °C/s
E	235 °C/s	1300 °C	5 s	5 °C/s

Posteriormente, se extrajeron porciones transversales de las probetas, cuyas superficies fueron preparadas para su evaluación metalográfica. Esta parte incluyo pulido abrasivo con lijas hasta grano 1500, para acabar con un pulido final utilizando una suspensión de pasta diamantada de 1µm. Para culminar la preparación superficial se aplicó un ataque químico con reactivo *Beraha's* (100 ml de agua destilada, 20 ml de HCl y 0.7g de metabisulfito de potasio). Se obtuvieron micrografías con aumento de 100X correspondientes a las superficies preparadas de cada probeta, donde se utilizó un microscopio óptico LEICA DMI3000M. Se midió dureza Vickers con un durómetro Future-Tech FM700 utilizando una carga de 1 kg durante 10 segundos sobre la superficie de cada muestra. Se realizaron cuatro improntas por probeta, una en cada semieje de la sección circular.

Estos resultados son contrastados con los obtenidos previamente de soldaduras a tope, donde se registraron los ciclos térmicos con termocuplas tipo K de 0.9 mm sobre la ZAC adyacente al cordón soldado. Sobre estas soldaduras también se extrajeron porciones que fueron preparadas, tal como ha sido descripto, para analizarse metalográficamente y realizar mediciones de dureza. Los ciclos térmicos del dilatómetro buscan emular a los registrados en las soldaduras (Fig. 7c).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Las soldaduras se realizaron con un equipo multiprocesos ESAB Mig U5000i que cuenta con un panel controlador ESAB Aristo U82. El desplazamiento de la torcha se automatizó mediante el sistema de control Railtrac FW1000. El alambre de aporte fue ER2209, y se empleó una chapa de DSS 2205 de ¼" de espesor. Los parámetros de soldadura configurados previamente en el equipo se detallan en la Tabla 2 y se representan en la Fig. 1b. Salvo que se indique lo contrario, el gas de protección utilizado fue argón.

Tabla 2: Parámetros de Soldadura

Parámetro de Soldadura	**Ciclo**	**Ciclo de Baja**
Corriente pico *Ip*	320 A	250 A
Corriente base *Ib*	80 A	50 A
Tiempo de pico *tp*	2.5 ms	2.5 ms
Frecuencia *f*	250 Hz	150 Hz
Tensión *V*	28 V	24 V
Velocidad de torcha *S*	30 cm/min	30 cm/min
Velocidad de alimentación	6 m/min	4 m/min
Tiempo de soldadura *t*	0.3 s	0.3 s
Periodo *P*	4 ms	6.67 ms
Tiempo de base *tb*	1.5 ms	4.17 ms

Resultados de dilatometría

En las Fig. 2 a 5 se grafican los ciclos de deformación ΔL vs T; y el coeficiente de dilatación térmica α en el calentamiento y enfriamiento de las probetas A a E. Considerando un modelo unidimensional de dilatación térmica (fundamentado en la esbeltez de las probetas), dicho coeficiente se entiende como el factor de proporcionalidad entre las de formaciones y las variaciones de temperatura $\delta L=\alpha\ \delta T$. Considerando variaciones finitas pero pequeñas de temperatura, se puede llegar a la relación $\alpha\approx(\Delta T)/\partial T$. Utilizando este modelo se llega a obtener el coeficiente α presentado en los gráficos. Para lograr tales gráficos se suavizó la curva $\Delta L/L_0$ vs T, y se derivó dicha curva para obtener α; graficándose para el calentamiento y enfriamiento por separado.

En la Fig. 2a se presenta la variación de longitud de la **probeta A**, respecto de la temperatura. En la Fig. 2b se observa que α aumenta con la temperatura hasta aproximadamente 1100°C, después disminuye, y a partir de 1210°C aumenta hasta 1328°C, aproximadamente. En la Fig. 2 – c se observa que el coeficiente de dilatación térmica presenta variaciones importantes en el rango de temperaturas que va desde 1100 ° C a 700 ° C, adoptando valores positivos. En la Fig. 3 – a se presenta la variación de longitud de la **probeta B**, respecto de la temperatura. La Fig. 3b muestra que α aumenta hasta 1330°C, disminuye y luego aumenta bruscamente. Durante el enfriamiento (Fig. 3c) se observa que el coeficiente de dilatación térmica presenta variaciones importantes adoptando valores positivos y negativos. En la Fig. 4a se presenta la variación de longitud de la **probeta D**, respecto de la temperatura. La Fig. 4b muestra que α aumenta progresivamente hasta 1360°C y luego aumenta bruscamente hasta 1380°C. Durante el enfriamiento se observa un comportamiento análogo al descripto en a Fig. 3c, por lo que no se incluyó en este trabajo. Las probetas **A**, **B** y **D** son mencionadas primero, debido a que su temperatura máxima de 1380 °C es crucial para analizar las transformaciones.

En cuanto a la **probeta A**, sabiendo que la fase γ es más compacta que la ferrita, la transformación de γ a ferrita δ implica una expansión. Siendo también que el ciclo sobre A produce ferritización completa (Fig. 2b) y que no hay dilatación durante el periodo isotérmico de 5 segundos, entonces la transformación γ→δ se debió darse entre 1210°C – 1328°C. Con respecto a la **probeta B**, la dilatación que se observa al enfriar, hasta 1277°C (Fig. 3c), es indicativo de la que la transformación γ→δ se continúa dando aún durante el enfriamiento, ya que un valor de $\alpha< 0$ al enfriar implica que la muestra se dilata aun cuando la temperatura disminuye. En la **probeta D** se observa un comportamiento análogo al de la probeta B, solo que la ferritización comienza a temperaturas mayores en el calentamiento (1360°C) y termina a temperaturas menores (1250°C). Esto se interpreta como un efecto cinético sobre la ferritización: debido a que el calentamiento se acelera desde la probeta A hasta la E, se retrasan tanto el inicio como el final de la transformación γ→δ; fundamentalmente porque el nuclear y hacer crecer la fase δ conlleva un cierto tiempo debido a la naturaleza difusiva de las transformaciones de fase.

Las Fig. 5a y c corresponden a las **probetas C y E** (temperatura máxima de 1300 °C), donde se logró ferritización solo en los bordes de las muestras, y una transformación parcial en su interior. Vuelven a aparecer los picos de α al final del calentamiento que se relacionan con la ferritización (Fig. 5b y d), un valor negativo de α que indica ferritización aun cuando se enfría; y picos al enfriar, asociados con el crecimiento de austenita, análogos a la Fig. 3c. En todas las curvas de calentamiento, como en el enfriamiento de cada una de las probetas analizadas, se

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

observa un pico de α alrededor de 500°C, que, según la bibliografía, corresponde a la transformación de δ en la fase *alpha martensite* (α') (Koniorczyk, 2021). También se aprecian picos de α al enfriar, entre las temperaturas de 700-1100°C, que pueden asociarse a la nucleación y crecimiento de granos de γ.

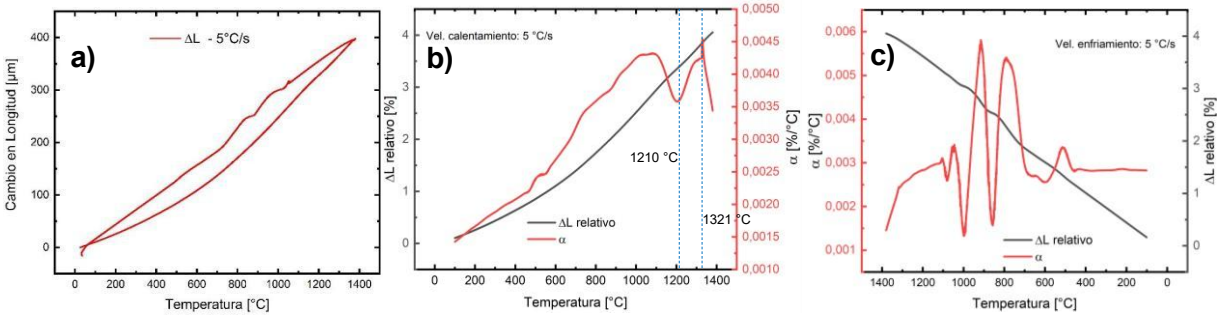


Figura 2: Ciclo en probeta A. a) ΔL vs T; b) α vs T (calentamiento); c) α vs T (enfriamiento). En todos los gráficos las líneas punteadas azules encierran las temperaturas donde se da la ferritización.

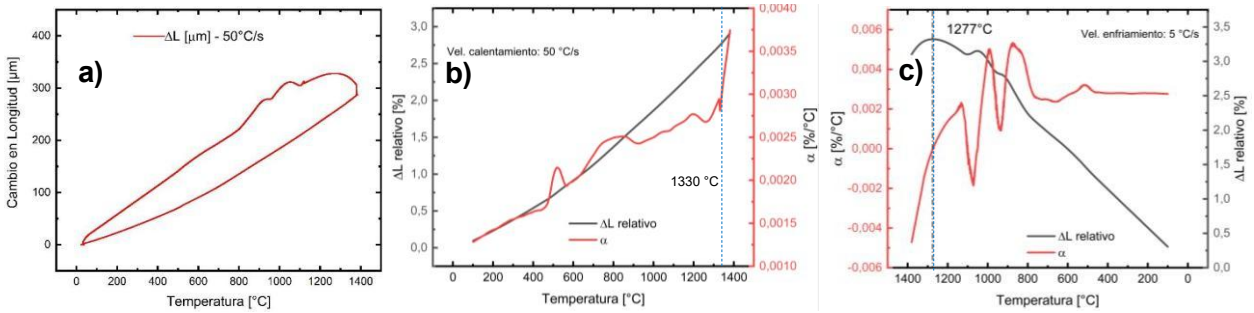


Figura 3: Ciclo en probeta B.: a) ΔL vs T; b) α vs T (calent.); c) α vs T (enfr.).

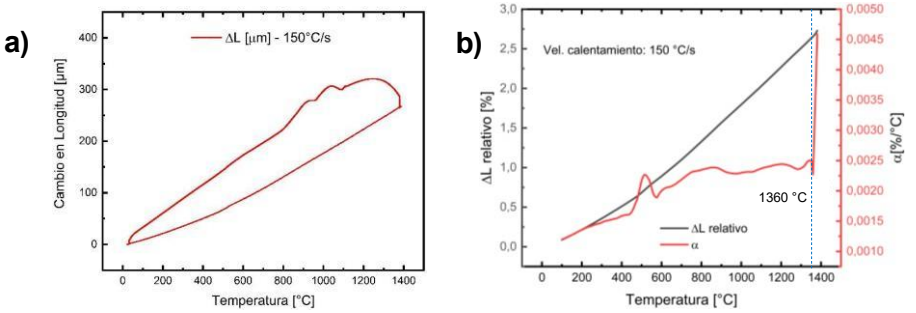


Figura 4: Ciclo en probeta D: a) ΔL vs T; b) α vs T (calent.).

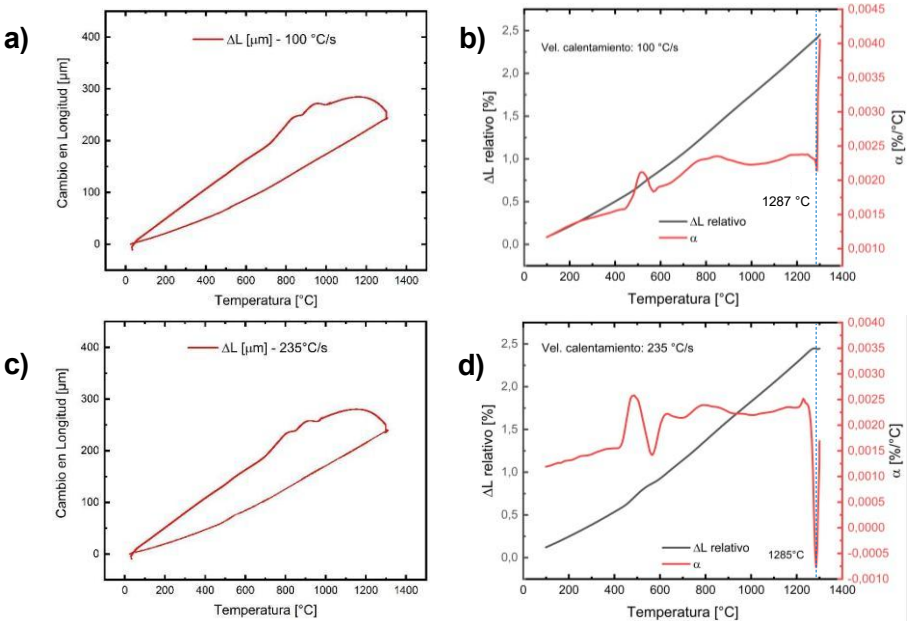


Figura 5: Ciclo en probeta C: a) ΔL vs T; b) α vs T (calent.). Ciclo en probeta E: c) ΔL vs T; d) α vs T (calent.).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

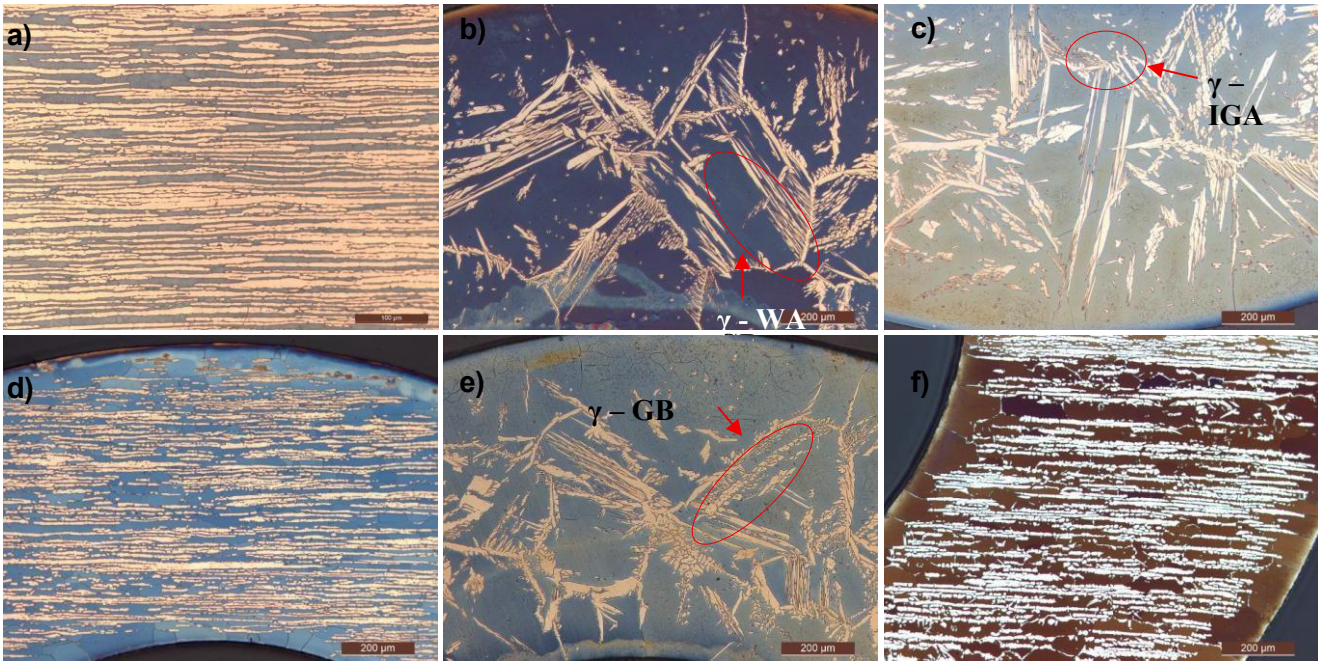


Figura 6: Micrografías sobre las superficies preparadas de las probetas: a) metal original, b) ciclo A, c) ciclo B), ciclo C, e) ciclo D, y f) ciclo E. Magnificación 100x. Se ilustran también los tipos de austenita: γ – GB (austenita intergranular); γ – WA (austenita Widmanstatten) y γ – IGA (austenita intragranular)

Analizando las metalografías de la Fig. 6, se tiene que el metal original (Fig. 6a) presenta una micro-estructura balanceada con granos de δ y γ, alargados en el sentido de laminación previo. La **probeta A** (la de calentamiento más lento, Fig. 6b), ya no presenta la microestructura original, sino se observan granos de γ-intergranular, γ - Widmanstatten, y γ- intragranular; además de presentar crecimiento de grano. Esto indica una ferritización completa del material y formación de γ durante el enfriamiento. Se observa también un desbalance δ/γ respecto a la microestructura original, es decir, se evidencia mayor porcentaje de δ. La **probeta B** (Fig. 6c) también muestra las distintas morfologías de austenita, indicando igualmente su formación durante un enfriamiento que sucedió a una ferritización completa; no obstante, no se aprecia tanto crecimiento de grano comparando con la probeta A. En la **probeta C** (Fig. 6d) se observan granos de δ en el exterior de la muestra, y granos de γ transformados de manera parcial en el interior: esto implica una transformación parcial de γ. Hay que tener en cuenta que esta probeta no llegó a la temperatura de A, B, y D (1380°C); solo llegó a 1300°C. Lo anterior es indicativo de que la ferritización se da a temperaturas mayores a 1300°C. La **probeta D** (Fig. 6e) revela una microestructura muy semejante a las probetas A y B: granos γ de distinta morfología en una matriz de δ. La **probeta E** (la de calentamiento más rápido, Fig. 6f), también presenta características microestructurales similares a las de la probeta C: granos de γ parcialmente transformados. Téngase en cuenta que esta última probeta tampoco superó los 1300°C.

Resultados de los ensayos sobre las soldaduras GMAW-PP y microdureza a probetas de dilatometría

Comparando con micrografías obtenidas de la ZAC de soldaduras GMAW-PP (Fig. 7–a y Fig.7–b) se aprecia un claro parecido microestructural entre las probetas que superaron los 1300°C (A, B y D) con la ZAC de alta temperatura (HTHAZ); y entre las que no superaron esa temperatura (probetas C y E) en relación a la ZAC de baja temperatura (LTHAZ). Existen autores que discriminan entre estas sub-zonas para discriminar las porciones del metal base que logran o no transformar completamente a ferrita (Westin, 2024). Esta similitud sugiere que fue posible obtener una semejanza entre los ciclos térmicos inducidos en el dilatómetro y los registrados por las termocuplas al soldar en la Fig. 7 – c, que se comprueba al comparar los cambios microestructurales.

Una comparación de durezas de las probetas (Tabla 3), respecto a barridos de durezas medidos en secciones transversales a la soldadura (Fig. 7d) permite encontrar otra similitud entre las durezas de la ZAC y las probetas tratadas térmicamente: En la Fig. 7d, la zona entre líneas indica la porción del barrido de dureza que corresponde al metal de soldadura. Nótese que en todos los barridos los valores de dureza presentan un mínimo relativo en los bordes del metal de soldadura (donde cruzan las líneas punteadas): justo donde se encuentra la ZAC; siendo además esos valores aproximadamente iguales o menores a 250HV para las soldaduras donde se usó argón puro, Ar+4%N y Ar+6%N. Se determina entonces, que los valores de dureza HV correspondientes a las probetas, están en el orden de los medidos en la ZAC de las soldaduras, revelando así una semejanza más entre estas dos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

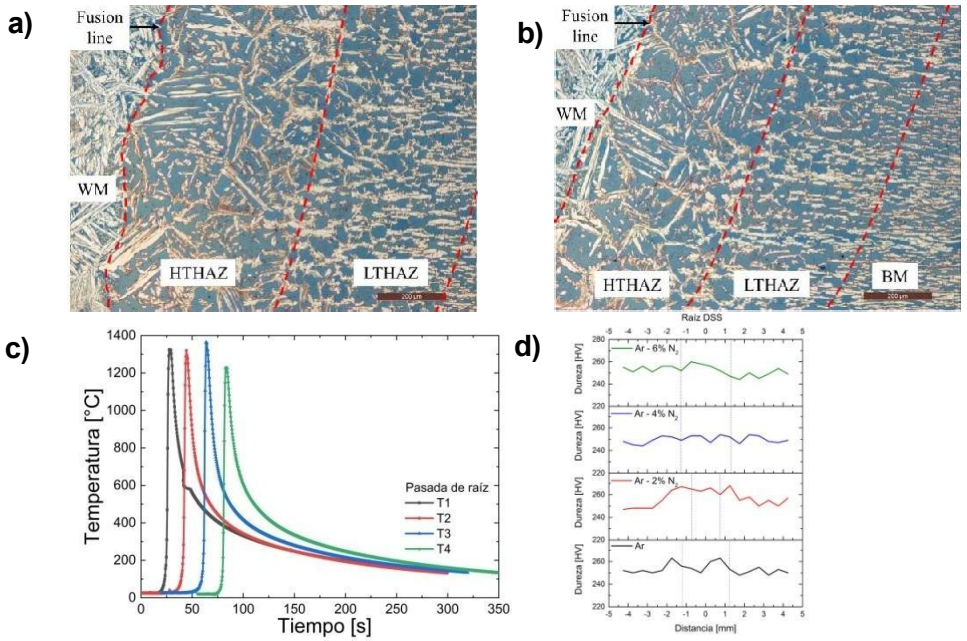


Figura 7: Ensayos sobre soldaduras: a) y b) Metalografías (x100) de la soldadura a través de la ZAC utilizando Ar como gas. c) Ciclos térmicos en la ZAC. d) Durezas obtenidas con distintos gases (Ar; Ar+2%N; Ar+4%N; Ar+6%N)

Tabla 3: Valores del ensayo de microdureza.

Probeta	HV1	Desvío estándar HV1	HRc	Desvío estándar HRc
A	248	8	21.9	1.5
B	248	5	22.0	0.9
C	241	3	20.6	0.7
D	247	9	21.7	1.6
E	244	2	21.3	0.4

Conclusiones

Los resultados metalográficos y de microdureza dan cuenta de que el ciclo térmico del dilatómetro permite reproducir parcialmente al ciclo térmico dado en la ZAC de soldaduras sobre DSS con GMAW-PP. Los análisis con dilatometría permiten identificar cambios de fase durante condiciones similares a los ciclos térmicos en la ZAC de DSS soldados con GMAW-PP, además de distinguir fenómenos como la ferritización durante el calentamiento, y la formación de γ y de α' durante el enfriamiento. También se comprueba que, en las condiciones de ensayo, la ferritización es más dependiente de la temperatura que de la velocidad de calentamiento, siendo mayor a 1300 °C para las velocidades empleadas. No es menor mencionar que a pesar de las altas rampas térmicas, semejantes a las experimentadas durante la soldadura, igualmente fue posible ferritizar. Este trabajo permite proyectar futuros experimentos, donde fenómenos microestructurales dados en procesos de soldadura puedan ser estudiados a través de técnicas como la dilatometría y la metalografía, con el objetivo de analizar y comprender las transformaciones de fase que pueden darse en DSS bajo ciertos parámetros de soldadura.

Referencias

Lippold, J. C.; Kotecki, D. J. (2005) Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels. Ed.Wiley. ISBN: 9780471473794. Págs. 234-239.

Koniorczyk, P.; Sienkiewicz, J.; Zmywaczyk, J.; Debski, A.; Zielinski, M.; Preiskorn, M. (2021) Effect of Microstructure on Thermophysical Properties of Heat-Treated Duplex Steel. Materials, 14, 6043.

Scotti,A; Ponomarev,V. (2014) SoldagemMIG/MAG. Segunda edición. Ed. Artliber. ISBN: 9788588098428. Pags. 189-215.

Westin, E. M.,Wessman, S. (2024) Characteristics of high-temperature heat-affected zones in duplex stainless steels. Weld World 68, 1981–1997. https://doi.org/10.1007/s40194-024-01715-7

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Brazo robótico para el posicionamiento de probetas sometidas a ensayos de impacto dentro de celdas calientes

Robotic arm for positioning specimens subjected to impact tests inside hot cells

Presentación: 26/09/2025

María Vanessa Lopez Freitez
Marivanelopez@gmail.com

Directora: Nora Viviana Loureiro

División Comportamiento y Manejo de EECC irradiados, Gerencia Combustibles Nucleares, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Av. Del Libertador 8250, CABA, Argentina.

Resumen

Ante la necesidad de establecer un sistema de posicionamiento de muestras irradiadas para ser ensayadas dentro de celda, se estudiaron diferentes alternativas. El proyecto se desarrolló en varias etapas, que incluyeron la selección, planificación, diseño, instalación, capacitación, pruebas y optimización de tiempos, con el objetivo de lograr una integración óptima del robot. Se realizaron diversos diseños y adaptaciones con el fin de llevar a cabo los ensayos de manera fidedigna, tales como el diseño de diferentes modelos de las pinzas, la selección del material para dichas pinzas, la adaptación de la batería de la memoria del robot, entre otros.

Palabras clave: brazo robótico, posicionamiento, pinzas, ensayo de impacto.

Abstract

Given the need to establish a positioning system for irradiated samples to be tested within the cell, various alternatives were studied. The project was developed in several stages, including selection, planning, design, installation, training, testing, and time optimization, with the goal of achieving optimal robot integration. Various designs and adaptations were made to carry out the tests reliably, such as the design of different grippers models, the selection of grippers materials, and the adaptation of the robot memory battery, among others.

Keywords: robotic arm, positioning, grippers, impact tests.

Introducción

El propósito de este proyecto es la integración de un brazo robótico en la instalación CELCA operado desde un computador por el personal de la instalación. El brazo robótico se encuentra ubicado dentro de celda y es controlado desde la zona operativa.

“La instalación CELCA (Celdas Calientes) se encuentra ubicada en el Edificio LAPEP del Centro Atómico Ezeiza (CAE), a 40 km de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires. El CAE está ubicado en la municipalidad de Ezeiza, provincia de Buenos Aires” (Comisión nacional de energía atómica [CNEA], 2024, p. 06).

La instalación está dedicada a la realización de ensayos mecánicos y metalúrgicos sobre materiales irradiados provenientes de centrales nucleares y reactores de investigación. Estos ensayos se llevan a cabo dentro de celdas mediante el uso de telemanipuladores, lo que implica ciertas limitaciones operativas. “Su objetivo principal es

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

realizar los diferentes ensayos de forma óptima y fidedigna reproduciendo las condiciones con las que se evalúan en material no irradiado, también poder caracterizar los materiales luego de ser irradiados con el fin de poder determinar su tiempo de vida" (CNEA, 2024, p. 06). No obstante, las tareas dentro de las celdas resultan complejas debido a que deben ejecutarse exclusivamente mediante telemanipuladores y herramientas especialmente adaptadas para la celda.

Entre los estudios metalográficos que se pueden realizar en la instalación se incluyen: preparación metalográfica, microscopia óptica, microdureza, microscopia electrónica de barrido, espectrometría por dispersión energía (EDS) y preparación de muestras para microscopía electrónica de transmisión (TEM). En cuanto a los ensayos mecánicos, se pueden ejecutar pruebas de impacto, tracción, plegado y fatiga.

El ensayo de impacto se realiza con un equipo marca Wolpert, que permite realizar ensayos de tipo Charpy e Izod, cuenta con un sistema calefactor y enfriador ubicado dentro de una de las celdas de la instalación, para este ensayo, se analizaron distintas alternativas con el propósito de lograr un posicionamiento preciso de las probetas, cumpliendo con la norma ASTM E23 "Standard Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials". Esta norma "describe los procedimientos para realizar ensayos de impacto utilizando probetas entalladas, como los ensayos de Charpy e Izod, con el fin de determinar la energía adsorbida por el material durante la fractura" (ASTM International, 2024, p. 01).

Dada la complejidad del posicionamiento preciso que requiere este ensayo, se evaluaron diversas soluciones. Finalmente, se propuso la implementación de un brazo robótico como respuesta a la necesidad de mayor precisión y repetitividad.

Para asegurar la viabilidad técnica y económica de la integración del brazo robótico, se analizaron distintos aspectos: los movimientos mínimos y necesarios del robot, el tiempo de manipulación requerido, el diseño del layout, la accesibilidad a los puntos de operación, la capacitación del personal para su uso y supervisión, así como el costo total de implementación, incluyendo la adquisición del equipo y las herramientas asociadas.

El proyecto se desarrolló en varias etapas, que incluyeron la selección, planificación, diseño, instalación, capacitación del personal, realización de pruebas y optimización de tiempos de operación, con el objetivo de lograr una integración eficaz del robot al ensayo.

Finalmente, se logró implementar el brazo robótico en el equipo del ensayo de manera exitosa, obteniendo un posicionamiento preciso de las probetas en el anvil en el tiempo estipulado por la norma, dejando el sistema en condiciones óptimas para la realización de ensayos de impacto de acuerdo con los estándares internacionales.

Desarrollo

La instalación CELCA es una instalación dedicada a realizar ensayos mecánicos y metalúrgicos sobre materiales irradiados en las instalaciones nucleares y reactores de investigación [3]. Se trata de una instalación radiactiva Clase I, licenciada por la Autoridad Regulatoria Nuclear (ARN), dada la naturaleza y el riesgo radiológico asociado a los materiales que allí se manipulan [2].

Características principales de las celdas:

- Las celdas tienen una capacidad máxima de blindaje equivalente a 200 Ci ^{60}Co.
- Blindaje compuesto por una pared de Pb de 20cm espesor.
- Diez estaciones de trabajo con ventanas de vidrio plomado de 60 cm de espesor.
- Celdas calientes β/γ para ensayos mecánicos donde se tienen cinco estaciones de trabajo.
- Celdas calientes α/β/γ para prueba destructiva, dos celdas con dos estaciones de trabajo cada una.
- Celda caliente para microscopio óptico con platina invertida y microdurómetro Vickers integrado.
- Microscopio electrónico de barrido (SEM) con espectrómetro EDS.
- Almacenamiento en seco blindado para piezas irradiadas (33 posiciones).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 1: Zona operativa de la instalación CELCA

La instalación cuenta con una amplia variedad de equipos tanto dentro y como fuera de celdas incluyendo:

- Maquina universal de ensayos para realizar distintos tipos de ensayos mecánicos como plegado, tracción, compresión, fatiga, entre otros.
- Máquina de impacto para los dos tipos de ensayos Charpy e Izod.
- Cortadora de precisión e incluidora metalográfica, impresora 3D, pulidora, fresadora CNC, limpiadora por ultrasonido, entre otros.

Debido a la naturaleza del trabajo en celdas calientes, todas las actividades deben realizarse de manera remota utilizando telemanipuladores y herramientas diseñadas para tal fin. Las tareas se planifican y ensayan previamente en un Mock-up que simula las condiciones reales [3]. Por esta razón, surgió la necesidad de desarrollar un sistema de posicionamiento de muestras irradiadas para su ensayo en la máquina de impacto ubicada dentro de la celda.

Ensayo de impacto y necesidad del brazo robótico

El ensayo de impacto analiza la reacción de un material al ser sometido a una fuerza a alta velocidad. Este ensayo permite determinar la energía adsorbida por el material y analizar la fractura que sufre el material ante dicho impacto, es una forma de estudiar la fragilidad o ductilidad del mismo. Otra de las propiedades que se pueden analizar con este ensayo es la temperatura de transición, temperatura a la que un material deja de tener un comportamiento dúctil y pasa a ser frágil. Esto se debe a que, dependiendo de la temperatura de operación, un material puede comportarse de forma dúctil o frágil. Este análisis, a su vez, permite definir la temperatura óptima de operación de un material que esté sometido a cargas de impacto.

La norma ASTM E23 “Standard Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials” establece procedimientos para la realización de ensayos de impacto de materiales metálicos a temperaturas controladas. Cumplir con los requisitos de tiempo, precisión y manipulación que establece dicha norma motivó la propuesta de incorporar un brazo robótico industrial [1].

Un robot industrial es un manipulador controlado automáticamente, reprogramable y multifuncional, programable en tres o más ejes, que puede ser fijo o móvil y se utiliza en aplicaciones industriales automatizadas [5]. Incluye el manipulador, los actuadores, el sistema de control e interfaz de comunicación (hardware y software), así como otros ejes integrados.

Las aplicaciones más comunes de robots industriales son manipulación, proceso de transferencia continua de piezas, procesos industriales como corte, soldadura, mecanizado, impresiones 3D, entre otros.

Ventajas y beneficios de la implementación de un brazo robótico a la instalación

- Mayor precisión y repetitividad en el posicionamiento de las probetas.
- Disminución y control de los tiempos al momento de realizar los ensayos
- Mejora en la seguridad convencional y radiológica del personal.
- Reducción de la exposición en campo radiactivo.

Evaluación y selección del equipo

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se analizaron múltiples variables para asegurar una implementación eficiente:

- Movimientos mínimos y necesarios que realizara el robot. Esta debe cumplir con los movimientos mínimos para realizar el ensayo de impacto.
- Tiempo de manipulación requerido, determinado por el recorrido y la máxima velocidad del robot en desplazamientos lineales y angulares. El tiempo es una variable muy importante para la realización del ensayo.
- Diseño del layout con accesibilidad a los puntos críticos. Debe tener acceso donde va a posicionar la probeta.
- Capacitación y supervisión por parte del personal. Se precisan personas para la capacitación del personal para su programación, ajuste y mantenimiento, así como la supervisión del funcionamiento del mismo.
- Costos de adquisición, instalación, soporte, herramientas y eventuales adaptaciones

Se llevó a cabo un análisis y revisión de diversos proveedores con el fin de realizar un estudio de mercado, evaluar modelos disponibles y costos que se ajusten a un presupuesto ajustado.

Se seleccionó un brazo robótico que cumplía con los requisitos técnicos previamente definidos y se encontraba dentro del rango de costos proyectado. En consecuencia, el equipo de la instalación procedió con la solicitud formal de cotización, obteniendo posteriormente una respuesta favorable de parte de la institución, lo que permitió concretar la adquisición del equipo.

El modelo adquirido tras un proceso de evaluación técnica y económica fue el brazo robótico marca Dobot modelo M1 con un accesorio adicional de pinzas, destacándose por su precisión, facilidad de integración y adecuación al entorno ((Shenzhen Yuejiang Technology Co., Ltd. (2020). Dobot M1 User Guide (V1.5.3). China).

Este brazo robótico es un robot industrial del tipo SCARA (Selective Compliance Assembly Robot Arm), diseñado especialmente para operaciones de ensamblaje de alta velocidad y precisión. La denominación “cumplimiento selectivo” hace referencia a su capacidad de ser flexible en los ejes horizontales (x e y), mientras que mantiene una rigidez en el eje vertical (z), garantizando estabilidad y control en tareas que requieren precisión axial. Diseñado para la industria ligera, ideal para pymes y entornos educativos.

El Dobot M1 es usado principalmente para tareas rápidas y repetitivas como transferencias de piezas, colocar etiquetas, ensamblaje de componente, tareas de cinta transportadoras, entre otras.

Este equipo no requiere instalación compleja y es muy ligero por lo que una sola persona puede moverlo en cualquier momento a cualquier lugar. La estructura simple y concisa permite que funcione de manera eficiente. La precisión de posicionamiento repetitivo del M1 puede alcanzar 0,02mm con un rango de trabajo máximo de 400mm y una carga útil nominal de 1,5kg, para garantizar el mejor rendimiento del brazo robótico industrial liviano.

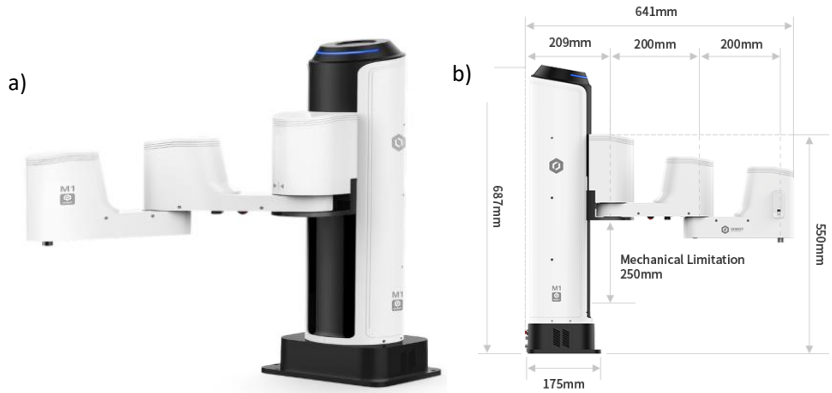


Figura 2: a) Brazo robótico marca Dobot modelo M1, b) Dimensiones del robot.

La interfaz inteligente estandarizada y el lenguaje de programación abierto hacen que sea altamente extensible, con diferentes accesorios puede realizar diversas funciones como desde clasificación visual hasta soldadura e impresión 3D.

Es controlado mediante el software M1Studio que combina programación visual estilo scratcha (lenguaje de programación visual y por bloques) control por enseñanza manual y scripting en Python. Esta versatilidad permite que el robot sea utilizado tanto en entornos educativos como aplicaciones industriales ligeras.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Desarrollo de componentes y soportes

Para la instalación y puesta en marcha del brazo robótico, se diseñó y fabrico un soporte/base adaptado a la máquina de impacto y al sistema de calefactor/enfriador, replicando las condiciones del equipo instalado en la celda. También se fabricó un dummy del anvil para pruebas previas en entorno controlado, esto permitió iniciar las primeras pruebas de integración y operación de forma representativa.

Figura 3: Brazo robótico con el soporte y el dummy del anvil

Para garantizar un posicionamiento preciso de las probetas conforme a la norma ASTM E23, se requiere el uso de una pinza especifica indicada en dicha normativa (ASTM, 2024). En este contexto, se diseñaron distintos sistemas de sujeción denominados “Gripper” compatibles la pinza de accesorio del robot.

El diseño de los grippers del robot se desarrolló mediante la fabricación de distintos prototipos utilizando tecnologías de impresión 3D con materiales plásticos como PLA, PETG y ABS. Adicionalmente, se fabricaron versiones mecanizadas en materiales como teflón y aceros inoxidables de diferentes espesores y geometrías. Todos los diseños respetaron las especificaciones dimensionales establecidas por la norma, así como los requerimientos de montaje del sistema de sujeción del extremo del brazo robótico.

Figura 4: Prototipos de grippers del robot de distintos materiales

Las pruebas de agarre, resistencia térmica y fuerza de sujeción (empleando una celda de carga del equipo Sensotec) permitieron definir la configuración óptima del diseño.

Como resultados de los ensayos de agarre, resistencia térmica y fuerza de sujeción, se definió el diseño final y los materiales óptimos para los grippers del robot. La base inferior fue fabricada en teflón, debido a su alta resistencia a temperaturas extremas, tanto altas como bajas, sin comprometer la integridad de los componentes eléctricos de la pinza. Por su parte, el cuerpo principal de los grippers se construyó en acero inoxidable, material seleccionado por su resistencia mecánica y capacidad para transmitir de manera eficiente la fuerza necesaria durante el proceso.

Para garantizar la presión adecuada de sujeción de los grippers se le instalo una válvula de regulación neumática y se le asignó una línea de aire comprimido externa exclusiva para el robot. Además, se reemplazó la pila original encargada de mantener la memoria de posición inicial del robot por una batería recargable de iones de litio, conectada un sistema de carga continúa alimentado por una red eléctrica de 220 voltios. Esta modificación permitió asegurar un suministro estable y permanente a la memoria de posición, evitando perdida de datos durante periodos prolongados de inactividad o reposo del equipo. También se desarrolló un dispositivo denominado “Posicionador de Probetas” para asegurar la correcta ubicación y comienzo adecuado del recorrido del ensayo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Pruebas y puesta en marcha

Las pruebas iniciales de posicionamiento se realizaron fuera de celda con el dummy del anvil de la máquina de impacto y el soporte diseñado para la instalación del robot. Se programaron movimientos, paradas y tiempos de espera, identificando errores en agarres, velocidades críticas y sincronización necesarios hasta alcanzar la posición correcta de la probeta. Estas pruebas permitieron identificar diversos puntos críticos, así como posibles errores relacionados con el agarre, velocidades críticas y tiempos. Durante este proceso, se capacitó al personal operativo.

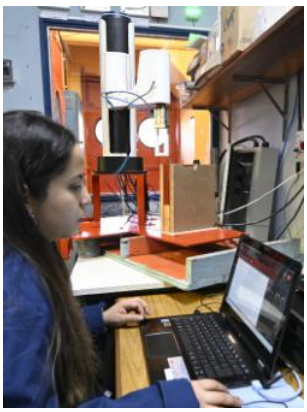


Figura 5: Capacitación y pruebas iniciales de posicionamiento

Una vez practicados los movimientos y validada la programación diseñada, se procedió a la incorporación del robot dentro de la celda gamma. Previamente, se conectaron las líneas de nitrógeno correspondientes al sistema de enfriamiento, así como las conexiones eléctricas necesarias para alimentar la resistencia del sistema de calefacción y los controles de temperatura, mediante termocuplas ubicadas en distintas zonas.

Todo el sistema es controlado desde un tablero de comando, el cual regula los parámetros de temperatura y gestiona los distintos enclavamientos del ensayo.

La lógica cableada del robot representó un gran desafío durante su instalación dentro de la celda, principalmente por las medidas de seguridad radiológica que debían cumplirse. El tendido de cables desde la zona restringida afectada por radiación hasta la zona operativa, implico la modificación del pasa-muro debido al grosor de los cables del robot.

La instalación del robot dentro de la celda, fue supervisada por el oficial de radioprotección y operadores calificados para dicha tarea, siguiendo estrictas medidas adoptadas al momento del ingreso. Asimismo, se planificó detalladamente cada etapa de la intervención, con el objetivo de optimizar los tiempos de trabajo y minimizar la exposición del personal a la radiación ionizante (ARN, 2019).

La calibración del robot se realizó de forma asistida, alcanzando un margen de error de ±0,02 mm en el posicionamiento sobre el anvil. La programación fue ajustada tras múltiples pruebas, afinando movimientos, velocidades, pausas e interacciones con las secuencias de ingreso y salida en el sistema de calefacción y enfriamiento.

Una vez completada esta programación, se optimizaron los tiempos y secuencias en conjunto con el equipo de ensayo hasta alcanzar un funcionamiento conforme a la normativa.

Ensayos finales

Completadas todas las etapas, se procedió a realizar los ensayos utilizando los recorridos programados y accionando el péndulo del equipo. Durante las pruebas se cronometraron los tiempos, logrando cumplir con el requisito de realizar el recorrido completo desde la salida del baño hasta el impacto de la probeta en menos de 5 segundos. Se verificó además el correcto posicionamiento de la probeta, con error dentro del rango permitido (±0,25) cumpliendo con un margen de error de ±0,02 mm. De este modo, se confirmó el cumplimiento de la norma tanto en términos de tiempo como de precisión, dejando el equipo en condiciones óptimas para la ejecución regular de ensayos conforme a la norma ASTM E23.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 6: Instalación y calibración del brazo robótico dentro de la celda.

Figura 7: Posicionamiento correcto de la probeta de Charpy en el anvil.

Conclusiones

La integración del brazo robótico Dobot M1 en la instalación CELCA representó una mejora sustancial en la capacidad operativa para la realización de ensayos de impacto en materiales irradiados. A través de una planificación estructurada y una implementación gradual que incluyó diseño, validación, adaptación mecánica y programación— se logró desarrollar un sistema confiable, preciso y repetible de posicionamiento de probetas de Charpy en el equipo de impacto.

El proyecto resolvió una limitación operativa existente en la instalación, relacionada con la dificultad de manipular probetas de forma precisa dentro de un entorno radiológico altamente restringido. El uso del brazo robótico permitió cumplir con los requisitos establecidos por la norma ASTM E23 en términos de tiempo (menos de 5 segundos desde el retiro del baño hasta el impacto) y precisión de posicionamiento (±0,02 mm), asegurando así la validez técnica de los resultados obtenidos durante los ensayos.

Además, la incorporación de este sistema trajo beneficios significativos, como la reducción de la exposición del personal a la radiación ionizante, la mejora en la ergonomía del proceso, la estandarización de los procedimientos de ensayo y la optimización general de los tiempos de operación.

El éxito del proyecto demuestra la viabilidad de aplicar soluciones automatizadas en entornos nucleares complejos, y sienta un precedente importante para futuras implementaciones tecnológicas dentro de instalaciones de alta seguridad radiológica. Esta experiencia también reforzó las capacidades del equipo técnico de CELCA, tanto en términos de diseño y fabricación de componentes especiales, como en el desarrollo e integración de sistemas robóticos avanzados.

Referencias

ASTM International. (2024). Standard Test Methods for Norched Bar Impact Testing of Metallic Materials (ASTM E23). DOI: https: 10.1520/E0023-24

Autoridad Regulatoria Nuclear. (2019). Norma AR 10.1.1: Norma Básica de Seguridad Radiológica (Revisión 4). Argentina.

CNEA. (2024). Informe de seguridad del celca, capitulo 1 “Descripción general”. Argentina.

UNE. (2012) UNE-EN ISO 10218-1:2012. Robots y dispositivos robóticos. Requisitos de seguridad para robots industriales. Parte 1: Robots. AENOR, España.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Cinética de transformaciones de fases en aleaciones binarias Al-U y Al-Zr

Kinetics of phase transformation in binary Al-U and Al-Zr alloys

Presentación: 26/09/2025

Rocío Jacqueline Leopold[1,2]
rocioleopold@cnea.gob.ar

Directores: S. Aricó[1]**, P. Peitsch**[1] **y R. Sanabria**[1]**.**

1. Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina
2. Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Argentina

Resumen

Entre los radioisótopos de mayor empleo en Medicina Nuclear producidos en CNEA, el 99Mo se obtiene por fisión del U contenido en blancos que se irradian en el reactor RA3. Durante el proceso termomecánico de fabricación de estos blancos, el compuesto UAl_2 presente en el núcleo transforma a UAl_3 y UAl_4 por interdifusión con la matriz de Al. El estudio propone estimar la cinética de transformación a partir de propiedades termodinámicas en aleaciones Al-U y corroborar en un sistema semejante (Al-Zr). Un primer grupo de muestras son fabricadas y acondicionadas para ser ensayadas en un calorímetro diferencial de barrido DSC-SETARAM-Labsys Evo perteneciente al Laboratorio de Técnicas Dinámicas de la Gerencia Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Palabras clave: cinética de transformación, calorímetro diferencial de barrido, aleaciones Al-U, Al-Zr

Abstract

Among the most widely used radioisotopes in Nuclear Medicine produced at CNEA, 99Mo is obtained by fission of uranium contained in targets irradiated in the RA3 reactor. During the thermomechanical manufacturing process of these targets, the UAl_2 compound present in the core transforms into UAl_3 and UAl_4 through interdiffusion with the Al matrix. This study proposes to estimate the transformation kinetics based on thermodynamic properties in Al-U alloys and to corroborate in a similar system (Al-Zr). A first group of samples is manufactured and prepared to be tested in a DSC-SETARAM Labsys Evo differential scanning calorimeter, which belongs to the Laboratory of Dynamic Techniques of the Materials Management Division at the National Atomic Energy Commission (CNEA).

Keywords: transformation kinetics, differential scanning calorimeter, Al-U alloys, Al-Zr alloys

Introducción

El objetivo de este proyecto es evaluar la cinética de transformaciones de fase en muestras pertenecientes al sistema binario UAl a fin de determinar, con precisión aceptable, la evolución de las fracciones de fases que ocupen el material durante el desarrollo de procesos térmicos controlados. A su vez, se realizan las mismas mediciones en un sistema binario con características similares (ZrAl) para comparar resultados y proponer

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

modificaciones a futuro. Las magnitudes elegidas para medir durante estas experiencias surgen de ensayos calorimétricos. En consecuencia, el calor específico a presión constante (C_P) y/o las entalpías de formación de las fases (ΔH_f) serán evaluados para obtener de un modo indirecto las fracciones de fase transformada en cada instante de un ensayo.

La calorimetría diferencial de barrido o DSC, es una técnica que puede ser utilizada para evaluar el efecto de la temperatura sobre la capacidad calorífica de un material. Los ensayos se programaron para ser analizados aplicando el procedimiento "clásico" de tres pasos (Höhne, 2003). Las experiencias se realizan en el calorímetro DSC–SETARAM–Labsys Evo del Laboratorio de Técnicas Dinámicas de la Gerencia Materiales. Una vez realizado cada ensayo, los valores obtenidos se analizarán y se compararán con información extraída de bibliografía.

Desarrollo

La fabricación de blancos de irradiación para la producción de radioisótopos medicinales como el ^{99}Tc a partir de la obtención de ^{99}Mo por fisión se realiza mediante un proceso termo-mecánico. El núcleo de estos blancos se obtiene mediante la mezcla de partículas de UAl_2 (compuesto portador del U) y de Al (matriz); la compactación de las mismas y una serie de etapas las cuales involucran procesos termomecánicos responsables de la interdifusión entre el UAl_2 y parte del Al, siendo el resultado final la transformación casi completa de UAl_2 en las fases UAl_3 y UAl_4. Sabiendo la importancia que tienen los distintos parámetros del proceso de fabricación en la cinética de transformación de fases ocurrida en el núcleo y dada la necesidad de evaluar la calidad del producto final, variables como la densidad de U en el núcleo, la fracción volumétrica de fase dispersa y/o la porosidad requieren de resultados cuantitativos en cuanto a las fases presentes y no de un análisis cualitativo (Durán, 2005; Mirandou, 2011; Aricó, 2018).

La porosidad en el núcleo de un blanco de irradiación puede ser evaluada midiendo el volumen total del núcleo (valor que se mide habitualmente, en adelante $V_{núcleo}$) y el volumen sólido del núcleo. Basándose en las definiciones presentadas a partir de desarrollos teóricos, es posible obtener con precisión aceptable cómo evoluciona temporalmente el volumen sólido del núcleo a partir de la medición de las fracciones volumétricas de cada fase presente en el material dispersante. Las propiedades del material elegidas para medir de manera indirecta las fracciones volumétricas en un primer grupo de experiencias son: el calor específico y/o las entalpías de formación de las fases.

Las mediciones por calorimetría permiten evaluar la energía térmica (Q) que recibe/entrega una muestra al ser sometida a un proceso de calentamiento/enfriamiento en función de la temperatura de la muestra (T). En general, la relación entre dicha energía, la masa de la muestra y las variaciones de temperatura permiten definir la capacidad calorífica de la muestra (C). La puesta a punto de esta estrategia exige ser corroborada, al menos, en un segundo sistema binario de características semejantes. El sistema elegido para trabajar en paralelo con el sistema Al-U es Al-Zr. En este trabajo se expondrá el estado de avance respecto de las investigaciones relacionadas con la cinética de transformación de fases en ambos sistemas binarios, teniendo en cuenta que se pretende, en una primera etapa, obtener C en muestras monofásicas y bifásicas que contengan los aluminuros de U y Zr de interés.

Ejemplificando a partir del sistema Al-Zr, las etapas del proyecto incluyen la fabricación de:

1. Cuatro aleaciones monofásicas fabricadas por fundición (Al-puro, $ZrAl_3$, $ZrAl_2$ y Zr_2Al_3).
2. Tres aleaciones bifásicas fabricadas por fundición (Al-puro + $ZrAl_3$, $ZrAl_3$ + $ZrAl_2$ y $ZrAl_2$ + Zr_2Al_3).
3. Una muestra bifásica fabricada por compactado de polvos (Al-puro + Zr_2Al_3).

Las aleaciones monofásicas serán estudiadas para obtener las funciones experimentales Cp(T) de cada compuesto estequiométrico identificable. Dichas funciones serán comparadas con información bibliográfica previa, si la hubiere. Las aleaciones bifásicas serán estudiadas para obtener las funciones experimentales Cp(T) en muestras que mantienen las fracciones volumétricas fijas durante toda la excursión térmica del ensayo. Así, se podrá contrastar la hipótesis que propone que es posible interpretar el Cp(T) medido para la mezcla como una combinación lineal de los Cp(T) de cada fase presente, ponderada por sus fracciones volumétricas correspondientes.

Finalmente, la aleación bifásica fabricada por compactado de polvos será estudiada para obtener la función experimental Cp(T) en una muestra que evoluciona formando nuevas fases (y, eventualmente, consumiendo alguna fase original) durante el proceso térmico. Si bien esta muestra es la más dificultosa de estudiar, es la que permitirá corroborar los eventos reales que ocurren en el núcleo de un blanco de irradiación durante el proceso de fabricación. Es decir, es la muestra que permitirá evaluar cómo evolucionan las fracciones volumétricas para

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

el proceso térmico aplicado. En la Figura 1 se presenta como ejemplo, la medición de la capacidad calorífica del aluminio puro, obtenida previamente utilizando el mismo equipo y metodología experimental.

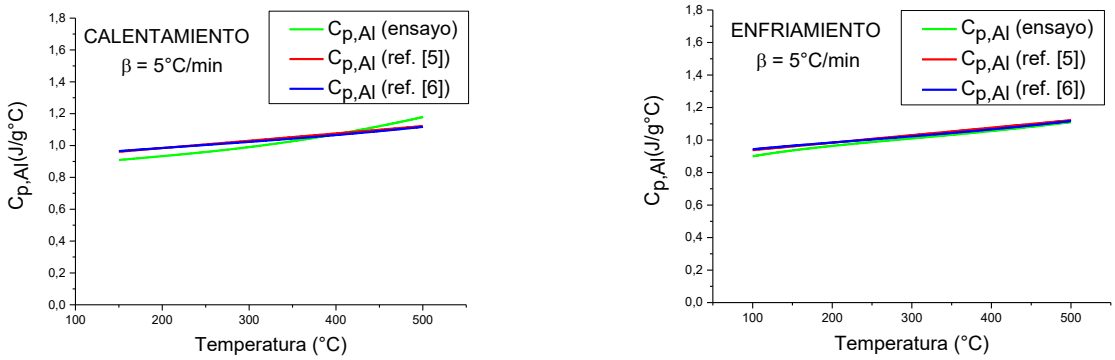


Figura 1: Capacidad calorífica de aluminio, obtenida con ensayo de DSC. Se incluyen dos referencias bibliográficas para evaluar la calidad del resultado

Proceso termomecánico de fabricación

Los parámetros del proceso de fabricación definen la cinética de las transformaciones de fases que ocurren en el núcleo. Al evaluar la calidad del producto final, la fracción volumétrica de fase dispersa (x_i) y/o la porosidad (p) requieren de resultados cuantitativos en cuanto a las fases presentes y no de un análisis cualitativo.

Magnitudes involucradas:

$$p = \frac{V_{poros}}{V_{núcleo}} \qquad V_{núcleo} = V_S + V_{poros}$$

$$p(en\ \%) = \frac{100.(V_{núcleo} - V_S)}{V_{núcleo}}$$

Una primera aproximación para poder obtener una función temporal del volumen sólido (V_S) es considerar los procesos termomecánicos como si fuesen puramente térmicos. Para obtener, de manera indirecta, la fracción volumétrica de cada fase a través de la medición de propiedades del material a estudiar.

Volumen sólido (función temporal) → $M_S = V_S \sum \rho_i . x_i$

$$V_S = \frac{M_S}{\sum \rho_i . x_i} \quad \rightarrow \quad V_S = \frac{M_S}{(2{,}7x_{Al} + 8{,}1x_{UAl2} + 6{,}8x_{UAl3} + 5{,}7x_{UAl4})} \qquad x_{Al} = 1 - x_{UAl2} - x_{UAl3} - x_{UAl4}$$

$$V_S^t = \frac{M_S}{(2{,}7 + 5{,}4\ x_{UAl2}{}^t + 4{,}1\ x_{UAl3}{}^t + 3{,}0\ x_{UAl4}{}^t)}$$

En donde M es la masa y ρ la densidad de cada compuesto. Es decir, la evolución temporal del volumen sólido se estudia a partir de la CINETICA DE TRANSFORMACIÓN de las fases que lo componen.

Medición de la capacidad calorífica con DSC

Las experiencias serán programadas para trabajar con crisoles sin tapa. Es decir, la presión en la cámara de ensayo (presión del entorno para la muestra) puede considerarse constante debido a que, durante los ensayos, el flujo de gas inerte (argón) que compone la atmósfera de la cámara es controlado. En consecuencia, la capacidad calorífica de una muestra que no experimente transformaciones de fases podrá ser considerada como calor específico a presión constante.

El programa térmico de ensayo incluirá rampas lineales de calentamiento/enfriamiento con etapas isotérmicas intermedias para obtener un modo indirecto las fracciones de fase presente en cada instante del ensayo evaluado el calor especifico Cp de cada muestra.

Recordando: $V_S = \frac{M_S}{\sum_i \rho_i\ x_i}$

Entonces, para una muestra multifásica:

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

$$Q_{muestra}^{rec/entrada} = M_S C_p \Delta T = \sum_i m_i C_{p_i} \Delta T = V_S \sum_i \rho_i x_i C_{p_i} \Delta T$$

Combinando ambas expresiones y aplicando para nuestro sistema de interés, se obtiene:

$$C_p^t = \frac{8{,}1\, x_{UAl2}{}^t\, C_{p_{UAl2}}^t + 6{,}8\, x_{UAl3}{}^t\, C_{p_{UAl3}}^t + 5{,}5\, x_{UAl4}{}^t\, C_{p_{UAl4}}^t + 2{,}7(1 - x_{UAl2}{}^t - x_{UAl3}{}^t - x_{UAl4}{}^t) C_{p_{Al}}^t}{2{,}7 + 5{,}4\, x_{UAl2}{}^t + 4{,}1\, x_{UAl3}{}^t + 3{,}0\, x_{UAl4}{}^t}$$

En la Figura 2 se muestra el equipo a utilizar y la Figura 3 muestra el programa térmico propuesto.

Figura 2: Calorímetro diferencial de barrido DSC-SETARAM- Labsys Evo

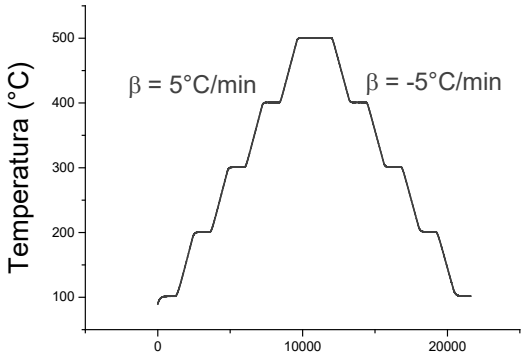


Figura 3: Ciclo térmico a programar en DSC

Obtención de la capacidad calorífica a partir de ensayos en DSC

Se pretende medir las fracciones volumétricas de cada fase presente en diferentes muestras a partir de la determinación experimental de su capacidad calorífica por el procedimiento "clásico" de tres pasos (Höhne, 2003). Todos los ensayos serán realizados en crisoles de alúmina y como muestra de referencia se utilizará zafiro. En consecuencia, la nomenclatura utilizada es la siguiente:

Tabla 1: Nomenclatura utilizada durante los ensayos calorimétricos

Respecto de los crisoles	Respecto de las muestras	Datos de interés
Cr_S: crisol que contiene típicamente la muestra	**Muestra (M_i):** significa que el crisol contiene la muestra a estudiar	**Φ:** Flujo calórico (flujo entre los materiales que contienen ambos crisoles)
Cr_R: crisol de referencia	**Zafiro (Zaf):** significa que el crisol contiene una muestra del material de referencia (zafiro)	**T:** temperatura (temperatura media de los materiales que contienen ambos crisoles)
	Blanco (B): significa que el crisol no contiene una muestra (vacío)	**t:** tiempo (tiempo de ensayo)

De este modo, es posible obtener las funciones temporales T(t), Φ(t) (flujo calórico que intercambia durante la excursión térmica) y la función Φ(T) (flujo calorífico que intercambia a cada temperatura). Este proceso requiere de tres experiencias colocando en los crisoles diferentes materiales, que deben realizarse consecutivamente y en idénticas condiciones de ensayo:

1. Determinación del flujo calorífico $\Phi_0(T)$: se realiza la experiencia con ambos crisoles vacíos. Esta curva refleja la inevitable asimetría del DSC.
2. Determinación del flujo calórico $\Phi_R(T)$: se realiza la experiencia con el crisol Cr_R vacío y el crisol Cr_S conteniendo la muestra de referencia (en este caso, zafiro).
3. Determinación del flujo calórico $\Phi_S(T)$: se realiza la experiencia con el crisol Cr_R vacío y el crisol Cr_S conteniendo la muestra a estudiar.

Entonces, se puede asumir que la capacidad calorífica de la muestra resulta:

$$C_{muestra} = \frac{[\Phi_{muestra,B}(T) - \Phi_0(T)]}{[\Phi_{Za,B}(T) - \Phi_0(T)]} \frac{m_{Za}}{m_{muestra}} C_{Za}$$

Sistemas binarios a estudiar

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se estudiarán los sistemas binarios Al-Zr y Al-U, priorizando las regiones ricas en aluminio. Ambos sistemas presentan similitudes en cuanto a la formación de fases intermetálicas y en los rangos de temperatura de estabilidad de los compuestos de interés, lo cual facilita el desarrollo de una estrategia experimental común.

En la Figura 4 se presentan los diagramas de equilibrio de fases correspondientes a ambos sistemas. Estos fueron utilizados para definir las composiciones de las aleaciones a fabricar, así como para establecer los parámetros de los tratamientos térmicos y los rangos de temperatura a explorar mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

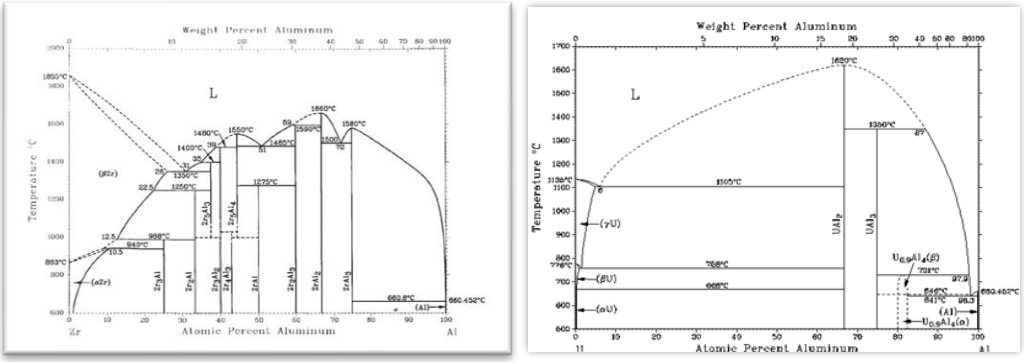


Figura 4: Diagrama de los sistemas binarios, Al-Zr (izquierda) y Al-U (derecha).

Fabricación de las aleaciones

Las aleaciones se fabricaron con los compuestos metálicos de alta pureza en un horno de arco con electrodo no consumible de tungsteno. Para el acondicionamiento de las probetas a utilizar en el calorímetro se realizaron distintas formas de cortes de acuerdo con las características mecánicas de las aleaciones (corte con disco, punzonadora) debido a que algunas de las fases identificables en los diferentes botones fundidos presentan un importante grado de fragilidad.

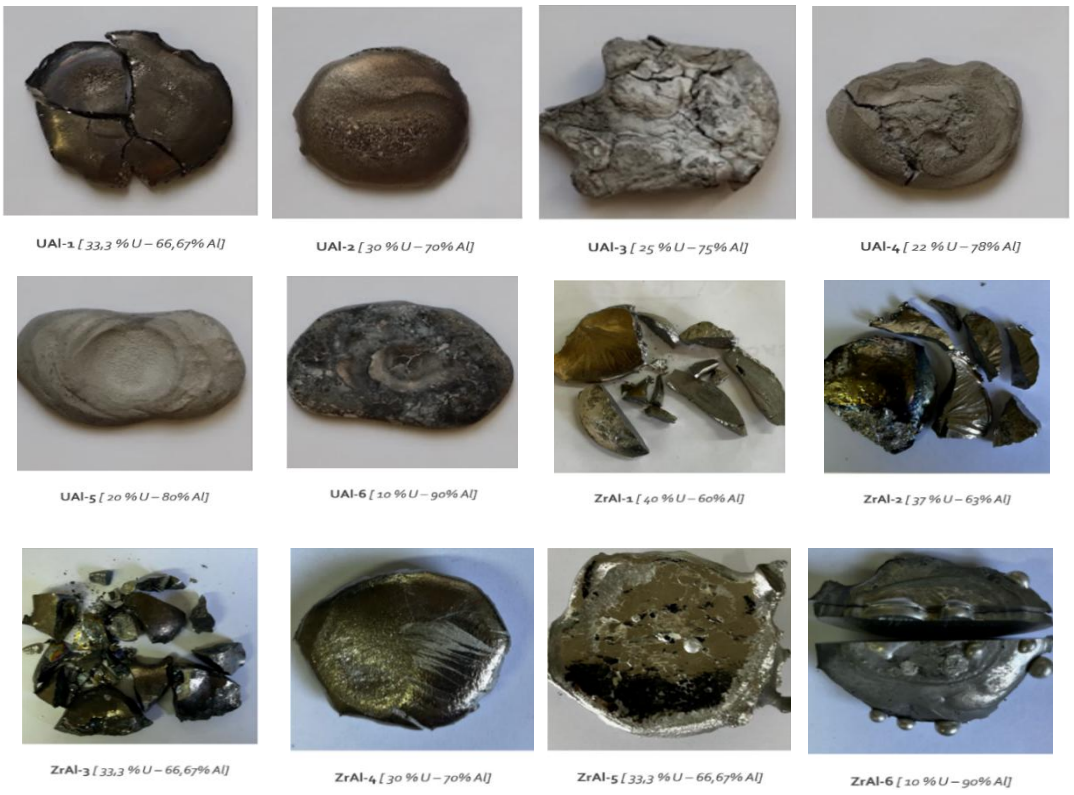


Figura 5: Fotos de los botones de las aleaciones fundidas.

Caracterización microestructural

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El análisis microestructural constituye una etapa clave para evaluar la calidad de las aleaciones obtenidas. En general, se observó que las muestras fabricadas no presentaban una microestructura de fundición homogénea, lo que indica que el proceso de solidificación impidió alcanzar el estado de equilibrio de fases. Este resultado es consistente con la naturaleza de los sistemas intermetálicos estudiados, la formación de compuestos peritécticos suele ser incompleta durante la solidificación.

Como ejemplo representativo, se presenta el estudio metalográfico de una de las aleaciones del sistema Al-U, compuesta por UAl_4 y Al. La observación al microscopio óptico muestra la coexistencia de múltiples fases, cuyas morfologías y distribuciones se vuelven más evidentes tras el ataque químico. La comparación entre el estado inicial (pulido sin ataque) y el estado final (pulido + ataque químico) revela la presencia de regiones con distinta respuesta al reactivo, lo que confirma la heterogeneidad estructural y la necesidad de un tratamiento térmico posterior de homogeneización.

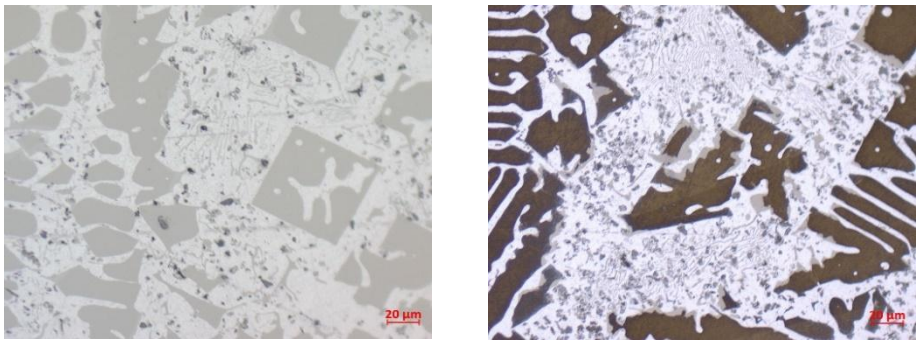


Figura 6: Metalografías de la aleación 6 (UAl_4 + Al) antes y después de ataque químico.

Conclusiones

Se logró la fabricación de seis aleaciones correspondientes a cada uno de los sistemas binarios Al-U y Al-Zr, y se inició su caracterización microestructural. El análisis metalográfico preliminar reveló que, en varios casos, las estructuras obtenidas no alcanzaron una completa homogeneización, evidenciando la coexistencia de múltiples fases en proporciones variables. Ante esta situación, se diseñó un tratamiento térmico de larga duración (720 h a 600 °C) aplicado a tres aleaciones seleccionadas de cada sistema, con el objetivo de favorecer la difusión y promover la homogenización de las fases. Este paso resulta clave para garantizar la reproducibilidad y confiabilidad de los datos calorimétricos a obtener.

Una vez finalizada esta etapa, se prevé avanzar con los ensayos calorimétricos correspondientes a la Fase 1 del proyecto. Estos permitirán determinar experimentalmente la capacidad calorífica de las muestras, lo cual habilitará la estimación indirecta de fracciones volumétricas de fase a lo largo de tratamientos térmicos.

Finalmente, los resultados obtenidos serán complementados con un segundo análisis microestructural y con difracción de rayos X, a fin de identificar con precisión las fases resultantes. El objetivo final es construir un modelo experimental que relacione las propiedades térmicas medidas con la evolución microestructural de materiales empleados en blancos de irradiación para la producción de radioisótopos.

Referencias

Höhne, G. W. H., Hemminger W. F. and Flammersheim, *"Differential Scanning Calorimetry"*, Second Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2003).

Durán, *"Radionuclide purity of fission Mo-99 produced from LEU and HEU. A comparative study."* Proceedings of the XXVII RERTR International Meeting, 2005, Trabajo S8-3.

Mirandou, M. I., Aricó S. F. y Fabro, J.O. *"Identificación de UAl_2 remanente al finalizar el proceso de fabricación de plaquitas planas del tipo de las utilizadas como blancos de irradiación en los reactores RA3 Y OPAL"*. Actas del 11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM-CONAMET 2011 - ISBN: 978-987-1323-13-5.

Aricó S., Mirandou M., Sanabria R.– *"Identificación de fases presentes en núcleos de blancos de irradiación al finalizar cada etapa del proceso de fabricación."*– IT-GMAT-94/18 - Noviembre 2018.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Research Reactor Core Conversion Guidebook, Volume 4: Fuels (Appendices I-K), IAEA-TECDOC-643, IAEA, Vienna (1992).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Desarrollo de recubrimientos de tungsteno como barreras a la permeación de hidrógeno en aceros para fusión nuclear

Development of tungsten coatings as hydrogen permeation barriers in steels for nuclear fusion

Presentación: 26/09/2025

Santiago E. Fernandez[1,2]
sfernandezbabasz@gmail.com

Directores: Pablo Bruzzoni[1], **Dannisa R. Chalfoun**[1]

1. Comision Nacional de Energia Atomica (CNEA), Argentina.
2. Instituto Sabato (UNSAM-CNEA), Argentina.

Resumen

Los reactores de fusión requieren recubrimientos que actúen como barreras a la permeación de hidrógeno (HPB) para evitar la fragilización por hidrógeno del acero estructural. En este trabajo se evaluaron capas de tungsteno (W), con espesores entre 300 y 500 nm, depositadas sobre acero F82H (ferrítico-martensítico de baja activación) mediante el método híbrido *magnetron sputtering–ion plating*. La eficiencia de las capas de W como barreras de permeación de hidrógeno se evaluó mediante ensayos de permeación de H_2 a 1 bar, realizados a 30 °C utilizando una celda Devanathan–Stachurski modificada. Los recubrimientos se caracterizaron previa y posteriormente a los ensayos mediante SEM. El factor de reducción de la permeación (PRF) se usó para cuantificar el desempeño. Los recubrimientos menores a 400 nm redujeron el flujo por debajo del límite de detección (PRF ≥ 1000), mientras que el de 500 nm mostró pseudo–transitorios atribuibles a defectos de la capa, con PRF en el rango 3,5–7,8.

Palabras clave: Barrera de permeación de hidrógeno, Tungsteno, Acero F82H, Acero ferrítico-martensítico de baja activación, Fusión nuclear, Fragilización por hidrógeno, Magnetron sputtering–Ion plating, Permeación de hidrógeno, Factor de reducción de la permeación.

Abstract

Fusion reactors require coatings to act as hydrogen permeation barriers (HPB) to prevent hydrogen embrittlement of the structural steel. In this work, tungsten (W) layers between 300 and 500 nm thick were deposited on F82H steel (reduced-activation ferritic-martensitic) using the hybrid magnetron sputtering–ion plating method. The efficiency of the W layers as hydrogen permeation barriers was analyzed by H_2 permeation tests at 1 bar, conducted at 30 °C using a modified Devanathan–Stachurski cell. The layers were characterized before and after the tests using SEM. The permeation reduction factor (PRF) was used to quantify performance. Layers thinner than 400 nm reduced the flux below the detection limit (PRF ≥ 1000), whereas the 500 nm coating showed pseudo–transients attributable to defects in the layer, with PRF in the range 3.5–7.8.

Keywords: Hydrogen permeation barrier, Tungsten, F82H steel, Reduced activation ferritic martensitic steels, Nuclear fusion, Hydrogen embrittlement, Magnetron sputtering–Ion plating, Hydrogen permeation, Permeation reduction factor.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La fusión nuclear controlada se considera una alternativa prometedora para la producción de energía a gran escala en el futuro (Ongena et al., 2016). Si bien el desarrollo de reactores de fusión a nivel comercial se encuentra en una fase incipiente (Ongena et al., 2016) existen iniciativas internacionales que promueven el desarrollo de esta tecnología mediante colaboraciones globales. Por ejemplo, el proyecto ITER es un reactor de fusión experimental instalado en Francia y el reactor DEMO es un diseño conceptual de un reactor de escala intermedia que aún se encuentra en desarrollo (Ongena et al., 2016; Chalfoun et al., 2024).

En este tipo de reactores, el combustible está compuesto por isótopos de hidrógeno, tritio y deuterio, que se confinan en estado de plasma utilizando campos magnéticos dentro de una estructura toroidal denominada Tokamak (Chalfoun et al., 2024). Sin embargo, parte de estos iones pueden escapar del confinamiento magnético y alcanzar la primera pared del reactor, la cual está construida generalmente con aceros ferrítico-martensíticos de baja activación (RAFM) como F82H o Eurofer 97, elegidos por su bajo nivel de activación inducida y propiedades mecánicas favorables (Chalfoun et al., 2024; Tanigawa et al., 2017).

Durante la operación, el tritio puede difundir a través del acero RAFM, alcanzando el exterior del sistema. Esta pérdida representa un problema tanto desde el punto de vista de la eficiencia del reactor como de la seguridad radiológica, debido a la liberación potencial de tritio, un elemento radioactivo, al ambiente (Chalfoun et al., 2024; Causey et al., 2012). Además, la absorción de hidrógeno puede inducir fragilización (*Hydrogen Embrittlement*, HE), afectando la integridad de los componentes estructurales de acero (Chalfoun et al., 2024; Djukic et al., 2019; Bucalossi et al., 2022).

Para mitigar este problema, se desarrollan barreras de permeación de hidrógeno (*Hydrogen Permeation Barriers,* HPB) que limitan la absorción y difusión del tritio a través de los materiales estructurales (Causey et al., 2012; Nemanič, 2019). Las HPB pueden clasificarse en naturales, como las capas de óxidos de hierro que se forman espontáneamente en la superficie, y artificiales, como los recubrimientos cerámicos o metálicos obtenidos mediante técnicas físicas o químicas de recubrimiento (Causey et al., 2012; Nemanič, 2019; Wasim & Djukic, 2020).

Para evaluar la eficacia de estas barreras, se utiliza el Factor de Reducción de Permeación (PRF), un parámetro de suma importancia para cuantificar la capacidad de un recubrimiento, de disminuir el flujo de hidrógeno en comparación con el material base sin recubrir (Chalfoun et al., 2024; Nemanič, 2019). Este factor se define como la razón entre los valores del flujo de estado estacionario de la muestra sin recubrir y la recubierta:

$$PRF = \frac{J_{Hss\,\mathrm{sin}\,recubirir}}{J_{Hss\,recubierto}} \qquad (1)$$

Un valor de PRF alto indica una mayor eficiencia de la barrera, lo que lo convierte en un concepto central para analizar el rendimiento de las muestras recubiertas en este estudio.

Entre las HPB metálicos, el tungsteno (W) destaca como un candidato atractivo debido a su baja solubilidad y difusividad para el hidrógeno, lo que se traduce en una muy baja permeabilidad al mismo (Nemanič, 2019; Frauenfelder, 1969). A 500 °C, por ejemplo, la permeabilidad del W al hidrógeno es aproximadamente cuatro órdenes de magnitud menor que la de un acero ferrítico (Frauenfelder, 1969). Además, el W posee propiedades adicionales deseables para entornos de plasma, como alta resistencia a la erosión, elevada conductividad térmica, baja retención de hidrógeno a altas temperaturas y una vida útil corta respecto a su activación radiológica (Frauenfelder, 1969; Kaufmann & Neu, 2007). Por estos motivos, el W se utiliza ampliamente como material en componentes de contacto directo con el plasma en componentes de reactores de fusión experimentales (Kaufmann & Neu, 2007).

No obstante, aún persisten desafíos tecnológicos asociados al desarrollo de películas delgadas de W como HPB sobre sustratos de acero, relacionados principalmente con su adherencia, la presencia de defectos submicrométricos y las tensiones residuales que pueden comprometer la eficacia de la barrera (Chalfoun et al., 2024; Nemanič, 2019; Shen et al., 2000).

En este trabajo se utilizó el acero F82H como sustrato, por sus propiedades representativas de los aceros RAFM utilizados en aplicaciones de fusión. Dada la complejidad con el manejo de tritio, se utilizó hidrógeno de alta pureza (99,985% protio con trazas de deuterio, ~150 ppm) generado de forma electrolítica y comercial. La técnica experimental empleada para estudiar la difusión de hidrógeno fue la de permeación gaseosa a baja presión (1 bar) en condiciones isotérmicas (30 °C), utilizando membranas delgadas de acero F82H con y sin recubrimientos de tungsteno depositados por *magnetron sputtering–ion plating* (MS-IP).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Desarrollo

Materiales y métodos

Se utilizaron membranas de acero F82H de 0,5 mm de espesor y 30 mm de diámetro, pulidas mecánicamente con papel abrasivo de granulometrías hasta #1200. Posteriormente, las muestras fueron recubiertas con tungsteno mediante *magnetron sputtering–ion plating* (Fig. 1).

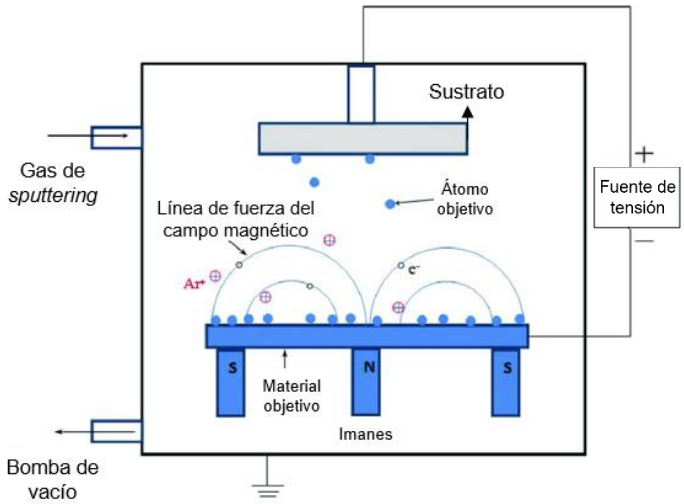


Figura 1: Representación esquemática del proceso de *magnetron sputtering* (Lieberman y Lichtenberg, 2016).

Las muestras de acero F82H se sometieron a una limpieza previa a la deposición. Esta incluyó una limpieza ultrasónica en acetona, luego en etanol y enjuague con agua desionizada (DI). Posteriormente, se realizó una limpieza por *sputtering* in-situ en atmosfera de argón (Ar) a una presión de 10 Pa y con un voltaje de bias de −1800 V durante 45 minutos.

Las capas de tungsteno se depositaron mediante *magnetron sputtering–ion plating* utilizando un blanco de tungsteno de alta pureza (99,999%). En este proceso híbrido se utilizó argón como gas de *sputtering* a una presión de 0,6 Pa. La potencia del magnetrón fue de 100 W. Se aplicó unta tensión de bias de -1500 V sobre la muestra. Durante la deposición la temperatura del sustrato se mantuvo por debajo de 250 °C, lo que minimiza la posibilidad de inderdifusión metálica con el sustrato de acero F82H. El espesor de las capas se determinó por interferometría óptica y microscopia de barrido electrónico (SEM). Se obtuvieron espesores de capa de 300, 400 y 500 nm.

Deposición de paladio (Pd)

La deposición de paladio (Pd) sobre ambas caras de la membrana es un paso crítico previo al ensayo de permeación porque cumple una función esencial para la obtención de mediciones del flujo de H_2. En la superficie de salida de hidrógeno (correspondiente al lado de detección), la película de Pd asegura la oxidación cuantitativa del hidrógeno absorbido y evita las impedancias por películas de óxido pasivas (Bruzzoni y Garavaglia, 2002). Por otro lado, en la superficie de carga (correspondiente al lado de generación de hidrógeno) el Pd facilita el equilibrio entre el hidrógeno gaseoso y el absorbido en el metal asegurando que el flujo de permeación no está limitado por la cinética superficial, sino por la difusión a través del material (Chalfoun et al., 2024; Chalfoun et al., 2022). Esta misma característica hace que el Pd sea también utilizado para el lado de detección. El Pd fue electrodepositado galvanostáticamente a una densidad de corriente catódica de −0,1 mA/cm^2 a temperatura ambiente. El procedimiento de recubrimiento de Pd consistió en dos etapas donde se depositó cada cara de la membrana por separado utilizando laca de galvanoplastía como aislante. En el caso del lado de detección, primero se decapó con una solución de ácido clorhídrico (1:1 v/v). En el lado de generación se depositó la capa sobre el tungsteno directamente. Además, se incluyó como paso previo al depósito de Pd una limpieza catódica y posteriormente una desgasificación a 110 °C para eliminar el hidrógeno potencialmente absorbido durante el proceso de recubrimiento.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Ensayo de permeación

Para los ensayos de permeación se utilizó una celda de Devanathan-Stachurski modificada (Fig. 2) para el ingreso de hidrógeno gaseoso en la hemicelda de carga. La hemicelda de detección contiene una solución desaireada de NaOH 0,1 M (pH ≈ 13) y en la cual se fija un potencial +200 mV vs. NHE (Electrodo Normal de Hidrógeno) para asegurar la oxidación del hidrógeno.

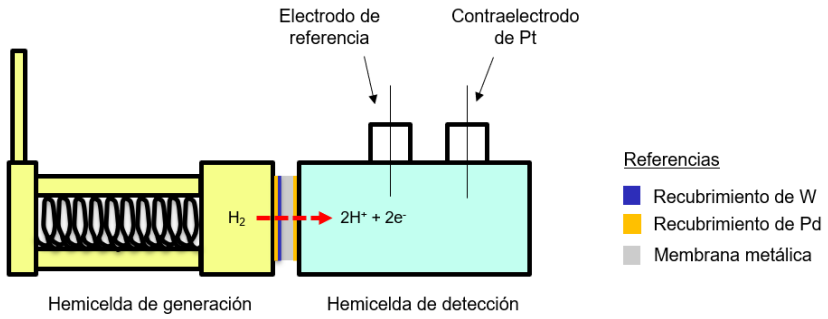


Figura 2: Representación de una celda de Devanathan-Stachurski modificada.

La generación del transitorio de permeación (crecientes y decrecientes) se inicia al exponer instantáneamente la membrana a un flujo constante de hidrógeno gaseoso (99.999% H_2) a 1 bar. El transitorio decreciente se inicia al cambiar el H_2 por aire sintético de alta pureza (80% N_2 -20% O_2) a 1 bar en la hemicelda de carga. Al finalizar cada ensayo, la superficie se caracterizó por SEM para evaluar la integridad del recubrimiento.

Resultados

Los transitorios de permeación con carga gaseosa a 30 °C en membranas de F82H recubiertas con W de 300 nm, 400 nm y 500 nm se aprecian en la Fig. 3, como así también el correspondiente al acero F82H desnudo (*Bare F82H*).

En todos los casos, las membranas recubiertas con tungsteno evidenciaron una reducción significativa del flujo de hidrógeno en comparación con el acero F82H desnudo. Además, los recubrimientos con espesores de hasta 400 nm mostraron un comportamiento más eficiente como barreras a la permeación.

Según Chalfoun et al., los transitorios pueden clasificarse según el comportamiento observado en: aquellos con una notable reducción de flujo (Tipo I) y otros con un flujo muy bajo, cercano al límite de detección del equipo (Tipo II). Se observa (Fig. 3 (b)) que además de reducirse el flujo, también se incrementa el tiempo en el que se inicia el transitorio creciente de permeación. La muestra de mayor espesor de capa (500 nm) presentó un pseudo-transitorio Tipo I con valores de corriente de permeación variables, posiblemente debido a la presencia de defectos superficiales. A partir de estos datos, y utilizando la Ecuación 1, los valores de PRF obtenidos para la capa de 500 nm fueron de 3,47 para el primer transitorio y de 7,75 para el segundo. Mientras que para 300 y 400 nm el PRF es mayor a 1000.

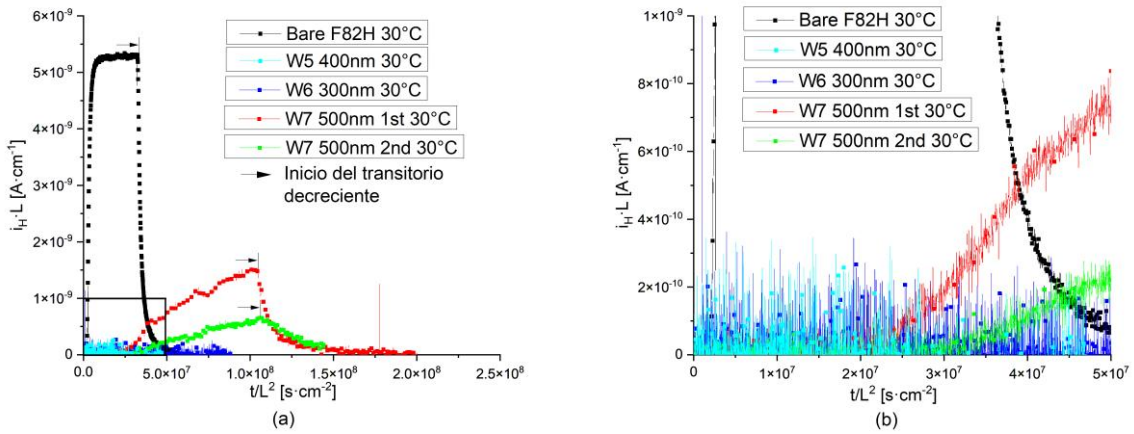


Figura 3: (a) Curvas de permeación a 30 °C (izquierda) y (b) con un zoom (recuadro negro) en el inicio del creciente (derecha).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Caracterización

La caracterización de las capas de tungsteno realizada mediante SEM arrojó resultados respecto a la integridad de las capas de W. El objetivo principal fue examinar e identificar la presencia y distribución de posibles defectos puntuales, como poros o *pinholes,* o lineales (grietas o fisuras) que pudieran haber influido en la eficiencia de las capas de W a la permeación de hidrógeno. El análisis por SEM se complementó con espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para analizar la composición elemental de la capa depositada, la de los defectos observados, como así también para validar los ensayos mediante la identificación positiva de paladio depositado en la superficie.

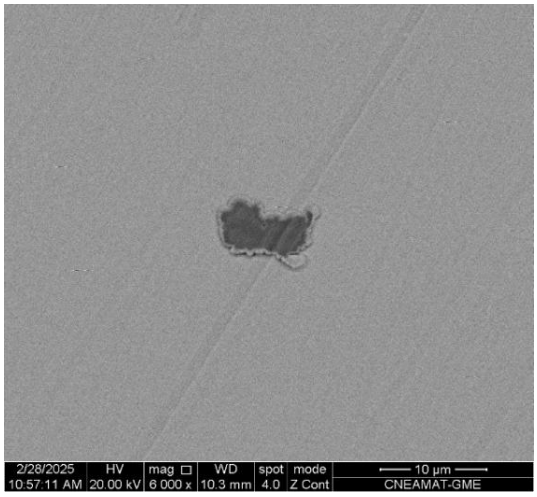


Figura 4: Superficie de la muestra W7 (500 nm obtenida por MS-IP).

Discusión

Los ensayos de permeación gaseosa refuerzan la hipótesis de que la eficiencia de las HPB de tungsteno está gobernada por defectos y discontinuidades, que actúan como caminos preferenciales para el ingreso de hidrógeno, como en el caso de la muestra de 500 nm. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Chalfoun et al., donde se observó una dispersión significativa del PRF (3–4006) atribuidas a poros, cavidades y microfisuras en películas obtenidas por *magnetron sputtering* (MS).

El incremento del espesor se asocia a una potencial mayor densidad de defectos, posiblemente por tensiones residuales elevadas en películas gruesas de metales refractarios (Chalfoun et al., 2024; Shen et al., 2000), que favorecen la formación de microfisuras. Además, defectos preexistentes en el sustrato, como cavidades por inclusiones o marcas de desbaste, pueden originar discontinuidades, aunque sin correlación concluyente entre rugosidad y eficiencia de la HPB para espesores delgados (Chalfoun et al., 2024).

Si bien aún no se cuenta con un número elevado de ensayos, en espesores ≤ 400 nm la implementación del método MS–IP ha dado lugar a flujos de H_2 por debajo del límite de detección del equipo, lo que sugiere una eficacia relativa superior como barrera en comparación con el MS convencional utilizado por Chalfoun et al. Sin embargo, cuando la capa presenta un comportamiento del tipo II, la eficiencia observada no supera la de las capas reportadas por Chalfoun para MS.

En futuros ensayos se estudiarán recubrimientos de 800 nm y la introducción controlada de defectos en capas de 400 nm, así como ensayos bajo carga catódica para evaluar el efecto de la presión de H_2 sobre la eficiencia de las HPB.

Conclusiones

Se depositaron capas de tungsteno (300–500 nm) sobre membranas de acero F82H mediante *magnetron sputtering–ion plating*. En ensayos de permeación gaseosa (30 °C, 1 bar), las películas ≤ 400 nm redujeron significativamente el flujo de H_2, mientras que las de 500 nm presentaron pseudo-transitorios con corrientes menores al acero desnudo, atribuidos a defectos superficiales y a tensiones residuales generadas durante el recubrimiento.

Los defectos submicrométricos, observados por microscopía electrónica, actúan como trayectorias preferenciales para la difusión, y su densidad se ve influida por el espesor: un aumento puede reducir la permeabilidad teórica, pero favorecer la formación de defectos. La detección de Pd en ambas caras validó la correcta captación y liberación de H_2 durante los ensayos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Bucalossi, J., Achard, J., Agullo, O., Alarcon, T., Allegretti, L., Ancher, H., et al. (2022). Operating a full tungsten actively cooled tokamak: Overview of WEST first phase of operation. *Nuclear Fusion, 62*(4), 042001. https://doi.org/10.1088/1741-4326/ac2525

Bruzzoni, P., & Garavaglia, R. N. (2002). Electrochemical hydrogen permeation in iron with thin palladium coatings. *Corrosion Science, 44*(10), 2203–2215. https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90010-Z

Causey, R. A., Karnesky, R. A., & San Marchi, C. (2012). Tritium barriers and tritium diffusion in fusion reactors. En R. J. M. Konings (Ed.), *Comprehensive Nuclear Materials* (Vol. 4, pp. 511–549). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-056033-5.00116-6

Chalfoun, D. R., Brizuela, T. M., Hurtado Noreña, C., Alvarez, F., Zavala, A., & Bruzzoni, P. (2024). Evaluation of tungsten as a hydrogen permeation barrier in reduced activation steel F82H for nuclear fusion applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.358

Chalfoun, D. R., Kappes, M. A., Bruzzoni, P., & Iannuzzi, M. (2022). Hydrogen solubility, diffusivity, and trapping in quenched and tempered Ni-containing steels. *International Journal of Hydrogen Energy, 47*(5), 3141–3156. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.173

Djukic, M. B., Bakic, G. M., Sijacki Zeravcic, V., Sedmak, A., & Rajicic, B. (2019). The synergistic action and interplay of hydrogen embrittlement mechanisms in steels and iron: Localized plasticity and decohesion. *Engineering Fracture Mechanics, 216*, 106528. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106528

Frauenfelder, R. (1969). Solution and diffusion of hydrogen in tungsten. *Journal of Vacuum Science and Technology, 6*(3), 388–397. https://doi.org/10.1116/1.1492699

Kaufmann, M., & Neu, R. (2007). Tungsten as first wall material in fusion devices. *Fusion Engineering and Design, 82*(5–14), 521–527. https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2007.03.045

Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (2016). Fig. 1 – Magnetic confinement configuration. En J. H. Lee (Ed.), *Encyclopedia of Plasma Technology* (1.ª ed., p. 19). CRC Press.

Nemanič, V. (2019). Hydrogen permeation barriers: Basic requirements, materials selection, deposition methods, and quality evaluation. *Nuclear Materials and Energy, 19*, 317–333. https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.04.001

Ongena, J., Koch, R., Wolf, R. F., & Zohm, H. (2016). Magnetic-confinement fusion. *Nature Physics, 12*(5), 398–410. https://doi.org/10.1038/nphys3745

Shen, Y. G., Mai, Y. W., Zhang, Q. C., McKenzie, D. R., McFall, W. D., & McBride, W. E. (2000). Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics, 87*(1), 177–187. https://doi.org/10.1063/1.371841

Tanigawa, H., Gaganidze, E., Hirose, T., Ando, M., Zinkle, S. J., Lindau, R., et al. (2017). Development of benchmark reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications. *Nuclear Fusion, 57*(9), 092004. https://doi.org/10.1088/1741-4326/57/9/092004

Wasim, M., & Djukic, M. B. (2020). Hydrogen embrittlement of low carbon structural steel at macro-, micro- and nano-levels. *International Journal of Hydrogen Energy, 45*(4), 2145–2156. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.11.070

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Preparación de muestras para el estudio de los efectos de la corrosión y la irradiación sobre las propiedades mecánicas de muestras de tubos de canales refrigerantes de Zry-4 de la Central Nuclear Atucha 1

Sample preparation for the study of the effects of corrosion and irradiation on the mechanical properties of Zry-4 cooling channel tube samples from the Atucha 1 Nuclear Power Plant.

Presentación: 26/09/2025

Silvio Sosa Sánchez
ssosasanchez@unsam-bue.edu.ar

Directores: Javier Fava[1,2], Marcela Mirandou[1]

1. (CNEA-UNSAM) Instituto Sábato, Buenos Aires, Argentina.
2. Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Haedo.

Resumen

En este trabajo se presenta el estado de avance de la preparación de las probetas que permitirán estudiar la degradación de muestras de Zircaloy-4 (Zry-4). Este material es de interés por su utilización en los canales refrigerantes de la Central Nuclear Atucha I. Las probetas fueron sometidas a ensayos de corrosión acelerada en autoclave, bajo condiciones controladas que simulan el ambiente operativo, y posteriormente irradiadas en el reactor RA-1 en el CAC - CNEA. Tras la irradiación se realizaron mediciones periódicas de tasa de dosis y cálculos de actividad de las muestras mediante el software SCALE. Estos cálculos resultaron clave para planificar en forma segura la manipulación de las probetas irradiadas y definir la secuencia experimental. Los resultados obtenidos permiten evaluar la evolución de la corrosión y caracterizar el comportamiento radiológico de las probetas, estableciendo la base para futuros ensayos de tracción y estudios microestructurales orientados a comprender los efectos combinados de corrosión e irradiación en la integridad estructural del Zry-4.

Palabras clave: corrosión, irradiación, degradación, Zircaloy-4

Abstract

This work presents the progress in the preparation of specimens aimed at studying the degradation of Zircaloy-4 (Zry-4). This material is of particular interest due to its use in the coolant channels of the Atucha I Nuclear Power Plant. The specimens were subjected to accelerated corrosion tests in an autoclave under controlled conditions simulating the operating environment, and subsequently irradiated in the RA-1 reactor at CAC–CNEA. After irradiation, periodic dose rate measurements and activity calculations of the samples were performed using the SCALE software. These calculations were essential to safely plan the handling of the irradiated specimens and to define the experimental sequence. The results obtained allow for the assessment of corrosion evolution and the characterization of the radiological behavior of the specimens, establishing the basis

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

for future tensile tests and microstructural studies aimed at understanding the combined effects of corrosion and irradiation on the structural integrity of Zry-4.

Keywords: corrosion, irradiation, deterioration, Zircaloy-4

Introducción

El reactor de la Central Nuclear Atucha I (CNA I) es del tipo PHWR (Pressurized Heavy Water Reactor), en el que los canales de refrigeración se encuentran en contacto permanente con agua pesada (D_2O) a alta temperatura y presión (260 – 290°C y 15MPa). Durante el servicio, estos componentes están expuestos a condiciones extremas que incluyen ambientes corrosivos y un intenso flujo de irradiación neutrónica, lo que genera procesos de degradación que pueden afectar su integridad estructural y limitar su vida útil (Iorio, Banchik, & Ruggirello, 2010) (IAEA, 1998).

Para afrontar estas condiciones, se seleccionan materiales estructurales con un comportamiento optimizado (ASTM International, 1984). El Zircaloy-4 (Zry-4) es una aleación de zirconio ampliamente utilizada en la industria nuclear, debido a su baja sección eficaz de captura neutrónica, resistencia mecánica adecuada y buena tolerancia a la corrosión en medios acuosos a alta temperatura (IAEA, 1998). Además, presenta compatibilidad química y dimensional con el combustible nuclear y otros materiales del núcleo, lo que lo convierte en una opción confiable para componentes como vainas de combustible y canales de refrigeración (ASTM International, 1984).

En condiciones normales de operación, el Zry-4 desarrolla una capa de óxido superficial (ZrO_2) que inicialmente actúa como barrera protectora frente a la corrosión (Cox, 2004) (IAEA, 1998). Sin embargo, con el tiempo esta capa puede perder su efectividad, volverse frágil, permitir la absorción de hidrógeno y la formación de hidruros que afectan la tenacidad del material. Por otra parte, la irradiación neutrónica genera defectos en la red cristalina —vacancias, dislocaciones e intersticiales— que conducen a endurecimiento por irradiación, pérdida de ductilidad, y modifican la cinética de oxidación y la adherencia del óxido (Iorio, Banchik, & Ruggirello, 2010).

Diversos estudios han abordado individualmente el comportamiento del Zry-4 frente a la corrosión o la irradiación, pero el efecto combinado de ambos mecanismos ha sido menos explorado (Iorio, Banchik, & Ruggirello, 2010). Esta interacción puede resultar en procesos sinérgicos que aceleran la degradación del material y dificultan su predicción (IAEA, 1998). En este contexto, es fundamental comprender cómo evolucionan las propiedades mecánicas y la microestructura del Zry-4 bajo condiciones de operación similares a las de un reactor PHWR. En el caso particular del estudio de los efectos de la corrosión acuosa sobre el Zry-4, en muestras de los mismos tubos utilizados aquí, este trabajo es continuación de los estudios realizados en conjunto entre las Divisiones IAMEND y Química de Reactores del CAC, CNEA (Villegas, 2023) (Cruz V., Mosquera R., Collados, & Favá, 2024) (Villegas, Rodríguez, Collados, & Fava, 2023).

El objetivo de este trabajo se centra en la primera etapa de preparación de los sets de probetas que permitirán llevar adelante el estudio de los efectos de la corrosión y la irradiación sobre las propiedades mecánicas de muestras de Zry-4. Para ellos se llevaron a cabo ensayos de corrosión acelerada en autoclave y la posterior irradiación de probetas en el reactor RA-1. Se presentarán los dispositivos experimentales utilizados, el seguimiento del crecimiento del óxido, los cálculos de activación y decaimiento radiactivo junto con el análisis del tiempo necesario para que sea considerada una remesa exenta y, finalmente, el seguimiento de la tasa de dosis.

Desarrollo

Metodología

Se trabajó con muestras de Zircaloy-4 tipo PCA-S, extraídas de un tubo representativo de los canales refrigerantes utilizados en la Central Nuclear Atucha I. Estas fueron mecanizadas para ensayos de tracción, como se muestra en la Fig. 1 izquierda, para luego ser sometidas a distintos grados de degradación: algunas sin tratamiento (referencia), otras sólo corroídas, otras sólo irradiadas, y un cuarto grupo con ambos tratamientos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Corrosión acelerada

Las muestras de Zry-4(Fig. 1, izquierda), se sometieron a corrosión acelerada en autoclave de acero inoxidable estática, con un recipiente a presión de aproximadamente 3.8 litros de capacidad del Dto. Química y Procesos en Instalaciones Nucleares, Gerencia Química. La autoclave es de marca Engineers del año 1987, modelo E88, serie 10454-1, 3.5 kW, 220 V y 50 Hz. Los ensayos fueron realizados con una solución acuosa de hidróxido de litio (LiOH) a una concentración de 0,001 M, bajo presión de equilibrio de aproximadamente 140 atm y una temperatura media de 343 °C. La autoclave utilizada se muestra en la Fig. 1, centro (Villegas, 2023), con sus partes principales.

El tratamiento se llevó a cabo en tres ciclos consecutivos de 140 horas cada uno, permitiendo estudiar la evolución temporal del proceso de oxidación. Durante los ensayos, se utilizaron sistemas de control y monitoreo de presión y temperatura, así como medidas de seguridad para el manejo de la autoclave.

Figura 1: A la izquierda, muestras de Zircaloy-4. Centro, autoclave utilizada para los ensayos de corrosión de las muestras, con sus partes principales. A la derecha, portamuestras con las muestras, que van al interior de la autoclave.

Después de cada ciclo, las muestras fueron pesadas utilizando una balanza de precisión analítica. La ganancia de masa se empleó como indicador indirecto del crecimiento de la capa de óxido (ZrO_2) (S. Müller, 2012) (Cox, 2004). Esta capa de oxido crece debido a la incorporación de oxígeno en la superficie, el cual reacciona con el zirconio formando el óxido, como se muestra en la ecuación 1. Con estos valores, se calculó la ganancia en masa por unidad de área (Δw en mg/dm^2) y el espesor estimado del óxido (e_{ox}). En la Figura 1 se puede observar la ganancia en peso de las muestras para las horas de autoclaveado. La curva es característica de la etapa pretransición (Cox, 2004) (S. Müller, 2012), caracterizada por un crecimiento de óxido de tipo cúbico-parabólico. La Ec. 1 muestra la reacción de incorporación de oxígeno y formación del óxido de zirconio:

$$Zr + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H_2 \qquad \text{(Ec. 1)}$$

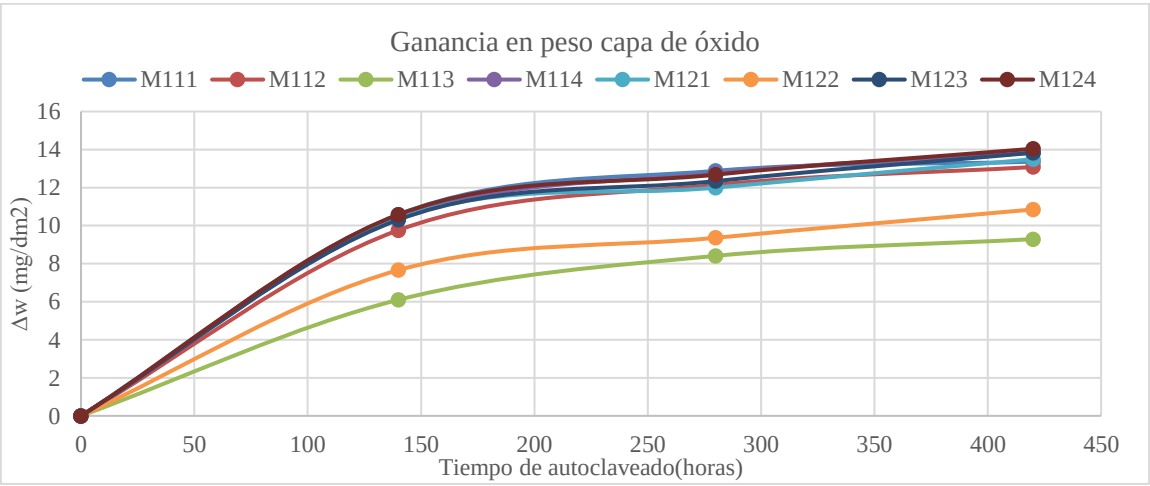


Figura 1: Ganancia en peso de óxido vs. horas de autoclaveado.

Las M111 a M114 corresponde al grupo de muestras que fueron sometidas a 50 horas de irradiación; las muestras M121 a M124 corresponden al grupo de muestras que fueron sometidas a 100 horas de irradiación. Esta diferenciación permitirá, en etapas posteriores, comparar la evolución microestructural y mecánica en función de las condiciones de exposición combinadas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Irradiación

Dos grupos de muestras, corroídas y sin corroer fueron irradiadas en el reactor RA-1 del Centro Atómico Constituyentes (CNEA), bajo condiciones de flujo neutrónico de $0{,}15 \times 10^{12}$ n/(cm^{2}s). El primer grupo consta de 8 muestras irradiadas 50 horas, dentro de este grupo hay 4 que se sometieron a corrosión y 4 que solo se sometieron a irradiación. El segundo consta de 8 muestras irradiadas 100 horas, dentro de este grupo hay 4 que se sometieron a corrosión y 4 que solo se sometieron a irradiación.

Durante los meses posteriores a la irradiación, se llevó a cabo un seguimiento periódico de la tasa de dosis mediante mediciones directas utilizando detectores portátiles, como se muestra en la Fig. 2. Las mediciones se realizaron a cada una de las muestras en contacto, a 10 cm y 30 cm de distancia con el detector. Estas mediciones permiten conocer el decaimiento de la tasa de dosis en función del tiempo, información necesaria para determinar la manipulación de las muestras en condiciones seguras (Autoridad Regulatoria Nuclear, 2001). En la Figura 3 se muestra la evolución de la tasa de dosis con el tiempo para ambos grupos de muestras.

Figura 2: Medición de tasa de dosis.

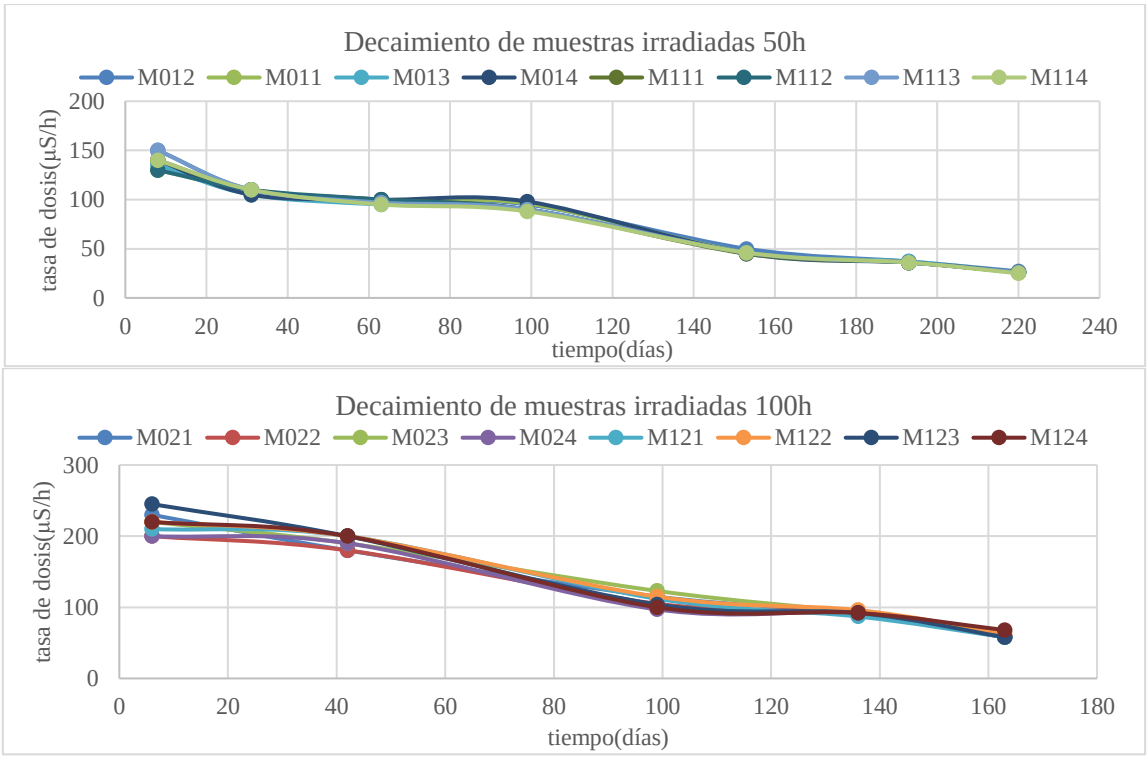


Figura 3: evolución de la tasa de dosis vs tiempo de muestras irradiadas 50 y 100 horas al contacto.

El valor de tasa de dosis en contacto para las muestras irradiadas 50 horas luego de 220 días de finalizada la irradiación fue de 25 µSv/h y para las de 100 horas de irradiación fue de 35 µSv/h a 165 días finalizada la irradiación. Estos valores son superiores a los límites establecidos por la Autoridad Regulatoria Nuclear para su manipulación en instalaciones de acceso público (Autoridad Regulatoria Nuclear, 2001).

Para complementar las mediciones experimentales, se realizaron cálculos teóricos de la actividad para cada grupo de muestras mediante el software SCALE. Este software permite estimar la actividad total y la contribución relativa de los radionucleidos presentes.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El cálculo se basa en distintos parámetros como la masa de la muestra, su composición química, tiempo de irradiación y el espectro neutrónico característico de la posición de irradiación elegida dentro del núcleo del RA-1. A modo de ejemplo, en la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para muestras irradiadas 50 horas con y sin oxidación, donde se reporta la activación de la muestra al terminar la irradiación, y la actividad a los 150 y 200 días pos-irradiacion. Los radionucleidos que más aportan a la activación de las muestras son: Zr-95, Nb-95, Cr-51, Fe-55. Xi es el límite de concentración de actividad para material exento o el límite de actividad para una remesa exenta, según corresponda para el radionucleido i.

Tabla 1: Resultados del cálculo de activación y actividad.

50 horas de irradiación con OX			
radionucleido	Actividad (Bq)		
	0 días	150 días	200 días
Zr95	1,34E+06	2,45E+05	1,43E+05
Nb95	2,52E+04	4,01E+05	2,63E+05
Cr51	2,46E+05	5,78E+03	1,65E+03
TOTAL	1,61E+06	6,52E+05	4,07E+05
radionucleido	Fracción de actividad(fi)		xi
	150 días	200 días	
Zr95	3,76E-01	3,50E-01	1,00E+06
Nb95	6,15E-01	6,45E-01	1,00E+06
Cr51	8,86E-03	4,06E-03	1,00E+07

50 horas de irradiación sin OX			
radionucleido	Actividad (Bq)		
	0 días	150 días	200 días
Zr95	1,34E+06	2,45E+05	1,43E+05
Nb95	2,52E+04	4,01E+05	2,63E+05
Cr51	2,46E+05	5,78E+03	1,65E+03
TOTAL	1,61E+06	6,52E+05	4,07E+05
radionucleido	Fracción de actividad(fi)		xi
	150 días	200 días	
Zr95	3,76E-01	3,50E-01	1,00E+06
Nb95	6,15E-01	6,45E-01	1,00E+06
Cr51	8,86E-03	4,06E-03	1,00E+07

El elemento oxígeno en estado natural está formado por tres isótopos (^{16}O, ^{17}O y ^{18}O) cuyas secciones eficaces de captura neutrónica pueden ser consideradas despreciables. En consecuencia, su aporte a la activación total de la muestra (Actividad para 0 días) es nulo. Es por esto, que los cálculos de activación y actividad para las muestras con y sin oxígeno presentados en la tabla 1 no presentan diferencia alguna.

A partir de la activación y del decaimiento para distintos períodos de tiempo posteriores a la irradiación, se calcularon las fracciones de actividad para los radionucleidos más importantes (fi) y el índice X_m. Este índice permite evaluar cuando un material, compuesto por varios radionucleidos, puede ser considerado una remesa exenta según la Norma de Transporte de Materiales Radiactivos (Autoridad Regulatoria Nuclear, 2001). El concepto de remesa exenta, como su nombre lo indica, implica que está exento de la aplicación de la Norma antes mencionada:

$$X_m = \frac{1}{\sum_i \frac{f(i)}{x(i)}} \qquad \text{(Ec. 2)}$$

De la Tabla 2, de la comparación de los valores de X_m con los valores de actividad calculada, se concluye que luego de 200 días de decaimiento, una muestra de material se encuentra por debajo del límite de exención. Sin embargo, el conjunto total de muestras (18 probetas) aún no pueden ser consideradas una remesa exenta.

Tabla 2: Cálculo de actividad y Xm para dos muestras irradiadas 50 y 100 horas respectivamente, luego de 150 y 200 días de decaimiento.

Parámetros	50 horas de irradiación		100 horas de irradiación	
	150 días de decaimiento.	200 días de decaimiento	150 días de decaimiento	200 días de decaimiento
Xm (Bq)	1,06E06	1,00E06	1,00E+06	1,00E+06
Actividad calculada (Bq)	5,52E05	4,07E05	1,30E+06	8,10E+05

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

- El tratamiento en autoclave, compuesto por tres ciclos consecutivos de 140 horas cada uno, condujo a la formación de una capa de óxido adherente y estable, característica de la etapa pretransición del proceso de corrosión en Zircaloy-4.
- Dado los valores de tasa de dosis obtenidos para ambos conjuntos de muestras, irradiadas por 50 y 100 horas, se deberá utilizar una instalación licenciada para la manipulación de material radiactivo para realizar los ensayos de tracción de manera segura en el corto plazo.
- Los cálculos teóricos de activación y evolución de la actividad de las muestras permiten concluir que todo el conjunto de muestras no puede ser considerado una remesa exenta luego de 200 días de decaimiento. Si se necesitara hacer un traslado de muestras, debería hacerse bajo los lineamientos de la Norma 10.16.1 de la ARN.

Los resultados obtenidos constituyen una base sólida para la siguiente etapa del proyecto, que comprenderá ensayos de tracción y caracterización microestructural de las muestras, orientados a profundizar en la comprensión de los efectos combinados de corrosión e irradiación sobre la integridad estructural del Zircaloy-4.

Agradecimientos

Agradecimientos al señor León Mosquera, Dto. Química y Procesos en Instalaciones Nucleares, Gerencia de Química, y Eduardo Collados, Div. IAMEND, Dto. ENDE, Gerencia DEyGV – Comisión Nacional de Energía Atómica por su aporte y asesoría en la parte de los ensayos de autoclave.

Referencias

ASTM International. (1984). Standard Specification for Wrought Zirconium and Zirconium Alloy Seamless and Welded Tubes for Nuclear Service. ASTM International, Philadelphia, PA (USA).

Autoridad Regulatoria Nuclear. (2001). Límites de Exención, Límites de los Niveles de Acción y Criterios para la Exención de Requisitos Regulatorios. Autoridad Regulatoria Nuclear, Buenos Aires.

Cox, B. (Septiembre de 2004). Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys. Journal of Nuclear Materials, 336, 331–368. doi:10.1016/j.jnucmat.2004.09.029

Cruz V., L., Mosquera R., L., Collados, E., & Favá, J. (2024). Método de medición de hidrógeno en Zry-4 de canales refrigerantes de Atucha I corroídos en 0.3 M de LiOH. XXII Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales, SAM-CONAMET 2024, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires. Obtenido de http://materiales-sam.org.ar/sam/sam-conamet-2024/

IAEA. (1998). Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. Informe técnico, Viena. Obtenido de https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/te_996_web.pdf

Iorio, F., Banchik, D., & Ruggirello, G. (2010). Determinación del estado de degradación de las columnas térmicas de los canales de refrigeración de Atucha I y su evolución en el tiempo. En particular el estado de degradación de la columna térmica del canal de refrigeración K-21. informe técnico, Comision nacional de energia atomica, Buenos Aires.

S. Müller, L. L. (2012). Corrosion of zirconium alloys in concentrated lithium hydroxide solutions. Journal of Nuclear Materials, 251 - 257. doi:10.1016/j.jnucmat.2012.07.030

Villegas, L. C. (2023). Fabricación y caracterización de patrones de espesores de óxidos en canales refrigerantes de Zry-4 de la Central Nuclear Atucha 1. Buenos Aires, Argentina.

Villegas, L. C., Rodríguez, L. M., Collados, E., & Fava, J. (7 y 8 de Septiembre de 2023). Patrones para medir espesores de óxido y contenidos de hidrógeno mediante corrientes inducidas en tubos de refrigeración de Zry-4. Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales, 8.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Efectos de la composición en la difusión de hidrógeno en aceros ferrítico-martensíticos

Effects of composition on hydrogen diffusion in ferritic-martensitic steels

Presentación: 26/09/2025

Thomas M. Brizuela
thomasbrizuela@cnea.gob.ar

Tutor: Pablo Bruzzoni

Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Argentina.

Resumen

Los aceros ferrítico-martensíticos con un contenido de Cromo de 8-9% encuentran aplicación principalmente como componentes estructurales en plantas de producción de energía termoeléctrica. En este rol se destacan por su buena conductividad térmica y sus buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión a alta temperatura. A esta familia pertenecen los aceros RAFM (*reduced activation ferritic-martensitic*). Los aceros RAFM han sido propuestos como materiales estructurales para reactores de fusión, gracias a la baja activación que presentan. Puesto que la reacción de fusión involucra tritio que puede escapar al confinamiento magnético del plasma, es de interés estudiar la interacción entre el hidrógeno y estos materiales. En el presente trabajo se determinaron los coeficientes de permeación y difusión de hidrógeno en dos aceros RAFM, a saber, F82H y Eurofer 97. La técnica utilizada fue la de permeación de hidrógeno con carga gaseosa y detección electroquímica. Los resultados muestran que: (a) el acero Eurofer 97 presenta un menor coeficiente de permeación que el F82H, lo cual se atribuye al mayor contenido de Cromo; (b) El acero Eurofer 97 presenta un mayor retardo en la permeación, y consiguientemente una mayor densidad de trampas para el hidrógeno.

Palabras clave: RAFM; Permeación; Difusión; Hidrógeno; Cromo; Fusión nuclear.

Abstract

Ferritic-martensitic steels with a Chromium content of 8–9% are mainly used as structural components in thermoelectric power plants. In this role, they stand out for their good thermal conductivity, as well as their excellent mechanical properties and corrosion resistance at high temperatures. This family includes RAFM steels (reduced activation ferritic-martensitic). RAFM steels have been proposed as structural materials for fusion reactors due to their low activation characteristics. Since the fusion reaction involves tritium, which may escape from the magnetic plasma confinement, it is of interest to study the interaction between hydrogen and these materials. In the present work, the hydrogen permeation and diffusion coefficients were determined for two RAFM steels: F82H and Eurofer 97. The technique used was hydrogen permeation with gas charging and electrochemical detection. The results show that: (a) Eurofer 97 exhibits a lower permeation coefficient than F82H, which is attributed to its higher chromium content; (b) Eurofer 97 shows a greater delay in permeation, indicating a higher density of hydrogen trapping sites.

Keywords: RAFM; Permeation; Diffusion; Hydrogen; Chromium; Nuclear fusion

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Los aceros RAFM (*reduced activation ferritic-martensitic*) F82H y Eurofer 97 son candidatos a ser usados como aceros principales para los componentes estructurales de los reactores de fusión de tipo TOKAMAK, siendo el principal aparato en desarrollo el ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*), ubicado en Francia. Los aceros RAFM son ideales para su uso en reactores de fisión, ya que, a diferencia de los aceros convencionales como el P91, presentan una baja activación ante la irradiación por neutrones. Esto se debe al reemplazo de los elementos aleantes que pueden formar isótopos radiactivos como el Molibdeno y Niobio, por Tungsteno y Tantalio.

La relevancia del estudio de la permeación y difusión del hidrógeno en estos aceros se debe que uno de los productos de las reacciones nucleares es el tritio, isótopo radiactivo del hidrógeno y combustible necesario para las reacciones de fusión. El tritio que escapa del confinamiento magnético del plasma y puede ingresar en el acero RAFM ocasionando potenciales problemas de fragilización por hidrógeno. Por lo tanto, es de interés conocer el coeficiente de permeación y difusión del hidrógeno en estos aceros.

Desarrollo

Procedimiento Experimental

Los aceros utilizados en este trabajo fueron F82H y Eurofer 97. Ambos aceros presentan una composición base similar (Cr, W, Mn, V, Ta). Los respectivos porcentajes en peso, determinados mediante Fluorescencia de rayos X, se presentan en la tabla 1. La diferencia principal es un distinto porcentaje tanto de Cromo como de Tungsteno. No se presentan datos de Manganeso y Tantalio ya que los contenidos respectivos están en el límite de la sensibilidad de la técnica utilizada**.**

Tabla 1: Composición química de los aceros utilizados expresada como porcentaje en peso.

Acero	Cromo	Tungsteno	Vanadio
F82H	7.13%	1.82%	0.087%
Eurofer 97	8.78%	1.05%	0.071%

A partir de una chapa acero de F82H de 15.2 mm de espesor, provisto por la EPFL (Escuela Politécnica Federal de Lausanne), se obtuvieron dos membranas de permeación con la misma orientación que la chapa. Ambas caras de estos discos o membranas de permeación fueron desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio hasta una granulometría de 600. Las membranas del acero Eurofer 97 fueron provistas por el Forschungszentrum Jülich (Centro de Investigación Jülich), donde fueron sometidas a un tratamiento térmico de recocido a 550°C. Todas las membranas tenían 30 mm de diámetro y aproximadamente 0.5 mm de espesor. Debido a que al momento de realizar el trabajo se desconocía el historial térmico de los aceros, y si estos presentaban microestructuras distintas, se realizó un revenido a 780°C (1 hora) a todas las muestras en conjunto, para así tener ambos materiales con condiciones semejantes. Debe destacarse que esta temperatura de revenido es ligeramente superior a la utilizada habitualmente para este tipo de aceros según se describe en Roldán et al. (2019).

Previo al ensayo de permeación se realizó una electrodeposición de Paladio (Pd) sobre ambas caras de la membrana de permeación con un espesor estimado de 10-20 nm. La capa de Pd es necesaria en la superficie de entrada siempre que se utilice carga en fase gaseosa, para permitir que se alcance el equilibrio local entre esta fase y la fase metálica adyacente a la interfase. Por otra parte, la función de la capa de Paladio en la superficie de salida es prevenir la formación de óxidos que puedan actuar como barrera para el hidrógeno, además de permitir una medición cuantitativa del hidrógeno que llega a la superficie de detección luego de atravesar la membrana según (Bruzzoni y Garavaglia,1992).

Para los ensayos de permeación se utilizaron dos membranas de cada acero, las cuales fueron ensayadas a tres temperaturas: 30 °C, 50 °C y 70 °C. La doble celda de permeación consiste en dos cámaras o celdas, una de carga y otra de detección, las cuales están separadas por la membrana de permeación, como se observa en la figura 1. Esta doble celda está basada en el diseño propuesto en el trabajo de (Devanathan y Stachurski,1962).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

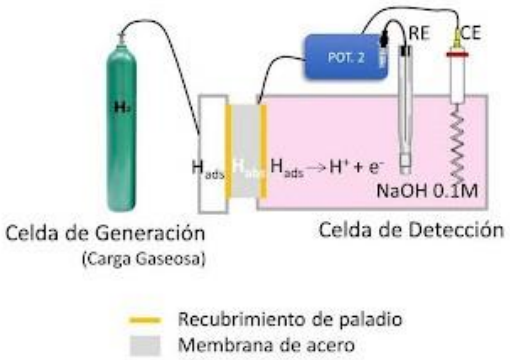


Figura 1: Celda de permeación gaseosa con una celda electroquímica basada en el modelo de Devanathan, imagen de (Chalfoun,2022).

En la cámara de carga se introducen sucesivamente hidrógeno y aire sintético, a una presión de 1 bar, para obtener transitorios de permeación crecientes y decrecientes, respectivamente. La celda de detección es una celda electroquímica que usa la superficie de salida como electrodo de trabajo que cuenta con un contraelectrodo de Platino y un electrodo de referencia de Pd/PdH. En esta celda se realiza una polarización potenciostática a +0.20 V_{ENH} (Electrodo Normal de Hidrógeno) en una solución de NaOH al 0.1 M, y se registra una densidad de corriente de oxidación del hidrógeno I_H, la cual es el equivalente faradaico del flujo de hidrógeno saliente J_H (mol H $s^{-1}cm^{-2}$) que llega a la superficie de salida de la membrana de permeación (Ec. 1):

$$I_H = F.J_H \qquad \text{(Ec. 1)}$$

donde F es la constante de Faraday. De esta manera, utilizando la Ec. (1) se puede obtener el flujo de hidrógeno saliente de la muestra. Para obtener I_H se utiliza la ecuación $I_H = I - I_{bg}$ donde I es la densidad de corriente observada e I_{bg} es la densidad de corriente de fondo relacionada con procesos ajenos a la oxidación del hidrógeno.

Resultados

Los resultados de los ensayos de permeación se presentan como gráficos de la densidad de corriente de hidrógeno en la superficie de salida (i_H) en función del tiempo t (transitorios de permeación), donde el tiempo inicial (t = 0 s) corresponde al momento en que se introduce H_2/aire (transitorio creciente/decreciente) en la celda de carga. En la figura 2 se presentan los transitorios crecientes a 70 °C, en los que tanto i_H como t han sido normalizados con el espesor de la membrana ensayada (L). Las curvas de la figura 2 son representativas de los transitorios crecientes obtenidos 30 °C y 50 °C con la diferencia de que a menor temperatura se alcanzó que alcanzaron una menor densidad de corriente estacionaria y fue necesario un mayor tiempo para alcanzar dicho estado.

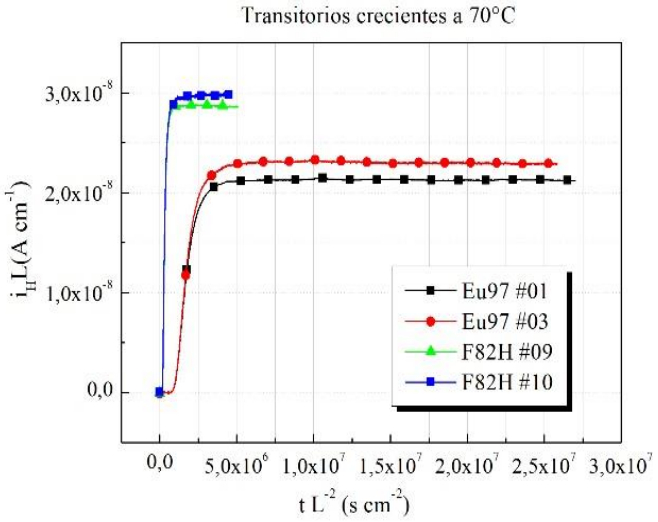


Figura 2: Transitorios crecientes a 70°C obtenidos por duplicado para los aceros F82H y Eurofer 97 (Eu97).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se observa que el flujo estacionario de hidrógeno (J_{Hee}) fue mayor en el caso del acero F82H en comparación con el acero Eurofer 97, lo que dio lugar a un mayor coeficiente de permeación (Φ) para el acero F82H. Esta diferencia se atribuyó al mayor contenido de Cr del acero Eurofer 97. Este comportamiento se ha observado en distintos resultados experimentales publicados en la literatura, y ha sido explicada sobre la base de cálculos in initio por (Bruzzoni y Pasianot,2018). La presencia de Cromo sustitucional impacta principalmente sobre la solubilidad (constante de Sieverts S) del hidrógeno en la red de hierro, reduciéndola. El coeficiente de permeación ϕ está dado por la Ec. 2:

$$\phi = D_L . S \qquad \text{(Ec.2)}$$

donde D_L es el coeficiente de difusión en los intersticios normales de la red de hierro (NILS por sus siglas en inglés), por lo que es equivalente para ambos aceros al no considerar la presencia de trampas. Por lo tanto, una menor solubilidad de hidrógeno determina un menor coeficiente de permeación, tanto menor cuanto mayor sea el contenido de Cromo. Adicionalmente, se ha observado un efecto de reducción de D_L con el contenido de Cr, aunque mucho menos significativo que el correspondiente en la solubilidad (Bruzzoni y Pasianot,2018). De acuerdo a la teoría de equilibrio local (Oriani,1970), el hidrógeno difunde vía saltos entre NILS y puede quedar retenido en diversos defectos de la microestructura llamados trampas. En el presente trabajo el coeficiente de difusión se determinó a partir del transitorio de permeación, ya sea creciente o decreciente, durante el cual las trampas se llenan o vacían, correspondientemente. Esto causa un retardo en el desarrollo del transitorio en comparación con un material hipotético sin trampas. De manera tal que el coeficiente de difusión determinado a partir del transitorio de permeación es un coeficiente de difusión aparente (D_{ap}), tanto menor cuanto mayor sea la densidad de trampas.

Otro aspecto a considerar a partir de los transitorios presentados en la figura 2, es el tiempo en que tardan en desarrollarse los transitorios de permeación. Se observa claramente un mayor retraso (cerca de tres veces mayor) en el caso del Eurofer 97 con respecto al F82H. Este retraso es causado por una mayor densidad de trampas en este último acero. Para los aceros 9 Cr se ha demostrado en (Hurtado-Noreña et al.,2015) que los principales sitios de atrapamiento están relacionados con la distorsión de la matriz que rodea a los carburos. Con respecto a la abundancia de carburos, el papel más importante lo juega el contenido de Carbono, similar en ambos aceros de acuerdo a datos de la literatura, y el tratamiento térmico (similar para ambos aceros en el presente estudio). Por lo tanto, no debería esperarse una gran diferencia en el comportamiento. Sin embargo, entrando más en detalle sobre la naturaleza de los carburos, se destacan en los aceros 9 Cr convencionales los carburos submicroscópicos del tipo MX originados por el Nb y formados durante el revenido. En particular el carburo NbC presenta un gran desajuste (*misfit*) respecto de la matriz y por lo tanto un gran potencial como trampa para el hidrógeno como se describe en (Hurtado-Noreña et al,2015).

En el caso de los aceros RAFM el rol del Nb es asumido por el Ta. Se propone la hipótesis de que el mayor contenido de Tantalio podría ser el responsable del mayor retraso de los transitorios de permeación en el caso del Eurofer 97 en comparación con el F82H. Desafortunadamente la sensibilidad del método de fluorescencia de rayos X utilizado para determinar la composición de los presentes aceros no fue suficiente para detectar el contenido de Ta. En trabajos realizados con acero F82H se reporta un contenido de Tantalio entre 0.02% y 0.04%, (Coppola et al,2004) y (IFERC,2013). Este valor es significativamente menor que el contenido de Tantalio reportado para Eurofer-97, típicamente 0.12% (IFERC,2013). Se podría especular entonces que el contenido de Tantalio en el F82H estudiado podría ser sustancialmente menor que el contenido de Tantalio en el Eurofer-97. Por otro lado, cabe destacar la gran diferencia en el contenido de Tungsteno de ambos aceros. Aparentemente el Tungsteno no sería un gran formador de trampas, dado que presenta un mayor contenido en el acero F82H que sin embargo tiene una menor densidad de trampas que el Eurofer 97. Por lo tanto, no es posible confirmar el rol del Tungsteno sobre la permeación de hidrógeno en estos aceros.

Los coeficientes de difusión aparentes fueron calculados a partir de los transitorios crecientes y decrecientes con los métodos de tiempo tangente y "*lag time*" de acuerdo a (Boes y Züchner,1976), en la sección "Técnica 3". Estos valores se presentan como gráficos de Arrhenius en la figura 3.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

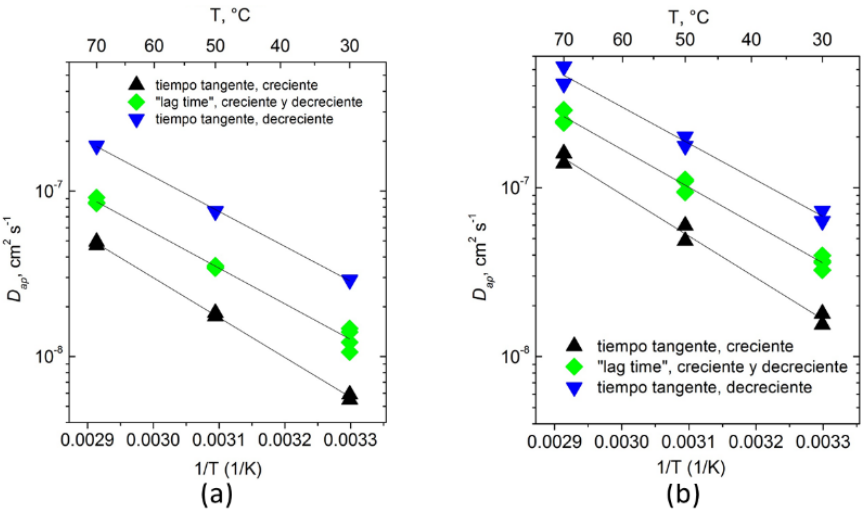


Figura 3: Coeficientes de difusión de los aceros (a) Eurofer 97y (b) F82H.

Los valores del coeficiente de difusión aparente para F82H son aproximadamente tres veces más altos que los de Eurofer 97, en consonancia con la mayor densidad de trampas de este último. Tal como suele observarse, el coeficiente de difusión aparente es diferente en función del método utilizado para calcularlo. El mayor valor se obtiene a partir del transitorio decreciente con el método del tiempo tangente, y el menor valor se obtiene con el mismo método a partir del transitorio creciente. En tanto, los valores obtenidos a partir del *"lag time"* es intermedio y prácticamente independiente del tipo de transitorio utilizado para su determinación. Esta diferencia está causada por una distorsión del transitorio respecto del transitorio esperado de acuerdo a la ley de Fick, y a su vez esta distorsión, de acuerdo a (Oriani,1970) es causada por las llamadas "trampas de alta energía". Se observa que, a 30°C, la relación D_{tang} decreciente y D_{tang} creciente tiene un valor de 6.4 para Eurofer 97 y 5.5 para F82H. Esto parece reforzar la hipótesis de que las trampas de alta energía, *i.e.* los carburos MX de Tantalio, entre otras, son más preponderantes en el caso del Eurofer 97.

En la figura 4 se presentan los coeficientes de permeación obtenidos para las muestras a distintas temperaturas, representados mediante un gráfico de tipo Arrhenius. El coeficiente de permeación es también proporcional al flujo de estado estacionario y se obtiene como $\phi = J_{Hee} L/\sqrt{p_{H_2}}$. Siendo J_{Hee} el flujo de estado estacionario y p_{H2} la presión de hidrógeno en contacto con la superficie de entrada.

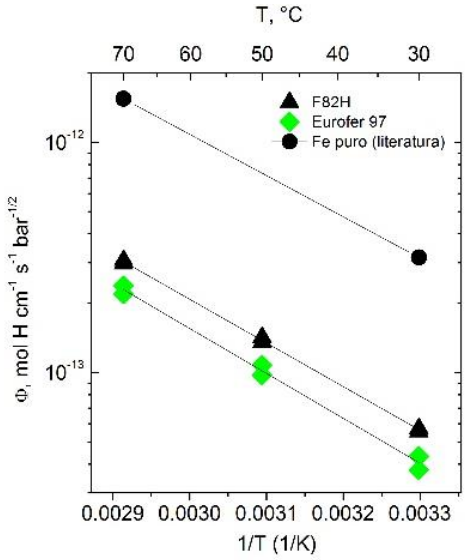


Figura 4: Coeficientes de permeación de los aceros F82H y Eurofer 97.

Tal como se mencionó previamente, se observó que el coeficiente de permeación disminuyó con el aumento del contenido de cromo en los aceros. Este efecto se aprecia con claridad en la figura 4, especialmente al compararse con los datos correspondientes al hierro puro que fueron incluidos como referencia.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

El coeficiente de permeación es mayor en el acero F82H que en el Eurofer 97, lo cual se atribuye a una menor solubilidad de hidrógeno debido al mayor contenido de Cromo en este último.

El acero Eurofer 97 presenta un menor coeficiente de difusión aparente con respecto al acero F82H, sugerimos que esta diferencia está posiblemente relacionada con el contenido de Tantalio de ambos aceros, aunque en el presente trabajo no pudo realizarse un análisis del Tantalio en los aceros estudiados.

En investigaciones posteriores, sería relevante realizar un análisis cuantitativo de los aceros, en especial analizar la relación del porcentaje de tantalio con la formación de trampas y su influencia en el coeficiente de difusión.

Referencias

Boes, N., & Züchner, H. (1976). Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals. Journal of the Less Common Metals, 49, 223–240. https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90037-0

Bruzzoni, P., & Garavaglia, R. (1992). Anodic iron oxide films and their effect on the hydrogen permeation through steel. Corrosion Science. https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90010-Z

Bruzzoni, P., & Pasianot, R. C. (2018). A DFT study of H solubility and diffusion in the Fe–Cr system. Computational Materials Science, 154, 243–250. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.07.066

Coppola, R., Klimiankou, M., Magnani, M., Möslang, A., & Valli, M. (2004). Helium bubble evolution in F82H-mod – Correlation between SANS and TEM. Journal of Nuclear Materials, 329–333(Part B), 1057–1061. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.134

Chalfoun. D (2022). Evaluation of the effect of nickel on the stress corrosion resistance in sour media of alloy bullet steels.Comisión Nacional de Energía Atómica. Gerencia Área Académica. Gerencia Instituto Sabato https://nuclea.cnea.gob.ar/entities/publication/8739deca-b075-42c4-a9de-c328379b614a

Devanathan, M. A. V., & Stachurski, Z. (1962). The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 270(1340), 90–102. https://doi.org/10.1098/rspa.1962.0205

Hurtado-Noreña, C., Danón, C. A., Luppo, M. I., & Bruzzoni, P. (2015). Evolution of minor phases in a P91 steel normalized and tempered at different temperatures. Materials Science and Engineering: Procedia. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.172

International Fusion Energy Research Centre (IFERC). (2013, December 18). IFERC-N-2013-11. https://www.iferc.org/wp/wp-content/uploads/2021/03/news-2013-11.pdf

Oriani, R. A. (1970). The diffusion and trapping of hydrogen in steel. Acta Metallurgica, 18(1), 147–157. https://doi.org/10.1016/0001-6160(70)90078-7

Roldán, M., Leon-Gutierrez, E., Fernández, P., & Gómez-Herrero, A. (2019). Deformation behaviour and microstructural evolution of EUROFER97-2 under low cycle fatigue conditions. Materials Characterization, 151, 109943. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.109943

Agradecimientos

Quiero agradecer a Mauricio Chocron por la ayuda que brindó para realizar las mediciones a través de la técnica de fluorescencia de rayos X.

A Pablo Bruzzoni por todo el aporte teórico y su tutoría al momento de realizar el trabajo y a lo largo de mi trabajo en CNEA.

A Dannisa Chalfoun por la ayuda y enseñanza que me brindó al iniciar en la CNEA, que me permitió llevar a cabo este trabajo.

TÓPICO 06

Materiales para remediación ambiental

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Tratamiento de soluciones coloreadas con Negro de Eriocromo T con un bionanocatalizador basado en Al_2O_3 y enzimas Lacasas

Treatment of Eriochrome Black T-Colored Solutions Using a Bionanocatalyst Based on Al_2O_3 and Laccase Enzymes

Presentación: 26/09/2025

Agustina Itatí Nedel[1,2]
agustinanedel@gmail.com

Director: Gustavo Kramer[1,3,4]**, Tutores: Florencia Bruera**[1,2,4]**, Alicia Ares**[1,3,4]

1.Universidad Nacional de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Misiones, Argentina.
2.Instituto de Biotecnología Misiones "Dra. María Ebe Reca" (INBIOMIS), Laboratorio de Biotecnología Molecular. Misiones, Argentina.
3.Instituto de Materiales de Misiones (IMaM), Programa de Materiales y Fisicoquímica (PROMyF). Misiones, Argentina.
4.CONICET, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El óxido de aluminio anódico (OAA), obtenido por oxidación electroquímica del aluminio, es un recubrimiento o película nanoporosa con potenciales aplicaciones como adsorbente y soporte enzimático en catálisis heterogénea. En trabajos previos, se ha demostrado la capacidad adsorbente del OAA para decolorar soluciones de negro de eriocromo T (NET) y su potencialidad para inmovilizar en su superficie enzimas oxidorreductasas que pueden utilizarse para degradar compuestos fenólicos. En este trabajo se busca evaluar el efecto sinérgico de la adsorción y la biocatálisis enzimática en el tratamiento de soluciones coloreadas con NET, utilizando un bionanocatalizador basado en OAA y lacasas.

Palabras clave: Bionanocatalizador, enzima lacasa, óxido de aluminio anódico (OAA), negro de eriocromo T (NET).

Abstract

Anodic aluminum oxide (AAO), obtained by electrochemical oxidation of aluminum, is a nanoporous coating with potential applications as an adsorbent and enzymatic support in heterogeneous catalysis. Previous studies have demonstrated the adsorptive capacity of AAO for the decolorization of Eriochrome Black T (EBT) solutions, as well as its ability to immobilize oxidoreductase enzymes on its surface for the degradation of phenolic compounds. This work aims to evaluate the synergistic effect of adsorption and enzymatic biocatalysis in treating EBT-colored solutions using a bionanocatalyst based on AAO and laccases.

Keywords: Bionanocatalyst, laccase enzyme, Anodic aluminum oxide, Eriochrome Black T.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El acelerado crecimiento de las actividades industriales ha generado un aumento en la producción de aguas residuales con compuestos altamente tóxicos y perjudiciales para los ecosistemas, entre los que destacan colorantes sintéticos, metales pesados, agroquímicos y fármacos (Solmaz, 2024). Los colorantes sintéticos, utilizados principalmente en las industrias textiles, de pinturas, de impresión y de producción de cuero constituyen una clase significativa de contaminantes persistentes debido a su resistencia a la degradación (Diorio et al., 2021).

Para dimensionar la magnitud de esta problemática, se estima que solo la industria textil descarga aproximadamente 100.000 toneladas anuales de colorantes en sus aguas residuales (Yiğit Avdan et al., 2024), siendo los colorantes azoicos los de mayor uso industrial. Dada su naturaleza recalcitrante, su potencial carcinogénico y sus efectos crónicos sobre los ecosistemas acuáticos, la remoción previa al vertido de estos colorantes resulta esencial (Kusumlata et al., 2024). El negro de eriocromo T (NET) es un colorante aniónico del tipo azoico ampliamente utilizado en el teñido de multifibras, nailon, lana y seda, y se emplea comúnmente como compuesto modelo en estudios de decoloración (Khalid et al., 2018).

Entre las tecnologías disponibles, la adsorción se considera uno de los métodos más eficaces para eliminar contaminantes inorgánicos y orgánicos peligrosos, gracias a su simplicidad operativa, alta eficiencia y bajo costo (Khan et al., 2024). Esta técnica permite tratar diversos tipos de contaminantes (Sardar et al., 2021) y se integra fácilmente en plantas de tratamiento de agua existentes (Cavalcante et al., 2024). Por otro lado, en los tratamientos biológicos, el uso de enzimas ha cobrado relevancia, ya que estas contienen diferentes formas de iones de cobre, lo que les permite catalizar la oxidación de diversos compuestos orgánicos (Kolodziejczak-Radzimska et al. 2020).

Entre los óxidos metálicos, el óxido de aluminio anódico (OAA), se destaca como material adsorbente por su alta área superficial específica, porosidad, estabilidad térmica y resistencia química. Este material se obtiene mediante un proceso de anodización, que consiste en la formación de una capa de óxido porosa sobre una superficie metálica, al aplicar corriente continua en presencia de electrolitos fuertemente ácidos, como el ácido oxálico. La estructura resultante se organiza espontáneamente en un patrón de celdas hexagonales densamente empaquetadas, cada una con cavidad central, formando una red nanoporosa altamente ordenada (Rheima et al., 2023). Este nanomaterial puede sintetizarse de forma escalable y de bajo costo, puede moldearse en geometrías complejas, regenerarse y reutilizarse fácilmente, lo que lo convierte en un soporte versátil para aplicaciones en tratamiento de efluentes, ya sea como material de relleno o como componente activo (Kramer et al., 2025).

Además, la estructura nanoporosa del OAA combinada con su química superficial, resulta adecuada para la inmovilización de enzimas oxidativas como la lacasa, las cuales catalizan la oxidación de diversos sustratos, como fenoles, aminas aromáticas y ascorbato, acompañada de la reducción oxígeno molecular a agua. Esta capacidad para degradar compuestos fenólicos la hace apropiada para la decoloración de tintes y la eliminación de xenobióticos. Además, la lacasa actúa sobre compuestos azoicos a través de mecanismos radicalarios, atacando grupos funcionales como -OH- y -N=N-, generando radicales libres que fragmentan la molécula del colorante (Zille et al., 2005). El proceso de inmovilización consiste en fijar la enzima sobre un soporte sólido insoluble en el medio de reacción, mediante interacciones físicas o químicas. Como resultado, la enzima pasa de un sistema homogéneo (enzima libre) a un sistema heterogéneo (enzima inmovilizada), dando lugar a un biocatalizador reutilizable (Kolodziejczak-Radzimska et al. 2020). En este contexto, la catálisis heterogénea enzimática permite la recuperación y reutilización de biocatalizador, lo que mejora la viabilidad económica del tratamiento.

En este trabajo se evaluó la eficiencia de remoción de soluciones coloreadas con NET, utilizando un bionanocatalizador basado en óxido de aluminio nanoporoso y enzimas lacasa inmovilizadas sobre su superficie (OAA + Lac). Asimismo, se evaluó el efecto sinérgico entre la adsorción del colorante sobre la superficie del óxido y la oxidación biológica generada por la enzima inmovilizada sobre su superficie.

Desarrollo

Materiales y Métodos

Obtención del Óxido de Aluminio Anódico Nanoporoso

Se utilizó como base una lámina de aleación de aluminio comercial AA1050 con una pureza del 99,5%, con dimensiones de 0,3 cm de espesor, 1 cm de ancho y 15 cm de largo. Las muestras se prepararon de acuerdo al protocolo establecido por Kramer et al., 2025. La anodización se realizó por duplicado en una única etapa de 1 hora, utilizando una solución de ácido oxálico 0,3 M, a una temperatura controlada de 40°C y una tensión aplicada de 30 V (Bruera et al., 2019). Finalmente, se eliminó la porción del extremo de cada muestra que no estuvo en contacto con el electrolito, para asegurar que las superficies quedarán completamente recubiertas con OAA.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El estudio de la morfología de las películas de OAA se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), pre y post ensayo de decoloración, siguiendo el procedimiento descrito por Kramer et. al 2025.

Producción de un extracto enzimático concentrado de enzimas oxidativas lacasa

Se obtuvo un extracto enzimático concentrado de enzimas lacasa mediante cultivos fúngicos de *Phlebia brevispora* BAFC 633. Para la preparación de los cultivos en medio sumergido, se cultivó la cepa durante 5 días en placas de agar malta (agar 20 $g \cdot L^{-1}$, extracto de malta 12,7 $g \cdot L^{-1}$). Posteriormente, se transfirieron porciones del micelio a matraces Erlenmeyer de 250 mL que contenían 50 mL de medio líquido (12,7 $g \cdot L^{-1}$ de extracto de malta, 5 $g \cdot L^{-1}$ de licor de maíz y 5 mM de $CuSO_4$), incubando a 28 ± 1 °C en condiciones estáticas (Fonseca et al., 2015).

Para obtener el extracto enzimático enriquecido en lacasa, se separaron los micelios del cultivo líquido y se precipitó la enzima con sulfato de amonio al 80% (Fonseca et al., 2015), seguido de un proceso de diálisis durante 12 horas en buffer Tris-HCl 50 mM (pH 7,5).

Inmovilización de lacasa sobre nanoestructuras de OAA

La inmovilización de las enzimas sobre la nanoestructura de OAA se realizó por adsorción, sumergiendo el soporte en solución de acetato de sodio 0,1 M (pH 4,4) con enzimas lacasa, durante 1 hora a 25°C (Bruera et al., 2022). Los soportes se lavaron con agua y se mantuvieron en buffer a pH 4,4 hasta su uso. La actividad de lacasa libre ($U \cdot L^{-1}$) y específica ($U \cdot cm^{-2}$) se determinó utilizando 2,6-dimetoxifenol (DMP) como sustrato, en buffer de acetato de sodio 0,1 M (pH 3,6), a 30 ± 1 °C, mediante espectrofotometría UV. El cambio de absorbancia se monitoreó a 469 nm (ε_{469} = 27,5 $mM^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Preparación de soluciones del colorante Negro de Eriocromo T (NET)

Se preparó una dilución a partir de una solución madre de NET a 400 $mg \cdot L^{-1}$, con el objetivo de alcanzar una concentración de trabajo de 16 $mg \cdot L^{-1}$. La cuantificación precisa del colorante se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV-Visible (modelo Shimadzu UV-1800, Kioto, Japón) y se utilizó la curva de calibración de Kramer et al. 2025 obtenida a 532 nm.

Ensayo de decoloración de efluentes contaminados

Se evaluó la capacidad del bionanocatalizador para degradar y decolorar efluentes contaminados con NET a 25°C y 40 °C. Los experimentos se realizaron por duplicado en un vaso de precipitados de 100 mL con 30 mL de solución de colorante NET (C = 16 $mg \cdot L^{-1}$) y el bionanocatalizador montado en espiral con un área total de 30 cm^2. Para evaluar el efecto sinérgico de la adsorción y la catálisis enzimática heterogénea combinadas, se realizaron ensayos de decoloración con lacasa libre en las mismas condiciones descritas y con los recubrimientos de OAA sin enzima y con enzimas inactivas inmovilizadas sobre su superficie. En todos los ensayos se determinó la eficiencia de remoción del colorante utilizando la ecuación 1, luego de 6 horas de tratamiento.

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

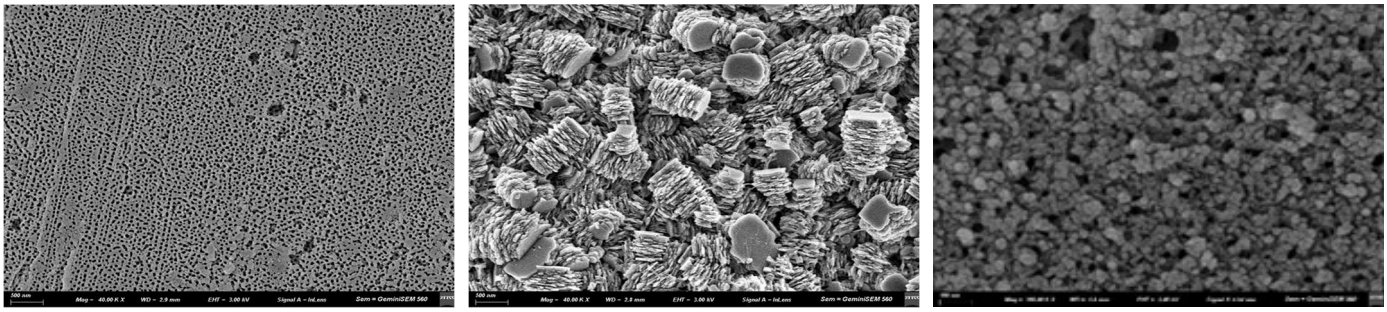
Donde C_0 es la concentración inicial de NET ($mg \cdot L^{-1}$) y C_t es la concentración de NET a tiempo t ($mg \cdot L^{-1}$).

Resultados

Caracterización del bionanocatalizador pre y post tratamiento de soluciones coloreadas con NET

Las micrografías MEB del OAA sintetizado en ácido oxálico 0,3 M a 30 V y 40°C antes (Fig. 1(a)) y después de la adsorción de NET con y sin lacasa inmovilizada (Fig. 1(b) y 1(c)) muestran notables diferencias morfológicas. En el primer caso, puede observarse una estructura nanoporosa regular, con poros uniformemente distribuidos de tamaño entre 5 y 35 nm. Asimismo, a través del análisis morfológico de las muestras se determinó un diámetro de poro promedio de 27 ± 10 nm, una porosidad de 21 ± 3,7 % y un espesor de película de 20 ± 0,75 µm. La superficie del OAA post adsorción de NET sin lacasa (Fig. 1(b)) se caracteriza por estar completamente saturada con NET, observándose el apilamiento de las moléculas del colorante. Por otro lado, la Fig. 1(c) muestra que la adsorción combinada con biocatálisis (OAA + Lac + NET) reduce la presencia de colorante en la superficie de OAA, observándose mayoritariamente la enzima inmovilizada.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



(a) (b) (c)

Figura 1. Micrografías MEB del OAA nanoporoso antes (a), después de la adsorción de NET sin (b) y con lacasa (c).

Estos resultados se corroboran con las fotografías de las muestras empleadas antes y después de cada tratamiento (adsorción y adsorción + catálisis heterogénea), como se muestra en la Fig. 2. Así, el OAA sin enzima inmovilizada y previo al tratamiento de soluciones con NET (Fig. 2(a)) presentó una coloración dorada y uniforme, mientras que luego del tratamiento, el sistema OAA + NET alcanzó una coloración violeta que es evidencia de la adsorción del colorante en la estructura nanoporosa.

Por otro lado, no se observaron diferencias significativas al comparar las fotografías del OAA sin y con enzimas lacasa inmovilizadas en su superficie (Fig. 2(a) y 2(c)). En la Fig. 2(c) se muestra la superficie del soporte OAA con lacasa inmovilizada antes del contacto con el colorante. Sin embargo, la fotografía correspondiente al sistema OAA + Lac + NET de la Fig. 2(d), mostró una menor pigmentación en comparación al soporte sin enzima (Fig. 2(b)), lo que evidencia el efecto degradativo de la lacasa sobre el colorante, reduciendo la acumulación visible en la superficie.

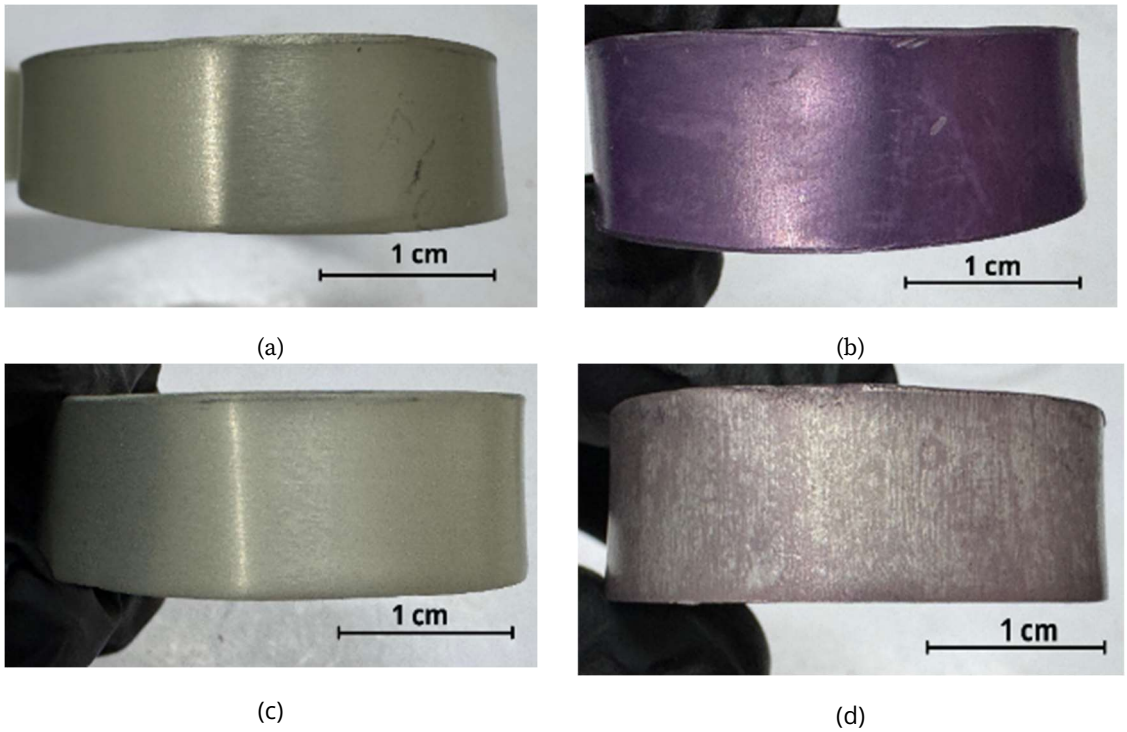


Figura 2: (a) (b) (c) (d)

Fotografías de las muestras OAA (a), OAA + NET (b), OAA + Lac (c), OAA + Lac + NET (d), tratamiento a 25 °C.

Evaluación de la eficiencia de remoción de NET

La fig. 3 muestra la eficiencia de remoción del colorante NET bajo distintas condiciones de tratamiento: con y sin enzima inmovilizada y a dos temperaturas (25°C y 40°C). Para ello, se inmovilizó sobre el OAA 12,30 U·cm^{-2} de lacasa sobre la estructura nanoporosa del soporte, a partir de una solución enzimática con una concentración inicial de aproximadamente 500 U·L^{-1}.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

A 25°C, el sistema con lacasa inmovilizada OAA + Lac alcanzó una eficiencia de remoción del 84%, mientras que para el OAA la remoción fue del 52%, evidenciando esto a un efecto sinérgico entre la adsorción del colorante en la superficie del soporte y su degradación enzimática. A 40°C, la eficiencia del bionanocatalizador fue del 74% y al utilizar únicamente el soporte de OAA sin enzima, la remoción fue del 70%. La disminución de la eficiencia de remoción del bionanocatalizador con el aumento de la temperatura de tratamiento podría deberse a la disminución en la actividad lacasa causada por una menor estabilidad de la enzima a altas temperaturas. Por otro lado, el aumento de la eficiencia de remoción de NET del OAA a 40°C puede deberse a una mayor movilidad molecular del colorante hacia los sitios activos favorecida por la temperatura.

Estos resultados indican que si bien la inmovilización enzimática mejora significativamente la eficiencia de remoción del colorante, su rendimiento óptimo puede verse limitado a temperaturas elevadas. En cambio, la adsorción física sobre OAA se ve favorecida por el incremento de temperatura.

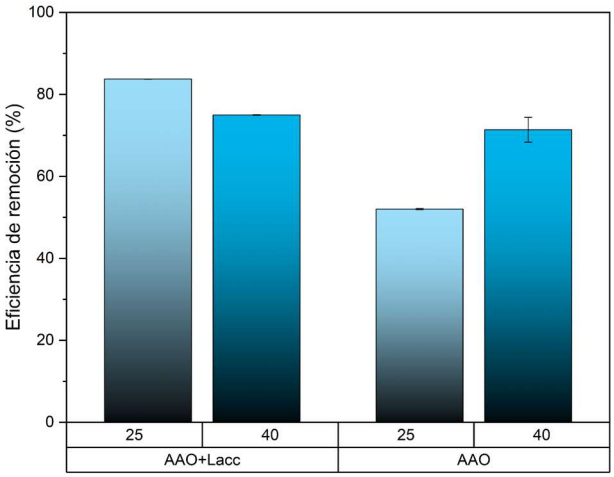


Figura 3: Eficiencia de remoción NET de OAA + Lac a 25°C y 40°C y OAA a 25°C y 40°C.

Conclusiones

Los resultados de este trabajo evidencian el potencial de la estructura nanoporosa del OAA para su uso como adsorbente, con una adecuada interacción colorante/adsorbente. Asimismo, la incorporación de la enzima en el OAA aportó capacidad catalítica que mejora la degradación del colorante en solución acuosa. Como parte de estudios preliminares, los resultados abren nuevas oportunidades para la optimización del proceso de tratamiento de soluciones coloreadas. Para trabajos futuros se propone modificar las concentraciones iniciales del colorante y enzima, con el objetivo de evaluar el efecto de la carga enzimática sobre la eficiencia del sistema; ensayar condiciones de anodización alternativas, utilizando electrolitos como ácido fosfórico o sulfúrico en lugar de oxálico, para estudiar cómo influye la morfología del soporte en su desempeño como adsorbente y biocatalizador; explorar variaciones en los parámetros operativos como temperatura, pH, tiempo de contacto para maximizar la eficiencia del sistema propuesto.

Referencias

Bruera, F. A., Kramer, G. R., Velázquez, J. E., Sadañoski, M. A., Fonseca, M. I., Ares, A. E., & Zapata, P. D. (2022). Laccase immobilization on nanoporous aluminum oxide for black liquor treatment. Surface and Interfaces, 30, 101879. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101879

Bruera, F. A., Kramer, G. R., Vera, M. L., & Ares, A. E. (2019). Synthesis and morphological characterization of nanoporous aluminum oxide films by using a single anodization step. Coatings, 9(2), 115. https://doi.org/10.3390/coatings9020115

Cavalcante, L. C., De Carvalho, K. Q., Bassetti, F. J., & Coral, L. A. A. (2024). Kinetic, isothermal and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal using rice husk ashes and powdered activated carbon. Desalination and Water Treatment, 320, 100606. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100606

Diorio, L. A., Fréchou, D. M. S., & Levin, L. N. (2021). Removal of dyes by immobilization of Trametes versicolor in a solid-state micro-fermentation system. Revista Argentina de Microbiología, 53(1), 3–10. https://doi.org/10.1016/j.ram.2020.04.007

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Fonseca, M. I., Farina, J. I., Sadañoski, M. A., D'Errico, R., Villalba, L. L., & Zapata, P. D. (2015). Decolorization of Kraft liquor effluents and biochemical characterization of laccases from Phlebia brevispora BAFC 633. International Biodeterioration & Biodegradation, 104, 443–451. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.07.014

Khalid, A., Zubair, M., & Ihsanullah. (2018). A comparative study on the adsorption of Eriochrome Black T dye from aqueous solution on graphene and acid-modified graphene. Arabian Journal of Science and Engineering, 43(4), 2167–2179. https://doi.org/10.1007/s13369-017-2543-x

Khan, A., Ju, P., Han, Z., & Ni, C. (2024). A comprehensive review on adsorptive removal of azo dyes using functional materials. AQUA–Water Infrastructure, Ecosystems and Society, 73(2), 266–285. https://doi.org/10.2166/aqua.2024.292

Kolodziejczak-Radzimska, A., Budna, A., Ciesielczyk, F., Moszyński, D., & Jesionowski, T. (2020). Laccase from Trametes versicolor supported onto mesoporous Al_2O_3: Stability tests and evaluations of catalytic activity. Process Biochemistry, 95, 71–80. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.05.008

Kramer, G. R., Bruera, F. A., Zapata, P. D., & Ares, A. E. (2025). Aluminum oxide coatings as nanoadsorbents for the treatment of effluents colored with Eriochrome Black T. Coatings, 15(4), 488. https://doi.org/10.3390/coatings15040488

Kusumlata, Ambade, B., Kumar, A., & Gautam, S. (2024). Sustainable solutions: Reviewing the future of textile dye contaminant removal with emerging biological treatments. Limnological Review, 24(2), 126–149. https://doi.org/10.3390/limnolrev24020007

Rheima, A. M., Abbas, Z. S., Kadhim, M. M., Mohammed, S. H., Alhameedi, D. Y., Rasen, F. A., Al-Bayati, A. D. J., Ramadan, M. F., Abed, Z. T., Jaber, A. S., Hachim, S. K., Ali, F. K., Mahmoud, Z. H., & Kianfar, E. (2023). Aluminum oxide nanoporous: Synthesis, properties, and applications. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 8, 100428. https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100428

Sardar, M., Manna, M., Maharana, M., & Sen, S. (2021). Remediation of dyes from industrial wastewater using low-cost adsorbents. In Inamuddin, Ahamed, M. I., Lichtfouse, E., & Asiri, A. M. (Eds.), Green Adsorbents to Remove Metals, Dyes and Boron from Polluted Water (Vol. 49, pp. 377–403). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-030-47400-3_15

Solmaz, A. (2024). Adsorption of methylene blue and Eriochrome Black T onto pinecone powders (Pinus nigra Arn.): Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. Processes, 12(7), 2044. https://doi.org/10.3390/pr12092044

Yiğit Avdan, Z., Demirtaş, İ., & Suvacı, E. (2024). Improved photocatalytic degradation of methylene blue by novel hexagonal ZnO particles. Water SA, 50(2), 392–403. https://doi.org/10.17159/wsa/2024.v50.i4.4030

Zille, A., Górnacka, B., Rehorek, A., & Cavaco-Paulo, A. (2005). Degradation of azo dyes by Trametes villosa laccase over long periods of oxidative conditions. Applied and Environmental Microbiology, 71(11), 6711–6718. https://doi.org/10.1128/AEM.71.11.6711-6718.2005

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Optimización en la elaboración de agregados livianos para su uso como adsorbente de contaminantes

Optimisation of the manufacturing process for lightweight aggregates for use as contaminant adsorbents

Presentación: 25/09/2025

Cecilia Lucía Martinefsky[1]
cmartinefsky@fio.unicen.edu.ar

Directora: Alejandra Tironi[1]**, Codirectores: Edgardo Fabián Irassar**[1]**, Anabella Mocciaro**[2]

1. Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET, CICPBA, UNCPBA), Av del Valle 5737, 7400 Olavarría, Argentina.
2. Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CETMIC (CONICET-UNLP-CICPBA), Con. Centenario y 506, 1897 Manuel B. Gonnet, Argentina.

Resumen

Los agregados livianos presentan ventajas medioambientales en las construcciones por su capacidad de aislación térmica y acústica, pero también pueden emplearse para la adsorción de contaminantes. El objetivo de este trabajo es realizar una optimización en la elaboración de agregados livianos para su uso como adsorbente mediante un diseño de experimentos Doehlert, utilizando como principal materia prima el destape de canteras de caliza de Olavarría. La capacidad de remoción del agregado liviano óptimo fue evaluada mediante ensayos de adsorción del colorante aniónico Rojo Congo, empleando el agregado entero, molido y modificado con $MgCl_2$, obteniendo para este último el mejor resultado.

Palabras clave: agregados livianos, diseño de experimentos, remoción de contaminantes, colorante Rojo Congo

Abstract

The use of lightweight aggregates in construction has environmental benefits due to their thermal and acoustic insulation properties. In addition, they can be used for the adsorption of pollutants. This study aims to optimise the production of lightweight aggregates for use as adsorbents using a Doehlert experimental design and waste shales from a limestone quarry in Olavarría as the main raw material. Adsorption tests of the anionic dye Congo Red were used to evaluate the removal capacity of the optimal lightweight aggregate. The aggregate was tested whole, ground and modified with $MgCl_2$, and the best results were obtained for the last option.

Keywords: lightweight aggregates, experimental design, contaminant removal, Congo red dye

Introducción

La producción de agregados livianos resulta de gran interés por tres ventajas medioambientales principales: i) es un producto que puede producirse total o parcialmente de residuos o pasivos ambientales; ii) es un producto que puede aplicarse en grandes volúmenes en diferentes sectores como construcción, agricultura, tratamiento

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

de aguas y remediación de efluentes, hidroponía y techos verdes; y iii) presenta propiedades tecnológicas como gran porosidad, liviandad, baja conductividad térmica y acústica, pH neutro e inerte químicamente, que lo convierten en un material con potencial estratégico en sus aplicaciones (Cobo-Ceacero et al., 2023). Los agregados livianos artificiales consisten en pequeñas esferas con una corteza densa y un interior poroso. Las arcillas naturalmente disponibles son apropiadas como principal materia prima (Ayati et al., 2018). Durante el tratamiento térmico en su elaboración, es fundamental lograr la formación de una capa exterior con la viscosidad adecuada para retener los gases generados a partir de la deshidroxilación de los minerales arcillosos, o por la descomposición de otra especie (Bernhardt et al., 2014). La incorporación de un agente formador de poros con componentes orgánicos contribuye a la generación de gases y disminuye la temperatura de sinterización. Sin embargo, una menor temperatura de sinterización no implica necesariamente una transición a la fase vítrea con viscosidad suficiente para la retención de gases y expansión del agregado (Piszcz-Karaś et al., 2019). Las variables temperatura del tratamiento térmico, porcentaje de adición de agente formador de poros y tamaño de las esferas son variables determinantes de las propiedades del agregado liviano.

En la región de Olavarría (Prov. de Buenos Aires, Argentina), la disponibilidad de caliza necesaria para la producción de cemento se encuentra en estratos cada vez más inferiores, generándose un gran stock de lutitas de descarte durante el destape de las canteras. En la búsqueda de soluciones para su disposición y valorización, se ha planteado la posibilidad de estudiar la elaboración de agregados livianos a partir de estas lutitas con minerales arcillosos illita y clorita. Por otro lado, estudios previos demostraron que el aceite de motor usado es un agente formador de poros viable (Burbano-Garcia et al., 2021). El uso de aceite residual proveniente de una industria cementera, evitaría el uso de agentes provenientes de recursos naturales no renovables y/o costosos.

La combinación entre un diseño de experimentos y superficie de respuesta es una herramienta eficiente que permitiría entender cómo influyen las variables en las propiedades del agregado liviano obtenido. Doehlert (1970) propuso un diseño experimental hexagonal para representar una superficie de respuesta cuadrática con una cantidad mínima de ensayos, siendo más económico que el diseño factorial tradicional. Para tres variables, los puntos están circunscritos en una esfera de radio unitario. A partir de los datos experimentales, es posible modelar su comportamiento y determinar las condiciones óptimas para las propiedades deseadas (Cerqueira et al., 2021), en este caso para su aplicación como adsorbente de contaminantes.

La estructura porosa de los agregados livianos facilita los procesos de adsorción de contaminantes, conociéndose investigaciones en la remoción de diferentes metales pesados, colorantes, herbicidas, etc. Entre los colorantes, el Rojo Congo es un típico colorante aniónico ampliamente utilizado en industrias química, textil y bioquímica, con alta toxicidad. Una de las técnicas más efectivas para su remoción de los efluentes es mediante adsorción, y teniendo en cuenta que las moléculas de Rojo Congo presentan carga negativa en soluciones acuosas, los adsorbentes con carga positiva en la superficie son favorables para su adsorción (Zheng et al., 2021). El tratamiento de los agregados livianos con metales divalentes, como $MgCl_2$, mejora la porosidad y modifica el grupo funcional de la superficie adsorbida, lo que aumenta la capacidad de adsorción (Kahlori et al., 2013).

El objetivo de este trabajo es estudiar los efectos de la temperatura del tratamiento térmico, la adición de aceite residual como agente formador de poros y el tamaño inicial, en las propiedades de agregados livianos elaborados con lutita de destape de cantera. Se considera un diseño de experimentos Doehlert de tres factores y un modelado de superficie de respuesta, para obtener las condiciones óptimas en la elaboración de agregados livianos para su uso como adsorbente de contaminantes. Se evalúa la capacidad de remoción del colorante Rojo Congo en los agregados óptimos obtenidos, enteros y molidos, y de los mismos tratados con $MgCl_2$.

Desarrollo

Metodología

Se utilizó una lutita del destape de canteras de caliza de Olavarría, Buenos Aires. La lutita contiene los minerales arcillosos illita y clorita, cuarzo, calcita y feldespato albita (Martinefsky et al., 2024). Se realizó una molienda hasta tamaño de partícula menor a 150 μm. Como agente formador de poros se utilizó un aceite residual de una industria cementera, el cual fue usado en la lubricación y refrigeración del reductor del molino de crudo.

La influencia de los factores temperatura del tratamiento térmico (T), porcentaje de adición de aceite residual (A) y diámetro inicial (d) en las propiedades de los agregados livianos se estudiaron con un diseño de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

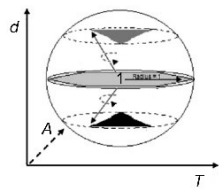
experimentos Doehlert (Doehlert, 1970; Araujo y Janagap, 2012). En la Tabla 1 se muestran los puntos del diseño y el valor de los factores, con triplicado del punto central. El rango de valores para cada factor se estableció a partir de ensayos exploratorios previos (Martinefsky et al., 2024): para T se consideró entre 1100 y 1200 °C, para A entre 0,7 y 5,3 % en masa y para d entre 3,5 y 8,5 mm. Los rangos de valores se codificaron entre -1 y 1.

Se elaboraron pastas de lutita con los diferentes porcentajes en masa de aceite residual y agua, se moldearon esferas con los diferentes diámetros iniciales y se secaron en estufa a 105 °C. Las esferas se sinterizaron a las distintas temperaturas del diseño, colocando las mismas en la mufla una vez alcanzada la temperatura objetivo, con un tiempo de permanencia de 10 minutos y posterior enfriamiento a temperatura ambiente. Se determinó la densidad aparente de partícula (D) y la absorción de agua a 24 horas (W) de los agregados mediante picnometría (EN 1097-6). Se observó la microestructura en lupa a partir de un corte de los agregados con cámara Leica DMC4500. El software Statgraphics Centurion fue utilizado para el análisis estadístico de la influencia de los factores, el desarrollo de modelos, la construcción de las superficies de respuesta, y para predecir el valor de los factores que aseguren la obtención de un agregado liviano óptimo (A) para su uso como adsorbente, a través de la función deseabilidad. La capacidad de remoción (Re) del agregado liviano óptimo fue evaluada mediante ensayos de adsorción del colorante aniónico Rojo Congo, empleando el agregado entero (Ae), molido con tamaño entre 600-2360 µm (Am) y ambos tratados con $MgCl_2$ (Ae-t y Am-t). El tratamiento se realizó agitando 24 hs los agregados enteros o molidos con una solución de $MgCl_2$ 2M, en una relación de 1 g/50 mL, luego fueron filtrados, lavados y secados a 110 °C durante 24 hs (Kalhori et al., 2013). Se compararon los resultados con los medidos en un agregado comercial Liaperl® (L) con aplicación en filtrado de aguas residuales, en iguales condiciones (Le, Lm, Le-t y Lm-t). Se colocaron 0,3 g de agregado junto con 30 mL de solución acuosa de 20 mg/L de Rojo Congo (C_0) en un erlenmeyer y se agitó a temperatura ambiente durante 24 hs. Posteriormente la mezcla se filtró y se midió la concentración de Rojo Congo en el equilibrio (C_e) en un espectrofotómetro UV/Vis BioSmartest UV-5100PC a 497 nm. A partir de estas concentraciones se calculó el porcentaje de remoción $Re = (C_0 - C_e) \times 100 / C_0$.

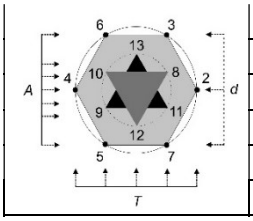
Resultados de puntos experimentales Doehlert

Los resultados de la densidad aparente de partícula y la absorción de agua de los agregados se muestran en la Tabla 1. La densidad varía entre 0,41 y 2,22 g/cm³ y la absorción de agua entre 0,08 y 10,2 % para los distintos puntos experimentales. De acuerdo a la norma EN 13055, un agregado se considera liviano cuando su densidad de partícula es menor a 2 g/cm³. El punto experimental 9 no cumple este criterio, por lo que no se puede considerar como agregado liviano, al igual que los puntos 4 y 13 que se encuentran muy cercanos a este límite. Para el uso de los agregados livianos como adsorbente se requiere una baja densidad para asegurar una mayor porosidad, aunque se recomienda que sea mayor a 1 g/cm³ para evitar que floten. Una mayor absorción de agua favorecería el proceso de adsorción. De los puntos experimentales se observa que la mayor absorción de agua se obtiene en el punto 10 (W = 10,2 %), sin embargo, cuenta con una densidad de sólo 0,63 g/cm³. Por lo anterior, para la optimización simultánea de estas dos propiedades, se proponen como valores deseados para la densidad entre 1,00-1,10 g/cm³ y para la absorción de agua del 9,0 %.

Tabla 1: Diseño experimental Doehlert para los factores temperatura del tratamiento térmico (T), porcentaje de adición de aceite (A) y diámetro inicial de los agregados (d) y los resultados experimentales de densidad de partícula (D) y absorción de agua (W).

Diseño Doehlert para 3 factores	Punto	Factores codificados			Factores experimentales			D (g/cm³)	W (%)
		T	A	d	T (°C)	A (%)	d (mm)		
	1	0	0	0	1150	3,0	6	1,31 ± 0,04	2,0 ± 0,3
	1	0	0	0	1150	3,0	6	1,24 ± 0,04	2,4 ± 0,6
	1	0	0	0	1150	3,0	6	1,26 ± 0,02	2,0 ± 0,5
	2	1	0	0	1200	3,0	6	0,69 ± 0,01	2,5 ± 0,3
	3	0,5	0,866	0	1175	5,0	6	0,85 ± 0,03	2,5 ± 0,3
	4	-1	0	0	1100	3,0	6	1,98 ± 0,03	5,9 ± 0,3
	5	-0,5	-0,866	0	1125	1,0	6	1,68 ± 0,02	2,0 ± 0,6
	6	-0,5	0,866	0	1125	5,0	6	1,24 ± 0,01	7,2 ± 0,1
	7	0,5	-0,866	0	1175	1,0	6	1,08 ± 0,03	1,5 ± 0,2

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

	8	0,5	0,289	0,816	1175	3,7	8	0,41 ± 0,01	7,8 ± 0,3
	9	-0,5	-0,289	-0,816	1125	2,3	4	2,22 ± 0,02	1,7 ± 0,2
	10	-0,5	0,289	0,816	1125	3,7	8	0,63 ± 0,02	10,2 ± 0,5
	11	0,5	-0,289	-0,816	1175	2,3	4	1,66 ± 0,03	0,08 ± 0,01
	12	0	-0,577	0,816	1150	1,7	8	0,83 ± 0,02	5,1 ± 0,5
	13	0	0,577	-0,816	1150	4,3	4	1,98 ± 0,03	0,08 ± 0,01

Resultados de modelado y coeficientes de regresión

Al igual que en varios diseños de experimentos, la matriz del diseño Doehlert se ajusta mejor a una función con términos cuadráticos para describir las respuestas (y), como la expresada en la ecuación 1 (Cerqueira et al., 2021). Los coeficientes de regresión b_i para las ecuaciones de ajuste de cada una de las propiedades medidas D y W en función de los factores T, A y d codificados se muestran en la Tabla 2. El estadístico R^2 indica en qué porcentaje el modelo explica la variabilidad de la propiedad medida, mientras que R^2 ajustada es más adecuada para comparar modelos con diferente número de variables independientes.

$$y = b_0 + b_1T + b_2A + b_3d + b_4T^2 + b_5A^2 + b_6d^2 + b_7TA + b_8Td + b_9Ad \qquad (1)$$

Tabla 2: Coeficientes de regresión b_i para el modelado de las propiedades de los agregados livianos (D: densidad de partícula, W: absorción de agua) con su p-valor, R^2 y R^2 ajustado.

Propiedad		b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	b_8	b_9	R^2	R^2_{ajust}
D	Coeficiente	1,27	-0,544	-0,184	-0,815	0,065	-0,098	0,036	0,121	0,165	-0,305	98,78	96,60
	p-valor		0,001	0,010	0,001	0,187	0,096	0,369	0,101	0,071	0,023		
W	Coeficiente	2,133	-2,0	1,790	4,329	2,067	0,867	2,318	-2,425	0,369	2,900	99,49	98,56
	p-valor		0,003	0,004	0,001	0,010	0,054	0,007	0,012	0,342	0,010		

Los valores coloreados en azul en la Tabla 2 destacan los coeficientes de regresión con contribución significativa, es decir aquellos que tienen un p-valor menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0 %. El comportamiento de la propiedad densidad (D) podría describirse como una combinación lineal de los tres factores (b_1, b_2 y b_3) y la interacción del porcentaje de aceite y diámetro inicial (b_9). La absorción de agua (W) requiere un modelo que considere, además del aporte lineal de los tres factores (b_1, b_2 y b_3), el término cuadrático de la temperatura (b_4) y el diámetro inicial (b_6) y dos de las interacciones (b_7 y b_9). Para una mejor visualización, la Fig. 1 muestra las superficies de respuesta cuando una de las variables fija su valor codificado en 0. Para la propiedad densidad (Fig. 1 a, b y c), en general el incremento de la temperatura y del tamaño inicial contribuyen a una menor densidad, mientras que el incremento en el porcentaje de aceite presenta una tendencia que varía principalmente de acuerdo a la interacción con el diámetro inicial. Para la absorción de agua (Fig. 1 d, e y f), se observa que la mayor absorción se obtendría a menores temperaturas y mayores porcentajes de aceite y valores de diámetro inicial.

Resultados de optimización

A partir de la función deseabilidad (Candioti et al., 2014) fue posible determinar los valores de los factores experimentales (T, A y d), para alcanzar la optimización simultánea de las dos propiedades medidas (D y W). Esta función adquiere valores entre 0 y 1 a medida que la respuesta se acerca al valor deseado. Para los valores deseados de densidad entre 1,00-1,10 g/cm^3 y absorción de agua del 9,0 % mencionados anteriormente, los resultados de la optimización se observan en la Tabla 3. Para estos valores, la función deseabilidad alcanzó su máximo valor y el punto óptimo de los factores se encuentra dentro del dominio de la esfera del diseño ($T^2 + A^2 + d^2 \leq 1$). El punto óptimo obtenido no coincide con ninguno de los puntos del diseño, valiendo también como punto de verificación del diseño. Se observa un error relativo bajo entre el valor predicho y experimental para la densidad y un error relativo mayor para la absorción de agua, lo cual puede deberse al mayor desvío que presenta esta propiedad en los resultados experimentales (ver Tabla 1). El diámetro final promedio de los agregados livianos obtenidos es de 8,6 ± 0,4 mm.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

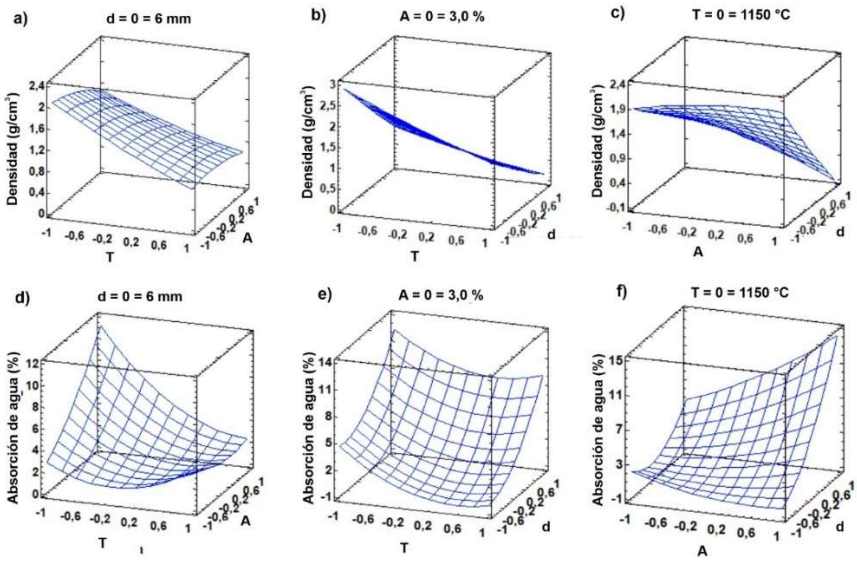


Figura 1: Superficies de respuesta a) densidad a tamaño 6 mm, b) densidad a porcentaje de aceite 3,0 %, c) densidad a temperatura 1150 °C, d) absorción de agua a tamaño 6 mm, e) absorción de agua a porcentaje de aceite 3,0 %, f) absorción de agua a temperatura 1150 °C.

Tabla 3: Resultados de la optimización de las propiedades densidad de partícula (D) y absorción de agua (W).

Optimización				**Respuesta**			
T (T °C)	A (A %)	d (d mm)	Deseabilidad	Propiedad	Valor predicho	Valor experimental	Error relativo
-0,700 (1115 °C)	0,326 (3,75 %)	0,520 (7,3 mm)	1,0	D	1,0-1,1 g/cm^3	1,05 g/cm^3	< 0,5 %
				W	9,0 %	9,9 %	10,0 %

La estructura porosa de un corte del agregado liviano óptimo en lupa se observa en la Fig. 2. Se diferencia un interior color negro de mayor porosidad y una corteza rojiza de menor porosidad. Se observa una porosidad jerárquica, es decir, que los poros de menor tamaño están interconectados con los de mayor tamaño, propiedad que potencia el desempeño de este material como adsorbente. Debido a la expansión de los agregados durante el sinterizado, se forman grietas en la superficie y pierden ligeramente la esfericidad inicial.

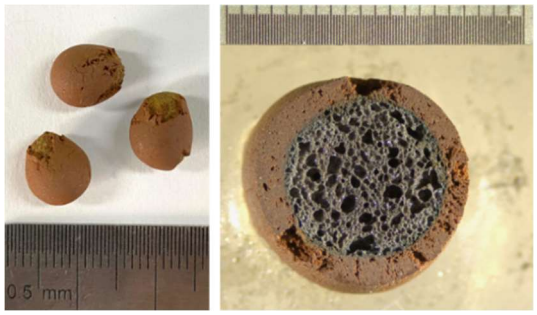


Figura 2: Imagen de los agregados livianos óptimos y de un corte en lupa.

Resultados de adsorción

La Fig. 3 muestra el porcentaje de remoción (Re) de Rojo Congo para los distintos agregados. El agregado liviano óptimo entero (Ae) removió mayor cantidad de Rojo Congo de la solución que el agregado entero comercial (Le). Para ambos agregados, la molienda (Am y Lm) mejoró levemente la capacidad de remoción. Finalmente, el tratamiento de los agregados enteros y molidos con solución de $MgCl_2$ (Ae-t, Am-t, Le-t y Lm-t) mejora notablemente la capacidad de remoción, con valores superiores al 90 %. Para ambos agregados livianos, óptimo experimental y comercial, la molienda previa al tratamiento no influye en la capacidad de remoción. Por lo anterior se concluye que no resulta necesaria la molienda de los agregados previo al tratamiento con $MgCl_2$.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

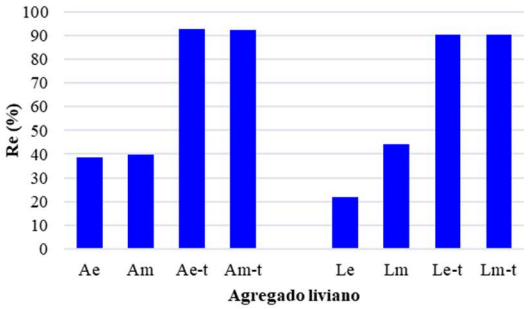


Figura 3: Resultados porcentaje de remoción (Re) de Rojo Congo para los distintos agregados.

Conclusiones

De los resultados obtenidos, se concluye que es posible sinterizar agregados livianos utilizando una lutita de destape de cantera y aceite residual como agente formador de poros. La utilización de un diseño de experimentos Doehlert de tres factores y un modelado de superficie de respuesta permitió modelar matemáticamente y determinar la temperatura del tratamiento térmico, porcentaje de adición de aceite residual y tamaño inicial de las esferas que optimicen las propiedades deseadas para el agregado. Fue posible obtener densidades entre 1,0 y 1,1 g/cm^3 y absorción de agua del 9,9 % utilizando un porcentaje de aceite de 3,75 %, un tamaño de esferas de 7,3 mm y una temperatura de sinterizado de 1115 °C.

El agregado liviano óptimo entero removió mayor cantidad de Rojo Congo de la solución que el agregado entero comercial y la molienda mejoró levemente la capacidad de remoción para ambos agregados. Sin embargo, el tratamiento de los agregados enteros y molidos con solución de $MgCl_2$ representó una notablemente mejora de la capacidad de remoción, con valores superiores al 90 %. La molienda previa al tratamiento no mejora su capacidad de remoción, por lo que no resulta necesaria previo al tratamiento con $MgCl_2$. Lo anterior es de importancia tecnológica en cuanto a que evita la etapa de molienda en el procesamiento del adsorbente y a su vez se facilita el proceso de remediación de efluentes líquidos a mayor escala, al simplificar la separación adsorbente-efluente tratado por ser un agregado de diámetro aproximado de 8,6 mm.

Referencias

Araujo, P., Janagap, S. (2012). Doehlert uniform shell designs and chromatography. Journal of Chromatography B 910, 14-21. doi:10.1016/j.jchromb.2012.05.019

Ayati, B., Ferrándiz-Mas, V., Newport, D., Cheeseman, C. (2018). Use of clay in the manufacture of lightweight aggregate. Construction and Building Materials 162, 124-131. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.12.018

Bernhardt, M., (...), Wiik, K. (2014). The effect of additives on the properties of lightweight aggregates produced from clay. Cement and Conc. Composites 53, 233–238. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.07.005

Burbano-Garcia, C., (...), Araya-Letelier, G. (2021). Utilization of waste engine oil for expanded clay aggregate (...). Constr. and Build. Materials 273, 121677. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121677

Cerqueira, U.M.F.M., Bezerra, M.A., (...), Novaes, C.G. (2021). Doehlert design in the optimization of procedures aiming food analysis - A review. Food Chemistry 364, 130429. doi:10.1016/j.foodchem.2021.130429

Cobo-Ceacero, C.J., (...), Cotes-Palomino, T. (2023). Effect of the addition of organic wastes (...) in clays to obtain expanded lightweight aggregates. Cerám. y Vidrio 62, 88-105. doi:10.1016/j.bsecv.2022.02.007

Doehlert, D.H.(1970). Uniform Shell Designs. Applied Statistics 19, 231. doi:10.2307/2346327

Kalhori, E.M., (...), Shmeis, R.M.A. (2013). Modeling of adsorption of toxic chromium on natural and surface modified (...) LECA. Applied Surface Science 287, 428-442. doi:10.1016/j.apsusc.2013.09.175

Martinefsky C., Mocciaro A., Irassar F., y Tironi A. (2024). Agregados livianos a partir de lutita y aserrín. Revista Hormigón, 65, 5-14. http://id.caicyt.gov.ar/ark:/s27189058/0zar7twr8

Piszcz-Karaś, K., Klein, M., Hupka, J., Łuczak, J. (2019). Utilization of shale cuttings in production of lightweight aggregates. Journal of Environmental Management 231, 232-240. doi:10.1016/j.jenvman.2018.09.101

Vera Candioti, L., (...), Goicoechea, H.C. (2014). Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. Talanta 124, 123-138. doi: 10.1016/j.talanta.2014.01.034

Zheng, Y., Cheng, B., Fan, J., Yu, J., Ho, W., 2021. Review on nickel-based adsorption materials for Congo red. Journal of Hazardous Materials 403, 123559. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123559

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Comparación e influencia de parámetros fisicoquímicos sobre la adsorción de colorantes en nanopartículas de ZnO y Al_2O_3

Comparison and influence of physicochemical parameters on dye adsorption on ZnO and Al_2O_3 nanoparticles

Presentación: 26/09/2025

Carla Potiliski[1]
carla.potiliski@fceqyn.unam.edu.ar

Directora: Alicia Ares[1]**, Codirector: Pedro Zapata**[2]**, Tutor: Gustavo Kramer**[1]

1. Programa de Materiales y Fisicoquímica, Instituto de Materiales de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Argentina.
2. Instituto de Biotecnología Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Argentina.

Resumen

Se evaluó la adsorción de rojo congo (RC) y azul de metileno (AM) usando nanopartículas de ZnO dopadas con Fe y Al_2O_3. La adsorción de RC por ZnO dopado alcanzó hasta un 100% a concentraciones de 5 ppm y mantuvo una alta eficiencia (~90–95%) al aumentar la concentración de colorante e incluso al aumentar la temperatura. La alúmina amorfa adsorbió alrededor del 80% de RC, mientras que la fase cristalina alfa alcanzó solo el 60%. La adsorción de AM fue nula en todas las muestras a pH neutro, pero aumentó a un 46% para ZnO dopado a pH básico. Estos resultados evidencian el potencial de ZnO dopado con Fe como adsorbente eficiente y estable para la remoción selectiva de colorantes aniónicos en aguas residuales.

Palabras clave: adsorción; nanopartículas; óxido de zinc; óxido de aluminio

Abstract

The adsorption of congo red (CR) and methylene blue (MB) was evaluated using Fe-doped ZnO nanoparticles and Al_2O_3. The adsorption of CR by doped ZnO reached up to 100% at 5 ppm concentrations and maintained high efficiency (~90–95%) even with increasing dye concentration and temperature. Amorphous alumina adsorbed around 80% of CR, while the alpha crystalline phase reached only 60%. Adsorption of MB was negligible in all samples at neutral pH but increased to 46% for doped ZnO at basic pH. These results demonstrate the potential of Fe-doped ZnO as an efficient and stable adsorbent for the selective removal of anionic dyes from wastewater.

Keywords: adsorption; nanoparticles; zinc oxide; aluminum oxide

Introducción

La contaminación de cuerpos de agua con colorantes sintéticos representa una problemática ambiental significativa debido a su toxicidad, persistencia y, en muchos casos, su potencial mutagénico o carcinogénico. A pesar de que existen métodos físicos y químicos para el tratamiento de estos cursos de agua, muchos presentan elevados costos, bajo rendimiento, generación de subproductos tóxicos o una eficiencia limitada (Donkadokula et al., 2020). Es así que surge la necesidad de desarrollar tecnologías limpias, de bajo costo, sostenibles y eficientes, capaces de abordar la remediación ambiental de forma eficiente. La adsorción ha demostrado ser una de las técnicas más eficaces, económicas y versátiles para la remoción de colorantes en soluciones acuosas. Esta técnica se destaca por su simplicidad operacional, bajo costo, posibilidad de regeneración del adsorbente y alta

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

eficiencia de remoción (Dutta et al., 2021). Rojo congo y azul de metileno son colorantes orgánicos que presentan estructuras aromáticas conjugadas que les permiten absorber luz visible con alta intensidad, lo que los hace útiles para evaluar mecanismos de adsorción y selectividad superficial en materiales adsorbentes.

En la literatura existen pocos estudios comparativos sobre la influencia de parámetros fisicoquímicos —como el pH, la temperatura y la concentración inicial del colorante— en la adsorción de AM y RC sobre nanopartículas de ZnO y Al_2O_3. Comprender estos efectos resulta esencial para optimizar procesos de tratamiento de efluentes y desarrollar materiales más selectivos y eficientes. Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo comparar el desempeño adsorbente de nanopartículas de ZnO y Al_2O_3 en la remoción de dos colorantes, azul de metileno y rojo congo, bajo diferentes condiciones. El análisis permitirá evaluar la eficiencia de adsorción para cada tipo de nanoestructura, y contribuirá a la comprensión y diseño de tecnologías de remediación basadas en nanomateriales.

Desarrollo

Metodología

Las nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) y óxido de aluminio (Al_2O_3) fueron sintetizadas mediante el método sol-gel según (Samanta et al., 2020) y (Mohamad et al., 2019), respectivamente. Adicionalmente, a las nanopartículas de ZnO se las dopó con carga de Fe variable, de modo de obtener la relación molar $Zn_{1-x}Fe_xO$ (x=0, 0,01, 0,03 y 0,05). Para las nanoestructuras de Al_2O_3 se modificó el procedimiento de (Mohamad et al., 2019). Estas muestras también fueron secadas en estufa a 120°C durante 24 horas, y calcinadas a 600°C (fase amorfa), 900°C (fase gamma) y 1200°C (fase alfa) durante 2 horas.

Se caracterizaron las muestras con un Difractómetro de Rayos X SmartLab® (CuKα (λ=1,5418 Å), 40 kV y 30 mA, 2θ desde 0 a 80°, paso de 0,05° y tiempo de 1 s). El diámetro promedio del dominio cristalino de las nanoestructuras se estimó utilizando la fórmula del modelo de Debye-Scherrer (Sarkar & Sarkar, 2021) según la ecuación:

$$D = \frac{C\lambda}{\beta cos\theta}$$

donde D es el tamaño de la cristalita coherentemente difractante, λ es la longitud de onda del rayo X incidente (Cu Kα = 0.15406 nm), β es el ancho completo en la mitad del máximo (FWHM) de los picos de rayos X en radianes, θ es el ángulo de difracción (medio ángulo de Bragg) en radianes, y C es el factor de corrección tomado típicamente como ~0.9 para partículas esféricas. Las nanoestructuras también se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS).

Para los ensayos de adsorción, la concentración de los colorantes se obtuvo utilizando un espectrofotómetro UV-Visible (Shimadzu UV-2550, Kioto, Japón). La curva de calibración para ambos colorantes se construyó a partir de varias diluciones de la solución madre de ambos colorantes, y evidenció un comportamiento lineal a λmax ≅ 500 nm para RC y λmax ≅ 660 nm para AM. Previamente se realizó un barrido espectrofotométrico de ambos colorantes para determinar dicha longitud de onda máxima de absorción (λmáx), la cual se utilizó posteriormente para cuantificar la decoloración. Las ecuaciones de regresión lineal de las curvas de calibración presentaron un alto coeficiente de correlación para ambos casos (R^2 = 0,999 para RC y R^2 = 0,988 para AM). Las concentraciones de ambos colorantes en las soluciones antes y después de la adsorción se determinaron a partir de las ecuaciones de las curvas de calibración correspondientes a cada colorante. A partir de estos datos obtenidos, se calculó la eficiencia de adsorción (%A) utilizando la ecuación (Wong et al., 2019):

$$\%\ Adsorción = \frac{(Co - Cf)}{Co} x100$$

donde Co es la concentración inicial de adsorbato o colorante (mg/L), y Cf es la concentración del adsorbato en la solución luego de la ocurrencia del proceso de adsorción y la eliminación del adsorbente (mg/L).

En este trabajo se evaluó la eficiencia de adsorción de rojo congo y azul de metileno por nanopartículas de ZnO y Al_2O_3, realizando experimentos en volumen de 50 ml bajo agitación magnética a 300 rpm y tiempo de contacto de 10 minutos, variando la concentración de adsorbato desde 5 a 40 mg/L de acuerdo al colorante utilizado, y modificando las condiciones de temperatura y pH. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

Resultados

Caracterización

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La pureza de fase y la estructura cristalina de las muestras de $Zn_{1-x}Fe_xO$ y Al_2O_3 se examinaron mediante Difracción de Rayos X. Los resultados de DRX (figuras no incluidas) revelaron que las muestras resultantes son altamente cristalinas, en el caso del ZnO todos los picos de difracción obtenidos pudieron indexarse de acuerdo al sistema de wurtzita hexagonal. La presencia de Fe en las muestras dopadas versus su ausencia en las muestras sin dopar se observa mediante EDS (Fig. 1). Por otro lado, en el difractograma de las muestras de alúmina (figuras no incluidas) se ve la diferencia clara entre las tres fases correspondientes al óxido de aluminio, ya que la fase amorfa presenta una línea base difusa con ausencia de picos definidos, la fase gamma presenta picos anchos poco definidos evidenciando la baja cristalinidad, y por último la alúmina alfa presenta un patrón con picos agudos, intensos y bien definidos, típicos de la fase cristalina estable. El tamaño promedio del dominio cristalino de las nanoestructuras estimado a través de la fórmula de Debye-Scherrer fue de 28-62nm en el caso de las muestras de óxido de zinc, dependiendo del porcentaje de carga de Fe como dopante (mayor porcentaje, menor tamaño) y de 6 nm (gamma) y 77 nm (alfa) en el caso de las muestras cristalinas de alúmina.

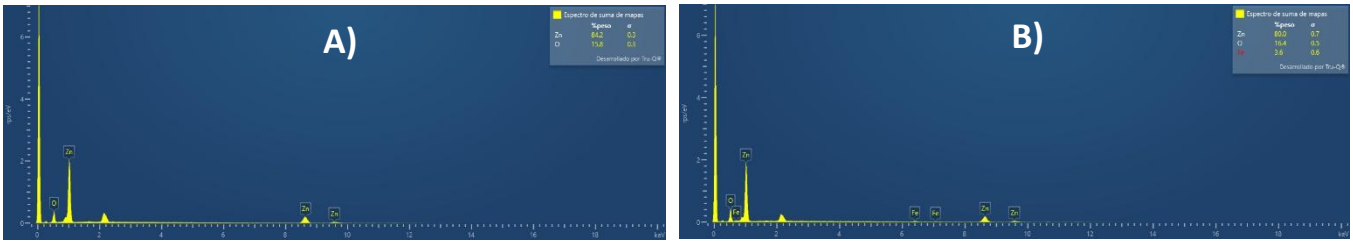


Figura 1: Espectro de Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) para muestras de $Zn_{1-x}Fe_xO$ con a) x=0 y b) x=0,03

La morfología de los nanopolvos resultantes se examinó mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Las muestras de óxido de zinc obtenidas (Fig. 2a y b) exhiben forma romboidal con extremos puntiagudos y distribución uniforme. Se observa también cierta aglomeración, que puede atribuirse a una gran área de superficie específica y una alta energía superficial de las muestras. Las de óxido de aluminio (Fig. 2c) se observan como aglomerados o racimos de partículas debido a su alta energía superficial, con forma de placas o capas.

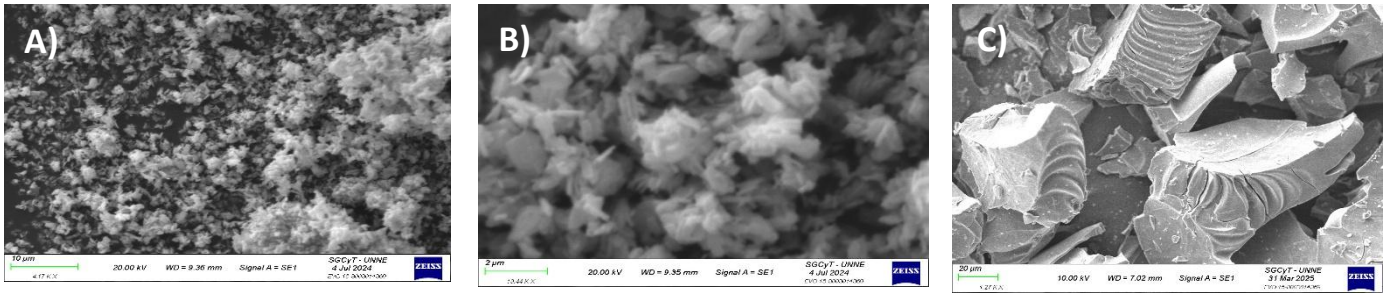


Figura 2: Micrografía de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de nanoestructuras de a) y b) $Zn_{1-x}Fe_xO$ con x=0,05, c) Al_2O_3 alfa

Ensayos de adsorción

Se comparó la adsorción de ambos colorantes a baja concentración (5 ppm) utilizando nanoestructuras de $Zn_{1-x}Fe_xO$ y Al_2O_3, con 0,1 g de adsorbente en 50 ml de solución. Se observó que la fase amorfa de alúmina alcanzó ~80 % de adsorción, mientras que las fases cristalinas, especialmente la alfa, no superaron el ~60 %. Esto se atribuye a su estructura ya que la fase amorfa, al carecer de orden cristalino, presenta mayor porosidad, área superficial y defectos estructurales, lo que incrementa los sitios activos disponibles para interaccionar con el colorante. En cambio, la alúmina alfa es densa, estable y con baja superficie específica, lo que limita su capacidad adsorbente. En general, la amorfización de nanomateriales mejora notablemente la adsorción de colorantes al aumentar la porosidad y los sitios activos (Zhou et al., 2025). En contraste, el ZnO mostró una adsorción cercana al 100 % para RC, con y sin dopado, lo cual evidencia su fuerte capacidad adsorbente de RC. Por el contrario, no se observó adsorción de AM por parte de ninguna muestra. Esto concuerda con la carga superficial de las nanoestructuras y la naturaleza aniónica del RC en contraste con la catiónica del AM. El punto de carga cero (PZC) del ZnO está normalmente entre pH 8 y 9, mientras que el del Al_2O_3 ronda el pH 8–9,5. Las reacciones de adsorción se realizaron a pH 6,5-7, lo que hace que las superficies estén protonadas y cargadas positivamente. El RC es un colorante aniónico, y presenta alta afinidad si la superficie es positiva, ya que en su estructura presenta dos grupos –N=N– enlazado a anillos aromáticos y dos grupos sulfonato ($-SO_3^-$) unidos a estos anillos. En solución

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

acuosa, estos grupos sulfonato se ionizan completamente a $-SO_3^-$, lo que le da una carga neta negativa a la molécula, esto hace que el RC exhiba alta afinidad por superficies cargadas positivamente. En cambio, el AM tiene un átomo de nitrógeno cuaternario en su estructura central, el cual está permanentemente cargado positivamente, por lo que tiene afinidad por superficies cargadas negativamente, presentando comportamiento contrario al RC.

Si se aumenta la concentración de colorante RC, las nanoestructuras de alúmina siguen bajando su porcentaje de adsorción asociado (Fig. 3), lo cual contrasta aún más con el desempeño del óxido de zinc, que se mantiene en ~80%. Es interesante resaltar que a altas concentraciones de colorante, el dopado con Fe parece mejorar la capacidad de adsorción de RC en comparación con el óxido de zinc sin dopar, ya que el dopado de ZnO con Fe genera cambios estructurales y superficiales clave para la adsorción, como desequilibrios en la red cristalina del ZnO al introducir el ion Fe^{3+} en lugar de Zn^{2+}, también vacancias de oxígeno y otros defectos estructurales que aumentan la reactividad superficial y ofrecen más sitios donde el colorante puede adsorberse. Además, El Fe^{3+} puede actuar como sitio de coordinación o formar enlaces más fuertes con grupos funcionales del colorante, esto evidenciaría que la adsorción puede ser no sólo física sino también puede haber un componente de quimiosorción, para comprobar esto es necesario realizar más estudios. A su vez, trabajos relacionados indican que las nanopartículas de ZnO no dopadas se presentan generalmente con gran aglomeración, mientras que las muestras dopadas exhiben una baja aglomeración al aumentar la concentración de Fe (Swapna & Reddy, 2019), lo que podría aumentar la superficie específica de interacción con el colorante.

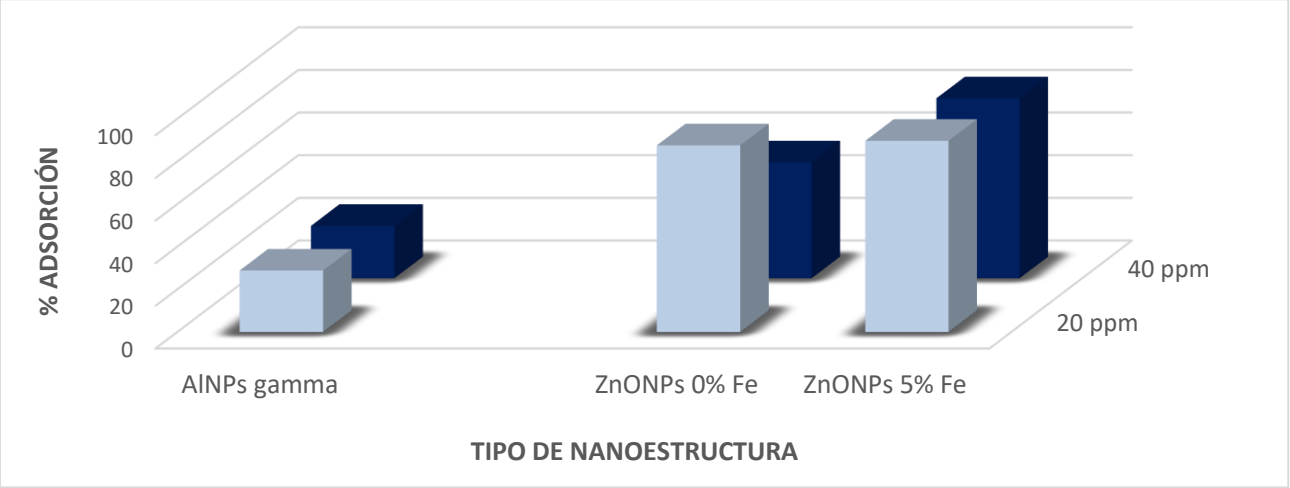


Figura 3: Porcentaje de adsorción de RC de acuerdo a cada tipo de nanoestructura utilizada como adsorbente, variando la concentración inicial de RC. Condiciones de ensayo: V=50 ml/T°=amb (~30°C)/ tiempo de contacto=10 min.

Para lograr mejorar aún más la capacidad de adsorción del volumen utilizado, se analizó la adsorción de RC en concentración 40 ppm, variando la cantidad de adsorbente y la cantidad de dopante en el mismo. Se puede observar nuevamente en la Tabla 1 que con 0,1 g de nanopartículas de ZnO, la adsorción se ve favorecida con la adición de Fe como dopante en las mismas, según lo que ya se ha discutido anteriormente. Con el aumento de la cantidad de adsorbente, se espera y se comprueba el aumento del porcentaje de adsorción, llegando a ~100% en todos los casos. Se desprende de estos resultados que se puede obtener un alto porcentaje de adsorción de colorante RC con una pequeña cantidad de adsorbente constituido por óxido de zinc nanoestructurado dopado con Fe.

Tabla 1: Porcentaje de adsorción de RC de acuerdo a cada tipo de nanoestructura utilizada como adsorbente (columnas), variando la cantidad de adsorbente utilizada (filas). Condiciones de ensayo: V=50 ml/T°=amb (~30°C)/t de cont= 10 min.

	x = 0	**x = 0,01**	**x = 0,03**	**x = 0,05**
0,1 g ZnONPs	54,35%	85,90%	82,49%	84,41%
0,3 g ZnONPs	93,45%	94,39%	99,01%	96,02%

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Al respecto de la influencia de parámetros fisicoquímicos sobre la adsorción de colorante, se evaluó la influencia de la temperatura sobre la adsorción de RC (20 ppm) sobre nanopartículas de $Zn_{1-x}Fe_xO$ con x=0 y x=0,05 (0,1 g). La Fig. 4 muestra que, mientras en el ZnO sin dopar la adsorción disminuye al aumentar la temperatura, en las muestras dopadas se mantiene alta (~90–95 %). Como ya se discutió anteriormente, en el ZnO sin dopar la adsorción de RC es principalmente física, con interacciones débiles que se ven afectadas ya que a mayor temperatura, las moléculas adsorbidas adquieren más energía cinética y se desorben con facilidad. Con el dopado con Fe, es posible que la quimiosorción que ya se ha mencionado se haga presente, la cual es menos sensible a los cambios térmicos. Este componente hace que se presenten interacciones más fuertes entre adsorbente y adsorbato, como coordinaciones, enlaces covalentes parciales o enlaces electrostáticos más estables con los grupos funcionales del colorante. El dopado con Fe transforma la superficie de ZnO, haciendo que las interacciones con RC sean más fuertes, estables y resistentes a la temperatura.

El mismo ensayo se realizó con AM, no obteniéndose efecto del cambio de temperatura sobre el porcentaje de adsorción, manteniéndose cercano a 0%.

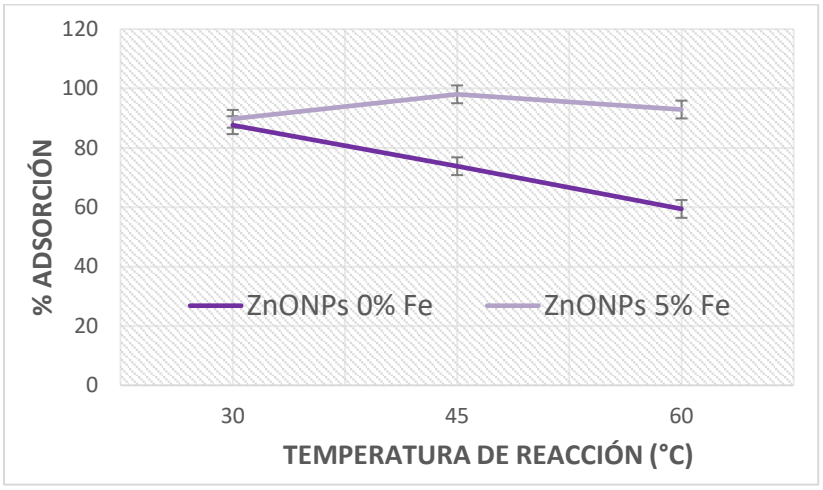


Figura 4: Porcentaje de adsorción de RC de acuerdo a cada tipo de nanoestructura utilizada como adsorbente, variando la temperatura de reacción. Condiciones de ensayo: V=50 ml/T°=30-60°C/ tiempo de contacto=10 min.

También se analizó la variación del porcentaje de adsorción de ambos colorantes ante la variación de pH del medio de reacción. En la Fig. 5a) se puede observar el porcentaje de adsorción de RC a concentración inicial de 40 ppm y 0,1 g de cantidad de adsorbente $Zn_{1-x}Fe_xO$ con x=0 y x=0,05. El comportamiento a pH=7 se corresponde con lo que se ha estado observando, una mayor adsorción por parte de las nanoestructuras dopadas con Fe. A pH ácido, las nanoestructuras dopadas y sin dopar aumentan la cantidad de colorante adsorbido, por otra parte, la adsorción decae fuertemente a pH básico.

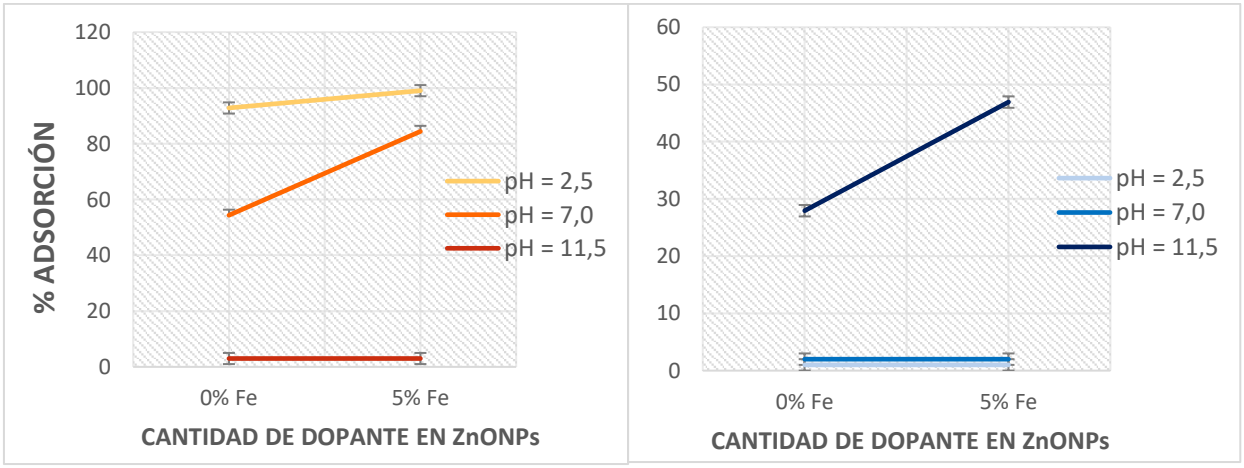


Figura 5: Porcentaje de adsorción de RC (izquierda) y AM (derecha), de acuerdo a cada tipo de nanoestructura utilizada como adsorbente, variando el pH de reacción. Condiciones de ensayo: V=50 ml/T°=amb (~30°C)/ tiempo de contacto=10 min.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Esto se debe a lo que ya se ha mencionado del punto de carga cero (PZC) del ZnO que está normalmente entre pH 8 y 9. A pH 7 y 2,5, la superficie de las nanoestructuras de ZnO se encuentran cargadas positivamente, presentando una gran afinidad por las moléculas de RC. Al contrario, a pH 11,5 la carga superficial neta del ZnO se vuelve negativa, ocasionando el descenso drástico de la adsorción de RC.

En la Fig. 5b) se visualiza el comportamiento opuesto de la adsorción de AM 5 ppm. En este caso, a pH neutro y ácido la adsorción es nula tal como se venía observando, sin embargo, a pH básico aumenta considerablemente, aún más en el caso de ZnO dopado (~46%). Esto se debe precisamente al cambio de carga neta superficial, que ahora en el caso de pH básico, se vuelve afín por el colorante catiónico AM.

Conclusiones

En la adsorción de colorantes, la fase amorfa de la alúmina mostró un alto porcentaje de adsorción (~80%) posiblemente debido a su estructura porosa y abundancia de sitios activos, en contraste con las fases cristalinas más estables, pero menos eficientes (~60%). Por otro lado, las nanopartículas de ZnO, tanto dopadas con Fe como sin dopar, lograron una adsorción casi completa (~100%) de RC. El dopado con Fe en ZnO mejoró la capacidad de adsorción, especialmente a concentraciones elevadas de colorante y alta temperatura, sugiriendo la existencia de interacciones adsorbente-adsorbato más fuertes y estables, posiblemente de carácter quimiosorbente, y una menor aglomeración que incrementa la superficie activa. Además, la adsorción mostró dependencia del pH, favoreciéndose en medios donde la carga superficial del adsorbente y el colorante fueran opuestas. Estos hallazgos confirman que la modificación estructural y superficial mediante dopaje con Fe potencia la eficiencia de nanopartículas de ZnO para la remoción de colorantes aniónicos en soluciones acuosas. Se demuestra que tanto la naturaleza cristalina como las condiciones fisicoquímicas del sistema influyen decisivamente en el desempeño adsorbente.

A futuro, se profundizará en los mecanismos que definen el porcentaje adsorción, especialmente para confirmar la participación de quimiosorción en las muestras dopadas, explorar la regeneración y reutilización de estos adsorbentes, y evaluar su desempeño en aguas residuales reales. Esto podría conducir al desarrollo de materiales más eficientes y específicos para aplicaciones ambientales y tratamiento de efluentes industriales.

Referencias

Donkadokula, N. Y., Kola, A. K., Naz, I., & Vadivelu, V. M. (2020). *A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques*. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 19*, 543–560. https://doi.org/10.1007/s11157-020-09543-z

Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). *Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review*. *Materials Advances, 2*(13), 4497–4531. https://doi.org/10.1039/D1MA00354B

Mohamad, S. N. S., Ahmad, M. K., Hassan, M. A., & Yunos, K. F. M. (2019). Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles for wastewater treatment. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 701*(1), 012034. https://doi.org/10.1088/1757-899X/701/1/012034

Samanta, A., Goswami, M. N., & Mahapatra, P. K. (2020). *Fe-doped ZnO nanoparticles as novel photonic and multiferroic semiconductor*. *Materials Chemistry and Physics, 240*, 122180. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122180

Sarkar, S., & Sarkar, R. (2021). *Synthesis, characterization and tribological study of zinc oxide nanoparticles*. *Materials Today: Proceedings, 44*(Part 5), 3606–3612. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.595

Swapna, P., & Reddy, S. V. (2019). *Structural, optical & magnetic properties of (Fe, Al) co-doped zinc oxide nanoparticles*. *Nanoscale Reports, 2*(1), 3–16. https://doi.org/10.26524/nr1912

Wong, J. K. H., Tan, H. K., Lau, S. Y., Yap, P.-S., & Danquah, M. K. (2019). *Potential and challenges of enzyme incorporated nanotechnology in dye wastewater treatment: A review*. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 7*(4), 103261. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103261

Zhou, Z., Zeng, C., Zhang, L., & Yu, L. (2025). *MIL-101(Fe)-derived porous amorphous materials for efficient Congo red adsorption*. *RSC Advances, 15*, 15940–15950. https://doi.org/10.1039/D5RA01603G

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Síntesis de nanofibras poliméricas por electrospinning para la eliminación de disruptores endócrinos presentes en aguas

Polymeric nanofiber synthesis by electrospinning for endocrine disruptor removal from water

Presentación: 26/09/2025

Camila Llulia Torres Pons[1]
camilatorres239@gmail.com.ar

Directora: Tamara Belén Benzaquén[1]**.**
Codirectoras: Paola María Carraro[1] **y Griselda Alejandra Eimer**[1]**.**

1.Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ). CONICET. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, Argentina.

Resumen

La presencia de disruptores endócrinos (DEs) en cursos de agua constituye un grave problema ambiental y de salud pública. Dada la ineficacia de los tratamientos convencionales para solucionar esta problemática, se propone desarrollar y evaluar, nuevas y novedosas nanofibras poliméricas funcionalizadas como adsorbentes avanzados. Para tal fin, se sintetizaron tres tipos de membranas de poliacrilonitrilo (PAN) mediante electrohilado: la primera solo con PAN, la segunda con PAN y TiO2 y la tercera con PAN y Biochar. La caracterización morfológica por SEM reveló cambios significativos: las fibras de PAN puro presentaron una textura lisa, mientras que las de TiO2 mostraron mayor rugosidad y abultamientos. Las fibras con biochar presentaron una matriz polimérica entrelazada y heterogénea, con una red interconectada de filamentos. Finalmente, se evaluó la capacidad de remoción de dos DEs modelo: Bisfenol A (BPA) y Atrazina (ATZ), mediante filtraciones secuenciales. Los resultados de adsorción demostraron que las membranas de PAN puro y de TiO2 tienen una capacidad de remoción limitada para ambos contaminantes, mientras que las nanofibras funcionalizadas con biochar demostraron una eficiencia superior. Este trabajo resalta el potencial de las nanofibras de PAN/biochar como adsorbentes altamente efectivos para la eliminación de contaminantes emergentes en agua.

Palabras clave: disruptores endócrinos, nanofibras, electrospinning.

Abstract

The presence of endocrine disruptors (EDs) in water courses constitutes a serious environmental and public health problem. Given the ineffectiveness of conventional treatments to solve this problem, it is proposed to develop and evaluation new and novel polymeric nanofibers functionalized as advanced adsorbents. For this purpose, three types of polyacrylonitrile (PAN) nanofiber membranes were synthesized via electrospinning: the first one only with PAN, the second one with PAN and TiO2, and the third with PAN and biochar. Morphological characterization by SEM revealed significant changes: pure PAN fibers were smooth texture, while TiO2 fibers showed roughness and bulges. Fibers with biochar presented an interwoven and heterogeneous polymeric matrix, with an interconnected network of filaments. Finally, the removal capacity of two model EDs, Bisphenol

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

A (BPA) and Atrazine (ATZ), was evaluated by sequential filtrations. Adsorption results showed that pure PAN and TiO2 membranes have a limited removal capacity for both contaminants. In contrast, biochar-functionalized nanofibers showed superior efficiency. This work highlights the potential of PAN/biochar nanofibers as highly effective adsorbents for the removal of emerging contaminants in water.

Keywords: endocrine disruptor, nanofibers, electrospinning.

Introducción

El creciente desarrollo económico mundial ha generado un impacto significativo en el medio ambiente, con la contaminación del agua adquiriendo una relevancia crítica. Este recurso natural es esencial para la vida y las actividades humanas, sin embargo, las proyecciones indican un déficit del 40% entre la demanda prevista y la oferta disponible de agua para 2030 (Alexandratos & Bruinsma, 2012). Actualmente, menos del 1% del agua dulce mundial es accesible para su consumo, lo que, junto con la necesidad de garantizar su alta calidad, ha impulsado el desarrollo de políticas ambientales orientadas a asegurar el acceso a agua limpia y segura (UN-Water, 2024). En Argentina, a pesar de su riqueza en recursos hídricos, los problemas más importantes de contaminación de agua dulce se deben a la descarga de efluentes sin tratar. Uno de los principales desafíos en el tratamiento de aguas residuales radica en la presencia de Contaminantes de Preocupación Emergente (CPE), ya que las plantas de tratamiento convencionales a menudo no son capaces de degradarlos eficientemente, lo que permite su persistencia incluso en el agua de consumo. Dentro del grupo de CPE se encuentran los Disruptores Endócrinos (DEs), sustancias con actividad hormonal capaces de alterar la homeostasis de los sistemas endócrinos de los organismos, asociándose con problemas como infertilidad, alteración de la función tiroidea y un aumento en la incidencia de ciertos tipos de cáncer (Khan & Ahmad, 2022). La mayoría de los DEs son moléculas orgánicas complejas, difíciles de biodegradar debido a su tamaño, alta estabilidad química, escasez de sitios reactivos y elevado grado de toxicidad. Particularmente, el Bisfenol A (BPA), derivado de la industria plástica, y la Atrazina (ATZ), un agroquímico ampliamente utilizado, son sustancias destacadas por su presencia en aguas naturales y su inclusión en las listas de DEs de la Unión Europea (EU) y la Agencia de Protección Medioambiental de Estados Unidos (USEPA) (Loeb, 2018).

Ante esta problemática, las nanofibras poliméricas han surgido como materiales altamente prometedores en la remoción de contaminante en agua. Su síntesis mediante electrospinning (electrohilado) permite obtener filamentos continuos con diámetros nanométricos o submicrométricos, formando una membrana o malla no tejida con una elevadísima relación superficie-volumen, baja densidad y una porosidad de diámetro nanométrico, además de excelentes propiedades mecánicas (Chandradass & Balasubramanian, 2006; Yu & Tang, 2015). Las ventajas de esta técnica incluyen la producción de matrices tridimensionales altamente porosas, la capacidad de procesar diversos materiales, la obtención de fibras con diámetros no alcanzados por técnicas tradicionales, y la posibilidad de incorporar agentes activos y aditivos, permitiendo el desarrollo de estructuras secundarias. La eficiencia de estas nanofibras se puede potenciar a través de su funcionalización con distintos materiales, mejorando sus capacidades de interacción con los contaminantes.

El objetivo principal de este trabajo es sintetizar y caracterizar nanofibras poliméricas puras y funcionalizadas con carbono y dióxido de titanio mediante electrospinning. Posteriormente, se evaluará su eficacia en la remoción por adsorción de soluciones acuosas de BPA y ATZ.

Desarrollo

Experimental

Síntesis de nanofibras

La síntesis de las fibras poliméricas se llevó a cabo utilizando un equipo de electrospinning perteneciente al CITeQ. Este equipo consta de una bomba de inyección de precisión, una fuente de alta tensión y una superficie recolectora donde las nanofibras se depositan de forma continua, como se muestra en la Fig. 1. Se sintetizaron tres tipos de membranas, en las cuales se combinó el solvente N,N-Dimetilformamida (DMF) con el biochar derivado de la cáscara de maní y las nanopartículas de TiO_2 comercial. En el caso de las nanofibras puras, solo se utilizó el solvente DMF, el cual se calentó hasta 60° C para luego incorporar el poliacrilonitrilo (PAN) en una

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

proporción de solvente: polímero 1:0,5 (%p/p), y la mezcla se mantuvo bajo agitación continua durante 12 horas. Luego, se llevó a hilar el gel en el equipo de "electrospinning". Finalizado el proceso, las membranas de nanofibras se secaron a estufa. Las fibras obtenidas fueron denominadas como PC: PAN/Biochar (1:0,25), PT: PAN/TiO_2 (1:1) y PP: PAN (1).

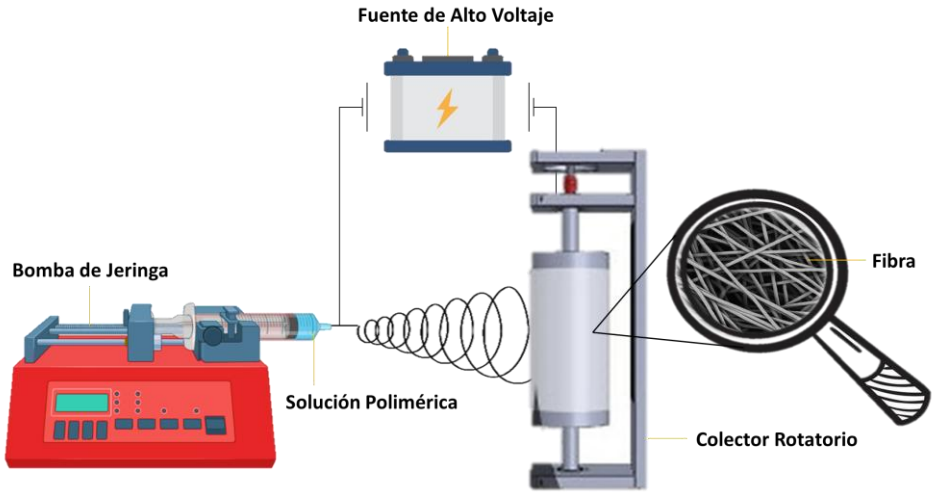


Figura 1: Diagrama esquemático del equipo de electrospinning

Caracterización de las nanofibras sintetizadas

Se llevaron a cabo estudios de microscopía electrónica (SEM-EDS) utilizando el equipo FeSEM de Karl Zeiss modelo Sigma y de espectroscopía del infrarrojo (IR-TF) empleando un equipo Nicolet iS10, Thermo Scientific.

Evaluación de adsorción

Se preparó una solución acuosa con una concentración inicial conocida de 25 y 15 ppm de BPA y ATZ respectivamente. Se cortaron y pesaron con precisión igual cantidad de cada tipo de nanofibra, las cuales se colocaron en un portafiltros de jeringa. La solución de disruptores endocrinos se hizo pasar secuencialmente a través de las membranas, realizando un primer filtrado (F1), segundo filtrado (F2) y tercer filtrado (F3) de manera consecutiva. Este procedimiento permitió evaluar la eficiencia de remoción bajo condiciones de flujo repetido a través del mismo material adsorbente.

La concentración residual de BPA y ATZ después de las filtraciones (F1, F2 y F3) se determinó mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia (HPLC). Para la cuantificación se utilizó un equipo Perkin Elmer con detector UV-Vis de longitud de onda fija a 225 nm y una columna de fase reversa C18. El porcentaje de remoción (% Adsorción) se calculó utilizando la ecuación $\%\,Adsorción = \left(\frac{(C0-Cx)}{Co}\right) \times 100$, donde Cx corresponde a la concentración del contaminante residual después de la filtración.

Resultados

La morfología de las fibras fue estudiada por SEM. La nanofibra de referencia (PP), sintetizada solo con PAN, presentó diámetros uniformes y una superficie mayormente lisa con una baja incidencia de defectos estructurales. En contraste, las fibras funcionalizadas, tanto con TiO2 como con biochar, mostraron cambios superficiales significativos. Las nanofibras PT se caracterizaron por una mayor rugosidad y la presencia de abultamientos, como se puede observar en la Fig. 2 (a y b), que se atribuyen a la inclusión de las nanopartículas de TiO2, las cuales modificaron la porosidad y topografía superficial de las fibras. Por otro lado, las nanofibras PC, funcionalizadas con biochar, revelaron una matriz polimérica entrelazada, conformada por una red interconectada de filamentos con una morfología heterogénea. En la Fig. 2 (c y d) se pueden observar segmentos fibrosos de diámetro reducido que se alternan con engrosamientos distribuidos irregularmente a lo largo de las mismas. En la Fig. 3, el espectro EDS evidenció claramente la presencia de Oxígeno (O) y Titanio (Ti), además de Carbono (C) y Nitrógeno (N) del polímero.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

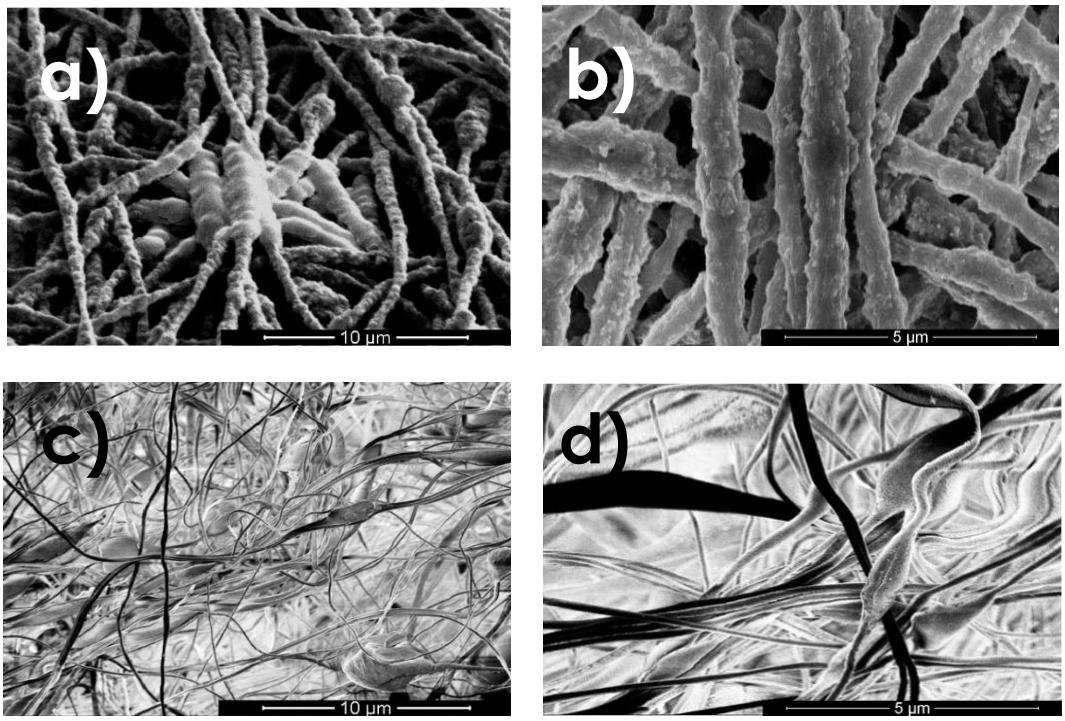


Figura 2: Imágenes SEM de las fibras a) PT 10 µm, b) PT 5 µm, c) PC 10 µm y d) PC 5 µm

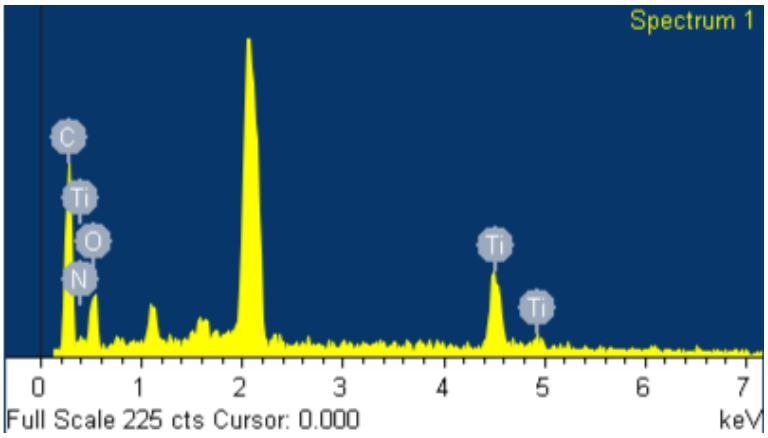


Figura 3: EDS de fibras PT

La Fig. 4 presenta los espectros IR-TF de las nanofibras sintetizadas. Todas las muestras mostraron una banda intensa y aguda a 2240 cm^{-1}, característica del estiramiento del grupo nitrilo (C≡N) , lo que confirma la presencia del polímero base. Asimismo, se observaron bandas de estiramiento CH_2 entre 2940–2870 cm^{-1} y bandas de flexión C-H a 1450 cm^{-1}, propias de la estructura polimérica. La banda ancha e intensa, centrada aproximadamente entre 3600-3200 cm^{-1}, se le puede atribuir al estiramiento de enlaces O-H y, aquella banda alrededor de 1650 cm-1, a la presencia de agua (H-O-H) en el material. Para las nanofibras PT, se observaron señales en la región entre 590 y 670 cm-1, que pueden ser atribuidas a la vibración de estiramiento O-Ti-O, lo que reafirma la incorporación de TiO2 en la fibra, en concordancia con los resultados de EDS. Para las nanofibras PC la presencia del carbón activado se evidenció por una elevación notable y un aumento del ruido en la línea base del espectro, un rasgo típico de la dispersión y absorción de la radiación IR por materiales carbonosos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

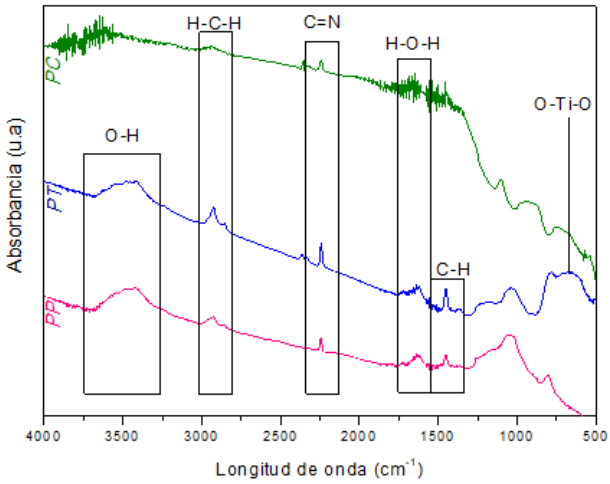


Figura 4: Espectros de IR-TF de las fibras sintetizadas

En la Fig. 5 se puede observar que, para el BPA, las membranas PP y PT mantuvieron su concentración prácticamente inalterada incluso tras múltiples filtraciones. En contraste, la utilización de la membrana PC demostró una disminución hasta el 69% de la concentración de la molécula. Paralelamente, en el caso de la ATZ, las membranas PP y PT lograron un porcentaje de adsorción del 22% tras la primera filtración, pero tras repetirlas no se observó ninguna disminución adicional. Mientras que la membrana PC disminuyó la concentración de la molécula contaminante hasta un 65% tras primera filtración y 52% tras la tercera.

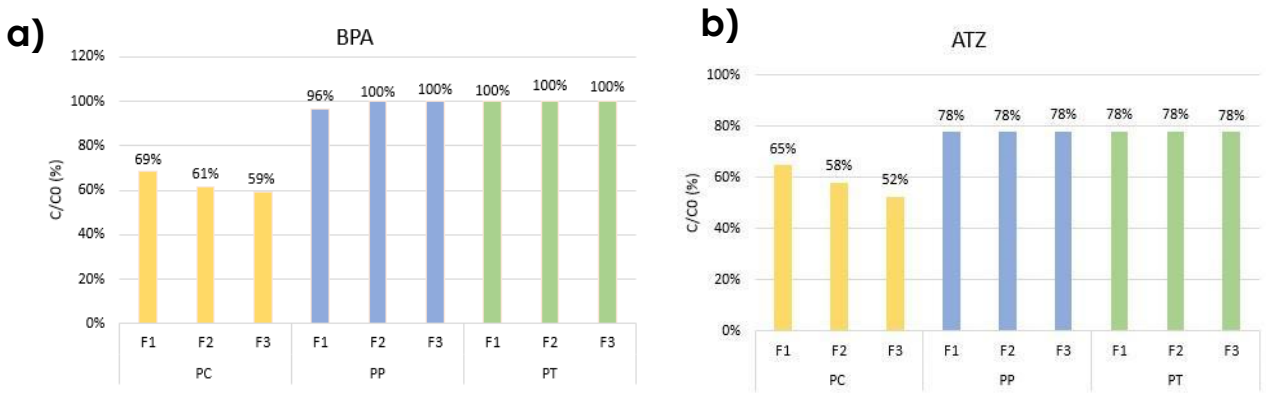


Figura 5: a) Concentración residual de BPA y b) Concentración residual de ATZ

Conclusiones

Este estudio se enfocó en la caracterización de las nanofibras de PAN funcionalizadas con TiO2 y biochar, y su capacidad de adsorción de BPA y ATZ.

La morfología superficial de las fibras se modificó significativamente con la inclusión de los nanomateriales: las fibras con TiO2 mostraron mayor rugosidad, mientras que las de biochar revelaron una matriz polimérica entrelazada y heterogénea.

En cuanto a la adsorción, las nanofibras PC demostraron una capacidad de remoción superior para ambos contaminantes, logrando porcentajes de remoción de hasta 41% para BPA y 48 % para ATZ, luego de tres filtraciones. Las membranas PP y PT mostraron capacidades de adsorción limitadas.

Estos resultados sugieren que el electrohilado es una alternativa a los tratamientos convencionales, ofreciendo gran versatilidad, y permitiendo su fácil aplicación. Así, las nanofibras de PAN funcionalizadas con biochar son prometedoras para la remediación de aguas, atribuyendo su eficacia a la combinación de la estructura fibrosa del polímero y las propiedades adsorbentes del biochar. Investigaciones futuras se enfocarán en optimizar su desempeño y reutilización.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Alexandratos, N., & Bruinsma, J. (2012). World agriculture towards 2030/2050: The 2012 revision (ESA Working Paper No. 12-03). Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. https://www.fao.org/4/ap106e/ap106e.pdf

Chandradass, J., & Balasubramanian, M. (2006). Sol–gel processing of alumina fibres. Journal of Materials Processing Technology, 173(3), 275–280. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.11.030

Khan, M. A., & Ahmad, K. (2022). Endocrine-disrupting chemicals (EDCs) and cancer: new perspectives on an old relationship. Journal of Applied Toxicology, 42(2), 241-255. https://doi.org/10.1007/s40618-022-01983-4

Loeb, B. L. (2018). Forty Years of Advances in Ozone Technology. A Review of Ozone: Science & Engineering. Ozone: Science & Engineering, 40(1), 3–20. https://doi.org/10.1080/01919512.2017.1383129

Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D., & Surampalli, R. Y. (2010). Degradation of endocrine disrupting bisphenol A during pre-treatment and biotransformation of wastewater sludge. Chemical Engineering Journal, 163(3), 273–283. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.062

UN-Water. (2024). The United Nations world water development report 2024: Water for prosperity and peace. UNESCO. https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2024

Yu, Y., & Tang, X. (2015). Electrospinning preparation and characterization of alumina nanofibers with high aspect ratio. Ceramics International, 41(8), 9232–9238. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.157

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Aplicación de diseño estadístico de experimentos para la optimización de la adsorción de arsénico en arcillas regionales

Application of statistical design of experiments for the optimization of arsenic adsorption in regional clays

Presentación: 26/09/2025

Cristal Villarrubia, Marco Schmieder
cristal.villarrubia@gmail.com

Tutor: Melisa Romano, Co-Director: Valeria Corne, Director: Ma. Del Carmen García

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Grupo de Investigación en Química y Ambiente, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

Resumen

Entre los contaminantes inorgánicos de mayor preocupación ambiental se encuentra el arsénico, debido a su elevada toxicidad, persistencia y riesgo para la salud humana. Diversas tecnologías han sido desarrolladas para su remoción donde la adsorción se destaca por su eficiencia, bajo costo y facilidad de implementación. En este contexto, el uso de arcillas naturales ha despertado gran interés, dada su abundancia, accesibilidad y propiedades fisicoquímicas favorables para la adsorción.

En la provincia de Entre Ríos, existen importantes yacimientos de arcillas que, tras la explotación minera, han quedado como pasivos ambientales. El aprovechamiento de estos desechos arcillosos como adsorbentes permite no solo abordar la problemática asociada a la contaminación de aguas subterráneas por arsénico, sino también valorizar un residuo regional con impacto ambiental. En base a ello, el objetivo de este trabajo consistió en optimizar el proceso de adsorción de arsénico utilizando arcillas regionales modificadas con hierro mediante un diseño estadístico de experimentos.

Se aplicó inicialmente un diseño factorial completo para identificar los factores más influyentes y sus interacciones, y posteriormente un diseño central compuesto para construir un modelo cuadrático predictivo. Los resultados señalaron que la masa del adsorbente y la concentración inicial de arsénico fueron los factores más significativos. El modelo obtenido mostró una alta capacidad predictiva (R^2= 0,9894) que fue validada con bajo error relativo promedio.

El estudio confirma la viabilidad del uso de arcillas naturales modificadas con hierro como material de bajo costo para la remoción de arsénico, y destaca el valor del diseño estadístico como herramienta para el desarrollo de tecnologías eficientes y sostenibles en el tratamiento de aguas contaminadas.

Palabras clave: Adsorción, Arsénico, Arcillas regionales, Diseño factorial, Diseño central compuesto.

Abstract

Arsenic is among the most concerning inorganic pollutants due to its high toxicity, persistence, and health risks. Among the technologies developed for its removal, adsorption is an efficient, low-cost, and easy-to-implement alternative. In this context, natural clays have attracted significant interest due to their abundance, accessibility, and favorable physicochemical properties for metal and metalloid adsorption.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

In the province of Entre Ríos (Argentina), significant clay deposits exist as environmental liabilities left by mining activity. Their reuse as adsorbents not only addresses arsenic contamination in groundwater but also adds value to a regional waste material. Based on this, the objective of this work was to optimize the arsenic adsorption process using iron-modified regional clays through a statistical design of experiments.

A full factorial design was initially employed to identify the most influential factors and their interactions, followed by a central composite design to develop a predictive quadratic model. Results indicated that adsorbent mass and initial arsenic concentration were the most significant factors. The model showed a high predictive capacity ($R^2 = 0,9894$) and was validated with a low average relative error.

This study confirms the feasibility of using iron-modified natural clays as a low-cost material for arsenic removal and highlights the value of statistical design as a tool for developing efficient and sustainable technologies for water treatment.

Keywords: Adsorption, Arsenic, Regional clays, Factorial design, Central composite design.

Introducción

En los últimos años, la industrialización ha experimentado un crecimiento acelerado provocando un incremento en la explotación de recursos naturales a un ritmo insostenible (Briffa *et al.*, 2020). Esta situación ha generado una perturbación en el ambiente debido a la liberación de sustancias contaminantes, tanto de origen antropogénico como natural, que afectan los ecosistemas. Entre los contaminantes inorgánicos, los metales tóxicos se destacan por su persistencia en el medio ambiente y su resistencia a la biodegradación, acumulándose en los ecosistemas acuáticos y terrestres (Hama Aziz *et al.*, 2023).

El arsénico (As), metaloide de reconocida toxicidad, se encuentra naturalmente en suelos y acuíferos, aunque también puede ingresar al ambiente por actividades industriales, minería y uso de pesticidas (Litter *et al.*, 2019). La exposición prolongada al arsénico está asociada a efectos adversos graves para la salud, incluyendo alteraciones dermatológicas, enfermedades cardiovasculares y distintos tipos de cáncer (Natasha *et al.*, 2021). En consecuencia, su concentración en el agua destinada al consumo humano está regulada a nivel internacional, con un límite máximo de 0,01 mg/L según la Organización Mundial de la Salud. En regiones como el noreste argentino, incluyendo la provincia de Entre Ríos, la presencia natural de arsénico en aguas subterráneas constituye una problemática ambiental y sanitaria de particular importancia.

Diversas tecnologías han sido propuestas para la remoción de arsénico del agua. No obstante, algunas de estas técnicas implican altos costos operativos o requieren infraestructura compleja. En este contexto, la adsorción ha ganado protagonismo como una opción eficiente, de bajo costo y ambientalmente amigable (Wang & Wang, 2022). El desarrollo de materiales adsorbentes naturales y abundantes, como arcillas y desechos agroindustriales, ha sido una de las principales tendencias en los últimos años para enfrentar la problemática de contaminantes inorgánicos en medios acuosos (Ngeno *et al.*, 2022).

Las arcillas regionales disponibles en Entre Ríos, de las cuales gran parte provienen de pasivos ambientales generados por la explotación minera, presentan características fisicoquímicas favorables para su uso como adsorbentes de contaminantes metálicos y metaloides. Su utilización no solo permite tratar aguas contaminadas, sino también revalorizar materiales considerados residuos.

En este contexto, el objetivo del presente estudio fue optimizar las condiciones del proceso de adsorción de arsénico mediante el uso de arcillas regionales como material adsorbente. Para ello, se implementó un diseño estadístico de experimentos (DEE) con el propósito de identificar las variables más influyentes en el proceso y analizar su interacción. Se aplicó inicialmente un diseño factorial completo, seguido por la metodología de superficie de respuesta mediante un diseño central compuesto. El uso de DEE permite evaluar simultáneamente el efecto de múltiples factores sobre la eficiencia del proceso, reduciendo el número de ensayos experimentales requeridos en comparación con los métodos tradicionales de análisis unifactorial, el cual requiere un gran número de experiencias y costos elevados (Montgomery, 2004).

Desarrollo

Materiales y métodos

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Preparación del adsorbente y adsorbato: el material arcilloso se obtuvo de una cantera de la provincia de Entre Ríos. Para los ensayos de adsorción la arcilla fue tratada con una solución de FeSO4 0,25 M a 60 °C durante 24 h y luego calcinada a 350 °C por 3 h. Finalmente, el absorbente fue lavado con agua destilada, secado, triturado y reservado en un recipiente hermético para su conservación.

Las soluciones de arsénico (5 - 25 ppm) se obtuvieron mediante diluciones de una solución madre de 1000 ppm preparada a partir de $Na_2HAsO_4.7H_2O$. El pH se ajustó utilizando soluciones de HCl o NaOH 0,1 M. Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico.

Estudios de adsorción: para los protocolos de adsorción se fijó el volumen del batch en 25 mL, la temperatura del medio en 20 ± 4 °C y la agitación se mantuvo constante. Los parámetros con mayor influencia en el proceso de adsorción fueron evaluados mediante un diseño factorial, cuya variable respuesta, porcentaje de adsorción de As5+, se calculó según la siguiente ecuación (Ec.1):

$$\%\ Adsorción\ As^{5+} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100\ \%. \qquad (1)$$

Donde Ci es la concentración inicial de arsénico y Cf es la concentración del metal finalizado el protocolo de adsorción. La determinación de arsénico se realizó por espectroscopía UV/Vis mediante el método del azul de molibdeno a una longitud de onda de 880 nm.

Diseños experimentales: se realizó un estudio en dos etapas con el objetivo de optimizar el proceso de adsorción, basándose en condiciones experimentales determinadas a partir de estudios preliminares (Romano et al., 2024). En la primera etapa, se llevó a cabo un diseño factorial completo (DFC) 2^4, donde los cuatro factores evaluados fueron masa del adsorbente (0,05–0,25 g), concentración inicial de As5+ (5–25 ppm), tiempo de contacto (1–8 h) y pH (2–7). Se incluyeron tres réplicas en el punto central. En la segunda etapa, se efectuó un diseño central compuesto (DCC) con cuatro factores y α = 2, considerando los resultados obtenidos en el diseño factorial previo. Este plan incluyó 16 puntos del cubo (2^4), 8 puntos axiales (±α en cada factor) y 7 puntos centrales, totalizando 31 corridas experimentales.

Los datos fueron analizados utilizando el software MINITAB® 18. Para cada etapa, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significancia α = 0,05. Se evaluó la significancia de los efectos principales, las interacciones (DFC) y los términos cuadráticos (DCC). Además, se verificó la adecuación del modelo mediante la comparación de la variabilidad residual con el error puro estimado a partir de los puntos centrales replicados. Cuando se detectó una curvatura significativa o fue necesaria una optimización multivariable, se ajustó un modelo polinómico de segundo orden para mejorar la precisión del análisis.

Discusión y Resultados

La identificación preliminar de las variables con mayor significancia en la adsorción de arsénico sobre arcillas modificadas con hierro se obtuvo mediante un diseño factorial completo 24. Las respuestas obtenidas a partir de las experiencias realizadas se presentan en la Tabla 1.

El análisis de los resultados reveló que la masa de adsorbente y la concentración inicial del contaminante fueron los factores con mayor efecto sobre el porcentaje de adsorción ($p < 0,001$), indicando que un incremento de la masa promueve la disponibilidad de sitios activos para la fijación de As5+, mientras que el aumento en la concentración inicial genera una mayor competencia por dichos sitios, disminuyendo la eficiencia relativa. El tiempo de contacto resultó significativo a un nivel menor ($p = 0,011$), lo cual sugiere que los fenómenos de adsorción no son instantáneos, aunque alcanzan equilibrio en períodos relativamente cortos (1 a 8 h). Por otro lado, el pH no mostró un efecto significativo en esta etapa ($p = 0,103$). Además, se observaron interacciones significativas entre la masa y la concentración inicial, y entre la masa y el pH, lo que sugiere que el efecto de estos factores no es independiente.

La curvatura fue altamente significativa ($p < 0,001$), lo cual indica la presencia de relaciones no lineales entre los factores y la respuesta, y justifica la implementación de un diseño de superficie de respuesta en una etapa posterior.

Tabla 1. Condiciones experimentales del diseño factorial completo 24. Volumen del lote = 25 mL, Temperatura = 20 °C ± 4 °C, agitación constante.

Ensayo	Masa (g)	pH	Tiempo (h)	[As]0 (ppm)	Remoción de As5+ (%)
1	0,1375	4,5	4,5	15	70,56

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

2	0,0250	7	1	25	4,26
3	0,2500	7	8	5	98,69
4	0,2500	2	1	5	95,45
5	0,0250	7	1	5	15,09
6	0,2500	7	1	5	98,35
7	0,2500	7	8	25	76,30
8	0,1375	4,5	4,5	15	70,13
9	0,0250	2	1	5	27,45
10	0,2500	2	8	5	97,66
11	0,2500	2	8	25	75,98
12	0,0250	2	8	25	11,40
13	0,2500	7	1	25	67,78
14	0,2500	2	1	25	64,37
15	0,0250	2	8	5	32,99
16	0,0250	2	1	25	9,27
17	0,1375	4,5	4,5	15	70,84
18	0,0250	7	8	5	24,68
19	0,0250	7	8	25	6,50

Para el desarrollo del diseño central compuesto (DCC), se redefinieron los rangos de trabajo con el fin de garantizar la viabilidad experimental de todas las condiciones evaluadas. En particular, se establecieron límites de masa entre 0,05 y 0,20 g, y de tiempo de contacto entre 1 y 4 horas, considerando estudios previos de equilibrio y capacidad operativa. Además, los valores extremos de los cuatro factores (masa, concentración inicial, tiempo y pH) fueron definidos como puntos axiales dentro del diseño, en lugar de utilizar puntos factoriales tradicionales. Esta estrategia permitió evitar combinaciones experimentales inviables y mantener el análisis dentro de un dominio mensurable.

El análisis de la varianza (ANOVA) mostró que los efectos lineales de la masa, la concentración inicial y el pH fueron significativos ($p < 0,05$), al igual que los términos cuadráticos de los cuatro factores, lo que confirma la no linealidad del sistema. Las interacciones dobles no fueron estadísticamente significativas, lo que sugiere que los efectos combinados de estos factores son poco relevantes dentro del dominio experimental evaluado (Tabla 2).

Tabla 2. Análisis de la varianza para el DCC.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	8	10068,7	1258,58	213,56	0,000
Lineal	4	9865,6	2466,40	418,50	0,000
Masa (g)	1	4985,8	4985,76	845,99	0,000
Cc inicial (ppm)	1	4826,7	4826,71	819,00	0,000
Tiempo (h)	1	19,7	19,68	3,34	0,081
pH	1	33,4	33,44	5,67	0,026
Cuadrado	4	203,1	50,77	8,61	0,000
Masa (g)*Masa (g)	1	56,6	56,61	9,61	0,005
Cc inicial (ppm)*Cc inicial (ppm)	1	55,5	55,53	9,42	0,006
Tiempo (h)*Tiempo (h)	1	30,8	30,83	5,23	0,032
pH*pH	1	38,5	38,52	6,54	0,018
Error	22	129,7	5,89		
Falta de ajuste	16	112,1	7,00	2,39	0,144
Error puro	6	17,6	2,93		
Total	30	10198,3			

El modelo ajustado, considerando únicamente los términos significativos se presenta a continuación (Ec. 2):

$$\%\, Adsorción\ As^{5+} = 36{,}4 + 634{,}5 \cdot Masa - 4{,}509 \cdot Cc\ inicial - 8{,}02 \cdot Tiempo + 10{,}43 \cdot pH - 1001 \cdot Masa^2 + 0{,}0557 \cdot Cc\ inicial^2 + 1{,}846 \cdot Tiempo^{\,2} - 1{,}161 \cdot pH^2 \quad (2)$$

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Este modelo presentó un excelente ajuste, con un coeficiente de determinación 0,9894 que garantiza su robustez para predecir la eficiencia de adsorción dentro del rango de condiciones evaluadas.

En la Fig. 1 se muestran las gráficas de contorno obtenidas a partir del modelo cuadrático ajustado. En cada gráfico se analizan pares de variables manteniendo constantes los otros factores en su nivel central (masa: 0,125 g; concentración inicial: 15 ppm; tiempo: 2,5 h; pH: 5). Se observa que las mayores eficiencias de adsorción (colores más oscuros) se alcanzan cuando se combinan valores altos de masa con concentraciones iniciales bajas, lo que coincide con lo esperado teóricamente. Si bien las interacciones no resultaron estadísticamente significativas en el análisis de varianza, estas representaciones gráficas permiten visualizar tendencias suaves y regiones de máxima eficiencia dentro del dominio, lo que puede orientar futuros ajustes experimentales.

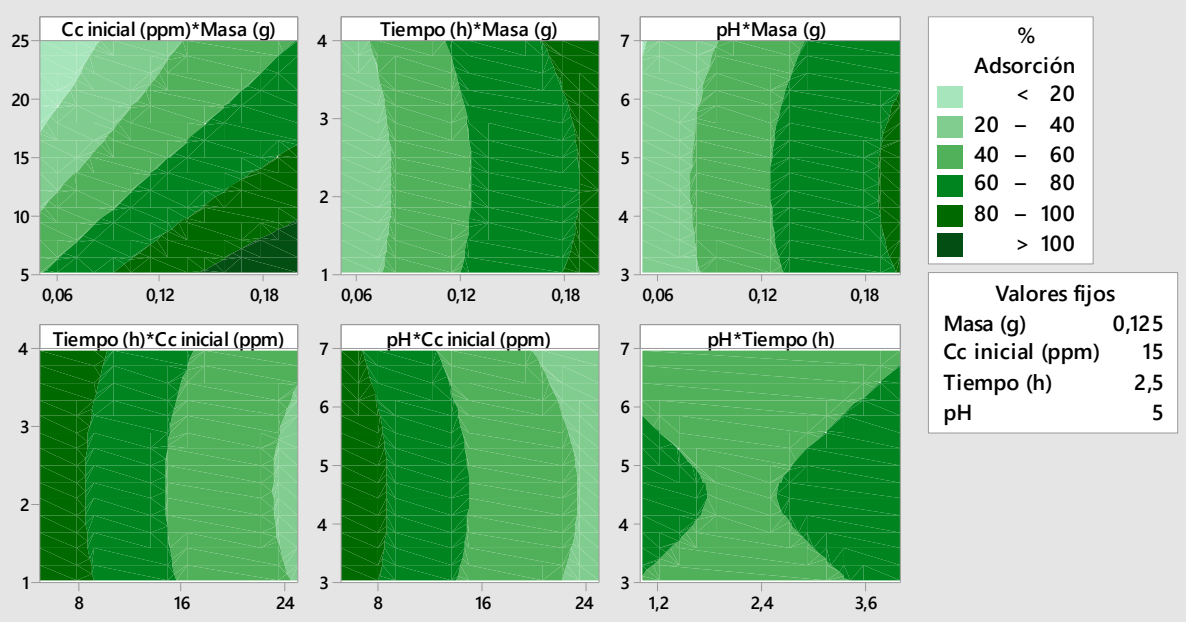


Figura 1. Gráficas de contorno del porcentaje de adsorción para diferentes combinaciones de pares de factores.

Se evaluó el modelo usando 7 experiencias experimentales no incluidas en el ajuste, seleccionadas para cubrir diferentes combinaciones de niveles de factores. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Validación del modelo – % Adsorción Observado vs. % Adsorción predicho

Masa (g)	Cc inicial (ppm)	Tiempo (h)	pH	% Adsorción Observada	% Adsorción Predicho	Error Absoluto	Error Relativo (%)
0,1625	20	3,25	6	58,29	59,39	1,10	1,88
0,0875	10	3,25	4	58,19	61,31	3,12	5,37
0,1250	15	1,00	5	58,57	61,92	3,35	5,71
0,1250	25	2,50	5	32,98	36,77	3,79	11,50
0,1250	5	2,50	5	96,83	93,53	3,29	3,40
0,1625	10	3,25	6	88,65	87,77	0,88	0,99
0,0875	20	1,75	4	33,19	31,12	2,07	6,24

El modelo mostró muy buena capacidad predictiva, con bajo error absoluto en todos los casos y error relativo inferior al 6 % en la mayoría de las condiciones. La mayor dispersión se observó en las condiciones de alta carga contaminante.

Conclusiones

El presente estudio permitió optimizar el proceso de adsorción de arsénico utilizando arcillas modificadas con hierro como material adsorbente, a partir de la aplicación de herramientas de diseño estadístico de experimentos. En una primera etapa, el diseño factorial completo permitió identificar que la masa del adsorbente y la concentración inicial de arsénico fueron los factores que más influyeron sobre la eficiencia del proceso, mientras que el tiempo tuvo un efecto menor y el pH no resultó significativo en el intervalo evaluado. La curvatura significativa detectada justificó el ajuste de un modelo cuadrático.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En consecuencia, se desarrolló un diseño central compuesto redefiniendo el dominio experimental, con un modelo cuadrático ajustado que presentó excelentes indicadores de ajuste y predicción. La validación con nuevas experiencias experimentales confirmó la capacidad del modelo para predecir eficientemente el porcentaje de adsorción, con bajos errores absolutos y relativos en la mayoría de los casos analizados.

Estos resultados destacan el potencial de las arcillas modificadas con hierro como un adsorbente económico y eficaz para la remoción de arsénico en medios acuosos, y evidencian la utilidad del diseño estadístico de experimentos como herramienta clave para el desarrollo y la optimización de tecnologías de tratamiento.

Referencias

Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. Heliyon, 6(9), e04691. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691

Hama Aziz, K., Fryad, M., Khalid, O., Hama, S., Hamarawf, R., & Rahman, K. (2023). Heavy metal pollution in the aquatic environment: Efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: A review. RSC Advances, 13(26), 17595–17610. https://doi.org/10.1039/D3RA00723E

Litter, M. I., Ingallinella, A. M., Olmos, V., Savio, M., Difeo, G., Botto, L., Farfán Torres, E. M., Taylor, S., Frangie, S., Herkovits, J., Schalamuk, I., González, M. J., Berardozzi, E., García Einschlag, F. S., Bhattacharya, P., & Ahmad, A. (2019). Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination. Science of the Total Environment, 676, 756-766. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.262

Montgomery, D. C. (2004). Diseño y análisis de experimentos (2.ª ed.). Limusa Wiley.

Natasha, A., Ali, S., Rizwan, M., Ali, Q., Abbas, F., Rehman, M. Z. U., & Adrees, M. (2021). Health risks of arsenic buildup in soil and food crops after wastewater irrigation. Science of the Total Environment, 772, 145266. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145266

Ngeno, E., Mbuci, K., Necibi, M., Shikuku, V., Olisah, C., Ongulu, R., Matovu, H., Ssebugere, P., Abushaban, A., & Sillanpää, M. (2022). Sustainable re-utilization of waste materials as adsorbents for water and wastewater treatment in Africa: Recent studies, research gaps, and way forward for emerging economies. Environmental Advances, 9, 100282. https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100282

Romano, M., Centurión, E., Corne, V., Azario, R., & García, M. C. (2024). Remoción de arsénico en solución mediante la adsorción sobre arcillas funcionalizadas con hierro. En U. Reno et al. (Comps.), Libro de resúmenes del IX Congreso Argentino de la Sociedad de Toxicología y Química Ambiental SETAC: capítulo argentino: ecotoxicología y química ambiental: desafíos y perspectivas hacia un desarrollo sostenible (1.ª ed. esp.). Universidad Nacional del Litoral.

Wang, W., & Wang, A. (2022). Perspectives on green fabrication and sustainable utilization of adsorption materials for wastewater treatment. Chemical Engineering Research and Design, 187, 541–548. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.09.006

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Desarrollo y evaluación de espumas cerámicas para la degradación de contaminantes por proceso Fenton

Development and evaluation of ceramic foams for the degradation of contaminants via Fenton process

Presentación: 26/09/2025

Débora Belén Tagua[1]
deborabelentagua@gmail.com.ar

Directora: Bibiana Patricia Barbero[1]**, Codirector: Jorge Alberto González**[1]

1.Instituto de Investigaciones en Tecnología Químicas (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, Argentina.

Resumen

Se fabricaron espumas cerámicas a partir de una arcilla roja natural de San Luis incorporando pellets de poliestireno como agente porógeno y una posterior calcinación. Se analizaron la estabilidad mecánica y química en medio acuoso en un sistema de flujo mediante diseños experimentales Box-Behnken y Central Compuesto, evaluando los efectos del volumen de huecos, la temperatura de calcinación, el pH de la solución y la velocidad de flujo. El pH y el volumen hueco fueron los parámetros más significativos. La eficacia de las espumas como catalizadores estructurados se comprobó en la reacción Fenton para degradación del herbicida 2,4-D en agua.

Palabras clave: arcillas naturales; proceso de oxidación avanzada; agroquímico, tratamientos de agua.

Abstract

Ceramic foams were fabricated from a natural red clay sourced from San Luis, incorporating polystyrene pellets as a porogenic agent, followed by calcination. The mechanical and chemical stability of the foams in aqueous media under flow conditions was evaluated using Box-Behnken and Central Composite experimental designs, assessing the effects of pore volume, calcination temperature, solution pH, and flow rate. pH and pore volume were identified as the most significant parameters. The effectiveness of the foams as structured catalysts was demonstrated in the Fenton reaction for the degradation of the herbicide 2,4-D in water.

Keywords: natural clays; advanced oxidation process; agrochemical; water treatment.

Introducción

La creciente presencia de compuestos orgánicos persistentes en aguas residuales representa un desafío ambiental y tecnológico. En este contexto, los procesos de oxidación avanzada (POA) han demostrado ser una alternativa eficaz para la degradación de contaminantes refractarios, como herbicidas y otros compuestos agroquímicos (Chen et al., 2021). Dentro de estos procesos, la reacción Fenton ha sido ampliamente estudiada por su eficiencia en la generación de radicales hidroxilos a partir de peróxido de hidrógeno en presencia de sales de hierro. Sin embargo, la aplicación del proceso a escala real presenta limitaciones operativas, tales como la generación de lodos férricos y la dificultad de recuperar el catalizador. Estas desventajas han impulsado el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

desarrollo de sistemas heterogéneos, donde el hierro se encuentra inmovilizado en soportes sólidos, lo cual permite mejorar la eficiencia del proceso y reducir su impacto ambiental.

Las arcillas rojas naturales se destacan como materiales prometedores para este propósito debido a su abundancia, bajo costo y contenido intrínseco del hierro (Nasseh et al., 2019). Además, la fabricación de espumas cerámicas a partir de estas arcillas permite obtener materiales con alta porosidad, estabilidad estructural y facilidad de integración en reactores de flujo continuo. Este tipo de configuraciones resulta especialmente atractivo para aplicaciones en tratamientos de efluentes, ya que presenta una combinación favorable de propiedades catalíticas y comportamiento hidrodinámico en sistemas de flujo continuo (Sollier et al., 2017).

En este trabajo se propone el desarrollo y evaluación de espumas cerámicas obtenidas a partir de una arcilla roja natural de San Luis, con el objetivo de aplicarlas como catalizadores estructurados en un proceso Fenton heterogéneo. Se estudió su estabilidad mecánica y química en condiciones de flujo mediante diseños experimentales multifactoriales, y se analizó su desempeño catalítico en la degradación del herbicida 2,4-D, un agroquímico ampliamente utilizado en agricultura (Lv ey al., 2020).

Desarrollo

Metodología

Las espumas cerámicas se fabricaron a partir de una arcilla roja natural proveniente de Potrero de los Funes (San Luis, Argentina). Su composición química, expresada como óxidos fue: SiO_2: 47,2±0,2%, Al_2O_3: 16,9±0,2%, Fe_2O_3: 5,85±0,01%, CaO: 6,6±0,3%, MgO: 3,0±0,08%, Na_2O: 1,08±0,02% y K_2O: 7,97±0,02%, con una pérdida por calcinación del 11,9%. El análisis mineralógico reveló la presencia de caolinita, illita y montmorillonita. El método empleado fue el de sacrifico de partículas. La arcilla humedecida con agua se mezcló con pellets esféricos de poliestireno (diámetro aproximado de 1mm) en proporciones variables. La mezcla se prensó en moldes cilíndricos (13 mm de diámetro x 13 mm de alto) aplicando una presión de 19 kg/cm^2 durante 1 minuto. Luego, los cilindros se secaron en estufa a 60 °C hasta alcanzar peso constante y posteriormente se calcinaron al aire a temperaturas entre 650 °C y 750 °C, eliminando el agente porógeno y consolidando la estructura cerámica.

La estabilidad estructural y química de las espumas se evaluó en un sistema de flujo continuo, haciendo circular una solución acuosa a través de las espumas dispuestas dentro de un tubo, utilizando una bomba peristáltica. Se aplicaron dos diseños experimentales multifactoriales:

- Box-Behnken: se estudiaron los efectos de la temperatura de calcinación (650, 700 y 750 °C), el volumen de huecos (70, 75 y 80%) y el pH de la solución (3, 6 y 9), con flujo constante de 150 mL/min durante 60 minutos.
- Diseño Central Compuesto (DCC): se consideró un volumen de huecos variable (70, 75 y 80 %), espumas calcinadas a 700°C, velocidad de flujo entre 50 y 150 mL/min y un rango de pH entre 2,5 y 5. El tiempo de exposición fue de 4 horas.

Como variables respuesta se analizaron: pérdida de masa (%) como indicador de estabilidad mecánica y hierro lixiviado (%) como señal de estabilidad química. Ambos diseños fueron analizados estadísticamente utilizando el sofware Design Expert ® v11.

Para evaluar la actividad catalítica, se utilizó un reactor tubular en el que se colocó la espuma cerámica. Se hizo recircular una solución acuosa de 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) comercial a 30 ppm, junto con peróxido de hidrógeno (H_2O_2 al 300 ppm). La temperatura se mantuvo en 50 ± 1 °C y el pH inicial fue ajustado a 3. Se tomaron muestras en intervalos definidos para determinar la concentración residual de 2,4-D (mediante espectrofotometría UV a 290 nm), H_2O_2 (por método de sulfato de titanilo) y hierro (por colorimetría con o-fenantrolina).

Resultados

Estabilidad estructural y química de las espumas cerámicas

Los resultados obtenidos a partir del diseño de Box-Behnken (DBB) permitieron identificar el efecto de las variables temperatura de calcinación (A), volumen de huecos (B) y pH de la solución (C) sobre la pérdida de masa y la lixiviación de hierro. En la Tabla 1 se muestra la matriz experimental con sus respectivas respuestas. Algunos valores de pérdida de masa resultaron negativos, sin embargo, estos se encuentran dentro del error experimental asociado a la medición gravimétrica. No reflejan un incremento real de la masa, sino pequeñas variaciones instrumentales. Estos datos fueron conservados en el análisis estadístico, ya que no comprometen la validez general del modelo y mantienen coherencia dentro del diseño experimental.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1: Resultados del diseño Box-Behnken para la estabilidad de las espumas cerámicas.

Exp.	Factores codificados			Valores naturales			Respuestas	
#	A	B	C	T calcinación (°C)	Volumen hueco (%)	pH	Pérdida de masa (%)	Fe lixiviado (%)
1	-	-	0	650	70	6	0,14	0,000
2	+	-	0	750	70	6	-0,69	0,001
3	-	+	0	650	80	6	3,28	0,003
4	+	+	0	750	80	6	2,40	0,001
5	-	0	-	650	75	3	2,54	0,024
6	+	0	-	750	75	3	2,51	0,076
7	-	0	+	650	75	9	0,63	-0,001
8	+	0	+	750	75	9	-0,99	0,000
9	0	-	-	700	70	3	4,87	0,091
10	0	+	-	700	80	3	6,71	0,149
11	0	-	+	700	70	9	0,17	-0,002
12	0	+	+	700	80	9	3,23	0,015
13	0	0	0	700	75	6	-0,81	0,000
14	0	0	0	700	75	6	-0,60	-0,001
15	0	0	0	700	75	6	-0,05	0,001

Los análisis estadísticos indicaron que el pH y el volumen de huecos fueron las variables más influyentes sobre la pérdida de masa, mientras que la temperatura de calcinación no tuvo un efecto significativo ($p > 0,05$). En cuanto a la lixiviación de hierro, los valores fueron muy bajos (< 0,15%), por lo que no fue posible ajustar un modelo con significancia estadística. El modelo cuadrático obtenido para la pérdida de masa resultó altamente significativo ($p<0,0001$; $F = 39,07$), con un coeficiente de determinación ajustado $R^2_{aj}=0,9158$, y con falta de ajuste no significativa ($p=0,2468$), lo que respalda la validez del modelo en el dominio experimental estudiado. También se verificaron los supuestos estadísticos de normalidad, homocedasticidad e independencia de los residuos, lo que confirma la robustez del modelo. La expresión matemática del modelo en variables codificadas fue:

$$\text{Pérdida de masa (\%)} = -0,7327 + 1,39B - 1,70C + 2,20B^2 + 2,09C^2$$

En la Figura 1 se muestra la superficie de respuesta correspondiente, donde se observa una mayor estabilidad mecánica a pH ≥ 6 y con volúmenes de huecos inferiores al 75%.

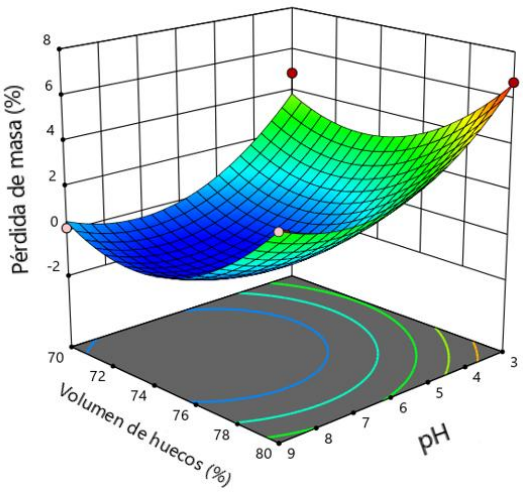


Figura 1: Superficie de respuesta para la pérdida de masa en función del pH y volumen de huecos (T=700°C)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

A partir de estos resultados se realizó un segundo estudio aplicando un Diseño Central Compuesto (DCC), en el cual también se evaluó el efecto de la velocidad de flujo. En este caso, se mantuvo constante la temperatura de calcinación en 700°C, seleccionada a partir de los resultados del DBB, en los que dicha variable no mostró efecto significativo sobre la pérdida de masa. La matriz experimental utilizada, junto con los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Matriz experimental y resultados obtenidos en el DCC.

Exp. #	Factores codificados			Valores naturales			Respuestas	
	A'	B'	C'	pH	Volumen hueco (%)	Flujo (mL/min)	Pérdida de masa (%)	Fe lixiviado (%)
1	-	-	-	2,5	70	50	1,04	0,284
2	+	-	-	5	70	50	0,62	0,017
3	-	+	-	2,5	80	50	8,97	0,608
4	+	+	-	5	80	50	3,45	0,026
5	-	-	+	2,5	70	150	2,29	0,383
6	+	-	+	5	70	150	0,42	0,012
7	-	+	+	2,5	80	150	10,98	0,679
8	+	+	+	5	80	150	4,29	0,009
9	-	0	0	2,5	75	100	4,72	0,493
10	+	0	0	5	75	100	1,51	0,018
11	0	-	0	3,75	70	100	0,29	0,011
12	0	+	0	3,75	80	100	5,59	0,094
13	0	0	-	3,75	75	50	1,52	0,013
14	0	0	+	3,75	75	150	2,31	0,025
15	0	0	0	3,75	75	100	1,81	0,062
16	0	0	0	3,75	75	100	1,82	0,054
17	0	0	0	3,75	75	100	1,89	0,075
18	0	0	0	3,75	75	100	1,54	0,033
19	0	0	0	3,75	75	100	2,05	0,049
20	0	0	0	3,75	75	100	2,05	0,0356

Tanto la pérdida de masa como la lixiviación de hierro pudieron ser modeladas de forma estadísticamente significativa (ambos modelos: $p<0,0001$; $R^2>0,99$). En ambos casos, la falta de ajuste no fue significativa ($p>0,2$), y se verificó el cumplimiento de los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia de los residuos, lo que confirma la validez de los modelos obtenidos. Las expresiones ajustadas en variables codificadas fueron:

$$\text{Pérdida de masa (\%)} = 1,90 - 1,77A' + 2,85B' + 0,4681C' - 1,24A'B' - 0,3282\,A'C' + 0,2249\,B'C' + 1,15A'^2 + 0,9737B'^2$$

$$\text{Fe lixiviado (\%p/p)} = 0,0453 - 0,2365A' + 0,0709B' + 0,0160C' - 0,068A'B' - 0,024\,A'C' + 0,2078A'^2$$

Donde: A' representa el pH de la solución, B' el porcentaje de volumen hueco y C' la velocidad de flujo de la solución (mL/min).

Los coeficientes de los modelos indicaron que la pérdida de masa aumenta con el volumen de huecos y con el caudal, y disminuye con el aumento de pH. La lixiviación de hierro fue mayor a pH bajos, en concordancia con la mayor solubilidad del Fe en medios ácidos. En la Figura 2 se muestran las superficies de respuesta a un caudal de 150 ml/min, confirmando que la menor degradación estructural se obtiene con bajo volumen hueco y pH entre 3,5 y 5.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

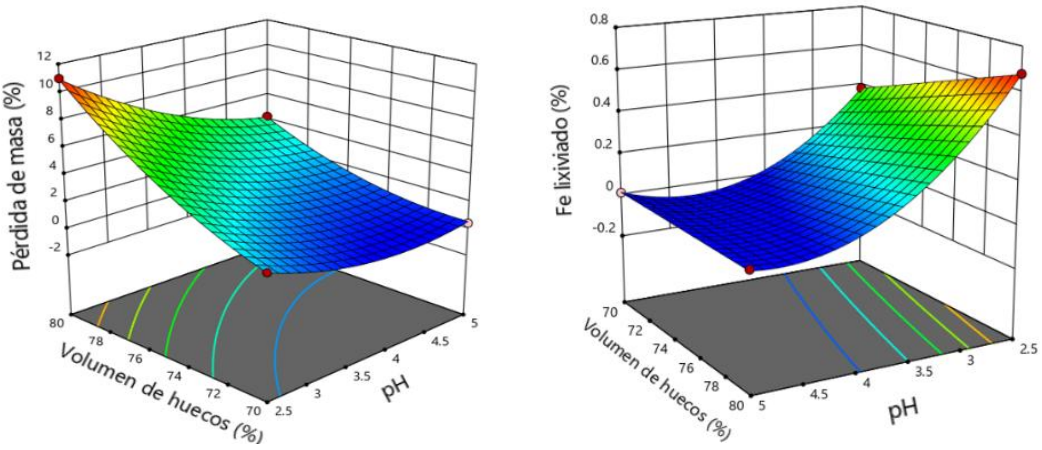


Figura 2: Superficies de respuesta de la pérdida de masa y el hierro lixiviado en función del porcentaje de huecos y el pH de la solución a una velocidad de flujo de 150 mL/min.

Finalmente, se seleccionó una espuma con 75% de volumen hueco y se evaluó su estabilidad a pH 3 y 150 mL/min de flujo. Los resultados experimentales (n=5) confirmaron la validez del modelo: pérdida de masa del 3,75 % y hiero lixiviado del 0,279%, los cuales se encuentran dentro de los intervalos de predicción (95%).

Ensayo catalítico en la degradación de 2,4-D

La espuma cerámica seleccionada fue evaluada como catalizador estructurado en la reacción Fenton heterogénea. En la Figura 3 se presenta la curva de degradación del 2,4-D y del consumo de H_2O_2 bajo condiciones controladas de reacción (T=50°C, Flujo=150 mL/min, pH=3). Si bien los estudios de estabilidad indicaron que las espumas presentan menor pérdida de masa a pH superiores a 3,5, se seleccionó esta condición con el propósito de someter al material a un entorno más agresivo, que permitiera evaluar su robustez y desempeño catalítico.

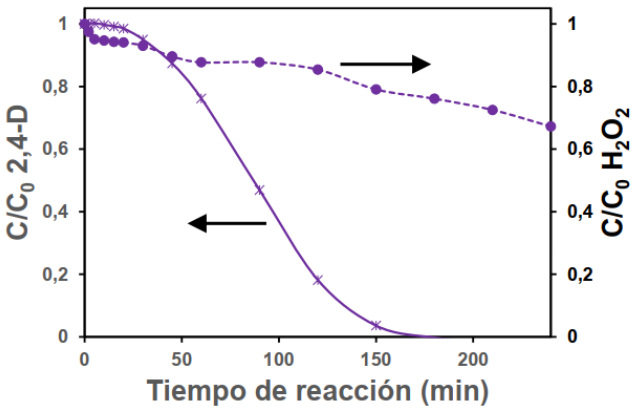


Figura 3: Degradación de 2,4-D y consumo de H_2O_2 en función del tiempo.

El contaminante fue completamente degradado en 150 minutos, mientras que el consumo de H_2O_2 fue aproximadamente el 20%. La concentración residual de hierro en solución fue de 0,56 ppm, equivalente al 0,322% del contenido total en la espuma, indicando una mínima lixiviación durante el proceso catalítico.

Conclusiones

Se logró desarrollar espumas cerámicas a partir de una arcilla roja natural de la provincia de San Luis, aplicando metodologías de diseño experimental para optimizar su estabilidad estructural y química bajo condiciones de flujo. Los resultados indicaron que el pH de operación y el volumen de huecos son los factores más determinantes en la resistencia mecánica y la lixiviación de hierro. Las espumas seleccionadas mostraron una pérdida de masa y liberación de hierro inferiores al 5% y 0,3% respectivamente, lo que evidencia una excelente estabilidad frente a condiciones reactivas exigentes. Además, demostraron alta eficacia catalítica en la

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

degradación del herbicida 2,4-D mediante reacción Fenton heterogénea, con remoción completa del contaminante y bajo consumo de peróxido de hidrógeno.

Estos resultados demuestran que las espumas cerámicas desarrolladas presentan una combinación favorable de actividades catalítica, estabilidad estructural y resistencia a la lixiviación, lo que las posiciona como candidatas viables para aplicaciones en tratamiento de aguas mediante procesos Fenton en flujo.

Referencias

Chen, Y., Wang, N., Ola, O., Xia, Y., & Zhu, Y. (2021). Catalytic oxidation for water treatment: recent advances and future perspectives. Materials Science and Engineering: R: Reports, 143, 100589. https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100589

Lv, X., Ma, Y., Li, Y., & Zhang, Q. (2020). Removal of herbicide 2,4-D from water using advanced oxidation processes: kinetics and mechanism. Water, 12(10), 2909. https://doi.org/10.3390/w12102909

Nasseh, S., Mehrandob, M. y Eslamloueyan, R. (2019). Optimization of ceramic foam fabrication for removal of aluminium ion from aqueous solutions. Journal of Environmental Chemical Engineering 7, 103513. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103513.

Sollier, B. M., Gómez, L. E., Boix, A. V. y Miró, E. E. (2017). Oxidative coupling of methane on Sr/La2O3 catalysts: Improving the catalytic performance using cordierite monoliths and ceramic foams as structured substrates. Applied Catalysis A: General 532, 65-76. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.018

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Adsorción de metales tóxicos en flujo continuo mediante el uso de bioadsorbente

Adsorption of toxic metals ions in continuous flow using a bioadsorbent

Presentación: 25/09/2025

Emiliano Centurión
centurione@frcu.utn.edu.ar

Tutor: Melisa Soledad Romano, Co-Director: Valeria Corne, Director: María del Carmen García

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Grupo de Investigación en Química y Ambiente, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

Resumen

La contaminación por metales tóxicos representa un riesgo ambiental y sanitario. La biosorción, mediante el uso de residuos lignocelulósicos, surge como una alternativa eficiente y económica para su remoción. En este trabajo se desarrolló una columna de adsorción en lecho fijo a escala de laboratorio para evaluar la eliminación de plomo (Pb^{2+}) utilizando cáscara de arroz como bioadsorbente. Se caracterizó el material y se optimizaron variables clave del proceso de biosorción bajo condiciones de flujo continuo y discontinuo. Los resultados demostraron una operación eficaz, explicada adecuadamente por el modelo de Dosis-respuesta modificado. La investigación aporta una solución accesible y sostenible para el tratamiento de efluentes contaminados, promoviendo la economía circular mediante la valorización de residuos.

Palabras clave: Columna de adsorción en lecho fijo, Biosorción, Metales tóxicos, Cáscara de arroz, Tratamiento de efluentes.

Abstract

Toxic metal contamination constitutes both environmental and health risks. Biosorption using lignocellulosic waste materials has emerged as an efficient and cost-effective alternative for metal removal. In this study, a laboratory-scale fixed-bed adsorption column was developed to evaluate the removal of lead (Pb^{2+}) using rice husk as bioadsorbent. The material was characterized, and principal biosorption process variables were optimized under both batch and continuous flow conditions. The results demonstrated effective operation, which was adequately described by the Modified Dose-Response model. This research offers an accessible and sustainable solution for treating contaminated effluents, promoting a circular economy through the valorization of agricultural waste.

Keywords: Fixed-bed adsorption column, Biosorption, Toxic metals, Rice husk, Effluent treatment.

Introducción

La contaminación de ambientes acuáticos por metales tóxicos representa una amenaza significativa para la salud ambiental y humana debido a su toxicidad intrínseca, persistencia, bioacumulación y biomagnificación, lo

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

que facilita su transferencia a través de la cadena trófica (Collin *et al.*, 2022). En particular, el plomo puede causar diversos efectos adversos en el organismo humano, incluyendo daños neurológicos, renales, cardiovasculares, inmunológicos e incluso fetales, debido a su carácter teratogénico (Needleman & Bellinger, 2017).

Ante la creciente preocupación por esta problemática y las limitaciones de los métodos convencionales de tratamiento, como la precipitación química, la ósmosis inversa y el uso de resinas sintéticas, se ha intensificado la búsqueda de tecnologías que sean sostenibles, económicas y ambientalmente responsables. Aunque estas técnicas pueden ser efectivas en ciertos casos, generalmente implican costos operativos elevados, un alto consumo energético, el empleo de reactivos agresivos y la generación de residuos secundarios que requieren un tratamiento adicional (Qasem et al., 2021). En este contexto, la biosorción ha surgido como una alternativa prometedora, basada en mecanismos fisicoquímicos mediante los cuales materiales biológicos, conocidos como bioadsorbentes, capturan iones metálicos presentes en soluciones acuosas. Este proceso involucra fenómenos como el intercambio iónico, la complejación, la adsorción física, la precipitación superficial y la atracción electrostática (Volesky, 2001).

Este trabajo se centra en la utilización de cáscara de arroz, un subproducto agroindustrial abundante en regiones productoras de arroz como Entre Ríos, debido a sus propiedades morfológicas y químicas adecuadas para la remoción de metales tóxicos, como el plomo. La presencia de grupos funcionales como hidroxilos, carboxilos y siloxanos en la cáscara facilita la interacción con iones metálicos (Tayyab *et al.*, 2024). Además, su abundancia, bajo costo y biodegradabilidad la convierten en un recurso atractivo desde el punto de vista ambiental y económico. De esta manera, el objetivo de este trabajo fue contribuir al desarrollo de tecnologías de tratamiento más limpias mediante el aprovechamiento de residuos locales, en el marco de una economía circular orientada a la gestión sustentable de cuerpos de agua contaminados.

Desarrollo

Materiales y métodos

Caracterización del material adsorbente

La cáscara de arroz natural fue lavada y secada a 80°C. Posteriormente, fue caracterizada fisicoquímicamente mediante microscopía electrónica de barrido con análisis EDS (SEM-EDS) y espectroscopia infrarroja (FT-IR).

Ensayos de adsorción en *batch*

Diseño de experimento:

Se aplicó un diseño factorial completo (2^4) para evaluar el efecto de la concentración inicial de plomo (Pb^{2+}), el caudal de trabajo, la dosis de adsorbente y el pH del medio sobre el porcentaje de remoción de Pb^{2+}. Posteriormente, se utilizó un diseño central compuesto para profundizar el análisis de las variables más influyentes, considerando como factores el pH y la masa de bioadsorbente. La información obtenida permitió ajustar un modelo de regresión en unidades no codificadas para describir el comportamiento del sistema y orientar la optimización del proceso (Centurión *et al.*, 2024).

Estudio cinético y de equilibrio:

La cinética de biosorción se evaluó mediante los modelos de pseudo-primer orden (Lagergren, 1898) y pseudo-segundo orden (Ho, 2006), detallados en Tabla 1. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (20 ± 4 °C), pH 5, dosis de bioadsorbente de 0,25 g, concentración inicial de Pb^{2+} de 50 mg/L, tiempos de contacto entre 1 y 180 minutos y agitación constante.

Tabla 1: Modelos cinéticos.

Modelo	Forma lineal	Parámetros	Referencias
Pseudo primer orden	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2{,}303} \cdot t$	q_e (mg/g) capacidad de sorción en equilibrio k_1 constante de velocidad	(Lagergren, 1898)
Pseudo segundo orden	$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 \cdot {q_e}^2} + \frac{t}{q_e}$	q_e (mg/g) capacidad de sorción en equilibrio k_2 constante de velocidad	(Ho, 2006)

Para el estudio del equilibrio, se llevaron a cabos experiencias utilizando los modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich (D-R), como se detalla en la Tabla 2. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, (20 ± 4 °C), pH 5, dosis de bioadsorbente de 0,25 g, concentración inicial de Pb^{2+} entre 10 y 400 mg/L, tiempo de contacto de 240 minutos y agitación constante.

Los resultados se expresan como la media ± el error estándar de la media (n=3).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 2: Isotermas de equilibrio monometal.

Isoterma	Forma no lineal	Parámetros	Referencias
Langmuir	$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$	q_m (mg/g): capacidad de sorción máxima de monocapa b: constante de Langmuir	(Langmuir, 1918)
Freundlich	$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	K_f (mg/g): capacidad de sorción n: intensidad de sorción.	(Freundlich, 1907)
D-R	$q_e = q_{DR} \cdot e^{-K_{DR} \cdot \varepsilon^2}$	q_{DR} (mg/g): capacidad de saturación monocapa K_{DR} (mol^2/J^2): asociada con la energía de sorción ε: potencial de Polanyi, donde $\varepsilon = R.T.\ln(1+1/C_e)$	(Dubinin & Radushkevich, 1947)

Ensayos de adsorción en flujo continuo

Columna de adsorción:

Se diseñó y construyó un sistema de columna de lecho fijo sencillo, funcional y de bajo costo, compuesto por módulos eléctricos, estructurales e hidráulicos, como se muestra en la Fig. 1. Mediante estos sistemas se logró controlar el flujo y la altura del lecho. Las condiciones de operación incluyeron una concentración inicial de Pb^{2+} de 5 mg/L, pH 5 y un caudal de 0,250 L/min. Se evaluaron distintas alturas de lecho: 7,2 cm, 14,6 cm y 22,6 cm

Las curvas de ruptura obtenidas durante los ensayos fueron modeladas utilizando las ecuaciones de Clark, Yoon-Nelson y Yan (modelo de Dosis-respuesta modificado), y se calcularon los parámetros característicos asociados al tiempo de ruptura, el tiempo medio de operación (t_{50}) y el tiempo de saturación. A partir de la integración del área bajo la curva entre el inicio de la operación y el tiempo de saturación (t_{sat}), se estimó la capacidad de biosorción máxima para cada condición experimental (ecuación 1).

$$q_{exp} = \frac{Q \cdot C_0}{m} \cdot \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C_{sat}}{C_0}\right) dt \qquad \text{Ec. 1}$$

Donde m representa la masa de bioadsorbente (g) presente en el lecho, C_{sat} (mg/L) la concentración registrada para el tiempo de saturación y C_0 (mg/L) la concentración inicial del efluente.

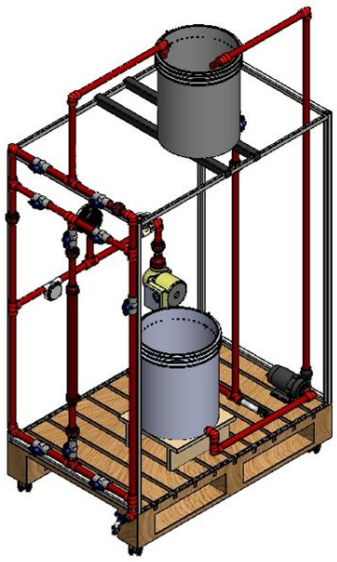


Figura 1: Columna de adsorción completamente montada.

Resultados

Caracterización del material adsorbente

Las micrografías obtenidas mediante SEM evidenciaron diferencias morfológicas entre las superficies externa e interna de la cáscara de arroz. La epidermis exterior mostró estructuras alargadas de morfología acicular, semejantes a filamentos ricos en sílice (Fig. 2a), mientras que la superficie interna presentó una textura más homogénea y suave, atribuida principalmente a la presencia de celulosa y lignina (Fig. 2b). Esta configuración, con elevada rugosidad superficial y concentración de sílice, proporciona un alto número de sitios activos y características morfológicas favorables para los procesos de biosorción de metales.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

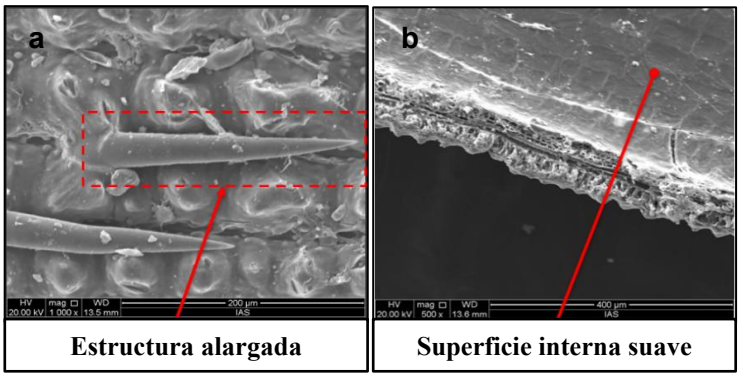


Figura 2: a) Superficie exterior de la cáscara de arroz, 1000x. b) Superficie interior de la cáscara de arroz vista en 500x.

La caracterización por FT-IR (Fig. 3) confirmó la presencia de diversos grupos funcionales presentes en la superficie del material adsorbente que podrían ser partícipes del proceso de biosorción. Se identificó una banda intensa en 3330 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de grupos hidroxilo (–OH), presentes en lignina, celulosa y hemicelulosa, y relacionados con la interacción con iones metálicos (Alexander *et al.*, 2017; Azeez *et al.*, 2020). La banda ubicada en 1734 cm^{-1} se atribuyó a los grupos carbonilo (C=O), también implicados en procesos de unión de ligandos. Asimismo, se registró una señal a 2930 cm^{-1} asociada al estiramiento alifático de grupos metileno ($–CH_2$) en la lignina, y una banda en la región 1500–1600 cm^{-1} correspondiente a enlaces dobles C=C de compuestos aromáticos. Finalmente, las bandas observadas entre 1031 y 790 cm^{-1} se vincularon con las vibraciones de estiramiento y flexión de enlaces siloxano (Si–O–Si), los cuales pueden tener un rol relevante en la biosorción (Alexander *et al.*, 2017).

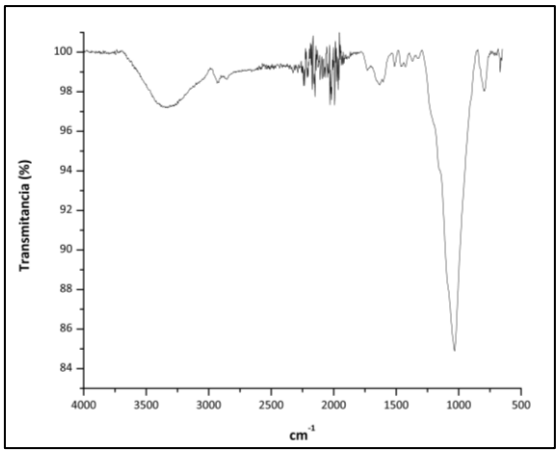


Figura 3: Espectroscopia infrarroja de la cáscara de arroz.

Ensayos en *batch*

Mediante la aplicación de un diseño factorial completo (DFC) y un diseño central compuesto (DCC), se determinó que las variables con mayor influencia sobre la remoción de Pb^{2+} fueron el pH y la masa del bioadsorbente. La optimización del proceso permitió alcanzar una remoción máxima experimental de 96,07 ± 0,03 %, obtenida para un pH de 4,41 y una relación sólido/líquido de 16,4 g/mL, mientras que la predicción del modelo ajustado arrojó un valor de 96,24 %, utilizando la siguiente ecuación de regresión en unidades no codificadas (Centurión *et al*, 2024):

$$\%\boldsymbol{Remoción\ Pb^{2+}} = -\mathbf{201{,}2} + \mathbf{114{,}2}\cdot\boldsymbol{pH} + \mathbf{276}\cdot\boldsymbol{m} - \mathbf{13{,}67}\cdot\boldsymbol{pH^2} - \mathbf{414}\cdot\boldsymbol{m^2} + \mathbf{15{,}1}\cdot\boldsymbol{pH}\cdot\boldsymbol{m}$$

Los estudios cinéticos (Tabla 3) indicaron que el proceso de biosorción de Pb^{2+} sobre cáscara de arroz fue ajustado satisfactoriamente por el modelo de pseudo-segundo orden (R^2 = 0,996), lo cual sugiere que el mecanismo dominante es la quimisorción, involucrando enlaces químicos entre los sitios activos del biosorbente y los iones Pb^{2+}.

Tabla 3: Resultados de los estudios cinéticos.

Pseudo-primer orden			**Pseudo-segundo orden**		
k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
0,014	1,336	0,551	0,039	4.738	0,996

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En relación con las isotermas de equilibrio (Tabla 4), el modelo de Langmuir presentó el mejor ajuste (R^2=0,970), lo que indica una biosorción en monocapa sobre una superficie homogénea. La capacidad máxima de sorción estimada fue de 9,047 mg/g. El modelo de Freundlich, con un ajuste ligeramente menor (R^2 = 0,932), sugirió una buena afinidad del biosorbente por el metal. El modelo de Dubinin–Radushkevich estimó una energía de sorción de 3,26 kJ/mol, lo cual es compatible con un proceso físico-químico mixto.

Tabla 4: Resultados de las isotermas de equilibrio monometal.

Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich			
q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	n	K_f	R^2	q_{DR} (mg/g)	K_{DR} (mol^2/J^2)	E (kJ/mol)	R^2
9,047	0,058	0,970	4,460	2,520	0,932	6,646	$4{,}70 \times 10^{-8}$	3,261	0,684

Los parámetros obtenidos en esta etapa permitieron establecer condiciones iniciales adecuadas para el diseño del sistema en flujo continuo, destacándose que el proceso de biosorción es rápido y eficiente en valores de pH cercanos a 5, compatibles con aguas naturales o residuales levemente ácidas. Esto facilita la implementación del tratamiento sin necesidad de realizar ajustes de pH extremos en las condiciones del medio.

Ensayos en flujo continuo

Las curvas de ruptura obtenidas para cada altura de lecho evaluada se presentan en la Fig. 3. El ajuste de los datos experimentales a diferentes modelos puso de manifiesto que el modelo de Dosis-respuesta modificado (Yan) presentó el mejor desempeño, evidenciando una buena representación de la cinética de saturación y distribución homogénea de sitios activos a lo largo del lecho empacado.

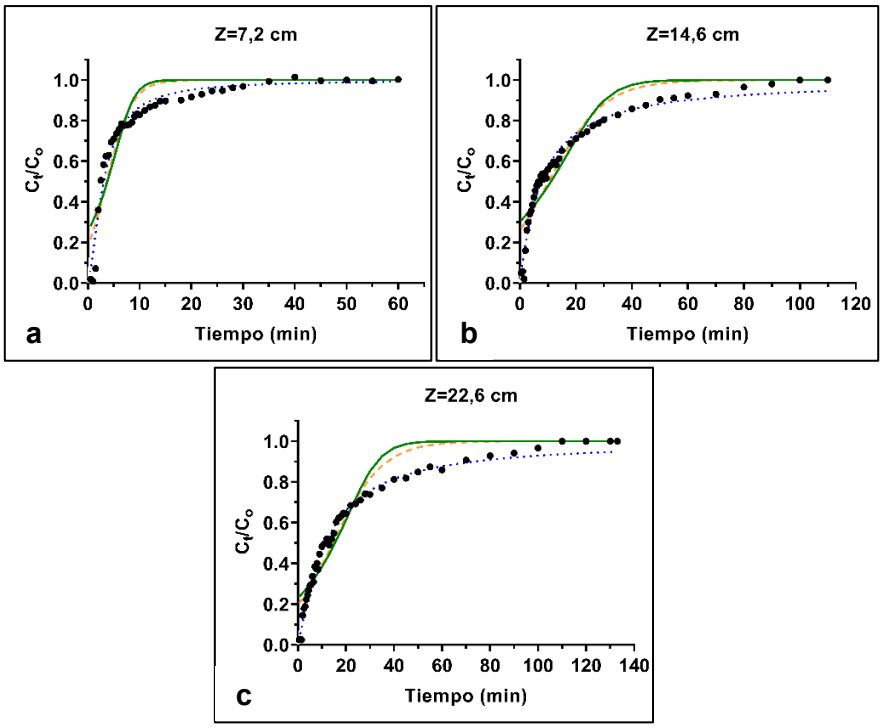


Figura 3: Curvas de ruptura experimentales comparadas con los modelos planteado para tres alturas de lecho. a) 7,2 cm, b) 14,6 cm y c) 22,6 cm. ● Experimental. —— Clark. ····· Yan. – – – Yoon and Nelson.

Los parámetros característicos extraídos de las curvas de ruptura (Tabla 5), correspondientes al modelo de Yan, revelaron que el incremento en la altura del lecho favoreció un mayor tiempo de operación efectiva. A medida que aumentó la altura, se registraron valores crecientes de tiempo de ruptura, t_{50} y tiempo de saturación, lo que se tradujo en un mejor aprovechamiento del biosorbente. Este comportamiento puede atribuirse al mayor tiempo de residencia del fluido en el lecho, que favorece la interacción entre los iones Pb^{2+} y los sitios activos del biosorbente, mejorando así la eficiencia global del sistema. La capacidad máxima de sorción en flujo continuo fue de 10,83 mg/g para la mayor altura estudiada, superando los valores observados en condiciones *batch*.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 5: Parámetros significativos de las curvas de ruptura.

Altura de lecho (cm)	Parámetros			
	t_b (min)	t_{50} (min)	t_{sat} (min)	q_{exp} (mg Pb^{2+}/g CA)
7,2	2	2,5	35	8,75
14,6	3,5	7,5	80	10,00
22,6	6,5	12	130	10,83

Conclusiones

La cáscara de arroz, un residuo agroindustrial abundante en la provincia de Entre Ríos, fue evaluada en su forma natural como bioadsorbente de iones plomo en solución, mostrando características morfológicas y funcionales adecuadas para su remoción en medios acuosos. La caracterización estructural reveló una superficie rugosa rica en sílice y con presencia de grupos funcionales activos como –OH, C=O y Si–O–Si, relevantes para el proceso de biosorción.

Los ensayos realizados en *batch* permitieron identificar al pH y a la masa del bioadsorbente como las variables con mayor influencia sobre la remoción de Pb^{2+}, alcanzando una eficiencia máxima de 96,07 %. La cinética del proceso fue representada adecuadamente por el modelo de pseudo-segundo orden, mientras que el equilibrio se ajustó al modelo de Langmuir, con una capacidad máxima de sorción de 9,047 mg/g. En modo de operación continuo, el modelo Dosis-respuesta modificado describió adecuadamente las curvas de ruptura, indicando una interacción efectiva entre el contaminante y el material a lo largo del lecho. Se observó una mejora en la eficiencia del sistema con el aumento de la altura del lecho, alcanzando una capacidad máxima de sorción de 10,83 mg/g. Los resultados obtenidos demuestran la viabilidad técnica del uso de cáscara de arroz como bioadsorbente natural en sistemas de tratamiento continuo, posicionándola como una alternativa económica y sostenible para la remoción de plomo en efluentes acuosos. Asimismo, la implementación de un sistema experimental sencillo y eficiente contribuye al desarrollo de tecnologías accesibles, con un alto potencial de aplicación en contextos reales.

Referencias

Alexander, D., Ellerby, R., Hernandez, A., Wu, F., & Amarasiriwardena, D. (2017). Investigation of simultaneous adsorption properties of Cd, Cu, Pb and Zn by pristine rice husks using ICP-AES and LA-ICP-MS analysis. *Microchemical Journal*, 135, 129–139.

Azeez, L., Adejumo, A. L., Asaolu, S. S., Adeoye, M. D., & Adetoro, R. O. (2020). Functionalization of Rice Husks with Ortho-Phosphoric Acid Enhanced Adsorptive Capacity for Anionic Dye Removal. *Chemistry Africa*, 3(2), 457–467.

Centurión, E., Villarrubia, C., Romano, M. S., Corne, V. & García, M. C. (2024). Optimización de la adsorción de plomo sobre cáscara de arroz aplicando un diseño estadístico de experimentos. Congreso de Investigaciones y Desarrollos en Tecnología y Ciencia, IDETEC 2024: libro de actas, 782-787. ISBN 978-987-8992-45-7.

Collin, M. S., Venkatraman, S. K., Vijayacumar, N., Kanimozhi, V., Arbaaz, S. M., Sibiya Stacey, R. G., et al. (2022). Bioaccumulation of lead (Pb) and its effects on human: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 7.

Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*, Physical Chemistry Section, 55, 331–333.

Freundlich, H. (1907). Über Die Adsorption in Loesungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57 U (1), 385-470.

Ho, Y. S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazardous Materials*, 136(3), 681–689.

Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster Stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24, 1–39.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.

Needleman, H. L. & Bellinger, D. C. (2017). Lead Hazards and Poisoning. *International Encyclopedia of Public Health* (Second Edition). 377-383

Qasem, N.A.A., Mohammed, R.H., & Lawal, D.U. (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water* 4, 36.

Tayyab, M., Anwar, S., Shafiq, F., Shafique, U., Kaya, C., & Ashraf, M. (2024). Adsorption isotherms and removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous media using nanobiochar and rice husk. *International Journal of Phytoremediation*. 27(2), 244–259.

Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, 59(2–3), 203–216.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Recubrimientos nanotubulares de TiO_2 por oxidación anódica de titanio en glicerol para remoción fotocatalítica de 4-clorofenol

TiO_2 nanotubular coatings by anodic oxidation of titanium in glycerol for photocatalytic removal of 4-chlorophenol

Presentación: 26/09/2025

Estela Sabrina Pavón[1]
sabripavon10@gmail.com

Directora: María Laura Vera[1]**, Codirectora: Marta Irene Litter**[2]**, Tutora: Anabela Natalia Dwojak**[1]

1. Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Félix de Azara 1552 (3300), Posadas, Misiones, Argentina.
2. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), CONICET- UNSAM, Av. 25 de Mayo y Francia, (1650) San Martin, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Se sintetizaron recubrimientos nanotubulares de TiO_2 mediante oxidación anódica, utilizando como sustrato placas de titanio comercial grado 2 (TiG2). Para los recubrimientos, las placas se anodizaron a 20 V durante diferentes tiempos (0,5; 1 y 2 h), empleando como electrolito una solución de NH_4F 0,27 M en 50% v/v de glicerol y agua. Las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido mostraron nanotubos con un diámetro interno de 60 nm, espesores de pared de 7 a 9 nm y longitudes de 915 a 1760 nm. Los difractogramas de los recubrimientos post tratamiento térmico indicaron la presencia de la fase cristalina anatasa del TiO_2. En ensayos de fotocatálisis heterogénea con 4-clorofenol como contaminante modelo, se obtuvo una remoción del 43% con la muestra sintetizada sobre titanio decapado y anodizada por el mayor tiempo.

Palabras clave: 4-clorofenol, fotocatálisis heterogénea, oxidación anódica, recubrimientos nanotubulares de TiO_2.

Abstract

TiO_2 nanotubular coatings were synthesized by anodic oxidation, using commercial grade 2 titanium plates as a substrate. To obtain the nanostructures, the plates were anodized at 20 V for different times (0,5; 1 and 2 h) using a solution of 0.27 M NH_4F in 50% v/v glycerol and water, as electrolyte. Micrographs obtained by scanning electron microscopy showed nanotubes with an internal diameter of 60 nm, wall thickness of 7 and 9 nm and length between 915 and 1760 nm. The diffractograms of the post- thermal treatment coatings indicated the presence of the crystalline TiO_2 anatase phase. In heterogeneous photocatalysis tests with 4-chlorophenol as a model pollutant, a 43% removal was obtained with the sample synthetized on pickled titanium and anodized for the longest time.

Keywords: 4-chlorophenol, heterogeneous photocatalysis, anodic oxidation, TiO_2 nanotubular coatings.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La creciente demanda de la sociedad para la remediación de aguas contaminadas ha impulsado el desarrollo de nuevas tecnologías de purificación y transformación de contaminantes como los llamados Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción (PAOs/PARs) (Litter, 2005). La Fotocatálisis Heterogénea (FH) es uno de los PAOs/PARs más estudiados, y consiste en irradiar un semiconductor con luz de longitud de onda conveniente para generar especies reactivas capaces de transformar los contaminantes (Braslavsky y col., 2011). El TiO_2 en fase cristalina anatasa es uno de los materiales más utilizados en FH para la descontaminación de aguas debido a su bajo costo, baja toxicidad y elevada actividad fotocatalítica. La eficiencia de los sistemas que emplean nanopartículas de TiO_2 suspendidas en el agua a tratar es relativamente alta; sin embargo, este procedimiento conlleva la necesidad de incorporar una etapa costosa para separar y recuperar el catalizador. Esta etapa puede eliminarse inmovilizando el TiO_2 sobre soportes.

La oxidación anódica de titanio es una de las técnicas electroquímicas más simples para la fabricación de recubrimientos de TiO_2 y permite obtener fotocatalizadores inmovilizados. En esta metodología, el crecimiento de la capa de óxido se realiza haciendo circular corriente continua entre un ánodo de titanio y un cátodo de platino sumergidos en un electrolito. Dependiendo de las condiciones electroquímicas, es posible obtener óxidos con una amplia gama de morfologías (Diamanti y Pedeferri, 2007), incluyendo estructuras nanotubulares cuando se utilizan electrolitos que contienen fluoruro (Paramasivam y col., 2012; Dwojak y col., 2021; Vera y col, 2018). Estas nanoestructuras de elevada área superficial, favorecen el proceso de FH, que se basa en fenómenos de superficie.

En el presente trabajo, se presenta la síntesis y caracterización de recubrimientos nanotubulares de TiO_2 mediante oxidación anódica de titanio con electrolitos conteniendo NH_4F y glicerol como base orgánica, a diferentes tiempos de anodización, y se evalúa su eficiencia en la remoción fotocatalítica de 4-clorofenol (4-CP) como contaminante modelo. Este compuesto organoclorado es un subproducto frecuente en procesos industriales como la fabricación de pesticidas, colorantes, productos farmacéuticos y de la desinfección con cloro, y ha sido señalado como potencialmente tóxico, persistente y de difícil eliminación por métodos convencionales.

Desarrollo

Metodología

Para la síntesis de los fotocatalizadores, se utilizaron como sustrato placas de titanio de pureza comercial (Grado 2, ASTM B367) de 3×2 cm^2 y 0,2 cm de espesor. La preparación superficial del sustrato se realizó mediante dos métodos: 1) decapado químico (Dec) con $HF:HNO_3:H_2O$ 1:4:5 durante 2 min y, 2) desbaste con papeles de CSi de #120 a #1500 hasta pulido (P) con pasta de diamante 1 µm.

La oxidación anódica se realizó a temperatura ambiente, empleando una fuente de corriente continua (JMB). La Figura 1 es una imagen de la celda electroquímica y se observa que se utilizaron como cátodo dos láminas de platino distanciadas a 3 cm del ánodo central de titanio. Como electrolito, se utilizó una solución de NH_4F 0,27 M en 50% v/v de glicerol y agua (Dwojak y col., 2021). Las anodizaciones se realizaron a 20 V durante 0,5; 1 y 2 h. En todos los casos, se registró el voltaje y la densidad de corriente durante las anodizaciones. Las probetas se nombran indicando el tiempo de anodización y la terminación superficial (Dec o P); por ejemplo, 0,5h-P se refiere a una probeta anodizada por 0,5 horas y preparada sobre un sustrato preparado por pulido.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

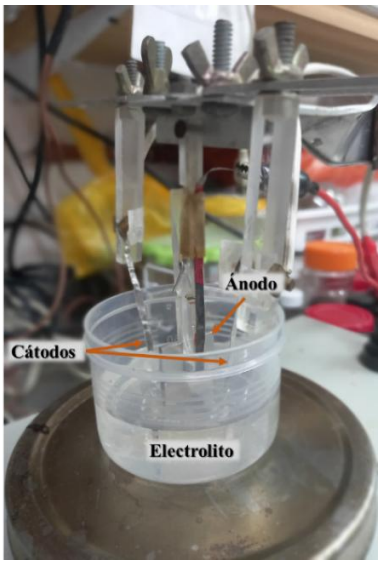


Figura 1: Celda electroquímica

Luego de la anodización, se realizó un tratamiento térmico a 450 °C durante 2 h, con rampa de calentamiento de 10 °C min^{-1} y enfriamiento lento en el interior del horno (SIMCIC).

La morfología de los recubrimientos se observó por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las micrografías MEB se analizaron con el programa ImageJ (Rasband, 2011) para determinar los parámetros de los nanotubos: diámetro interno (D_i), espesor de pared (E) y longitud (L) promedio. Para determinar las fases cristalinas presentes en los recubrimientos, se utilizó difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante de 1° (RIGAKU, SmartLab SE). Para determinar los valores de *bandgap* de los recubrimientos, se realizó espectroscopía de reflectancia difusa (Shimadzu, UV 2600i).

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos se utilizó como contaminante modelo una solución 0,2 mM de 4-CP ajustada a pH 3 con $HClO_4$ 1 M. Se empleó un sistema para ensayos múltiples con 6 reactores *batch* con agitación magnética y refrigerados con aire por convección forzada. Como fuente de radiación UV, se utilizó una lámpara BLV MHL-404, con una irradiancia media (E_o) de 2950 µW cm^{-2} medida a 365 nm con un radiómetro de arduino. Para filtrar las radiaciones de $\lambda < 300$ nm y del rango IR se empleó un filtro de vidrio con agua desmineralizada, ubicada entre la fuente de luz y los reactores.

En cada reactor, se colocó una probeta de 4 cm^2 de área expuesta sumergida en 10 mL de la solución de 4-CP. El sistema se mantuvo bajo agitación durante 30 min para asegurar el equilibrio de adsorción entre el contaminante y el fotocatalizador y, luego se irradió durante 5 h. En paralelo, se realizó un ensayo en ausencia de fotocatalizador, como blanco control de fotólisis.

Se tomaron periódicamente muestras de 200 µL de cada reactor y se midió el valor de absorbancia con un espectrofotómetro (Shimadzu, UV 2600i) a 225 nm.

Resultados

En la Figura 2, se presentan micrografías MEB de vistas superiores de los recubrimientos obtenidos. Se evidencia la presencia de estructuras nanotubulares, con un diámetro interior promedio de 60 nm. En el inserto de la Figura 2.d se puede observar una vista lateral de los nanotubos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

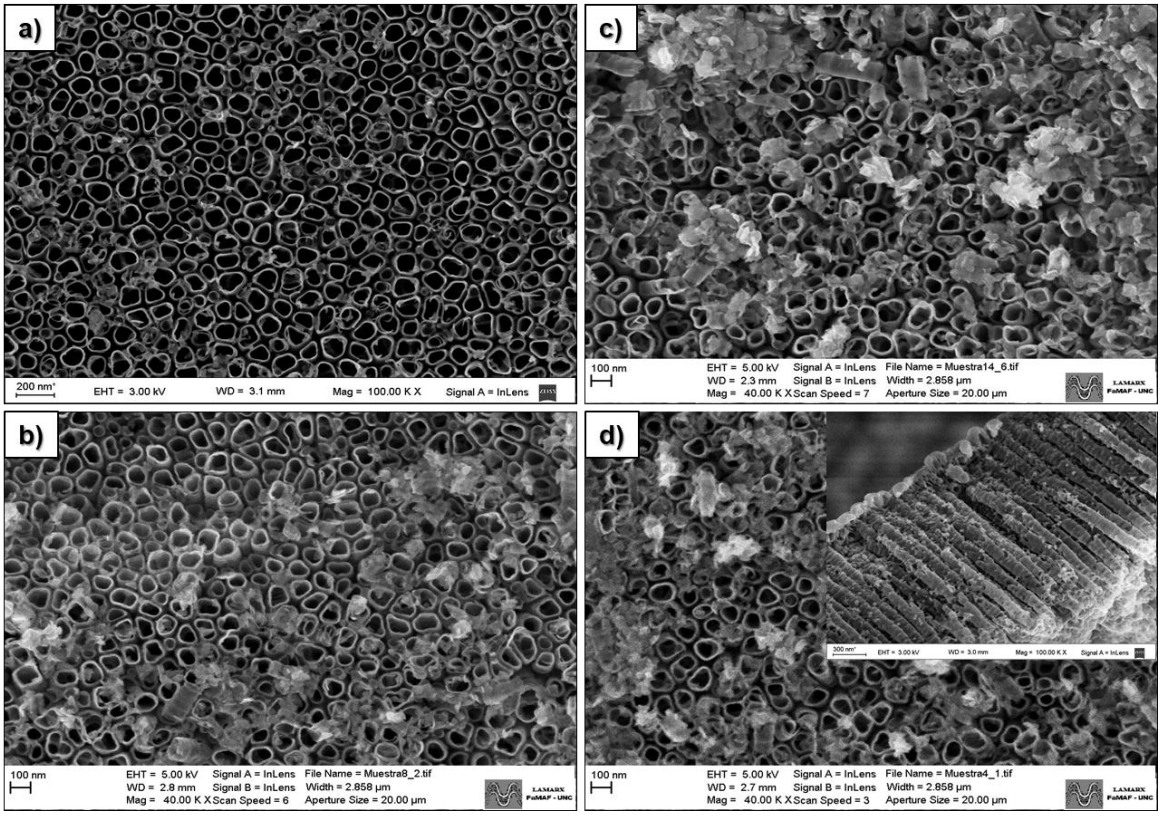


Figura 2: Micrografías MEB de los recubrimientos: a) 0,5h-P; b) 1h-P; c) 2h-P; d) 2h-Dec

En la Tabla 1, se detallan los parámetros morfológicos de los recubrimientos. Se observa un aumento de la longitud con el incremento del tiempo de anodizado de 0,5 a 2 h. El diámetro interno y el espesor de pared de los nanotubos no presentaron variación al incrementar el tiempo de anodizado. Además, se puede ver que la preparación superficial no tiene influencia en las dimensiones de los nanotubos.

Tabla 1: Parámetros morfológicos de los recubrimientos de TiO_2

Probeta	D_i [nm]	E [nm]	L [nm]
0,5 h-P	59 ± 15	7 ± 2	915 ± 27
1 h-P	60 ± 6	8 ± 2	1144 ± 78
2 h-P	60 ± 9	9 ± 2	~1760*
2 h-Dec	60 ± 7	9 ± 2	1760 ± 62

*Valor no medido. Se considera que la longitud de los nanotubos es similar a la muestra 2h-Dec, dado que las condiciones de anodizado fueron idénticas.

En la Figura 3, se presentan los difractogramas normalizados del sustrato y de los recubrimientos obtenidos, evidenciándose picos de la fase anatasa (A) (Fang y col., 2011) del recubrimiento y los picos del sustrato de titanio (Ti). Además, la muestra anodizada a 0,5 h presenta un pequeño pico de rutilo (R) a 27. 46º (110) atribuido a la oxidación térmica del sustrato de Ti durante el tratamiento térmico (Grimes y Mor, 2009). Se puede observar que la intensidad del pico principal de anatasa aumenta a medida que aumenta el tiempo de anodizado, en correspondencia con la mayor cantidad de esta fase, dada la mayor longitud de los nanotubos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

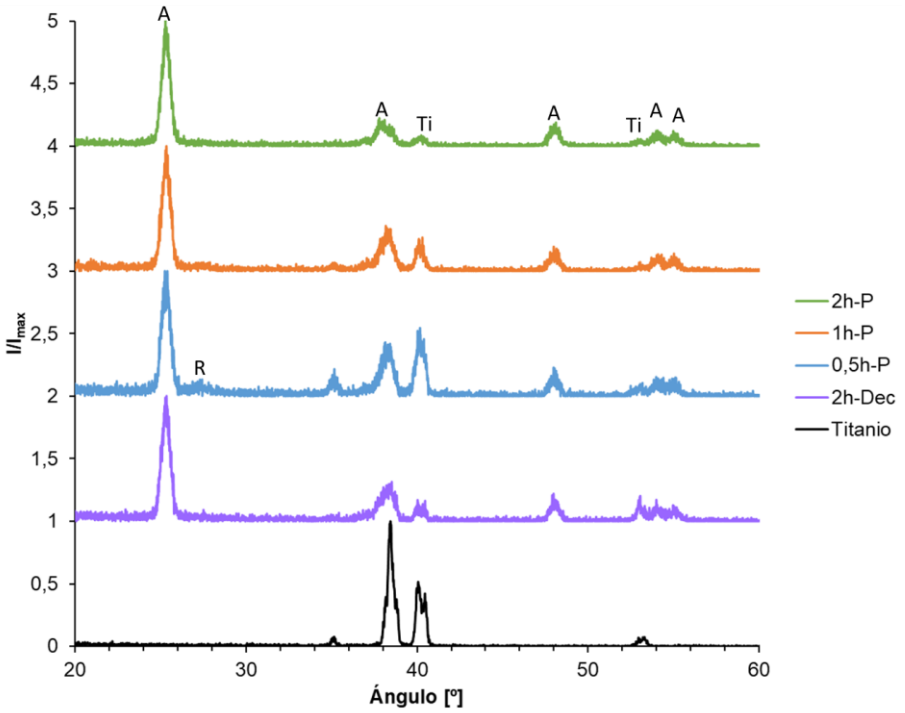


Figura 3: Difractogramas del sustrato de titanio y de los recubrimientos sintetizados a diferentes tiempos y preparación superficial

En la Figura 4, se presenta la evolución temporal de la concentración de 4-CP (C) en los ensayos de FH, normalizada con respecto a la concentración inicial (C_0). Se observa que la reacción fotoquímica homogénea (fotólisis) no produjo transformación apreciable tras 5 h de irradiación. Los recubrimientos obtenidos sobre sustrato pulido (P) con diferentes tiempos de anodización (0,5, 1 y 2 h) dieron remociones de 4-CP de entre el 20 y 30%, en correspondencia con la mayor longitud de los nanotubos obtenidos por anodización durante tiempo mayor. El mayor porcentaje de degradación (43%) se obtuvo con el recubrimiento sintetizado por 2 h de anodización sobre sustrato decapado (Dec). Si bien se requieren ensayos adicionales para explicar este efecto de la preparación superficial en la actividad fotocatalítica, este resultado es favorable dado que el decapado químico permite preparar más fácilmente sustratos de diferentes geometrías.

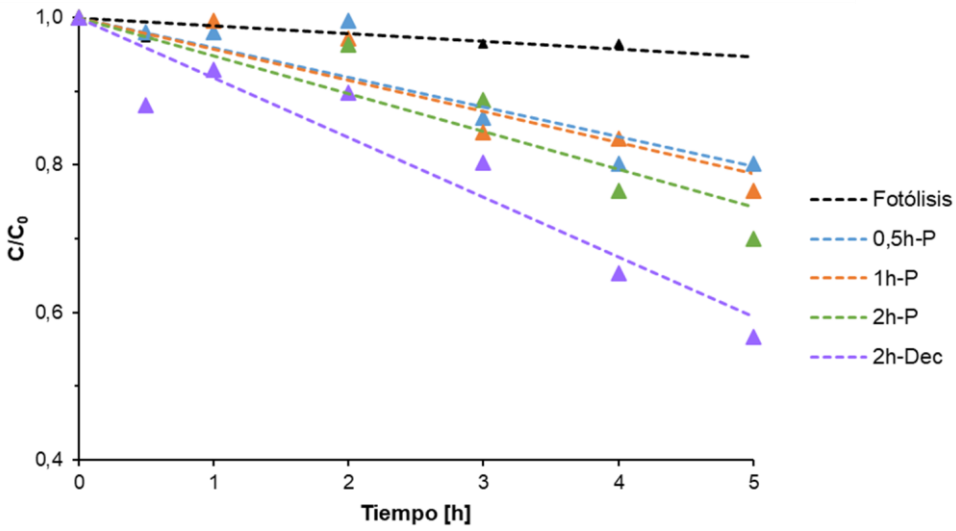


Figura 4: Evolución de la concentración (C/C_0) de 4-CP con el tiempo de irradiación UV en experimentos de FH empleando los recubrimientos sintetizados a diferentes tiempos y con distinta preparación superficial de sustrato. Condiciones: [4-CP]=0,2 mM; pH 3; E_0=2950 μW cm^{-2}

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

Se obtuvieron recubrimientos nanotubulares y cristalinos de TiO_2, de elevada área superficial. Todos los recubrimientos evidenciaron actividad fotocatalítica, obteniéndose una transformación del 43% con los recubrimientos sintetizados sobre titanio decapado y anodización por tiempo mayor (2 h). Los materiales resultan prometedores para su uso como fotocatalizadores inmovilizados en reactores para el tratamiento de aguas contaminadas con contaminantes orgánicos refractarios como el 4-CP. Como trabajos futuros, se evaluarán otras condiciones de anodización y la reutilización y reactivación de los fotocatalizadores.

Referencias

Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., Parmon, V. N., Serpone, N. (2011). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis. Pure and Applied Chemistry. 83 (4). doi: 10.1351/PAC-REC-09-09-36

Diamanti, M.V., Pedeferri, M. P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. Corrosion Science, 49. doi: 10.1016/j.corsci.2006.04.002

Dwojak, A. N., Vera, M. L., Traid, H. D., Maydana, M. F., Litter, M. I. y Schvezov, C. E (2021). Influence of anodizing variables on Cr(VI) photocatalytic reduction using TiO_2 nanotubes obtained by anodic oxidation. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 16, 100537. doi: 10.1016/j.enmm.2021.100537

Fang, D., Luo, Z., Huang, K., & Lagoudas, D. C. (2011). Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO_2 nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. Applied Surface Science, 257(15). doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.037

Grimes, C. A., y Mor, G. K. (2009). TiO_2 nanotube arrays: synthesis, properties, and applications. Springer Science & Business Media. 978-1-4419-0067-8.

Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. Environmental photochemistry part II. 978-3-540-31494-3

Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N., Schmuki, P. (2012). A review of photocatalysis using self-organized TiO_2 nanotubes and other ordered oxide nanostructures. Small. doi: 10.1002/smll.201200564

Rasband, W. S. (2011). US National Institutes of Health. http://imagej. nih. gov/ij/.

Vera, M.L, Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., y Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO_2 coatings prepared by anodic oxidation. Materials Research Bulletin, 97. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.08.013

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Síntesis verde de nanoestructuras basadas en hierro destinadas al tratamiento de aguas

Green synthesis of iron-based nanostructures for water treatment

Presentación: 26/09/2025

Fionna María Andrea Fasce[1]
fascefionna@gmail.com

Directores: Hernán Darío Traid[1]**, María Laura Vera**[1]**, Tutora: Marta Irene Litter**[2]

1. Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET- UNaM, Félix de Azara 1552, (3300) Posadas, Misiones, Argentina.
2. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), CONICET- UNSAM, Av. 25 de Mayo y Francia, (1650) San Martin, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

La calidad del agua se ve comprometida a nivel mundial por la creciente presencia de contaminantes de origen antrópico, muchos de los cuales no pueden ser eliminados mediante tratamientos convencionales. En este trabajo se sintetizaron óxidos de hierro nanoestructurados mediante un enfoque de síntesis verde (g-FeNPs), utilizando cloruro férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) como precursor y extractos de yerba mate (con elevado contenido de polifenoles, PF) como agente reductor y estabilizante. Se evaluó la influencia de dos parámetros clave del proceso de síntesis: la relación molar PF:Fe y la velocidad de adición del precursor sobre la evolución de la síntesis y la morfología de las nanopartículas obtenidas. Los extractos y las suspensiones fueron analizados mediante espectroscopía UV-Vis y las g-FeNPs fueron caracterizadas por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X (DRX).

Palabras clave: nanoestructuras de hierro; síntesis verde; tratamiento de aguas; yerba mate.

Abstract

Water quality is compromised worldwide by the increasing presence of anthropogenic pollutants which cannot be removed by conventional treatments. In this work, nanostructured iron oxides (g-FeNPs) were synthesized through a green synthesis approach, using hexahydrate ferric chloride ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) as a precursor and yerba mate extracts (with high polyphenol content, PF) as a reducing and stabilizing agent. The influence of two key parameters of the synthesis process, the molar PF:Fe ratio and the precursor addition rate, on the synthesis evolution and the morphology of the nanoparticles were evaluated. The yerba mate extracts, and the suspensions were analyzed by UV-Vis spectroscopy, and the g-FeNPs were characterized using optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction.

Keywords: iron nanostructures; green synthesis; water treatment; yerba mate.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La calidad del agua a nivel mundial se encuentra cada vez más amenazada por la presencia de contaminantes de origen antrópico, como residuos industriales, lixiviado de residuos, compuestos orgánicos persistentes y subproductos de actividades agrícolas o urbanas. Muchos de estos contaminantes presentan alta estabilidad química y no pueden ser eliminados eficientemente mediante métodos de tratamiento convencionales, lo que impulsa el desarrollo nuevas tecnologías de remediación. Entre las estrategias emergentes, el uso de nanomateriales se ha posicionado como una alternativa prometedora, gracias a su elevada relación superficie/volumen y capacidad para interactuar con diversas especies contaminantes. En particular, las nanopartículas basadas en hierro (NPsFe), como las de hierro cerovalente (nZVI) y los nanoóxidos de hierro (nFeOx), han demostrado ser altamente efectivas en procesos de remoción de contaminantes a través de reacciones de óxido-reducción, adsorción y (co)precipitación (Litter y col., 2018). Entre las principales ventajas del uso de NPsFe se destacan su bajo costo, amplia disponibilidad y baja toxicidad relativa.

No obstante, el método más utilizado para la síntesis de FeNPs es la reducción química de sales de Fe con borohidruro de sodio ($NaBH_4$), un reactivo costoso, tóxico, corrosivo e inflamable, cuyo uso implica riesgos por la posible liberación de residuos tóxicos en el agua y la generación de gas hidrógeno (H_2), también inflamable (Zhang, 2003). Estas limitaciones han impulsado la búsqueda de rutas alternativas, más seguras y sustentables, alineadas con los principios de la química verde, empleado sustancias amigables para el ambiente y la salud.

En este contexto, en el presente trabajo se sintetizaron FeNPs mediante un método de síntesis verde (g-FeNPs), empleando extractos de yerba mate (YM) con alto contenido de polifenoles (PF) como agente reductor y estabilizante, y $FeCl_3.6H_2O$ como precursor férrico (García y col., 2019). Se evaluó la influencia de dos parámetros del proceso de síntesis, la relación molar de polifenoles en el extracto:Fe (PF:Fe) y la velocidad de adición del precursor, sobre las características morfológicas y el tamaño de las nanopartículas obtenidas.

Las nanopartículas se obtuvieron con el fin de explorar su potencial aplicación en tecnologías sostenibles para el tratamiento de aguas contaminadas.

Desarrollo

Metodología

El extracto de YM se obtuvo colocando 100 g de yerba mate (Taragüi™ sin palo) en 1 L de agua ultrapura, a 70 °C, durante 20 min, sin agitación. Luego se centrifugó a 4000 rpm por 20 min y el sobrenadante se filtró con filtros de acetato de celulosa de 2,5 µm (Whatman 42) y luego de 0,22 µm (Gamafil, A02-025-BLNC), determinando el contenido de PF por el método de Folin Ciocalteu (ISO 14502-1, 2005), que resultó en 9,17 mg(Ac.Gal)/mL.

La síntesis de nanopartículas se realizó añadiendo 2,5 mL de $FeCl_3$ 0,1 M al extracto, a temperatura ambiente y bajo agitación magnética. Se emplearon diferentes relaciones PF:Fe y velocidades de adición del $FeCl_3$. La nomenclatura empleada refleja las condiciones de síntesis: RM-(X)-Y-Z, donde X indica la relación molar PF:Fe (2:1 o 4:1), Y la velocidad de adición del $FeCl_3$ ("g" para goteo a 13 mL/h e "i" para adición instantánea) y Z el tiempo de síntesis transcurrido, en horas. Por ejemplo, la síntesis RM-(4:1)-g-t5 corresponde a una relación molar PF:Fe de 4:1, con adición por goteo de la solución de $FeCl_3$ 0,1 M y habiendo transcurrido 5 h de reacción.

Para separar las g-FeNPs, las suspensiones se centrifugaron a 4000 rpm durante 20 min y se secaron en estufa a 60 °C durante 24 h.

La secuencia de la síntesis de las g-FeNPs se observa en la Fig. 1.

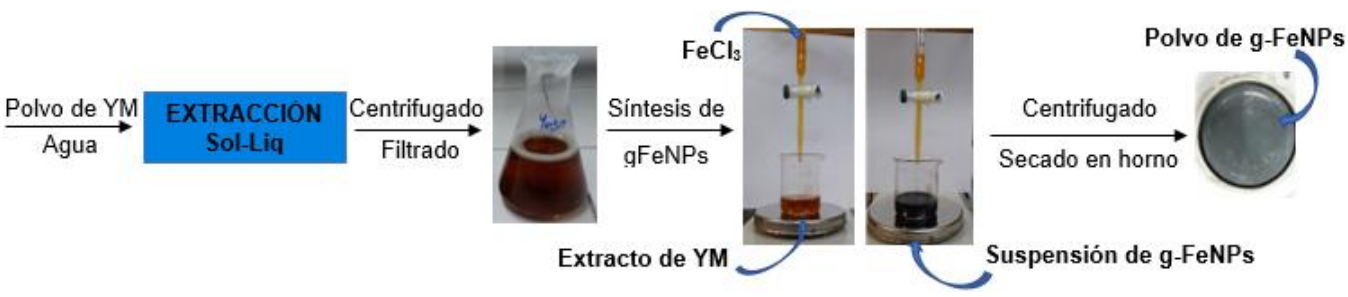


Figura 1. Diagrama de síntesis de nanoestructuras.

Los extractos empleados en las síntesis y las suspensiones de g-FeNPs en extracto se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis en el rango de 200 a 700 nm. Las g-FeNPs fueron caracterizadas mediante microscopía óptica (Zeiss Axion Lab, A1), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, Zeiss Nova NanoSEM 450) y Difracción

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

de Rayos X (DRX, Rigaku SmartLab SE). La cantidad de g-FeNPs obtenida en cada una de las síntesis fue cuantificada gravimétricamente.

Resultados y Discusión

Los espectros UV-Visible de los extractos de YM, empleando agua como blanco, se presentan en la Fig. 2. El pico de absorbancia a 325 nm corresponde a la presencia de ácido clorogénico, característico en extractos de YM.

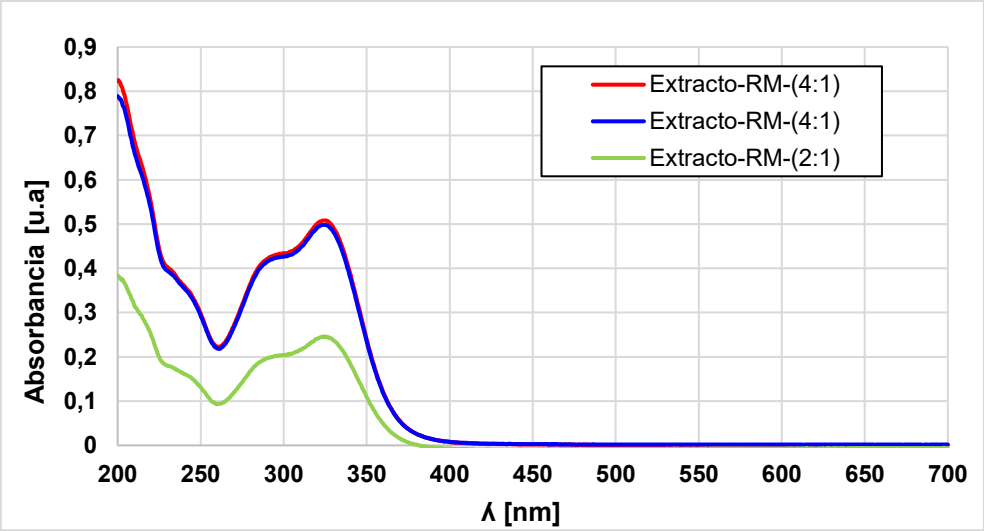


Figura 2. Espectro UV-Vis de los extractos utilizados en las síntesis.

En la Fig. 3 se presentan los espectros UV-Visible de las suspensiones de g-NPsFe de la síntesis RM-(4:1)-g, empleando el extracto de síntesis como blanco. La muestra inicial (t0), tomada inmediatamente luego de finalizada la adición de $FeCl_3$, evidencia un mínimo de absorbancia a 325 nm resultado del consumo de PF para la reducción del Fe, formando las g-NPsFe, observables en los picos a 227 nm y 261 nm (Dhuper y col. 2012). Trascurridas 5 horas de reacción (t5), se mantienen los picos a 227 nm y 261 nm y observan menores valores de absorbancia a 325 nm producto de la evolución de la síntesis.

Por otra parte, se observa una banda de absorción a longitudes de onda >400 nm como resultado de la transferencia de carga del ligando (PF) al metal (Fe^{3+}) de complejos Fe-PF, siendo responsable del cambio de color observado en la síntesis, de marrón suave (típico de extractos de YM) a negro (Espina y col., 2022), observable en el esquema de la Fig. 1. El sobrenadante de la síntesis, obtenido tras separar las g-FeNPs por centrifugación, evidencia un bajo contenido de PF (valle a 325 nm) y mínima banda a longitudes de onda >400 nm, evidenciando separación de las g-NPsFe.

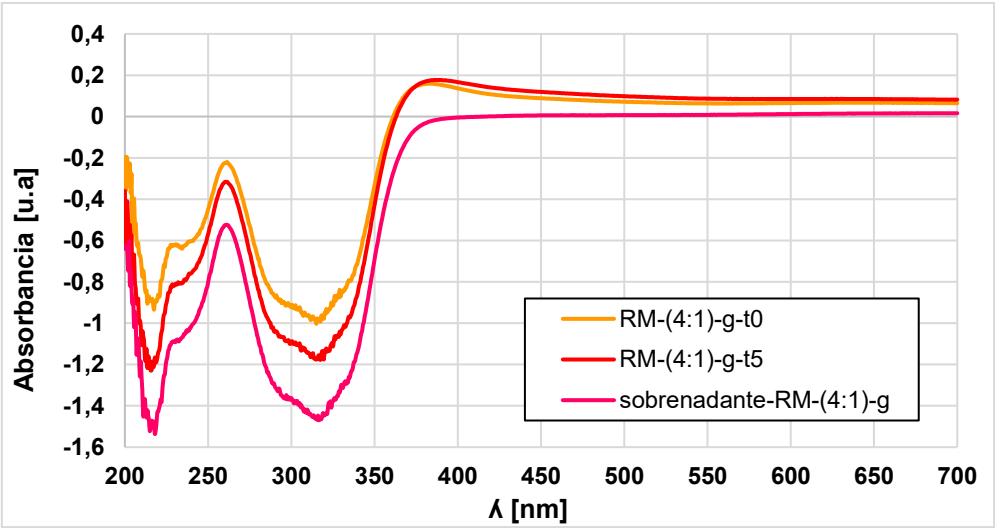


Figura 3. Espectro UV-Vis de la síntesis RM-(4:1)-g a diferentes tiempos y del sobrenadante de la centrifugación para separar las g-FeNPs.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la Fig. 4 se comparan los espectros UV-Visible de las suspensiones tras 5 horas de síntesis. Comparando los espectros de las síntesis realizadas con la misma relación PF:Fe de 4:1, la adición por goteo genera menores valores de absorbancia a 325 nm pero una banda menor a longitudes de onda >400 nm.

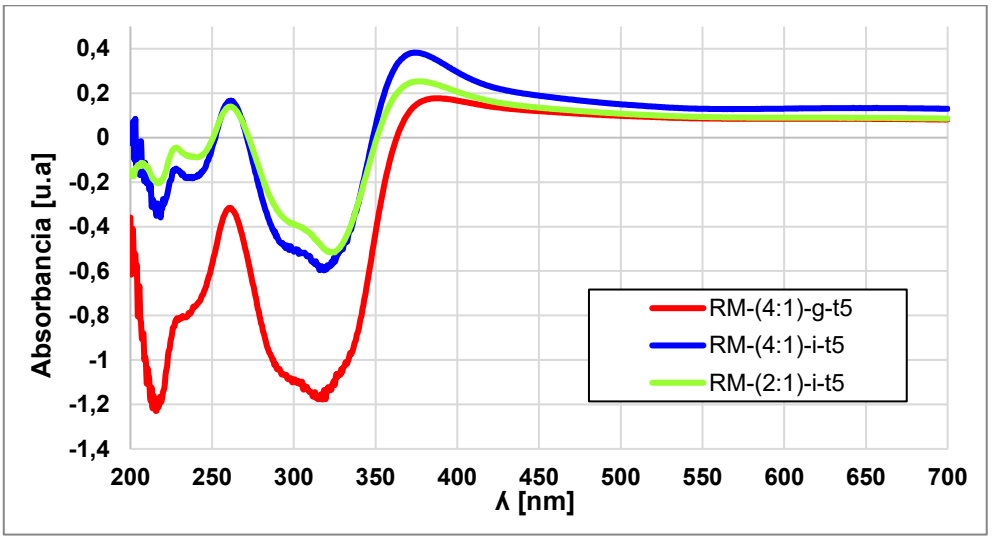


Figura 4. Espectro UV-Vis a un tiempo de reacción de 5 h de las distintas síntesis de g-FeNPs.

Por otra parte, una menor RM PF:Fe resultó en una menor formación de g-FeNPs. En la Tabla 1 se presentan las cantiaddes de g-FeNPs obtenidos en cada síntesis.

Tabla 1 Cantidad de g-FeNPs

Síntesis	Cantidad de g-FeNPs
RM-(4:1)-g	74,9 mg
RM-(4:1)-i	88,3 mg
RM-(2:1)-i	53,0 mg

En la Fig. 5 se presentan imágenes obtenidas por microscopía óptica de fragmentos de aglomerados de las g-FeNPs, en diferentes aumentos, sin ningún tipo de post-procesamiento tras la síntesis, separación y secado. Puede observarse la formación de un material irregular, con regiones diferenciadas en texturas y brillo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

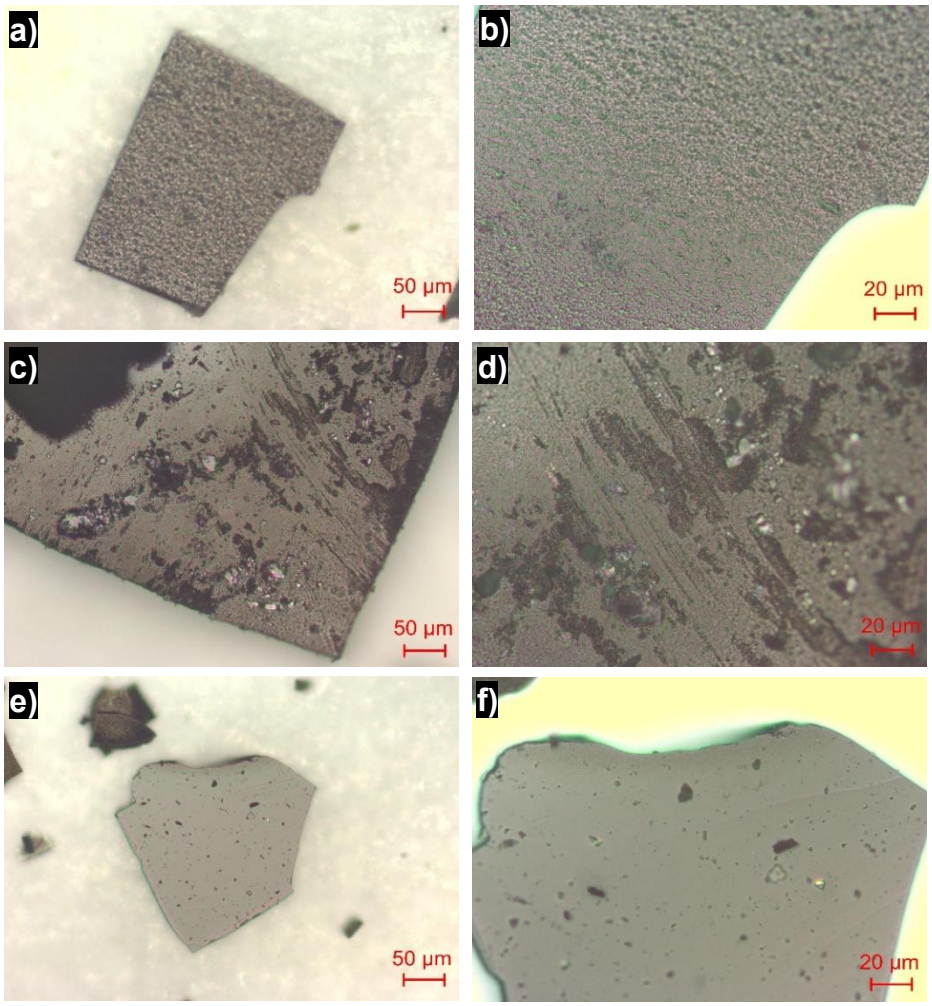


Figura 5. Partículas en condiciones de síntesis: (a) RM-(4:1)-g 20X, (b) RM-(4:1)-g 50X, (c) RM-(4:1)-i 20X, (d) RM-(4:1)-i 50X, (e) RM-(2:1)-i 20X, (f) RM-(2:1)-i 50X.

En la Fig. 6 se presenta una imagen MEB de la muestra RM-(4:1)-g, donde pueden apreciarse estructuras conformando aglomerados irregulares, que se formarían por la interacción entre los PF y las g-NPsFe obtenidas, en correspondencia por lo reportado por Da'na y col. (Da'na y col. 2018).

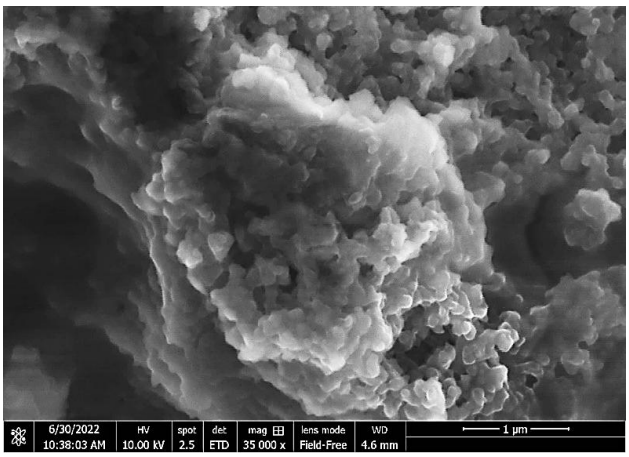


Figura 6. Imagen del MEB del polvo de g-FeNPs.

En la Fig. 7 se muestra un difractograma de rayos X del polvo de g-FeNPs, sin picos característicos, evidenciando que las g-FeNPS son amorfas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

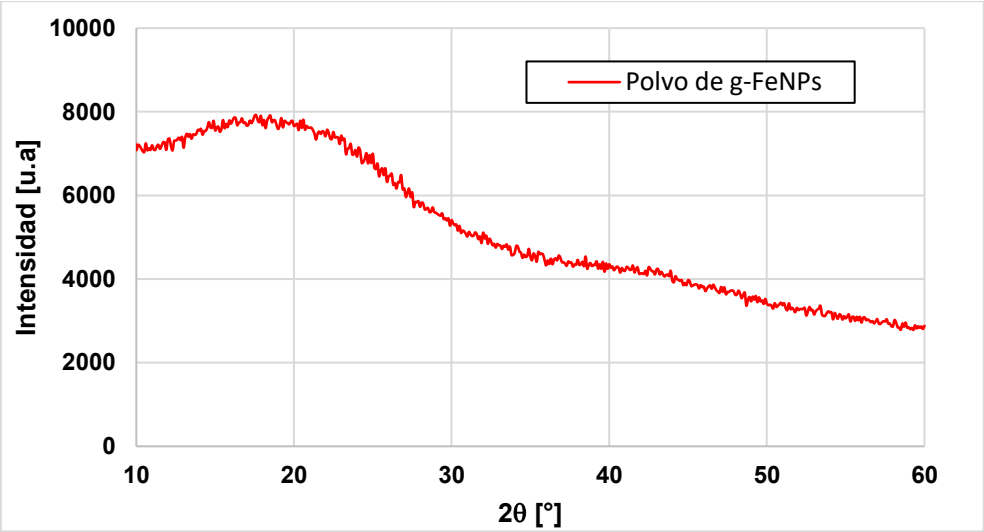


Figura 7. Difractograma de rayos X del polvo de g-FeNPs.

Conclusiones

Se logró sintetizar FeNPs mediante síntesis verde, utilizando extractos de yerba mate como agente reductor y $FeCl_3$ como precursor, evaluando la influencia de la relación molar PF:Fe y la velocidad de adición del $FeCl_3$ sobre las características de las g-FeNPs. Los resultados obtenidos contribuyen al desarrollo de alternativas sostenibles para la producción de nanomateriales, reduciendo el uso de reactivos tóxicos y promoviendo el aprovechamiento de recursos naturales relevantes en el nordeste argentino. Futuros estudios explorarán técnicas de post-procesamiento de los productos, la influencia de otras variables de síntesis y se profundizará la caracterización de las nanopartículas obtenidas y su eficiencia en el tratamiento de contaminantes.

Referencias

Da'na, E., Taha, A. y Afkar, E. (2018). Green synthesis of iron nanoparticles by Acacia nilotica pods extract and its catalytic, adsorption, and antibacterial activities. Applied Sciences, 8(10), 1922. doi:10.3390/app8101922.

Dhuper, S., Panda, D. y Nayak, P. L. (2012). Green synthesis and characterization of zero valent iron nanoparticles from the leaf extract of Mangifera indica. Nano Trends: J Nanotech App, 13 (2), 16-22.

Espina, A., Cañamares, M. V., Jurasekova, Z., y Sanchez-Cortes, S. (2022). Analysis of iron complexes of tannic acid and other related polyphenols as revealed by spectroscopic techniques: Implications in the identification and characterization of iron gall inks in historical manuscripts. ACS omega, 7 (32), 27937-27949. doi:10.1021/acsomega.2c01679.

García, F. E. y col. (2019). Iron-based nanoparticles prepared from yerba mate extract. Synthesis, characterization and use on chromium removal. Journal of environmental management, 235, 1-8. doi:10.1016/j.jenvman.2019.01.002.

ISO 14502-1 (2005). Determination of substances characteristic of green and black tea. Part 1: Content of total polyphenols in tea — Colorimetric method using Folin-Ciocalteu reagent.

Litter, M. I., Quici, N. y Meichtry, M. (2018). Iron nanomaterials for water and soil treatment, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (Eds.), New York. ISBN 978-981-4774-67-3.

Zhang, W. X. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. Journal of nanoparticle Research, 5(3), 323-332. doi:10.1023/A:1025520116015.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Efecto de modificación de nanocristales de celulosa sobre la morfología y propiedades de espumas de poliuretano

Effect of cellulose nanocrystal modification on the morphology and properties of polyurethane foams

Presentación: 26/09/2025

Julieta Mariel Lorenz[1]
julietalorenz@gmail.com

Directores: P. J. Peruzzo[2]**, K. W. Kang**[1]

1. Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF) - Centro asociado CICPBA, Facultad de Ingeniería - UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina
2. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CCT CONICET La Plata - UNLP, La Plata, Buenos Aires, Argentina

Resumen

En este trabajo se estudia el efecto de la incorporación de nanocristales de celulosa (CN), nativos u organomodificados, sobre las propiedades de espumas de poliuretano elaboradas empleando aceite de ricino. Los CN se modificaron por acilación con anhídrido acético (ACN) o cloruro de palmitoílo (PCN), obteniendo nanopartículas hidrofóbicas por la incorporación de cadenas de carbono de diferente longitud en su estructura. Aunque el comportamiento de formación de la espuma, y la estabilidad térmica de las espumas nanocompuestas producidas no se vieron afectados, por FTIR se observó que la formación de enlaces uretano/urea de la matriz polimérica dependió del nanorefuerzo utilizado en la formulación. Las espumas compuestas conteniendo PCN presentaron una morfología similar a la observada para la muestra sin carga, pero las que contenían CN y ACN mostraron anisotropía. La incorporación de CN condujo a una mejora significativa tanto del módulo como de la resistencia a la compresión específicos, observándose un ligero aumento en los otros casos.

Palabras clave: Espumas de poliuretano biobasadas, nanocristales de celulosa modificados.

Abstract

This work presents the effect of incorporating cellulose nanocrystals (CNs), either in their native form or organo-modified, on the morphology and thermal properties of polyurethane foams (PUFs) based on castor oil. CNs were modified by acylation with acetic anhydride or palmitoyl chloride, obtaining hydrophobic nanoparticles with varying carbon chain length (acetyl; ACN; palmitoyl, PCN). Although the foaming behavior and thermal stability of nanocomposite foams were not affected by the addition of nanofillers, other properties were dependent on the nanoparticle used in their preparation. FTIR revealed that the urethane/urea bond formation was dependent on the characteristics of the selected nanofiller. SEM images showed that composite foams based on PCN had similar morphology than the observed for unloaded sample, but those containing CN and ACN showed a larger dimension parallel to the growth direction. The incorporation of CN lead to an improvement of both the specific modulus and compression strength, with a slight increase in the other cases.

Keywords: Biobased polyurethane foams, modified cellulose nanocrystals.

https://www.linkedin.com/in/julieta-lorenz-699107301/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

En los últimos años, los nanocristales de celulosa (CN) se han consolidado como un nanomaterial altamente atractivo dentro del desarrollo de materiales compuestos sostenibles. Esta nanoestructura deriva de fuentes vegetales abundantes como la madera, plantas, bacterias e incluso algas (Kim et al., 2015), lo que les confiere una notable ventaja ambiental frente a los nanorefuerzos sintéticos tradicionales. En general, los CN se obtienen por procesos de hidrólisis ácida que eliminan las regiones amorfas de las fibras de celulosa obteniéndose nanopartículas con diámetros del orden de 2–30 nm y longitudes que pueden alcanzar varios cientos de nanómetros (Börjesson & Westman, 2015). Entre sus propiedades destacan su elevada relación superficie-volumen, alta resistencia a tracción, rigidez, bajo coeficiente de expansión térmica y baja densidad, además de un excelente comportamiento mecánico, térmico, eléctrico y dinámico en comparación con otras fibras comerciales (Deepa et al., 2011). Estas cualidades permiten que al ser incorporados en espumas de poliuretano (PUF), los CN actúen como agentes reforzantes, generando mejoras significativas en la resistencia a compresión, rigidez flexional y estabilidad dimensional general del material, mientras que su origen renovable y biodegradabilidad los posicionan como aditivos funcionales altamente prometedores en aplicaciones estructurales exigentes, como la industria automotriz, aeroespacial y de la construcción (Bach et al., 2025; Benavides et al., 2021). No obstante, su característica hidrofílica dificulta su incorporación en PUF obtenidas en base a polioles de origen natural por la naturaleza hidrofóbica de estos. La posibilidad de modificar los CN por funcionalización de sus grupos reactivos en superficie es una alternativa que mejora la dispersión del nanomaterial resultante dentro de la matriz polimérica, además de incrementar la fuerza de adhesión entre fases (Moon et al., 2011). Si bien la modificación superficial puede favorecer la dispersión del nanorrelleno en medios de baja polaridad —como son los polioles derivados de aceites vegetales—, también conlleva la pérdida de grupos -OH, responsables de participar en la formación de enlaces uretánicos. Esta situación plantea un equilibrio entre una mejor dispersión física del nanorefuerzo y su menor interacción química con la matriz, lo cual podría influir de manera opuesta sobre las propiedades del material compuesto. En este contexto, resulta relevante estudiar cómo la modificación superficial de los CN con cadenas hidrocarbonadas de diferente longitud afecta a las propiedades finales de las PUF obtenidos a partir de polioles de aceites vegetales. Por ello, el presente trabajo se propone desarrollar espumas de poliuretano compuestas a base de aceite de ricino (CO) y nanocristales de celulosa (CN) funcionalizados por acetilación (ACN) y palmitolación (PCN). Las espumas obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), y ensayos de propiedades mecánicas y térmicas, con el fin de evaluar el efecto de la funcionalización superficial sobre la estructura y propiedades de los PUF.

Desarrollo

Experimental

Materiales

Los CN fueron provistos por la Universidad de Mayne (7 nm de diámetro y 160 nm de longitud). El cloruro de palmitoílo fue obtenido mediante el tratamiento de ácido palmítico con cloruro de tionilo en tolueno. El aceite de ricino (CO, Anedra 99,9 %, N° OH=164,3 mg KOH/g, acidez=0,8 mg KOH/g, funcionalidad=2,7). El poli(difenildiisocianato de metileno) (pMDI, Suprasec 9634, Huntsman, funcionalidad= 2,15, %NCO=29,5) fue proporcionado por Química R&F S.R.L. (C.A.B.A., Argentina), el surfactante a base de silicona (TEGOSTAB8409, Evonik) y el catalizador (TEGOAMIN41, Evonik) fueron proporcionados por Mayerhofer Argentina S.A. (C.A.B.A., Argentina). Anhídrido acético (ANEDRA), piridina (Merck) y dilaurato de dibutilestaño (DBTDL, 95 %, Sigma-Aldrich) fueron utilizados tal como se recibieron.

Modificación de los nanocristales de celulosa

La acetilación de los CN (1,00 g) dispersos en piridina anhidra (20 mL) se realizó por tratamiento con una solución de anhídrido acético (5 mL) en piridina anhidra (80 °C; agitación mecánica 400 rpm; 5 horas). Luego de eliminar el exceso de reactivos mediante ciclos de centrifugación y redispersión sucesivos (agua), los CN

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

acetilados (A-CN) se redispersaron en agua y se liofilizaron (masa obtenida: 0,72 g). Para la incorporación de cadenas de 16 átomos de carbono, los CN (1,0 g) se dispersaron en tolueno seco (20 mL), y posteriormente fueron tratados con cloruro de palmitoílo (5,8 g) en presencia de 1,5 mL de piridina (80 °C; agitación mecánica 400 rpm; 5 horas). El producto se aisló de manera similar a lo indicado anteriormente para obtener PCN (masa obtenida: 0,86 g). Los ACN y PCN fueron caracterizados por FTIR, observándose en ambos casos una disminución en la intensidad de la banda nO–H (~3400 cm^{-1}), así como la aparición de una nueva banda a 1745 cm^{-1} (νC=O del éster), lo que confirmó la incorporación de grupos acilo (Ahmadi et al., 2018). A partir de la relación de intensidades I_{1745}/I_{1030} se estimó un grado de derivatización cercano al 60 % (Gan et al., 2017).

Preparación de las espumas

Las espumas se prepararon por expansión libre en un molde a temperatura ambiente. En primer lugar, se mezclaron el poliol, los catalizadores, el surfactante y el agente de soplado durante 30 segundos mediante agitación mecánica en un recipiente de polipropileno. A continuación, se incorporó el nanomaterial correspondiente, y se mezclaron durante 2 minutos. Luego se añadió el pMDI y la mezcla se agitó vigorosamente durante 20 segundos, observándose poco después el inicio de la reacción de espumado. En adición, se preparó una espuma sin nanorefuerzos como material de referencia (PUF). Tras una hora, las espumas se desmoldaron y se dejaron curar a temperatura ambiente durante una semana antes de su caracterización (Formulación empleada componente A (reactivo,rol,php):CO, poliol, 100; TEGSOTAB8409, surfactante, 2; TEGOAMIN41, catalizador, 0,5; DBTDL, catalizador, 0,5; agua, agente de soplado, 1; CN - ACN - PCN, nanorefuerzo, 0 - 0,1 - 0,5 php; Componente B (reactivo,rol,php): pMDI, isocianato, 87,15; Indice de isocianato: 115). Se emplea una nomenclatura para los sistemas en la cual, como ejemplo, la denominación PACN0.5 refiere a una espuma de poliuretano conteniendo 0.5%p/p de ACN.

Caracterización

La densidad aparente se determinó como la relación entre la masa y el volumen de una muestra cúbica de 25 mm de lado. Para cada formulación, se analizaron al menos cinco réplicas. Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se registraron en modo de reflexión total atenuada (ATR) (FTIR Nicolet 38,0, 64 scans, resolución 4 cm^{-1}). Para facilitar la comparación entre muestras, las absorbancias características fueron normalizadas tomando como referencia la banda de nC–H a 2935 cm^{-1}. La morfología de las secciones transversales de las espumas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un equipo Jeol JSM-6460 (JEOL Ltd., Japón). Las muestras fueron metalizadas antes de su observación. El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en un equipo Shimadzu DTG-60, utilizando aproximadamente 5 mg de muestra. El análisis se realizó desde temperatura ambiente hasta 600 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min^{-1} bajo atmósfera de nitrógeno.

Resultados y discusión

Proceso de espumado

Los tiempos de crema (t_c) y de levado (t_r) correspondientes a cada formulación se muestran en la Tabla 1. Se observó que la incorporación de los nanomateriales no afectó significativamente estos parámetros independientemente de sus características y concentración. Este resultado concuerda con lo reportado previamente para sistemas basados en CO en los que se utilizó CN como nanorefuerzo (Gangoiti & Peruzzo, 2020), pero también indica que la incorporación de cadenas de alquilo en la superficie del CN no afecta a la cinética de formación de las espumas.

La Figura 1a muestra los espectros FTIR de la PUF y de los nanocompuestos que contienen un 0,5 % en peso de nanorefuerzo. La PUF de referencia presentó las bandas características alrededor de 3335 cm^{-1} (νN–H libre y enlazado por puente de hidrógeno), 1725 cm^{-1} (Amida I, νC=O de CH-CO-O- + νC=O de -COO- del aceite natural), y 1557 cm^{-1} (Amida II, δN–H + νC–N + νC–C), entre otras (Gangoiti & Peruzzo, 2020). La incorporación de los nanomateriales no provocó cambios significativos en la intensidad de las regiones cercanas a 3300 cm^{-1}, 1100 cm^{-1} o 1740 cm^{-1} asociadas a los grupos funcionales presentes en el nanorefuerzo, probablemente debido a su

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

baja concentración en las muestras (Li et al., 2013). Sin embargo, las muestras con CN mostraron un leve corrimiento del máximo de la banda νC=O hacia menores número de onda (hasta 1723 cm^{-1}), junto con un aumento de la contribución a 1720 cm^{-1} y 1701 cm^{-1} (νC=O libre y νC=O enlazado en los enlaces uretano, respectivamente). Por otro lado, las espumas cargadas con PCN no presentaron cambios notorios en dicha banda en comparación con PUF. Las espumas con PACN exhibieron un comportamiento intermedio. Estos resultados sugieren que la presencia de grupos –OH superficiales en los CN nativos puede influir en la organización de los enlaces de hidrógeno o favorecer la formación de enlaces uretano adicionales en la matriz poliuretánica, modificando así la organización interna de las PUF. En contraste, la modificación con cadenas alquílicas largas parece impedir tales interacciones probablemente al impedimento estérico provocado por las cadenas C16, mientras cadenas C2 más cortas permitirían una participación parcial de los grupos -OH en la interacción con la matriz polimérica, lo que explicaría el comportamiento intermedio observado.

Tabla 1. Parámetros del comportamiento de la espuma (tc: tiempo de crema; tr: tiempo de levado) y densidad de las espumas obtenidas en este trabajo.

Nanorelleno	**-**	**CN**		**ACN**		**PCN**	
Contenido (%p/p)	**0**	**0.1**	**0.5**	**0.1**	**0.5**	**0.1**	**0.5**
t_c (s)	31 ± 3	32 ± 3	33 ± 2	33 ± 2	34 ± 1	31 ± 2	32 ± 1
t_r (s)	57 ± 2	58 ± 2	58 ± 2	63 ± 2	62 ± 2	56 ± 2	55 ± 2
Densidad (Kg/m^3)	110 ± 15	115 ± 13	106 ± 9	96 ± 5	101 ± 8	115 ± 9	113 ± 6

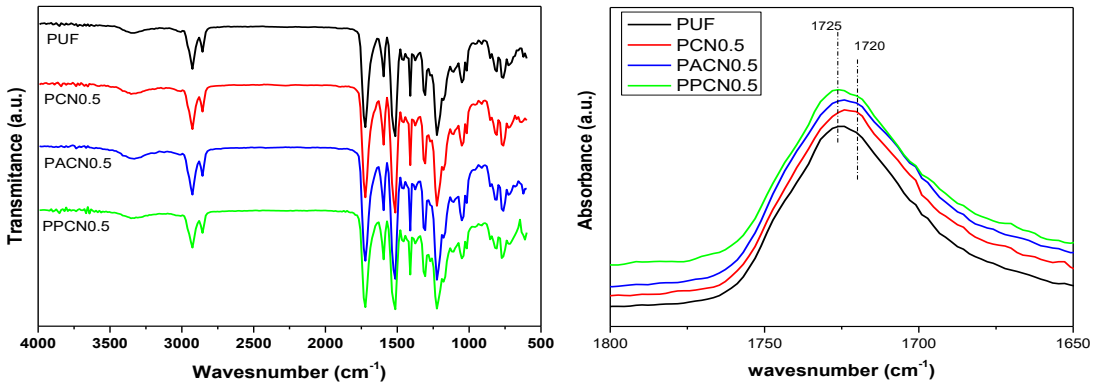


Figura 1. Espectros FTIR (a) y región carbonilo (b) de PUF y nanocompuestos PUF conteniendo 0,5 %p/p de nanorefuerzo.

Morfología de las espumas: resultados SEM

Las imágenes de SEM de las espumas preparadas se presentan en la Figura 2. Tanto las muestras de PUF como los nanocompuestos obtenidos exhibieron una estructura de celdas cerradas. La incorporación de CN y ACN dio lugar a espumas con morfología anisotrópica, caracterizada por celdas alargadas en la dirección paralela al crecimiento de la espuma, en concordancia con lo reportado previamente para sistemas similares (Gimenez et al., 2017), mientras que las espumas con PCN mostraron una morfología celular comparable a la del PUF sin nanorefuerzo. En cada imagen se presentan las dimensiones promedio de las celdas en las direcciones paralela (L) y perpendicular (T) al eje de crecimiento (en mm), así como el factor de anisotropía (r = L/T). Los resultados obtenidos permitieron comprobar que las espumas reforzadas con CN y A-CN presentaron factores de anisotropía similares. Por otro lado, la incorporación de nanorrellenos provocó un ligero aumento en el tamaño de celda en todas las series (CN, A-CN y P-CN), lo que sugiere que estos aditivos actúan como sitios de nucleación durante el espumado (Li et al., 2013). Nuevamente, en concordancia con los resultados obtenidos mediante FTIR, los sistemas formulados con P-CN mostraron un comportamiento similar (morfológico en este caso) al de la espuma sin carga.

Propiedades térmicas

Los gráficos de TGA y dTGA correspondientes a PUF y a las espumas nanocompuestas con un 0,5 % en peso de nanorrelleno se observan en la Figura 3(a). La curva dTGA del PUF reveló tres etapas principales de descomposición térmica: un primer pico a 310 °C, atribuido a la degradación de los enlaces uretano; un segundo

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

pico a 359 °C, asociado a la descomposición de enlaces éster/éter por escisión de cadena; y un tercer evento a 452 °C, relacionado con la ruptura de enlaces C–C, en concordancia con lo reportado en estudios previos (Gangoiti & Peruzzo, 2020). La incorporación de CN no provocó cambios significativos en la estabilidad térmica global de las espumas, como se observa en las curvas de TGA, lo cual se confirmó mediante los valores de temperatura de descomposición inicial (IDT) y los índices térmicos T_5 y T_{50} (temperaturas correspondientes a pérdidas de masa del 5 % y 50 %, respectivamente).

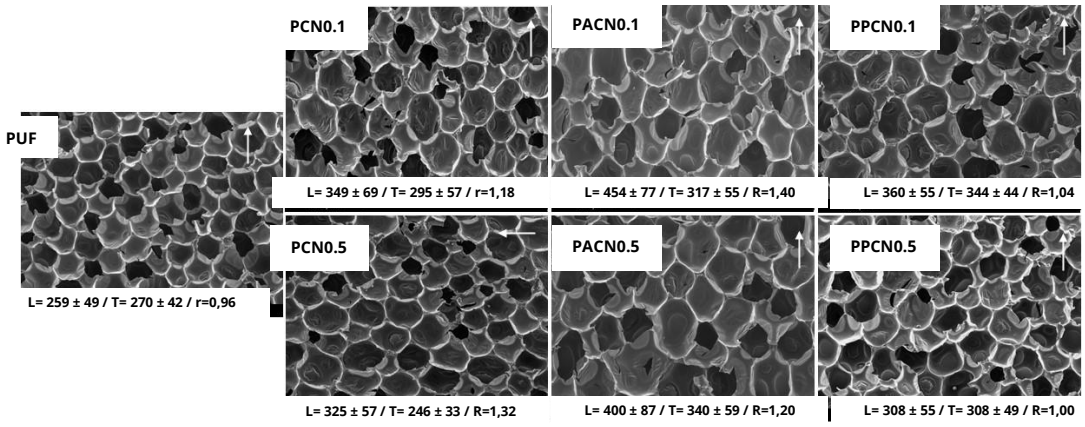
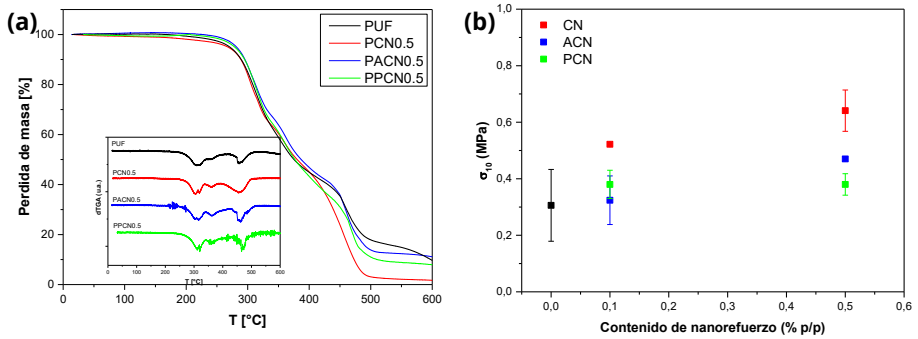


Figura 2. Imágenes de SEM de espumas de poliuretano obtenidas en este trabajo (flecha: dirección de crecimiento).

Propiedades mecánicas

La incorporación del nanorrelleno no modificó significativamente el módulo de Young (E) de las PUF nanocompuestas (aproximadamente 8 MPa). Sin embargo, se observó un aumento del σ_{10} (tensión al 10% de compresión) cuando se utilizó CN como nanorrelleno, mientras que las espumas obtenidas con CN modificados mantuvieron un σ similar independientemente del contenido de nanorrelleno (Figura 3b). Estas observaciones se confirmaron cuando se tuvo en cuenta la densidad para obtener la tensión específica (σ_{10}/d) y el módulo específico (E/d) (Figura 3c). De hecho, los nanocompuestos basados en CN presentaron una mejora importante en ambos parámetros probablemente relacionada con la posibilidad de formar enlaces uretano entre el CN y la matriz polimérica. Por otra parte, la incorporación de A-CN o P-CN produjo un ligero aumento en los parámetros de propiedades mecánicas específicas, más pronunciado en el caso del ACN, indicando que, si bien la presencia de las cadenas alquílicas impide la formación de nuevos enlaces no le impide actuar como nanorefuerzo de la matriz poliuretánica.



(c)

Muestra	$\sigma_{10\%}$/d (kN.m.Kg^{-1})	E/d (kN.m.Kg^{-1})
0	2,78	56.9
CN-0.2	4.53	83,7
CN-0.5	6.05	81.3
ACN-0.2	3,37	56.3
ACN-0.5	4,65	46.5
PCN-0.2	3,30	66.8
PCN-0.5	3.36	71.1

Figura 3. Curvas de TGA y dTGA (a), esfuerzo al 10% de compresión (b) y propiedades mecánicas especificas (c).

Conclusiones

Por acilación de CN fue posible preparar derivados organomodificados de este nanomaterial por incorporación de cadenas hidrocarbonadas con 2 y 16 átomos de carbono, alcanzándose un 60% derivatización. La incorporación de los nanomateriales en espumas de poliuretano basadas en aceite de ricino no afectó a la cinética de formación ni a las propiedades térmicas de los sistemas nanocompuestos preparados. Sin embargo,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

otras propiedades como la organización interna, morfología y propiedades mecánicas se vieron afectadas en función del tipo de nanorefuerzo empleado. En conjunto, nuestros resultados actuales demuestran que las propiedades de las espumas de PUF nanocompuestas dependen de la longitud de la cadena alquílica incorporada al nanorefuerzo, sugiriendo que los grupos -OH superficiales de los CN son importantes al momento de producir cambios en las propiedades.

Referencias

Ahmadi, M., Behzad, T., Bagheri, R., & Heidarian, P. (2018). Effect of cellulose nanofibers and acetylated cellulose nanofibers on the properties of low-density polyethylene/thermoplastic starch blends. Polymer International, 67(8), 993–1002. https://doi.org/10.1002/pi.5592

Bach, M. J., Barbosa, K. T., Fonseca, C. da S., Gatto, D. A., Beltrame, R., Missio, A. L., Labidi, J., & Delucis, R. de A. (2025). Nanocrystalline Cellulose Reinforcement and Constrained Expansion to Enhance Mechanical Performance of Rigid Polyurethane Foams for Sandwich Panel Applications. Materials, 18(9). https://doi.org/10.3390/ma18091950

Benavides, S., Armanasco, F., Cerrutti, P., & Chiacchiarelli, L. M. (2021). Nanostructured rigid polyurethane foams with improved specific thermo-mechanical properties using bacterial nanocellulose as a hard segment. Journal of Applied Polymer Science, 138(22). https://doi.org/10.1002/app.50520

Börjesson, M., & Westman, G. (2015). Crystalline Nanocellulose — Preparation, Modification, and Properties. In Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends. InTech. https://doi.org/10.5772/61899

Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B. M., Bismarck, A., Blaker, J. J., Pothan, L. A., Leao, A. L., de Souza, S. F., & Kottaisamy, M. (2011). Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. Bioresource Technology, 102(2), 1988–1997. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.030

Gan, L., Liao, J., Lin, N., Hu, C., Wang, H., & Huang, J. (2017). Focus on Gradientwise Control of the Surface Acetylation of Cellulose Nanocrystals to Optimize Mechanical Reinforcement for Hydrophobic Polyester-Based Nanocomposites. ACS Omega, 2(8), 4725–4736. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00532

Gangoiti, M. V., & Peruzzo, P. J. (2020). Cellulose nanocrystal reinforced acylglycerol-based polyurethane foams. Express Polymer Letters, 14(7), 638–650. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.52

Gimenez, R. B., Leonardi, L., Cerrutti, P., Amalvy, J., & Chiacchiarelli, L. M. (2017). Improved specific thermomechanical properties of polyurethane nanocomposite foams based on castor oil and bacterial nanocellulose. Journal of Applied Polymer Science, 134(25). https://doi.org/10.1002/app.44982

Kim, J. H., Shim, B. S., Kim, H. S., Lee, Y. J., Min, S. K., Jang, D., Abas, Z., & Kim, J. (2015). Review of nanocellulose for sustainable future materials. In International Journal of Precision Engineering and Manufacturing - Green Technology (Vol. 2, Issue 2, pp. 197–213). Korean Society for Precision Engineering. https://doi.org/10.1007/s40684-015-0024-9

Li, S., Li, C., Li, C., Yan, M., Wu, Y., Cao, J., & He, S. (2013). Fabrication of nano-crystalline cellulose with phosphoric acid and its full application in a modified polyurethane foam. Polymer Degradation and Stability, 98(9), 1940–1944. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.017

Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. Chemical Society Reviews, 40(7), 3941–3994. https://doi.org/10.1039/c0cs00108b

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Adsorción de Negro de Eriocromo T sobre películas nanoporosas de Al_2O_3 sintetizadas con diferentes electrolitos

Adsorption of Eriochrome Black T on nanoporous Al_2O_3 films synthesized with different electrolytes

Presentación: 10/08/2025

Lara Camila Dwojak [1,2,3]
camidwojak@gmail.com

Director: F. Bruera[1,2,4] **, Tutores: G. Kramer**[2,3,4] **y P. Zapata** [1,2,4]

1. Instituto de Biotecnología Misiones “Dra. María Ebe Reca” (INBIOMIS), Laboratorio de Biotecnología Molecular. Misiones, Argentina.
2. Universidad Nacional de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Misiones, Argentina.
3. Instituto de Materiales de Misiones (IMaM), Programa de Materiales y Fisicoquímica (PROMyF). Misiones, Argentina.
4. CONICET, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Las películas nanoporosas de óxido de aluminio anódico (OAA) pueden sintetizarse mediante oxidación electroquímica del aluminio o sus aleaciones, utilizando como electrolitos ácido oxálico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Las propiedades fisicoquímicas y morfológicas del óxido (tamaño de poro, porosidad y espesor) dependen marcadamente del tipo de electrolito y las condiciones de síntesis (temperatura, voltaje y tiempo de anodización). En este trabajo se busca evaluar el rendimiento de la adsorción de Negro de eriocromo T (NET) como contaminante modelo, utilizando películas de OAA de diferentes características, obtenidas en ácido oxálico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico a distintos voltajes y temperaturas.

Palabras clave: Óxido de aluminio, oxidación anódica, nanoadsorbente.

Abstract

Nanoporous anodic aluminum oxide (AAO) films were synthesized via electrochemical oxidation of aluminum and its alloys using oxalic, sulfuric, and phosphoric acids as electrolytes. The physicochemical and morphological properties of the oxide, including pore size, porosity, and thickness, were found to be strongly influenced by the electrolyte type and synthesis parameters such as temperature, voltage, and anodizing time. In this study, the adsorption performance of Eriochrome Black T was assessed as a model contaminant. AAO films with distinct structural characteristics, obtained under different electrolyte conditions and processing variables, were evaluated to establish the relationship between synthesis parameters and adsorption efficiency.

Keywords: Aluminum oxide, anodic oxidation, nanoadsorbent

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Como consecuencia del crecimiento descontrolado de las actividades industriales que desatienden las consideraciones ambientales, se vierten al ecosistema grandes volúmenes de aguas residuales que contienen contaminantes altamente tóxicos (Solmaz, 2024). Entre estos, los colorantes sintéticos se destacan por su alta estabilidad, persistencia en el ambiente y baja biodegradabilidad, lo que dificulta su remoción mediante los tratamientos convencionales. Su compleja estructura química les confiere resistencia frente a la fotodegradación, la acción de agentes químicos y los procesos biológicos aeróbicos comúnmente utilizados en plantas de tratamiento (Robinson et al, 2001). Además, muchos de estos compuestos presentan propiedades mutagénicas y carcinogénicas, lo que incrementa su impacto negativo sobre los ecosistemas acuáticos y la salud humana. Dentro de este grupo, el NET, ampliamente utilizado en el teñido de multifibras, nailon, lana y seda, representa un modelo característico de los colorantes azoicos aniónicos, conocidos por su persistencia y dificultad de eliminación, lo que resalta la necesidad de buscar alternativas de tratamiento más eficaces y sostenibles (Kusumlata et al., 2024; Khalid et al., 2018).

Frente a esta problemática, se han propuesto diversas tecnologías para la eliminación de colorantes de los efluentes industriales, como la coagulación, la oxidación avanzada, la separación por membranas, los tratamientos biológicos y la ozonización. Sin embargo, la adsorción ha demostrado ser una de las estrategias más eficaces debido a su simplicidad operativa, bajo costo, alta eficiencia y versatilidad para tratar diferentes tipos de contaminantes (Khan et al., 2024). Este proceso, basado en la interacción de los colorantes con superficies sólidas mediante mecanismos físicos o químicos, puede adaptarse fácilmente a los sistemas de tratamiento de aguas ya existentes (Cavalcante et al., 2024).

Entre los distintos materiales adsorbentes, el AAO se presenta como una alternativa prometedora, gracias a su alta área superficial específica, porosidad, estabilidad térmica y resistencia química. Estas propiedades lo posicionan como un material versátil para el diseño de recubrimientos nanoporosos aplicables a la remoción de colorantes (Wang et al., 2008; Fernandes et al., 2021; Cavalcante et al., 2024). Este nanomaterial puede ser sintetizado de manera sencilla y económica mediante el proceso de oxidación anódica, generando una película porosa nanoestructurada cuyas propiedades morfológicas pueden ser controladas a través de los parámetros de síntesis. Esta capacidad de ajuste confiere al material una elevada versatilidad para la formación de piezas con configuraciones complejas, que pueden emplearse como medios adsorbentes o integrarse en sistemas de tratamiento de efluentes a distintas escalas. Asimismo, estas películas presentan la ventaja de poder ser regeneradas con facilidad, permitiendo su reutilización (Kramer et al., 2025).

En este contexto, el objetivo de este trabajo es evaluar la capacidad adsorbente del OAA frente al colorante aniónico NET, utilizando películas obtenidas por oxidación anódica en tres tipos de electrolitos: ácido sulfúrico, ácido oxálico y ácido fosfórico. Para ello, se estudia la influencia de las condiciones de síntesis (particularmente el voltaje y la temperatura aplicados durante la anodización) sobre las propiedades morfológicas del material y su desempeño como adsorbente. Las pruebas de decoloración del NET se realizaron a diferentes temperaturas de operación y bajo agitación constante, con el fin de analizar cómo estas variables afectan la eficiencia del proceso. Este enfoque experimental busca establecer la relación entre las condiciones de obtención del OAA y su eficacia en la remoción del colorante, aportando información útil para el desarrollo de tecnologías de tratamiento de efluentes más eficientes y sostenibles

Desarrollo

Materiales y Métodos

Síntesis del óxido de Aluminio Anódico Nanoporoso

Como sustrato se utilizó una lámina de aleación de aluminio comercial AA1050 (99,5% de pureza), con dimensiones de 15 cm de longitud, 1cm de ancho y 0,3 cm de espesor. Sus bordes se desbastaron mecánicamente en una pulidora rotativa a 250 rpm, utilizando lijas de carburo de silicio (SiC) con granulometría decreciente desde #220 a #1500. La muestra se sometió a un baño de ultrasonido con agua destilada y etanol durante 5-10 min y se moldeó en espiral antes del tratamiento electroquímico.

La síntesis de OAA se realizó por triplicado mediante anodización en un solo paso durante 1 hora, con agitación constante bajo las siguientes condiciones: 1) Ácido oxálico 0,3 M a 40 °C y 30 V (Bruera et al., 2019), 2) ácido fosfórico 0,4 M a 20 °C y 50 V, y 3) ácido sulfúrico 1 M a 10 °C y 20 V (Eessaa et al., 2023).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tras la anodización, se eliminó la porción no anodizada mediante corte mecánico, obteniéndose muestras completamente recubiertas con OAA.

Preparación de la solución del colorante negro de eriocromo T

Se preparó una solución madre de NET con una concentración de 400 mg·L^{-1}. A partir de esta, se obtuvo una solución diluida de 16 mg·L^{-1}. Las concentraciones de NET antes y después de los ensayos de adsorción se determinaron mediante espectrofotometría UV-Vis (Shimadzu UV-1800, Japón) a 532 nm utilizando la curva de calibración reportada por Kramer et al., 2025.

Caracterización de los recubrimientos de OAA

La caracterización morfológica de las películas anodizadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, SUPRA 40, Carl Zeiss, Alemania), siguiendo el procedimiento descrito por Kramer et al., 2025. Para la identificación de los grupos funcionales superficiales se realizó espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu IRPrestige-21) en el rango de 4000–600 cm^{-1}.

Ensayo de decoloración

Los ensayos de adsorción se realizaron empleando 30 mL de una solución diluída de NET de concentración 16 mg·L^{-1}, junto con un adsorbente de OAA montado en espiral con un área superficial total de 30 cm^2. Las pruebas se efectuaron a 500 rpm y a dos temperaturas: a 20 °C, con medición de la adsorbancia a las 6 horas; y a 60 °C, con medición a las 3 horas. Tanto la concentración inicial (C_0) como la concentración a tiempo final t (C_t) se determinaron mediante espectrofotometría UV-Vis a 532 nm. A partir de los datos obtenidos, se calculó la eficiencia de remoción (%R) para cada caso, según (Solmaz et al., 2024; Li et al., 2019):

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \qquad (C_0 \text{ y } C_t \text{ en mg·L}^{-1}) \qquad (1)$$

Resultados

En la Fig. 1 a, b y c se presentan las micrografías SEM del OAA sintetizado en diferentes electrolitos. En todos los casos pudo identificarse una estructura conformada por un patrón irregular de nanoporos de diámetro de poro (dp) entre 21 y 57 nm y porosidad (P) entre 21 y 43,7 %.

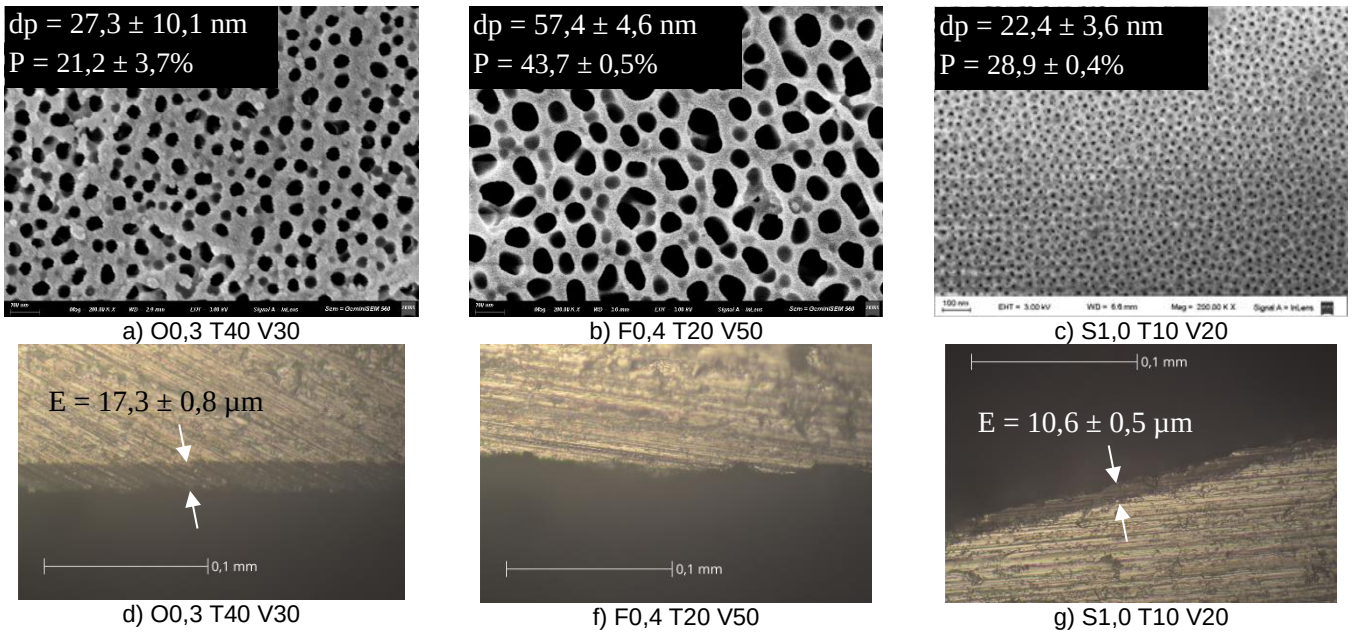


Figura 1: Micrografías SEM del OAA nanoporoso obtenido en diferentes electrolitos (a-c) y micrografías ópticas de sus correspondientes espesores E (d-g).

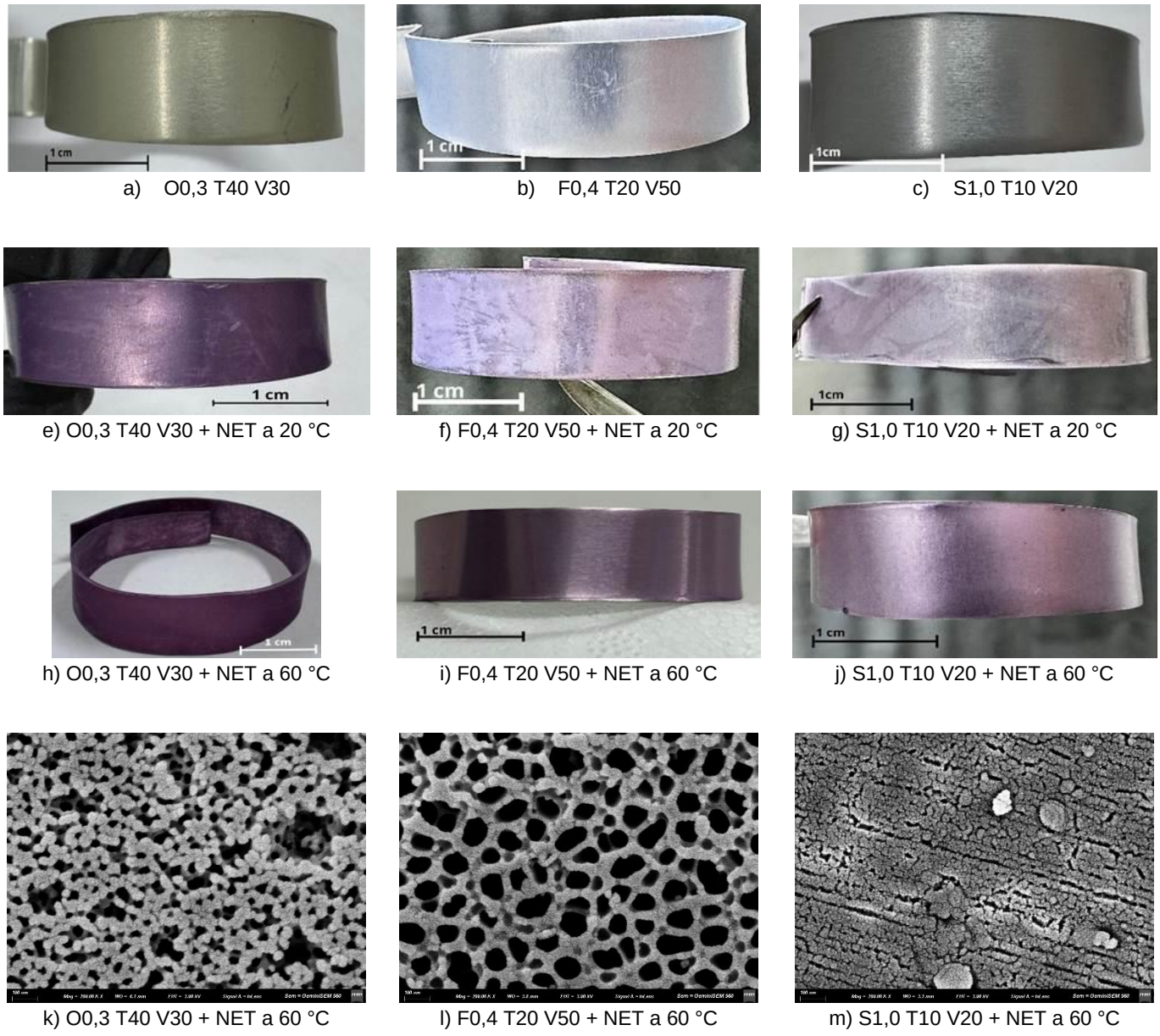
Por otro lado, el espesor de las películas de OAA (E) fue variable, dependiendo de las condiciones de anodización, como se muestra en la Fig. 1, d-g. Cabe destacar que el espesor de la película sintetizado en ácido

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

fosfórico no pudo determinarse con una magnificación de 40X y puede inferirse que se trata de una película mucho más delgada en comparación con las demás.

Macroscópicamente las muestras anodizadas en ácido oxálico, fosfórico y sulfúrico se diferencian por una coloración dorada (Fig. 2-a), tornasolada (Fig. 2-b) y blanquecina (Fig. 2-c), respectivamente. Luego de la adsorción de NET, pudo observarse la aparición del colorante sobre la superficie del óxido que se vuelve más intenso al aumentar la temperatura del tratamiento de 20 a 60 °C (Fig. 2 e-j).

Estos resultados pueden contrastarse con la eficiencia de remoción del OAA de la Fig. 3-a. De esta manera, se comprueba que las muestras sintetizadas en ácido oxálico presentaron el mayor porcentaje de remoción de NET, alrededor del 76 % a 20 °C y del 99% a 60 °C.



a) O0,3 T40 V30 b) F0,4 T20 V50 c) S1,0 T10 V20

e) O0,3 T40 V30 + NET a 20 °C f) F0,4 T20 V50 + NET a 20 °C g) S1,0 T10 V20 + NET a 20 °C

h) O0,3 T40 V30 + NET a 60 °C i) F0,4 T20 V50 + NET a 60 °C j) S1,0 T10 V20 + NET a 60 °C

k) O0,3 T40 V30 + NET a 60 °C l) F0,4 T20 V50 + NET a 60 °C m) S1,0 T10 V20 + NET a 60 °C

Figura 2: Fotografías (a-j) y micrografías SEM (k-m) de las muestras de OAA obtenidas en ácido oxálico, fosfórico y sulfúrico en diferentes condiciones de tratamiento con NET.

Por otro lado, las muestras sintetizadas en fosfórico y sulfúrico presentaron una baja capacidad de adsorción con valores de %R menores al 30% a 20°C. Adicionalmente, estos óxidos presentaron un comportamiento diferente con el aumento de la temperatura a 60°C, obteniéndose un aumento en la concentración del colorante luego del tratamiento, a pesar de que las imágenes mostraron una mayor coloración a dicha temperatura (Fig. 2 i y j). Esto podría significar adsorción y la transformación química de las moléculas del colorante en presencia

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

del OAA debido a los valores de %R negativos (no se muestran), siendo necesario mayores estudios para su entendimiento.

En la Fig. 3-b se pueden observar los espectros obtenidos mediante ensayos de FTIR. Para el caso de estudio de la presencia de especies aniónicas dopantes insertadas durante el anodizado, las bandas más interesantes se encuentran en la zona de 1600 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} (Mata-Zamora y Saniger, 2005). La muestra anodizada en oxálico, presentó picos ubicados en la zona entre 1550 cm^{-1} y 1460 cm^{-1} característicos de la presencia de aniones oxalatos (bandas de estiramiento propios de los aniones carboxilato). El espectro para los óxidos obtenidos con ácido sulfúrico como electrolito mostraron una banda no resuelta centrada en 1150 cm^{-1}, indicando esto la presencia de iones sulfato sobre la superficie del óxido. Por otro lado, el espectro obtenido de la muestra anodizada con fosfórico no presentó bandas y picos característicos, evidenciándose la ausencia de grupos funcionales sobre la superficie.

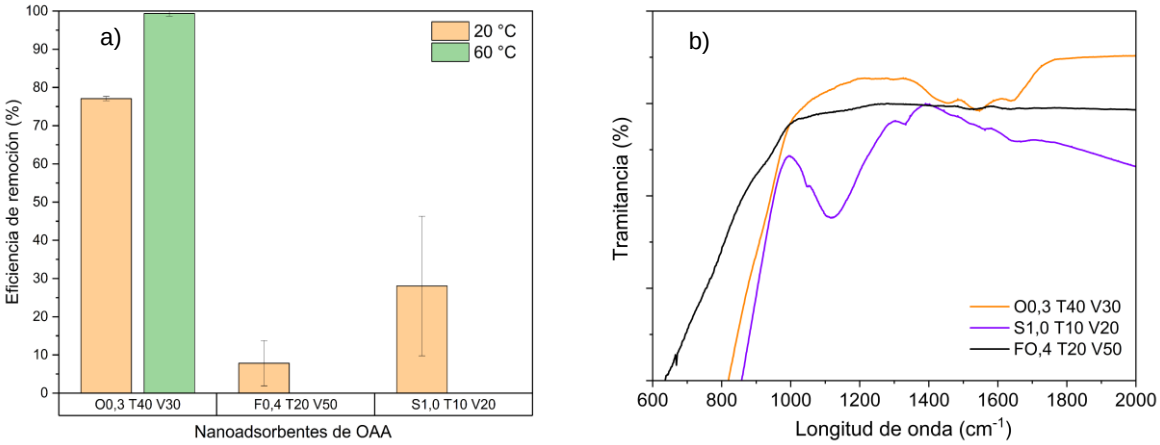


Figura 3: Eficiencia de remoción de NET utilizando diferentes OAA como nanoadsorbentes a 20 y 60 °C (a) y espectros de FTIR para las muestras anodizadas en los diferentes electrolitos (b).

Conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio evidencian que las propiedades morfológicas del OAA influyen de manera significativa en su capacidad para adsorber el colorante NET. En particular, las películas sintetizadas en ácido oxálico presentaron los mejores resultados de remoción, alcanzando eficiencias del 76 % a 20 °C y hasta un 99 % a 60 °C. Esta elevada capacidad adsorbente puede atribuirse a una combinación favorable de la porosidad y la presencia de grupos funcionales oxalato en la superficie del material.

En contraste, las películas obtenidas en ácido fosfórico y ácido sulfúrico mostraron una capacidad de adsorción menor, acompañada de un comportamiento anómalo a temperaturas elevadas, lo cual sugiere posibles procesos de interacción o transformación química del colorante que requieren estudios adicionales para su correcta interpretación.

Estos ensayos aportan información preliminar imprescindible para continuar con estudios sobre el desempeño del material en sistemas más complejos o a mayor escala, teniendo en cuenta que es necesario profundizar el análisis para esclarecer completamente los mecanismos involucrados en el proceso de adsorción.

Referencias

Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. (2019). Synthesis and Morphological Characterization of Nanoporous Aluminum Oxide Films by Using a Single Anodization, Step. Coatings, 9, 115. https://doi.org/10.3390/coatings9020115

Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. (2020). Evaluation of the Influence of Synthesis Conditions on the Morphology of Nanostructured Anodic Aluminum Oxide Coatings on Al 1050. Surf. Interfaces, 18, 100448. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100448

Cavalcante, L.C.; De Carvalho, K.Q.; Bassetti, F.J.; Coral, L.A.A. (2024). Kinetic, Isothermal and Thermodynamic Studies of Reactive Black 5 Removal Using Rice Husk Ashes and Powdered Activated Carbon. Desalin. Water. Treat., 320, 100606. https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100606

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Eessaa, A. K., & El-Shamy, A. M. (2023). Review on fabrication, characterization, and applications of porous anodic aluminum oxide films with tunable pore sizes for emerging technologies. Microelectronic Engineering, 279, 112061. https://doi.org/10.1016/j.mee.2023.112061

Fernandes, E.P.; Silva, T.S.; Carvalho, C.M.; Selvasembian, R.; Chaukura, N.; Oliveira, L.M.T.M.; Meneghetti, S.M.P.; Meili, L. (2021). Efficient Adsorption of Dyes by γ-Alumina Synthesized from Aluminum Wastes: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics and Toxicity Assessment. J. Environ. Chem. Eng., 9, 106198. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106198

Khalid, A., Zubair, M., & Ihsanullah. (2018). A comparative study on the adsorption of Eriochrome Black T dye from aqueous solution on graphene and acid-modified graphene. Arabian Journal of Science and Engineering, 43(4), 2167–2179. https://doi.org/10.1007/s13369-017-2543-x

Khan, A.; Ju, P.; Han, Z.; Ni, C. A. (2024). Comprehensive Review on Adsorptive Removal of Azo Dyes Using Functional Materials. AQUA Water Infrastruct. Ecosyst. Soc. 2024, 73, 266–285 https://doi.org/10.2166/aqua.2024.292

Kramer, G.R.; Bruera, F.A.; Zapata, P.D.; Ares, A.E. (2025). Aluminum Oxide Coatings as Nanoadsorbents for the Treatment of Effluents Colored with Eriochrome Black T. Coatings, 15, 488. https://doi.org/10.3390/coatings15040488

Kusumlata; Ambade, B.; Kumar, A.; Gautam, S. (2024). Sustainable Solutions: Reviewing the Future of Textile Dye Contaminant Removal with Emerging Biological Treatments. Limnol. Rev., 24, 126–149. https://doi.org/10.3390/limnolrev24020007

Li, N.; Li, X.; Yang, Y.; Liu, Y.; Zhao, L.; Zhou, Z. (2019). Adsorption-Desorption Behavior of Silver Ions on Stainless Steel as a Proxy for Disinfection of Domestic Hot Water. Desalin. Water. Treat., 151, 230–241. https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23741

Mata-Zamora, M.E. and J.M. Saniger, (2005). Thermal evolution of porous anodic aluminas: a comparative study. Revista Mexicana de Física, 51(5), 502-509.

Mittal, A., & Gupta, V. K. (2010). Adsorptive removal and recovery of the azo dye Eriochrome Black T. Environmental Toxicology and Chemistry, 92(9), 1813–1823. https://doi.org/10.1080/02772248.2010.485998

Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. (2001). Remediation of Dyes in Textile eÇuent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. Bioresour. Technol., 77, 247–255. https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00080-8

Solmaz, A. (2024). Adsorption of Methylene Blue and Eriochrome Black T onto Pinecone Powders (Pinus Nigra Arn.): Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies. Processes, 12, 2044 https://doi.org/10.3390/pr12092044

Wang, B.; Hu, Y.; Xie, L.; Peng, K. (2008). Biosorption Behavior of Azo Dye by Inactive CMC Immobilized Aspergillus Fumigatus Beads. Bioresour. Technol., 99, 794–800. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.043

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Optimización de la adsorción de plomo en flujo continuo mediante la aplicación de diseño estadístico de experimentos

Optimization of lead adsorption in continuous flow using statistical experimental design

Presentación: 26/08/2025

Marco Schmieder, Cristal Villarrubia
marcoandre266@gmail.com

Tutora: Melisa Romano, Co-Directora: Valeria Corne, Directora: Ma. Del Carmen García

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Grupo de Investigación en Química y Ambiente, Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

Resumen

La contaminación de los cursos de agua por metales pesados, como el plomo, representa una problemática ambiental crítica debido a su toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación. En este trabajo se estudió la adsorción de plomo en flujo continuo utilizando cáscara de arroz como adsorbente con el objetivo de obtener datos preliminares sobre el comportamiento del proceso en un reactor de lecho fijo.

Se aplicó un diseño factorial completo 2^3, evaluando el efecto de la concentración inicial del contaminante, la altura del lecho y el caudal de alimentación sobre el tiempo de saturación del sistema. El análisis estadístico evidenció que los tres factores principales influyen significativamente en el proceso. Los resultados obtenidos demuestran la utilidad del diseño experimental como herramienta para analizar procesos multivariables y resaltan el potencial de la cáscara de arroz como un adsorbente económico y sostenible para la remoción de metales pesados en sistemas acuosos.

Palabras clave: Adsorción, plomo, cáscara de arroz, flujo continuo, diseño factorial

Abstract

The contamination of water bodies by heavy metals, such as lead, is a critical environmental issue due to their toxicity, persistence and tendency to bioaccumulate. This work investigates continuous flow lead adsorption using rice husk as an adsorbent, aiming to obtain preliminary data on the process behavior in a fixed-bed reactor.

A 2^3 full factorial design was used to evaluate the effect of initial contaminant concentration, bed height, and feed flow rate on the system saturation time. Statistical analysis showed that all three main factors significantly influence the process. These findings demonstrate the effectiveness of experimental design as a powerful tool for analyzing multivariable systems and highlight the potential of rice husk as an economical and sustainable adsorbent for heavy metals removal from aqueous systems.

Keywords: Adsorption, lead, rice husk, continuous flow, factorial design

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La contaminación del agua por metales pesados constituye una de las problemáticas ambientales más relevantes a nivel global, debido a la toxicidad, persistencia y capacidad de bioacumulación de estos elementos en los ecosistemas. Entre ellos, el plomo (Pb) se destaca por su amplio uso industrial y agrícola, y por los severos efectos que provoca en la salud humana y en la biodiversidad, incluso a bajas concentraciones (Singh & Bhateria, 2020). A diferencia de otros contaminantes, los metales pesados no son biodegradables, por lo que tienden a acumularse en los cuerpos de agua y en la cadena alimentaria, generando importantes riesgos para la salud (Abubakar *et al.*, 2024).

Ante esta situación, el desarrollo de tecnologías eficientes, económicas y sostenibles para la remoción de metales pesados en aguas residuales se ha convertido en una necesidad prioritaria. Entre las distintas alternativas, la adsorción ha demostrado ser una de las más eficaces, especialmente cuando se utilizan materiales de bajo costo, alta disponibilidad y bajo impacto ambiental (Ngeno *et al.*, 2022). En este contexto, la cáscara de arroz surge como una opción promisoria como adsorbente, dado que es un residuo agrícola producido en grandes cantidades en regiones como Entre Ríos, Argentina. Su composición química, rica en celulosa, lignina y sílice, le confiere una superficie activa con sitios de unión capaces de fijar metales pesados. El aprovechamiento de este residuo no solo contribuye a la remediación ambiental, sino que también promueve una gestión más eficiente y circular de los desechos agroindustriales.

De esta manera, el objetivo del presente trabajo fue obtener datos preliminares sobre el comportamiento del proceso de adsorción de plomo en un sistema de flujo continuo, empleando un reactor de lecho fijo empacado con cáscara de arroz como adsorbente. La investigación se centró en evaluar la influencia de distintas variables operativas sobre el tiempo de saturación del lecho, con el fin de generar información técnica relevante que contribuya al diseño y optimización del proceso.

Desarrollo

Materiales y métodos

Preparación del adsorbente y el adsorbato

Como material adsorbente se utilizó cáscara de arroz natural, proveniente de una planta arrocera de Concepción del Uruguay (Entre Ríos). Al llegar al laboratorio, el sólido fue lavado con agua destilada para eliminar residuos y compuestos solubles, y posteriormente secado en estufa a 80 °C. Finalmente, el material seco fue almacenado en recipientes herméticos para su conservación y uso en los ensayos de adsorción.

La solución conteniendo el contaminante a remover se preparó disolviendo la cantidad necesaria de nitrato plumboso ($Pb(NO_3)_2$) en agua destilada, manteniendo el pH del medio sin modificar.

Columna de adsorción

Se utilizó una jeringa de 60 mL para contener el lecho fijo conformado por el material adsorbente. La solución del contaminante fue impulsada a través de la columna mediante una bomba peristáltica, estableciendo un flujo descendente. En el extremo superior de la columna se colocaron perlas de vidrio sobre el lecho de cáscara de arroz, con el objetivo de evitar el desplazamiento del adsorbente por flotación y favorecer una distribución homogénea de la solución al ingresar en contacto con el medio adsorbente. Una vez iniciado el ensayo, se recolectaron muestras del efluente a intervalos de tiempo variables hasta alcanzar la saturación del lecho. La concentración de plomo en las muestras fue determinada por espectroscopia de absorción atómica, utilizando una llama aire-acetileno y una longitud de onda de 283,3 nm.

Diseño de experimento

Con el objetivo de evaluar el efecto de los factores que intervienen en el proceso de adsorción, así como sus posibles interacciones, se implementó un diseño factorial completo, que contempla todas las combinaciones posibles entre los niveles alto y bajo de cada factor en estudio. Si se denomina k al número de factores, la cantidad total de combinaciones está dada por 2^k, lo que representa el número de experimentos necesarios.

En este estudio se analizaron tres factores (k = 3): la concentración inicial del contaminante (C_0), la altura del lecho adsorbente (H) y el caudal de alimentación del afluente (Q). Como variable respuesta se consideró el tiempo de saturación (t_s), definido para un valor de $C/C_0 = 0,85$. Los niveles evaluados para cada factor se presentan en la Tabla 1.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1: Factores y niveles empleados en el diseño factorial completo.

Factor	Símbolo	Nivel	
		Alto	Bajo
Concentración inicial [mg/L]	C_0	10	5
Altura de lecho [cm]	H	9	4,5
Caudal [mL/min]	Q	50	25

Los datos se analizaron con el programa MINITAB® 18. Se realizó el análisis de la varianza (ANOVA) con α = 0,05. Se verificó la significancia de efectos principales e interacciones.

Resultados y discusión

Mediante la aplicación de un diseño factorial completo 2^3, se identificaron los factores que presentan mayor influencia en el proceso de biosorción de plomo en flujo continuo utilizando cáscara de arroz como medio adsorbente. En la Tabla 2 se detallan las condiciones operativas de la columna para cada ensayo realizado, junto con los valores obtenidos de tiempo de saturación (α=0,05). Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (20 ± 4 °C) y a pH natural (5,5), sin ajuste químico, lo cual representa condiciones cercanas a las de aguas residuales levemente ácidas.

Tabla 2: Condiciones experimentales del diseño factorial completo 2^3.

Ensayo	C_0 [mg/L]	H [cm]	Q [mL/min]	t_s [min]
1	5	9	50	195
2	10	4,5	50	16
3	10	9	25	240
4	10	4,5	25	82,5
5	5	4,5	25	180
6	5	4,5	50	70
7	5	9	25	375
8	10	9	50	85

Los resultados del análisis de la varianza para el modelo ajustado se muestran en la Tabla 3. En ella, se observa que el modelo es estadísticamente significativo, con un valor de p de 0,040. Además, los tres factores principales evaluados presentaron valores de p inferiores a 0,05, indicando que cada uno ejerce un efecto significativo sobre la variable respuesta.

Tabla 3: Análisis de varianza (ANOVA) del diseño factorial completo.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	94507,9	15751,3	368,18	0,040
Lineal	3	89688,3	29896,1	698,81	0,028
Q	1	32704,0	32704,0	764,45	0,023
H	1	37332,8	37332,8	872,64	0,022

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

C_0	1	19651,5	19651,5	459,35	0,030
Interacciones de 2 términos	3	4819,6	1606,5	37,55	0,119
Q*H	1	3140,3	3140,3	73,40	0,074
Q*C_0	1	586,5	586,5	13,71	0,168
H*C_0	1	1092,8	1092,8	25,54	0,124
Error	1	42,8	42,8		
Total	7	94550,7			

Como herramienta complementaria de visualización, se construyó un diagrama de Pareto de efectos estandarizados (Fig. 1), que permite identificar gráficamente los factores más influyentes y contrastarlos con el umbral de significancia estadística (línea roja).

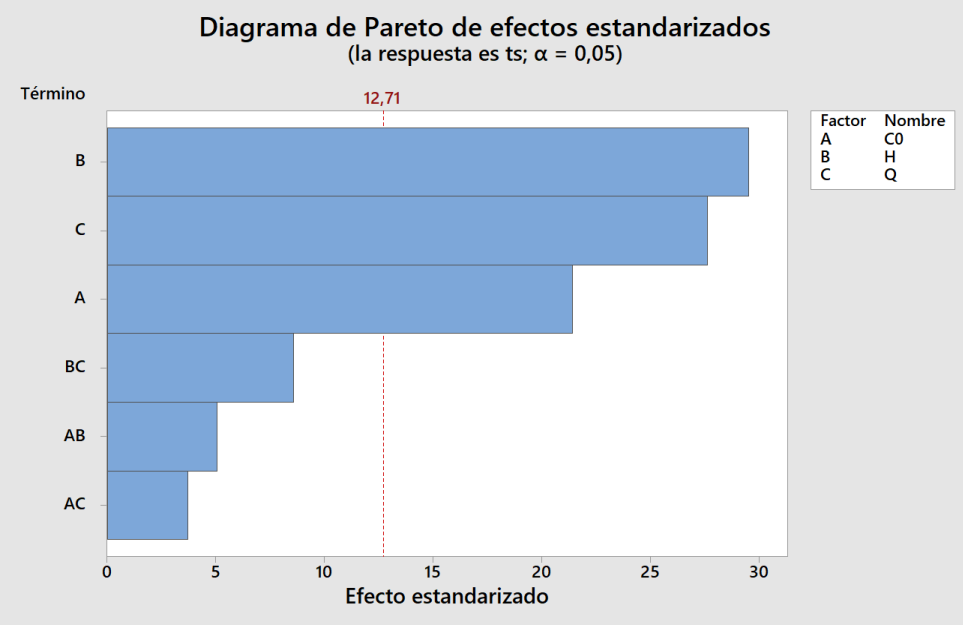


Figura 1: Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la variable respuesta t_s.

Este diagrama confirma la significancia estadística de los efectos principales (C_0, H y Q), cuyos valores superan el umbral crítico. Por otro lado, las interacciones entre factores (C_0H, C_0Q, HQ) no resultaron ser significativas, lo que sugiere que el comportamiento del sistema puede explicarse adecuadamente considerando únicamente los efectos individuales de cada factor. Esta información es especialmente relevante desde el punto de vista operativo, ya que simplifica la optimización del proceso al centrarse en los niveles de los factores principales.

Conclusiones

El diseño factorial completo aplicado en este estudio resultó ser una herramienta eficaz para analizar y optimizar el proceso de adsorción de plomo en flujo continuo utilizando cáscara de arroz como adsorbente. Esta metodología permitió evaluar de manera sistemática el efecto de tres variables operativas sobre el tiempo de saturación del sistema, facilitando así una comprensión más profunda del comportamiento del proceso.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Los resultados evidenciaron que todos los factores principales ejercen una influencia estadísticamente significativa sobre la variable respuesta. En cambio, las interacciones entre factores no mostraron significancia estadística, lo que indica que el sistema puede modelarse adecuadamente considerando los efectos individuales.

Asimismo, este estudio destaca el potencial de la cáscara de arroz, un residuo agroindustrial de alta disponibilidad en la región, como un material adsorbente eficiente, económico y ambientalmente sustentable para la remoción de metales pesados en soluciones acuosas.

Si bien se trata de un estudio preliminar, los resultados obtenidos son alentadores y constituyen una base para futuros trabajos orientados a la optimización y escalado del proceso.

Referencias

Abubakar, M. Y., Ahmad, K. B., Mathew, T. S., Shamsudden, R., Muhammad, H. M., Haladu, M., & Adam, A. B. (2024). Heavy metal pollution in aquatic ecosystems: A review of toxic impacts and remediation strategies. *Kwaghe International Journal of Sciences and Technology*, 1(1), 416–427. https://doi.org/10.58578/kijst.v1i1.3621

Ngeno, E., Mbuci, K., Necibi, M., Shikuku, V., Olisah, C., Ongulu, R., Matovu, H., Ssebugere, P., Abushaban, A., & Sillanpää, M. (2022). Sustainable re-utilization of waste materials as adsorbents for water and wastewater treatment in Africa: Recent studies, research gaps, and way forward for emerging economies. *Environmental Advances*, 9, 100282. https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100282

Singh, R., & Bhateria, R. (2020). Experimental and Modeling Process Optimization of Lead Adsorption on Magnetite Nanoparticles via Isothermal, Kinetics, and Thermodynamic Studies. *ACS Omega,* 5 (19), 10826-10837. https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c00450

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Síntesis anódica de recubrimientos nanoestructurados basados en hierro para el tratamiento de aguas

Anodic synthesis of iron-based nanostructured coatings for water treatment

Presentación: 25/08/2025

Noelia Isabel Kozlowski[1]
noeliakozlowski99@gmail.com

Directora: Marta Irene Litter[2]**, Codirectora: María Laura Vera**[1]**, Tutor: Hernán Darío Traid**[1]

1. Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET- UNaM, Félix de Azara 1552, (3300) Posadas, Misiones, Argentina.
2. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), CONICET- UNSAM, Av. 25 de Mayo y Francia, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El cromo hexavalente (Cr(VI)) es un contaminante altamente tóxico y carcinogénico, comúnmente presente en aguas residuales industriales. En este estudio se sintetizaron recubrimientos nanoestructurados de óxidos de hierro sobre placas de acero de bajo carbono (FeC) mediante oxidación anódica del hierro, con el objetivo de evaluar la eficiencia del material obtenido en la remoción de Cr(VI) en soluciones acuosas. Los recubrimientos se obtuvieron aplicando voltajes de 20 a 60 V durante 5 minutos en una solución de etilenglicol, NH_4F y H_2O. La caracterización se realizó mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. La capacidad de remoción de Cr(VI) (300 µM, pH 3) se evaluó por espectrofotometría a 540 nm utilizando el método de la difenilcarbacida. La mayor remoción (90%) se obtuvo con los recubrimientos sintetizados a 50 V, evidenciando el potencial del material para el tratamiento de aguas contaminadas con Cr(VI).

Palabras clave: cromo hexavalente, descontaminación de agua, nanoestructuras de hierro, oxidación anódica.

Abstract

Hexavalent chromium (Cr(VI)) is a highly toxic and carcinogenic pollutant commonly present in industrial wastewater. In this study, iron oxide nanostructured coatings were synthesized on low-carbon steel (FeC) plates by anodic oxidation of the iron, with the aim of evaluating the efficiency of the resulting material in removing Cr(VI) from aqueous solutions. The coatings were obtained by applying voltages of 20 to 60 V for 5 minutes in a solution of ethylene glycol, NH_4F and H_2O. The characterization was carried out by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The Cr(VI) (300 µM, pH 3) removal capacity was evaluated by spectrophotometry at 540 nm using the diphenylcarbazide method. The best remotion (90%) was achieved with coatings synthesized at 50 V, demonstrating the potential of the material for treating water contaminated with Cr(VI).

Keywords: hexavalent chromium, water decontamination, iron nanostructures, anodic oxidation.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El cromo es un metal pesado utilizado en múltiples procesos industriales, principalmente en la industria metalúrgica para el acabado de metales, en la industria forestal para la conservación de la madera y en la industria de la curtiembre para el tratamiento de cueros. En medios acuosos, las formas químicas más abundantes de cromo son el Cr(III) y el Cr(VI), siendo esta última la de mayor peligrosidad, por su conocida carcinogenicidad. Su presencia en efluentes industriales representa un riesgo ambiental y sanitario, lo que hace necesario aplicar tratamientos adecuados para su remoción (Liu y col., 2010).

Sin embargo, los métodos convencionales de tratamiento de aguas residuales, como la filtración, sedimentación o métodos biológicos, resultan ineficaces para la eliminación de Cr(VI) debido a su alta solubilidad, movilidad y resistencia a la biodegradación. Por ello, se requieren enfoques alternativos que permitan su transformación y/o remoción efectiva (Litter y col., 2016, 2018).

El proceso más utilizado para el tratamiento de Cr(VI) en agua es su reducción a especies de Cr(III), menos tóxicas y menos móviles. En este contexto, el uso de nanomateriales ha cobrado interés en los últimos años. En particular, se ha demostrado que las nanopartículas basadas en hierro, tales como las de hierro cerovalente (nZVI) y los nanoóxidos de hierro (nFeOx), originan reacciones de óxido-reducción combinadas con procesos de adsorción y (co)precipitación (García y col., 2019). Las nanopartículas se usan generalmente en suspensión acuosa, lo que presenta desventajas, especialmente en cuanto a la manipulación, separación y recuperación del sólido y sus productos de reacción luego del proceso de descontaminación, lo que incrementa los costos del tratamiento.

Una alternativa posible consiste en el uso de nanomateriales soportados en forma de recubrimientos facilitando su manipulación y separación, y reduciendo los costos de tratamiento. En este trabajo, se sintetizaron recubrimientos nanoestructurados de óxidos de hierro sobre placas de acero de bajo carbono (FeC) mediante oxidación anódica, con el objetivo de evaluar su capacidad para remover Cr(VI) de soluciones acuosas.

Se presenta la síntesis, caracterización y evaluación de la eficiencia de estos recubrimientos como una propuesta potencialmente viable y de bajo costo para obtener materiales convenientes para el tratamiento de aguas contaminadas con cromo.

Desarrollo

Metodología

Como sustrato se utilizaron placas de FeC de pureza comercial. La preparación metalográfica de las placas incluyó el corte de probetas de $(3{,}5 \times 1)$ cm^2 y 0,5 cm de espesor, el desbaste manual con papeles abrasivos de SiC de granulometría decreciente (#120 - #220 - #320 - #500 - #1000 - #1500) y, finalmente, un pulido hasta terminación especular con pasta de diamante de 6 µm y 1 µm, empleando etilenglicol (EG) como lubricante.

La síntesis de los recubrimientos se realizó mediante oxidación anódica. Las placas de FeC preparadas metalográficamente fueron anodizadas en una celda electroquímica conformada por un recipiente de plástico conteniendo como electrolito una solución de etilenglicol (EG) con 0,1 M de NH_4F + 0,5 M de H_2O (Konno y col., 2016). En este sistema, la placa de FeC funcionó como ánodo y se empleó un alambre de platino como cátodo, como se observa en la Fig. 1. La anodización se llevó a cabo aplicando corriente continua mediante una fuente LPS 360 DD JMB durante 5 minutos a diferentes voltajes (20, 40, 50 y 60 V) para cada placa. En todos los casos, se registró el voltaje y la corriente durante el proceso de anodización.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

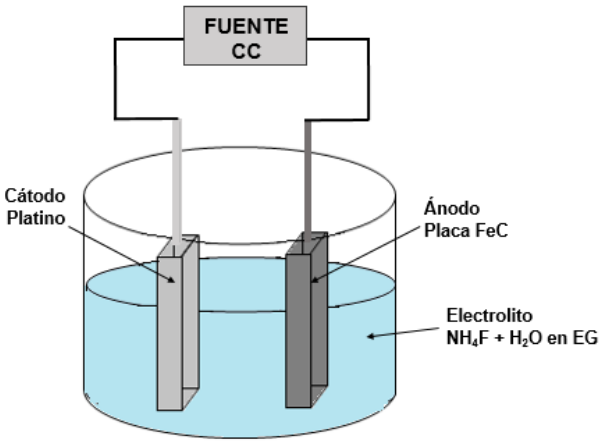


Figura 1: Esquema de celda electroquímica.

Los sustratos y recubrimientos obtenidos se caracterizaron por microscopía óptica (Zeiss Axion Lab. A1), microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio Carl Zeiss Supra 40, y por difracción de rayos X con incidencia rasante de 1 °, empleando un difractómetro Smart Lab Rigaku.

La evaluación de la actividad de los materiales para la remoción de Cr(VI) como contaminante modelo se realizó empleando un arreglo de múltiples reactores en batch con agitación magnética. Cada reactor contenía 25 mL de una solución 300 µM de Cr(VI) a pH 3 (ajustado con H_2SO_4 0,5 N) (García y col., 2019) en la que se sumergieron las placas de FeC recubiertas. Como controles, se realizaron ensayos con la misma solución de Cr(VI) con el sustrato pulido sin recubrimiento y en ausencia de catalizador para evaluar posibles efectos no atribuibles al material. La concentración de Cr(VI) se siguió tomando muestras periódicamente y empleando el método espectrofotométrico de la difenilcarbacida (DFC), midiendo la absorbancia a 540 nm (ASTM, 1999). Las mediciones se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-2600i).

Resultados y Discusión

En la Fig. 2 se presentan imágenes macroscópicas de las placas de FeC, sin y con recubrimientos. En la Fig. 2 (a) se observa la terminación especular del sustrato, como resultado de la preparación metalográfica. En las Fig. 2 (b) a (e) se observan los recubrimientos obtenidos por anodización a diferentes voltajes. Se pueden observar colores de interferencia debidos a la formación de óxidos de hierro sobre el sustrato. Además, en la placa anodizada a 60 V (Fig. 2 (e)) se evidencia desprendimiento del óxido de hierro, observándose el sustrato desnudo en algunos sectores de la placa.

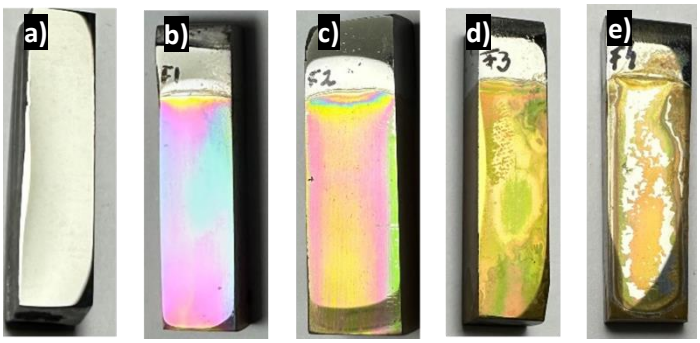


Figura 2: Placas de FeC preparadas metalográficamente: (a) sin anodizado, y anodizadas a (b) 20 V, (c) 40 V, (d) 50 V, (e) 60 V.

En las micrografías MEB de la Fig. 3 se evidencian estructuras a escala nanométrica de diferentes morfologías, obtenidas a los distintos voltajes de anodización. En la placa anodizada a 60 V, se ven fracturas marcadas en la capa de óxidos, lo cual es compatible con los desprendimientos observados en la Fig. 2 (e). Estos desprendimientos podrían deberse a una excesiva formación de óxido que podría haber generado una capa menos estable, con baja adherencia. Konno y col. (2012) han reportado un comportamiento similar, donde voltajes inferiores a 50 V producen estructuras relativamente regulares, mientras que condiciones más agresivas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

dan estructuras con morfologías porosas y desordenadas, que contribuirían a una menor adherencia del recubrimiento.

Si bien algunas zonas de la muestra anodizada a 40 V también presentaron microfisuras (Fig. 3 (b)), éstas no son predominantes ni tan extensas como las producidas a mayor voltaje (Fig. 3 (d)).

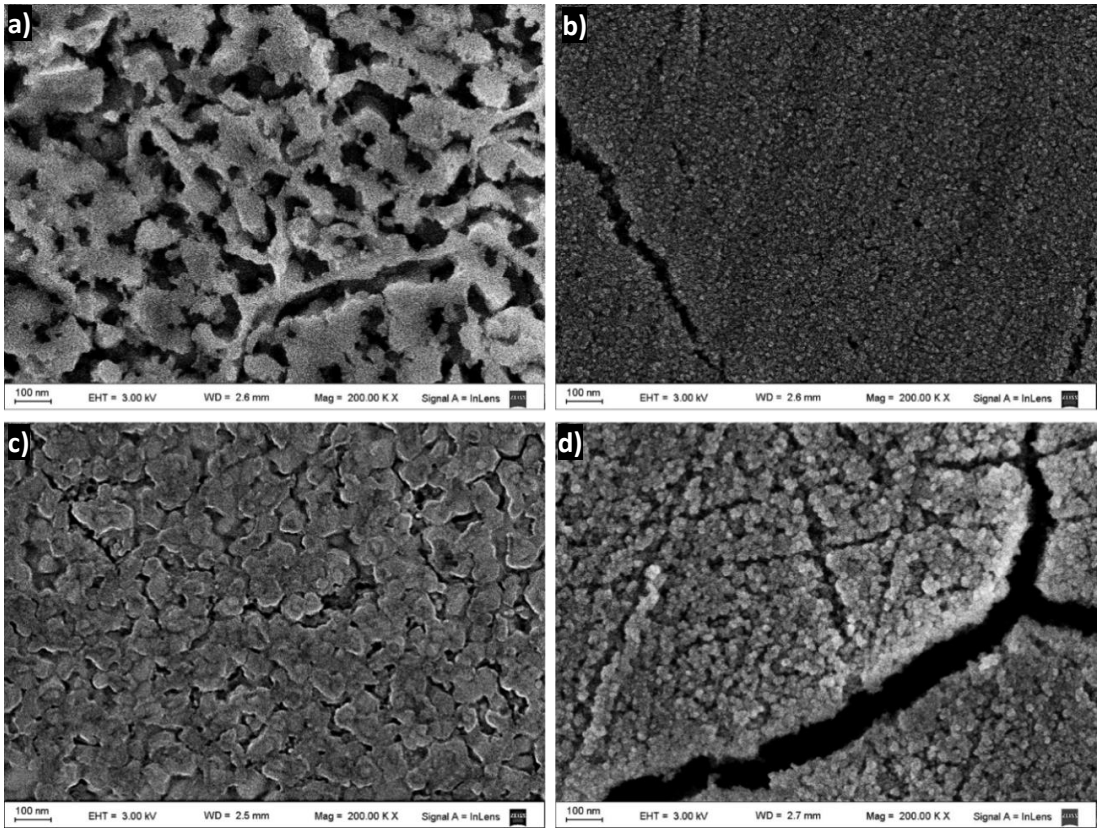


Figura 3: Imágenes MEB de óxidos nanoestructurados obtenidos por anodización de placas de FeC en 0,1 M NH_4F y 0,5 M H_2O en EG a diferentes voltajes: (a) 20 V, (b) 40 V, (c) 50 V y (d) 60 V.

En la Fig. 4, se presentan los difractogramas de rayos X del sustrato y de los recubrimientos obtenidos a diferentes voltajes, observándose en todos los casos sólo los picos de Fe^0 a valores de 2θ de 44,7°, 65° y 82,4°, mientras que no se observan picos de oxihidróxidos de hierro (FeOOH), lo que podría deberse al crecimiento amorfo de los mismos por anodizado (Del Olmo, 2025).

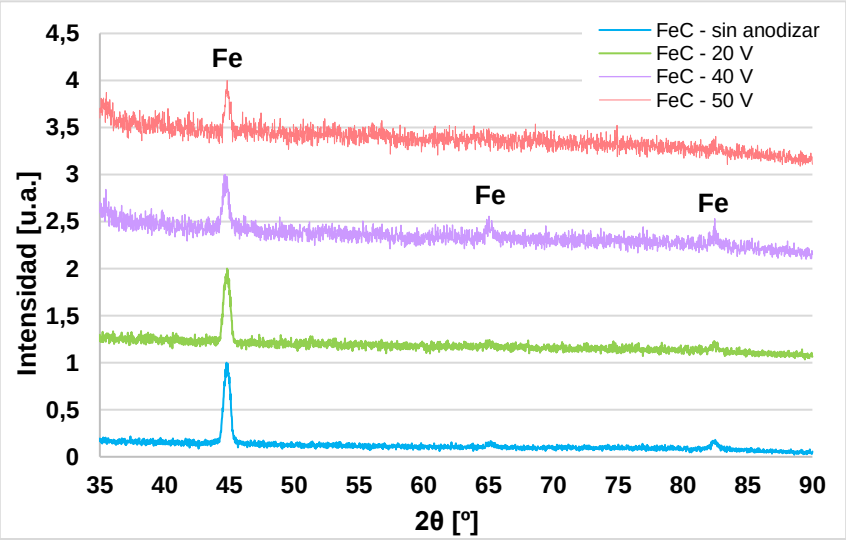


Figura 4: Difractogramas de las placas anodizadas y del sustrato FeC de referencia.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la Fig. 5, se presentan las curvas de evolución de la concentración de Cr(VI) normalizadas por su concentración inicial (C/C_0) por contacto con las placas de FeC anodizadas a distintos voltajes. Como blancos, se incluyen la evolución de la solución de Cr(VI) sin contacto con placas de FeC (curva amarilla) y la observada con el sustrato FeC sin recubrimiento (curva turquesa). Tras 4 horas de reacción, se registró una remoción del 34% con el sustrato sin recubrimiento, 76% con los recubrimientos sintetizados a 20 y 40 V, y del 90% con el recubrimiento obtenido a 50 V. La actividad de la placa anodizada a 60 V no fue evaluada debido al desprendimiento del óxido de hierro del sustrato descripto previamente (Fig. 2 (e)).

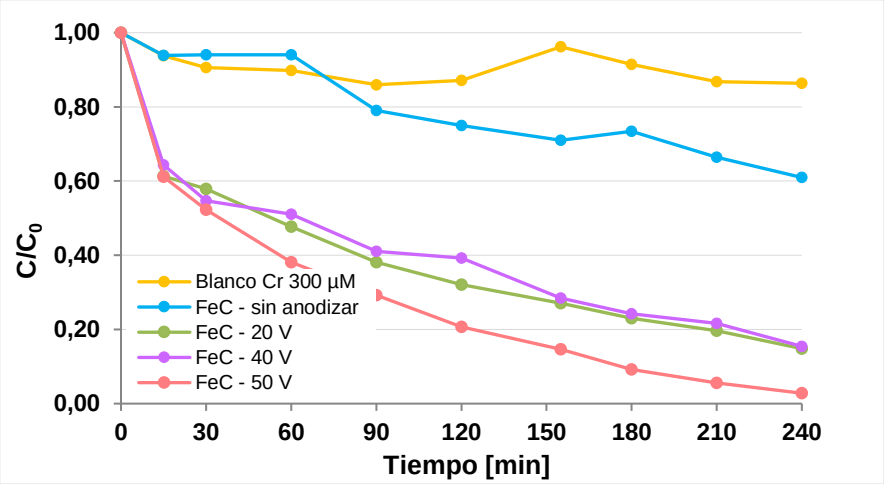


Figura 5: Evolución de la concentración (C/C_0) de Cr(VI) (300 µM, pH 3) con el tiempo en contacto con las placas de FeC sin recubrimiento y anodizadas a diferentes voltajes.

La caída de la concentración de Cr(VI) obtenida con el sustrato de FeC sin anodizar podría deberse, por un lado, a la reacción de Cr(VI) en solución con los productos de la corrosión del hierro y, por otro, a la adsorción de Cr(VI) en la superficie de metal. De todos modos, la cinética de remoción es evidentemente mayor con las probetas anodizadas, lo que sugiere que existe una correlación entre el voltaje de anodización, la formación de los óxidos y la capacidad de remoción de Cr(VI).

La mayor adsorción de Cr(VI) sobre los recubrimientos nanoestructurados en comparación al sustrato de FeC, se debería a la presencia de sitios activos generados durante la anodización y al aumento de área superficial. Sin embargo, es importante mencionar que, al finalizar los ensayos realizados, todas las placas fueron evaluadas visualmente y por microscopía óptica, observándose distintos grados de corrosión, como se indica en la Fig. 6. Esto es más evidente en la placa anodizada a 50 V, en la que se ven diferencias de coloración características del ataque ácido al hierro (color marrón rojizo) y zonas irregulares, que evidencian mayor grado de degradación del material por corrosión. Este efecto se puede asociar al desprendimiento del recubrimiento de óxido nanoestructurado, que a su vez actuaría reduciendo el Cr(VI) en solución y conduciendo a un mayor porcentaje de degradación. En cambio, las placas anodizadas a 20 y 40 V presentan superficies más uniformes, con menor evidencia de corrosión, lo que indicaría que el óxido nanoestructurado formado actuó como una barrera protectora frente al ataque ácido.

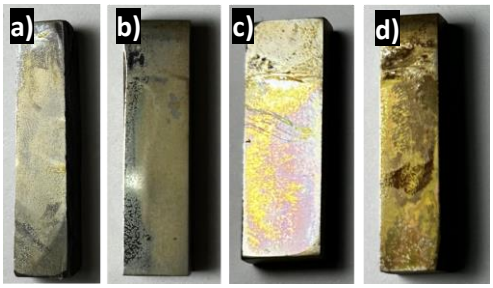


Figura 6: Placas de FeC empleadas en los ensayos de remoción de Cr(VI): (a) sin anodizado, y anodizadas a (b) 20 V, (c) 40 V, (d) 50 V.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

Los recubrimientos nanoestructurados de óxidos de hierro sintetizados por oxidación anódica de placas de acero de bajo carbono demostraron ser una alternativa prometedora para la remoción de cromo hexavalente en soluciones acuosas a pH ácido. La caracterización de los recubrimientos confirmó la formación de óxidos adecuados para promover procesos de reducción y adsorción de Cr(VI). Los ensayos de remoción alcanzaron hasta un 90% de eliminación con recubrimientos obtenidos a 50 V. Estos resultados evidencian el potencial de los recubrimientos como material para aplicaciones en tratamiento de aguas contaminadas.

Futuros ensayos se centrarán, por una parte, en dilucidar los mecanismos de remoción, mediante determinación de Fe en solución, y caracterización de las superficies y productos de corrosión luego de los ensayos y, respecto de los materiales, en mejorar la adherencia de los recubrimientos ensayando otras condiciones de síntesis.

Referencias

ASTM, 1999. Standards D 1687-92. Standards Test Methods for Chromium in Water.

Del Olmo, R., Tynkevych, O., Łazińska, M., Syrek, K., Durejko, T., Czerwiński, M., ... & Michalska-Domańska, M. E. (2025). Anodizing of iron-based alloys: Fundamentals, recent progress, and applications. Reports on Progress in Physics. DOI 10.1088/1361-6633/ad959b

García, F. E., Senn, A. M., Meichtry, J. M., Scott, T. B., Pullin, H., Leyva, A. G., ... & Litter, M. I. (2019). Iron-based nanoparticles prepared from yerba mate extract. Synthesis, characterization and use on chromium removal. Journal of Environmental Management, 235. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.002

Konno, Y., Farag, A. A., Tsuji, E., Aoki, Y., & Habazaki, H. (2016). Formation of porous anodic films on carbon steels and their application to corrosion protection composite coatings formed with polypyrrole. Journal of The Electrochemical Society, 163(7), C 386. DOI 10.1149/2.1451607jes

Konno, Y., Tsuji, E., Skeldon, P., Thompson, G. E., & Habazaki, H. (2012). Factors influencing the growth behaviour of nanoporous anodic films on iron under galvanostatic anodizing. Journal of Solid State Electrochemistry, 16. https://doi.org/10.1007/s10008-012-1833-1

Litter M.I., Quici N. (2014), Nanomaterials for Environmental Protection, Editors: B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, H.V. Rasika Dias, John Wiley & Sons, Hoboken, 145–167, ISBN: 9781118496978.

Litter, M.I., Quici, N., Meichtry, J.M., Senn, A.M. (2016). Photocatalytic removal of metallic and other inorganic pollutants. In: Dionysiou, D., Li Puma, G., Ye, J., Schneider, J., Bahnemann, D. (Eds.), Photocatalysis: Applications. The Royal Society of Chemistry, pp. 35–71. ISBN 978-1-78262-710-4

Litter M. I., Quici N., Meichtry M. (2018). Iron nanomaterials for water and soil treatment, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. (Eds.), New York. ISBN 978-981-4774-67-3

Liu, T., Zhao, L., Sun, D., & Tan, X. (2010). Entrapment of nanoscale zero-valent iron in chitosan beads for hexavalent chromium removal from wastewater. Journal of Hazardous Materials, 184. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.099

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Influencia del voltaje de anodización de recubrimientos de TiO_2 en la remoción fotocatalítica de 4-clorofenol

Influence of anodization voltage of TiO_2 coatings on the photocatalytic removal of 4-chlorophenol

Presentación: 26/09/2025

Noelia Maydana[1]
noelmaydana@gmail.com

Directoras: María Laura Vera[1]**, Anabela Dwojak**[1]**, Tutora: Marta Irene Litter**[2]

1. Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-UNaM, Félix de Azara 1552 (3300), Posadas, Misiones, Argentina.
2. Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental (IIIA), CONICET- UNSAM, Av. 25 de Mayo y Francia, (1650) San Martin, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Se fabricaron fotocatalizadores de TiO_2 inmovilizado, empleando como sustrato placas de titanio de pureza comercial pulidas hasta terminación especular. Se sintetizaron recubrimientos mediante oxidación anódica a diferentes voltajes (10, 20 y 30 V) durante 2 h en una solución 0,27 M de NH4F y 50% v/v de agua y glicerol. Posteriormente, se trataron térmicamente por 2 h a 450 °C. Los recubrimientos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, reflectancia difusa y difracción de rayos X. Para evaluar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos, se utilizó 4-clorofenol 0,2 mM a pH 3 como contaminante modelo.
A 10 y 20 V se obtuvieron nanotubos cristalinos de TiO_2 con diámetros internos de 36 y 61 nm, espesores de pared de 6 y 9 nm y longitudes de 452 y 1760 nm, respectivamente. A 30 V se evidenció el colapso de la estructura nanotubular. En los ensayos de fotocatálisis heterogénea con 4-clorofenol, se logró una remoción de ~25% con los recubrimientos nanotubulares sintetizados a 10 V y 20 V, ~10% superior a los de 30 V, sin nanotubos definidos.

Palabras clave: Dióxido de titanio, oxidación anódica, nanotubos, fotocatálisis heterogénea.

Abstract

Immobilized TiO2 photocatalysts were fabricated using commercially pure titanium plates polished to a mirror-like finish as substrates. Coatings were synthesized by anodic oxidation at different voltages (10, 20, and 30 V) for 2 h in a 0.27 M NH4F and 50% v/v water and glycerol solution. They were subsequently heat-treated for 2 h at 450 °C. The coatings were characterized by scanning electron microscopy, diffuse reflectance, and X-ray diffraction. To evaluate the photocatalytic activity of the coatings, 0.2 mM 4-chlorophenol at pH 3 was used as a model pollutant. At 10 and 20 V, crystalline nanotubes with internal diameters of 36 and 61 nm, wall thicknesses of 6 and 9 nm, and lengths of 452 and 1760 nm, respectively, were obtained. At 30 V, the collapse of the nanotubular structure is evident. In heterogeneous photocatalysis assays with 4-chlorophenol, removal of 25% was achieved with the nanotubular coatings synthesized at 10 V and 20 V, ~10% higher than 30 V, without defined nanotubes.

Keywords: Titanium dioxide, anodic oxidation, nanotubes, heterogeneous photocatalysis.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La creciente demanda de la sociedad por tecnologías eficaces y sostenibles para la remediación de aguas contaminadas ha estimulado el desarrollo de alternativas avanzadas de tratamiento. Entre ellas, se destacan los Procesos Avanzados de Oxidación/Reducción (PAOs/PARs), capaces de generar especies altamente reactivas como los radicales hidroxilo (HO·), que permiten transformar contaminantes orgánicos e inorgánicos en productos menos nocivos o inocuos (Litter, 2005). Dentro de estos procesos, la Fotocatálisis Heterogénea (FH) es una de las técnicas más investigadas y se basa en la irradiación de un semiconductor con luz de energía adecuada para inducir la generación de pares electrón-hueco (e^-/h^+), los cuales pueden participar en reacciones de oxidación o reducción (Braslavsky y col., 2011).

El dióxido de titanio (TiO_2), principalmente en fase anatasa, es uno de los materiales más utilizados en FH debido a su bajo costo, estabilidad química, no toxicidad y elevada actividad fotocatalítica (Hoffmann y col., 1995). Aunque los sistemas basados en nanopartículas suspendidas en el agua contaminada presentan buena eficiencia, su aplicación práctica se ve limitada por la necesidad de etapas adicionales para la recuperación del catalizador. Una estrategia eficiente para evitar este inconveniente consiste en inmovilizar el TiO_2 sobre soportes.

La oxidación anódica de titanio es una técnica electroquímica ampliamente utilizada para la obtención de recubrimientos de TiO_2. Esta metodología permite obtener estructuras nanotubulares, especialmente cuando se emplean electrolitos que contienen fluoruro y solventes orgánicos como glicerol o etilenglicol (Paramasivam y col., 2012; Vera y col., 2018; Dwojak y col., 2021). Estas nanoestructuras poseen una elevada área superficial, lo que resulta favorable para los fenómenos superficiales involucrados en la fotocatálisis.

Entre los parámetros de síntesis que influyen sobre la morfología y propiedades funcionales del recubrimiento, el voltaje de anodización desempeña un papel crucial. Diferentes voltajes pueden dar lugar a variaciones de los parámetros característicos de los nanotubos, lo que a su vez afecta su desempeño fotocatalítico (Vera y col., 2018). Sin embargo, la relación entre el voltaje aplicado durante la oxidación anódica y la eficiencia de los materiales en la degradación de contaminantes orgánicos refractarios, como el 4-clorofenol (4-CP), aún no ha sido evaluada.

El 4-CP es un compuesto orgánico clorado frecuentemente detectado en efluentes industriales derivados de la producción de pesticidas, colorantes y productos farmacéuticos, así como de procesos de desinfección con cloro. Debido a su alta toxicidad, persistencia en el ambiente y baja biodegradabilidad, su eliminación mediante métodos convencionales resulta limitada, lo que justifica el estudio de tecnologías avanzadas como la FH para su tratamiento (Litter, 2005).

En este trabajo se presenta la síntesis de recubrimientos nanotubulares de TiO_2 por oxidación anódica de titanio en soluciones de glicerol, agua y NH_4F, aplicando distintos voltajes de anodización. Se analizan las características morfológicas y estructurales de los recubrimientos, y se evalúa su eficiencia en la remoción fotocatalítica de 4-clorofenol (4-CP), un contaminante modelo de interés ambiental.

Desarrollo

Metodología

1.Preparacion del sustrato

Se cortaron 3 probetas de 3 cm × 2 cm × 0,2 cm a partir de una plancha de titanio de pureza comercial, Grado 2 ASTM B367. El desbaste superficial se realizó manualmente empleando papeles abrasivos de carburo de silicio (SiC) de granulometría decreciente, desde #180 hasta #1500. Posteriormente se efectuó pulido mecánico con una pulidora rotatoria a 250 rpm, utilizando pasta de diamante de 1 µm (Praxis) como abrasivo y etilenglicol como lubricante (Cicarelli).
Una vez finalizado el proceso, las probetas se lavaron con detergente neutro y agua desmineralizada, se rociaron con alcohol y secaron con aire caliente.

2. Oxidación anódica

La oxidación anódica se llevó a cabo utilizando una fuente de corriente continua (JMB) empleando como electrolito una solución de fluoruro de amonio (NH4F) 0,27 M en 50% v/v de glicerol y agua. Se utilizó un cátodo de platino situado a 3 cm del ánodo central de titanio. Las anodizaciones se realizaron a 10, 20 y 30 V durante 2 h cada una. Durante las mismas, se registraron la densidad de corriente y el voltaje en función del tiempo. Las probetas se nombraron indicando el voltaje utilizado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

3. Tratamiento térmico

Las muestras sintetizadas fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno SIMCIC a 450 °C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C min-1 y enfriamiento lento en el interior del horno.

4. Caracterización de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, Nova NanoSEM 450). Las micrografías MEB se analizaron utilizando el programa ImageJ (Rasband, 2011), para determinar el diámetro interno (Di), el espesor de pared (E) y la longitud promedio de los nanotubos (L). Para determinar las fases cristalinas en los recubrimientos, se utilizó difracción de rayos X (DRX) con incidencia rasante de 1°, empleando un difractómetro RIGAKU SmartLab SE. Los valores de bandgap (Eg) de los recubrimientos se determinaron a partir de medidas de espectroscopía de reflectancia difusa (Shimadzu, UV 2600i) y se calcularon por gráficos Tauc extrapolando a cero un ajuste lineal de la gráfica de $(khν)^{½}$ vs. hν donde k es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck y ν es la frecuencia (Murphy, 2007).

5. Evaluación de la actividad fotocatalítica de los recubrimientos

La evaluación de la actividad fotocatalítica se realizó utilizando un sistema para ensayos múltiples compuesto por seis reactores batch con agitación magnética, refrigerados mediante convección forzada de aire. Como fuente de radiación UV se empleó una lámpara BLV MHL-404, con una irradiancia media (E_0) de 2800 μWcm^{-2} medida a 365 nm mediante un radiómetro Arduino. Para filtrar las radiaciones con $\lambda < 300$ nm y del rango infrarrojo, se colocó un filtro de vidrio con agua desmineralizada entre la fuente de luz y los reactores (Figura 1).

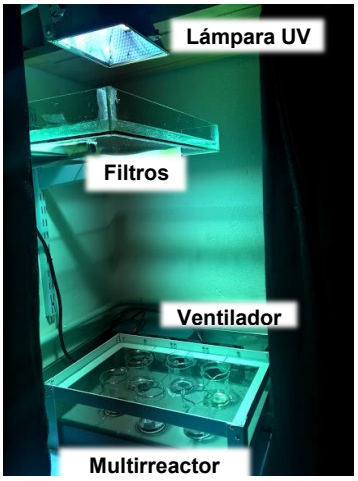


Figura 1: Fotorreactor de múltiples posiciones.

Como contaminante modelo, se utilizó una solución de 4-CP 0,2 mM, ajustada a pH 3 mediante $HClO_4$ 1 M. En cada reactor, se colocó una probeta con un área expuesta de 4 cm^2, sumergida en 10 mL de la solución de 4-CP. El sistema se mantuvo en agitación durante 30 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción entre el contaminante y el fotocatalizador. Luego, se irradiaron las muestras durante 5 horas. En paralelo, se llevó a cabo un ensayo en ausencia de fotocatalizador como blanco de fotólisis.

Durante el experimento se tomaron muestras de 200 µL de cada reactor a intervalos periódicos, y se midió la absorbancia a 225 nm con un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu UV-2600i).

Resultados

El voltaje es uno de los parámetros que define la formación de nanotubos (Paramasivam y col., 2012; Dwojak y col., 2021) y su efecto sobre la morfología de los recubrimientos se puede observar claramente en las micrografías MEB de la Figura 2.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

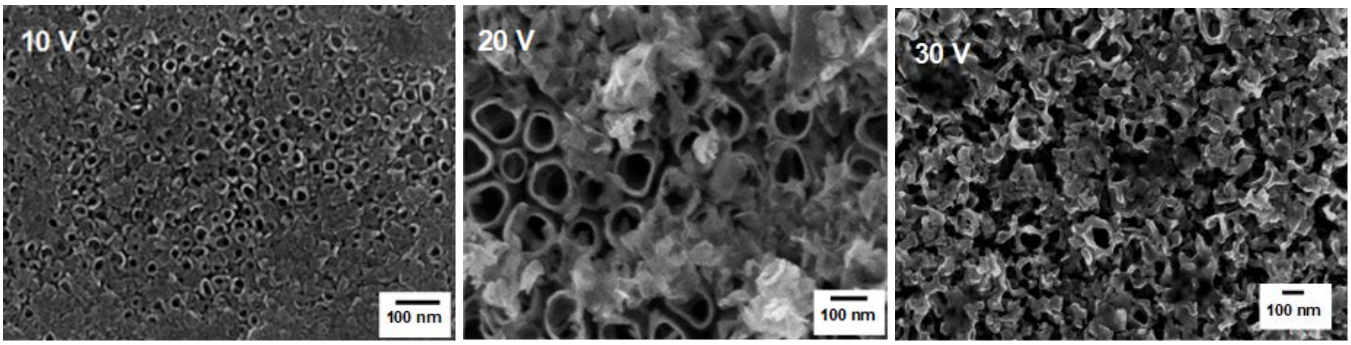


Figura 2: Micrografías MEB de los recubrimientos obtenidos a diferentes voltajes de anodización: a) 10V, b) 20V, c) 30V.

En la micrografía de la Figura 2 (a), correspondiente al recubrimiento obtenido a 10 V, se observa la presencia de estructuras nanotubulares, algunas de las cuales se hallan cubiertas por otras nanoestructuras denominadas nanopastos (Vera y col., 2018; Dwojak y col., 2021). En la micrografía del recubrimiento de 20 V (Figura 2 (b)), se evidencia una disposición más regular y homogénea de nanotubos de mayor diámetro y con menor presencia de nanopastos sobre la superficie del arreglo. En contraste, el recubrimiento generado a 30 V (Figura 2 (c)) exhibe una morfología notablemente irregular, debido a un posible colapso estructural de los nanotubos a este voltaje mayor (Fang y col., 2011). Con respecto a las dimensiones características, los nanotubos formados a 20 V presentan mayores valores de Di, E y L en comparación con los obtenidos a 10 V (Tabla 1).

Tabla 1: Diámetro interno (Di), espesor de pared (E), longitud (L) de los nanotubos y bandgap de los recubrimientos (Eg) obtenidos a diferentes voltajes de anodización.

MUESTRA	Di [nm]	E [nm]	L [nm]	Eg [eV]
10V	36 ± 6	6 ± 1	452 ± 31	3,20
20V	61 ± 9	9 ± 1	≥ 1760†	3,20
30V	-	-	-	3,18

† No medido, valor estimado a partir de las condiciones de anodización en trabajos previos del grupo de investigación (Dwojak y col. 2021).

En la Figura 3 (a) se presentan los difractogramas de las muestras anodizadas a 10, 20 y 30 V. Todas las muestras presentan los picos característicos del sustrato de titanio (Ti) y de la fase cristalina anatasa (A). Además, la muestra anodizada a 10 V presenta un pico de rutilo a 27,46° (R, 110), que podría deberse a la oxidación térmica del sustrato durante el tratamiento térmico (Varghese y Col. 2003; Grimes y Col. 2009).

En la Figura 3 (b) se presentan las gráficas de Tauc de los recubrimientos, a partir de las cuales se calcularon los valores de bandgap de los mismos, que resultaron de ~3,2 eV, es decir, similares a los reportados para anatasa (3,2 eV, Grimes y col. 2009). Se observa que el voltaje no afecta significativamente el valor de bandgap (Tabla 1). Sin embargo, en la gráfica correspondiente a la muestra anodizada a 10 V se evidencia una cola de banda a ~2,9 eV, que podría adjudicarse también a la presencia de fase rutilo (3 eV, Hanaor, 2011) mencionada previamente y observada en la Figura 3 (a).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

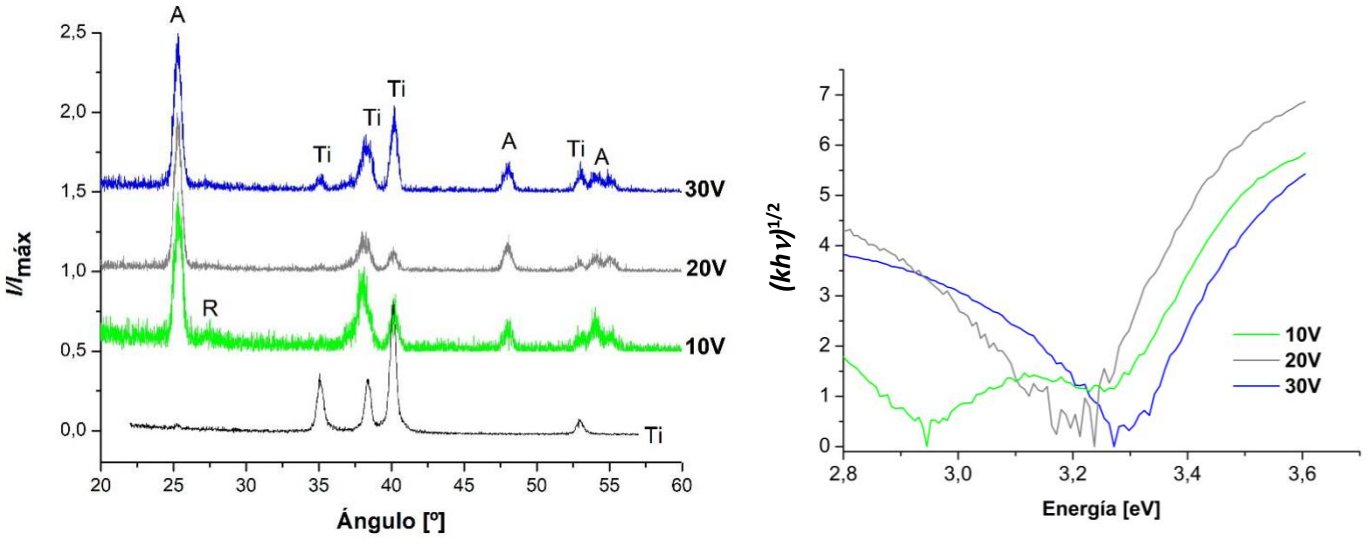


Figura 3: (a) Difractogramas del sustrato de titanio y de las muestras anodizadas a diferentes voltajes. (b) Gráficas Tauc de los recubrimientos sintetizados a diferentes voltajes.

En la Figura 4, se presenta el porcentaje de degradación de 4-CP en los ensayos de FH en función del tiempo de reacción. Se observa que la reacción fotoquímica homogénea (fotólisis en ausencia del fotocatalizador) no produjo transformación apreciable tras 5 h de irradiación. Con los recubrimientos obtenidos a 10 y 20 V, caracterizados por estructuras nanotubulares definidas, se logró una degradación de 4-CP de aproximadamente 25%. El porcentaje de degradación ligeramente mayor (26%) obtenido con el recubrimiento sintetizado a 10 V, podría atribuirse, por un lado, a la presencia de fase rutilo, dado que la coexistencia de anatasa y rutilo podría favorecer una separación más eficiente de las cargas fotoinducidas (e^-/h^+), disminuyendo su recombinación y mejorando así la actividad fotocatalítica (Varghese y col., 2003; Grimes y col., 2009). Por otro lado, los nanotubos formados a 10 V presentan un Di menor en comparación con los obtenidos a 20 V, lo que implica una mayor densidad de nanotubos por unidad de área del fotocatalizador, que aumenta el área efectiva disponible para la fotocatálisis.

Por otro lado, el recubrimiento obtenido a 30 V, mostró una degradación de 4-CP menor (14%) lo que podría deberse a su estructura poco definida, sin presencia de nanotubos, sugiriendo menor área efectiva, y afectando negativamente su desempeño como fotocatalizador.

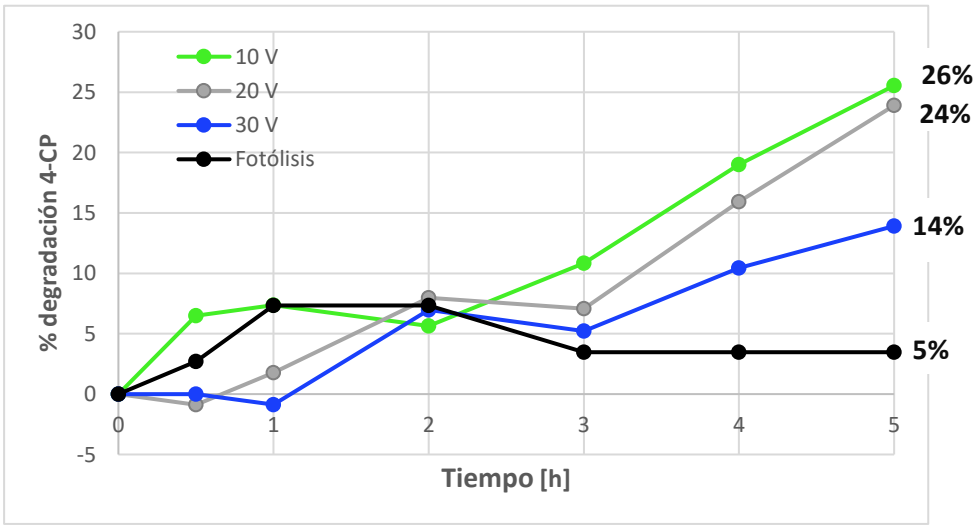


Figura 4: Porcentaje de degradación de 4-CP en función el tiempo de irradiación UV en experimentos de FH con los recubrimientos de diferentes voltajes. Condiciones: [4-CP] = 0,2 mM; pH 3; E0 = 2800 µWcm2.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

A 10 y 20 V se obtuvieron recubrimientos cristalinos de TiO2 con morfología nanotubular y a 30 V con morfología más irregular por el colapso de los nanotubos. Todos los recubrimientos demostraron actividad fotocatalítica superior a la fotólisis para la degradación de 4-CP alcanzándose una conversión de aproximadamente el 25% con los recubrimientos que presentaron estructuras nanotubulares. Como trabajos futuros, se evaluarán otras condiciones de anodización de los fotocatalizadores y la adición de peróxido de hidrógeno a la reacción, para potenciar la cinética de degradación de contaminantes orgánicos refractarios de difícil y lenta remoción como el 4-CP.

Referencias

Braslavsky, S. E., Braun, A. M., Cassano, A. E., Emeline, A. V., Litter, M. I., Palmisano, L., Parmon, V. N., Serpone, N. (2011). Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis. Pure and Applied Chemistry. 83 (4). doi: 10.1351/PAC-REC-09-09-36

Dwojak, A. N., Vera, M. L., Traid, H. D., Maydana, M. F., Litter, M. I., Schvezov, C. E (2021). Influence of anodizing variables on Cr(VI) photocatalytic reduction using TiO2 nanotubes obtained by anodic oxidation. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 16, 100537. doi: 10.1016/j.enmm.2021.100537

Fang, D., Luo, Z., Huang, K., Lagoudas, D. C. (2011). Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO2 nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane. Applied Surface Science, 257(15). doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.02.037

Grimes, C. A., Mor, G. K., Craig, A. (2009). TiO_2 nanotube arrays: Synthesis, properties, and applications. Springer Science & Business Media.

Hanaor, D. A., Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation, Journal of Materials Science 46, 855-874.

Litter, M. I. (2005). Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. Environmental photochemistry part II. 978-3-540-31494-3

Murphy, A. B. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. Sol Energy Mater Sol Cells.91(14),1326–37. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005.

Paramasivam, I., Jha, H., Liu, N., Schmuki, P. (2012). A review of photocatalysis using self-organized TiO2 nanotubes and other ordered oxide nanostructures. Small. doi: 10.1002/smll.201200564

Rasband, W. S. (2011). US National Institutes of Health. http://imagej. nih. gov/ij/

Varghese, O. K., Gong, D., Paulose, M., Grimes, C. A., Dickey, E. C. (2003). Crystallization and high-temperature structural stability of titanium oxide nanotube arrays. Journal of Materials Research, *18*(1), 156–165. https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0022

Vera, M. L, Traid, H. D., Henrikson, E. R., Ares, A. E., Litter, M. I. (2018). Heterogeneous photocatalytic Cr(VI) reduction with short and long nanotubular TiO2 coatings prepared by anodic oxidation. Materials Research Bulletin, 97. doi: 10.1016/j.materresbull.2017.08.013

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Tecnologías alternativas para el tratamiento de los lixiviados de residuos sólidos urbanos

Alternative technologies for the treatment of municipal solid waste leachate

Presentación: 26/09/2025

Nahuel Rodriguez Minuet[1]
nahuel.minuet@mi.unc.edu.ar

Directora: Griselda Alejandra Eimer[1]**, Co Directora: Tamara Belén Benzaquén**[1]

1. Centro de investigación y tecnología química (CITeQ), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

Resumen.

En la localidad de Córdoba, los residuos sólidos urbanos (RSU) tienen su disposición final en el Relleno Sanitario del Complejo Ambiental "Piedras Blancas". Se busca proponer un sistema de tratamiento integral para los lixiviados del predio, aplicando Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) para disminuir su toxicidad, y posteriormente realizar un tratamiento biológico. En esta primera instancia se realiza una caracterización física, química y biológica del contaminante, a fin de determinar la línea base para futuras reacciones. Para ello, se extrajeron muestras tanto de la laguna de ecualización, como de 4 cámaras distribuidas en el predio. Los resultados permitieron apreciar variabilidad en los valores obtenidos entre distintas muestras extraídas de distintos sectores del predio concordantes con la antigüedad de las cámaras. Se destacan parámetros como la DBO_5, DQO, hierro, compuestos fenólicos, nitrógeno total y Kjeldahl, fósforo total y SST, como prioritarios a remover por presentar concentraciones superiores a las establecidas por normativa. Se recomienda el uso de lixiviados provenientes de la laguna de ecualización para futuros análisis. Finalmente, se concluye que es necesario un pretratamiento mediante centrifugación o coagulación/floculación para una adecuada aplicación de los PAO.

Palabras clave: residuos sólidos urbanos; lixiviados; caracterización física-química-biológica.

Abstract

In the locality of Córdoba, municipal solid waste (MSW) is ultimately disposed of at the "Piedras Blancas" Environmental Complex Sanitary Landfill. This study aims to propose an integrated treatment system for the site's leachate, applying Advanced Oxidation Processes (AOPs) to reduce its toxicity, followed by a biological treatment. As a first step, a physical, chemical, and biological characterization of the contaminant is carried out to establish a baseline for future reactions. For this purpose, samples were collected from the equalization lagoon as well as from four monitoring chambers located across the site. The results reveal variability in the values obtained across different samples. Key parameters identified for priority removal, due to concentrations exceeding regulatory limits, include BOD_5, COD, iron, phenolic compounds, total nitrogen and Kjeldahl nitrogen, total phosphorus, and total suspended solids. It is recommended to use leachate from the equalization lagoon for

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

future analyses. Finally, it is concluded that a pretreatment step using centrifugation or coagulation/flocculation is necessary for the effective application of AOPs.

Keywords: Municipal solid wastes; Leachate; Physical, chemical, and biological characterization.

Introducción

En la actualidad, tanto en Argentina como en el resto del mundo, la gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU) representa uno de los desafíos ambientales más significativos. En numerosos países persiste un modelo económico lineal que favorece la generación de grandes volúmenes de desechos, influenciado tanto por el crecimiento demográfico como por los actuales patrones de consumo, caracterizados por un uso intensivo de bienes y servicios (*Gusti, 2009*). La técnica más utilizada para lograr una disposición final controlada, debido a su viabilidad económica y eficiencia operativa, es el uso de rellenos sanitarios. No obstante, durante su funcionamiento es esencial considerar los lixiviados, efluentes líquidos generados en su interior, que suelen presentar elevada toxicidad y persistencia en el ambiente. Si no son debidamente confinados y tratados, estos compuestos pueden infiltrarse en cuerpos de agua superficiales y subterráneos, así como contaminar el suelo circundante, representando un serio riesgo tanto para la salud pública como para los ecosistemas (*Tatsi et al., 2003*).

Los RSU de la localidad de Córdoba, junto a 29 municipios del área metropolitana, encuentran su disposición final en el Relleno Sanitario del Complejo Ambiental "Piedras Blancas", predio gestionado por el ente interestatal CORMECOR SA (Corporación Intercomunal para la Gestión Sustentable de los Residuos del Área Metropolitana Córdoba). Entre las alternativas disponibles, los tratamientos biológicos resultan de particular interés debido a su bajo costo; sin embargo, presentan limitaciones cuando se enfrentan a compuestos de elevada toxicidad o escasa biodegradabilidad (*Žgajnar y Pavko, 2015*). Como solución complementaria, en diversos países se han comenzado a implementar los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO), los cuales permiten reducir significativamente la carga orgánica, facilitando un tratamiento biológico posterior (*Gautam et al., 2019*). Estos procesos se basan en la generación de especies químicas altamente reactivas, como los radicales hidroxilo, capaces de oxidar una amplia variedad de compuestos orgánicos (*Miklos et al., 2018*). Estudios previos han mostrado resultados prometedores tanto en su implementación con medios heterogéneos (*Zhan et al., 2023*), como en su integración con tratamientos biológicos (*Yu y Williams, 2022*).

En este marco, el objetivo es proponer un tratamiento para los lixiviados generados en el relleno sanitario "Piedras Blancas", empleando PAOs del tipo foto-Fenton y/o fotocatalíticos heterogéneos, con el fin de transformar los contaminantes en compuestos de mayor biodegradabilidad que puedan ser tratados posteriormente mediante procesos biológicos. En una primera etapa, se llevó a cabo un muestreo de los lixiviados en el sitio, seguido de su caracterización física, química y microbiológica, con el propósito de establecer las condiciones iniciales de reacción para futuros ensayos.

Desarrollo

Metodología

El predio del relleno sanitario cuenta con quince cámaras de muestreo de lixiviados, como se muestra en la Figura 1. Considerando la disponibilidad de acceso informada por el personal del sitio, se procuró seleccionar las zonas más representativas para la extracción de muestras, definiendo finalmente cinco puntos: la laguna de ecualización y las cámaras n.° 7, 9, 11 y 15.

El muestreo se realizó el día 24 de junio de 2024, fecha correspondiente a la estación seca de la provincia, con precipitaciones acumuladas del orden de 10 mm. Las muestras se tomaron utilizando botellas de plástico color caramelo de 1 L, y fueron conservadas bajo refrigeración (4 - 6 °C), siguiendo los protocolos necesarios para evitar la contaminación cruzada de los recipientes. Cada muestra fue identificada de acuerdo con su procedencia: LIX LAG (laguna de ecualización) y LIX CAM7, CAM9, CAM11 y CAM15 (cámaras de recolección correspondientes, designadas según su numeración).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Los parámetros analíticos obtenidos serán comparados con los valores límite establecidos por el Decreto Reglamentario N.º 847/16 de la Ley Provincial N.º 10.208, aplicable al vertido de efluentes líquidos en cuerpos de aguas superficiales.

Figura 1: Piedras Blancas: imagen satelital. Ubicación de las cámaras de lixiviados del predio. Se destacan aquellas donde se tomaron muestras.

Resultados

Análisis físico químico

La Tabla 1 presenta los resultados obtenidos de la caracterización fisicoquímica de las muestras analizadas. Si bien se observa cierta homogeneidad en algunos parámetros, los valores de bicarbonatos, carbonatos, hidrocarburos totales de petróleo, sólidos suspendidos totales, sulfuros, sodio, cloruros, fosfatos, nitratos y sulfatos muestran una variabilidad significativa entre los diferentes puntos de muestreo. De esto se puede concluir que las cámaras más antiguas (n.º 7 y 15) presentan lixiviados con una concentración de contaminantes ligeramente mayor en comparación con las más recientes (n.º 9 y 11).

Particularmente, la cámara n.º 11 exhibe valores notablemente distintos en ciertos parámetros, lo que podría estar asociado a su estado operativo actual respecto de las demás unidades. Asimismo, las cámaras más antiguas presentan concentraciones más elevadas de hidrocarburos totales de petróleo; sin embargo, dichas concentraciones se mantienen por debajo de los límites establecidos por la normativa vigente.

En términos generales, la mayoría de los parámetros cumplen con los valores máximos permitidos. No obstante, se registran excedencias en la concentración de compuestos fenólicos, fósforo total, nitrógeno amoniacal, sulfuros (en algunas muestras), y especialmente en los sólidos suspendidos totales, donde se observan las desviaciones más pronunciadas con respecto a los límites normativos

Tabla 1: Resultados de los Análisis fisicoquímicos efectuados a las muestras de lixiviados.

Parámetro	Metodología	Lix Lag	Lix Cam9	Lix Cam11	Lix Cam7	Lix Cam15	Límite*
Temperatura in-situ [°C]	SM 2550 B	10	8	9	15	12	≤40
Bicarbonatos [mg/L]	SM 2320 B	3.400	>4.000	269	>4.000	>4.000	-
Carbonatos [mg/L]		423	807	269	<5,0	<5,0	-
Color [mg/L]	SM 2120C	>50	>50	>50	>50	>50	-
Conductividad [uS/cm]	SM 4110 B	51.950	38.350	71.300	41.650	40.800	-
Compuestos fenólicos [mg/L]	SM 5530 B y C	0,2	0,441	0,606	0,589	0,728	≤0,05
Fósforo total [mg/L]	SM 4500 P B.4 y E	44,5	41,9	34,6	32,8	53,2	≤10

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Hidrocarburos totales de petróleo [mg/L]	TNRCC METHOD 1005(Texas)	1,08	1,03	2,2	10,78	6,38	≤10
Nitrógeno Amoniacal [mg/L]	IRAM 2940	293	1.816	3.089	2.955	2.791	≤20
Nitrógeno kjeldahl [mg/L]	SM 4500 Norg C	363	2.403	3.516	3.810	3.634	≤20
pH		8,2	8,1	7,8	7,6	7,7	6 a 9
Temperatura [°C]	SM 4500 H+B	22,3	21,6	21,3	22,1	21,4	-
Sólidos suspendidos totales [mg/L]	SM 2540 D	4.424	1.789	1.326	297	30.324	≤40
Sulfuros [mg/L]	SM 4500 S-2 Cy F	2,4	0,4	0,6	1,3	1	≤1
Calcio [mg/L]	IRAM 2940	230	70,5	51,4	32,7	63,7	-
Magnesio [mg/L]		377	176	202	204	148	-
Potasio [mg/L]		3.871	2.075	3.506	1.880	2.737	-
Sodio [mg/L]		8.997	3.391	8.971	3.982	3.634	-
Cloruros [mg/L]	SM 4110 B	24.452	9.873	27.380	9.048	8.825	-
Fluoruros [mg/L]		<2	<2	<2	<2	<2	≤1,5
Fosfatos [mg/L]		<2	23,5	47,6	25,7	26,3	-
Nitratos [mg/L]		<2	<2	12,21	5	<2	≤45
Nitritos [mg/L]		<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	≤0,3
Sulfatos [mg/L]		20,6	40,4	<10	<10	11,3	≤500

*Valor máximo permitido para la descarga de efluentes a cuerpos de aguas superficiales, según Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba en Decreto 847\16 - modificado según Res. Gral. APRHI N°031.

Análisis de metales pesados y compuestos orgánicos semi volátiles

Los trece compuestos orgánicos semivolátiles analizados (DDT, Aldrin, Dieldrin,Clordano, Endosulfán, Hexaclorobenceno, Heptacloro y Heptacloro Epóxido, Lindano, Metoxicloro, 2,4 D, Malation, Metil paration, Paration) fueron determinados mediante la metodología *"EPA 8270 Semi volatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectromatry {GC/MS}"*, y presentaron valores por debajo del límite de detección del mismo (< 0.02 mg/L), resultado esperable de un lixiviado proveniente de residuos sólidos urbanos. En la Tabla 2 se destaca el contenido de hierro como el único metal que excede el valor máximo permitido en la totalidad de las muestras analizadas.

Tabla 2: Resultados de los análisis de determinación de metales pesados efectuados a las muestras de lixiviados.

Parámetro	**Metodología**	**Lix Lag**	**Lix Cam9**	**Lix Cam11**	**Lix Cam7**	**Lix Cam15**	**Límite***
Cadmio [mg/L]	US-EPA 200.7	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	≤0,1
Cromo total [mg/L]		0,539	0,231	0,687	0,463	0,553	≤1
Hierro [mg/L]		5,204	8,563	11,029	5,314	5,694	≤1

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Mercurio [mg/L]		<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	≤0,005
Plomo [mg/L]		0,103	0,117	0,088	0,039	0,043	≤0,5
Zinc [mg/L]		0,754	0,250	0,521	0,229	0,503	≤2

*Valor máximo permitido para la descarga de efluentes a cuerpos de aguas superficiales, según Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba en Decreto 847\16 - modificado según Res. Gral. APRHI N°031.

Análisis biológicos y de carga orgánica

La carga orgánica, evaluada a través de la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda biológica de oxígeno (DBO), superan los límites establecidos por la normativa vigente. Si bien el carbono orgánico total (TOC) no constituye un parámetro exigido reglamentariamente, su cuantificación resulta pertinente dada su estrecha relación con la presencia de materia orgánica. En todas las muestras analizadas se registraron valores superiores a 2.000 mg/L, lo cual refleja una alta concentración de compuestos orgánicos, incluyendo, entre otros, hidrocarburos de petróleo y compuestos fenólicos. Por este motivo, la reducción del TOC se plantea como uno de los objetivos prioritarios en el tratamiento del lixiviado.

Por otro lado, se detectó la presencia de *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*. Aunque no se establecen límites específicos para estos microorganismos en la normativa aplicada, su existencia adquiere relevancia en caso de un eventual vertido en cuerpos de agua superficiales o subterráneos, debido a los riesgos sanitarios que implican para la salud humana.

Tabla 3: Resultados de los análisis biológicos y de determinación de carga orgánica efectuados a las muestras de lixiviados

Parámetro	Metodología	Lix Lag	Lix Cam9	Lix Cam11	Lix Cam7	Lix Cam15	Límite *
Bact. Heter. Aerobias [UFC/ml]	SM 9215 A y C	>10.000	>10.000	7.000	>10.000	>10.000	-
Coliformes totales [NMP/100ml]	SM 9221 A,B y C	20	5,4	130	<18	1.100	5.000
Coliformes termotolerantes [NMP/100ml]	SM 9221 A,B,C y E	<18	330	<18	<18	45	1.000
Escherichia coli	SM 9221 C y F	Ausencia	Presencia	Ausencia	Ausencia	Presencia	-
Pseudomonas aeruginosa	SM 9213 F	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	Presencia	-
DQO [mg/L]	SM 5220 D	7.156	11.227	6.700	9.545	10.835	≤250
DBO5 [mg/L]	SM 5210 B	205	380	230	280	420	≤40
TOC [mg/L]		3.255	3.984	2.677	4.442	5.533	-

*Valor máximo permitido para la descarga de efluentes a cuerpos de aguas superficiales, según Secretaría de Recursos Hídricos de la Provincia de Córdoba en Decreto 847\16 - modificado según Res. Gral. APRHI N°031.

Conclusiones

Las características físicas, químicas y biológicas presentan variaciones significativas entre muestras en diez parámetros: bicarbonatos, carbonatos, hidrocarburos totales de petróleo, sólidos suspendidos totales, sulfuros, sodio, cloruros, fosfatos, nitratos y sulfatos. En contraste, el resto de los parámetros muestran una distribución relativamente uniforme. Los lixiviados provenientes de la cámara n.º 11, actualmente en operación, presentan las mayores diferencias respecto de las demás, lo cual podría atribuirse a su actividad reciente.

Por otra parte, los parámetros que superan los valores límite establecidos por la normativa en todas las muestras analizadas, y que por tanto deben ser considerados prioritarios en su remoción, incluyen: DBO_5, DQO, hierro, compuestos fenólicos, nitrógeno total y Kjeldahl, fósforo total y sólidos suspendidos totales. Este último se destaca por presentar la mayor desviación respecto del umbral normativo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Cabe señalar que la presencia de macronutrientes como fósforo, nitrógeno y potasio abre la posibilidad de evaluar un uso agronómico del lixiviado tratado, de acuerdo con los criterios de calidad establecidos en el Anexo n.º 1 inciso 6 del Decreto 847/2016.

Dada la variabilidad de los parámetros, se opta por utilizar como muestra inicial los lixiviados provenientes de la laguna de ecualización para el desarrollo de los estudios, ya que en dicha laguna se mezclan los líquidos generados en las distintas cámaras del predio, con el objetivo de homogeneizar las características del contaminante.

Finalmente, la elevada concentración de sólidos suspendidos pone de manifiesto la necesidad de aplicar un pretratamiento, mediante centrifugación o coagulación/floculación, previo a la implementación de procesos avanzados de oxidación (PAOs), especialmente en aquellos que impliquen el uso de radiación en cualquier rango espectral.

Agradecimientos

A la Corporación Intercomunal para la Gestión Sustentable de los Residuos Sólidos Urbanos del Área Metropolitana de Córdoba (CORMECOR) por su interés y colaboración; y a la Agencia para el Desarrollo Económico de la Ciudad de Córdoba (ADEC), por el financiamiento recibido para llevar a cabo esta investigación.

Referencias

Gautam, S., Kumar, S., y Lokhandwala, S. (2019). Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. Journal of Cleaner Production, 237, 117639. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117639

Giusti, L. (2009). A review of waste management practices and their impact on human health. Waste Management, 29, 2227–2239. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.028

Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., y Hübner, U. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A critical review. Water Research, 139, 118–131. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042

Tatsi, A. A., Zouboulis, A. I., Matis, K. A., y Samaras, P. (2003). Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. Chemosphere, 53, 737–744. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00513-7

Yu, X., y Williams, C. T. (2022). Recent advances in the applications of mesoporous silica in heterogeneous catalysis. Catalysis Science y Technology, 12, 5765–5794. https://doi.org/10.1039/D2CY00001F

Zhang, Y., Zhou, B., Chen, H., y Yuan, R. (2023). Efficient degradation of contaminants in water using novel photocatalytic materials: A review. Science of the Total Environment, 856, 159048. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159048

Žgajnar Gotvajn, A., y Pavko, A. (2015). Perspectives on biological treatment of sanitary landfill leachate. En M. Samer (Ed.), Wastewater treatment engineering (pp. 1–24). IntechOpen. https://doi.org/10.5772/60924

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Desarrollo y caracterización de hidrogeles basados en biopolímeros y bentonita para la remoción de ciprofloxacina

Development and characterization of hydrogels based on biopolymers and bentonite for ciprofloxacin removal

Presentación: 26/09/2025

Quimey Dorsch[1].
quidors@gmail.com

Directoras: Romina Ollier Primiano[1], **Vera Alvarez**[1].

1. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (UNMdP-CONICET), Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina.

Resumen

En el presente estudio, se sintetizaron perlas nanocompuestas mediante gelación iónica a partir de alginato de sodio (Alg) y carboximetilcelulosa (CMC), polisacáridos naturales que forman redes tridimensionales al coordinar con cationes multivalentes (Ca^{+2}, Fe^{+3}). Se incorporó bentonita natural para optimizar la adsorción de ciprofloxacina (CIP), un antibiótico de uso masivo y amplio espectro que destaca por su elevada solubilidad y estabilidad química, características que, junto con su naturaleza recalcitrante, dificultan su eliminación eficaz en tratamientos convencionales de aguas. Los materiales fueron caracterizados físico-química, morfológica y térmicamente, y su desempeño como adsorbentes se evaluó mediante ensayos de remoción en batch.

Palabras clave: adsorción; antibióticos; biopolímeros; nanoarcilla.

Abstract

In this study, nanocomposite beads were prepared by ionic gelation of sodium alginate (Alg) and carboxymethylcellulose (CMC). These natural polysaccharides form three-dimensional networks when they coordinate with multivalent cations (Ca^{2+}, Fe^{3+}). We added natural bentonite to enhance ciprofloxacin (CIP) adsorption. CIP is a broad-spectrum antibiotic with high solubility and chemical stability. These properties, along with its recalcitrant nature, make it difficult to remove in conventional water treatments. The materials were characterized physicochemically, morphologically, and thermally, and their performance as adsorbents was evaluated through batch removal tests.

Keywords: adsorption; antibiotics; biopolymers; nanoclay.

Introducción

Los hidrogeles son redes entrecruzadas poliméricas con alta capacidad de absorción de agua. Estos materiales presentan grupos hidrofílicos que les permiten absorber agua y fluidos acuosos, resultando en el hinchamiento de los mismos. Los polisacáridos, de naturaleza hidrofílica, son candidatos ideales para la preparación de hidrogeles ecológicamente amigables. Entre ellos, el alginato de sodio (Alg) es un polisacárido natural obtenido a partir de residuos de algas pardas. Contiene grupos carboxilo libres, pudiendo así reaccionar con muchos

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

cationes divalentes y trivalentes, como Ca^{+2} y Fe^{+3}, para producir geles estables(Ren et al., 2016). La carboximetilcelulosa (CMC) es un polisacárido aniónico derivado de la celulosa, que contiene grupos carboxilo e hidroxilo y puede producir hidrogeles con una estructura reticulada en 3D mediante la coordinación con cationes multivalentes, como Fe^{+3} y Al^{+3} (Benhalima & Ferfera-Harrar, 2019).

Las arcillas son materiales naturales reconocidos por su gran versatilidad en la remoción de contaminantes. Destacan como adsorbentes eficientes gracias a su estructura laminar, elevada área superficial y disponibilidad. No obstante, su aplicación directa en la remoción de contaminantes acuosos presenta limitaciones operativas asociadas a su difícil recuperación post-remediación, debido a su reducido tamaño de partícula (<2 μm).

Una estrategia innovadora consiste en la inmovilización de arcillas dentro de hidrogeles poliméricos, generando materiales nanocompuestos con buena capacidad de remoción y versatilidad. La matriz polimérica brinda una estructura porosa y resistente, permitiendo una fácil manipulación y reutilización en procesos de remediación en batch y evitando la fuga de las pequeñas partículas en el caso de procesos en columnas.

La contaminación de cuerpos de agua por compuestos químicos persistentes representa una amenaza creciente para los ecosistemas y la salud humana. Dentro de este contexto, ha cobrado relevancia un grupo heterogéneo de compuestos denominados *contaminantes emergentes* (Vasilachi et al., 2021). Este conjunto —que incluye sustancias naturales y sintéticas como agroquímicos, fármacos, productos cosméticos y de limpieza, hormonas y esteroides— destaca debido a su creciente detección en cuerpos de agua, resistencia a los tratamientos convencionales y capacidad de bioacumulación. En particular, los antibióticos como la ciprofloxacina (CIP), de uso extendido, plantean serias dificultades para su remoción mediante tratamientos convencionales, debido a su estabilidad química, solubilidad y naturaleza recalcitrante (Yakamercan et al., 2024). Su presencia en aguas superficiales y residuales, incluso en concentraciones bajas, representa un riesgo ambiental, por ello, la CIP ha sido clasificada como uno de los diez contaminantes farmacéuticos emergentes de mayor prioridad.

Ante esta problemática, la adsorción se presenta como una técnica eficiente, económica y de bajo impacto ambiental. Las investigaciones recientes se orientan al desarrollo de nuevos adsorbentes híbridos multifuncionales basados en materias primas naturales e inocuas, para la remoción de contaminantes, especialmente aquellos presentes en sistemas acuosos (Baigorria & Fraceto, 2022; Orta et al., 2020).

El presente trabajo se orienta al diseño, síntesis y caracterización de perlas nanocompuestas a base de Alg, CMC y bentonita natural (Bent) para el desarrollo de materiales adsorbentes nanocompuestos. Se utilizó la técnica de gelación iónica (Baigorria et al., 2020) para producir el entrecruzamiento físico de los polímeros y se estudiaron distintas formulaciones de hidrogeles nanocompuestos para la remoción de CIP. Se seleccionaron formulaciones previamente optimizadas por su desempeño en ensayos batch, con el objetivo de contribuir al desarrollo de tecnologías sostenibles, eficientes y escalables para el tratamiento de aguas contaminadas.

Desarrollo

Materiales y métodos

Se utilizó una bentonita natural (Bent), proveniente de Neuquén, dos polisacáridos naturales: alginato de sodio (Alg) y carboximetilcelulosa (CMC) (Química Bolivar s.r.l.). Como contaminante modelo se utilizó ciprofloxacina (CIP) (Biosintex).

Se prepararon perlas nanocompuestas conteniendo los polímeros mezclados (Alg/CMC) y Bent como nanorefuerzo. A partir de suspensiones acuosas de los polímeros y la nanoarcilla, se realizó una gelación iónica mediante goteo (Figura 1) sobre soluciones con los iones adecuados y agitación constante para producir el entrecruzamiento de las perlas. Seleccionando las formulaciones con combinación de Alg (1,5%m/v) y CMC (1,5%m/v) y con Fe^{+3} (0,25 y 0,5%m/v) y Ca^{+2} (0,25 y 0,5%m/v) como entrecruzantes en la solución colectora, se obtuvieron los sistemas: AC (matriz) y ACB (matriz+30%m/m Bent). Los sistemas se caracterizaron química, morfológica y térmicamente mediante Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR); Análisis Termogravimétrico (TGA), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y ensayos de hinchamiento en agua.

Se realizaron ensayos de hinchamiento, a pH neutro, obteniendo $H(\%)=100(mf-mi)/mi$, donde mi y mf corresponden a las masas iniciales y finales.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

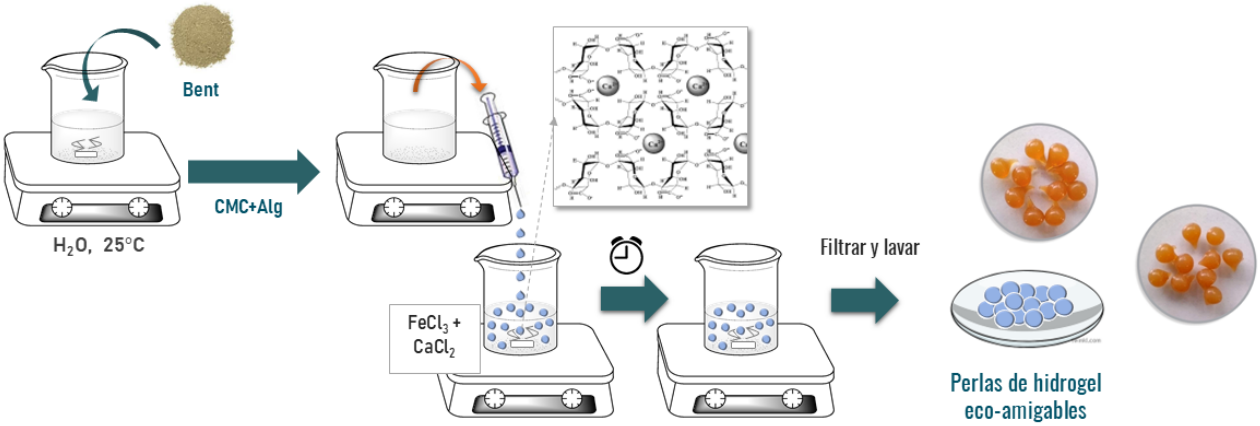


Figura 1. Esquema general de la preparación de hidrogeles biosorbentes.

Se evaluó el desempeño de los materiales obtenidos como adsorbentes de CIP, realizando ensayos de remoción en batch, sumergiendo los mismos en soluciones preparadas del contaminante (Ci=10ppm) con agitación continua. A distintos tiempos, se removió el adsorbente y la cuantificación del contaminante se llevó a cabo mediante técnicas de espectrometría UV-visible directa para CIP (λ 271 nm), hasta transcurridas 24hs. Los resultados se evaluaron como %remoción= 100(Ci-Cf)/Ci y se estandarizaron empleando el parámetro q(mg/g), siendo q=V(Ci−Cf)/M, donde Ci y Cf son las concentraciones (mg/L) iniciales y finales de contaminante, respectivamente, M la masa seca de adsorbente (g) y V el volumen de solución empleado (L).

Resultados y discusión

Se obtuvieron hidrogeles nanocompuestos en formato de perlas esféricas y se analizaron distintas formulaciones (Tabla 1).

Tabla 1. Caracterización y propiedades de los diferentes sistemas evaluados.

Sistema	**Solución biopolimérica** [biopolímeros %m/v – nanorefuerzos %m/m]			**Solución colectora** [% m/v]		**Hinchamiento** [%]
	Alg	CMC	Bent	$CaCl_2$	$FeCl_3$	
AC25	1,5	1,5	-	0,25	0,25	584 ± 140
AC50	1,5	1,5	-	0,50	0,50	589 ± 27
AC25B	1,5	1,5	30	0,25	0,25	82 ± 11
AC50B	1,5	1,5	30	0,50	0,50	46 ± 4

Al analizar los resultados de hinchamiento a pH neutro (Tabla 1) no es posible identificar una tendencia clara de esta propiedad con la concentración de iones entrecruzantes. Por otro lado, si bien se podría esperar un aumento en el grado de hinchamiento con la incorporación de la bentonita natural, debido a su afinidad por el agua, este efecto depende críticamente de la cantidad de arcilla agregada y de su dispersión en la matriz polimérica (Bachra et al., 2022). En nuestro caso observamos una disminución notable en el volumen de hinchamiento tras agregar arcilla. Este comportamiento puede atribuirse a que la bentonita refuerza mecánicamente la red del polímero y reduce la elasticidad de las cadenas, limitando la expansión del gel (Bachra et al., 2022). Esto refleja la complejidad del sistema, influido por múltiples factores como las interacciones químico-físicas entre los polímeros, polímeros-arcilla y las concentraciones locales de iones y arcilla.

Las imágenes de SEM (Fig. 2 y 3) evidenciaron una estructura macroporosa con propiedades variables dependiendo de las condiciones de preparación y revelando diferencias significativas en la morfología superficial e interior de los materiales con la incorporación de la arcilla.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

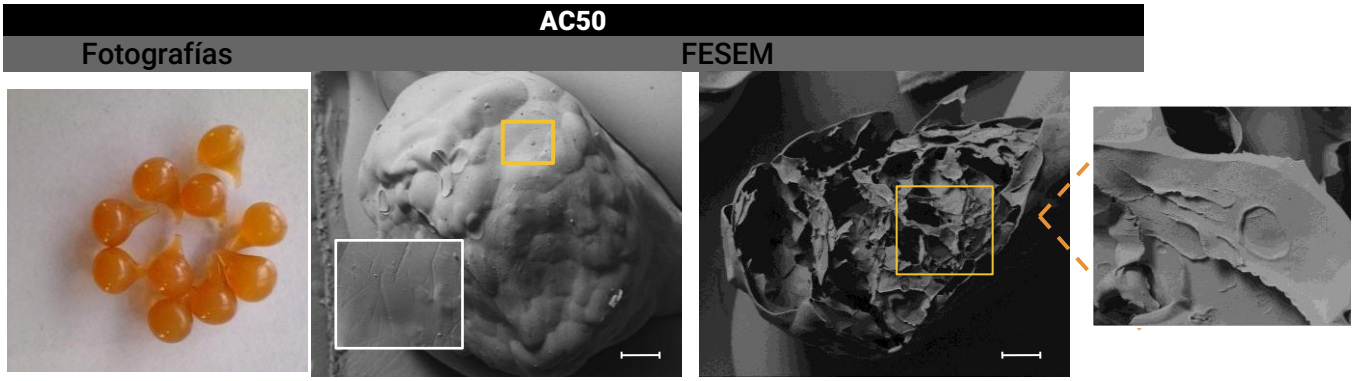


Figura 2. Fotografía de la superficie (izq) de AC50, su correspondiente imágen de microscopía electrónica de barrido (FESEM) y la del hidrogel partido (der).

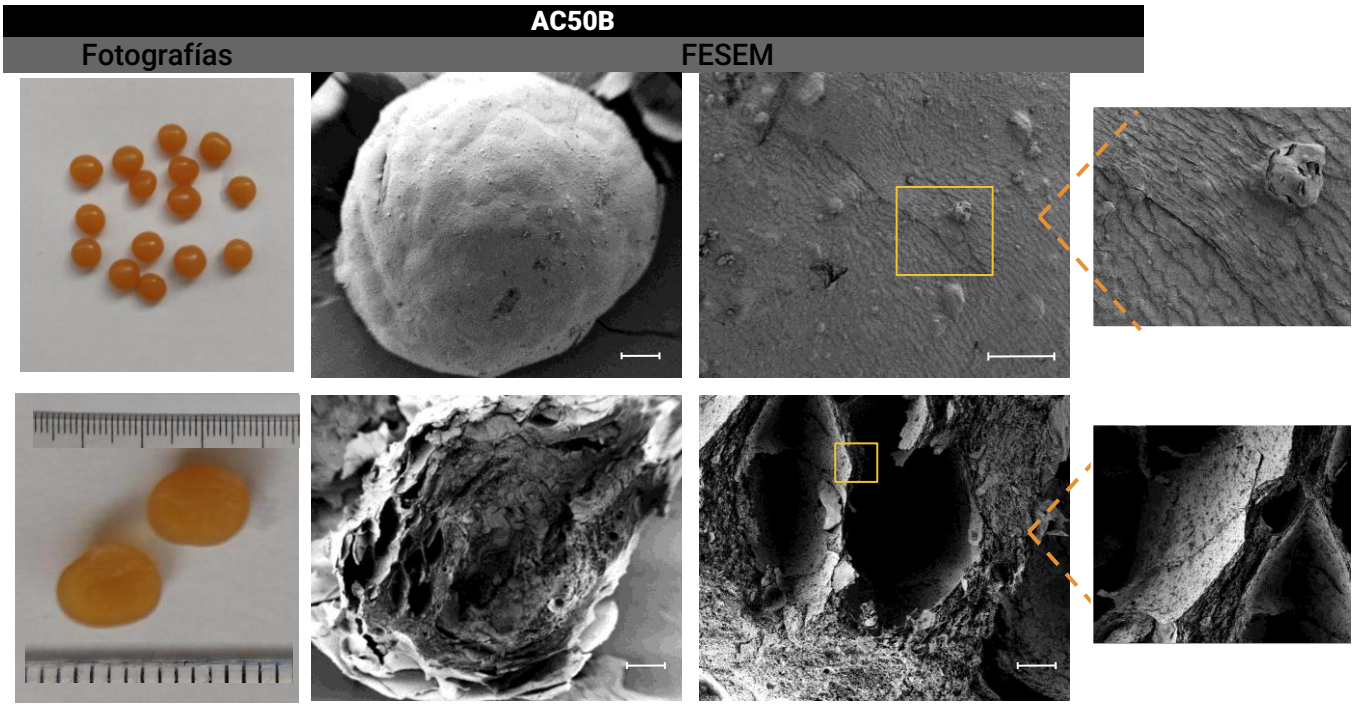


Figura 3. Fotografía de la superficie (superior) y del hidrogel partido (inferior) y sus correspondientes imágenes de microscopía electrónica de barrido (FESEM) para la formulación de Alg y CMC con Bent.

Mediante FTIR se demostró la presencia de los grupos funcionales característicos. La caracterización térmica realizada a partir de curvas de termogravimetría (TGA) y las derivadas correspondientes (DTGA), permitió evaluar la estabilidad térmica y los procesos de degradación de las muestras. Se observó que los sistemas que incorporan Bent muestran un desplazamiento de los picos de DTGA hacia temperaturas más altas y una degradación más lenta. Esto sugiere que la incorporación de arcilla contribuye a una estabilización térmica del sistema, probablemente debido a interacciones entre la Bent y la matriz polimérica que retrasan la descomposición.

Para el estudio del desempeño de los materiales como adsorbentes se utilizó como contaminante modelo la ciprofloxacina (CIP), el antibiótico fluoroquinolónico más recetado en el mundo (Antonelli et al., 2020). Sin embargo, como otros antibióticos, se ha identificado como un contaminante emergente, encontrándose en bajas concentraciones en aguas residuales (100 ng L^{-1} a 10 µg L^{-1}) y en mayores concentraciones en efluentes industriales y hospitalarios (100–500 mg L^{-1}) (Maged et al., 2020).

El estudio preliminar de ensayos de remoción a 24hs reveló que todos los sistemas removieron más del 60% del contaminante. Además, se observó que la adición de la Bent, permitió incrementar notablemente la remoción del contaminante objetivo (R>90%), en comparación a la matriz biopolimérica.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

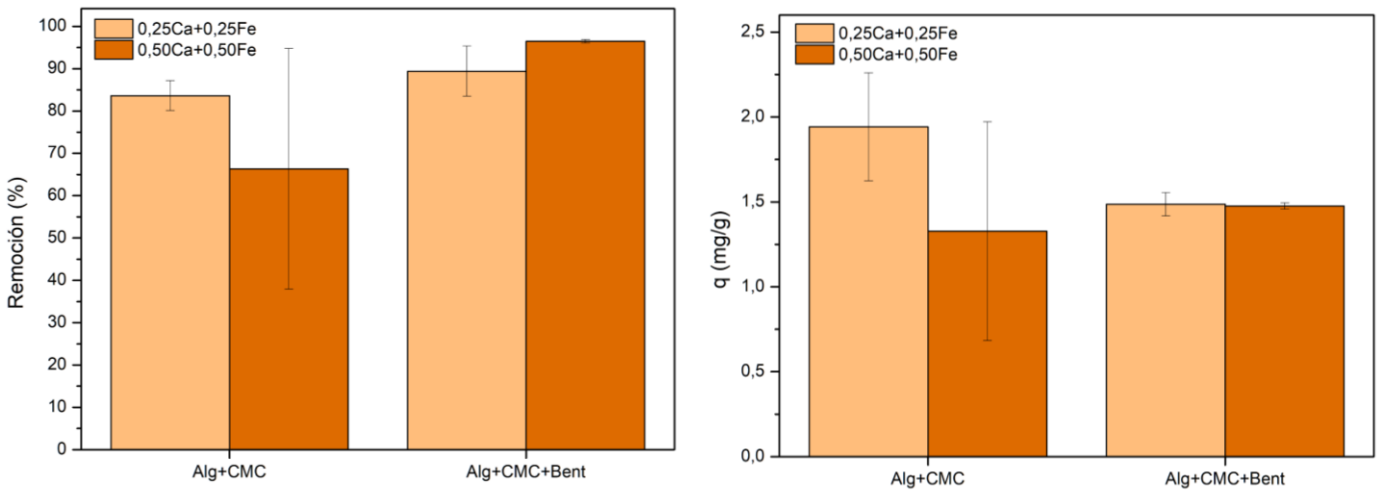


Figura 4. Resultados de los ensayos de remoción de ciprofloxacina.

Sin embargo, este comportamiento no se reflejó en el valor de capacidad de adsorción (q), que se mantuvo e incluso tendió a disminuir respecto a las formulaciones sin bentonita. En este sentido, sería recomendable realizar ensayos a mayores concentraciones iniciales del contaminante para evaluar el comportamiento de adsorción bajo condiciones más exigentes y así generar datos que permitan un análisis más robusto del potencial de estas matrices.

Conclusiones

Se obtuvieron perlas esféricas macroporosas con propiedades variables en función de las condiciones de preparación empleadas. Estos parámetros también incidieron en la capacidad de remoción del pesticida de los distintos materiales. El agregado de Bent en las perlas conformadas por una mezcla de Alg y CMC, produjo un incremento notable de la remoción del CIP siendo más marcado en el caso de los hidrogeles formulados con mayor concentración de iones entrecruzantes.

Actualmente se está trabajando en la profundización del estudio morfológico de los materiales y en el análisis de la cinética de remoción de CIP, variando condiciones del ensayo y desarrollando el modelado del mismo. Los resultados obtenidos hasta el momento son promisorios y permiten avanzar en el desarrollo de tecnologías eco-amigables para la eliminación de fármacos de uso masivo en medios acuosos.

Referencias

Antonelli, R., Malpass, G. R. P., Da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Adsorption of ciprofloxacin onto thermally modified bentonite clay: Experimental design, characterization, and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 8*(6), 104553. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104553

Bachra, Y., Grouli, A., Damiri, F., Zhu, X. X., Talbi, M., & Berrada, M. (2022). Synthesis, Characterization, and Swelling Properties of a New Highly Absorbent Hydrogel Based on Carboxymethyl Guar Gum Reinforced with Bentonite and Silica Particles for Disposable Hygiene Products. *ACS Omega, 7*(43), 39002-39018. https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04744

Baigorria, E., Cano, L. A., Sanchez, L. M., Alvarez, V. A., & Ollier, R. P. (2020). Bentonite-composite polyvinyl alcohol/alginate hydrogel beads: Preparation, characterization and their use as arsenic removal devices. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 14*, 100364. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100364

Baigorria, E., & Fraceto, L. F. (2022). Biopolymer-Nanocomposite Hybrid Materials as Potential Strategy to Remove Pesticides in Water: Occurrence and Perspectives. *Advanced Sustainable Systems, 6*(1), 2100243. https://doi.org/10.1002/adsu.202100243

Benhalima, T., & Ferfera-Harrar, H. (2019). Eco-friendly porous carboxymethyl cellulose/dextran sulfate composite beads as reusable and efficient adsorbents of cationic dye methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules, 132*, 126-141. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.164

Maged, A., Iqbal, J., Kharbish, S., Ismael, I. S., & Bhatnagar, A. (2020). Tuning tetracycline removal from

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies. *Journal of Hazardous Materials, 384,* 121320. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121320

Orta, M. D. M., Martín, J., Santos, J. L., Aparicio, I., Medina-Carrasco, S., & Alonso, E. (2020). Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. *Applied Clay Science, 198,* 105838. https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105838

Ren, H., Gao, Z., Wu, D., Jiang, J., Sun, Y., & Luo, C. (2016). Efficient Pb(II) removal using sodium alginate–carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. *Carbohydrate Polymers, 137,* 402-409. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.002

Vasilachi, I., Asiminicesei, D., Fertu, D., & Gavrilescu, M. (2021). Occurrence and Fate of Emerging Pollutants in Water Environment and Options for Their Removal. *Water, 13*(2), 181. https://doi.org/10.3390/w13020181

Yakamercan, E., Aygün, A., & Simsek, H. (2024). Antibiotic ciprofloxacin removal from aqueous solutions by electrochemically activated persulfate process: Optimization, degradation pathways, and toxicology assessment. *Journal of Environmental Sciences, 143,* 85-98. https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.08.013

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Rendimiento de la regeneración de un nanoadsorbente de Al_2O_3 para el tratamiento de soluciones con Negro de Eriocromo T

Regeneration performance of an Al_2O_3 nanoadsorbent for the treatment of solutions with Eriochrome Black T

Presentación: 26/09/2025

Rocío Bitchatchi[1,2,3]
rcbtchtch@gmail.com

Director: Gustavo Kramer[1,3,4]**, Tutores: Florencia Bruera**[1,2,4]**, Alicia Ares**[1,3,4]

1. Universidad Nacional de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Misiones, Argentina.
2. Instituto de Biotecnología Misiones "Dra. María Ebe Reca" (INBIOMIS), Laboratorio de Biotecnología Molecular. Misiones, Argentina.
3. Instituto de Materiales de Misiones (IMaM), Programa de Materiales y Fisicoquímica (PROMyF). Misiones, Argentina.
4. CONICET, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Las películas nanoporosas de óxido de aluminio anódico (OAA) son capaces de decolorar efectivamente soluciones de negro de eriocromo T (NET), mediante la adsorción del colorante en su superficie. La eficiencia de la adsorción puede incrementarse mediante la optimización del proceso de regeneración del nanoadsorbente, y lograr de esta manera un aumento en la capacidad de adsorción y en los ciclos de reutilización del adsorbente. Este trabajo busca evaluar la regeneración de un nanoadsorbente de OAA para remover NET aplicando distintas estrategias: degradación del colorante con enzimas Lacasas, ataque con NaOH y tratamiento térmico a 600 °C.

Palabras clave: Óxido de aluminio anódico, adsorción, regeneración, negro de eriocromo T.

Abstract

Nanoporous films of anodic aluminium oxide (AAO) are capable of discolour effectively black eriochrome T (BET) solutions, through adsorption of the dye on its surface. The adsorption efficiency can be increased by optimizing the nanoadsorbent regeneration process, and achieve in this manner a rise in adsorption capacity and in the adsorbent reuse cycles. This work aims to evaluate regeneration of an AAO nanoadsorbent to remove BET by applying different strategies: degradation of the dye with laccase enzyme, NaOH attack and heat treatment at 600 °C

Keywords: Anodic aluminium oxide, adsorption, regeneration, black eriochrome T.

Introducción

La expansión continua de las actividades industriales ha generado un aumento significativo en la descarga de aguas residuales, las cuales contienen compuestos tóxicos que representan un riesgo tanto para la salud humana

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

como para el medio ambiente. Entre estos contaminantes, los tintes sintéticos, descartados en grandes cantidades por la industria textil y de pinturas, la impresión y la producción de cuero, resaltan por su su naturaleza recalcitrante y potencialmente cancerígena y deben ser eliminados de manera eficiente de los efluentes líquidos antes de que estos alcancen los cuerpos de agua (Kusumlata et al, 2024; Yagub et al., 2014; Sarkar et al., 2019). Dentro de los colorantes sintéticos, los azoicos se caracterizan por tener una estructura cromófora prominente (-N = N-) y representan la categoría más grande (60-70%) de la industria (Slama et al., 2021). Entre estos, el NET se emplea comúnmente como contaminante modelo en los estudios de decoloración (Kusumlata et al, 2024).

Existen varios métodos para remover los contaminantes coloreados de los efluentes industriales como la adsorción, la coagulación, la oxidación avanzada, la separación por membranas, los tratamientos biológicos y la ozonización. Sin embargo, los procesos de adsorción destacan por su operación sencilla, elevada eficiencia y bajos costos (Khalid et al., 2018; Khan et al., 2024).

Dado que el mecanismo de adsorción depende en gran medida de la superficie específica del material adsorbente y sus características fisicoquímicas, las estructuras nanoporosas obtenidas mediante la oxidación anódica del aluminio resultan particularmente prometedoras. Kramer et al., 2025 evaluaron la eficiencia de remoción de NET utilizando OAA como nanoadsorbente y obtuvieron una remoción del 99% del colorante a 2,25 h, 60 °C y 500 rpm. En este sentido, el estudio de la regeneración y el aumento en el número de ciclos de reutilización de este nanoadsorbente resulta fundamental para reducir los costos del proceso y optimizar su capacidad de remoción. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es evaluar la eficiencia de diferentes tratamientos para regenerar el nanoadsorbente de OAA y utilizarlo efectivamente durante al menos 3 ciclos de adsorción de soluciones coloreadas con NET.

Desarrollo

Materiales y métodos

Síntesis de la estructura nanoporosa

Preparación del soporte

El soporte consiste en una placa de aleación aluminio AA1050 (99,5% de aluminio), con dimensiones de ancho 1cm, largo total mayor a 15 cm y espesor 0,3 cm. Se realiza un pliegue a los 15 cm de largo, con lo cual el área superficial expuesto al anodizado es de 30 cm^2.

Tabla 1: Composición del AA1050 (Bruera et al., 2019)

Elemento	Al	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	V	Mg	Mn
Min.	99,50	0,12	0,07	-	-	-	-	-	-
Max.	-	0,30	0,20	0,051	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05

Previo al anodizado, se pulen los costados de las placas, esto se realiza en una pulidora rotatoria de plato (Struers, Singapore) a 250 rpm, con el uso de lijas de SiC de tamaño de grano decreciente. Finalmente se manipula manualmente la placa, generando una forma espiralada (Kramer et al., 2025).

Oxidación anódica

El recubrimiento nanoporoso de OAA, se genera mediante oxidación anódica del soporte en una celda electroquímica utilizando una placa de platino como cátodo y ácido oxálico de concentración 0,3 M como electrolito. El tratamiento se realiza aplicando corriente continua con una tensión de 30 V, a temperatura (40 °C) y durante 1 h (Bruera et al., 2019; Bruera et al., 2020).

Caracterización morfológica de la película de OAA

Se evaluó la morfología de la película de OAA mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) pre y post ensayo de decoloración. Se determinó el diámetro de poro (DP) y la porosidad (P) a partir de las micrografías SEM, utilizando el software ImageJ (1.50i). El DP se calculó a partir del área de los poros en las imágenes de SEM, utilizando la herramienta de análisis de partículas, y la P se determinó con la función de análisis de partículas para estimar el porcentaje (%) de la superficie total de óxido ocupada por los poros (Brurera et al., 2020).

El espesor de la película (E) se midió con un microscopio óptico metalográfico.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Ensayos de regeneración y reutilización del nanoadsorbente OAA

Elaboración de la solución de NET

Se prepararon soluciones de 16 ppm de NET por dilución de una solución más concentrada de 50 ppm.

La concentración de NET se determinó mediante espectrofotometría UV-visible (espectrofotómetro Shimadzu UV-1800, Kioto, Japón) a 532 nm, utilizando la curva de calibración reportada por Kramer et al., 2025.

Ensayos de decoloración de solución NET

Este proceso se llevó a cabo sumergiendo el nanoadsorbente de OAA en una solución de NET de concentración 16 ppm a temperatura (60 °C) y a agitación constante (500 rpm), cumpliéndose en todos los casos una relación 1:1 (cm^2 : mL) respecto al volumen de solución. Los ensayos de adsorción/decoloración se realizaron durante 6 h para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción reportado por Kramer et al., 2025.

La medida de absorbancia inicial y final de cada ensayo se realizó mediante espectrofotometría UV-visible (espectrofotómetro Shimadzu UV-1800, Kioto, Japón) a 532 nm, y se calculó la eficiencia de remoción (%R) de acuerdo con la ecuación 1,

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Donde C_0 y C_t (en $mg.L^{-1}$) son la concentración inicial y final de NET.

La adsorción de NET con OAA se repitió luego de cada tratamiento aplicado para regenerar el adsorbente, los cuales se describen a continuación.

Tratamiento con NaOH

Consiste en atacar durante 8-10 min la superficie de OAA + NET, con una solución de NaOH de concentración 0,5 N, manteniendo una relación 1:1 (cm^2 : mL) respecto al volumen de solución de NaOH, a 25°C y 500 rpm.

Tratamiento térmico (TT)

Se realizó calcinando el OAA + NET adsorbido a 600 °C, en un horno Mufla durante 4 h.

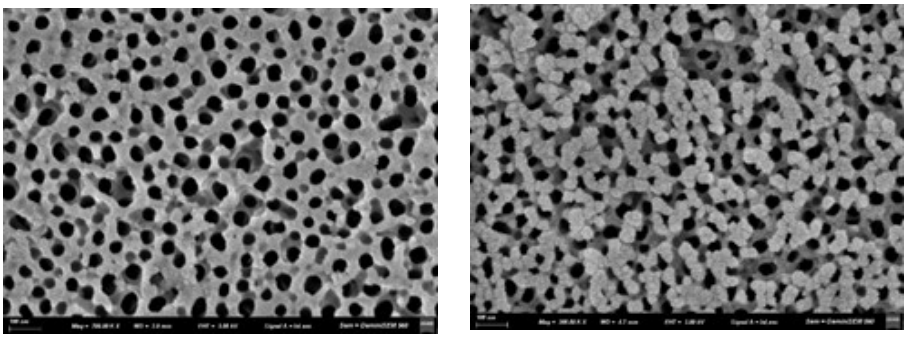
Tratamiento biológico con enzima Lacasa

Para este tratamiento se puso en contacto el OAA + NET adsorbido en 30 mL de una dilución de extracto enzimático concentrado de Lacasa de 236,3 U/L, a temperatura ambiente y 200 rpm, durante 16 h.

El extracto enzimático concentrado se obtuvo utilizando cultivos fúngicos de *Phlebia brevispora* BAFC 633, siguiendo el procedimiento reportado por Fonseca et al. (2015).

La actividad enzimática Lacasa se determinó mediante espectrofotometría UV-visible (espectrofotómetro Shimadzu UV-1800, Kioto, Japón) a 469 nm y utilizando como sustrato 2,6-dimetoxifenol (DMP), en buffer de acetato de sodio 0,1 M (pH 3,6).

Resultados y discusión



(a) (b)

Figura 1: Micrografías SEM del OAA nanoporoso antes (a) y después (b) de la adsorción de NET.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La Fig. 1-a y 1-b muestra las micrografías SEM del OAA antes y después de la adsorción con NET. En el primer caso puede identificarse la estructura nanoporosa del óxido con tamaño de poro promedio igual a de 27.34 ± 10.11 nm y porosidad de 21.24 ± 3.72%. La presencia del colorante adsorbido sobre la superficie del óxido se evidencia en la Fig. 1-b cubriendo completamente los poros.

En la Fig. 2, se muestra la eficiencia de remoción de NET luego de cada uso y en función de los tratamientos aplicados para regenerar el nanoadsorbente. Luego de la primera adsorción de NET con el OAA se obtuvo una eficiencia de remoción promedio de 93 ± 4,3 %, y este valor se incrementó luego de la primera reutilización utilizando los tratamientos de NaOH y calcinación (TT) con un %R = 98 %.

En contraste, el tratamiento biológico con enzimas oxidativas Lacasa (Lac) no fue suficiente para degradar y remover el colorante adsorbido en la superficie del óxido obteniéndose un %R cercano a cero e imposibilitando su reutilización. Si bien está demostrado que las enzimas Lacasa decoloran efectivamente soluciones de NET (Zhu et al., 2016), las superficies de OAA + NET tratadas con extracto enzimático no presentaron diferencias observables que den indicios de que este tratamiento sea eficaz, por lo que no se continuó con ciclos de adsorción y tratamiento correspondientes.

Por otra parte, puede observarse en la Fig. 2 que al reutilizar el nanoadsorbente por segunda vez el rendimiento de adsorción de NET disminuyó comparativamente con la eficiencia de remoción inicial, alcanzando un %R = 83 % si se regeneró con NaOH y un %R= 87 % si se regeneró con tratamiento térmico.

Estos cambios en la eficiencia de remoción de NET para los distintos ciclos de reutilización utilizando los tratamientos NaOH y TT podrían deberse a alteraciones morfológicas de la película de óxido luego de cada uno de los tratamientos.

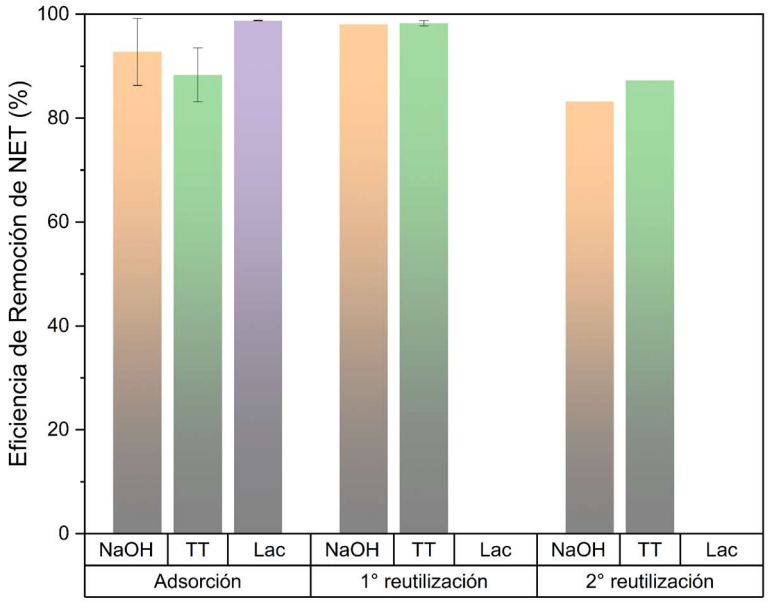
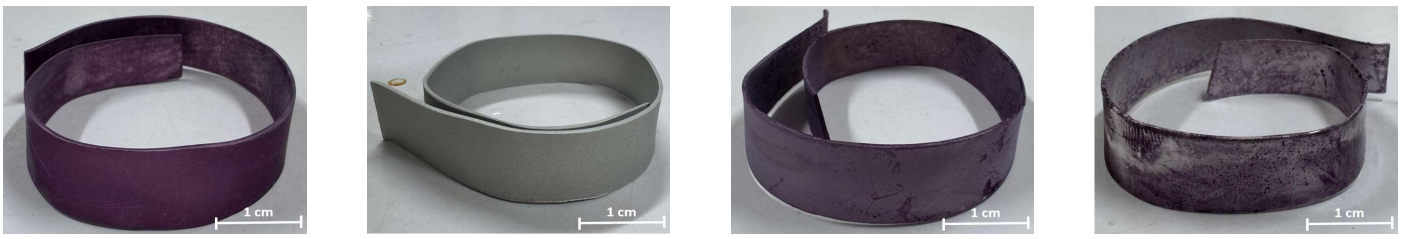


Figura 2: Eficiencia de remoción de NET utilizando OAA como nanoadsorbente en función del tratamiento de regeneración aplicado y la cantidad de ciclos de reutilización.

Por otro lado, la Fig. 3 muestra las fotografías de las muestras de OAA luego de la adsorción y los tratamientos aplicados para regenerar el nanoadsorbente. Contrastando la Fig. 3-a y 3-b, se identifica la desaparición total del colorante luego del tratamiento térmico. Asimismo, se evidenció que la calcinación produce una película más opaca en comparación al color dorado del óxido en su estado natural. Por otro lado, las Fig. 3-c y 3-d muestran el deterioro progresivo de la película de OAA debido al ataque con NaOH, indicando la reducción de los sitios de adsorción de NET en cada ciclo de reutilización.

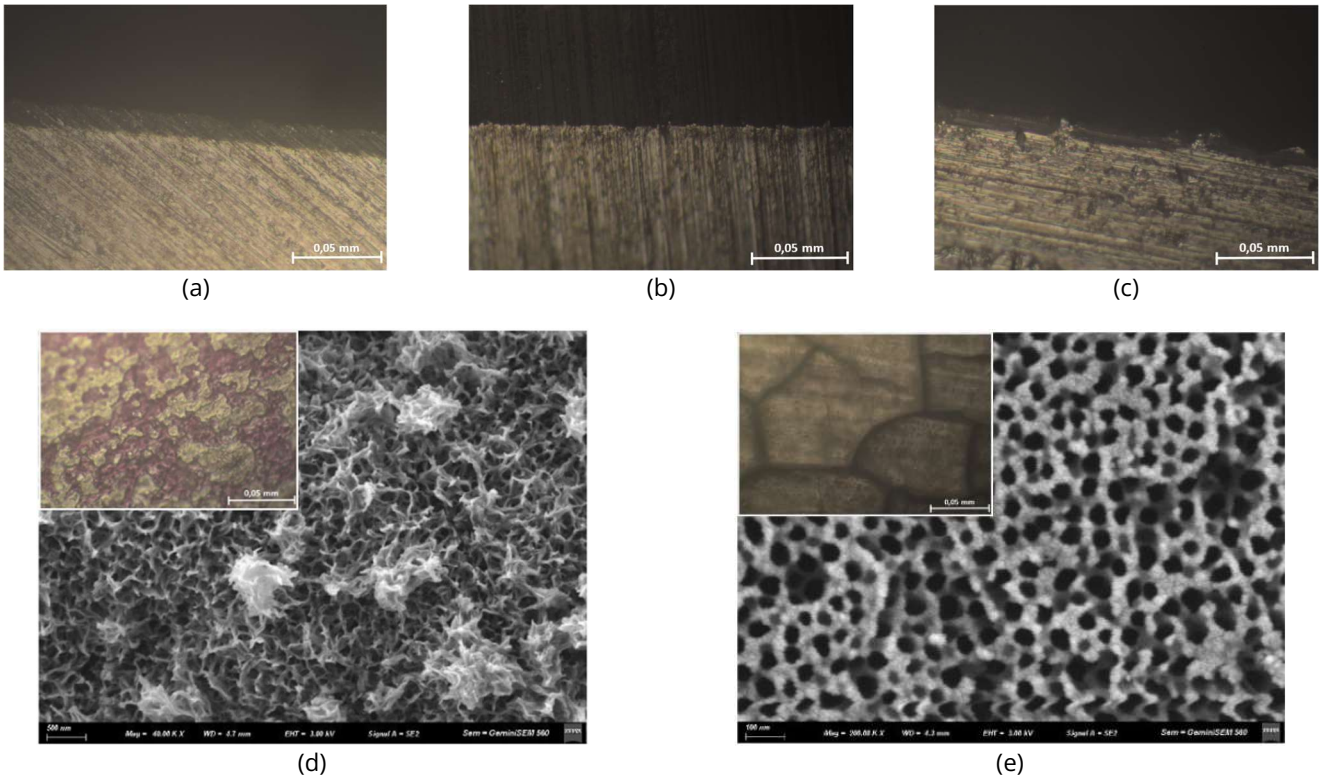
AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



(a) (b) (c) (d)

Figura 3: (a) Fotos del OAA luego de la 1ra adsorción con NET, (b) post tratamiento térmico, (c) 1er ciclo de reutilización post tratamiento con NaOH y adsorción con NET y (d) 2do ciclo de reutilización post tratamiento con NaOH y adsorción con NET

Por último, la Fig. 4 muestra las micrografías obtenidas por microscopía óptica metalográfica y microscopía electrónica de barrido de la sección transversal y superficie de las probetas con OAA para cada tratamiento. Se determinó que el espesor promedio de la capa de OAA sin tratamiento es de 0,01375 mm (Fig. 4-a).



(a) (b) (c)

(d) (e)

Figura 4: Espesor del OAA con diferentes tratamientos: (a) sin tratamiento, (b) con dos ataques de NaOH + NET, (c) con dos TT. Micrografías SEM y ópticas de la superficie del OAA (d) dos ataques de NaOH + NET y (e) con dos TT.

Comparativamente entre las micrografías de las probetas sin y con tratamiento con NaOH (Fig. 4-a y 4-b) se determinó la desaparición de la película de OAA con el tratamiento. Asimismo, sobre dichas superficies, se evidenciaron grietas y cavidades similares a poros (Fig. 4-d). Este fenómeno es similar a la disolución de la capa de óxido y formación de poros por acción del NaOH concentrado (en condiciones fuertemente alcalinas) estudiado por Asoh et al., 2024 y Samaniego Gámez, 2019. Como en este trabajo se comprobó que las muestras tratadas con solución 0,5 N de NaOH decoloraban soluciones de NET, puede inferirse que el tratamiento alcalino decapa la superficie del OAA con la consecuente formación de poros microscópicos que aumentan la superficie específica del material y donde se forma la capa pasiva de óxido. Esto hace que la estructura siga siendo funcional para una posterior aplicación en la decoloración de soluciones con NET.

Para el caso de las probetas tratadas térmicamente, se evidenció la formación de una capa de óxido discontinua e inhomogénea, cuyo espesor es también variable a lo largo de la probeta (Fig. 4-c). Se observó que las capas de óxido obtenidas tenían forma agrietada, constituida básicamente por placas de escamas y con diferencias notables de profundidad (Fig. 4-e) Estas modificaciones provocadas por la calcinación permitieron aumentar la eficiencia de remoción de NET luego del primer ciclo de reutilización, y mantener altos valores de eficiencia incluso para el 2do ciclo de uso.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se demostró la capacidad de regeneración y reutilización del nanoadsorbente de OAA hasta tres veces para decolorar negro de Eriocromo T. Se alcanzaron eficiencias de remoción cercanas al 98% luego de los tratamientos con NaOH y térmico. Sin embargo, en el segundo ciclo de reutilización la eficiencia de remoción de NET en promedio fue del 85%, obteniéndose los mejores resultados con el tratamiento térmico. Esto se debió a cambios morfológicos significativos en la película de óxido, que aumentaron la superficie específica del material, en detrimento de la disminución del espesor. Por otro lado, el tratamiento biológico con lacasa no fue suficiente para degradar y remover el colorante adsorbido en la superficie del óxido, imposibilitando su reutilización.

Como trabajos futuros se propone optimizar las condiciones de los tratamientos con NaOH y térmico, modificando las temperaturas y tiempos de exposición.

Referencias

Asoh, H., Fukumoto, S., Shishido, K., & Hagiwara, K. (2024). Anodization of aluminum in a sodium hydroxide solution: Effect of pH on chemical dissolution. *Journal of The Electrochemical Society, 171*(12), 123504. https://doi.org/10.1149/1945-7111/a09a09

Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. (2019). Synthesis and Morphological Characterization of Nanoporous Aluminum Oxide Films by Using a Single Anodization Step. *Coatings*, 9, 115. https://doi.org/10.3390/coatings9020115

Bruera, F.A.; Kramer, G.R.; Vera, M.L.; Ares, A.E. (2020). Evaluation of the Influence of Synthesis Conditions on the Morphology of Nanostructured Anodic Aluminum Oxide Coatings on Al 1050. *Surf. Interface*, 18, 100448. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100448

Fonseca, M. I., Fariña, J. I., Sadañoski, M. A., D'Errico, R., Villalba, L. L., & Zapata, P. D. (2015). Decoloración de efluentes de licor Kraft y caracterización bioquímica de lacasas de *Phlebia brevispora* BAFC 633. *International Biodeterioration & Biodegradation, 104*, 443-451. https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.07.014

Khalid, A.; Zubair, M.; Ihsanullah. (2018). A Comparative Study on the Adsorption of Eriochrome Black T Dye from Aqueous Solution on Graphene and Acid-Modified Graphene. *Arab. J. Sci. Eng*, 43, 2167–2179.

Khan, A.; Ju, P.; Han, Z.; Ni, C. (2024). A Comprehensive Review on Adsorptive Removal of Azo Dyes Using Functional Materials. *AQUA Water Infrastruct. Ecosyst. Soc*, 73, 266–285.

Kramer, G.R.; Bruera, F.A.; Zapata, P.D.; Ares, A.E. (2025). Aluminum Oxide Coatings as Nanoadsorbents for the Treatment of Effluents Colored with Eriochrome Black T. *Coatings*, 15(4), 488. https://doi.org/10.3390/coatings15040488

Kusumlata; Ambade, B.; Kumar, A.; Gautam, S. (2024). Sustainable Solutions: Reviewing the Future of Textile Dye Contaminant Removal with Emerging Biological Treatments. *Limnol. Rev*, 24, 126–149. https://doi.org/10.3390/limnolrev24020007

Samaniego Gámez, P. O. (2019). *Corrosión electroquímica de aluminio 2099 anodizado para aplicaciones aeronáuticas* [Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León].

Sarkar, S.; Banerjee, A.; Halder, U.; Biswas, R.; Bandopadhyay, R. (2017). Degradation of Synthetic Azo Dyes of Textile Industry: A Sustainable Approach Using Microbial Enzymes. *Water Conserv. Sci. Eng*, 2, 121–131.

Slama, H.B.; Chenari Bouket, A.; Pourhassan, Z.; Alenezi, F.N.; Silini, A.; Cherif-Silini, H.; Oszako, T.; Luptakova, L.; Golińska, P.; Belbahri, L. (2021). Diversity of Synthetic Dyes from Textile Industries, Discharge Impacts and Treatment Methods. *Appl. Sci*, 11, 6255.

Yagub, M.T.; Sen, T.K.; Afroze, S.; Ang, H.M. (2014). Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci*, 209, 172–184. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002

Zhu, M., Zhang, G., Meng, L., Wang, H., Gao, K., & Ng, T. (2016). Purification and characterization of a white laccase with pronounced dye decolorizing ability and HIV-1 reverse transcriptase inhibitory activity from *Lepista nuda*. *Molecules*, 21(4), 415. https://doi.org/10.3390/molecules21040415

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Estudio de la detección óptica de $Cr_2O_7^{2-}$ empleando una red metal-orgánica luminiscente de Y^{3+} dopada con Tb^{3+}

Study of the Optical Detection of $Cr_2O_7^{2-}$ Using a Luminescent Y^{3+}-Based Metal-Organic Network Doped with Tb^{3+}

Presentación: 26/09/2025

Rosmaira del Jesús Martínez Villarroel[1]
rosmaira0794@gmail.com

Directora: María Celeste Bernini[1]**, Codirector: Germán Ernesto Gomez**[1]

1. Instituto de Investigación en Tecnología Química (INTEQUI), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Universidad Nacional de San Luis (UNSL). Almirante Brown 1455, Ciudad de San Luis (5700), Argentina.

Resumen

Se sintetizó y caracterizó una red de coordinación metal-orgánica 2D a partir de los ligandos salicilato y succinato, empleando una matriz de Y^{3+} dopada con Tb^{3+}, que exhibe emisión verde (542 nm) bajo excitación UV, atribuida a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ del Tb^{3+}, sensibilizada por el salicilato mediante un efecto antena. Se evaluó su respuesta luminiscente en presencia de distintos aniones en medio acuoso, observándose un marcado *quenching* en presencia de $Cr_2O_7^{2-}$, un oxidante industrial altamente tóxico y carcinógeno. Actualmente se estudia la obtención de películas delgadas por *spin-coating* y su deposición sobre papel por *drop-casting*, con miras a desarrollar un dispositivo sensor.

Palabras clave: red de coordinación; luminiscencia de lantánidos; sensor químico.

Abstract

A two-dimensional metal–organic coordination network was synthesized and characterized from salicylate and succinate ligands, using a Y^{3+} matrix doped with Tb^{3+}, which exhibits green emission (542 nm) under UV excitation, attributed to the $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ transition of Tb^{3+}, sensitized by salicylate through the antenna effect. Its luminescent response was evaluated in the presence of various anions in aqueous media, showing a marked quenching effect in the presence of $Cr_2O_7^{2-}$, a highly toxic and carcinogenic industrial oxidant. The preparation of thin films by spin-coating and their deposition on paper via drop-casting is currently being studied, with the aim of developing a sensing device.

Keywords: Coordination Network; lanthanide luminescence; chemical sensor.

Introducción

Los Polímeros de Coordinación (CPs, *Coordination Polymers*) son estructuras compuestas por centros metálicos catiónicos enlazados mediante ligandos, formando unidades repetitivas que se extienden en 1D, 2D o 3D del espacio. Cuando se extienden a través de enlaces de coordinación en 2D o 3D, conforman una red de coordinación (CN, *Coordination Network*). Si los ligandos son de naturaleza orgánica y, además, la estructura

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

resultante presenta poros o cavidades con un volumen libre potencial, entonces se le denomina red metal-orgánica (MOF, *Metal-Organic Frameworks*) (Batten et al., 2013).

Las CNs se destacan por la versatilidad de su síntesis, gracias a la amplia variedad de iones metálicos y ligandos orgánicos que pueden dar lugar a estas estructuras. En los últimos años, las CNs han despertado un gran interés debido sus múltiples aplicaciones derivadas de propiedades como la luminiscencia, para su uso en sensado químico y térmico, optimización de celdas solares, agentes de contraste para obtención de bioimágenes, entre otras (Kreno et al., 2012). El empleo de ciertos iones de lantánidos (Ln^{3+}), con ligandos orgánicos que actúan como sensibilizadores de la emisión mediante el efecto antena, puede conducir a CNs con luminiscencia optimizada (Wang et al., 2022).

Previamente, nuestro grupo reportó una familia de CNs 2D formada a partir de lantánidos y ligandos salicilato y succinato, de fórmula general $[Ln(Sal)(Suc)_{0,5}(H_2O)]$ (Godoy et al., 2017). Entre los compuestos obtenidos, destaca la red $[Y_{0,95}Tb_{0,05}(Sal)(Suc)_{0,5}(H_2O)]$ (**Tb:YSucSal**), caracterizada por una luminiscencia intensa de color verde bajo excitación UV, con un máximo de emisión centrado en 542 nm, atribuida a la transición $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ del Tb^{3+}. Las partículas de esta red presentan una morfología laminar en forma de placas hexagonales 2D de espesor nanométrico, que se agregan esféricamente formando rosetas (Fig. 1).

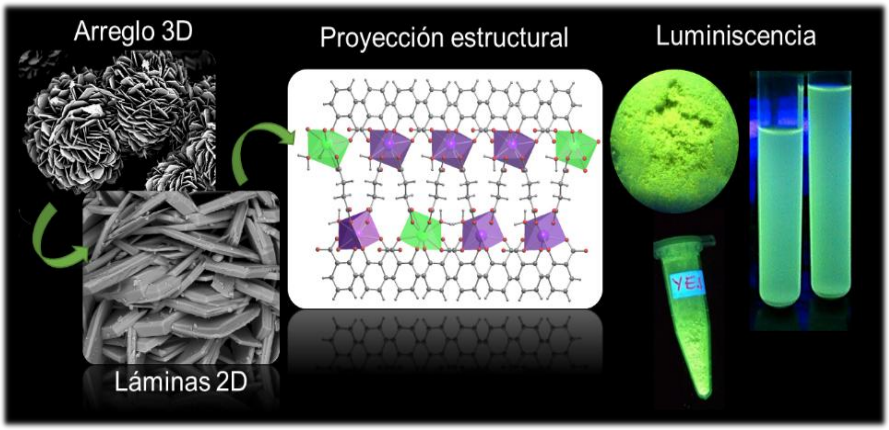


Figura 1: Estructura cristalina y luminiscencia de **Tb:YSucSal** reportados (Godoy et al., 2017).

Actualmente, la contaminación ambiental causada por metales tóxicos en el agua es uno de los desafíos más críticos para la salud humana y el equilibrio ecológico. El Cr(VI) es un contaminante ambiental altamente tóxico y un potente agente oxidante empleado en diversas industrias. Una de sus formas más comunes en medio acuoso es el ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), utilizado en procesos como el enchapado metálico, la fabricación de aleaciones, el curtido de pieles, así como en la producción de tintes textiles, pigmentos, esmaltes cerámicos y ladrillos refractarios. Sin embargo, su elevada solubilidad en agua y su uso extensivo han generado una creciente preocupación, ya que la exposición prolongada a Cr(VI) se ha asociado con serios efectos sobre la salud humana, incluyendo afecciones dérmicas, enfermedades respiratorias, alteraciones hepáticas, diabetes y diversos tipos de cáncer (Oliveira, 2012).

Los métodos tradicionales para la detección de este peligroso oxometalato incluyen diversas técnicas químicas e instrumentales, como la espectroscopía de absorción atómica o la cromatografía iónica. Sin embargo, estas técnicas pueden presentar limitaciones en cuanto a su costo, complejidad operativa, necesidad de equipos especializados y generación de residuos peligrosos. En este contexto, los quimiosensores fluorescentes han ganado creciente atención debido a su alta sensibilidad, simplicidad, portabilidad y rápida respuesta, lo que los convierte en herramientas prometedoras para la detección eficiente y sostenible de aniones tóxicos como el $Cr_2O_7^{2-}$, especialmente en aplicaciones de monitoreo ambiental *in situ* (Dong et al., 2021; Jiao et al., 2018).

En Argentina, la contaminación por $Cr_2O_7^{2-}$ constituye una problemática ambiental significativa, vinculada principalmente a efluentes industriales. Se han reportado concentraciones preocupantes de Cr(VI) en la cuenca del Río Matanza–Riachuelo (Buenos Aires), donde diversos estudios han evidenciado riesgos sanitarios y ecológicos (Ceballos et al., 2021). Asimismo, se ha documentado la presencia de Cr(VI) en sedimentos provenientes de aguas residuales de curtiembres en Nonogasta (La Rioja), así como en suelos próximos a un yacimiento de níquel-cobre en la zona de Virorco (San Luis) (Villegas et al., 2008), lo que refuerza la relevancia de este contaminante en distintas regiones del país.

En este contexto, el presente trabajo propone el uso de una red de coordinación luminiscente como sensor selectivo para la detección de $Cr_2O_7^{2-}$ en medios acuosos, con el fin de contribuir al desarrollo de herramientas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

analíticas eficientes para el monitoreo ambiental en áreas afectadas. En tal sentido, además de la evaluación de la propiedad sensora en forma de suspensiones también se demuestra la capacidad del material de conformar films estables tanto en soportes de papel como en vidrio, tendiendo al desarrollo de dispositivos sensores portátiles.

Desarrollo

Metodología

Síntesis

El compuesto **Tb:YSucSal** se sintetizó por vía hidrotérmica siguiendo la metodología descrita por Godoy et al. (2017). Como ligandos orgánicos se emplearon ácido salicílico y ácido succínico, mientras que los precursores metálicos fueron Y_2O_3 y $TbCl_3{\cdot}6H_2O$. El Y_2O_3 se disolvió en HNO_3 y el pH se ajustó mediante la adición controlada de trietilamina. La mezcla de reacción se calentó a 105°C durante 18 h en un reactor tipo Parr, obteniéndose el sólido por filtración.

Siguiendo una metodología análoga, se preparó **Tb:YSucSal-NH_2**, mediante sustitución parcial del ligando salicilato por 4-aminosalicilato, en una proporción de 20% molar.

Caracterización estructural

La caracterización estructural del sólido se realizó mediante difracción de rayos X de polvos (PXRD), con el objetivo de confirmar la formación de la fase deseada y descartar la presencia de impurezas cristalinas. Los difractogramas se registraron utilizando un equipo Rigaku Ultima IV con radiación Cu-K_α, en modo continuo, con un paso de 0,02° y una velocidad de barrido de 3°/min.

Estudios fotofísicos

Para la preparación de las muestras, se dispersó 1 mg del material en 7 mL de etanol, la mezcla se sometió a ultrasonido durante 1 h para inducir la exfoliación líquida y formar una suspensión de nanoláminas. El sólido se recuperó por evaporación del disolvente, calentando a 70 °C durante 24 h. El material seco fue resuspendido en 7 mL del disolvente o solución de interés, mediante sonicación durante 10 min. Para los ensayos de sensado, se prepararon soluciones frescas de los diversos analitos.

Los espectros de absorción UV-Vis fueron adquiridos utilizando un espectrofotómetro de arreglo de diodos Agilent 8453, mientras que los espectros estacionarios de luminiscencia se obtuvieron con un espectrofluorímetro Horiba Fluoromax-4, con excitación de 318 nm y monitoreando la emisión entre 350 y 600 nm. Asimismo, el decaimiento de la luminiscencia se midió mediante la técnica de conteo de fotones individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC), utilizando un espectrofluorímetro Horiba Fluoromax+, con un pulso de excitación en 318 nm y monitoreando la emisión a 542 nm.

Preparación de films

Para la obtención de films por *spin-coating*, se exfoliaron 20 mg de **Tb:YSucSal** en 2 mL de etanol mediante sonicación durante 1 h. Posteriormente, el material se secó y se resuspendió en 2 mL de una solución al 1 % m/m de polimetilmetacrilato (PMMA) en cloroformo, mediante 1 h de sonicación. La deposición se realizó en sustratos de vidrio cortados a un área de 1 cm^2, variando el volumen de alícuota, velocidad, tiempo de giro y número de ciclos hasta encontrar las condiciones óptimas. Se empleó un *spin-coater* marca Laurell, modelo WS-650Mz-23NPPB.

Para la deposición por *drop-casting* se empleó papel de filtro Whatman N° 1, sobre el cual se generaron barreras hidrofóbicas circulares mediante estampado con cera, empleando una impresora Xerox ColorQube 8870, seguido de tratamiento térmico a 80 °C. Posteriormente, los papeles fueron oxidados por exposición a plasma de oxígeno durante 1 min, con el fin de inducir grupos aldehído en su superficie. Se evaluaron distintos volúmenes de alícuotas, áreas de deposición, medios de dispersión y concentraciones, con el objetivo de obtener recubrimientos homogéneos y reproducibles.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados

Caracterización estructural y fotofísica

Siguiendo el procedimiento de síntesis descrito, se obtuvieron muestras policristalinas de la red **Tb:YSucSal**. El análisis por PXRD confirmó la formación de la estructura deseada con alta pureza, sin evidencias de fases secundarias (Fig. 2a). Se utilizó como referencia el modelo isoestructural previamente reportado para la CN basado en holmio (**HoSucSal**; Godoy et al., 2017).

El espectro de absorción UV-Vis reveló una banda ancha centrada en 318 nm, seleccionándose esta longitud de onda para la excitación en los experimentos de fotoluminiscencia. En el espectro de emisión, se identificaron las típicas transiciones 4f⟶4f* del Tb^{3+}, acompañadas de una banda ancha centrada alrededor de 400 nm correspondiente a la transición S_1*⟶S_0 del ligando salicilato (Fig. 2b). La señal más intensa, centrada en 542 nm, es la responsable de la luminiscencia verde característica del material y se corresponde con la transición $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ del Tb^{3+}. El tiempo de vida fue determinado mediante ajuste monoexponencial, resultando en 1,090 ms (Fig. 2c).

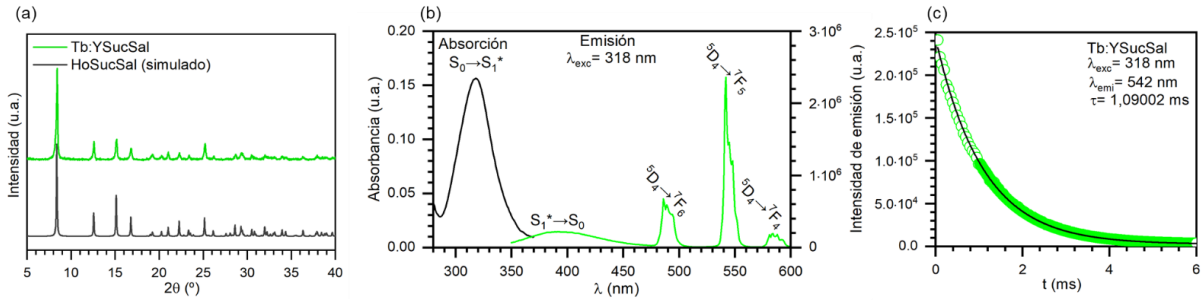


Figura 2: Caracterización del **Tb:YSucSal**: (a) patrón de PXRD, (b) espectros de absorción y emisión y (c) curva de decaimiento de la luminiscencia.

Pruebas de sensado de aniones

Con el objetivo de evaluar la capacidad sensora del **Tb:YSucSal** frente a diversos aniones, el material se dispersó en soluciones acuosas de concentración $1{\cdot}10^{-3}$ mol·L^{-1} de sales de sodio, correspondientes a F^-, Cl^-, NO_2, NO_3^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, $B_4O_7^{2-}$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $CH_3CO_2^-$ y $C_2O_4^{2-}$. Tal como se observa en la Fig. 3a, **Tb:YSucSal** presentó un *quenching* marcado frente al anión $Cr_2O_7^{2-}$, mientras que el resto de los aniones evaluados no indujo variaciones significativas en la intensidad de emisión.

En tal sentido, se estudió la respuesta fotoluminiscente de la CN ante concentraciones crecientes $Cr_2O_7^{2-}$, notándose que la intensidad de la transición $^5D_4 \longrightarrow {}^7F_5$ del Tb^{3+} (542 nm) disminuye progresivamente con el aumento de la concentración del *quencher*. La gráfica de I_0/I en función de $[Cr_2O_7^{2-}]$ mostró un comportamiento no lineal, que se ajustó adecuadamente a un modelo de Stern–Volmer de tipo exponencial: $I_0/I = e^{Ksv[Q]}$ (Genovese et al., 2021), donde I_0 e I representan las intensidades de emisión antes y después de la adición del *quencher*, K_{SV} es la constante de Stern–Volmer y [Q] la concentración del *quencher*. Además, el análisis del tiempo de decaimiento de la luminiscencia mostró que la relación τ_0/τ, permanece constante a medida que aumenta la concentración de $Cr_2O_7^{2-}$, lo que indica que el mecanismo de *quenching* es estático (Fig. 3b).

El gráfico de $\ln(I_0/I)$ *vs* $\ln[Q]$, arrojó una relación lineal (*inset* de la Fig. 3b), con una pendiente correspondiente a $K_{SV} = 2{,}47{\cdot}10^3$ L·mol^{-1}. Para evaluar el desempeño analítico del sistema, se determinó el límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) a partir de las ecuaciones LOD = 3σ/m y LOQ = 10σ/m, donde σ es la desviación estándar del blanco (n ≥ 10) y m es la pendiente de la recta del gráfico (Uhrovčík, 2014), obteniéndose valores de LOD = $7{,}26{\cdot}10^{-5}$ mol·L^{-1} y LOQ = $2{,}42{\cdot}10^{-4}$ mol·L^{-1}.

Además, se evaluaron dos parámetros clave en la detección: selectividad y reciclabilidad. La selectividad se exploró midiendo la luminiscencia del sistema en presencia simultánea de $Cr_2O_7^{2-}$ y los otros aniones explorados, observándose una fuerte respuesta específica al dicromato (Fig. 3c). Para probar la reciclabilidad, se realizaron tres ciclos de detección, recuperando el sólido mediante centrifugación y lavado con agua, notándose que los patrones de PXRD obtenido tras estos ciclos permanecen inalterados (Fig. 3d), lo que evidencia su estabilidad estructural y capacidad de reutilización como sensor.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

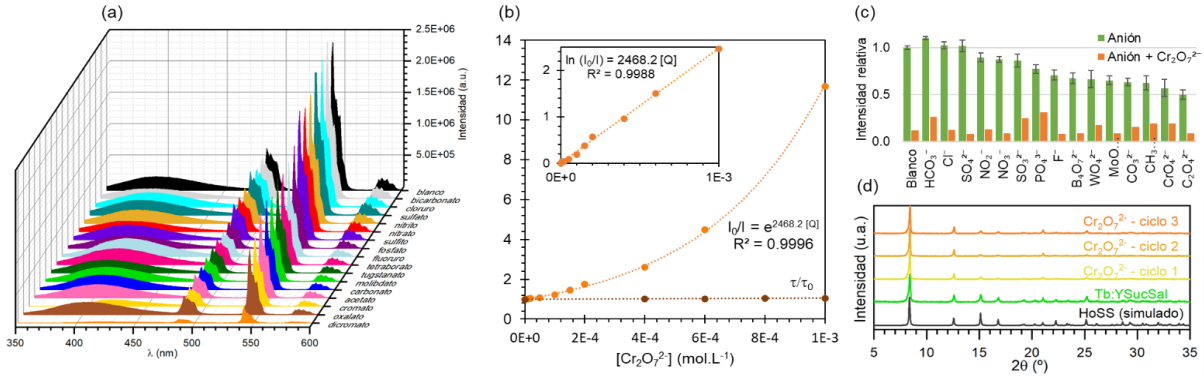


Figura 3: Pruebas de sensado con **Tb:YSucSal**: (a) respuesta frente a diversos aniones, (b) curva de Stern–Volmer ante concentraciones crecientes de $Cr_2O_7^{2-}$ (*inset*: ajuste lineal de ln(I_0/I) *vs* ln[Q]), (c) estudio de selectividad frente a otros aniones y (d) reciclabilidad evaluada por PXRD.

Preparación de films

Se prepararon películas de **Tb:YSucSal** sobre un sustrato de vidrio de 1 cm^2, mediante *spin-coating*. Tras realizar una serie de ensayos, se determinaron como condiciones óptimas la aplicación de 42 ciclos de alícuotas de 20 µL de una suspensión del material en PMMA/$CHCl_3$ 1% m/m, a una velocidad de 4000 rpm durante 60 s por ciclo (Fig. 4a).

En cuanto a la deposición por *drop-casting* sobre papel oxidado, se empleó una variante funcionalizada de la estructura, obtenida mediante sustitución parcial del ligando salicilato por 4-aminosalicilato, con el fin de favorecer el anclaje de la CN a la celulosa. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando áreas de papel reducidas (6 mm de diámetro), comparables al tamaño de la gota depositada (10 µL), y suspensiones de 1 mg de **Tb:YSucSal-NH_2** en 5 ml de agua destilada (pH 6) o buffer TRIS 0,05 M (pH 8) (Fig. 4b).

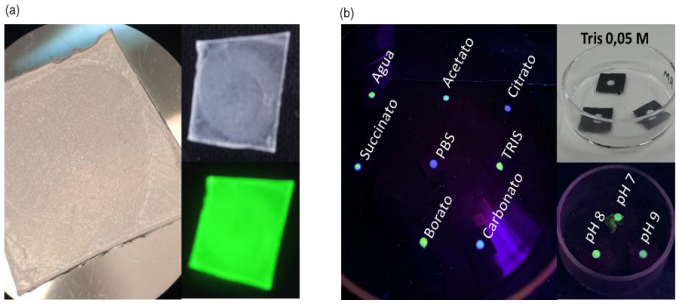


Fig. 4: Films luminiscentes de **Tb:YSucSal** (a) sobre vidrio fabricados por *spin-coating* y (b) en papel por *drop-casting*.

El estudio de las condiciones óptimas para la preparación de films de la CN se encuentra aún en curso, especialmente en lo que respecta a la optimización del espesor, uniformidad y respuesta luminiscente en condiciones diversas. En términos de homogeneidad y control sobre el espesor, las películas obtenidas por *spin-coating* sobre vidrio muestran una cobertura más uniforme. Por su parte, los films obtenidos por *drop-casting* sobre papel, a pesar de presentar mayor heterogeneidad superficial, ofrecen una alternativa versátil y de bajo costo, ya que emplea una cantidad mucho menor del material y un soporte más económico.

Conclusiones

Se sintetizó una CN de Y^{3+} dopada con Tb^{3+} que presenta luminiscencia verde intensa y alta sensibilidad hacia $Cr_2O_7^{2-}$ en medio acuoso, mostrando un mecanismo de *quenching* estático y buena selectividad frente a otros aniones. Se determinaron valores de LOD = $7{,}26 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1} y LOQ = $2{,}42 \cdot 10^{-4}$ mol·L^{-1}.

La posibilidad de procesar el material en forma de films sobre vidrio y papel abre perspectivas prometedoras para el desarrollo de sensores portátiles, con potencial aplicación en monitoreo ambiental del $Cr_2O_7^{2-}$ como contaminante presente en aguas residuales de origen industrial.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O'Keeffe, M., Suh, M. P., & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC recommendations 2013). Pure and Applied Chemistry, 85(8), 1715–1724. https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20

Ceballos, E., Dubny, S., Othax, N., Zabala, M., & Peluso, F. (2021). Assessment of Human Health Risk of Chromium and Nitrate Pollution in Groundwater and Soil of the Matanza-Riachuelo River Basin, Argentina. Exposure and Health, 13, 1–14. https://doi.org/10.1007/s12403-021-00386-9

Dong, J. P., Li, B., Jin, Y. J., & Wang, L. Y. (2021). Efficient detection of Fe(iii) and chromate ions in water using two robust lanthanide metal-organic frameworks. CrystEngComm, 23(7), 1677–1683. https://doi.org/10.1039/d0ce01802c

Genovese, D., Cingolani, M., Rampazzo, E., Prodi, L., & Zaccheroni, N. (2021). Static quenching upon adduct formation: a treatment without shortcuts and approximations. Chemical Society Reviews, 50(15), 8414–8427. https://doi.org/10.1039/D1CS00422K

Godoy, A. A., Gomez, G. E., Kaczmarek, A. M., Van Deun, R., Furlong, O. J., Gándara, F., Monge, M. A., Bernini, M. C., & Narda, G. E. (2017). Sensing properties, energy transfer mechanism and tuneable particle size processing of luminescent two-dimensional rare earth coordination networks. J. Mater. Chem. C, 5(47), 12409–12421. https://doi.org/10.1039/C7TC04006G

Jiao, C. Q., Sun, M., Liu, F., Zhou, Y. N., Zhu, Y. Y., Sun, Z. G., Dong, D. P., & Li, J. (2018). Terbium oxalatophosphonate as efficient multiresponsive luminescent sensors for chromate anions and tryptophan molecules. ACS Omega, 3(12), 16735–16742. https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02486

Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., & Hupp, J. T. (2012). Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. Chemical Reviews, 112(2), 1105–1125. https://doi.org/10.1021/cr200324t

Oliveira, H. (2012). Chromium as an Environmental Pollutant: Insights on Induced Plant Toxicity. Journal of Botany, 2012. https://doi.org/10.1155/2012/375843

Uhrovčík, J. (2014). Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects. Talanta, 119, 178–180. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.061

Villegas, L. B., Fernández, P. M., Amoroso, M. J., & de Figueroa, L. I. C. (2008). Chromate removal by yeasts isolated from sediments of a tanning factory and a mine site in Argentina. BioMetals, 21(5), 591–600. https://doi.org/10.1007/s10534-008-9145-8

Wang, J.-X., Yin, J., Shekhah, O., Bakr, O. M., Eddaoudi, M., & Mohammed, O. F. (2022). Energy Transfer in Metal–Organic Frameworks for Fluorescence Sensing. ACS Applied Materials & Interfaces, 14(8), 9970–9986. https://doi.org/10.1021/acsami.1c24759

Agradecimientos: Este trabajo es financiado por los proyectos PIP-11220200102939CO (CONICET), PICT-2020-03713 (FONCyT) y PROICO 02-2320 (UNSL). El estudio se lleva a cabo en el Laboratorio de Química Inorgánica del INTEQUI (CONICET-UNSL). Se agradece la colaboración de la Dra. María Paulina Montaña del INQUISAL (CONICET-UNSL), así como la Dra. Sandra Miskoski y el Dr. Walter Massad del IDAS (CONICET-UNRC), por su contribución en la realización de las mediciones de luminiscencia estática y resuelta en el tiempo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Síntesis y evaluación de la capacidad de adsorción de colorantes en distintas fases de nanoalúmina

Synthesis and evaluation of dye adsorption capacity on different nanoalumina phases

Presentación: 08/08/2025

Sergio Fonti[1]
fontisergiosantino@gmail.com

Directora: Alicia Ares[1]**, Codirectora: Carla Potiliski**[1]**, Tutor: Gustavo Kramer**[1]

1. Programa de Materiales Y Fisicoquímica, Instituto de Materiales de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Argentina.

Resumen

Se evaluó el efecto de la fase cristalina de nanopartículas de Al_2O_3 (amorfa, γ y α) sobre su capacidad adsorbente frente a rojo congo (RC) y azul de metileno (AM). Las fases se obtuvieron por sinterización a 600 °C, 900 °C y 1200 °C respectivamente, y se caracterizaron por DRX y SEM. La fase amorfa presentó la mayor adsorción de RC (hasta 81,23 % a 5 mg/L), atribuida a su mayor porosidad y área superficial. En cambio, no se observó adsorción de AM, posiblemente debido a su naturaleza catiónica y a la repulsión electrostática con la superficie positiva de la nanoalúmina. Estos resultados confirman que la fase estructural y la interacción electrostática entre adsorbente y contaminante son claves en el proceso de remediación.

Palabras clave: adsorción; nanopartículas; óxido de aluminio.

Abstract

The effect of the crystalline phase of Al_2O_3 nanoparticles (amorphous, γ, and α) on their adsorption capacity toward Congo red (CR) and methylene blue (MB) was evaluated. The phases were obtained by sintering at 600 °C, 900 °C, and 1200 °C, respectively, and characterized by XRD and SEM. The amorphous phase showed the highest CR adsorption (up to 81.23% at 5 mg/L), attributed to its higher porosity and surface area. In contrast, no MB adsorption was observed, likely due to its cationic nature and electrostatic repulsion with the positively charged surface of nanoalumina. These findings confirm that both the crystalline phase and the electrostatic interaction between adsorbent and contaminant play a key role in adsorption-based remediation.

Keywords: adsorption; nanoparticles; aluminum oxide.

Introducción

La utilización de colorantes y su creciente demanda han provocado un aumento significativo en la contaminación de efluentes naturales, posicionando esta problemática como uno de los desafíos ambientales más urgentes a nivel mundial, especialmente en el contexto de la remediación de aguas contaminadas (Singh et al., 2024). Estos colorantes sintéticos representan un desafío considerable debido a su toxicidad, baja biodegradabilidad y persistencia en el ambiente. Si bien existen diversos métodos para su remoción muchos de ellos presentan limitaciones asociadas a elevados costos, generación de subproductos secundarios y eficiencia

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

limitada en determinadas condiciones. En este contexto, se hace necesaria la búsqueda de tecnologías que sean limpias, económicas, sostenibles y más eficaces que los métodos convencionales.

Entre las alternativas más prometedoras se encuentra la adsorción, una técnica altamente eficiente y versátil, valorada por su simplicidad operativa, bajo costo, capacidad de regeneración del adsorbente y posibilidad de reutilización. En particular, ha crecido el interés en el uso de nanopartículas como adsorbentes debido a sus propiedades únicas, tales como un alta superficial específica de contacto y selectividad química ajustable según el adsorbato (Mehta, 2024). Entre los nanomateriales, los óxidos metálicos han mostrado gran potencial como adsorbentes, destacándose el óxido de aluminio (Al_2O_3) por su buena estabilidad, bajo costo y notable capacidad de adsorción frente a diversos colorantes. Este material ha demostrado ser efectivo en condiciones variables de pH, concentración de contaminante y tipo de carga del colorante.

En este trabajo se evaluará la capacidad de adsorción de nanopartículas de óxido de aluminio (Al_2O_3) en sus diferentes fases, utilizando como modelos dos colorantes de distinta naturaleza: azul de metileno (AM), un colorante catiónico, y rojo congo (RC), colorante aniónico. Este análisis permitirá determinar la eficiencia de adsorción del Al_2O_3 y contribuirá al desarrollo de tecnologías de remediación más efectivas basadas en nanomateriales, promoviendo el avance de la nanotecnología aplicada al tratamiento de efluentes industriales.

Desarrollo

Metodología

Las nanoestructuras de óxido de aluminio (Al_2O_3) fueron sintetizadas mediante el método sol-gel según (Shivanand et al., 2022). El proceso sol-gel es un método simple, ecológico y económico que permite obtener materiales nanométricos de óxidos metálicos con alta pureza y homogeneidad, como así también controlar el tamaño y el crecimiento de dichas partículas. Para las nanoestructuras de óxido de aluminio, se modificó el procedimiento subiendo la temperatura antes de la formación del gel, de modo de obtenerlo en menor tiempo. Como precursor metálico se utilizó nitrato de aluminio [Al(NO3)3.9H2O], y etilenglicol como surfactante. Estas muestras fueron secadas en estufa a 120°C durante 24 horas, y sinterizadas a 600°C, 900°C y 1200°C durante 2 horas, en crisol de porcelana.

Para la caracterización de las muestras, se analizó su naturaleza cristalina mediante Difracción de Rayos X (DRX). Los patrones de DRX de las muestras de nanopolvos se obtuvieron con un Difractómetro de Rayos X SmartLab® (Cu Kα (λ = 1,5418 Å), 40 kV y 30 mA, 2θ desde 0 a 80°, paso de 0,05° y tiempo de 1 s) Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente. El diámetro promedio del dominio cristalino de las nanoestructuras se estimó utilizando la fórmula del modelo de Debye-Scherrer según la ecuación:

$$D = \frac{C\lambda}{\beta cos\theta}$$

donde D es el tamaño de la cristalita coherentemente difractante, λ es la longitud de onda del rayo X incidente (Cu Kα = 0.15406 nm), β es el ancho completo en la mitad del máximo (FWHM) de los picos de rayos X en radianes, θ es el ángulo de difracción (medio ángulo de Bragg) en radianes, y C es el factor de corrección tomado típicamente como ~0.9 para partículas esféricas.

Las nanoestructuras también se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Las micrografías se obtuvieron con un microscopio ZEISS EVO 15 (Carl Zeiss NTS GmbH, Jena, Germany).

Para los ensayos de adsorción, se prepararon soluciones acuosas de rojo congo y azul de metileno a una concentración de 1000 mg/L. A partir de esta solución madre, se realizaron diluciones seriadas para obtener las concentraciones deseadas utilizando agua destilada. La concentración exacta de los colorantes se obtuvo utilizando un espectrofotómetro UV-visible (Shimadzu UV-1800, Kioto, Japón). La curva de calibración para ambos colorantes se construyó a partir de varias diluciones de la solución madre, utilizando un rango de concentraciones entre 1 y 8 mg/L para azul de metileno, y 30 mg/L para rojo congo. Previamente se realizó un barrido espectrofotométrico de ambos colorantes para determinar su longitud de onda máxima de absorción (λmáx), la cual se utilizó posteriormente para cuantificar la decoloración. La variación de la concentración del colorante vs. la absorbancia mostró un comportamiento lineal a λ max ≅ 500 nm para RC y λ max ≅ 660 nm para AM. La ecuación de regresión lineal de la curva de calibración presentó un alto coeficiente de correlación para ambos casos (R^2 = 0.998 para RC y R^2 = 0.988 para AM).

https://imam.conicet.gov.ar/promyf/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se calculó la eficiencia de adsorción (%A) utilizando la ecuación (Wong et al., 2019):

$$\%\ Adsorción = \frac{(Co - Cf)}{Co} x100$$

donde Co es la concentración inicial de adsorbato o colorante (mg/L), y Cf es la concentración del adsorbato en la solución luego de la ocurrencia del proceso de adsorción y la eliminación del adsorbente (mg/L).

En este trabajo se evaluó la eficiencia de adsorción de rojo congo y azul de metileno por nanoestructuras de Al_2O_3, realizando experimentos bajo agitación magnética a 300 rpm y tiempo de contacto de 10 minutos, variando la concentración de adsorbato desde 5 a 40 mg/L de acuerdo al colorante utilizado, como así también la de adsorbente desde 0,1 a 1 g. Todos los ensayos se realizaron por duplicado.

Resultados

Caracterización

Mediante difracción de rayos X (DRX) se examinó la pureza, composición y presencia de distintas fases del óxido de aluminio, como así también su estructura cristalina. Se observó en el difractograma una diferencia pronunciada entre fases (Fig. 1), donde la fase α-Al_2O_3 (línea verde) presentó picos bien definidos y agudos, correspondientes a la fase cristalina más estable y densa. Esta fase se logró luego de una sinterización de la muestra a 1200°C. Esta es la fase termodinámicamente más estable del Al_2O_3, con estructura de corindón, y su formación indica un tratamiento térmico a temperaturas elevadas (>1100 °C) durante un tiempo suficiente para permitir la transformación completa desde fases metastables. Se conforma un material más denso, menos adecuado para adsorción, pero ideal para estabilidad térmica y mecánica. Por otro lado, la fase γ-Al_2O_3 (línea azul) presentó picos no tan definidos con algunas irregularidades, evidenciando una disminución en la cristalinidad. Esta fase se logra luego de una sinterización a 900°C, y se caracteriza por una alta área superficial específica y una cristalinidad parcial como ya se mencionó anteriormente, lo que la hace útil para adsorción y catálisis. Presenta bajo ordenamiento cristalino, típico de esta fase metastable. Por último la fase amorfa (línea roja) se logró luego de una sinterización a 600°C, y presentó una línea difusa con ausencia de picos, evidenciando una estructura con bajo grado de ordenamiento.

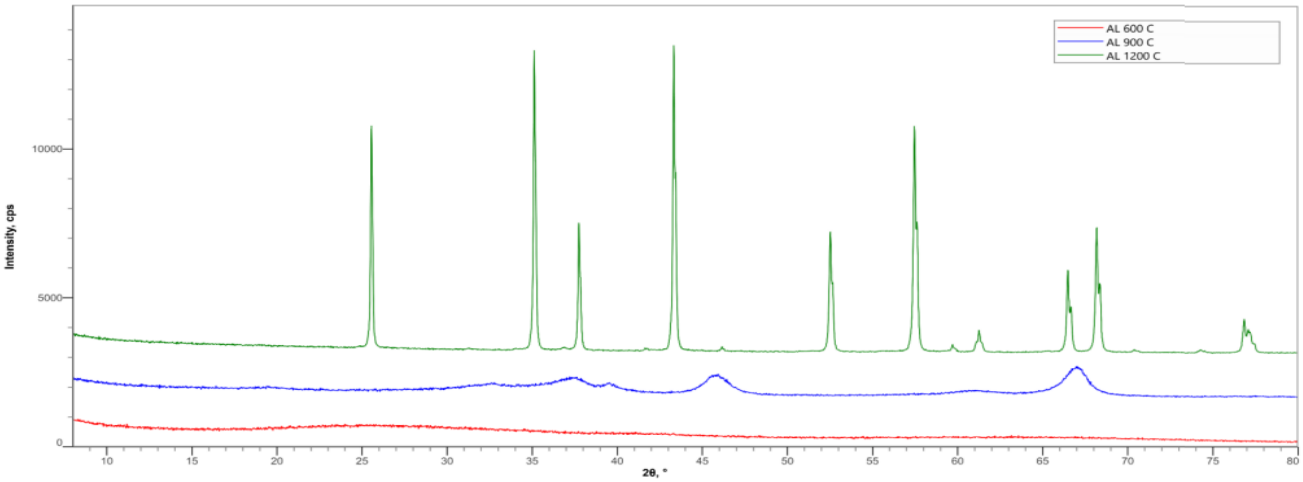
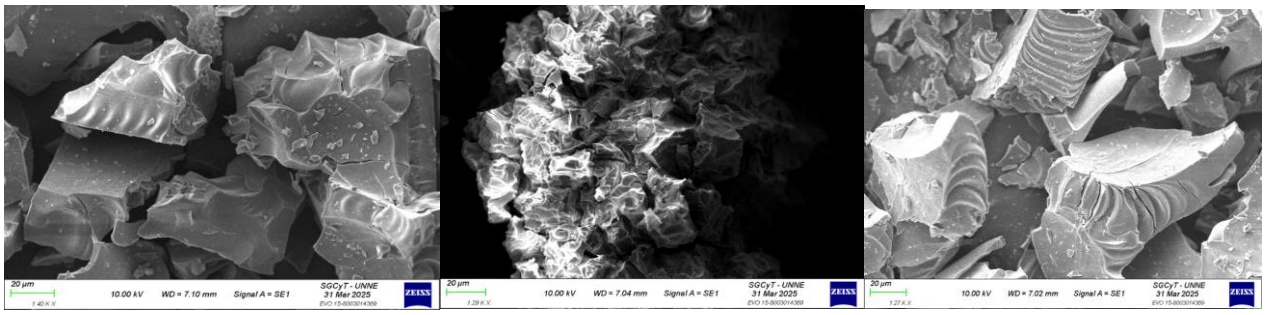


Figura 1: Difractograma de Rayos X (DRX) de nanoalúmina, en sus distintas fases: α-Al_2O_3 (fase alfa, línea verde), γ-Al_2O_3 (fase gamma, línea azul) y Al_2O_3 amorfa (línea roja).

El tamaño promedio del dominio cristalino de las nanoestructuras estimado a través de la fórmula de Debye-Scherrer fue de ≈6nm en el caso de las muestras de γ-Al_2O_3 y de ≈74nm en el caso de las de α-Al_2O_3. Esta diferencia es típica debido al crecimiento de grano por la alta temperatura de sinterización que se aplicó sobre las muestras para resultar en la fase alfa.

La morfología de los nanopolvos resultantes se examinó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Fig. 2). En las muestras se observa una tendencia a formar agregados densos o racimos de partículas debido a su alta energía superficial, con forma de placas o capas poligonales o facetadas, con superficie lisa.

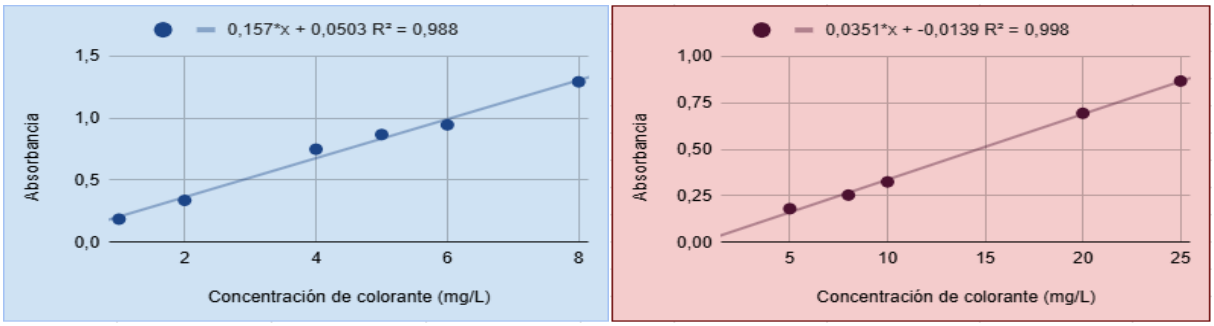
AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



a) b) c)

Figura 2: Micrografías SEM de nanoestructuras de a) Al_2O_3 amorfa, b) γ-Al_2O_3 y c) α-Al_2O_3

Mediante espectrofotometría UV se obtuvieron las curvas de calibración para ambos colorantes, aplicando regresión lineal y obteniendo en ambos casos un alto coeficiente de correlación (Fig. 3).



a) b)

Figura 3: Curvas de calibración para colorantes: a) Azul de metileno; b) Rojo congo.

En las figuras 4, 5 y 6 se evaluó la capacidad de adsorción de diferentes nanoestructuras de alúmina (fases amorfa, gamma y alfa) frente a ambos colorantes seleccionados. Para el caso de rojo congo, se observó un buen desempeño de las nanoestructuras como adsorbentes (Fig. 4 y 5), con porcentajes de adsorción que llegan a cerca del ≈60% con muy poca cantidad de adsorbente (0,1 g), lo que indica una interacción favorable entre el adsorbente y el colorante. Dicho porcentaje aumentó a más de ≈75% en el caso de 5 ppm de colorante (o mg/L). En general también se evidencia que la adsorción aumenta a mayor cantidad de adsorbente utilizada, lo cual es esperable. En cambio, para azul de metileno, la adsorción fue prácticamente nula en todas las fases evaluadas (Fig. 6), sugiriendo una menor afinidad entre dicho colorante y la superficie de las muestras de nanoalúmina. La ausencia de adsorción de azul de metileno en todas las fases evaluadas podría explicarse por la diferencia en la naturaleza química de los colorantes utilizados. Mientras que RC es un colorante aniónico, AM es catiónico. Dado que la superficie de las nanopartículas de alúmina suele presentar carga superficial positiva en medios ligeramente ácidos o neutros, se favorece la interacción electrostática con especies cargadas negativamente, como RC. En cambio, la repulsión electrostática entre la superficie positiva de la alúmina y las moléculas catiónicas de AM podría explicar la nula adsorción observada (Zhao et al., 2020).

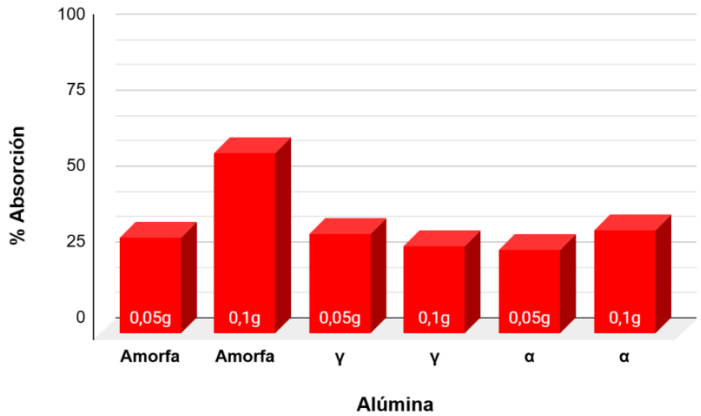


Figura 4: Porcentaje de adsorción de colorante Rojo Congo sobre distintas fases de nanoalúmina, utilizando 0,05 y 0,1 g de adsorbente frente a una concentración fija de colorante (20 mg/L).

https://imam.conicet.gov.ar/promyf/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Esto resalta la importancia del tipo de colorante y de la carga superficial del adsorbente en los procesos de remediación.

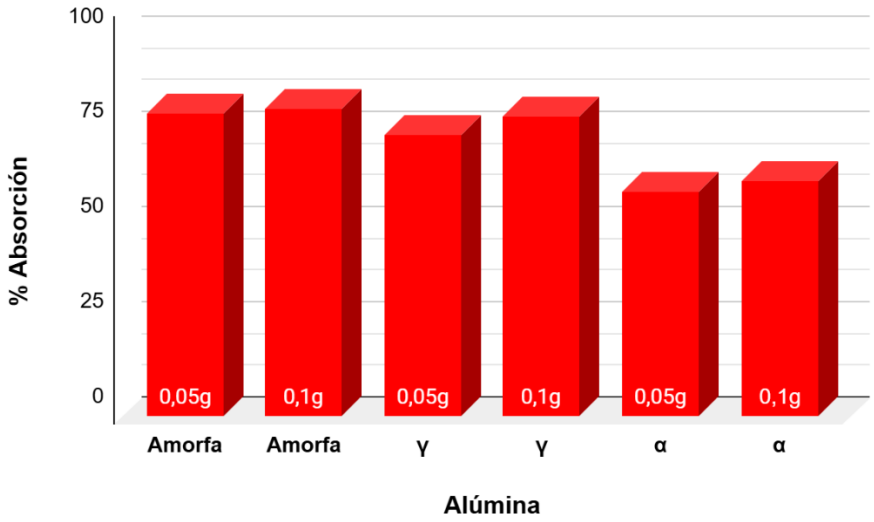


Figura 5: Porcentaje de adsorción de colorante Rojo Congo sobre distintas fases de nanoalúmina, utilizando 0,05 y 0,1 g de adsorbente frente a una concentración fija de colorante de 5 mg/L.

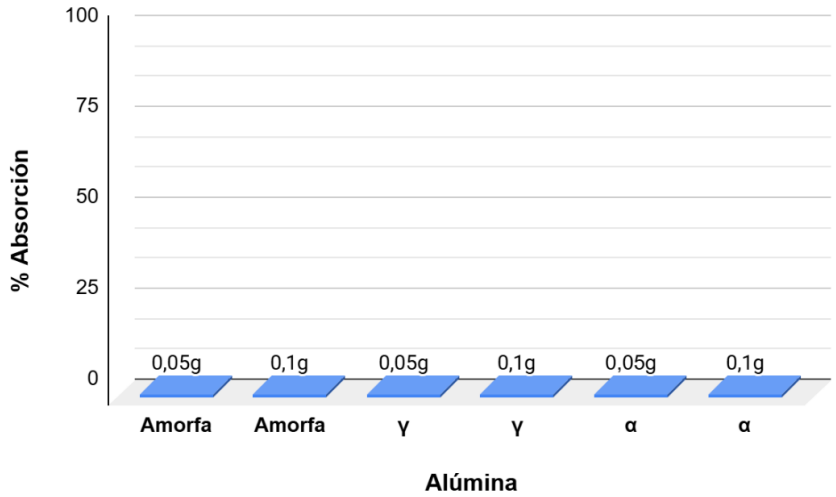


Figura 6: Porcentaje de adsorción de colorante Azul de Metileno sobre distintas fases de nanoalúmina, utilizando 0,05 y 0,1 g de adsorbente frente a una concentración fija de colorante de 5 mg/L.

En la Tabla 1 los resultados presentados muestran el porcentaje de adsorción de RC utilizando diferentes fases de alúmina (amorfa, gamma y alfa), con cantidad fija de adsorbente y aumentando gradualmente la concentración de adsorbato. Se observa que la capacidad de adsorción depende tanto de la fase de la nanoalúmina como de la concentración inicial del colorante, como se venía observando. A bajas concentraciones del colorante (5 y 10 mg/L), la alúmina amorfa exhibió los mayores porcentajes de adsorción, alcanzando hasta un 81,23%. Esto se puede deber a que esta fase presenta mayor superficie específica y porosidad en comparación con las otras fases, es decir, una alta disponibilidad de sitios activos para la interacción con el colorante (Hu et al., 2022). A medida que se incrementa la temperatura de calcinación (fases gamma y alfa), el porcentaje de adsorción disminuye indicando que podría haber un aumento de la densidad del material, consistente con la estructura cristalina implicada, lo que conduce a la reducción de la superficie específica y porosidad, clave en la interacción con el colorante. Al aumentar la concentración inicial del colorante (20, 30 y 40 mg/L), se observa una disminución general del porcentaje de adsorción en todas las fases, es decir, que hay saturación en los sitios activos de adsorción. A concentraciones más elevadas (30 y 40 mg/L), las diferencias entre fases tienden a reducirse, aunque se observa que la fase amorfa posee una leve superioridad en su rendimiento. Estos resultados indican que la alúmina calcinada a menor temperatura, es decir las fases que exhiben menor ordenamiento cristalino, presentan una mayor afinidad por rojo congo, especialmente a bajas concentraciones del colorante.

https://imam.conicet.gov.ar/promyf/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Esto destaca la importancia de la fase estructural de la nanoalúmina en su capacidad adsorbente, ya que condiciona parámetros fundamentales como el área superficial, el tamaño de poro y la estabilidad química del material.

Tabla 1: Porcentaje de absorción de colorante Rojo Congo para las distintas fases de nanoalúmina.

Alúmina	Cantidad de adsorbente (g)	Colorante	Concentración inicial de colorante (mg/L)	% Absorbancia
Amorfa	0,1	Rojo Congo	5	80,68
γ-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	5	78,97
α-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	5	61,88
Amorfa	0,1	Rojo Congo	10	81,23
γ-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	10	69,26
α-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	10	29,09
Amorfa	0,1	Rojo Congo	20	59,42
γ-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	20	28,93
α-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	20	34,20
Amorfa	0,1	Rojo Congo	30	25,08
γ-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	30	24,80
α-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	30	31,63
Amorfa	0,1	Rojo Congo	40	19,02
γ-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	40	24,58
α-Al_2O_3	0,1	Rojo Congo	40	25,58

Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian que la fase estructural de la nanoalúmina influye de manera decisiva en su comportamiento como adsorbente. Las muestras en fase amorfa, obtenidas a menor temperatura de calcinación, mostraron mayor capacidad de adsorción de rojo congo, atribuible a su elevada superficie específica y porosidad. En contraste, las fases gamma y alfa, con mayor grado de orden cristalino y densidad, presentaron una menor eficiencia adsorbente, especialmente a bajas concentraciones del colorante. La adsorción de azul de metileno fue nula en todas las fases, lo que sugiere una baja afinidad entre este colorante y la superficie del material. En conjunto, estos hallazgos resaltan la importancia de controlar la fase cristalina de la nanoalúmina para optimizar su desempeño en aplicaciones de remediación ambiental.

Referencias

Hu, H., Li, Z., & Wu, C. (2022). Amorphous boehmite enhances adsorption of anionic dyes. SSRN Electronic Journal. https://doi.org/10.2139/ssrn.4241735

Mehta, P. (2024). Adsorption-Based Approaches for Exploring Nanoparticle Effectiveness in Wastewater Treatment. ChemistrySelect, 9(25), e202400959. https://doi.org/10.1002/slct.202400959

Shivanand, F., Magdaline Eljeeva Emerald, F., & Somveer. (2022). Synthesis and characterization of aluminum oxide nanoparticles. Pharma Innovation, 11(6), 1068–1072.

Singh, R. L., Shukla, V. K., Tiwari, A., Tripathi, R., & Choudhary, G. (2024). Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. Environmental Research, 242, 117038. https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.117038

Wong, J. K. H., Tan, H. K., Lau, S. Y., Yap, P.-S., & Danquah, M. K. (2019). Potential and challenges of enzyme incorporated nanotechnology in dye wastewater treatment: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(4), 103261. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103261

Zhao, Y., Geng, J., Cai, J.-C., Cai, Y.-F., & Cao, C.-Y. (2020). Cationic and Anionic Dye Adsorption on a Natural Clayey Composite. Applied Sciences, 11(11), Article 5127. https://doi.org/10.3390/app11115127

https://imam.conicet.gov.ar/promyf/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Síntesis de redes metal-orgánicas (MOFs) con potencial aplicación para remediación de aguas

Synthesis of metal-organic frameworks with potential water remediation applications

Presentación: 25/09/2025

Santiago Sirena[1], Andrés Esteban Burbano Velasco[1]
ssirena@itba.edu.ar, aburbanovelasco@itba.edu.ar

Director: Jhon Alejandro Ávila Ramirez[1]
javila@itba.edu.ar

1. Laboratorio de Ingeniería Química y Medio Ambiente (LIQMA), Instituto Tecnológico de Buenos Aires (ITBA), Buenos Aires, Argentina.

Resumen

La síntesis de redes metal-orgánicas (MOF) con porosidad y funcionalización controladas es fundamental para el desarrollo de materiales emergentes que constituyen una plataforma versátil para la remoción simultánea de contaminantes en aguas, como metales pesados y plaguicidas. En este trabajo se sintetizó un MOF tipo MIL-88B (Fe/Mg) modificado con Mn, utilizando ácido tereftálico como ligando, mediante un procedimiento de síntesis sencillo en un solo paso, que podría capturar simultáneamente As(V) y ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). Los materiales obtenidos se caracterizaron en función de su estructura química, morfología y composición. La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permitió identificar bandas características de la coordinación metal-ligando, los análisis morfológicos realizados por microscopía electrónica de barrido (SEM) evidenciaron partículas alargadas de configuración octaédrica rodeadas de agregados amorfos, y los espectros de rayos-X por energía dispersiva (EDS) confirmaron la incorporación de Fe, Mg y Mn en 8.89, 1.98 y 0.40 % en masa, respectivamente. Los ensayos de adsorción de As(V) utilizando soluciones con concentraciones de 200 µg L^{-1} y 1000 µg L^{-1} confirmaron una remoción de hasta un 98% en ambos casos, lo que resulta prometedor considerando los valores representativos de diversas fuentes hídricas en Argentina que oscilan en el rango de 50-400 ppb según su geolocalización. Por su parte, a partir de soluciones de 2,4-D a 10 mg L^{-1} se logró una remoción del 48 %. Estos resultados destacan el potencial de este MOF multifuncional para aplicaciones de remediación ambiental frente a contaminantes orgánicos e inorgánicos.

Palabras clave: Redes metal-orgánicas (MOF), Fe/Mg/Mn-MIL88B, arsénico (As V), ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), adsorción de contaminantes.

Abstract

The synthesis of metal–organic frameworks (MOFs) with controlled porosity and functionalization is essential for the development of emerging materials that provide a versatile platform for the simultaneous removal of water contaminants, such as heavy metals and pesticides. In this work, a MIL-88B-type MOF (Fe/Mg) modified with Mn was synthesized using terephthalic acid as the organic linker, via a simple one-step synthesis procedure, and was capable of simultaneously capturing As (V) and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D). The resulting materials were characterized in terms of their chemical structure, morphology, and composition. Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) revealed characteristic bands corresponding to metal–ligand coordination; morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM) showed elongated particles with octahedral configuration surrounded by amorphous aggregates; and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) confirmed the incorporation of Fe, Mg, and Mn at 8.89, 1.98, and 0.40 wt%, respectively. Adsorption tests of As

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

(V) using aqueous solutions with concentrations of 200 μg L^{-1} and 1000 μg L^{-1} demonstrated up to 98% removal in both cases, which is promising considering the representative values reported for various water sources in Argentina, ranging from 50 to 400 ppb depending on geolocation. Additionally, 2,4-D solutions at 10 mg L^{-1} resulted in 48% removal, confirming the material's versatility for removing multiple waterborne pollutants. These results underscore the potential of this multifunctional MOF for environmental remediation applications targeting both inorganic and organic contaminants.

Keywords: metal–organic frameworks (MOFs), Fe/Mg/Mn-MIL88B, arsenic (As V), 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), contaminant adsorption.

Introducción

El Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE) es una enfermedad causada por la ingesta prolongada de agua subterránea con altos niveles de arsénico, un problema sanitario ampliamente documentado en Argentina. Las provincias más afectadas incluyen Buenos Aires, Córdoba, Chaco, Santa Fe, Santiago del Estero, Salta y Jujuy, donde se han reportado concentraciones que superan los límites establecidos por la Organización Mundial de la Salud (10 μg/L), alcanzando en algunos casos valores superiores a 200 μg L^{-1} (ITBA, 2025). El HACRE afecta progresivamente distintos órganos y sistemas, con manifestaciones cutáneas tempranas como hiperpigmentación y queratosis, y posibles complicaciones a largo plazo como cáncer de piel, pulmón, vejiga y riñón, además de enfermedades cardiovasculares y neurológicas (Gaioli et al., 2009).

En medios acuosos el arsénico se encuentra principalmente en dos especies, arsenato (As(V)) y arsenito (As(III)), siendo esta última hasta 60 veces más tóxica (Messier et al., 2012). Actualmente, existen diversos métodos para la eliminación de arsénico del agua, entre ellos: adsorción, filtración por membrana, intercambio iónico, precipitación química y tratamientos biológicos. La precipitación permite la remoción del arsénico convirtiéndolo en formas insolubles separables por filtración o sedimentación, sin embargo, se generan residuos tóxicos con baja concentración de metal que requieren un tratamiento cuidadoso. Los métodos de filtración por membrana, como la ósmosis inversa, eliminan efectivamente arsénico y otros contaminantes, pero carecen de especificidad y requieren costos elevados de energía y mantenimiento, volviéndolo inefectivo para uso descentralizado o en comunidades de pocos recursos. Los procesos de intercambio iónico permiten una remoción eficiente de arsénico en soluciones acuosas gracias a su elevada selectividad para determinadas especies. Sin embargo, su rendimiento se ve limitado por la competencia de iones coexistentes, el ensuciamiento provocado por diversas sustancias y la necesidad de someter periódicamente las resinas a tratamientos químicos para mantener su funcionalidad y regenerarlas. La adsorción se posiciona como una alternativa atractiva por su bajo costo, simplicidad y adaptabilidad. Diversos adsorbentes, como carbones activados, óxidos de hierro, polímeros, grafenos, materias primas, dopantes y biosorbentes, se emplean para este fin, mostrando eficiencias variables según las condiciones de operación. Además, los procesos de adsorción son fáciles de poner en marcha y requieren un mantenimiento mínimo (Alam, 2024; Alam, 2025).

En este contexto, las redes metal-orgánicas (MOF) son un tipo único de material que presenta la formación de redes cristalinas mediante la coordinación de centros metálicos con ligandos orgánicos. Las MOF presentan elevadas áreas superficiales y tamaño de poro adaptable, además de la posibilidad de funcionalización adicional alterando las características ya sea de los metales coordinados o del ligando orgánico, acompañado por capacidades de captura elevadas para distintos contaminantes incluyendo arsénico. Sin embargo, su efectividad está condicionada por el pH, las características de la estructura y su estabilidad en agua. Los MOF para la captura de contaminantes pueden agruparse en varias familias (Alam, 2025): los basados en un único metal (por ejemplo, Zr, Fe o Cu) ofrecen gran estabilidad y afinidad por los arsenicales, como por ejemplo UiO-66 o las MIL-88; los bimetálicos, donde la combinación de metales como Fe y Mn potencia la adsorción y añade actividad oxidativa contra As (III), o combinaciones de Fe y Mg que ofrecen mayor área superficial y capacidad de adsorción en comparación a sus contrapartes mono metálicas, MOF MIL-88B Fe/Mg en proporción 1:2 que han llegado a presentar capacidades de 303,6 mg As(V).g^{-1} y MIL-88BB Fe/Mn en proporción 1:1 con capacidades teóricas de captura máxima de 344,14 mg As(III).g^{-1} y 228,79 mg As(V).g^{-1}(Yang et al., 2025) (Gu et al., 2019); los funcionalizados por modificación post sintética o mediante la funcionalización previa del ligando, que incorporan grupos –NH_2, –SH u otros para mejorar la selectividad y los sitios de unión (Xie et al., 2017); y los nanocompuestos híbridos, que integran MOF con materiales como grafeno u óxidos metálicos, proporcionando mayor área superficial y facilidad de regeneración (Ji et al., 2024).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Por otro lado, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), uno de los herbicidas más usados en la agricultura argentina (Lozano et al., 2019), se detecta rutinariamente en aguas superficiales y subterráneas a niveles que oscilan entre decenas de μg L^{-1} y varios mg L^{-1}, cuya solubilidad y estabilidad favorecen su lixiviación y dispersión en cuencas como la de la Pampa Húmeda y el Noroeste argentino (Ruiz de Arcaute et al., 2018). Entre las estrategias de remoción, la adsorción es la más práctica con materiales como el carbón activado (Gurav et al., 2023); las resinas de intercambio aniónico (Ding et al., 2012); los biosorbentes (Silvestro et al., 2022) y los procesos de oxidación avanzada (Fenton y fotocatálisis) que destruyen parcialmente la molécula (Girón-Navarro et al., 2021). Los MOF aportan una alternativa de altas prestaciones gracias a su elevada porosidad y a la presencia de sitios metálicos coordinados que facilitan una adsorción rápida y de gran capacidad. MOFs funcionalizados con grupos $–NH_2$, como UiO-66-NH_2 o MIL-101-NH_2, alcanzan valores de 300–650 mg g^{-1}(Alluhaybi et al., 2023) (Zhang et al., 2022).

En este trabajo se presenta la síntesis en un solo paso de una nueva MOF trimetálica tipo MIL-88 (Fe/Mg/Mn), con el objetivo de evaluar su capacidad de adsorber As V y 2,4-D. La incorporación simultánea de los tres metales busca generar sinergias que mejoren la porosidad, la capacidad de adsorción y la versatilidad del material. El MOF obtenido fue caracterizado en función de su estructura química, morfología y composición, y se evaluó su desempeño en la remoción de As (V) en concentraciones representativas del problema regional, así como su eficacia en la captura de 2,4-D. Aunque no se realizaron ensayos de adsorción simultánea, los resultados obtenidos demuestran el potencial del material como plataforma multifuncional para la remediación de aguas contaminadas con especies inorgánicas y orgánicas.

Desarrollo

Materiales

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y se emplearon sin purificación adicional. El ácido tereftálico (H_2BDC) y el 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich. El cloruro de hierro(III) hexahidratado ($FeCl_3{\cdot}6H_2O$), el nitrato de magnesio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) y el cloruro de manganeso tetrahidratado ($MnCl_2{\cdot}4H_2O$) se obtuvieron de Anedra. La N,N-dimetilformamida (DMF) y el metanol grado HPLC fueron provistos por Sintorgan. La solución estándar de As(V) (1000 mg L^{-1}), el HCl concentrado (37 % p/p) utilizado para preparar soluciones diluidas, el borohidruro de sodio (NaBH4) e hidróxido de sodio (NaOH) fueron suministrados por Merck. El agua desionizada se obtuvo mediante un sistema Milli-Q.

Síntesis de MOF mono metálicos y bimetálicos (Fe y Fe/Mg)

La preparación de las Fe-MIL-88B y Fe/Mg-MIL-88B siguió el protocolo de (Gu et al., 2019) con ligeras adaptaciones. En un recipiente de 50 mL se disolvieron 1 mmol de H_2BDC y 1 mmol de sales metálicas, con proporción molar Fe^{3+}/Mg^{2+} 1:2 en 10 mL de DMF bajo agitación constante hasta homogeneizar. A continuación, se adicionaron rápidamente 2 mL de solución de NaOH 2 M y se mantuvo la agitación durante 15 min. La suspensión resultante se transfirió a un recipiente sellado y se calentó a 100 °C en baño de glicerina durante 15 h. Tras el enfriado a temperatura ambiente, se recuperó el sólido mediante filtración al vacío, se lavó tres veces con 5 ml de DMF y con 5 ml metanol, y finalmente se secó en vacío a 60 °C por 24 h. De forma análoga, para sintetizar Fe-MIL-88B se utilizó únicamente $FeCl_3{\cdot}6H_2O$, manteniendo todas las demás condiciones idénticas.

Síntesis de MOF trimetálica Fe/Mg/Mn

Para la obtención de la MOF trimetálica Fe/Mg/Mn se empleó un procedimiento similar al descripto anteriormente, con las siguientes modificaciones: en el recipiente se disolvieron simultáneamente 1 mmol de sales metálicas en proporción 1:1:1 junto con 1 mmol de H2BDC en 10 mL de DMF. Posteriormente, se transfirió a un recipiente sellado y se calentó a 100 °C durante 24 h y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El sólido se recuperó por centrifugación, se lavó con DMF y metanol, y se secó en vacío a 60 °C durante 24 h.

Ensayos de adsorción

Para evaluar la capacidad de captura de la MOFs preparadas, se realizaron ensayos de adsorción en batch empleando un estándar acuoso de As(V) de 200 ug.L^{-1} y otro de 1000 ug.L^{-1}, modulando la masa de adsorbente en 25 mg y 10 mg; y el volumen de solución patrón en 25 y 50 mL, respectivamente. Las muestras se agitaron a 600 rpm y temperatura ambiente (~20 °C) durante 24 h para asegurar el equilibrio de adsorción. Transcurrido este tiempo, los sólidos se separaron mediante filtración. La concentración residual de As(V) en las soluciones se determinó por espectroscopia de absorción atómica con formación de hidruros (HG-AAS) y la de 2,4D mediante HPLC con detector UV (280 nm) utilizando como fase móvil acetonitrilo (55), ácido acético 30% (30) y H_2O (15).

Resultados

Con el propósito de evaluar el efecto del agregado del Mn directamente en el batch de síntesis de la MOF tipo MIL-88B, se sintetizaron sus contrapartes mono (Fe) y bimetálicas (Fe-Mg) para comparación. La caracterización

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

estructural mediante FTIR (Fig. 1) de todos los materiales evidenció en la región característica de los grupos carboxilatos (1600–1400 cm^{-1}), las vibraciones asimétrica y simétrica propias del tereftalato, lo que confirmó la coordinación del ligando al nodo metálico. En el Fe-MOF, además de estos picos, aparecen dos bandas superpuestas alrededor de 500 cm^{-1}, asignables a vibraciones Fe–O. En el Fe/Mg-MOF, el espectro conserva los picos de carboxilato, pero muestra un hombro en el flanco de la banda de 1600 cm^{-1} que podría sugerir un entorno carboxilato diferente del Fe-MOF relacionado con la incorporación de Mg en la estructura, y un único pico más estrecho en ~500 cm^{-1}, similar, pero de menor intensidad al esperado en previas publicaciones (Gu et al., 2019). Finalmente, el Fe/Mg/Mn-MOF exhibe un ensanchamiento notable de las bandas carboxilato, que podría estar relacionado con al menos tres contribuciones fusionadas en la región de 1600 cm^{-1}, y un pico muy intenso en ~500 cm^{-1}, resultado de la superposición de las vibraciones Fe–O, Mg–O y Mn–O (Yang et al., 2025). Estos cambios en posición, anchura e intensidad de las bandas generalmente se han asociado con la incorporación progresiva de Mg y Mn en la estructura del MOF, en el caso de Fe/Mg-MOF se puede llegar a la hipótesis de que se obtuvo una estructura muy similar al objetivo, dado que se observan los picos propios de la coordinación adicional del Mg reportados previamente.

Las micrografías obtenidas mediante SEM de las MOF mono y bimetálicas, Fe-MOF (Fig. 2. a) y Fe/Mg-MOF (Fig. 2.b) mostraron la presencia de estructuras cristalinas tipo aguja de tamaño y morfología similares a los reportados para este tipo de materiales (MIL-88B) en la literatura, aunque con la presencia de agregados amorfos predominantes sobre su superficie de composición similar (Gu et al., 2019). El correspondiente análisis por EDS mostró una elevada señal de sodio, lo que sugiere además una posible contaminación residual del medio de reacción o de los precursores empleados. Esta morfología indica una cristalización parcial o desorganización del marco bajo las condiciones sintéticas empleadas. Por su parte, las imágenes de SEM (Fig. 2.c y Fig 2.d) para la MOF trimetálica Fe/Mg/Mn-MOF, permitieron observar cristales alargados de configuración octaédrica con forma de vara de entre 4 y 6 µm de longitud, cuyas superficies aparecen parcialmente recubiertas por agregados amorfos, coexistiendo además con una población secundaria de cristales más pequeños de aproximadamente 400–800 nm. Esta heterogeneidad sugiere la posibilidad de arreglos estructurales variados que podrían modularse con las cargas metálicas introducidas y el medio de reacción durante la síntesis. En los mapeos con EDS (Tabla 1) se corroboró la incorporación de Mn en la estructura, en proporción mucho menor que Fe y Mg, dado que el Mn^{2+} muestra una preferencia de coordinación y un ajuste geométrico distinto al de Fe^{3+}, lo que dificulta su alojamiento isomórfico en los nodos metálicos del marco. Esta incompatibilidad estructural hace que la incorporación de Mn sea menos favorable. En consecuencia, sólo una fracción mínima de Mn (0.40 %) quedó integrada en el MOF, tal como refleja el análisis cuantitativo por EDS.

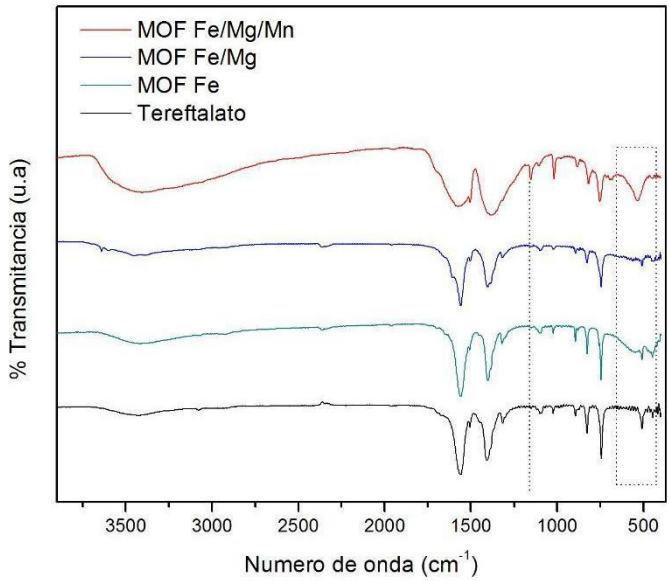


Fig. 1. Espectros FT-IR de tereftalato de sodio, Fe-MOF, Fe/Mg-MOF y Fe/Mg/Mn-MOF

Ensayos de captura de As(V) y 2,4D

Los ensayos de adsorción de As(V) se realizaron inicialmente utilizando 25 mg de cada MOF en 25mL de solución de As V (200 ug L^{-1}) obteniéndose una adsorción de hasta un 98% para todos los materiales. Considerando estos resultados, se llevó a cabo una optimización utilizando 10 mg de adsorbentes en contacto con una solución de As

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

V cinco veces más concentrada (1000 µg L^{-1}) y para este caso, como se observa en la Tabla 2, Fe-MOF redujo el As(V) a 72 µg L^{-1} (92,8 % de remoción), Fe/Mg-MOF a 19 µg L^{-1} (98,1 %) y Fe/Mg/Mn-MOF a 8 µg L^{-1} (99,2 %).

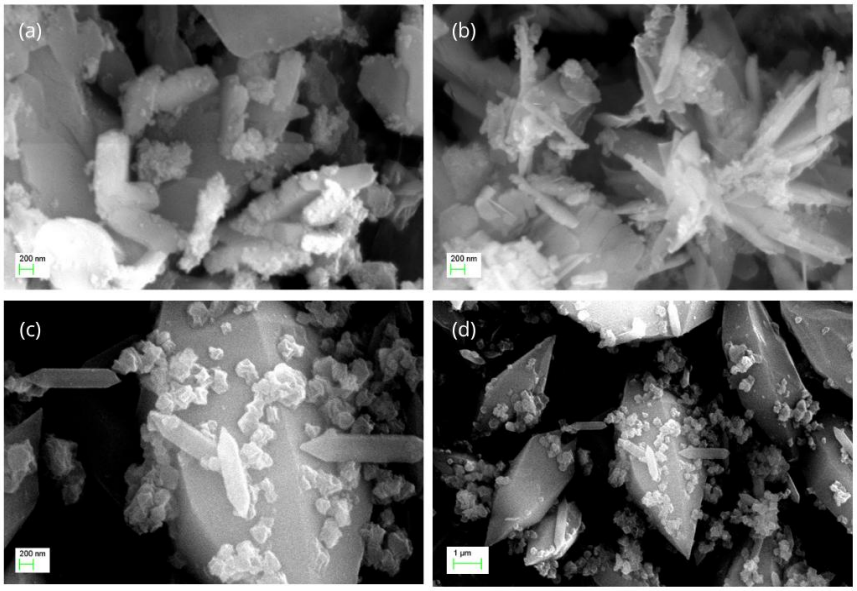


Fig. 2. Imágenes SEM de Fe-MOF (a), Fe/Mg (b), Fe/Mg/Mn (c).

Estos resultados demuestran que la incorporación de Mg y, en mayor medida, de Mn incrementa de forma progresiva la afinidad del material por As(V), elevando tanto la eficiencia de remoción como la capacidad total de captura. Asimismo, un resultado de interés que evidencia el beneficio de la incorporación del Mn en el material es la notable capacidad de remoción del 2,4-D por parte de la MOF trimetálica de hasta un 48% en comparación con la nula o no detectada adsorción para las MOF de Fe y Fe/Mg en ppm, el mecanismo mediante el cual da lugar dicha interacción está actualmente en estudio por parte de nuestro grupo.

Tabla 1. Valores de proporción másica obtenidos mediante EDS

Elemento	Fe-MOF % peso	Fe/Mg-MOF % peso	Fe/Mg/Mn-MOF % peso
C	50.62	69.50	57.75
O	42.27	27.79	30.98
Fe	7.11	1.44	8.89
Mg	-	1.27	1.98
Mn	-	-	0.40
Proporción molar Fe:Mg:Mn	1:0:0	1:2.03:0	1 : 0,51 : 0,046

Tabla 2. Resumen ensayos de captura de As(V) y 2,4-D

	1° ensayo As V (25 mg de MOF)			2° ensayo As V (10 mg de MOF)			Ensayo 2,4 D (25 mg de MOF)		
MOF	C0 (ug L-1)	Cf (ug L-1)	Remoción (%)	C0 (ug L-1)	Cf (ug L-1)	Remoción (%)	C0 (mg L-1)	Cf (mg L-1)	Remoción (%)
Fe-MOF	200	5.3	97.4	1000	72	92.8	10	10	0
Fe/Mg-MOF	200	5.1	97.5	1000	19	98.1	10	10	0
Fe/Mg/Mn-MOF	200	2.65	98.7	1000	8	99.2	10	5.2	48

Conclusiones

Mediante la metodología de síntesis en un solo paso, se obtuvo una MOF trimetálica cristalina, compuesta por Fe/Mg/Mn de composición 8.89, 1.98, 0.40 % en masa, para cada metal respectivamente, según las mediciones obtenidas por EDS. El análisis por FTIR mostró un notable ensanchamiento de la región de carboxilato, que podría atribuirse a la presencia de al menos tres contribuciones superpuestas en torno a 1600 cm^{-1}, y un pico muy intenso y definido cerca de 500 cm^{-1}, coherentes con lo reportado previamente para MOFs bimetálicas para los mismos nodos de coordinación (Fe-O, Mg-O, Mn-O). La morfología alargada tipo vara de configuración

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

octaédrica observada por SEM confirmó la formación de un material mayoritariamente cristalino, aunque aún coexistente con agregados amorfos y partículas de menor tamaño, lo que sugirió que el proceso de cristalización puede optimizarse para mejorar la uniformidad. La incorporación relativamente baja de Mn, atribuible a su compatibilidad estructural menos favorable en los nodos metálicos, no comprometió la integridad del marco y permitió un aumento significativo de la capacidad de captura de As(V) y la adsorción del herbicida 2,4-D. Estos hallazgos establecen una base conservadora para ajustar proporciones metálicas y condiciones sintéticas en futuros estudios, con el fin de perfeccionar la homogeneidad y las propiedades de MIL-88B multifuncionales, así como también la necesidad de estudiar a profundidad los mecanismos de adsorción y su performance, orientado a soluciones tecnológicas que puedan mitigar la contaminación de aguas de consumo en Argentina con arsénico y plaguicidas.

Referencias

Alam, E. (2024). Exploring recent progress in adsorbent technologies for As^{3+} and As^{5+} removal from water: a brief overview. *Environmental Technology Reviews, 13*(1), 814–848. doi:10.1080/21622515.2024.2428447.

Alam, E. (2025). Metal–organic frameworks (MOFs) for arsenic remediation: a brief overview of recent progress. *RSC Advances, 15*(25), 20281–20308. doi:10.1039/d5ra02420j.

Alluhaybi, A. A., Alharthi, S. S., Alghamdi, A. A., Naushad, M., & Alothman, Z. A. (2023). Efficient adsorption and removal of the herbicide 2,4-dichlorophenylacetic acid from aqueous solutions using MIL-88(Fe)-NH_2. *ACS Omega, 8*(40), 40775–40782. doi:10.1021/acsomega.3c04267.

Ding, L., Lu, X., Deng, H., & Zhang, X. (2012). Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions using MIEX resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research, 51*(34), 11226–11235.

Gaioli, M., González, D. E., & Amoedo, D. (2009). Hidroarsenicismo crónico regional endémico: un desafío diagnóstico y de prevención. *Archivos Argentinos de Pediatría, 107*(5), 467–473.

Girón-Navarro, R., Linares-Hernández, I., Teutli-Sequeira, E. A., Martínez-Miranda, V., & Santoyo-Tepole, F. (2021). Evaluation and comparison of advanced oxidation processes for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D): a review. *Environmental Science and Pollution Research, 28*(21), 26325–26358.

Gurav, R., Mandal, S., & Smith, L. M. (2023). The potential of self-activated carbon for adsorptive removal of toxic phenoxyacetic acid herbicide from water. *Chemosphere, 339*, 139715. doi:10.1016/j.chemosphere.2023.139715.

Gu, Y., Xie, D., Wang, Y., Qin, W., Zhang, H., Wang, G., et al. (2019). Facile fabrication of composition-tunable Fe/Mg bimetal–organic frameworks for exceptional arsenate removal. *Chemical Eng. Journal, 357*, 579–588.

Instituto Tecnológico de Buenos Aires (2025). *Mapa de arsénico en aguas subterráneas de Argentina* [Recurso web]. Recuperado el 18 de julio de 2025 de https://mapa-de-arsenico.web.app/

Ji, W., Li, W., Wang, Y., Zhang, T. C., Wei, Y., Yuan, S., et al. (2024). Fe-MOFs/graphene oxide-derived magnetic nanocomposite for enhanced adsorption of As(V) in aqueous solution. *Sep. and Purif.Technology, 334*, 126003.

Lozano, V. L., & Pizarro, H. N. (2019). Turbidity matters: differential effect of a 2,4-D formulation on freshwater microbial communities. *Science of The Total Environment, 692*, 1090–1100. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.282.

Messier, A. P., Shehee, K. P., Rudo, M., Serre, M. L., Fry, R. C. (2012). Arsenic in North Carolina: public health implications. *Environment International, 38*(1), 10–16. doi:10.1016/j.envint.2011.08.005.

Ruiz de Arcaute, C., Soloneski, S., & Larramendy, M. L. (2018). Synergism of mixtures of dicamba and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide formulations on the Neotropical fish *Cnesterodon decemmaculatus*. *Environmental Pollution, 236*, 33–39. doi:10.1016/j.envpol.2018.01.049.

Silvestro, I., Fernández-García, M., Ciarlantini, C., Francolini, I., Girelli, A., & Piozzi, A. (2022). Molecularly imprinted polymers based on chitosan for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal. *International Journal of Molecular Sciences, 23*(21), 13192. doi:10.3390/ijms232113192.

Xie, D., Wang, et al. (2017). Bifunctional NH_2-MIL-88(Fe) metal–organic framework nanooctahedra for highly sensitive detection and efficient removal of arsenate in aqueous media. *CrystEngComm, 19*(36), 5915–5922.

Yang, Y., Mo, W., et al. (2025). Fe/Mn-MOF-driven rapid arsenic decontamination: mechanistic elucidation of adsorption processes and performance optimization. *Journal of Water Process Engineering, 69*, 106691.

Zhang, X., & Han, R. (2022). Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by UiO-66-NH_2 obtained in a green way. *Environmental Science and Pollution Research, 29*(60), 90738–90751. doi:10.1007/s11356-022-22127-4.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Síntesis de materiales mesoporosos renovables para la remoción de contaminantes acuosos

Synthesis of renewable mesoporous materials for the removal of aqueous contaminants

Presentación: 25/09/2025

Sergio Tomás Farías Padilla[1]
tomaspadilla0412@gmail.com

Directora: Eliana Gabriela Vaschetto[1]**, Codirectora: Verónica Rita Elías**[1]

1.Centro de Investigación y Tecnología Química, Universidad Tecnológica Nacional, CONICET, FRC, Córdoba, Argentina.

Resumen

En la actualidad, el campo de la remediación ambiental enfrenta el desafío de contar con materiales innovadores que puedan ser empleados como catalizadores para eliminar sustancias tóxicas del ambiente, para optimizar los procesos industriales, y así disminuir el impacto ambiental. Para lograrlo surge la posibilidad de diseñar sólidos mesoestructurados tales como silicatos con capacidades avanzadas que permitan abordar estas demandas. Así, en este trabajo se reporta una novedosa ruta de síntesis de sílices mesoporosas mediante el uso de orientadores de la estructura porosa como: monoestearato de glicerilo (MEG) y glicerol (GLI); los cuales son de origen renovable, bajo costo, alta disponibilidad comercial y no tóxicos. A fines comparativos se sintetiza SBA-15 con la metodología y reactivos convencionales.

Palabras clave: Catálisis; sílices mesoporosas; glicerol.

Abstract

Currently, the field of environmental remediation faces the challenge of having innovative materials that can be used as catalysts to eliminate toxic substances from the environment, to optimize industrial processes, and thus reduce the environmental impact. To achieve this aim it emerges the possibility of designing based on mesostructured solids such as silicates with advanced capabilities that allow these demands to be addressed. Thus, in this work a novel synthesis route for mesoporous silicas is reported using as porous structure templates such as: glyceryl monostearate (MEG) and glycerol (GLI); which are of renewable origin, low cost, high commercial availability and non-toxic. For comparative purposes, SBA-15 is synthesized by applying the conventional methodology and reactives.

Keywords: Catalysis; mesoporous silicas; glyceryl.

Introducción

Anualmente se producen en el mundo más de 700.000 ton de 10.000 tipos de colorantes, donde aproximadamente el 12-15 % de esta producción se descarga a las fuentes de agua como efluentes. Alrededor del 50 % de estos colorantes comerciales presentan moléculas con cromóforos del tipo azoico, los cuales se agrupan

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

en mono, di o triazo-compuestos según el número de grupos azo (-N=N-) presentes en su estructura, y se encuentran asociados con anillos aromáticos (Hunger et al., 2003). La eliminación de estos contaminantes a través de tratamientos tradicionales plantea un desafío debido a sus bajas concentraciones en el medio ambiente y el agua cruda, lo que dificulta su eliminación. En la actualidad, se encuentra en auge el estudio de nuevas tecnologías que permitan tratar contaminantes que son resistentes a los tratamientos convencionales. Entre estas tecnologías, se encuentran los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), los cuales se basan en la generación de especies radicalarias capaces de oxidar las sustancias orgánicas, destruirlas, y convertirlas en sustancias de fácil remoción. Dentro del amplio espectro de PAOs, los procesos de oxidación húmeda son técnicas utilizadas para tratar aguas residuales, especialmente aquellas que contienen alto contenido de compuestos orgánicos tóxicos. En este proceso, la materia orgánica se convierte en compuestos más simples que luego son oxidados y transformados en dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) o sustancias más inocuas, sin emitir compuestos como óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2), dioxinas, furanos, etc., logrando así la eliminación o disminución de la toxicidad del agua residual (Elías et al., 2020). La utilización de catalizadores heterogéneos en la oxidación húmeda, aparte de reducir las severas condiciones de presión y temperatura usados en los mismos, se presenta como un método rápido, eficiente y limpio, debido a la fácil recuperación del catalizador (Vaschetto et al., 2021).

Dentro de los sólidos utilizados como soportes o catalizadores, se pueden mencionar los materiales mesoporosos. Desde el descubrimiento de las sílices porosas ordenadas en la década de 1990, la síntesis y las aplicaciones de sólidos mesoporosos han recibido una atención intensiva debido a su estructura altamente ordenada, mayor tamaño de poro y alta área superficial. Gracias a su naturaleza química, las sílices son ampliamente usadas en procesos de separación y adsorción de moléculas, biomedicina y encapsulación y su uso como catalizadores heterogéneos (Peña et al., 2009).

Para sintetizar estos catalizadores mesoporosos se emplean convencionalmente surfactantes, porógenos o agentes moldeantes de la estructura de distinta naturaleza química (aminas, co-polímeros, etc.) frecuentemente tóxicos y de elevado costo ya que no son de manufacturación nacional. Por lo tanto, la búsqueda de porógenos alternativos, renovables y de menor costo presenta gran interés científico y tecnológico (Vaschetto et al., 2023).

Desarrollo

Síntesis de los materiales

En el presente trabajo se sintetizaron sílicas mesoporosas puras mediante la técnica sol-gel, usando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio y como directores de la estructura porosa, Monoestearato de Glicerilo (MEG) y glicerol (GLI), siendo estos agentes plantillas renovables. La síntesis de los materiales se llevó a cabo en dos etapas. La primera consiste en la formación de micelas híbridas generadas por la interacción entre el porógeno (MEG y GLI) y los silicatos disueltos en el medio de reacción. Para esto, se prepararon dos soluciones en recipientes independientes, en uno se disolvió la fuente de Si con una solución de HCl 2M como regulador de pH y en el otro recipiente se disolvió el GLI o el MEG en etanol a 60º C bajo agitación magnética suave. Posteriormente, la solución que contiene los silicatos se adicionó lentamente a la solución alcohólica que contiene el porógeno. La segunda etapa involucra la inducción de la reacción de condensación de sílice por la adición de NaF. A continuación, esta mezcla final es sometida a tratamiento hidrotérmico por un cierto período de tiempo en reactores de teflón con carcaza metálica. Finalizada esta etapa, el material es filtrado, lavado y secado a 60 ºC, posteriormente fueron sometidos a calcinación con flujo de aire a temperatura controlada. Los nanomateriales sintetizados fueron identificados como M-MEG y M-GLI.

La síntesis de sílice del tipo SBA-15 se llevó a cabo a partir de Pluronic 123 (co-polimero tribloque), que es el agente plantilla, el cual se disolvió en HCl 2 M agitando por un determinado tiempo a una temperatura de 40 °C. Luego, se agregó gota a gota Tetraetilortosilicato (TEOS), que es la fuente de silicio. Posteriormente, se deja un período de reposo o envejecimiento. Se prosigue con la filtración del sólido obtenido, y finalmente, mediante secado y calcinación se elimina el agente plantilla. Este material fue identificado como SBA-15.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Caracterización

Para analizar la estructura y naturaleza de cada material sintetizado, los mismos se caracterizaron por las siguientes técnicas instrumentales:

- Mediante adsorción-desorción de nitrógeno para determinar el área específica, diámetro de poro y distribución del tamaño de poro.
- Por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para examinar la estructura y el ordenamiento de los canales.
- Por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para examinar la morfología de los materiales.

Evaluación Catalítica

Los materiales sintetizados fueron evaluados en la reacción de degradación/adsorción (D/A) del colorante Ácido Naranja 7 (AO7). La misma se llevó a cabo a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo (10 mm DI) con flujo de aire a temperatura ambiente y presión atmosférica. La carga de catalizador (0,2 g) se colocó aproximadamente en el centro del reactor retenido por un tapón de lana de vidrio y sobre ella se colocaron virolas de vidrio para garantizar la distribución homogénea de la solución del contaminante sobre todo el sólido. La alimentación hacia el reactor consistió en una solución de 20 ppm de AO7, el cual se introdujo a una velocidad de flujo de 10 mL/h mediante una bomba de jeringa de desplazamiento positivo (Apema PC11U). Las muestras se tomaron cada 15 min y por 1h. La concentración (C) de AO7 se monitoreó midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 485 nm utilizando el espectrofotómetro Jasco 650. Para esto, previamente se realizó una calibración. Con la recta generada por este método se obtienen los datos de la ecuación, con la cual se predice la concentración (C) desconocida de la muestra tomada a un tiempo determinado (t) durante la reacción D/A.

Resultados

Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 se muestran en la Fig. 1. Estas pueden clasificarse como tipo IV siendo típicas de las estructuras mesoporosas, donde las curvas de histéresis exhibieron una marcada inflexión para una presión relativa de alrededor de 0,7 a 0,9 (P/P^0) característica de la condensación capilar dentro de los mesoporos (Vaschetto et al., 2023).

El método BJH permitió determinar diámetros de poros del orden de 7-12 nm, valores típicos de estos materiales, como se detalla en la Tabla 1. En cuanto al área específica, las muestras sintetizadas presentaron valores que oscilaron entre 300-800 m^2/g. Se destaca que la muestra SBA-15 exhibió el mayor valor de área, lo cual es probablemente atribuible al tipo de agente moldeante utilizado en su síntesis.

Tabla 1: Propiedades estructurales de los sólidos sintetizados y porcentaje de remoción de AO7.

Muestra	Área (m^2/g)	Diámetro de Poro (nm)	D/A (%)
M-MEG	300	11,67	60,82
M-GLI	372	11,62	12,52
SBA-15	794	7,03	2,20

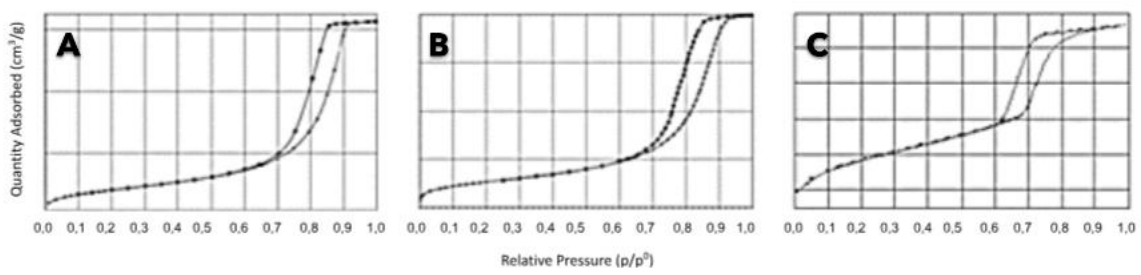


Figura 1: Isotermas de adsorción/desorción de N_2 de los sólidos: A) M-MEG, B) M-GLI, C) SBA-15.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Las imágenes de TEM se exponen en la Figura 2 (A-C). Estas imágenes indican que los materiales sintetizados presentaron mesocanales rectos, cuya vista frontal demuestra un arreglo hexagonal, como se aprecia en la Figura 2A, resaltada en rojo (Vaschetto et al., 2023). Por otra parte, en la Figuras 2 muestra los canales longitudinales rectos y paralelos resaltado en violeta (Vaschetto et al., 2023). Estas imágenes en conjunto, confirman la formación de estructura mesoporosa inferida por isotermas de adsorción/desorción de N2.

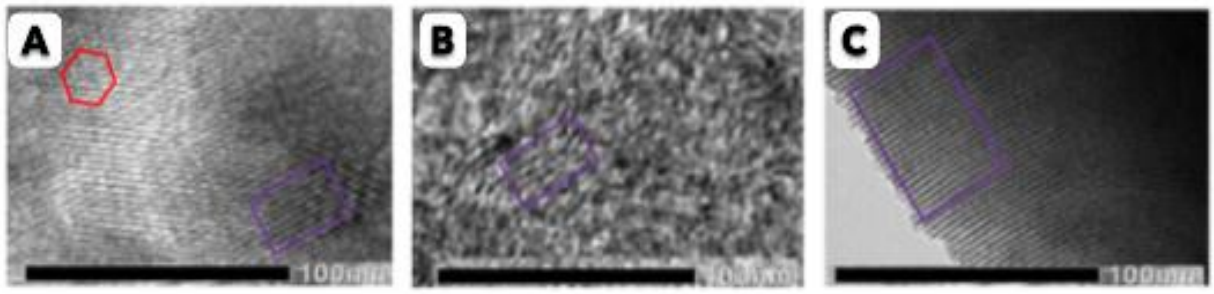


Figura 2: Imágenes de microscopía electrónica de transmisión: A)M-MEG, B)M-GLI, C)SBA- 15

En la Figura 3 (A-C) se muestran las imágenes de SEM de los materiales sintetizados. Las Figuras 3 A y B indican que las partículas no poseen una morfología definida, aunque parecen tender a una forma esférica (Elías et al., 2016). En el SBA-15, se observó una morfología consistente con partículas alargadas (similares a fibras), frecuente en este tipo de estructura (Elías et al., 2016).

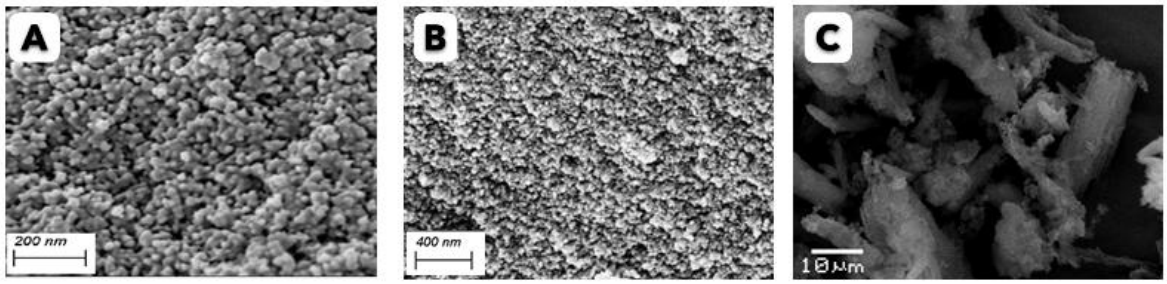


Figura 3: Imágenes de muestras obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM): A) M-MEG, B) M-GLI, C) SBA-15.

Mediante espectroscopia UV-visible se realizó el seguimiento de la remoción del colorante. En presencia del catalizador se observó un comportamiento diferente en la reacción según el agente plantilla utilizado. Así, se alcanzó un 60,82 y 12,52 % de disminución de AO7 para las muestras M-MEG y M-GLI, respectivamente, con la reacción bajo flujo de aire y condiciones normales de presión y temperatura. En cambio, con SBA-15 no se logró una reducción del AO7 en la solución. La diferencia en cada evaluación, podría atribuirse a los diferentes tipos de silanoles que conforman a los sólidos. Estos materiales porosos están constituidos por paredes de sílica amorfa y poseen dos grupos funcionales diferentes en la superficie: grupos silanoles (Si-O-H) y grupos siloxanos (Si-O-Si); se han reportados trabajos que demuestran una posible interacción de los silanoles afectando la acidez de los materiales, influenciando así la actividad de los materiales.

Conclusiones

Se logró llevar a cabo la síntesis de materiales silíceos mesoporosos a partir del empleo de agentes plantillas renovables y sustentables. La mesoporosidad fue evidenciada por isotermas de adsorción/desorción de N2 y confirmada por TEM. Todos los materiales exhibieron elevada área específica y tamaños de poros típicos de los materiales mesoporosos. No obstante, los materiales sintetizados a partir de plantillas renovables, comparados

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

con SBA-15, exhibieron una disminución en los valores del área específica y un aumento del tamaño de poros. Probablemente estos resultados son consecuencia de los agentes moldeantes usados para su síntesis.

Los sólidos se pudieron evaluar en la reacción de remoción del AO7 en condiciones suaves y ecoamigables. El comportamiento de la reacción fue monitoreado por medio de espectrofotometría UV-visible, mostrando mayor actividad el sólido que fue sintetizado a partir del MEG logrando una remoción del orden del 60%mol. La diferencia en los resultados obtenidos con el M-GLI podría deberse a la presencia de ciertos tipos de silanoles que podrían estar afectando la acidez del material, y por ende su actividad en el proceso. Es importante destacar que un estudio más profundo de la actividad catalítica, un análisis de los intermediarios y de la relación tipo de silanol/acidez de los sólidos se encuentra todavía en estudio.

Referencias

Elías, V. R., Ferrero, G. O., Oliveira, R. G., & Eimer, G. A. (2016). Improved stability in SBA-15 mesoporous materials as catalysts for photo-degradation processes. *Microporous and Mesoporous Materials,* 236, 218-227. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.001

Elías, V. R., Ochoa Rodriguez, P. A., Vaschetto, E. G., Pecchi, G. A., Huck-Iriart, C., Casuscelli, S. G., & Eimer, G. A. (2020). Tailoring the stability and photo-Fenton activity of Fe-modified nanostructured silicates by tuning the metal speciation from different synthesis conditions. *Molecular Catalysis,* 481, 110217. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.012

Hunger, K. (2003). Industrial dyes: Chemistry, properties, applications. Wiley VCH. ISBN 3-527-30426-6.

Peña, J., Cardona, E., Marín, J., & Ríos, L. (2009). Producción de sílice mesoporosa empleando monoestearato de glicerol como porógeno oleoquímico. *Información Tecnológica,* 20(6), 67-74. https://doi.org/10.4067/S0718-07642009000200008

Vaschetto, E. G., Gómez, C., Ochoa Rodríguez, P. A., Eimer, G. A. (2021). Tratamiento de Aguas Residuales Contaminadas con Glifosato basado en el desarrollo de SBA-15 impregnados con Fe como catalizadores avanzados para el proceso de oxidación húmeda en condiciones ambientales. *Revista Tecnología y Ciencia*, *42*, 150-166. https://rtyc.utn.edu.ar/index.php/rtyc/article/view/848

Vaschetto, E. G., Ochoa Rodríguez, P. A., Pérez Pariente, J., Eimer, G. A. (2023). Engineering more sustainable catalysts based in ecological and economic synthesis routes from renewable raw material: Novel mesoporous silicas for remediation technologies. *Microporous and Mesoporous Materials.* 360, 112719. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112719

TÓPICO 07

Materiales para la industria médica y biomédica

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Recubrimientos antibacterianos sobre aleaciones de titanio

Antibacterial coatings on titanium alloys

Presentación: 25/09/2025

Abril Chaves Bertin[1,2]
abril.chaves@mi.unc.edu.ar

Tutora: Verónica Brunetti[1,2]

1. Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Fisicoquímica, Córdoba, Argentina
2. CONICET, Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Córdoba, Argentina.

Resumen

El objetivo de este trabajo es conferir propiedades antibacterianas a las aleaciones de Ti6Al4V mediante la incorporación de nanopartículas de Ag, sin afectar su capacidad de osteointegración, la cual es crucial para el éxito de su uso en implantes. Para ello, se emplearon recubrimientos con polímeros hiperramificados polihidroxilados, que facilitan el anclaje y una mejor distribución superficial de las nanopartículas metálicas sobre la aleación. La caracterización superficial, mediante SEM-EDS, XPS y otras técnicas, permitió evaluar la morfología y composición de la superficie modificada. Asimismo, se determinaron los cambios superficiales tras la inmersión del biomaterial en una solución de fluido corporal simulado, una prueba *in vitro* utilizada para predecir su bioactividad.

Palabras clave: Polímeros hiperramificados, nanopartículas de plata, biomateriales, propiedades antibacterianas

Abstract

The aim of this work is to impart antibacterial properties to Ti6Al4V alloys by incorporating Ag nanoparticles, without compromising their osseointegration capacity, which is crucial for the successful use of these alloys in implants. To this end, coatings based on hyperbranched polyhydroxylated polymers were employed, as they facilitate the anchoring and more uniform surface distribution of the metallic nanoparticles on the alloy. Surface characterization by SEM-EDS, XPS, and other techniques allowed for the evaluation of the morphology and composition of the modified surface. Additionally, surface changes were assessed after immersing the biomaterial in a simulated body fluid solution, an *in vitro* test commonly used to predict bioactivity.

Keywords: Hyperbranched polymers, silver nanoparticles, biomaterials, antibacterial properties

Introducción

El titanio y sus aleaciones son ampliamente utilizadas en aplicaciones biomédicas, especialmente en implantes dentales y ortopédicos, debido a su excelente resistencia mecánica, bajo peso, estabilidad química y adecuada biocompatibilidad. Una de sus características más relevantes es su capacidad para lograr una osteointegración eficaz, lo que permite una unión firme y duradera con el tejido óseo (Chunate et al., 2021). No

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

obstante, a pesar de estas ventajas, uno de los principales desafíos clínicos sigue siendo la aparición de infecciones posquirúrgicas, que pueden comprometer la funcionalidad del implante y derivar en su fracaso. Estas infecciones son difíciles de erradicar debido a la formación de biopelículas bacterianas en la superficie del implante, las cuales actúan como barreras protectoras frente a los antibióticos y al sistema inmunológico del huésped. Cuando estas infecciones no se controlan oportunamente, se requiere la extracción del implante y la realización de nuevas intervenciones quirúrgicas, lo que se traduce en un incremento de los costos médicos y los tiempos de recuperación, además de aumentar los riesgos para el paciente (Villegas et al., 2024). En este contexto, se han explorado estrategias de modificación superficial que permitan dotar a los implantes metálicos de propiedades bioactivas; en particular, de capacidades antibacterianas que no comprometan su biocompatibilidad ni su integración ósea. Una de las propuestas más prometedoras consiste en la funcionalización de superficies de titanio mediante polímeros que ofrezcan un entramado adecuado para la inmovilización y distribución homogénea de nanopartículas metálicas de cobre o plata (Ghilini et al., 2021), ya que estas nanoestructuras son conocidas por su potente acción antimicrobiana y su buena compatibilidad con células del tejido óseo (Harun-Ur-Rashid et al.,2025).

Los polímeros dendríticos son macromoléculas altamente ramificadas, caracterizadas por una arquitectura que incorpora múltiples niveles de ramificación. Esta clase de materiales presenta una combinación única de propiedades, incluyendo una topología globular compacta con diámetros que van desde 1 nm hasta más de 100 nm, cavidades hidrofóbicas o hidrofílicas en su interior y una gran cantidad de grupos funcionales en la periferia. Estas características les confieren una alta capacidad para encapsular nanoestructuras e interaccionar sinérgicamente con el entorno, mostrando propiedades endo- y exoreceptoras (Paez et al., 2012). Los polímeros hiperramificados son un subtipo de polímeros dendríticos cuya estructura tridimensional no es perfectamente regular, ya que se sintetizan en un solo paso. Por esta razón, presentan algunas ramificaciones truncas que conducen a la presencia del grupo funcional terminal también en sus cavidades internas. El polímero Boltorn® H30 es un poliéster hiperramificado de tercera generación, basado en ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico, que posee en promedio 32 grupos funcionales -OH por molécula. Esta molécula alifática presenta en solución una forma aproximadamente globular, con un diámetro promedio de 3,3 nm (Zagar et al., 2011), lo que deja una cavidad endoreceptora aprovechable para la incorporación de iones u otras moléculas pequeñas. Además, estos materiales son solubles en agua, biocompatibles, biodegradables y no tóxicos, lo que los hace especialmente adecuados para aplicaciones en biomedicina.

En este trabajo, se llevó a cabo la modificación superficial de aleaciones de Ti6Al4V con el polímero Boltorn® H30, con el objetivo de generar una superficie nanoestructurada capaz de captar cationes metálicos (Ag^+) en su interior. Posteriormente, al entrar en contacto con un agente reductor, se sintetizaron nanopartículas de Ag distribuidas uniformemente sobre la superficie del biomaterial. Como agente reductor, se utilizaron los compuestos bioactivos —principalmente polifenoles y flavonoides— presentes en la yerba mate (*Ilex paraguariensis*), a través de un método de síntesis verde (Arreche et al., 2020).

La hipótesis central de este trabajo es que el polímero Boltorn® H30 favorece una inmovilización eficiente y una distribución uniforme de las nanopartículas metálicas sobre la superficie del Ti6Al4V, como se ha reportado previamente en superficies de carbono vítreo (Farias et al, 2015). Esta metodología tiene la ventaja de mejorar la interacción entre el biomaterial y el entorno biológico, potenciando tanto la respuesta inmunológica como la integración ósea. Los resultados obtenidos podrían tener un impacto significativo en el ámbito de la salud, particularmente en el sector de los implantes, al ofrecer una nueva estrategia para el desarrollo de dispositivos médicos basados en aleaciones de titanio con mejores propiedades antibacterianas, reduciendo así la necesidad de cirugías adicionales.

Desarrollo

Materiales

Se utilizó discos de Ti grado 5 (aleaciones de Ti6Al4V) de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor, pulidos con lijas al agua de 320, 400, 600, 1000 y paño con pasta de pulir diamantada de 6 µm, 3 µm y el pulido final con alúmina de 1 µm. El polímero hiperramificado empleado es Boltorn® H30 (Polymer Factory Sweden AB, pseudo generación 3 con 32 grupos OH nominales, PM teórico: 3608 g/mol). Se prepararon soluciones acuosas de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Boltorn® H30 de concentración 3 mg/mL que se conservaron en heladera a 4 °C. Antes de ser utilizada, se retiró de la heladera con antelación para que alcance la temperatura ambiente. Se prepararon soluciones acuosas 5 mM de $AgNO_3$ (99.9999% Sigma Aldrich) conservadas a temperatura ambiente en frascos protegidos de la luz. Los extractos acuosos de *Ilex paraguensis* (3 g de yerba mate en 100 mL de agua a 70° C durante 5 minutos) fueron preparados 30 minutos antes de su uso (Mate cocido, Cuisine&Co).

Modificación superficial con AgNPs

La síntesis de las nanopartículas de plata sobre los discos de Ti grado 5 se llevó a cabo según el siguiente procedimiento esquematizado en la Figura 1. *Paso 1:* se llevó a cabo la inmovilización de las moléculas dendríticas sobre la aleación de Ti por adsorción espontánea, es decir, autoensamblado sobre la superficie luego de la inmersión en solución acuosa de Boltorn®H30 durante un cierto tiempo (10 a 60 minutos) y posterior lavado con agua. El enjuague con agua se realizó en todos los casos de la misma forma, sumergiendo los discos durante unos segundos en un recipiente con abundante agua MilliQ, y repitiendo 2 veces más el lavado en forma consecutiva en otros recipientes con agua MilliQ. *Paso 2:* es la incorporación de los cationes metálicos en el recubrimiento polimérico, también se llevó a cabo colocando unas gotas de solución acuosa de $AgNO_3$ sobre los discos de Ti durante un breve tiempo (15 o 30 segundos) y posterior lavado con agua. *Paso 3:* comprende la síntesis de las AgNPs empleando un agente reductor de la química verde, en este caso, yerba mate (Ilex paraguensis). Los discos se sumergieron en el extracto acuoso durante un breve tiempo (1 a 3 minutos) y posteriormente se enjuagaron con agua (3 veces) y se colocaron en un recipiente con tapa no hermética donde se dejaron secar a temperatura ambiente.

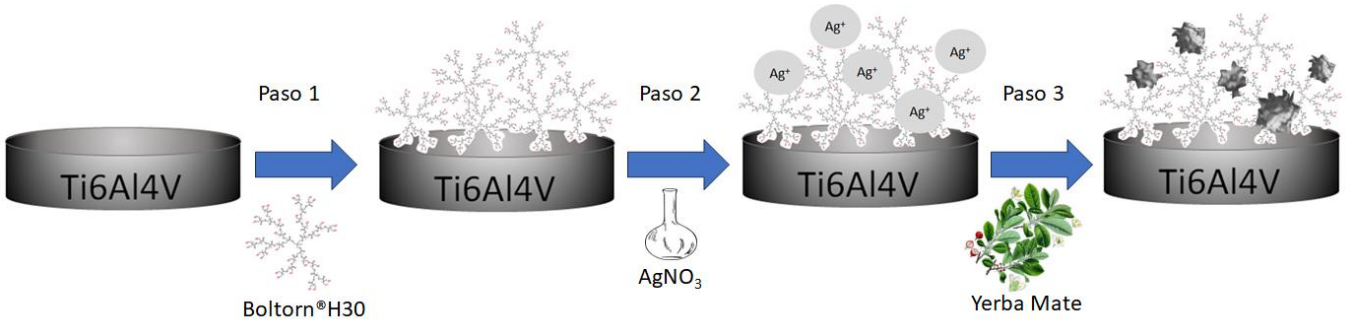


Figura 1: representación esquemática indicando cómo se modificó la superficie de Ti6Al4V

Caracterización

La caracterización morfológica y química se llevó a cabo empleando el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FESEM Σigma con espectrómetro dispersivo en energías (EDS). La topografía y los parámetros de rugosidad se determinaron con el Microscopio de Barrido Láser Confocal (CLSM, OLYMPUS Lext 3D). La modificación superficial se caracterizó también mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS K Alpha Thermo Fisher Scientific).

Ensayos *in vitro* para predecir la bioactividad

La determinación de la capacidad de mineralización *in vitro* del biomaterial se llevó a cabo sumergiendo cada disco en fluido corporal simulado (SBF, por sus siglas en inglés). La preparación del SBF está predeterminada por el Método de Kokubo (Kokubo et al, 1990). Esta solución contiene iones inorgánicos que imitan estrechamente la composición del plasma humano para emular el entorno fisiológico al que se expondrá el implante. Los discos se mantuvieron en SBF dentro de la estufa a 37°C por 7 días y luego se inspeccionaron por

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

SEM-EDS para evaluar la presencia de Ca y P (apatita). La relación Ca/P es relevante para predecir la capacidad de un biomaterial para integrarse con tejido óseo (osteoconductividad) una vez implantado en el cuerpo.

Resultados

La superficie de Ti6Al4V fue modificada por el polímero hiperramificado polihidroxilado a través de un método simple y amigable con el medio ambiente, empleando un polímero biocompatible en soluciones acuosas. El recubrimiento polimérico adsorbido físicamente sobre la superficie metálica por interacciones puente hidrógeno, favorecidas por la gran cantidad de grupos -OH tanto en el polímero como en el sustrato de Ti, sirvió como red de anclaje o entramado para la inmovilización de los cationes metálicos de Ag^+ que posteriormente, en contacto con un agente reductor por una vía de química verde (yerba mate) permitió la formación de nanopartículas de plata con una gran polidispersidad (10 nm a 3 µm) con forma de estrella o flor, distribuidas uniformemente sobre toda la superficie (ver Fig. 2).

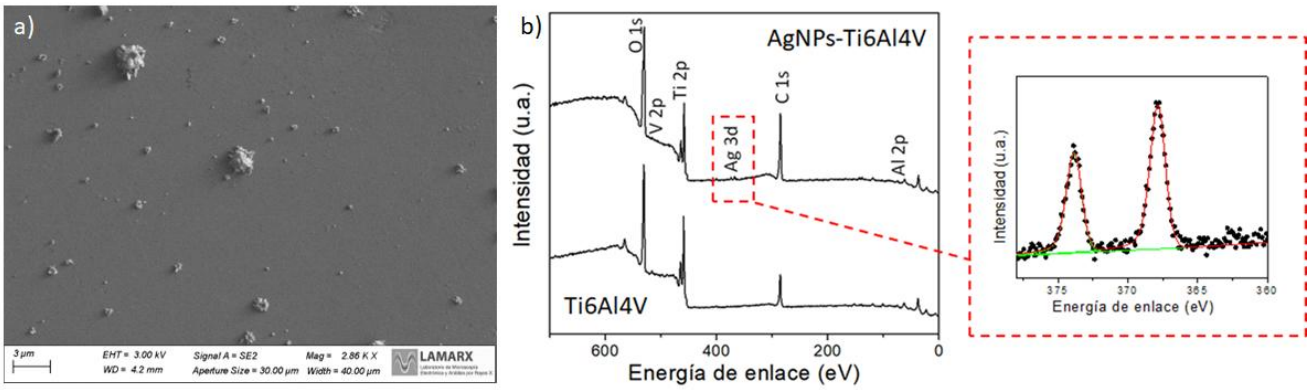


Figura 2: Imagen SEM de la superficie de Ti6Al4V modificada con AgNPs (a) Condiciones de preparación: 17 minutos Boltorn®H30 + 30 segundos $AgNO_3$ + 60 segundos Ilex Paraguensis. En (b) se muestran los espectros globales de XPS para la superficie modificada y sin modificar y en la región ampliada, la señal de XPS en alta resolución correspondiente a la región de Ag 3d que se observa solo en presencia de las AgNPs.

Por microscopía láser confocal se determinaron los parámetros de rugosidad superficial (Sq) y de rugosidad lineal (Ra) de la aleación de Ti antes de la modificación superficial, luego del recubrimiento polimérico y posterior a la síntesis de las AgNPs (ver Tabla 1). Se observó que la presencia del polímero aumentó la rugosidad lineal prácticamente al doble, y luego, la síntesis de las AgNPs produce una leve disminución de Ra. La rugosidad superficial en un campo de 258x258 μm^2 muestra un aumento de aprox. el 20% al inmovilizar el polímero y luego no se observan cambios representativos al sintetizar las AgNPs. En la Fig. 2 (b) se observa el espectro global de XPS para la aleación de Ti antes y después de la formación del recubrimiento antibacterial, donde se evidencian las señales características para Ti, Al, V, C y O en los 2 espectros globales y la señal de Ag 3d (ver región ampliada a la derecha) que solo aparece en el espectro global después de la síntesis de las AgNPs. Los resultados de XPS indican que las AgNPs están principalmente como Ag_2O porque se observa un doblete de Ag 3d con picos simétricos y sin presencia de picos satélites; además la señal de Ag $3d_{5/2}$ aparece a 367,85 eV y la de Ag $3d_{3/2}$ aparece a 373,85 eV (Grzelak, A. et al., 2015).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1: Parámetros de rugosidad obtenidos a partir de microscopía de barrido láser confocal

Sistema	Sq (µm) Imagen 258 µm x 258 µm	Ra (µm) con λ_{corte} = 80,000 µm *según Norma ISO 4287
Ti6Al4V sin modificar	0,33±0,01	0,019±0,002
Ti6Al4V con recubrimiento polimérico	0,40±0,01	0,038±0,004
Ti6Al4V con AgNPs	0,40±0,04	0,033±0,003

Las superficies se caracterizaron también por SEM-EDS mostrando la presencia de Ag en los espectros EDS para los discos de Ti en donde se sintetizaron AgNPs. En la Figura 3 se observa una imagen FESEM junto con el mapeo de EDS correspondiente a la serie L de Ag (coloreada de celeste), donde es posible observar que las AgNPs están distribuidas uniformemente cubriendo en gran medida toda la superficie. Por último, los ensayos *in vitro* para las superficies de Ti6Al4V modificadas con recubrimiento polimérico y AgNPs sumergidas en SBF durante 10 días a 37°C mostraron mineralización parcial (solo en algunas zonas) con una relación Ca/P = 1,4 estimada del espectro EDS, indicando que la presencia de las AgNPs no inhibe la osteoconductividad característica de este material (Liu H. et al., 2008).

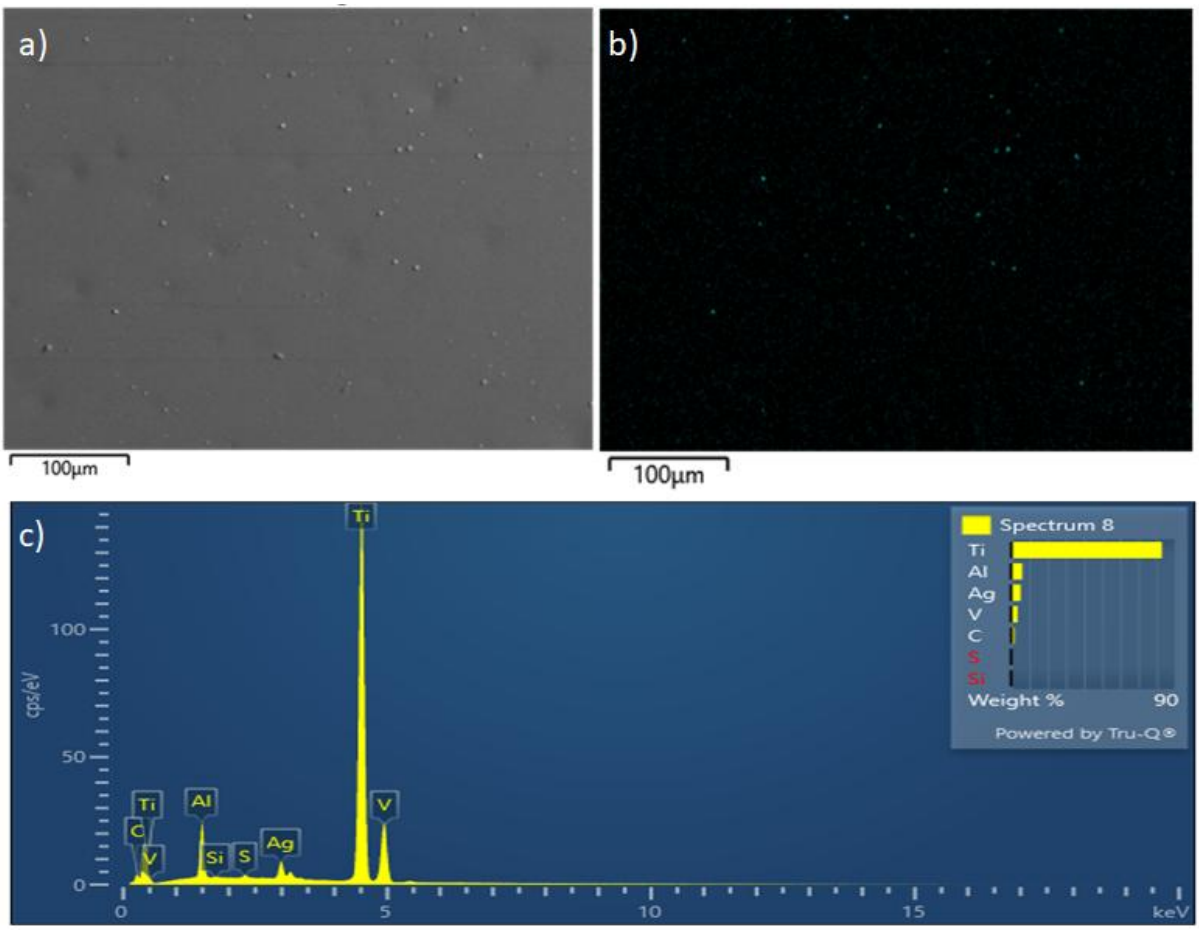


Figura 3: Imagen SEM de la superficie de Ti6Al4V modificada con AgNPs (a), el mapeo de la señal correspondiente a la serie L de Ag (b) y el espectro EDS (c).

Conclusiones

Es conocido que la incorporación de nanopartículas de plata mejora considerablemente el rendimiento antimicrobiano de un biomaterial, inhibiendo eficazmente el crecimiento de bacterias grampositivas y gramnegativas. En este trabajo se muestra una estrategia simple y biocompatible para generar nanopartículas de plata distribuidas de forma uniforme sobre una superficie de Ti6Al4V sin inhibir la osteoconductividad de estos

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

materiales. Estos resultados pueden tener un impacto positivo muy significativo en el desarrollo de implantes óseos.

Agradecimientos

Se agradece al LAMARX, FAMAF-IFEG (UNC-CONICET) el uso de FESEM-EDS; XPS y CLSM. Además, agradecemos el financiamiento de ANPCyT (PICT 2021–0049), CONICET (PIP 2023-2025), y SECYT-UNC (33620230100516CB01).

Referencias

Arreche, Romina A et al (2020). Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts from Yerba Mate (Ilex paraguariensis) Wastes, Waste Biomass Valor 11, 245–253. DOI: 10.1007/s12649-018-0394-7

Chunate, H-thaichnok et al (2021). Titania Nanotube Architectures Synthesized on 3D-Printed Ti-6Al-4V Implant and Assessing Vancomycin Release Protocols, Materials 14, 6576. DOI: 10.3390/ma14216576

Farias, Eliana D. et al (2015). Nanostructured films of hyperbranched polymer as template for metallic structures, Matéria (Rio J.) 20, 772 – 778. DOI: 10.1590/S1517-707620150003.0082

Ghilini, Fiorela et al (2021). Multifunctional Titanium Surfaces for Orthopedic Implants: Antimicrobial Activity and Enhanced Osseointegration, ACS Applied Biomaterials 4, 6451-6461. DOI: 10.1021/acsabm.1c00613

Grzelak, A. et al (2015). Anomalous chemical shifts in X-ray photoelectron spectra of sulfur-containing compounds of silver (I) and (II), Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 202, 38-45. DOI: 10.1016/j.elspec.2015.02.013

Harun-Ur-Rashid, Mohammad et al (2025). Recent advances of silver nanoparticle-based polymer nanocomposites for biomedical applications, RSC Adv. 15, 8480–8505. DOI: 10.1039/D4RA08220F

Kokubo, Tadashi et al (1990). Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3, Journal of Biomedical Materials Research 24, 721-734. DOI: 10.1002/jbm.820240607

Liu, H. et al (2008). An in vitro evaluation of the Ca/P ratio for the cytocompatibility of nano-to-micron particulate calcium phosphates for bone regeneration, Acta Biomaterialia 4, 1472-1479. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.02.025

Paez, Julieta et al (2012). Dendronización: A useful synthetic strategy to prepare multifunctional materials, Polymers, 4, 355-395. DOI:10.3390/polym4010355

Villegas, Martin et al (2024). Emerging Strategies to Prevent Bacterial Infections on Titanium-Based Implants, Small 20, 2404351. DOI: 10.1002/smll.202404351

Zagar, Ema et al (2011). Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid—Determination of structure, solution and bulk properties, Progress in Polymer Science, 36, 53-88. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.08.004

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Fin de Grado

Nanopartículas poliméricas preparadas por electrospray coaxial para liberación controlada de embelina

Polymeric nanoparticles prepared by coaxial electrospray for controlled embelin release

Presentación: 26/09/2025

Agustín Martínez Cebada[1], Ana Laura Suarez Segura[1]
agustinmartinezcebada@gmail.com

Director: Pablo R. Cortez Tornell[1], Co-Director: Gustavo A. Abraham[1]

1. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina.

Resumen

El uso de nanopartículas poliméricas representa una estrategia innovadora para mejorar la administración de fármacos poco solubles. En este estudio se desarrollaron nanopartículas del biopolímero quitosano mediante electrospray de soluciones, para encapsular el agente bioactivo con propiedades antimicrobianas, embelina. Se optimizaron las condiciones de procesamiento para lograr alta eficiencia de encapsulación, estabilidad y morfología controlada. Se realizó la caracterización morfológica y fisicoquímica de las nanopartículas, y el estudio de la cinética de liberación de embelina. Los resultados mostraron nanopartículas (250 nm) esféricas monodispersas, con un perfil de liberación en 3 etapas, y gran potencialidad para liberación controlada del agente embelina.

Palabras clave: biopolímeros, nanopartículas, embelina, liberación controlada, electrospraying.

Abstract

The use of polymeric nanoparticles represents an innovative strategy to enhance the administration of poorly soluble drugs. In this study, chitosan biopolymer nanoparticles were developed by coaxial electrospray to encapsulate embelin, a bioactive agent with antimicrobial properties. Processing conditions were optimized to achieve high encapsulation efficiency, stability, and controlled morphology. Morphological and physicochemical characterization of the nanoparticles was performed, along with a study of embelin's release kinetics. The results showed spherical, monodisperse nanoparticles (250 nm) with a three-stage release profile and great potential for the controlled release of the embelin agent.

Keywords: biopolymers, nanoparticles, embelin, controlled release, electrospraying.

Introducción

Las infecciones producidas por microorganismos resistentes a antibióticos representan una amenaza creciente para la salud pública a nivel mundial, y están asociadas a un aumento en las tasas de morbilidad, mortalidad y costos hospitalarios. Esta problemática es particularmente grave en pacientes inmunocomprometidos o con infecciones crónicas, donde la eficacia de los tratamientos convencionales se ve

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

fuertemente limitada (Guimaraes et al., 2019; Tischendorf et al., 2016). Ante este panorama, se ha intensificado la búsqueda de estrategias terapéuticas que permitan optimizar la administración de compuestos bioactivos, en especial aquellos con baja solubilidad acuosa.

En este contexto, las nanopartículas poliméricas emergen como una alternativa eficiente para la liberación controlada de fármacos, ya que permiten mejorar su estabilidad, biodisponibilidad y perfil farmacocinético, además de reducir la frecuencia de administración y minimizar efectos adversos (Kamaly et al., 2016). Los sistemas de liberación basados en polímeros ofrecen la posibilidad de diseñar perfiles de liberación sostenida o dirigida, adaptados a las necesidades clínicas del paciente.

El quitosano es un biopolímero derivado de la quitina, que ha cobrado especial interés en este tipo de aplicaciones por su biocompatibilidad, biodegradabilidad, actividad antimicrobiana y capacidad para formar micro/nanoestructuras sin necesidad de agentes surfactantes tóxicos (Arya et al., 2009; Kumar, 2000). Su funcionalización estructural y su comportamiento en medios fisiológicos lo convierten en un material ideal para aplicaciones biomédicas avanzadas.

Dentro de las técnicas disponibles para la producción de nanopartículas, el electrospray permite generar partículas esféricas y homogéneas a partir de soluciones poliméricas mediante la aplicación de un campo eléctrico de alto voltaje (Mehta et al., 2017; Sosnik, 2014). Esta técnica, además de ser escalable y reproducible, presenta la ventaja de no requerir etapas de purificación complejas. En particular, su variante coaxial posibilita la obtención de partículas con estructura núcleo-coraza (“core-shell”), donde el núcleo contiene el principio activo y la cubierta externa regula su liberación (Zhang et al., 2012).

La embelina es un compuesto de origen natural con propiedades antimicrobianas, antitumorales y antioxidantes, presente en especies como Embelia ribes y Oxalis erythrorhiza. A pesar de su potencial terapéutico, su baja solubilidad en agua representa una limitación importante para su aplicación clínica directa. Por este motivo, se han desarrollado estrategias de encapsulación orientadas a mejorar su biodisponibilidad y control de liberación (Cortez Tornello et al., 2012, 2018). Si bien se han reportado sistemas de liberación basados en membranas y micropartículas poliméricas, la incorporación de embelina en nanopartículas de quitosano mediante electrospray coaxial no ha sido abordada previamente. Esta aproximación permitiría no solo mejorar la estabilidad y eficacia del compuesto, sino también lograr un perfil de liberación bifásico —con una liberación inicial rápida seguida de una fase sostenida— ideal para aplicaciones terapéuticas prolongadas (Kamaly et al., 2016).

El objetivo de este trabajo fue preparar y caracterizar nanopartículas core-shell de quitosano con embelina, obtenidas mediante electrospray coaxial, y evaluar su perfil de liberación in vitro en condiciones fisiológicas simuladas. Además, se evaluó su viabilidad como plataforma de liberación controlada para futuras aplicaciones biomédicas.

Desarrollo

Metodología

Las nanopartículas fueron obtenidas mediante electrospray coaxial, utilizando una aguja doble de acero inoxidable. La capa externa se preparó a partir de una solución de quitosano al 1,5 % p/v en una solución de ácido acético (1M), mientras que la capa interna o núcleo consistió en una solución de embelina en la mezcla de solventes ácido acético glacial (AA) y diclorometano (DCM) en relación (AA:DCM) 80:20. La cantidad de embelina empleada se consideró como el 10 % de la masa del polímero. Las soluciones fueron cargadas en jeringas independientes y alimentadas a través de bombas de infusión (NE-1000, New Era Pump Systems).

Durante el proceso, se aplicó una relación diferencia de potencial/distancia de 2 kV.cm-1. Los flujos de alimentación fueron de 0,2 mL/h para la solución externa (quitosano) y 0,1 mL/h para la solución interna (embelina). Las nanopartículas fueron recolectadas sobre papel de aluminio, donde se dejaron secar a temperatura ambiente. Una vez secas, las partículas fueron recolectadas cuidadosamente, transferidas a tubos Eppendorf éviles, y almacenadas bajo vacío hasta su posterior análisis.

La caracterización morfológica se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), empleando un microscopio SEM (FESEM) ZEISS Modelo Crossbeam 350. El diámetro de partícula se determinó a partir del análisis de las micrografías SEM utilizando el software ImageJ (versión 1.53), midiendo un mínimo de 100 partículas por muestra.

Para evaluar la cantidad de embelina incorporada en las nanopartículas, se llevó a cabo una curva de calibración en la mezcla AA:DCM (80:20), solvente seleccionado por su capacidad para disolver embelina y ser compatible con la fase externa. A partir de una solución madre de 1000 µg/mL, se realizaron diluciones sucesivas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

y se midió la absorbancia a 285 nm mediante espectrofotometría UV-Vis (SQ 2800 Unico). La ecuación de la curva fue:

$$y = 0{,}0453x + 0{,}2193$$

Las muestras fueron preparadas disolviendo 3 mg de nanopartículas en la mezcla AA:DCM (80:20), y la concentración de embelina encapsulada fue determinada a partir de la curva previamente realizada. Las mediciones se realizaron por triplicado. A partir de estos datos se calcularon la capacidad de carga (CC%) y la eficiencia de encapsulación (EE%) mediante las siguientes expresiones:

$$CC\ (\%) = (mef / mchf) \times 100$$

$$EE\ (\%) = [(mef / mchf) / (mei / mchi)] \times 100$$

donde mef es la masa de embelina efectivamente incorporada, mei la masa inicial de embelina, y mchf y mchi las masas final e inicial de quitosano, respectivamente.

Para el ensayo de hinchamiento, se utilizaron bolsas de diálisis con corte de peso molecular de 14.000 Da, selladas en ambos extremos. Las partículas de quitosano secas se introdujeron en las bolsas, que fueron sumergidas en vasos de precipitado con 100 mL de Buffer Fosfato (PBS) a pH 7,4 y 37 °C. Los vasos se colocaron en agitación orbital a 150 rpm. Se tomaron medidas de hinchamiento a los 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos, secando cuidadosamente las bolsas con papel absorbente antes de cada pesaje. El porcentaje de hinchamiento se calculó como:

$$\%\ Hinchamiento = ((Ph - Ps) / Ps) \times 100$$

donde Ph es el peso en húmedo y Ps el peso seco inicial. El estudio se realizó por triplicado.

El ensayo de liberación de embelina también se realizó en condiciones fisiológicas simuladas. Las nanopartículas con fármaco se colocaron en bolsas de diálisis (14.000 Da) selladas, con 5 mL de PBS pH 7,4 en su interior, y se sumergieron en 100 mL de PBS a 37 °C, en agitación constante. Las muestras se tomaron en 10 intervalos durante el primer día (15, 30, 45 min; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 h) y luego a las 24, 48 y 72 h. En cada extracción se retiró 1 mL de PBS, reemplazándolo con igual volumen de medio fresco.

La concentración de embelina liberada se determinó por espectrofotometría UV-Vis a 333 nm, y se calculó el porcentaje acumulado de liberación considerando la cantidad encapsulada inicial. Los perfiles de liberación se analizaron para evaluar la presencia de un burst inicial y la existencia de una liberación sostenida. Finalmente, los datos fueron ajustados a modelos cinéticos (orden cero, orden uno, Higuchi y Korsmeyer-Peppas) utilizando OriginPro 9.0, para determinar el mecanismo predominante de liberación.

Resultados

Caracterización morfológica de las nanopartículas

Las micrografías obtenidas por SEM (Figura 1) muestran partículas con morfología predominantemente esférica y superficie lisa, características deseables para sistemas de liberación controlada. No se observaron agregados ni colapsos estructurales, lo que sugiere una adecuada formación durante el proceso de electrospraying coaxial. El diámetro promedio de partícula fue de 255 ± 32 nm, calculado a partir del análisis de imágenes SEM mediante ImageJ, considerando un total de 100 partículas por muestra.

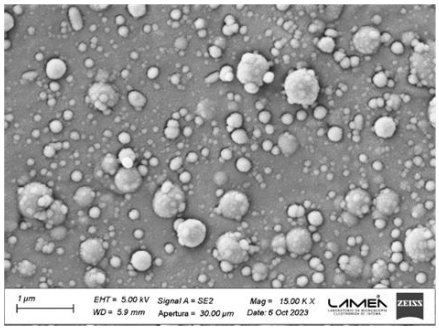


Figura 1: Imágenes SEM de partículas de quitosano con embelina obtenidas por electrospray: Φo:Φi= 2:1, d = 12 cm, V = 24 kV

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Eficiencia de encapsulación y capacidad de carga

A partir de los valores de la Tabla 1, podemos observar que las nanopartículas de quitosano poseen capacidad para encapsular embelina, con valores de eficiencia de encapsulación superiores al 90 %, permitiendo una cantidad de 91,33 mg de embelina por cada gramo de partículas de quitosano. En cuanto a la capacidad de carga, permiten una relación de 9,13 % de la masa de embelina respecto de la masa de partículas de quitosano.

Tabla 1. Contenido de embelina en las partículas de quitosano por unidad de masa, capacidad de carga y eficiencia de encapsulación.

Muestra	Mc ($mg.g^{-1}$)	EE (100%)	LC (100%)
Ch-Ep	91,33 ± 0,20	91,33 ± 0,17	9,13± 0,07

Análisis de hinchamiento

Los resultados del estudio de hinchamiento de las nanopartículas de quitosano se muestran en la Fig. 2. A partir de los datos obtenidos puede observarse que el hinchamiento de las partículas de quitosano alcanza el equilibrio luego de 0.75 horas (45 minutos), con un promedio de hinchamiento del 10689%. Esto indica que, a partir de este punto, las partículas alcanzaron una saturación en su capacidad de absorber agua bajo las condiciones del medio buffer fosfato pH= 7,4. Este comportamiento puede ser determinante en la liberación de embelina, ya que afecta directamente los mecanismos por los cuales la embelina difunde a través de la matriz polimérica y hacia el exterior de la misma.

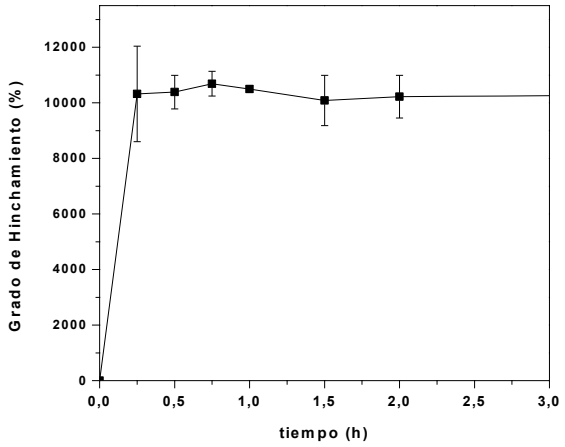


Figura 2: Porcentaje de hinchamiento de partículas en función del tiempo.

Estudio de la liberación de embelina

El análisis del perfil de liberación reveló una fase inicial rápida (burst release) durante las primeras horas, seguida de una liberación más lenta y sostenida. En las primeras 8 horas se liberó aproximadamente el 70 % del fármaco, alcanzando un valor acumulado del 97,5 % a las 72 h.

Este comportamiento puede atribuirse a la difusión rápida del fármaco presente cerca de la superficie de las partículas durante el primer tramo del ensayo, seguido de un mecanismo de difusión controlado desde el interior de la matriz polimérica, favorecido por el hinchamiento del quitosano.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

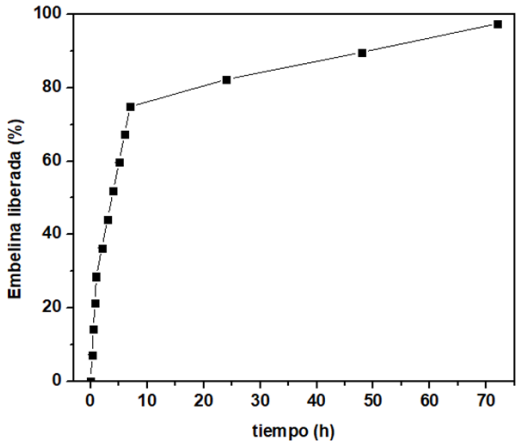


Figura 3: Perfil de liberación acumulada de embelina en PBS pH 7,4 a 37 °C.

Modelado cinético del proceso de liberación

Los datos de liberación fueron ajustados a distintos modelos cinéticos, como se muestra en la Tabla 2. El mejor ajuste se obtuvo con el modelo de Higuchi, seguido del modelo de Korsmeyer-Peppas, indicando que el proceso de liberación está dominado principalmente por mecanismos de difusión.

Tabla 2: Parámetros de ajuste de los modelos cinéticos.

	Orden Cero		Higuchi		Korsmeyer y Peppas			
Tiempo (h)	**Kc**	**R^2**	**Kh (n=1/2)**	**R^2**	**Kkp**	**n**	**R^2**	**Mecanismos de Liberación**
0-1	-	-	-	-	-	-	-	**Difusión rápida**
1-7	7,73	0,999	27,00	0,977	33,37	1,95	0,948	**Modelo Orden Cero**
7-72	0,34	0,992	13,57	-10,09	70,45	0,77	0,998	**Difusión anómala**

Conclusiones

En este trabajo se prepararon nanopartículas core-shell de quitosano con embelina encapsulada, mediante la técnica de electrospray coaxial. Las mismas presentaron morfología esférica y diámetro medio controlado de alrededor de 255 nm. Los valores de eficiencia de encapsulación del agente embelina fueron superiores al 90 %, con una capacidad de carga de 9, 13 %, lo que demuestra la efectividad de la técnica para encapsular principios activos pobremente solubles en agua, en matrices poliméricas hidrofílicas de origen natural como el quitosano.

En cuanto al perfil de liberación, se observó un comportamiento trifásico en condiciones de pH fisiológico (7,4). En la primera fase (1 h) se liberó un 28,49 % del agente, lo que indica una liberación rápida o burst effect, probablemente a partir de la embelina presente en las capas externas de las partículas. En la segunda fase (1 a 7 h) la liberación fue más sostenida, alcanzando un 74,85 % de liberación acumulada. Finalmente, en la tercera fase (7 a 72 h) se alcanzó un 97,48 % de embelina total liberada, lo que sugiere que las partículas continúan liberando el compuesto de manera gradual posiblemente debido a la difusión del compuesto desde el núcleo de las partículas, influenciada por el hinchamiento y degradación del quitosano.

El análisis cinético del perfil de liberación mostró una segunda fase que se ajustó perfectamente al modelo de Orden Cero, lo que indica una liberación constante del compuesto activo durante este período. Mientras que, en la tercera y última fase, el modelo de Korsmeyer- Peppas describió mejor el proceso de liberación, sugiriendo un mecanismo de difusión anómala influenciado por el hinchamiento progresivo del polímero y las interacciones con el medio circundante.

Los resultados obtenidos posicionan a este sistema como una alternativa promisoria para la administración controlada de embelina, con potencial aplicación en el desarrollo de tratamientos antimicrobianos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Arya, N., Chakraborty, S., Dube, N., & Katti, D. S. (2009). Electrospraying: A facile technique for synthesis of chitosan-based micro/nanospheres for drug delivery applications. Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials, 88(1), 17–31. https://doi.org/10.1002/jbm.b.31085

Cortez Tornello, P. R., Feresin, G. E., Tapia, A., Dzieciuch, M., Cuadrado, T. R., & Abraham, G. A. (2018). Effect of processing techniques on new poly(ε-caprolactone)-embelin microparticles of biomedical interest. Advances in Polymer Technology, 37(6), 1570–1580. https://doi.org/10.1002/adv.21814

Cortez Tornello, P. R., Feresin, G. E., Tapia, A., Veiga, I. G., Moraes, Â. M., Abraham, G. A., & Cuadrado, T. R. (2012). Dispersion and release of embelin from electrospun, biodegradable, polymeric membranes. Polymer Journal, 44(11), 1105–1111. https://doi.org/10.1038/pj.2012.80

Guimaraes, A. O., Cao, Y., Hong, K., Mayba, O., Peck, M. C., Gutierrez, J., Ruffin, F., Carrasco-Triguero, M., Dinoso, J. B., Clemenzi-Allen, A., Koss, C. A., Maskarinec, S. A., Chambers, H. F., Fowler, V. G., Baruch, A., & Rosenberger, C. M. (2019). A prognostic model of persistent bacteremia and mortality in complicated staphylococcus aureus bloodstream infection. Clinical Infectious Diseases, 68(9), 1502–1511. https://doi.org/10.1093/cid/ciy739

Kamaly, N., Yameen, B., Wu, J., & Farokhzad, O. C. (2016). Degradable controlled-release polymers and polymeric nanoparticles: Mechanisms of controlling drug release. In Chemical Reviews (Vol. 116, Issue 4, pp. 2602–2663). American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00346

Kumar, M. N. V. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications. In Reactive & Functional Polymers (Vol. 46). www.elsevier.com/locate/react

Mehta, P., Haj-Ahmad, R., Rasekh, M., Arshad, M. S., Smith, A., van der Merwe, S. M., Li, X., Chang, M. W., & Ahmad, Z. (2017). Pharmaceutical and biomaterial engineering via electrohydrodynamic atomization technologies. In Drug Discovery Today (Vol. 22, Issue 1, pp. 157–165). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.drudis.2016.09.021

Sosnik, A. (2014). Production of drug-loaded polymeric nanoparticles by electrospraying technology. In Journal of Biomedical Nanotechnology (Vol. 10, Issue 9, pp. 2200–2217). American Scientific Publishers. https://doi.org/10.1166/jbn.2014.1887

Tischendorf, J., De Avila, R. A., & Safdar, N. (2016). Risk of infection following colonization with carbapenem-resistant Enterobactericeae: A systematic review. American Journal of Infection Control, 44(5), 539–543. https://doi.org/10.1016/j.ajic.2015.12.005

Zhang, L., Huang, J., Si, T., & Xu, R. X. (2012). Coaxial electrospray of microparticles and nanoparticles for biomedical applications. In Expert Review of Medical Devices (Vol. 9, Issue 6, pp. 595–612). https://doi.org/10.1586/erd.12.58

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Impresión 3D de piezas elaboradas con la técnica FDM (Fused Deposition Modeling) utilizando microesferas de SiO_2

3D printing of components made with the FDM technique using SiO_2 microspheres

Presentación: 26/09/2025

Ana Paula Rolón[1]
arolon@frsn.utn.edu.ar

Director: Camila Giselle Lalli[1]

[1] Línea Tecnología de Procesos, Departamento de Metalurgia - DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, Colón 332, 2900, San Nicolás de los Arroyos, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

El trabajo contempla la caracterización de piezas impresas en 3D utilizando microesferas de SiO_2 y aglomerante polimérico. Las muestras impresas se caracterizan estructuralmente y se determinan los tamaños de las esferas y de los espesores de capa depositados utilizando microscopía óptica y electrónica (SEM - EDS). Se realizan ensayos de análisis térmico diferencial (DTA TG) para estudiar el comportamiento térmico y diseñar los ciclos térmicos adecuados para la sinterización.

Palabras clave: FDM; Impresión 3D; microesferas de SiO_2; sinterización.

Abstract

This work involves the characterization of 3D-printed components using SiO_2 microspheres and polymer binders. The printed samples are structurally characterized, and the sizes of the microspheres as well as the thicknesses of the deposited layers are determined using optical and electron microscopy (SEM – EDS). Differential thermal analysis (DTA - TG) tests are used to study thermal behavior and design the sintering treatments.

Keywords: FDM; 3D printing; SiO_2 microspheres; sintering.

Introducción

El método de impresión FDM (*Fused Deposition Modeling* o Modelado por Deposición Fundida) ha adquirido importancia dentro del conformado de cerámicas policristalinas porque permite crear estructuras cerámicas complejas mediante la deposición capa a capa de material (Hung, 2023). A diferencia del método de FDM convencional con termoplásticos, cuando se emplean cerámicos se utilizan mezclas que contienen partículas de materiales como SiO_2, Al_2O_3 o ZrO_2, entre otros, suspendidas en una matriz polimérica o ligante (Ruiz Lorente, 2023). Debido a las propiedades físicas de los materiales cerámicos, como la dureza, fragilidad y punto de fusión, es necesario utilizar dichos ligantes orgánicos para unir las partículas durante la etapa inicial. Luego de la impresión se obtiene una pieza en verde que se somete a un tratamiento térmico de sinterización para eliminar los ligantes y lograr la densificación estructural final. El principal objetivo de la sinterización es la reducción del área superficial entre las partículas sólidas, a través de una disminución de la energía libre superficial del

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

conjunto de partículas cuando la interfaz material/poro es sustituida por una interfaz material/material, logrando así, la densificación del sistema (Askeland, Wrigth, 2017). Aunque la impresión 3D de cerámicos mediante FDM representa un avance con gran potencial para el desarrollo de nuevos materiales, existen desafíos relacionados con los materiales de partida y el control del proceso (formación de burbujas, problemas de cristalización, elevada porosidad, eliminación eficiente de la fase ligante, etc.), que pueden comprometer las propiedades finales de la pieza (Hung, 2023).

Las principales aplicaciones de la impresión 3D de piezas cerámicas se enfocan en la impresión de *composites* de cerámicas y biopolímeros, llamados biocerámicos, y de cristales fotónicos con propiedades eléctricas especiales. También se desarrollan bio-tintas que permiten, a través del proceso FDM, conformar piezas con geometrías complejas, útiles en la recuperación de tejidos orgánicos (Melčová et al., 2020). Además, se investigan aplicaciones en fotónica, materiales semiconductores, campo aeroespacial y en dispositivos para almacenamiento y generación de energía (Marín Rueda, 2021).

Si bien la fabricación de filamentos aptos para impresión 3D de cerámicos por FDM requiere estudios previos específicos para cada sistema, lo cual limita la adopción generalizada de esta técnica, demuestra una gran proyección en aplicaciones biomédicas ya que presentan bajos requerimientos de acabado superficial y simplifican el proceso de *debinding* (Marín Rueda, 2021).

El óxido de silicio (SiO_2) ha despertado interés en el ámbito de los materiales avanzados debido a la combinación de propiedades que presenta, tales como alta estabilidad térmica y química, resistencia mecánica, transparencia óptica y, especialmente, su biocompatibilidad (Bangxiao et al., 2024). Esta última característica lo convierte en un candidato adecuado para aplicaciones en contacto con medios fisiológicos.

La impresión 3D de SiO_2 por FDM puede inducir transformaciones alotrópicas como se muestra en la Fig.1 y formación de nuevas fases cerámicas. Por esta razón resulta necesario establecer condiciones de sinterización controladas que permitan comprender el comportamiento térmico del material (Kraxner et al., 2022).

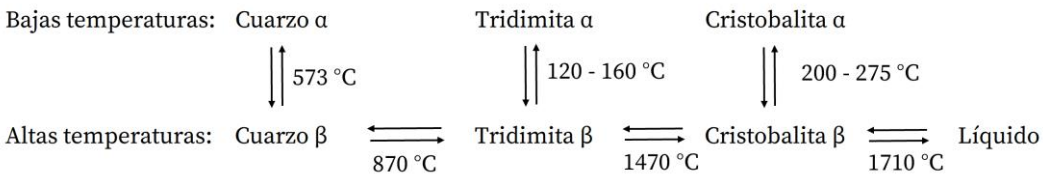


Figura 1: Transformaciones polimórficas de la SiO_2

La sílice constituye la base estructural de la mayoría de los vidrios y vitrocerámicas bioactivas, y su estudio es necesario para optimizar el diseño y procesamiento de biomateriales avanzados. Desde el desarrollo del Bioglass® 45S5, los sistemas vítreos basados en fosfo-silicatos han demostrado un alto potencial en regeneración ósea, aunque ciertas limitaciones, como la fragilidad mecánica o la cristalización no deseada durante la sinterización impulsan la búsqueda de nuevas composiciones y métodos de procesamiento. En este contexto, técnicas de fabricación aditiva, como la impresión 3D por FDM, abren posibilidades en la conformación de andamiajes cerámicos personalizados, pero requieren un conocimiento detallado del comportamiento térmico y estructural del material base (Kraxner et al., 2022).

La caracterización microestructural de la SiO_2 procesada por FDM es de interés para comprender la evolución durante la sinterización, la cual es una etapa crítica que define la consolidación final del material al regular la formación de fases, la densificación y la estabilidad estructural. El entendimiento del comportamiento térmico en esta fase inicial del proyecto permite identificar los intervalos de temperatura asociados a transformaciones de fase relevantes, lo que permite evitar inestabilidades estructurales en etapas posteriores de procesamiento o uso. En este sentido, el presente estudio se enfoca en el análisis del comportamiento fisicoquímico y estructural de la SiO_2 bajo condiciones propias de la impresión por FDM, con el fin de establecer criterios de diseño de tratamientos térmicos que respalden el desarrollo futuro de biomateriales funcionales basados en vidrio.

Desarrollo

Metodología

Se lleva a cabo la caracterización de la materia prima utilizada para la impresión 3D, compuesta por microesferas de vidrio (muestra AR), así como de muestras fabricadas mediante la técnica FDM. Estas últimas se someten a un tratamiento térmico posterior al proceso de impresión, tal como se indica en la Fig. 2. Este

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

tratamiento, contempla una temperatura máxima de 785 °C y se realiza en un horno con elementos calefactores eléctricos.

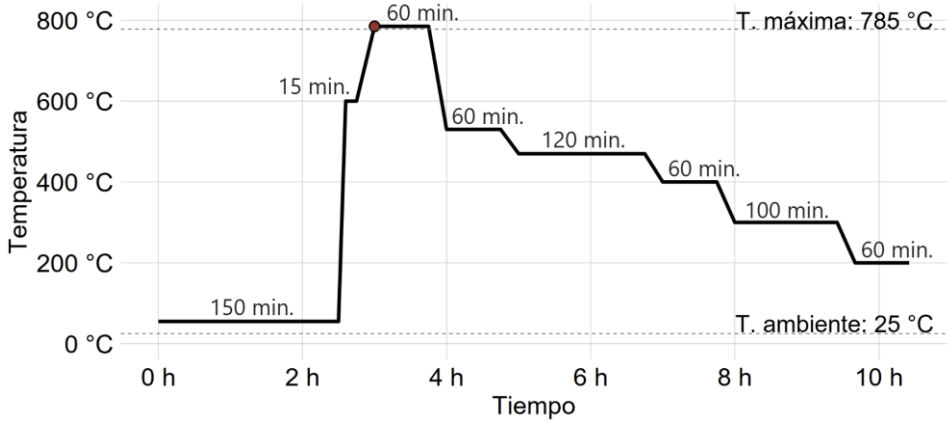


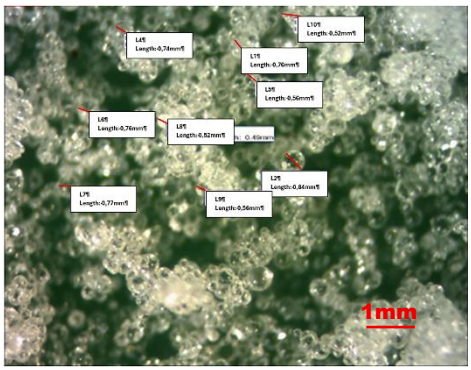
Figura 2: Perfil térmico del tratamiento de sinterización realizado sobre la pieza de SiO2 luego de ser impresa en 3D mediante la técnica FDM.

Las microesferas (AR) y las piezas impresas se observan en forma directa mediante lupa estereoscópica empleando una lupa estereoscópica (OLYMPUS SZ 61). En las microesferas en estado original, se determinan los diámetros de partícula mediante mediciones con el *software* de análisis de imágenes de la lupa, lo que permite caracterizar la distribución granulométrica. Las muestras impresas por su parte se embuten en resina polimérica para el estudio microestructural. El proceso de preparación incluye desbaste con discos abrasivos de granulometría (240 a 1200 µm) y pulido secuencial con pastas diamantadas de 6, 3 y 1 µm. La caracterización microestructural se realiza utilizando la lupa estereoscópica (OLYMPUS SZ 61) y un microscopio óptico (OLYMPUS GX 51), ambos equipados con sistemas digitales de análisis de imágenes. Se completa el estudio con microscopía electrónica de barrido (SEM + EDS) utilizando un equipo FEI Quanta 200 para observar aspectos estructurales y determinar la composición química semicuantitativa sobre la muestra. El análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA-TG) se realiza con un equipo Shimadzu DTG 60H y se utiliza para evaluar el comportamiento térmico del material AR y del material luego del proceso de impresión. El ensayo se realiza sobre una muestra de 14 mg, considerando material de referencia Al_2O_3 y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta la temperatura máxima. La frecuencia de registro es de 3 s^{-1}. En función de estos resultados, se diseñan nuevos tratamientos térmicos con temperaturas superiores a 785 °C, con el objetivo de mejorar la sinterización y la consolidación estructural de las muestras.

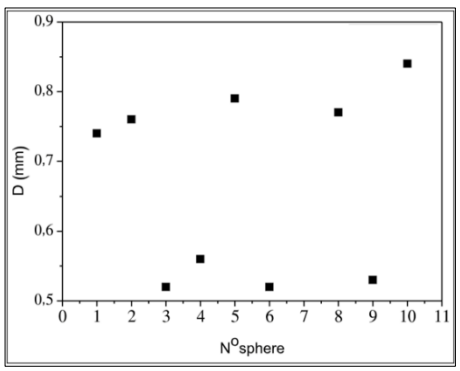
Resultados y discusión

Caracterización estructural y del comportamiento térmico de la materia prima

A bajos aumentos se determinan los diámetros de las microesferas utilizadas como materia prima como se muestra en la Fig.3-a, los cuales se hallan dentro del rango de 0,5 – 0,85 mm, como se observa en la Fig.3-b.



a: área de análisis para la medición de diámetros de las microesferas de vidrio



b: distribución de diámetros de las esferas de vidrio

Figura 3: Observación y determinación de diámetros de las microesferas mediante lupa estereoscópica.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La curva DTA TG de la muestra AR se presenta en la Fig.4. Se observa una leve pérdida de masa hasta aproximadamente 157 °C, la cual se corresponde a un evento exotérmico que podría asociarse a la desorción de humedad o compuestos volátiles (Pinzón Vega et al., 2015). Se identifican tres inflexiones en la curva a 592 °C, 714 °C y 800 °C, que transcurren de forma endotérmica y sin variaciones apreciables en la masa, lo que podría atribuirse a cambios estructurales internos. Entre 911 °C y 1030 °C se evidencia una meseta exotérmica, también sin perdida significativa de masa, que podría vincularse con procesos de nucleación y crecimiento de fases cristalinas (Kraxner et al., 2022). Finalmente, a partir de 1030 °C se inicia una reacción endotérmica que finaliza alrededor de los 1101 °C, que podría estar relacionado a fusión parcial del material o a una reestructuración interna.

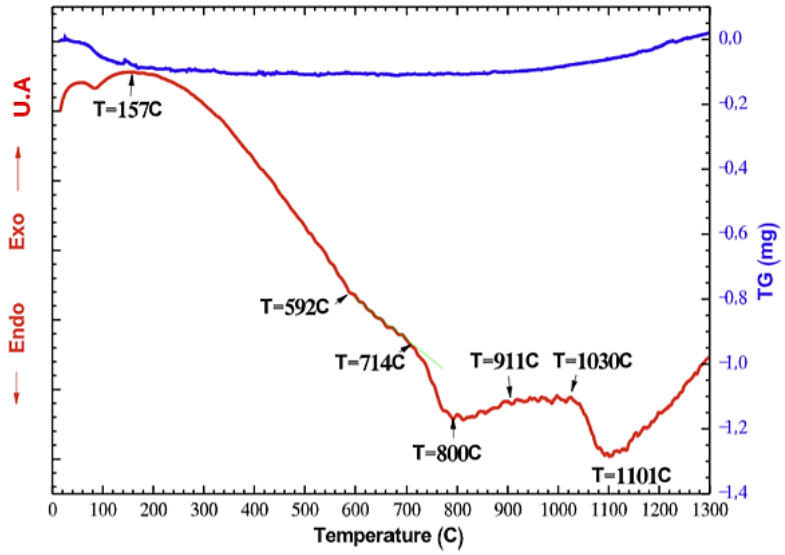
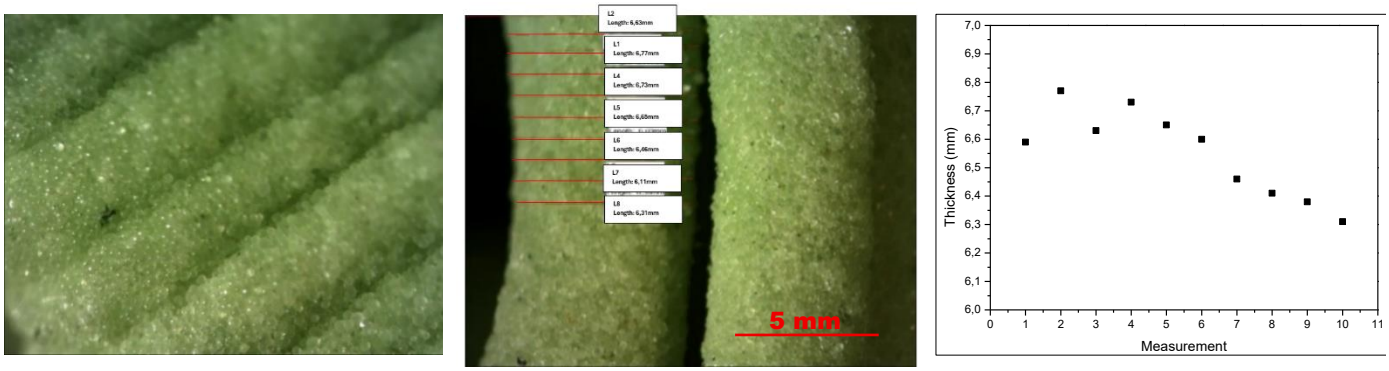


Figura 4: Curva DTA TG de las microesferas de SiO_2 utilizadas como materia prima en el proceso de impresión 3D (FDM)

Caracterización de las muestras impresas mediante FDM

El aspecto de las capas impresas observado mediante lupa estereoscópica se observa en la Fig. 5-a. Además, se registran los espesores que se hallan dentro del rango de 6,3 mm a 6,8 mm, tal como se muestra en la Fig.5 b-c.



a: aspecto de la muestra impresa en 3D mediante FDM

b: área de medición de espesores de las capas impresas en la muestra

c: distribución de los espesores de capa de la muestra

Figura 5: vista general de la cerámica impresa en 3D por FDM, mostrando el campo analizado para medición y distribución de espesores, con el objetivo de evaluar la uniformidad estructural del componente

Mediante microscopía óptica se observa la morfología y aspecto de las microesferas y la interfaz de unión entre ellas. En la Fig. 6-a, también se puede notar la formación de "cuellos" que indican la unión entre las esferas de vidrio corroborando que existe una etapa inicial de sinterización. No obstante, además de los aspectos microestructurales la presencia remanente de poros en la muestra demuestra que sólo existe una cohesión parcial entre partículas. Esta observación sugiere que las condiciones térmicas aplicadas inicialmente, tal como

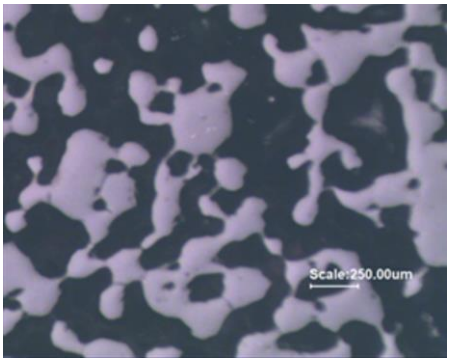
AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

se observa en la Fig.2, con una temperatura máxima de 785 °C, resultan efectivas sólo para activar los mecanismos de unión superficial, pero insuficientes para lograr la densificación completa de la pieza.

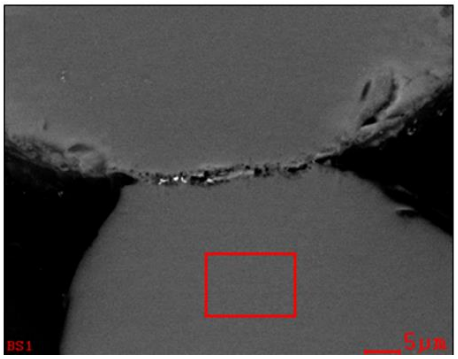
La hipótesis se respalda con la curva DTA-TG de la Fig. 4, donde el tratamiento térmico inicial se ubica antes del principal evento endotérmico (alrededor de 800 °C), lo que limita la consolidación total de la pieza. Además, se apoya en la comparación con antecedentes científicos (Kraxner et al., 2022).

Esto justifica la necesidad de diseñar un nuevo tratamiento térmico a temperaturas más elevadas, con el objetivo de mejorar la sinterización y estabilidad estructural del sistema.

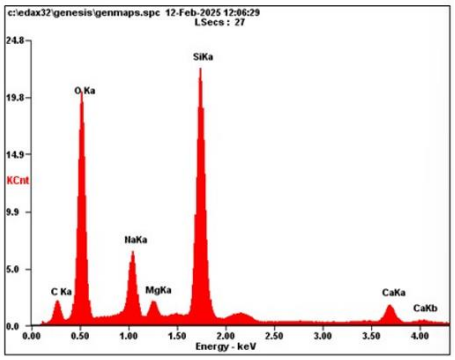
Como se observa en la Fig.6 a-c, se completa el estudio con la observación de las muestras por microscopía óptica y SEM acompañado de EDS.



a: Presencia de cuellos entre partículas y considerable porosidad remanente en la pieza.



b: Aspecto de la interfaz entre microesferas (SEM) y ventana de análisis EDS realizado sobre el vidrio.



c: Espectro de la composición química semicuantitativa correspondiente a la ventana indicada en rojo sobre el vidrio.

Figura 6: Aspectos microestructurales observados sobre la muestra cerámica impresa y sinterizada mediante microscopía óptica, SEM incluyendo análisis EDS

El estudio estructural confirma un proceso de sinterización incipiente sumado a la presencia de considerable porosidad remanente. Los análisis EDS demuestran que las partículas se encuentran constituidas mayoritariamente por SiO_2, aunque también se detectan elementos como Na, Ca, Mg y Cr, lo que sugiere formación de fases cerámicas (Kraxner et al., 2022). La presencia de estos elementos podría promover la formación de fases cristalinas, incrementando el grado de desorden en el material y el descenso del punto de fusión del sistema. El desorden estructural podría incrementar la reactividad de las microesferas en medios acuosos, tal como ocurre en los fluidos corporales, lo cual favorecería el comportamiento bioactivo de las esferas en entornos fisiológicos (Vallet-Regí, 2008).

Estos resultados permiten plantear la posibilidad de que el material podría considerarse con características morfológicas y químicas con cierta proyección para interactuar favorablemente con medios fisiológicos.

Conclusiones

El estudio ha permitido comprobar que las microesferas de SiO_2 seleccionadas como materia prima, que presentan diámetros entre 0,5 – 0,85 mm, pueden ser impresas en 3D mediante la técnica FDM, lo que representa una gran alternativa tecnológica para la fabricación de componentes con múltiples posibilidades de aplicación, incluso en el área de salud.

El estudio estructural de las piezas impresas permitió determinar que las capas obtenidas presentan espesores entre 6,3 mm y 6,8 mm. Además, que la muestra sinterizada (a las condiciones evaluadas hasta el momento ($\leq$ 785°C), si bien evidencian uniones incipientes o cuellos entre microesferas, aún tienen considerable porosidad remanente. La presencia de elementos como Na, Ca, Mg y Cr podrían dar lugar a la formación de nuevas fases (silicatos complejos) o fases cristalinas que modifican las propiedades físicas del vidrio en condiciones térmicas superiores a las utilizadas hasta el momento.

La correlación entre datos del estudio microestructural y del comportamiento térmico permiten pensar que, es necesario continuar el estudio en torno a tratamientos térmicos que faciliten la consolidación de las piezas en mayor grado y el ajuste de la porosidad adecuada de acuerdo con la aplicación específica. La perspectiva a futuro es reforzar la hipótesis de la implementación de tratamientos térmicos a temperaturas superiores, en el rango

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

de 800 – 1200 °C. Es necesario avanzar en el análisis de las propiedades térmicas, estructurales y químicas de las microesferas de vidrio con perspectivas de aplicación en tratamientos de regeneración ósea. A tal fin, es importante profundizar, entre otros aspectos ligados a la salud, el estudio del material con énfasis en lo que respecta a la capacidad de cristalización controlada, estabilidad térmica y la presencia de elementos con potencial bioactivo en su composición.

Referencias

Askeland, D., & Wrigth, W. (2017). Ciencia e ingeniería de materiales (7ª ed.) [sección 5.9, pág. 165]. ISBN: 9786075260624.

Hung, Y. M. X. (2023). Desarrollo de estructuras cerámicas porosas por impresión 3D mediante FDM e i-SLS. Tesis doctoral, Universidad Nacional de Mar del Plata. http://rinfi.fi.mdp.edu.ar/handle/123456789/759

Kraxner, J., Elsayed, H., Dasan, A., Hujová, M., Michálková, M., Michálek, M., Bernardo, E., & Galusek, D. (2022). Additive manufacturing of Ca–Mg silicate scaffolds supported by flame-synthesized glass microspheres. Ceramics International, 48(6), 9107–9113. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117651

Marín Rueda, J. R. (2021). Impresión 3D de materiales cerámicos. Tesis doctoral, Universidad de Castilla-La Mancha. https://ruidera.uclm.es/bitstreams/bcfd3def-b345-4aa8-a6a6-8be179789805/download

Melčová, V., Svoradová, K., Menčík, P., Kontárová, S., Rampichová, M., Hedvičáková, V., Sovková, V., Přikryl, R., & Vojtová, L. (2020). FDM 3D Printed Composites for Bone Tissue Engineering Based on Plasticized Poly(3-hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) Blends. https://doi.org/10.3390/polym12122806

Pinzón Vega, A. F., & Rojas León, J. A. (2015). Desarrollo de un revestimiento refractario a partir de arena sílice natural para el proceso de microfundición con pre-engaste de esmeraldas colombianas (pp. 47–48). Universidad Industrial de Santander. https://noesis.uis.edu.co/server/api/core/bitstreams/8bf6912d-3246-4d38-a143-e01e642e26cc/content

Ruiz Lorente, S. (2023). Análisis mecánico de probetas fabricadas en FDM con base cerámica. Trabajo Fin de Grado, Universidad de Jaén. https://crea.ujaen.es/server/api/core/bitstreams/2b20bfba-d69c-42dc-8ccd-62bfa26654fb/content

Sheikh, Z., Nayak, V., Daood, U., Kaur, A., & Moussa, H. (2024). Three-Dimensional Printing Methods for Bioceramic-Based Scaffold Fabrication for Craniomaxillofacial Bone Tissue Engineering. https://doi.org/10.3390/polym12122806

Vallet-Regí, M., & Balas, F. (2008). Silica Materials for Medical Applications. https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC2701070/

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Reproducción del comportamiento de estructuras óseas, mediante impresión 3d: resultados preliminares

Reproducing bone structures behavior using 3D printing: Preliminary results

Presentación: 26/09/2025

Emiliano Albarracín
ealbarracin@unaj.edu.ar

Director: G. Bauer, Co-Director: M. Botti

Universidad Nacional Arturo Jauretche - Instituto de Ingeniería y Agronomía
Av. Calchaquí 6200, Florencio Varela, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Se presentan resultados preliminares de reproducción del comportamiento elástico de estructuras óseas fabricadas con impresión 3D, aplicando ecuaciones estructurales Navier-Bresse, para formular la función momento de inercia de la estructura. Estos datos utilizando huesos esbeltos permitieron estimar valores del Módulo de Elasticidad Equivalente, utilizados en el modelado por elementos finitos (FEA). Los resultados obtenidos consolidan una metodología a emplear en posteriores análisis estadísticos, dando lugar a dos campos de trabajo: caracterización de materiales equivalentes y formulación de un material susceptible de ser utilizado para impresión 3D, que emule propiedades mecánicas del material impreso con las del tejido óseo natural.

Palabras clave: estructura ósea; impresión 3D; manufactura aditiva; análisis por elementos finitos; materiales.

Abstract

Preliminary results are presented on the reproduction of the elastic behavior of bone structures manufactured using 3D printing, applying Navier-Bresse structural equations to formulate the moment of inertia function of the structure. These data, obtained using slender bones, allowed for the estimation of Equivalent Elastic Modulus values, which were used in finite element modeling (FEA). The results obtained consolidate a methodology to be employed in future statistical analyses, giving rise to two lines of work: characterization of equivalent materials and formulation of a material suitable for 3D printing that mimics the mechanical properties of the printed material with those of natural bone tissue.

Keywords: bone estructures; 3D printing; additive manufacturing; finite element analysis; equivalent materials.

Introducción

Con el objeto de reproducir la conducta estructural de tejido óseo, generando una geometría idéntica por impresión 3D, se trabajó en cuatro frentes claramente diferenciados, como son: Ensayos primarios de estructuras óseas características; Modelado teórico de los resultados de los ensayos; Simulación por elementos finitos de las estructuras ensayadas y de los modelos teóricos; Ensayos en estructuras impresas en 3D con

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

geometrías sencillas; utilizando los resultados de cada una de las etapas mencionadas para alimentar con datos a la etapa siguiente.

Como punto de partida, se consideró de suma importancia la definición de un módulo de Young o módulo de Elasticidad que fuera representativo del comportamiento real de las estructuras óseas. Esto requirió no solo de una búsqueda bibliográfica sino también del desarrollo de una campaña de ensayos que nos permitiera validar dicho parámetro, ya que la propia bibliografía muestra una gran dispersión entre los valores publicados y grandes diferencias en la metodología experimental aplicada para su obtención. Para ello se propuso realizar el modelado estructural del hueso con metodologías clásicas de modelado matemático mediante la aplicación de ecuaciones estructurales (ecuaciones de Navier-Bresse) y un método propio para la formulación de la función momento de inercia de la estructura. Se trabajo en un primer modelo con huesos esbeltos y de comportamiento puramente elástico a fin de acotar la complejidad del análisis. Los resultados preliminares nos permitieron estimar valores de "Módulo de Elasticidad Equivalente" que fueron usados para un modelado posterior mediante la técnica de cálculo por elementos finitos (FEA). Para los ensayos se utilizaron dispositivos de medición de precisión básicos y herramental construido al efecto.

El resultado primario de este trabajo es encontrar el módulo de Young equivalente (E) que debe tener el material de una pieza impresa, para reproducir las características elásticas de una estructura ósea orgánica en combinación con la estrategia de impresión seleccionada. De esta manera se espera abrir camino en al menos dos campos bien diferenciados en la investigación. El primero es la caracterización inicial de un "material equivalente" y un segundo campo es el de la formulación de un material susceptible de ser utilizado para la impresión, que emule las propiedades mecánicas del material impreso a las del tejido óseo natural.

Desarrollo

Ensayos primarios de estructuras óseas

Se partió de la hipótesis de que se puede caracterizar el comportamiento elástico de una estructura simple con los resultados de un ensayo de flexión. Para ello se construyó un dispositivo como el que se muestra en la Fig. 1(a), en el que se aloja la muestra de tejido óseo entre dos apoyos simples y se aplica una carga en forma de peso muerto en la semi longitud de la muestra entre apoyos. Se cargó la estructura con pesos calibrados crecientes y se midió la deformación con un reloj comparador marca Mitutoyo 2046A con una graduación de 0,01 mm.

El tejido óseo utilizado en los ensayos iniciales fue una costilla de ovino. El motivo de esta elección fue que presentaba una geometría muy uniforme que permitió simplificaciones en los cálculos posteriores. La distancia entre apoyos para este ensayo fue de 200 mm y las cargas aplicadas fueron de cero a 13 kg con incrementos de 1 kg.

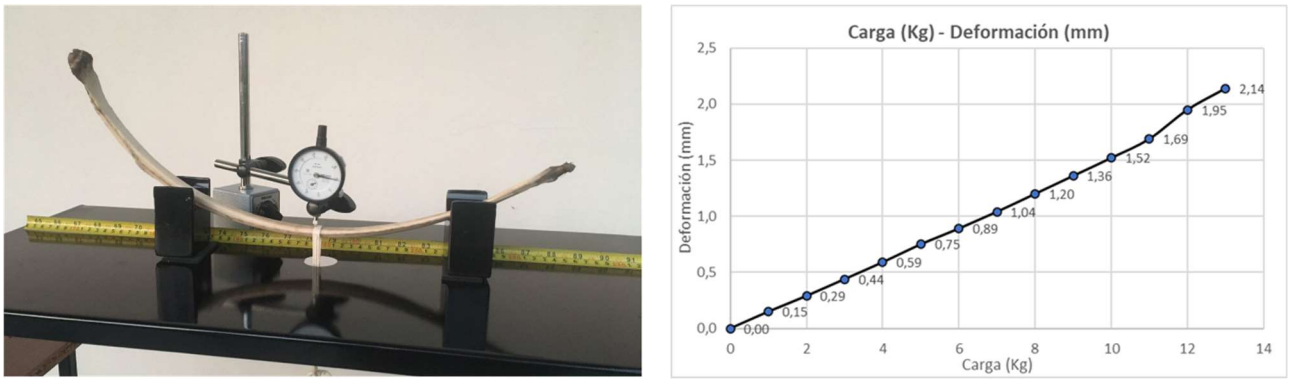


Figura 1: (a) Dispositivo de ensayo de flexión utilizado; (b) Diagrama de Carga-Deformación del ensayo de flexión

Resultados de los ensayos primarios

Los resultados de los ensayos descriptos se presentan en la Fig. 1(b). Estos valores característicos fueron tomados como valores de referencia para este modelado inicial.

Se observa una conducta lineal en todo el ensayo, hasta los 10 kg, que se pierde hacia los valores extremos. La muestra progresó perdiendo la linealidad y hasta la rotura a partir de los 13 kg, por lo que más adelante será

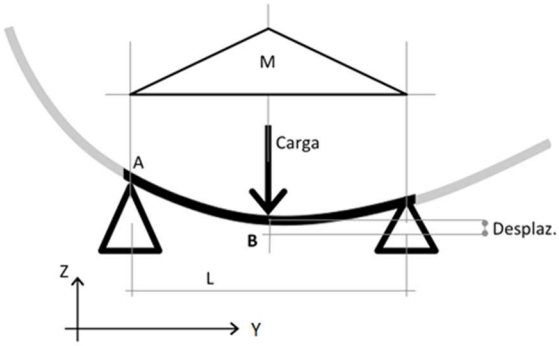
AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

considerado como punto de comparación un valor de 8 Kg de carga; asegurando así que el comportamiento sea lineal.

Modelado teórico de los resultados de los ensayos

En primera aproximación, se asumirá que se trata de una viga simplemente apoyada en los dos extremos con simetría respecto del plano baricéntrico vertical, con una carga puntual en el centro y que el momento de inercia de la sección se puede calcular como el valor medio de los momentos de las secciones constituyentes de la muestra. Esto permite aplicar las ecuaciones de Navier-Bresse, dado que son estrictamente descriptivas del campo de deformaciones asumido. Estas ecuaciones, en su forma completa para el desplazamiento vertical de una estructura con cualquier estado de cargas y cualquier condición de vinculo (excepto hipostáticas) pueden expresarse en forma condensada con la expresión (1); que desarrollada para los esfuerzos característicos da lugar a la expresión (2).

En dicha expresión, debido a la elección de los anclajes y del punto de medición de la deformación, los dos primeros términos de la derecha de la igualdad se hacen cero. Por otra parte, debido a la elección del sistema de cargas elegido y al sistema de referencia de medición, el primer término dentro de la primera integral también se hace cero. Como lo demuestra la experiencia (y se puede demostrar también en forma teórica), los aportes de las tensiones de corte a la deformación por flexión, cuando se mide lejos de los anclajes, es despreciable. Por ello, el esfuerzo de corte Q también es despreciable. De modo que el segundo sumando de la primera integración, también se hace cero.



$$\vec{u}_B = \vec{u}_A + \vec{\theta}_A \wedge \vec{r}_{AB} + \int_A^B d\vec{u} + \int_A^B d\vec{\theta} \wedge \vec{r} \qquad (1)$$

$$\downarrow V_B = \downarrow V_A + \overset{\sim}{\theta}_A (Z_B - Z_A) + \int_A^B \left[\frac{N}{E\,\Omega} dy + \frac{Q}{G\,\Omega_C} dz \right] + \int_A^B \frac{M}{E\,I} (Z_B - Z)\, ds \qquad (2)$$

$$V_B \cong \int_A^B \frac{M}{E\,J} (Z_B - Z) dz \cong \frac{1}{E\,J} \int_A^B M\,(Z_B - Z)\, dz \qquad (3)$$

$$V_B = \frac{1}{48} \frac{PL^3}{EJ} \qquad (4)$$

$$E = \frac{1}{48} \frac{PL^3}{V_B J} \qquad (5)$$

Figura 2: Esquema de estructura y carga, y expresiones matemáticas empleadas

Resulta entonces la expresión (3) que nos permite modelar el caso de deformación elegido. La rigidez de la muestra (E J) la colocamos fuera de la integral en este primer trabajo para avanzar en el cálculo de las funciones que describen los momentos de inercia variables que deberán integrarse para el cálculo de deformación.

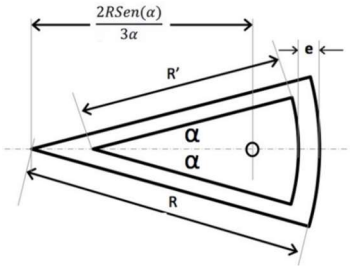
Como se ve en las imágenes 1(a) y 2, la estructura de la muestra considerada posee una curvatura. El análisis de deformaciones puede ser realizado también aplicando la teoría de vigas curvas, sin embargo, dado que la relación entre radio de curvatura y longitud analizada es del orden de 1,7; las desviaciones de cálculo de esta primera aproximación sin considerar el radio de curvatura serán menores.

La ecuación (3), la resolveremos aplicando el segundo teorema de Mohr, de donde resulta (4) y despejamos la expresión final (5) para el módulo elástico E, donde:

E = Módulo de elasticidad del material [kg/cm2]
P = Carga de ensayo [kg]
L = Longitud de la muestra entre apoyos [cm]
J = Momento de inercia de la sección [cm4]
VB = Deformación para una carga de ensayo [cm]

Para el cálculo del momento de inercia de la sección, considerada como constante, usamos la expresión de la Fig. 3, donde R' se hace cero para el caso de una sección maciza. Para nuestro caso, el espesor medido entre el tejido compacto y el tejido esponjoso es de 2,8 mm, los valores medios de la sección para R son de 19 mm y el ángulo α se definió en 15 grados; arrojando los siguientes resultados: R'= 5,5 mm y J'_x= 0,038 cm^4.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



$$R' = R - e\left(1 + \frac{1}{tg\,\alpha}\right)$$

$$J'_x = \frac{R^4 - R'^4}{8}(2\alpha - \sin 2\alpha)$$

Figura 3: Expresión del momento de inercia de una sección con espesor medio e

La morfología real del elemento ensayado difiere en la forma de los vértices de la figura considerada, sin embargo, estas desviaciones, por estar muy cerca del eje, son insignificantes. Otra consideración realizada, en base a los resultados obtenidos en la experimentación arriba descrita, fue la selección del valor de carga igual a 8 Kg y una deformación de 1,20 mm, por ser el mayor valor conservativo que no presenta alinealidades. También cabe mencionar que para los cálculos se mantuvo el valor de la distancia entre apoyos de 200 mm para mantener la correlación con dichos ensayos.

Resultados de los modelos teóricos

El reemplazo directo de los valores antes definidos en la expresión (5) arrojó el valor preliminar para el módulo elástico E de 291.476 kg/cm^2, lo que es igual a 28,56 GPa.

Cabe mencionar que a este valor obtenido debemos sumarle la consideración de que los huesos secos pierden elasticidad y se fragilizan; lo que explicaría que el valor obtenido sea sensiblemente mayor al mencionado.

Este valor de E (módulo de Young) es el valor que intentaremos reproducir en la impresión y el necesario para una simulación por elementos finitos.

Podemos decir adicionalmente que, en base a la bibliografía consultada tenemos que el módulo elástico del tejido óseo ronda entre los 15 a 20 GPa, dependiendo el tipo de carga y las características del ensayo y el espécimen ensayado. En la tabla que se aprecia en la Fig. 4, publicada por K. D. Hunt et al. (1998) puede apreciarse una recopilación de valores publicados, entre los cuales podemos destacar un valor pico de *"32,5 GPa (dry)"* que refuerza la consideración realizada anteriormente respecto de la desviación del valor obtenido en nuestro ensayo.

Loading	Loading rate (s^{-1})	E (GPa)	Reference
tension	low?	20.0	RAUBER, 1876
tension	low	14.1 (rewetted)	DEMPSTER and LIDDICOAT, 1952
compression	low	10.4	KIMURA, 1952
tension	low	17.3	KO, 1953
tension	low	17.2	SWEENEY *et al.*, 1965
bending	not reported	15.5	SEDLIN and HIRSCH, 1966
tension	not reported	6.0	SEDLIN and HIRSCH, 1966
tension	0.1	14.1	BURSTEIN *et al.*, 1975
tension	0.1	22.3	BURSTEIN *et al.*, 1976
tension	5.3×10^{-4}–237	17.7–40.4	WRIGHT and HAYES, 1976
ultrasonic	–	24.5 (fresh)	($n = 4$)[b], ABENDSCHEIN and HYATT, 1970
ultrasonic	–	32.5 (dry)	YOON and KATZ, 1976b
ultrasonic	–	27.6 (fresh)	($n = 5$), ASHMAN *et al.*, 1984
ultrasonic	–	20.7 (fresh)	($n = 8$), RHO *et al.*, 1993
ultrasonic	–	$C_{33} = 32.51$	($n = 14$), femur, this study
ultrasonic	–	$C_{33} = 34.07$	($n = 16$), tibia, this study

[a] Values compiled for wet bone only, except where noted
[b] Sample sizes are given for number of individuals, not number of bone samples

Figura 4: Valores de módulo elástico de tejido cortical de huesos humanos.
Tabla extraída de K. D. Hunt et al. (1998)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Simulación por elementos finitos

Se realizaron varios modelos numéricos para analizar este caso. Se registra en este trabajo solo uno; que corresponde al modelado ajustado al modelo teórico (Navier-Bresse) desarrollado anteriormente.

La generación del modelo virtual de la muestra simplificada fue realizado con el software Solid Edge de Siemens, así como la simulación FEA que se muestra en la Fig. 5, donde puede apreciarse la deformada en comparación al modelo sin carga.

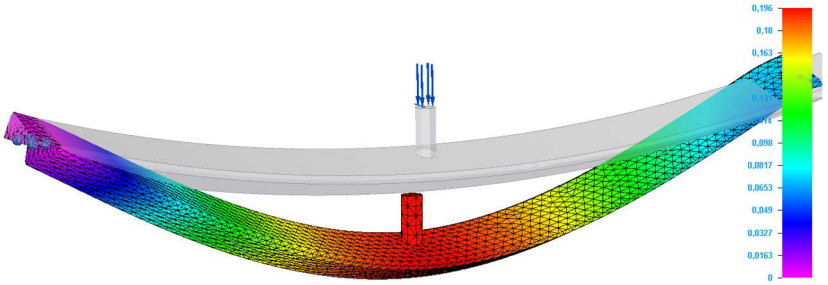


Figura 5: aspecto general de la deformación (x10) y el modelo sin deformar

Resultados de las simulaciones (FEA)

Los resultados obtenidos en las simulaciones arrojaron un valor de desplazamiento con respecto a los apoyos del dispositivo de ensayo (con lectura del nodo más desplazado) de 1,92 mm contra los 1,95 mm medidos en el ensayo descripto al comienzo de este trabajo. Notando que, para esta primera aproximación, los valores de deformación son consistentes con el modelo real. Las desviaciones observables se corresponden con los ajustes necesarios en el modelado y que, en este primer estudio, el núcleo esponjoso del tejido no fue considerado.

Un segundo modelo, siguiendo aproximadamente la geometría real de la muestra biológica será objeto de un trabajo específico posterior, dada la mayor complejidad del análisis.

Ensayos en estructuras impresas en 3D con geometrías sencillas

Se ensayaron cuatro tipos de probetas impresas con diferentes porcentajes de “infill” (relleno) dos con 100% de relleno (macizas) con dos trayectorias distintas de impresión, que llamamos A100 y B100. Además, una que llamamos B20 (por 20%) y otra B60, con 60% de infill, en la morfología de relleno tipo B.

El material usado en esta etapa inicial del proyecto fue PLA (Ácido Poliláctico) que posee un módulo de elasticidad propio relativamente bajo frente a otros plásticos de impresión.

La distancia entre apoyos en todos los casos de probetas impresas fue de 130 mm mientras que el dispositivo usado para el ensayo fue el mismo que se usó para el ensayo del tejido orgánico ya descripto, con soportes de probetas modificado (ver Fig. 1(a)), que no afecta a las mediciones. La geometría externa de la probeta es una sección rectangular uniforme de 10 mm x 20 mm. Consideraremos (como lo hicimos con el tejido óseo) que el relleno o “infill” de las probetas ensayadas no colabora a la rigidez de la estructura. Sin embargo, como estamos tratando de definir un módulo de elasticidad equivalente, asumiremos como homogéneo el material, lo que nos dará diferentes valores de E con el mismo material.

La ecuación para el cálculo del momento de inercia entonces será $\boldsymbol{J = \frac{b\,x\,h^3}{12}}$, donde b y h son las dimensiones externas de la probeta. Por la posición de la probeta adoptada en el ensayo tenemos el valor de b=20 mm y el de h=10 mm. Resulta entonces, para las probetas, un momento de inercia constante de J= 0,167 cm^4.

Resultados de los ensayos en estructuras impresas en 3D

Los resultados de los ensayos pueden verse resumidos en la Tabla 1, donde se observa el impacto en la rigidez estructural debido a las diferentes configuraciones de impresión. A su vez, la Tabla 1 resume los valores más significativos del ensayo y los cálculos realizados, los que resultan consistentes con los datos disponibles del material. En próximos análisis, se harán mediciones de este valor con el material a imprimir antes y después de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

la impresión, diseñando un ensayo especifico que permita la determinación más ajustada del valor de módulo de elasticidad.

Las expresiones con las que se calcularon los valores de módulo de elasticidad equivalente son las mismas en todos los casos, debido a que el dispositivo de ensayo fue el mismo.

Tabla 1: Resumen de resultados por tipo de probeta

	Long [cm]	carga [kg]	Desp. [mm]	J [cm4]	Eeq [kg/cm2]	Eeq [GPa]
A100	13	15	0,098	0,167	42250	4,1
B100	13	15	0,109	0,167	37792	3,7
B60	13	15	0,130	0,167	31688	3,1
B20	13	15	0,149	0,167	27647	2,7

Conclusiones

Observamos que el método de determinación del módulo de elasticidad de una estructura ósea se resuelve de modo relativamente sencillo con un ensayo simple de flexión y mediciones directas. Evitando un ensayo de tracción sobre cuerpos heterogéneos donde los resultados tendrían grandes dispersiones debido a la morfología estructural del cuerpo orgánico.

El método propuesto observó una buena aproximación cuando se realizó el mismo cálculo con elementos finitos (discrepancia entre el primer modelado y el ensayo del orden de 1,5%, con una deformación menor en el cálculo por FEA).

La bibliografía consultada hasta el momento no presenta trabajos significativos en la línea de análisis estructural puro de tejido óseo, si bien se encuentra una notable cantidad de trabajos en análisis. No es así para una aproximación claramente estructural.

Se abren varias líneas de trabajo, como son:

- Desarrollo de una metodología de relevamiento con scanner 3D / Tomografía Computada y correlacionar estas geometrías con variables material-estructura y utilización de la geometría relevada para el modelado en elementos finitos.
- Identificación de materiales más adecuados para los procesos de impresión.
- Análisis de tejido óseo en sus distintas etapas de envejecimiento (se observa que la pérdida o degradación de humedad y componentes constitutivos orgánicos aumenta la rigidez de las muestras).
- Investigar el impacto que tienen los diferentes algoritmos de relleno de estructuras equivalentes con las muestras orgánicas.

Referencias

G. S. Pisarenko, G. S., Yákovlev, A. P., Matvéev, V. (1979). Editorial Mir, Moscú.

K. D. Hunt, K.D., Dean O'Loughlin, V., Fitting, D. W., Adler, L. (1998). Ultrasonic determination of the elastic modulus of human cortical bone. Medical & Biological Engineering & Computing, Volume 36, pages 51–56. doi: 10.1007/BF02522857

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Diseño de estructuras porosas para implantes metálicos osteointegrables fabricados mediante manufactura aditiva

Design of porous structures for osseointegration in additively manufactured metallic implants

Presentación: 25/09/2025

Fernando Roberto Gomez[1,2]
fernando.gomez@ib.edu.ar

Director: Alejandro Andrés Yawny[1-3]**, Codirector: Hugo Ramón Soul**[1-3]

1. Comisión Nacional de Energía Atómica, Departamento de Materiales Funcionales y Estructurales, Bariloche, Argentina.
2. Universidad Nacional de Cuyo, Instituto Balseiro, Bariloche, Argentina.
3. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina.

Resumen

En este trabajo se propone diseñar estructuras porosas que imiten las características estructurales de los tejidos óseos para su aplicación en implantes médicos, con el propósito de evitar el fenómeno de stress-shielding y de mejorar su capacidad de osteointegración. Para esto, a partir del relevamiento de los parámetros más significativos para describir las propiedades mecánicas de los tejidos óseos, se diseñaron estructuras reticulares teniendo en cuenta criterios de optimización topológica. Finalmente, las estructuras obtenidas fueron sometidas a un análisis mediante el método de elementos finitos para evaluar su comportamiento mecánico ante distintos tipos de solicitaciones.

Palabras clave: materiales porosos, manufactura aditiva, implantes, estructuras celulares, fatiga

Abstract

In this work, some designs for porous structures that imitate the structural characteristics of bone tissue to be employed in medical implants are proposed, with the purpose of avoiding the stress-shielding phenomenon and improving osseointegration. To achieve this, lattice structures were designed considering topological optimization criteria, based on the survey of the most significant parameters used to describe the mechanical properties of bone tissue. Finally, the obtained structures were subjected to finite element analysis to evaluate their mechanical behavior under different types of loads.

Keywords: porous materials, additive manufacturing, implants, cellular structures, fatigue

Introducción

Los procesos de manufactura aditiva (MA) han adquirido una considerable notoriedad en los últimos años ya que presentan ciertas ventajas en comparación con los procesos convencionales de manufactura para la producción de componentes en distintos sectores de la industria. Debido a que se caracterizan por construir las piezas capa por capa, las técnicas de fabricación de MA permiten obtener geometrías complejas y diseños personalizados (por ejemplo, en el caso de implantes adaptados para un determinado paciente). Asimismo, estas

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

tecnologías implican una serie de ventajas desde los puntos de vista económico y ambiental: reducen el desperdicio de material, el consumo de energía y la huella de carbono respecto a los procesos convencionales, de naturaleza sustractiva. Entre las distintas tecnologías existentes de MA, una de las más utilizadas (en particular, en las aplicaciones relacionadas con el ámbito de la medicina) es la de fusión por haz de electrones (*electron beam melting*, EBM). En esta técnica se utiliza un haz de electrones para fundir el polvo de la aleación correspondiente y conformar la pieza capa por capa hasta obtener la forma final (o "casi" final, ya que se requieren operaciones de mecanizado para mejorar la terminación superficial) (Bandyopadhyay y Bose, 2019).

Como se mencionó previamente, una de las principales aplicaciones de los procesos de MA se encuentra en el ámbito médico, especialmente en la fabricación de implantes: esto incluye implantes dentales, de cadera, de rodilla, entre otros. Sus condiciones de servicio imponen requerimientos funcionales y de diseño que los procesos convencionales pueden tener más dificultades para cumplir. Adicionalmente, los diseños tradicionales de implantes (normalmente, estandarizados en ciertas dimensiones discretas) pueden presentar ciertos inconvenientes relacionados con fenómenos como el stress-shielding y el loosening (o aflojamiento). El primero consiste en la pérdida de tejido óseo como consecuencia de la diferencia existente entre sus propiedades elásticas y las del material del implante: debido a que generalmente es una aleación metálica con un módulo elástico varias veces mayor que el del hueso, resiste gran parte de las solicitaciones y priva al tejido óseo del estímulo necesario para su desarrollo normal. Existen distintos enfoques para evitar este problema: una opción es seleccionar un material con un menor módulo de Young, más cercano a las características propias del hueso, pero teniendo en cuenta que debe seguir cumpliendo otros requerimientos como resistencia al desgaste, a la fatiga, etc. Por esta razón se han estudiado aleaciones de la fase Ti-β, de menor módulo elástico que la fase Ti-α (Windler y Klabunde, 2001). El segundo fenómeno, se produce cuando se pierde la conexión funcional y estructural adecuada entre el implante y el tejido óseo, es decir, la osteointegración (Branemark y Albrektsson, 1985). Una forma de evitar el aflojamiento de los implantes es modificando las características de la superficie del implante en cuestión que se encuentra en contacto con el tejido óseo. Esto se puede lograr mediante la introducción de un cierto nivel de rugosidad a través de distintos tratamientos superficiales; otra solución implica la generación de una estructura porosa, que permita el crecimiento del hueso y una integración más estable del implante.

Debido a los factores mencionados en el párrafo anterior es que adquieren especial relevancia las estructuras porosas (también denominadas celulares, o trabeculares, por su similitud con el tejido óseo homónimo). Utilizando un material metálico, estas estructuras pueden diseñarse de manera que las propiedades elásticas asociadas se aproximen a las del tejido óseo, tanto en magnitud, como anisotropía. Por otro lado, investigaciones previas han concluido que existe un rango de tamaños de poro de la estructura que optimiza la integración con el tejido circundante (Khanuja, Vakil et al., 2011), lo que constituye una condición para tener en cuenta al momento de diseñar una estructura se pretende emplear en una prótesis.

En base a lo discutido hasta ahora, en este trabajo se busca evaluar el comportamiento de distintas estructuras reticuladas para realizar una comparación entre ellas y determinar la factibilidad de utilizarlas en el diseño de un implante, teniendo en cuenta las propiedades elásticas resultantes. Posteriormente, se propone estudiar las propiedades de fatiga de estas estructuras. Para esto, se plantea la geometría de las probetas que se utilizarán en ensayos de fatiga uniaxial en una condición de carga de tracción-tracción.

Desarrollo

El estudio comenzó con la selección de algunos tipos particulares de estructuras reticulares que se encuentran disponibles en el software de diseño nTop® (nTop Inc., 2025). Las estructuras que se utilizan en este tipo de aplicaciones en general pueden pertenecer a dos grupos diferentes: existen las estructuras periódicas, es decir, aquellas que pueden generarse a partir de una celda unidad que se repite periódicamente en el espacio; también pueden encontrarse las estructuras estocásticas, que no presentan una unidad de repetición, sino que se conforman a partir de una disposición aleatoria de puntos en la región de interés. El desarrollo que sigue se centra en las estructuras periódicas, en particular, en dos tipos de estructuras pertenecientes a este grupo: por un lado, las estructuras que consisten en barras (o struts) unidas en sus extremos en ciertos puntos (nodos). Por otro lado, también se consideran las denominadas superficies mínimas triplemente periódicas (triply periodic minimal surfaces, TPMS). Este tipo de geometría presenta ciertas características que la hacen más apta que otras estructuras en las aplicaciones que involucran el reemplazo de tejido óseo (Zadpoor, 2015).

Los dos tipos de estructuras formadas por struts que se seleccionaron son los que se pueden observar en las Fig. 1(a) y (b): la primera es una celda de tipo cúbica simple, en la cual las barras que la conforman corresponden a las aristas del cubo, y los nodos son los vértices; la segunda celda posee una distribución de tipo diamante. Una

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

vez definido el tipo de celda para estas estructuras, la variable a controlar es el espesor de strut. Posteriormente se muestra cómo varían las propiedades de la estructura en función de este espesor. Por otro lado, la estructura de la Fig. 1(c) es la denominada giroide, que pertenece a la categoría de TPMS. En este tipo de celda, la variable que se puede modificar es el espesor de pared. En los tres casos se consideró una celda unitaria de lado $a = 2\ mm$.

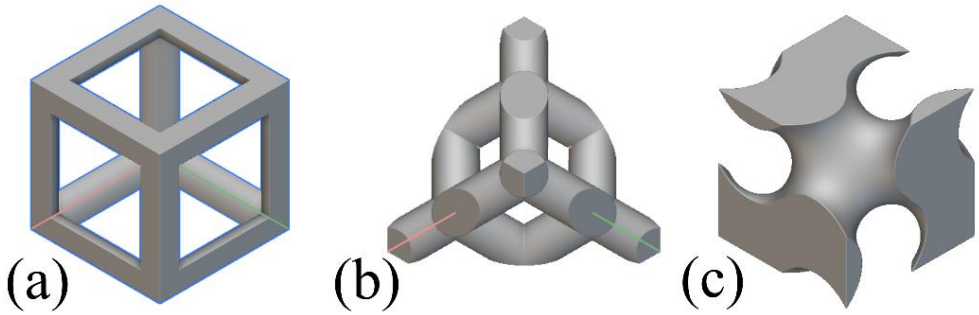


Figura 1. Celdas unitarias de las estructuras reticulares estudiadas: (a) celda basada en *struts* cúbica simple (b) celda basada en *struts* tipo diamante (c) celda TPMS tipo giroide.

Los parámetros mencionados anteriormente se variaron para cada tipo de celda considerada con el objetivo de estudiar sus propiedades de manera numérica: se evaluó el cambio en la densidad relativa de la estructura y en sus propiedades elásticas. La densidad relativa se calculó como la razón entre la masa de la estructura reticular aplicada a un cierto dominio (con forma de paralelepípedo) y la masa correspondiente a ese paralelepípedo sólido.

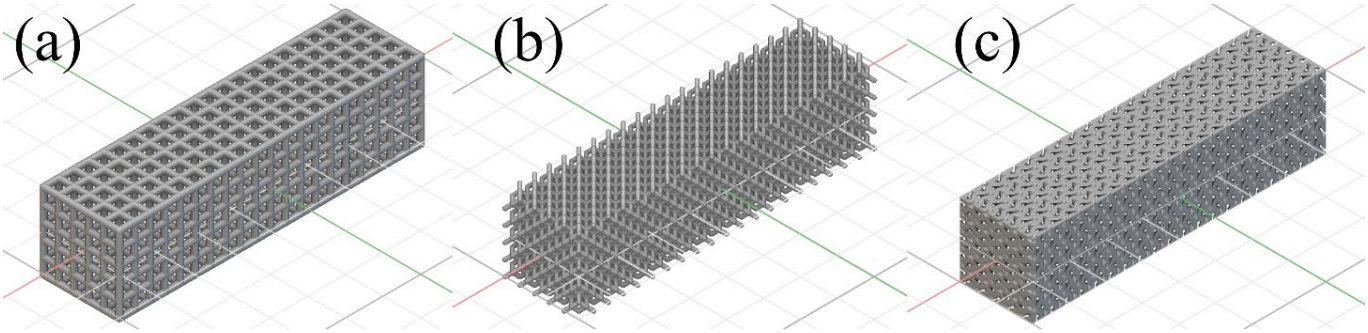


Figura 2. Estructuras reticulares generadas a partir de las celdas de la Fig. 1.

Para determinar cómo varían las constantes elásticas de las estructuras reticulares generadas en función del parámetro geométrico correspondiente a cada una (es decir, espesor de strut o espesor de pared) se utilizó una función de homogeneización del software nTop. Esta función trabaja de la siguiente manera: se aplican sucesivamente 6 deformaciones unitarias normales (en las direcciones X, Y, Z del sistema de referencia correspondiente) y de corte (XY, XZ, YZ), aplicando condiciones de contorno periódicas, para calcular la rigidez efectiva de la celda unitaria en cuestión. De esta manera se pueden obtener las componentes C_{ij} del tensor de constantes elásticas general en su forma reducida (expresado como una matriz de 6x6). Una vez que se tiene el tensor de constantes elásticas, se puede calcular el módulo de Young cualquier dirección, a partir de la aplicación de una tensión normal en una dirección arbitraria, y de dividir su módulo por la magnitud de la deformación normal unitaria producida en esa misma dirección. También puede obtenerse, para el caso de celdas con simetría cúbica, a partir de la componente s_{1111} del tensor completo de compliancias expresado en un sistema de referencia cuyo eje x coincida con la dirección de la tensión aplicada para el caso anterior (Malgrange, Ricolleau et al, 2014). Adicionalmente pueden calcularse distintos parámetros que evalúan la anisotropía de la estructura en cuestión, como el Zener ratio (cuando existe simetría cúbica) o el índice de anisotropía (universal anisotropy index) (Feng, Liu et al., 2021).

Tabla 1: Densidades relativas obtenidas para cada celda en función de los parámetros geométricos.

Celda	Parámetro geométrico correspondiente (espesor de *strut* o de pared) [mm]	Densidad relativa
Cúbica simple	0,50	0,12
	0,60	0,23
	0,70	0,31

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

	0,80	0,39
	0,90	0,47
	1,00	0,56
Diamante	0,50	0,27
	0,60	0,37
	0,70	0,48
	0,80	0,59
	0,90	0,71
	1,00	0,82
Giroide	0,10	0,10
	0,20	0,20
	0,25	0,25
	0,30	0,30
	0,40	0,41
	0,50	0,50

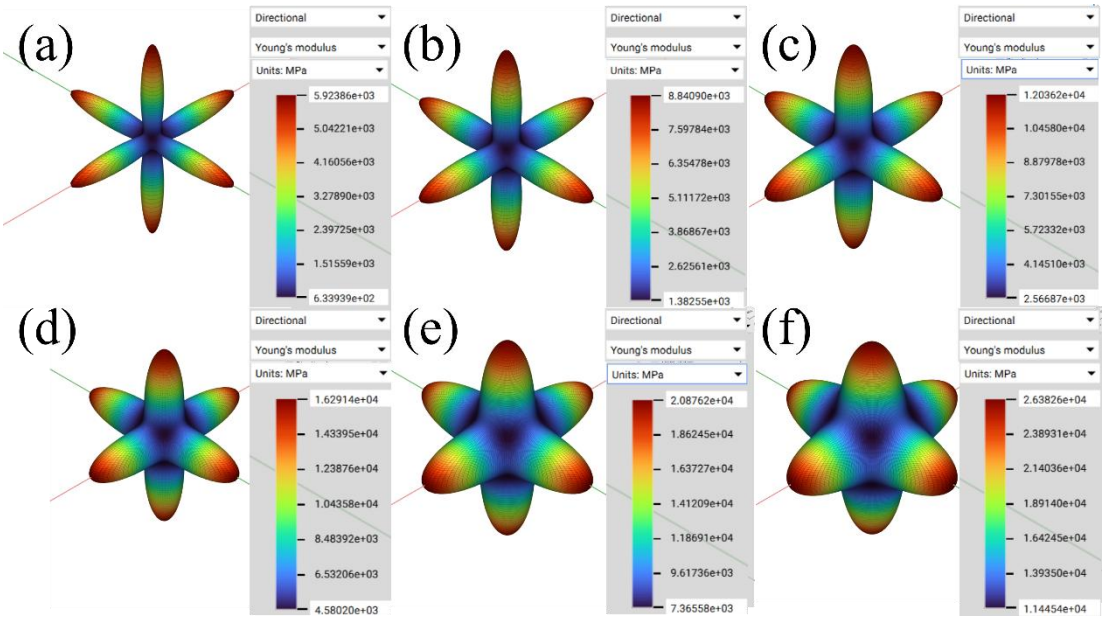


Figura 3. Módulo de Young de la celda cúbica simple en función de la dirección para distintos valores de espesor de strut: (a) 0,5 mm (b) 0,6 mm (c) 0,7 mm (d) 0,8 mm (e) 0,9 mm (f) 1,0 mm.

En la Tabla 1 se muestran las densidades relativas obtenidas para cada una de las celdas, mientras que los gráficos de las Figs. 3, 4 y 5 indican el módulo de Young de cada celda en función de la dirección y, por lo tanto, dan una idea del nivel de anisotropía de cada una de ellas. En las figuras se puede ver que la estructura cúbica simple tiene un mayor nivel de anistropía que las estructuras diamante y giroide: para estas, la superficie que representa el valor del módulo de Young en función de la dirección muestra un comportamiento más uniforme, mientras que la estructura cúbica simple muestra claramente un módulo de Young más elevado en las direcciones normales a las caras. Esta diferencia de comportamiento entre las estructuras permite pensar en aplicaciones ligeramente distintas: ciertos huesos del cuerpo presentan un tejido óseo trabecular con propiedades más isotrópicas, por lo que una estructura de implante que puede adaptarse mejor a estas regiones sería como las celdas diamante o giroide; por otro lado, la celda cúbica permitiría obtener un ajuste de las propiedades a tejidos que presenten mayor anisotropía.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

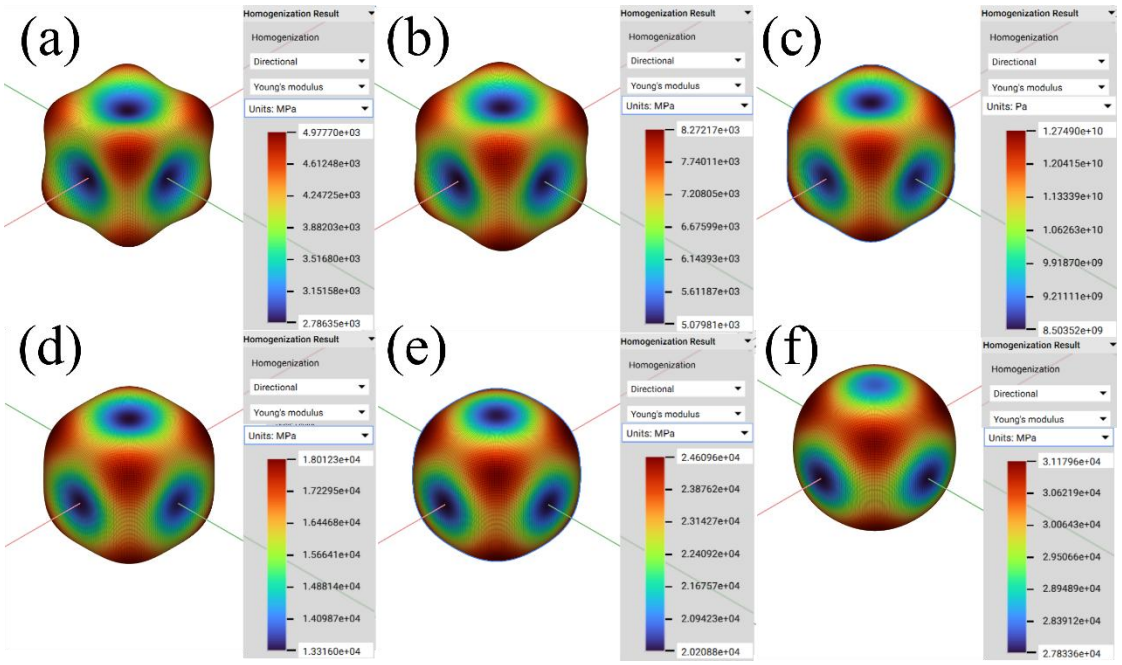


Figura 4. Módulo de Young de la celda tipo diamante en función de la dirección para distintos valores de espesor de strut: (a) 0,5 mm (b) 0,6 mm (c) 0,7 mm (d) 0,8 mm (e) 0,9 mm (f) 1,0 mm.

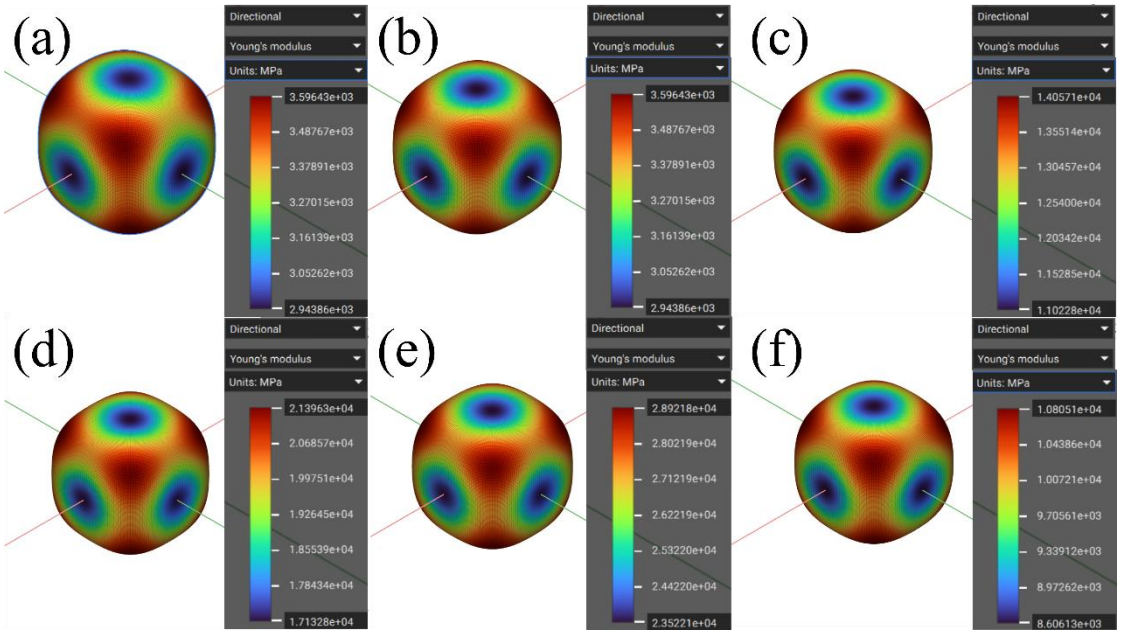


Figura 5. Módulo de Young de la celda TPMS tipo giroide en función de la dirección para distintos valores de espesor de pared: (a) 0,1 mm (b) 0,2 mm (c) 0,25 mm (d) 0,30 mm (e) 0,40 mm (f) 0,50 mm.

Para estudiar las propiedades de fatiga de este tipo de estructuras bajo condiciones de tracción-tracción (es decir, el ciclo completo bajo tensiones de tracción) se utilizará una probeta como la que se muestra en la Fig. 6, de sección cuadrada en su región central, donde se encuentra la estructura con la porosidad y otras dimensiones geométricas deseadas. La porosidad de la estructura se reduce hacia los extremos para obtener una transición más gradual con el material completamente sólido de los extremos, de manera que la eventual falla se localice en la región deseada, que presenta la estructura con las características evaluadas. Estos ensayos de fatiga permitirán determinar si las estructuras seleccionadas efectivamente satisfacen las propiedades de fatiga requeridas para su aplicación en implantes, ya que las cargas cíclicas son considerablemente relevantes en servicio.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

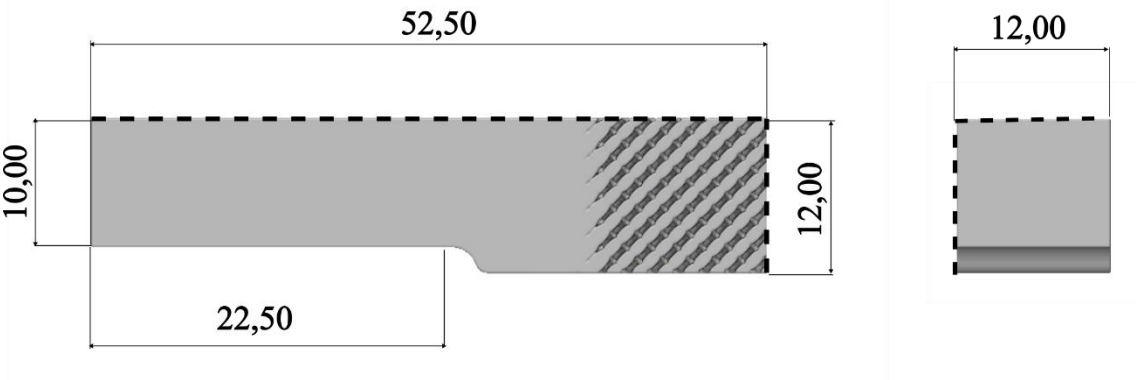


Figura 6. Probeta de fatiga para evaluar las propiedades de las estructuras reticulares (se muestra 1/8 de probeta haciendo uso de las simetrías).

Conclusiones

En este estudio se estudiaron numéricamente las propiedades elásticas y de porosidad (o densidad relativa) de distintos tipos de estructuras reticulares, con el objetivo de aplicarlas en el diseño de implantes porosos. Se comprobó que los diversos tipos de estructuras pueden ser de utilidad para distintas regiones del cuerpo, en función de las características particulares del tejido óseo que se pretenda reemplazar. Adicionalmente, se plantearon los ensayos de fatiga que se realizarán para estudiar las propiedades de estas estructuras bajo condiciones de carga cíclica en un régimen de tracción-tracción.

Referencias

Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (Eds.). (2019). Additive Manufacturing (2.a ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780429466236

Benedetti, M., Du Plessis, A., Ritchie, R. O., Dallago, M., Razavi, N., & Berto, F. (2021). Architected cellular materials: A review on their mechanical properties towards fatigue-tolerant design and fabrication. Materials Science and Engineering: R: Reports, 144, 100606. https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100606

Brånemark, P.-I. (Ed.). (1986). Tissue-integrated prostheses: Osseointegration in clin. dentistry (1. reprinting). Quintessence.

Feng, J., Liu, B., Lin, Z., & Fu, J. (2021). Isotropic porous structure design methods based on triply periodic minimal surfaces. Materials & Design, 210, 110050. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110050

Khanuja, H. S., Vakil, J. J., Goddard, M. S., & Mont, M. A. (2011). Cementless Femoral Fixation in Total Hip Arthroplasty. Journal of Bone and Joint Surgery, 93(5), 500-509. https://doi.org/10.2106/jbjs.j.00774

Malgrange, C., Ricolleau, C., & Schlenker, M. (2014). Symmetry and Physical Properties of Crystals (pp. 279-280). Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-8993-6

nTop (Versión Release 5.23.2). (2025). [Software]. nTop Inc. https://ntop.com

Windler, M., & Klabunde, R. (2001). Titanium for Hip and Knee Prostheses. En D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, & P. Thomsen, Titanium in Medicine (pp. 703-746). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-56486-4_21

Zadpoor, A. A. (2015). Bone tissue regeneration: The role of scaffold geometry. Biomaterials Science, 3(2), 231-245. https://doi.org/10.1039/c4bm00291a

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Desarrollo de fantomas y nanopartículas magnéticas con potencial aplicación en hipertermia

Development of phantoms and magnetic nanoparticles with potential application in hyperthermia

Presentación: 26/09/2025

Justo Dietrich[1]
dietrich@fi.mdp.edu.ar

Directora: Jimena S. Gonzalez[1]**, Co-director: Pedro Mendoza Zélis**[2]

1. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales – CONICET, Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina.
2. Instituto de Física La Plata – CONICET, Diagonal 113 entre 63 y 64, La Plata, Argentina.

Resumen

El trabajo busca desarrollar hidrogeles a partir de diferentes polímeros con el fin de evaluar su desempeño como fantomas para hipertermia magnética. Los fantomas son materiales diseñados para responder de manera similar a un órgano o tejido humano. La hipertermia magnética es una técnica basada en la aplicación de radiofrecuencia a nanopartículas magnéticas localizadas en un órgano diana donde se produce aumento de la temperatura local (y con ello, muerte celular), se aplica para tratamiento de tumores. Para ello, se prepararon ferrofluidos de nanopartículas a partir de sales de hierro. A la vez, se sintetizaron hidrogeles de polivinilalcohol (PVA) y polivinilpirrolidona (PVP) mezclados con quitosano en distintas proporciones. Se está evaluando la capacidad de inyectar ferrofluidos dentro de los hidrogeles formados y desplazarlos magnéticamente, y se ensayan técnicas para inducir direccionalidad en la estructura del material y favorecer la migración del ferrofluido. Los resultados obtenidos permitirán seleccionar los materiales más adecuados para las pruebas de hipertermia magnética.

Palabras clave: hidrogeles; nanopartículas; fantomas; hipertermia magnética.

Abstract

The work seeks to develop hydrogels from different polymers in order to evaluate their performance as phantoms for magnetic hyperthermia. Phantoms are materials designed to respond similarly to a human organ or tissue. Magnetic hyperthermia is a technique based on the application of radiofrequency to magnetic nanoparticles located in a target organ where an increase in local temperature is produced and with that cell death, it is applied for the treatment of tumors. For this purpose, ferrofluids of nanoparticles were prepared from iron salts. At the same time, polyvinylalcohol (PVA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) hydrogels mixed with chitosan in different proportions were synthesized. The ability to inject ferrofluids into the formed hydrogels and displace them magnetically is being evaluated, and techniques to induce directionality in the material structure and favor ferrofluid migration are being tested. The results obtained will allow the selection of the most suitable materials for magnetic hyperthermia tests.

Keywords: hydrogels; nanoparticles; phantoms; magnetic hyperthermia.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La hipertermia magnética (HM) es uno de los posibles tratamientos para contrarrestar el crecimiento de tumores. Las células cancerígenas que han incorporado nanopartículas magnéticas (NPs) exógenas son sometidas a campos de radiofrecuencia de intensidad y frecuencia tales que incrementan su temperatura a un rango comprendido entre 41-46 °C durante un corto período de tiempo. Este rango específico de temperaturas se recomienda debido a que las células cancerosas mueren mayoritariamente por apoptosis, teniendo al mismo tiempo un cierto control asegurado de los efectos secundarios, ya que las células sanas son menos sensibles a este estímulo que los tumores (Gu et al., 2023) (Etemadi & Plieger, 2020).

Entre las nanopartículas magnéticas, las más utilizadas para aplicaciones de hipertermia son la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita (g-Fe_2O_3). En la búsqueda de las partículas magnéticas más convenientes para hipertermia, no siempre es posible llevar a cabo pruebas en los organismos vivos debido a que se debe preservar su seguridad. Por estos inconvenientes, los tejidos biológicos son comúnmente reemplazados por fantomas en estudios experimentales (Bach et al., 2023); un fantoma es un material especialmente diseñado que debe responder de manera similar al tejido humano deseado.

Actualmente se está investigando a los hidrogeles como posibles fantomas. Un hidrogel es un material polimérico con estructura de red entrecruzada hidrofílica e insoluble en agua, y dicha estructura le proporciona resistencia mecánica y física similar a la de los tejidos blandos (Gonzalez et al., 2012) (Volpe et al., 2013). En este marco, el trabajo explora las distintas técnicas de gelado y generación de macroporosidad en la búsqueda de hidrogeles con potencial aplicación como fantomas. Para ello, se prepararon baterías de hidrogeles a partir de PVA, PVP y quitosano para evaluar su interacción con ferrofluidos. A partir de los resultados obtenidos en esta etapa del trabajo, se seleccionarán los hidrogeles más adecuados para realizar ensayos de hipertermia con la intención de desarrollar modelos predictivos en base a la respuesta obtenida.

Desarrollo

Síntesis de nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro se sintetizaron por coprecipitación. En este método, se disuelven sales de hierro (III) y hierro (II) en relación molar 2:1 y se alcaliniza la solución para favorecer la oxidación del hierro, formando nanopartículas que precipitan o se suspenden. Finalmente, se adiciona un estabilizador (comúnmente ácidos orgánicos, ej. cítrico/oleico) para reducir el aglomeramiento de las nanopartículas (Dheyab et al., 2020).

Para la preparación de las nanopartículas magnéticas, se comenzó disolviendo 1,6293 g de $FeCl_3$ en 50 mL de agua destilada a 60 °C. Luego, se disolvieron 0,8947 g de $FeSO_4$ e inmediatamente se comenzó a gotear solución acuosa de NaOH 5M (a razón de una gota por segundo) hasta alcanzar pH 11. Una vez alcalinizada la solución, se mantuvo en agitación hasta completar una hora y media luego de comenzado el goteo. Finalmente, se removió el sobrenadante y se agregó ácido cítrico 0,02 g/mL hasta alcanzar un pH cercano a 5.

Síntesis de hidrogeles

Se prepararon mezclas poliméricas de PVA 10% p/p en agua destilada, PVP 8% p/p en agua destilada, y quitosano 1-3% en ácido acético (1% v/v en agua destilada). A partir de estas mezclas, se prepararon muestras de 10 mL de sistemas PVA/quitosano y PVP/quitosano, en proporciones 100:0, 90:10, 75:25 y 50:50 en ambos casos. Las muestras fueron nombradas en función de la proporción de los polímeros utilizados para su preparación.

El gelado de las muestras de PVA/quitosano se llevó a cabo mediante entrecruzamiento físico por congelamiento/descongelamiento. Para ello, se sometió a las muestras a cuatro ciclos de 16 horas de congelamiento y 8 horas de descongelamiento a temperatura ambiente (Waresindo et al., 2023).

Por otro lado, las muestras de PVP/quitosano fueron geladas por entrecruzamiento químico. Se agregó y disolvió persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$) 50 % p/p (respecto a la masa de PVP en cada muestra), y se dejó reaccionar en estufa a 85 °C durante 3 horas (Scanone et al., 2023).

Hidrogeles de PVA

La Figura 1 muestra los hidrogeles formados a partir de PVA/quitosano: en la parte superior, el hidrogel de PVA sin quitosano, en la fila central aquellos preparados con quitosano 1% (creciente proporción de quitosano hacia la derecha), y en la fila inferior los hidrogeles preparados con quitosano 3% (creciente proporción de quitosano hacia la derecha).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 1: hidrogeles de PVA/quitosano. De arriba hacia abajo e izquierda a derecha: PVA, PVA90CH10 (1%), PVA75CH25 (1%), PVA50CH50 (1%), PVA90CH10 (3%), PVA75CH25 (3%), PVA50CH50 (3%)

El cambio de color de los hidrogeles está asociado a la presencia de quitosano en el material, y aquellas muestras con mayor cantidad de quitosano resultaron menos rígidas. Esto se debe a que el método de congelamiento/descongelamiento genera entrecruzamiento de las cadenas de PVA, y el quitosano (distribuido a lo largo del material) obstaculiza parte de los puntos de entrecruzamiento, dando como resultado estructuras más flexibles.

Se midió la capacidad de hinchamiento y fracción de gel de las muestras formadas a partir de quitosano 1%; para ello se tomaron muestras pesadas luego de secar en estufa a 40 °C (m_o, masa inicial), luego de permanecer sumergidas en agua destilada hasta haber alcanzado peso constante (m_w, masa en húmedo), y luego de secar nuevamente (m_f, masa final). Con estos datos, se calculan la capacidad de hinchamiento (Ec. 1) y fracción de gel (Ec. 2), presentados en la Tabla 1.

$$S\% = \frac{m_w - m_o}{m_o} * 100 \quad (1)$$

$$\chi_{gel} = \frac{m_f - m_o}{m_o} \quad (2)$$

Tabla 1: grado de hinchamiento y fracción de gel de hidrogeles PVA/quitosano 1%

Muestra	Grado de hinchamiento (%)	Fracción de gel
PVA100	166 ± 10	0,996 ± 0,004
PVA90CH10 (1%)	184 ± 3	0,984 ± 0,012
PVA75CH25 (1%)	200 ± 2	0,973 ± 0,013
PVA50CH50 (1%)	269 ± 10	0,916 ± 0,018

El aumento en la capacidad de hinchamiento con la creciente concentración de quitosano se explica por el mismo razonamiento previo: mayor concentración de quitosano resulta en estructuras más flexibles y deformables, e impacta en la capacidad de absorber y retener agua que determinan el grado de hinchamiento.

Al intentar inyectar la suspensión de nanopartículas, la rigidez del material provoca que se cierre el punto de inyección del ferrofluido, expulsándolo e impidiendo evaluar su interacción frente a un campo magnético.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Hidrogeles de PVP

La Figura 2 muestra hidrogeles formados a partir de PVP/quitosano: en la parte superior, el hidrogel de PVP sin quitosano, y en la parte superior los hidrogeles preparados con 25% y 50% de mezcla de quitosano 1%, respectivamente.

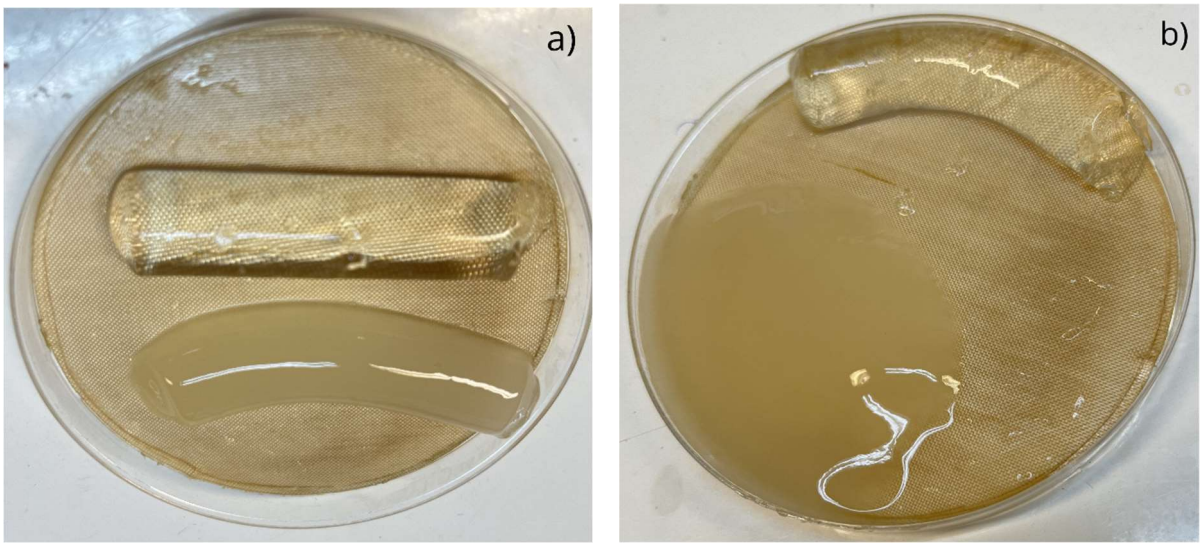


Figura 2: hidrogeles de PVP/quitosano. a): PVP100 superior, PVP75CH25 (1%) inferior. b): PVP100 superior, PVP50CH50 (1%) inferior.

Los hidrogeles formados son visiblemente menos rígidos que los de PVA, al punto que algunos pierden la forma al ser retirados del contenedor (PVP50CH50). Sin embargo, tienen gran capacidad de deformar sin romperse o cortarse, y logran recuperar su forma inicial. Nuevamente, los hidrogeles con mayor proporción de quitosano adquieren más color y pierden rigidez respecto a su contraparte sin quitosano.

En este caso, se consiguió inyectar ferrofluido logrando que permanezca dentro de los hidrogeles. Al acercar un imán a la muestra, las nanopartículas dentro del hidrogel se ven afectadas por el campo magnético y se segregan en dirección al imán. En una de las muestras (PVP75CH25 1%) se logró incluso desplazar al ferrofluido dentro del hidrogel, que se acercó al borde del contenedor con la aplicación del imán, y volvió a su posición original al retirarse el imán.

Generación de macroporosidad

Se prepararon múltiples muestras de hidrogeles de PVP/quitosano a partir de las mezclas de PVP 8% p/p y quitosano 1% p/p, siguiendo el método de síntesis descripto anteriormente. Estas muestras fueron sumergidas en nitrógeno líquido a razón de 1 mm/min, con el fin de generar un frente de congelamiento direccional. Esta técnica es denominada como ISISA (siglas de ice segregation induced self-assembly), y suele utilizarse para la formación de canales en la estructura de un material. En este caso, el frente de congelamiento genera la deformación o rotura de la red polimérica que conforma al hidrogel, formando canales que favorecerían la migración del ferrofluido al momento de ser incorporado (Scanone et al., 2023).

Un grupo de muestras se liofilizó para remover el agua del material sin alterar su estructura, con fines de visualizarla a través de microscopía electrónica de barrido (SEM). La Figura 3 muestra imágenes de SEM del hidrogel PVP100 (PVP 8% p/p, sin quitosano) luego de ISISA y liofilización.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

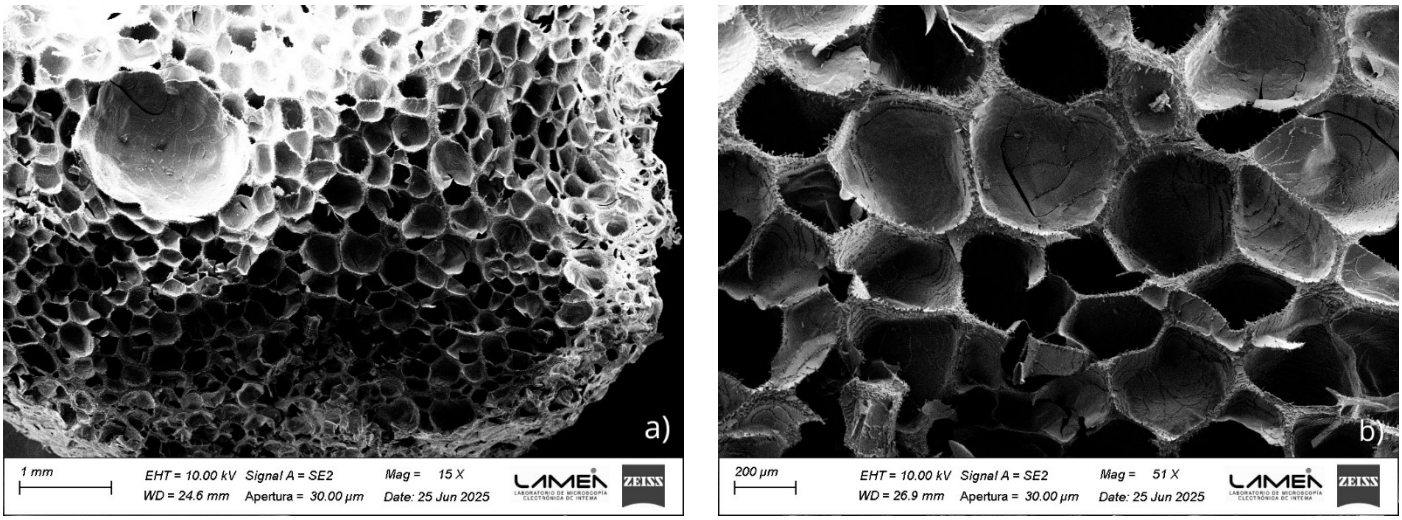


Figura 3: imágenes SEM del hidrogel PVP100 (PVP 8% p/p sin quitosano) luego de ISISA y liofilización.

Las imágenes muestran la sección transversal del material, y permiten ver los canales generados al aplicar la técnica de ISISA. En este caso, se pueden ver los canales en casi la totalidad de la sección, con una estructura más compacta en zonas cercanas a la superficie. Para las muestras con quitosano, la zona compacta ocupa una sección mayor y la estructura con canales se limita al centro del material.

Conclusiones

A lo largo del trabajo se sintetizaron nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro mediante el método de coprecipitación, obteniendo ferrofluidos estables. A la vez, se desarrollaron distintos hidrogeles a partir de mezclas de PVA, PVP y quitosano, con el objetivo de evaluar su desempeño como fantomas para ensayos de hipertermia magnética. Tanto la elección de polímeros como las proporciones utilizadas en la síntesis permitieron obtener materiales con diferentes propiedades estructurales. En particular, los hidrogeles de PVA mostraron mayor rigidez, lo que dificultó la retención de ferrofluido inyectado. En contraste, los hidrogeles de PVP/quitosano presentaron una estructura más flexible y adecuada para contener y permitir el desplazamiento del ferrofluido bajo la influencia de un campo magnético, lo cual es un requisito clave para su aplicación como fantomas funcionales. Ensayos próximos incluyen la caracterización de las propiedades mecánicas de los hidrogeles a través de DMA o tracción/compresión uniaxial, así como la definición de un protocolo para caracterizar nanopartículas y comparar su rendimiento según los parámetros de síntesis.

Además, se implementó la técnica ISISA para inducir macroporosidad en los hidrogeles, logrando generar canales estructurados que podrían favorecer la migración direccional del ferrofluido. Las observaciones por SEM confirmaron la formación de estas estructuras porosas, especialmente en el hidrogel sin quitosano, lo cual aporta una vía prometedora para mejorar el rendimiento de los fantomas.

En conjunto, los resultados obtenidos permiten identificar combinaciones de polímeros y técnicas de síntesis con mayor potencial para aplicaciones en hipertermia magnética. A futuro, se prevé avanzar en ensayos funcionales bajo campos de radiofrecuencia, con el objetivo de desarrollar modelos predictivos basados en el comportamiento térmico de los materiales sintetizados.

Referencias

Bach, M., Aberle, C., Depeursinge, A., Jimenez-del-Toro, O., Schaer, R., Flouris, K., Konukoglu, E., Müller, H., Stieltjes, B., & Obmann, M. M. (2023). 3D-printed iodine-ink CT phantom for Radiomics feature extraction - Advantages and challenges. *Medical Physics*, *50*(9), 5682–5697. https://doi.org/10.1002/mp.16373

Dheyab, M. A., Aziz, A. A., Jameel, M. S., Noqta, O. A., Khaniabadi, P. M., & Mehrdel, B. (2020). Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles. *Scientific Reports*, *10*(1). https://doi.org/10.1038/s41598-020-67869-8

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Etemadi, H., & Plieger, P. G. (2020). Magnetic fluid hyperthermia based on magnetic nanoparticles: Physical characteristics, historical perspective, clinical trials, technological challenges, and recent advances. *Advanced Therapeutics*, *3*(11). https://doi.org/10.1002/adtp.202000061

Gonzalez, J. S., Maiolo, A. S., Hoppe, C. E., & Alvarez, V. A. (2012). Composite gels based on poly (vinyl alcohol) for Biomedical uses. *Procedia Materials Science*, *1*, 483–490. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.065

Gu, Y., Piñol, R., Moreno-Loshuertos, R., Brites, C. D., Zeler, J., Martínez, A., Maurin-Pasturel, G., Fernández-Silva, P., Marco-Brualla, J., Téllez, P., Cases, R., Belsué, R. N., Bonvin, D., Carlos, L. D., & Millán, A. (2023). Local temperature increments and induced cell death in intracellular magnetic hyperthermia. ACS Nano, 17(7), 6822–6832. https://doi.org/10.1021/acsnano.3c00388

Scanone, A. C., Romeo, H. E., Mendoza Zélis, P., Hoppe, C. E., & Gonzalez, J. S. (2023). The effect of processing design and the stabilizing effect of nanostructures on the swelling and adsorption properties of polyvinylpyrrolidone macroporous ferrogels obtained through a cryogenic route. *Journal of Applied Polymer Science*, *140*(39). https://doi.org/10.1002/app.54452

Volpe, J., Masi, L. M., Alvarez, V. A., & Gonzalez, J. S. (2013). 3. Hydrogels based on poly(vinylalcohol) for cartilage replacement. *Biomedical Composites*, 33–52. https://doi.org/10.1515/9783110267488.33

Waresindo, W. X., Luthfianti, H. R., Priyanto, A., Hapidin, D. A., Edikresnha, D., Aimon, A. H., Suciati, T., & Khairurrijal, K. (2023). Freeze–Thaw Hydrogel Fabrication Method: Basic principles, synthesis parameters, properties, and biomedical applications. *Materials Research Express*, *10*(2), 024003. https://doi.org/10.1088/2053-1591/acb98e

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Estudios de la precipitación de calcio sobre titanio de uso biomédico mediante ensayo de inmersión en SBF

Immersion testing in SBF to study the precipitation of Ca on biomedical titanium

Presentación: 26/09/2025

Juliana Inés Kohan[1]
jkohan@ing.unlp.edu.ar

Directoras: Kyung Won Kang[1]**, Karina Alejandra Mayocchi**[2]

1. LIMF (Laboratorio de Investigaciones de metalurgia física) Centro asociado CICPBA, UNLP - Facultad de Ingeniería (C. 48 y 116, La Plata, Argentina)
2. LBMB (Laboratorio de biología molecular y biotecnología odontológica) UNLP-Facultad de Odontología (C. 50 entre 1 y 115, La Plata, Argentina).

Resumen

En el presente trabajo se estudia la influencia de tratamientos superficiales sobre titanio de uso biomédico mediante ensayos de inmersión en SBF (Simulated Body Fluid), con el objetivo de evaluar la capacidad de inducir la formación de apatita cálcica. Tras tiempos controlados de inmersión, se evalúa el incremento en el contenido superficial de calcio. Posteriormente, se realizan ensayos in vitro con células madre mesenquimales para analizar la respuesta biológica. Se compara cualitativamente la adhesión celular mediante microscopía electrónica de barrido y se evalúa de forma semicuantitativa la precipitación de calcio en las distintas condiciones de ensayo.

Palabras clave: Titanio, Biomateriales, SBF.

Abstract

This study investigates the influence of surface treatments on biomedical-grade titanium through immersion assays in Simulated Body Fluid (SBF), with the objective of evaluating the material's capacity to induce the formation of calcium apatite. Following controlled immersion periods, the increase in surface calcium content is analyzed. Subsequently, in vitro assays using mesenchymal stem cells are conducted to assess the biological response. Cell adhesion is qualitatively examined via scanning electron microscopy, and calcium precipitation under different experimental conditions is evaluated in a semi-quantitative manner.

Keywords: Titanium, Biomaterials, SBF.

Introducción

El titanio comercialmente puro y sus aleaciones son utilizados ampliamente como material de uso biomédico, debido a su biocompatibilidad, resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Sin embargo, se estudia que este biomaterial podría mejorar su capacidad de osteointegración mediante tratamientos superficiales que

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

modifiquen sus propiedades como rugosidad, textura, mojabilidad y composición química, logrando favorecer la adhesión celular y proliferación sobre la superficie. Diversos estudios evalúan la influencia del calcio en la diferenciación de celular y la mineralización, aplicado a células madre mesenquimales. Asimismo, la composición química de la superficie modificada, en especial la concentración de iones calcio, tiene incidencia en el comportamiento celular, principalmente en la formación de matriz mineralizada (An et al. 2012). Una forma de promover la precipitación de calcio en superficies de titanio es mediante ensayo de inmersión en fluidos corporales simulados (SBF). Se denomina SBF a la solución acelular con concentraciones de iones muy próximas a las del plasma sanguíneo humano, a partir de la cual se puede predecir la bioactividad ósea de un material examinando la formación de apatita en su superficie mediante estudios de inmersión (Kokubo & Takadama, 2006).

Se estudia la precipitación de calcio en la superficie, con el objetivo de evaluar la capacidad de inducir la formación de apatita cálcica, reportando la capacidad osteoinductiva del material.

La disminución de Na y aumento de Ca en las superficies puede interpretarse como un indicio de actividad osteoblástica y formación de matriz mineralizada. Durante este proceso, las células osteoblásticas permiten un intercambio de iones sodio (Na+) y calcio (Ca+2) a través de una proteína de membrana intercambiadora sodio-calcio, NCX (por sus siglas en inglés: Na+/Ca+2 Exchanger), la cual transporta iones en direcciones opuestas. En el contexto óseo, los osteoblastos utilizan el NCX para transportar Ca+2 hacia la matriz extracelular, consumiendo Na+ intracelular (Moonga et al. ,2001) (Cervellini et al., 2001). En el presente trabajo se analiza la influencia de distintas condiciones superficiales en la adhesión celular y precipitación de calcio luego de ensayos de inmersión en SBF (Oyane et al., 2003) (Oliveira et al., 2021).

Desarrollo

Materiales y métodos

Superficies de titanio grado 5 fueron tratadas a fin de establecer las condiciones de estudio, como se presenta en la Tabla 1. El tratamiento de blastinizado se realizó con partículas de fosfato de calcio; el grabado ácido, con ácido sulfúrico y ácido clorhídrico; y el tratamiento alcalino, en NaOH (60°C, 24hs, 10M). Luego de la preparación de la superficie se llevó a cabo el ensayo de inmersión en SBF (durante 90 minutos), la cual se preparó de acuerdo con lo establecido en la norma ISO 23317:2025(en). Se realizaron cultivos in vitro de células madre mesenquimales con el fin de evaluar la adhesión, la actividad celular y la reacción de la superficie ante la inmersión en SBF.

Tabla 1. Superficies de estudio

Denominación de muestra	Tratamiento superficial	SBF	Cultivo celular
BNa	Blastinizado + Tratamiento alcalino	NO	NO
BNa SBF	Blastinizado + Tratamiento alcalino	SÍ	NO
BNa Cél	Blastinizado + Tratamiento alcalino	NO	SÍ
BNa SBF Cél.	Blastinizado + Tratamiento alcalino	SÍ	SÍ
GANa	Blastinizado + Grabado ácido + Tratamiento alcalino	NO	NO
GANa SBF	Blastinizado + Grabado ácido + Tratamiento alcalino	SÍ	NO
GANa Cél.	Blastinizado + Grabado ácido + Tratamiento alcalino	NO	SÍ
GANa SBF Cél	Blastinizado + Grabado ácido + Tratamiento alcalino	SÍ	SÍ

La caracterización superficial de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, identificando la presencia de precipitados en las zonas de adhesión celular y la posible formación de precipitados sobre la superficie durante el ensayo de inmersión en SBF. Además, se realizaron análisis semicuantitativos de espectroscopía dispersiva de energías, los cuales permitieron determinar los porcentajes de Ca y Na en cada superficie y condición de estudio, siendo estos elementos de interés para el estudio de la actividad celular.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados

Se obtuvieron imágenes correspondientes a cada condición experimental, así como información sobre la composición química elemental.

En las Fig. 1, 2, 3 y 4 se observan las superficies con tratamiento BNa (BNa, BNa SBF, BNa Cél y BNa SBF Cél). En la Fig. 1 se observa la superficie BNa con la morfología formada en el tratamiento alcalino. La Fig. 2 (BNa SBF) evidencia la formación de precipitados sobre la superficie, señalados mediante flechas blancas, como resultado del proceso de inmersión en SBF. En la Fig. 3 (BNa Cél) se identifica la presencia de una célula adherida a la superficie BNa. En la Fig. 4 (BNa SBF Cél) se distingue una superficie con morfología modificada por el ensayo en SBF, junto con precipitados (indicados con flechas blancas) de mayor tamaño en comparación con la condición sin cultivo celular y se observan células adheridas (señaladas con flechas amarillas).

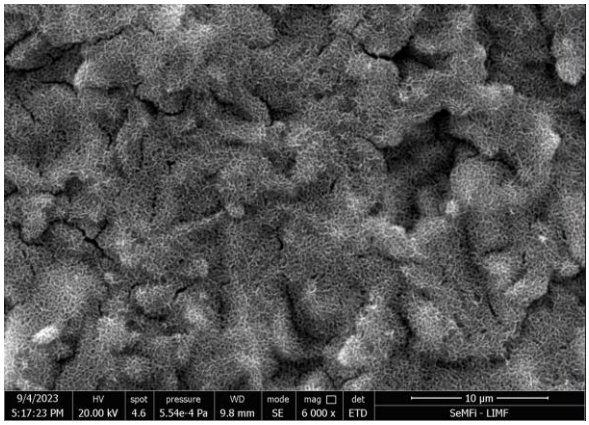


Figura 1. BNa

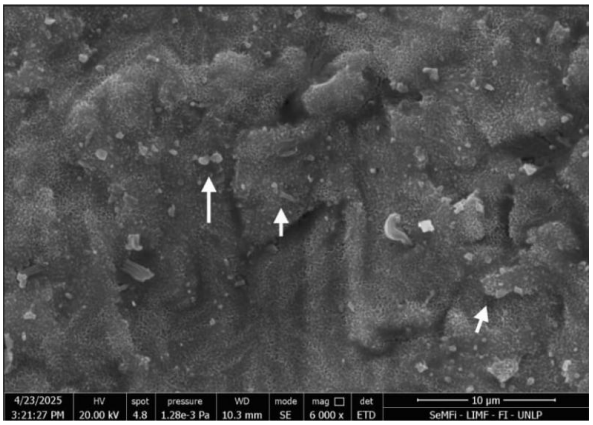


Figura 2. BNa SBF

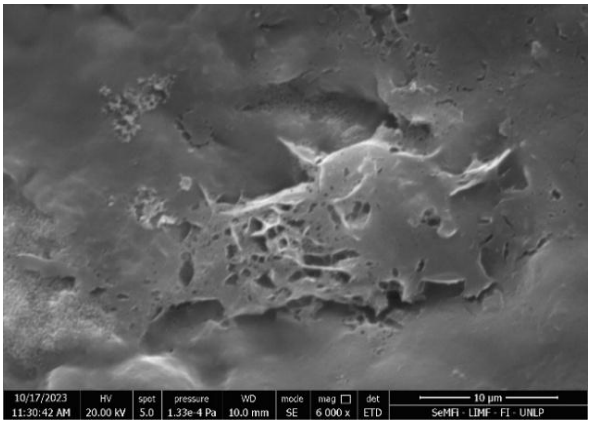


Figura 3. BNa cél

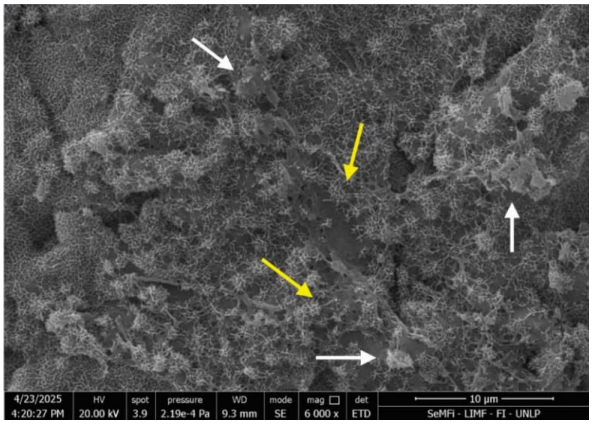


Figura 4. BNa SBF cél

El conjunto de Fig. 5, 6, 7 y 8 corresponden a las superficies tratadas con GANa bajo distintas condiciones: GANa, GANa SBF, GANa Cél y GANa SBF Cél. En la Fig. 5 se visualiza la morfología obtenida tras el tratamiento alcalino en NaOH. La Fig. 6 (GANa SBF) muestra la formación de precipitados sobre la superficie posterior a la inmersión en SBF, indicados con flechas blancas. En la Fig. 7 (GANa Cél) se observa una célula adherida, sin evidencia de los precipitados característicos del ensayo en SBF. Finalmente, en la Fig. 8 (GANa SBF Cél) se identifican tanto las células adheridas (flechas amarillas) como los precipitados previamente formados (flechas blancas), resultado de la interacción combinada con el fluido simulador y el cultivo celular.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

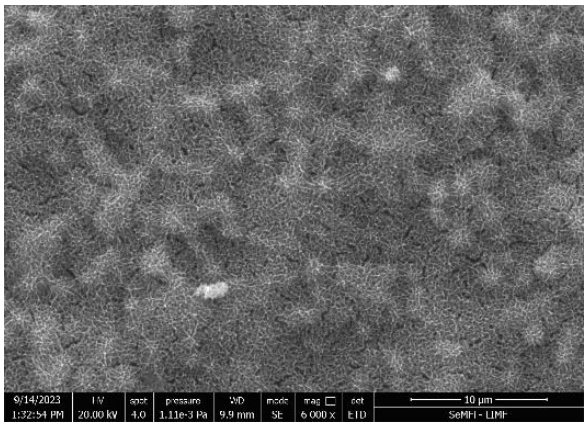


Figura 5. GANa

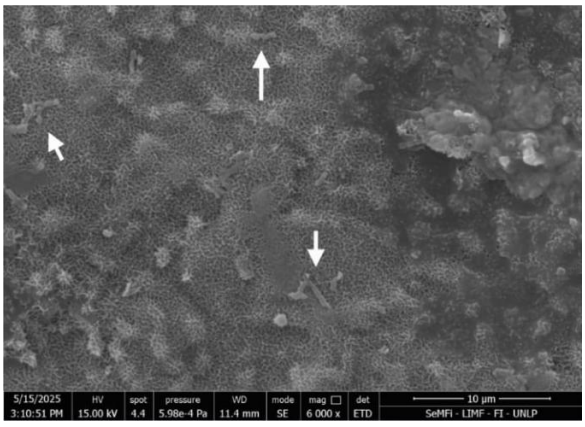


Figura 6. GANa SBF

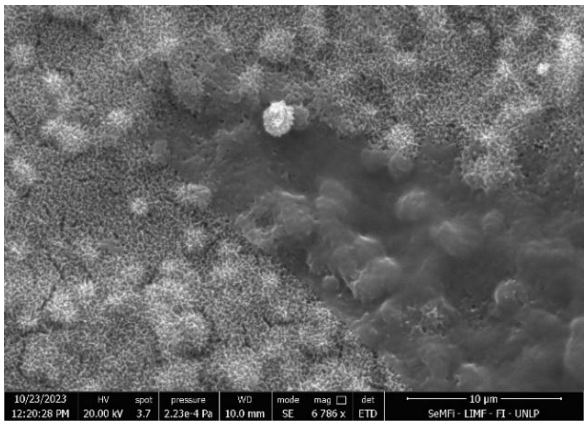


Figura 7. GANa Cél

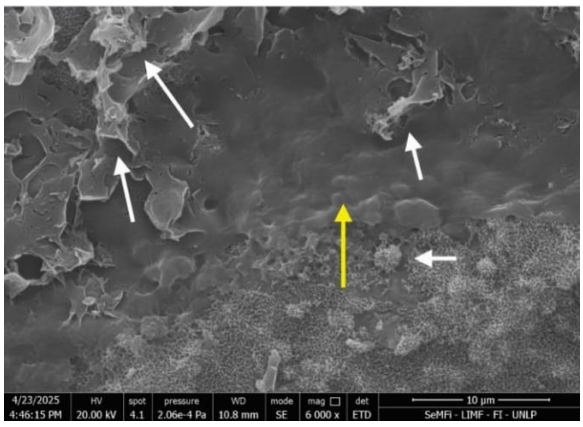


Figura 8. GANa SBF Cél

En la Fig. 9 se presentan los contenidos de calcio obtenidos para las distintas condiciones experimentales. Se observa un incremento en la concentración de calcio en las superficies correspondientes a la condición SBF Cél, lo cual puede atribuirse a la actividad celular desarrollada sobre la superficie. La relevancia de los precipitados visualizados en las micrografías electrónicas radica en su posible implicancia en la nucleación de fases cálcicas, lo cual, junto con el aumento en el contenido de calcio, podría interpretarse como un indicio de formación de una matriz con potencial de mineralización.

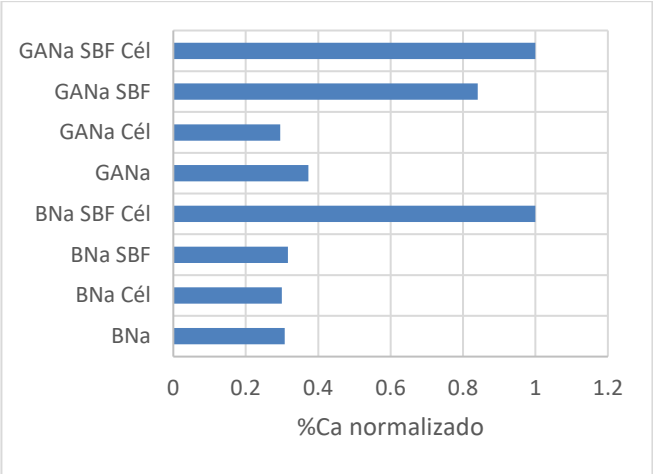


Figura 9. Comparación del contenido de calcio entre las distintas condiciones superficiales.

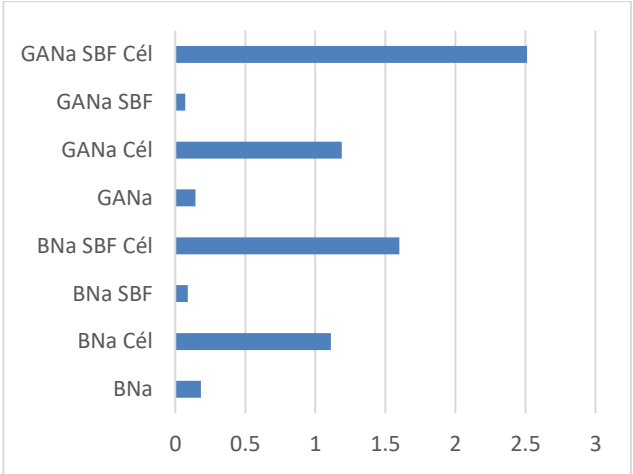


Figura 10. Esquema de la relación Ca/Na para las distintas superficies de estudio.

En la Fig. 10 se muestra la variación en las concentraciones de sodio y calcio luego de 48 horas de ensayo in vitro. Es particularmente destacable el comportamiento observado en las superficies SBF Cél, en las cuales se evidencia un aumento de Ca acompañado por una disminución de Na. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Moonga et al. (2001), y puede asociarse con actividad osteoblástica y procesos de mineralización de la matriz extracelular, dada la conocida relación entre la incorporación de Ca y la exclusión de Na durante la formación de tejido óseo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

Se concluye que:

- Los cultivos celulares realizados posterior al ensayo de inmersión in vitro evidenciaron un mayor contenido de calcio en la superficie, lo cual se asocia con la formación de precipitados tanto durante la inmersión en SBF como durante la interacción celular, sugiriendo un posible proceso de mineralización inducido biológicamente.
- Todas las condiciones superficiales evaluadas permitieron la adhesión celular, lo que indica una adecuada biocompatibilidad inicial.
- Las superficies de titanio modificadas mediante tratamiento alcalino demostraron ser un sustrato favorable para la adhesión y potencial proliferación celular.
- Se observaron modificaciones morfológicas en las superficies tras la inmersión en SBF, evidenciando una respuesta superficial ante condiciones fisiológicas simuladas.

Perspectivas futuras

- Se propone la realización de ensayos de expresión génica mediante PCR, orientados a caracterizar marcadores de diferenciación osteoblástica, con el fin de evaluar el potencial osteoinductivo de las distintas condiciones superficiales.
- Asimismo, se sugiere comparar diversas condiciones de tratamiento superficial con el objetivo de analizar la influencia de las propiedades físico-químicas sobre la bioactividad del material y la respuesta celular in vitro.

Referencias

Cervellini, M., Bortolotto, S., Di Leva, F., & Carafoli, E. (2001). Expression of Na^+/Ca^{2+} exchanger isoforms (NCX1 and NCX3) and plasma membrane Ca^{2+}-ATPase during osteoblast differentiation. The Journal of Biological Chemistry, 276(20), 17361–17369. https://doi.org/10.1074/jbc.M100349200

Moonga, B. S., Davidson, R., Sun, L., Adebanjo, O. A., Moser, J., Abedin, M., Zaidi, N., Huang, C. L.-H., & Zaidi, M. (2001). Identification and characterization of a sodium/calcium exchanger, NCX-1, in osteoclasts and its role in bone resorption. Biochemical and Biophysical Research Communications, 283(4), 770–775. https://doi.org/10.1006/bbrc.2001.4870

An, S., Gao, Y., Ling, J., Wei, X., & Xiao, Y. (2012). Calcium ions promote osteogenic differentiation and mineralization of human dental pulp cells: Implications for pulp capping materials. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 23(3), 789–795. https://doi.org/10.1007/s10856-011-4531-0

Kokubo, T., & Takadama, H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? Biomaterials, 27(15), 2907–2915. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017

Oliveira, M. G. de, Radi, P. A., Reis, D. A. P., & Reis, A. G. dos. (2021). Titanium bioactive surface formation via alkali and heat treatments for rapid osseointegration. Materials Research, 24(5), e20200514. https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2020-0514

Oyane, A., Kim, H.-M., Furuya, T., Kokubo, T., Miyazaki, T., & Nakamura, T. (2003). Preparation and assessment of revised simulated body fluids. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 65A(2), 188–195. https://doi.org/10.1002/jbm.a.10482

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Estudio y caracterización de superficies para la aleación Ti6Al4V ELI con distintos tratamientos térmicos

Study and Characterization of Surfaces of Ti6Al4V ELI alloy with different heat treatments

Presentación: 25/09/2025

Ludmila Soria[1, 4], Ramiro Sanchez[1],
soriasandraludmila@alumnos.frh.utn.edu.ar

Directores: N. Alvarez Villar[1,2], M. Zanin[1,3]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo, Grupo Laboratorio de Ensayos de Desgaste y Fricción sólida (LEDFS), Haedo, Buenos Aires, Argentina
2. Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa, Departamento de Mecánica Aplicada, CITEDEF, Villa Martelli, Bs. As., Argentina
3. Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa, Departamento de Investigaciones en Láseres y sus aplicaciones, DEILAP CITEDEF, Villa Martelli, Bs. As., Argentina.
4. CNEA, Gerencia de Área Energía Nuclear, Departamento Certificaciones, CAC, Bs. As., Argentina.

Resumen

La aleación Ti6Al4V ELI se emplea por su biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y tenacidad. A partir de barras en condición “as received” se analizan los cambios microestructurales como consecuencia de un tratamiento térmico consistente en solubilización + temple + envejecido. Este análisis se realiza en muestras previas y posterior al tratamiento térmico. La microestructura es evaluada mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido. Además, se estudian las modificaciones en la superficie como óxidos, microdureza. Motiva este estudio las variables que pueden afectar a las propiedades tribológicas.

Palabras clave: aleaciones base titanio, tratamientos térmicos, propiedades mecánicas

Abstract

The Ti6Al4V ELI alloy is used for its biocompatibility, corrosion resistance, and toughness. Starting from bars in the “as received” condition, this work analyzes the microstructural changes resulting from a heat treatment consisting of solution treatment + quenching + aging. The analysis is carried out on samples before and after heat treatment. The microstructure is evaluated using optical and scanning electron microscopy. Additionally, surface modifications such as oxide layers, microhardness are studied. This study is motivated by the variables that may affect the alloy's tribological properties.

Keywords: titanium alloys, heat treatments, mechanical properties

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

La selección de aleaciones y proceso de fabricación para implantes biomédicos, debe considerar además de la biocompatibilidad y oseointegración, propiedades mecánicas tales como la resistencia al desgaste. Las aleaciones base Titanio más utilizadas son Ti6Al4V (Grado 5) y Ti6Al4V ELI (Grado 23), las cuales presentan excelentes propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión. ELI (Extra Low Interstitial) indica bajo contenido de átomos intersticiales (carbono, oxígeno y nitrógeno), como así un mayor ajuste en impurezas tales como el hierro, mejorando la ductilidad y la tenacidad en comparación con el Grado 5.

La realización de tratamientos térmicos en la aleación Ti6Al4V ELI se propone en diversos trabajos como una alternativa para la mejora de propiedades mecánicas y tribológicas (Elshaer 2023). En este trabajo nos proponemos realizar un tratamiento térmico de solubilización, temple y envejecimiento, con la finalidad de evaluar la microestructura y superficie en comparación con una estructura con las fases α y β equiaxiales obtenidas mediante un recocido de recristalización, que constituye la condición metalúrgica habitual. Para planificar los tratamientos térmicos, además de la composición química se requiere conocer la temperatura transus Tβ, 980°C para la aleación Ti6Al4V ELI, que indica el límite entre el campo de la fase β y el campo α + β. La temperatura transus Tβ depende de la composición química y particularmente del contenido de elementos intersticiales. Además, la selección de la temperatura de solubilización es de gran importancia para la estructura obtenida después del templado; debido a que la estructura deseada es una estructura bimodal con α primaria equiaxial y con α en placas o laminar, se debe seleccionar una temperatura inferior a Tβ pero superior a Ms.

En todo tratamiento térmico, el tiempo de tratamiento debe seleccionarse en función de la microestructura inicial. Las varillas utilizadas por la industria para la fabricación de implantes odontológicos están disponibles en condiciones de recocido, con la fase β equiaxial (globular) en borde de grano de la fase α equiaxial (globular). La microestructura globular suele presentar mayor resistencia mecánica y una mayor resistencia a la iniciación de la fatiga, aunque ofrece una menor resistencia a la propagación de grietas (Elshaer 2023).

Los tratamientos térmicos habitualmente se realizan en vacío o con atmósfera inerte puesto que se debe considerar la reactividad de las aleaciones base titanio con gases como el oxígeno y el nitrógeno. Sin embargo, diversos autores analizan las características de la capa de óxido (composición, espesor) así como de la zona enriquecida en fase α. Se considera que por su dureza y al disminuir el módulo de Young comparado con el sustrato puede adquirir buenas propiedades tanto desde el punto de vista tribológico como de su biocompatibilidad (Seth 2021). Sin embargo, la capa de óxido formada a temperaturas elevadas, por encima de 600°C, presenta reducida adherencia (Dearnley 2004).

En este trabajo comparamos estructura y superficie de varillas de Ti6Al4V ELI “as received” con las obtenidas después de un tratamiento térmico de temple y envejecimiento, como caracterización previa a ensayos tribológicos. Para considerar las propiedades mecánicas obtenidas, también se determina el perfil de microdureza.

Desarrollo

En este trabajo se realizaron tratamientos térmicos en varillas de Ti6Al4V ELI de Ø 5 mm y 25 mm de longitud, de acuerdo con lo indicado por Elshaer, El-Hadad y Nofal (Elshaer 2023). La aleación tiene composición nominal indicada en la Tabla 1:

Tabla 1: Composición química nominal

N máx.	C máx.	H máx.	Fe	O máx.	Al	V	Ti
0.05	0.08	0.012	0.25	0.13	5.5-6.5	3.5-4.5	Balance

La solubilización se realizó en horno a 925°C durante 30 minutos seguido de enfriamiento en agua. Con posterioridad, se realizó un envejecimiento de 4 horas a 600°C, seguido por un enfriamiento en horno.

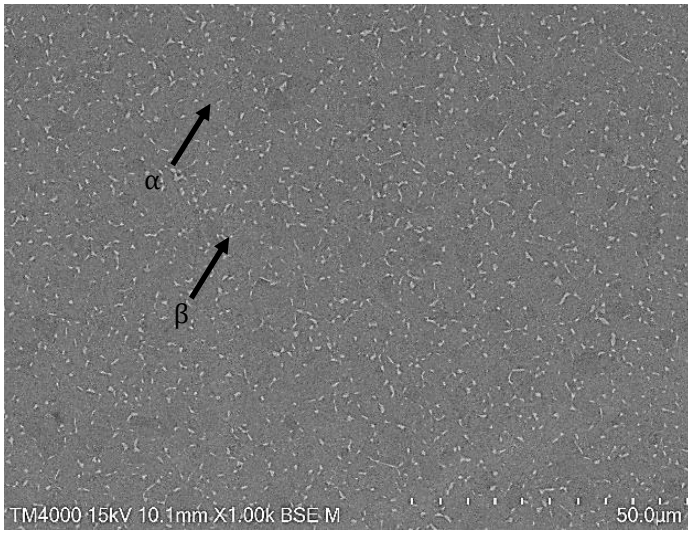
Para revelar la microestructura y estudiar metalográficamente como se modificó la estructura, se prepararon probetas extraídas de las varillas que fueron desbastadas con papeles abrasivos en una secuencia de granulometría de 220, 320, 400, 600, 1500. Finalmente, se realizó un pulido mecánico-químico con ceniza de dicromato de amonio con una solución de agua destilada y 2% de ácido fluorhídrico lo que logró revelar la microestructura. Posteriormente las muestras se limpiaron en ultrasonido durante 5 minutos. La observación se realizó en un microscopio óptico MOTIC BA310MET y complementariamente en microscopio electrónico SEM TM4000Plus II Hitachi.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

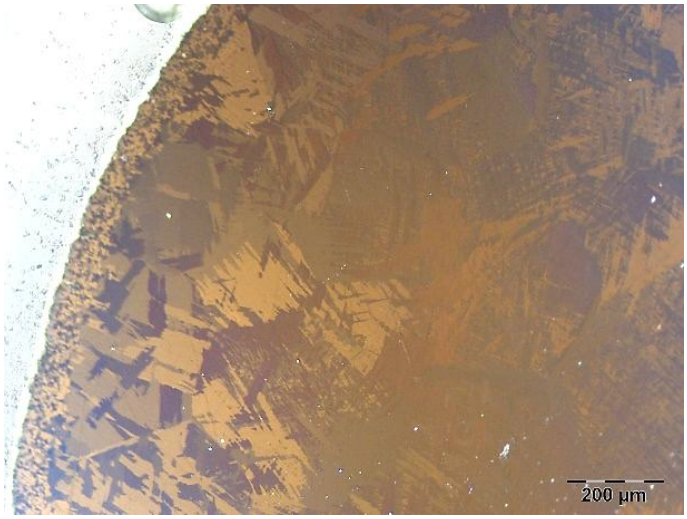
En la Figura 1 se muestran las microestructuras típicas (a) y (b) correspondientes a la condición AR; "as received", (c) y (d) correspondientes a la condición T+E; Templada + Envejecida. En la Figura 2 se advierte la zona enriquecida en fase α, denominada α-case.

La microestructura AR ("as received") se caracteriza por presentar fases α y β equiaxiales (finamente globulizadas). La fracción de fase β es menor al 10%. Durante el tratamiento térmico de solubilización aumenta significativamente la cantidad de fase β. Al enfriar rápidamente mediante un temple parte de la fase α se transforma en martensita, reteniendo fase β metaestable. Durante el envejecimiento, la estructura final T+E (templada y envejecida) es una estructura bimodal, donde se observa fase α primaria y fase α en placas (o laminar). La fase α en placas se caracteriza porque precipita α secundaria en forma de placas (o láminas) a partir de la fase β, eventualmente formado colonias. La estructura será más o menos fina en función de la velocidad de enfriamiento durante el temple. La microestructura no cambia significativamente de la templada, puesto que el envejecimiento produce una estructura más gruesa, con placas (o láminas) de α de mayor espesor y una mayor definición de los contornos de grano previos de la fase β.

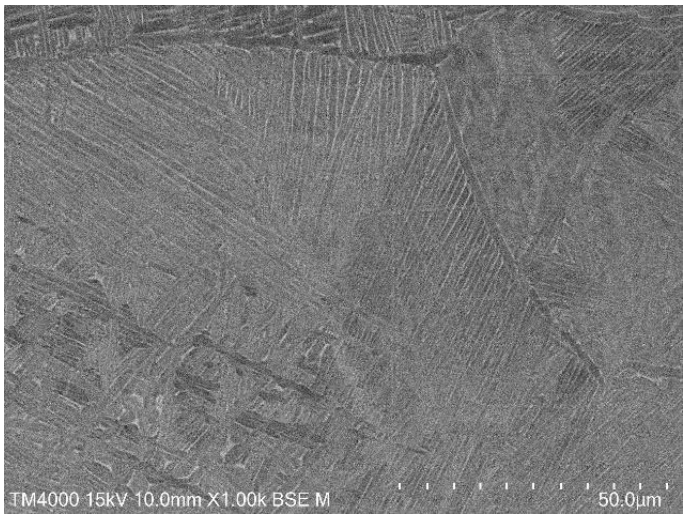
(a) AR. Microscopía óptica con Luz polarizada (100×)



(b) AR. Microscopía SEM (núcleo) (1000×)

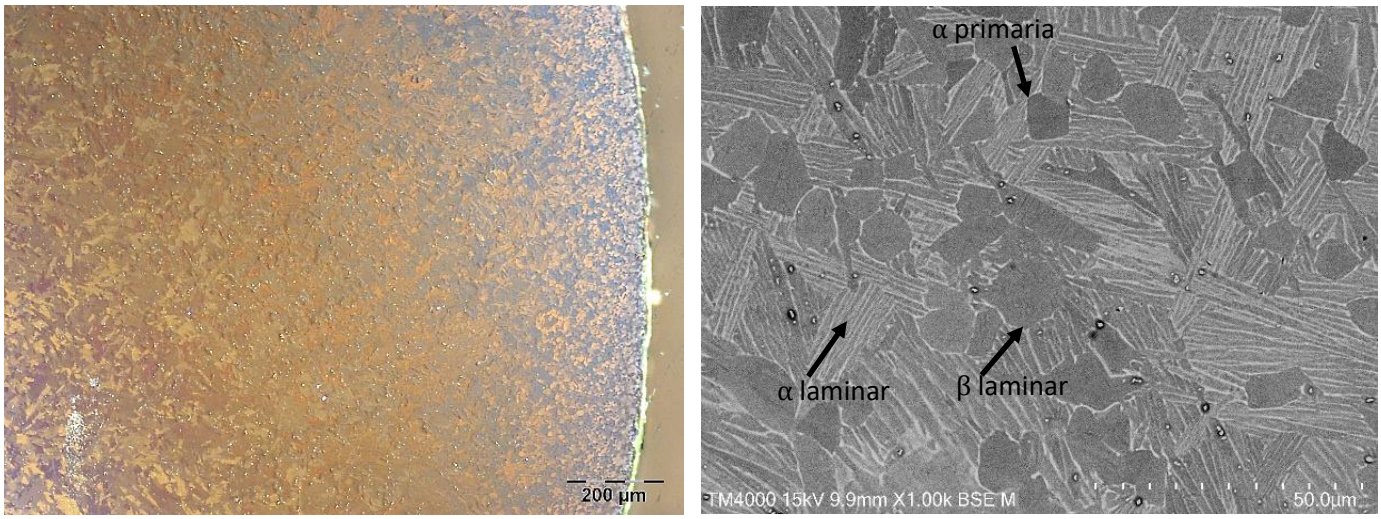


(c) T. Microscopía óptica con Luz polarizada (100x)



(d) T. Microscopía SEM (núcleo) (1000x)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



(e) T+E. Microscopia óptica con Luz polarizada (100×) (f) T+E. Microscopía SEM (núcleo) (1000×)

Figura 1: Microestructuras inicial, templada y final de los tratamientos térmicos

Se utilizó un microdurómetro Vickers DIGIMESS con carga de 50 g para obtener el perfil de durezas de las microestructuras AR, T y T+E, cuyos resultados se muestran en la Figura 3. Las mediciones se realizaron desde el borde hacia el interior de las probetas (hasta 0,5 mm de profundidad) lo que permitió establecer una correlación directa con estas observaciones microestructurales. En la condición AR y T, la dureza se mantiene relativamente constante en torno a 300 ± 10 HV, lo cual es consistente con una microestructura homogénea y sin gradientes significativos de fases endurecidas. Sin embargo, la muestra final T+E presenta una dureza significativamente más alta en la zona periférica, alcanzando valores próximos a los 450 HV, que decrecen gradualmente hacia el centro de la probeta hasta estabilizarse en torno a los 310 ± 10 HV. Esta variación es indicativa de la posible formación de una capa superficial endurecida, atribuible a fenómenos de oxidación durante los tratamientos térmicos realizados en aire (sin atmósfera inerte/vacío), generando una capa α contaminada por oxígeno (α-case) observable en la microestructura final T+E de la Figura 2.

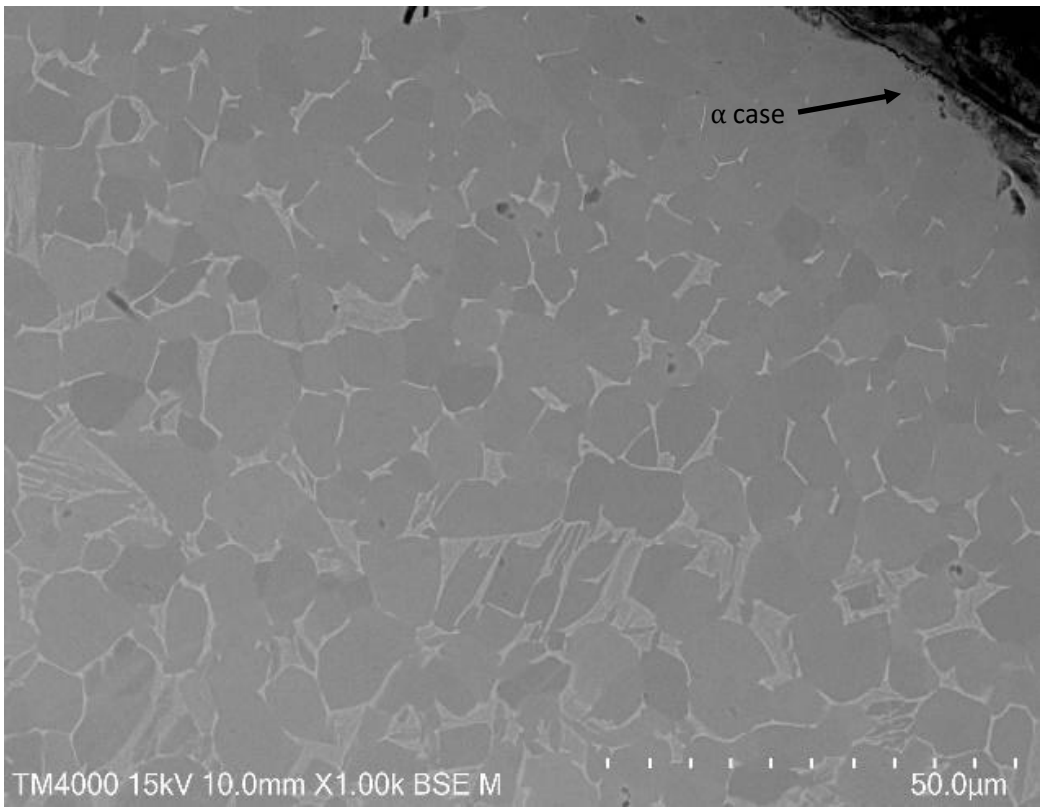


Figura 2: T+E 1000x borde

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

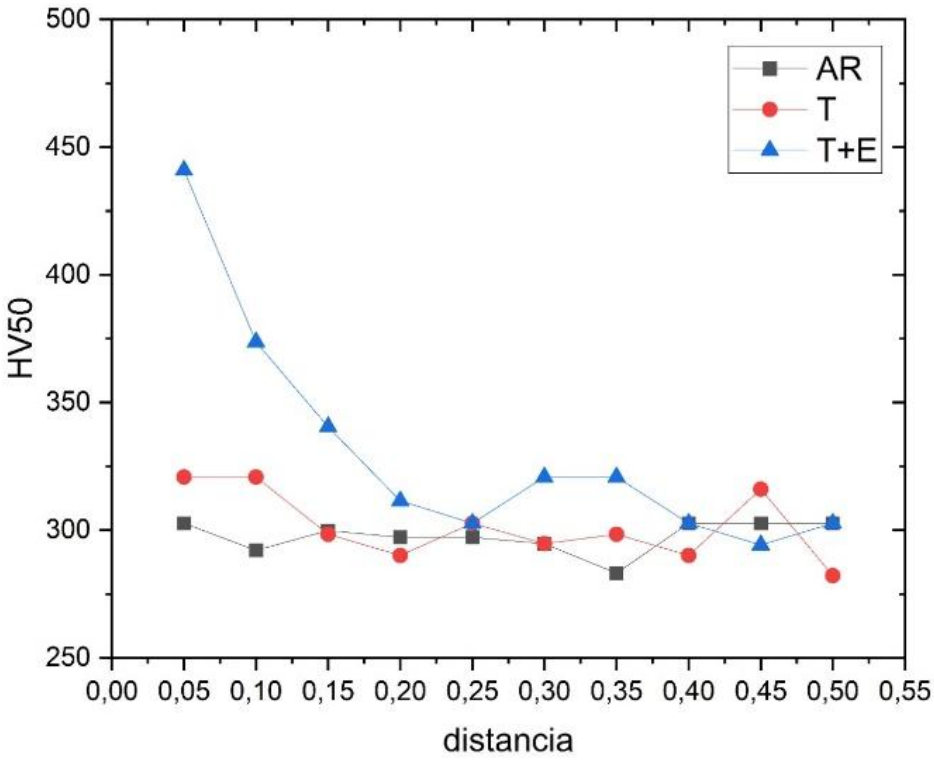


Figura 3: Perfil de dureza

Conclusiones

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica y óptica, nos permitieron analizar los cambios microestructurales provocados por los tratamientos térmicos de temple (T) y temple seguido de envejecido (T+E) en la aleación Ti6Al4V ELI. La microestructura es muy dependiente de la velocidad de enfriamiento durante el templado.

La estructura bimodal obtenida combina las propiedades de las estructuras equiaxial (globular) y laminar. Es una línea de investigación, orientada a la optimización de propiedades mecánicas, particularmente las tribológicas.

Los resultados obtenidos se corresponden con los obtenidos en la bibliografía consultada. La ausencia de atmósfera inerte durante los tratamientos térmicos deriva en la formación de capa enriquecida en oxígeno (α-case) en la superficie, fenómeno reportado en estudios previos, por dejemplo Seth [Seth2021]. Diversos autores estudian la relación entre microestructuras y las propiedades tribológicas en comparación con la estructura de recocido, (Elshaer 2023).

Como trabajo a futuro, se propone realizar los mismos tratamientos térmicos en atmósfera controlada. Además, se planea incorporar ensayos de desgaste, para correlacionar directamente los tratamientos térmicos con el comportamiento tribológico de la aleación.

Referencias

Dearnley, P. A., Dahm, K. L., & Çimenoğlu, H. (2004). The corrosion–wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti–6Al–4V. Wear, 256(5–6), 469–479. doi:10.1016/S0043-1648(03)00557-X

Elshaer RN, El-Hadad S, Nofal A. (2023) Influence of heat treatment processes on microstructure evolution, tensile and tribological properties of Ti6Al4V alloy. Scientific Reports, 13(1), 11292. doi: 10.1038/s41598-023-38250-2

Seth, P., Jha, J. S., Alankar, A., & Mishra, S. K. (2022). Alpha-case formation in Ti–6Al–4V in a different oxidizing environment and its effect on tensile and fatigue crack growth behavior. Oxidation of Metals, 97(1–2), 77–95. doi:10.1007/s11085-021-10079-y

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Efecto de los dopantes en la resistencia a la corrosión de recubrimientos DLC sobre Ti6Al4V mediante PA-CVD

Influence of dopants on the corrosion resistance of DLC coatings deposited by means of PA-CVD on Ti6Al4V alloy

Presentación: 25/09/2025

Matías Federico Alvarez[1]
matiasfalvarez18@gmail.com

Directores: Francisco Andrés Delfín[2]**, Eugenia Laura Dalibón**[1].

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay, Grupo de Ingeniería de Superficies (GIS), Concepción del Uruguay, Entre Rios, Argentina.
2. University of Applied Sciences Upper Austria, Campus Wels, Wels, Upper Austria, Austria.

Resumen

La aleación Ti6Al4V es utilizada en aeronáutica y prótesis humanas donde la resistencia al desgaste y corrosión es crucial. Para mejorar esta resistencia, se pueden aplicar recubrimientos DLC hidrogenados, cuyas propiedades pueden mejorarse añadiendo gases (HMDSO, N_2 o H_2) durante la deposición. En este trabajo se evaluó el comportamiento a la corrosión a través de ensayos potenciodinámicos de recubrimientos DLC depositados mediante PA-CVD con y sin adición de estos gases, así como de la aleación Ti6Al4V, en soluciones de NaCl al 5% y de Ringer, simulando condiciones fisiológicas. Sin embargo, no se presentaron diferencias significativas entre ambas soluciones. El material base resultó en una zona cuasi-pasiva hasta los 3000 mV vs SCE. El DLC con HMDSO agregado durante la deposición resultó en el más resistente en ambas, comportándose como aislante, mientras que los demás recubrimientos presentaron potenciales de corrosión similares a la aleación base y disolución en aproximadamente 1800 mV vs SCE.

Palabras clave: DLC, Ti6Al4V, corrosión, dopantes, aplicaciones biomédicas

Abstract

The Ti6Al4V alloy is used in aeronautics and medical implants, where wear and corrosion resistance are critical. To enhance these properties, hydrogenated DLC coatings can be applied, and their performance can be improved by adding gases (HMDSO, N_2, or H_2) during deposition. In this work, the corrosion behaviour of DLC coatings deposited by PA-CVD with and without the addition of these gases, as well as that of the Ti6Al4V alloy, was evaluated by potentiodynamic tests in either 3,5 % NaCl or Ringer solution, simulating physiological conditions. However, no significant differences were observed between the two solutions. The Ti alloy exhibited a quasi-passive region up to 3000 mV vs SCE. The coating with HMDSO added during deposition showed the highest corrosion resistance in both solutions, behaving as an insulator, while the others showed corrosion potentials similar to the substrate and dissolution around 1800 mV vs SCE.

Keywords: DLC, Ti6Al4V, corrosion, dopants, biomedical applications.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Las aleaciones de titanio, especialmente Ti6Al4V, son ampliamente utilizadas en las industrias aeroespacial y biomédica por su alta resistencia específica, excelente resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y capacidad de osteointegración, lo que las convierte en la opción preferida para implantes biomédicos (Liu & Shin, 2019). Sin embargo, su bajo rendimiento tribológico puede causar fallas prematuras, especialmente en aplicaciones como implantes médicos, donde el desgaste implica riesgos para la salud y costos adicionales (Yang et al., 2020).

Para mejorar su desempeño superficial, se han desarrollado recubrimientos cerámicos y películas delgadas que mejoran las propiedades tribológicas y, en algunos casos, la resistencia a la corrosión. Entre las técnicas de deposición, la deposición química en fase vapor (PA-CVD, por sus siglas en inglés) destaca por su control sobre la composición, compatibilidad con geometrías complejas y bajo impacto Ambiental (Forsich et al., 2014). Una clase de recubrimiento es el Diamond-Like Carbon (DLC) compuesto por carbono amorfo que presenta baja fricción, alta resistencia al desgaste y buena estabilidad química. Estas películas combinan enlaces sp^2 (tipo grafito) y sp^3 (tipo diamante) de carbono, las cuales determinan en gran medida las propiedades del recubrimiento (Robertson, 2002). Cuando se depositan utilizando gases precursores que contienen hidrógeno, se obtiene DLC hidrogenado (a-C:H), donde los enlaces C-H influyen adicionalmente en el rendimiento de la película. Sin embargo, un desafío importante es su alta concentración de tensiones residuales y la baja densidad de enlaces químicos en la interfaz, que se intentan superar mediante intercapas químicamente graduales para mejorar la adhesión (Capote et al., 2018) y el dopaje elemental (por ejemplo, con silicio o nitrógeno) para reducir las tensiones residuales y mejorar las propiedades mecánicas (Almeida et al., 2020; Forsich et al., 2014). Sin embargo, esto conlleva a una modificación en la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos, la cual es importante de considerar especialmente si se utilizará en entornos agresivos como prótesis médicas o en aplicaciones náuticas.

En este trabajo, se depositaron mediante PA-CVD cuatro recubrimientos DLC diferentes (a-C:H, a-C:H:Si, a-C:H:N y a-C:H con hidrógeno gaseoso adicional en la mezcla de gases durante el proceso) y se compararon sus respuestas frente a la corrosión. Los recubrimientos fueron sometidos a ensayos de potencial a circuito abierto y luego de polarización electroquímica a potencial dinámico en solución de NaCl al 3,5 %, así como de Ringer.

Desarrollo

Metodología

En este trabajo se utilizaron muestras de la aleación Ti6Al4V, con composición de: Al 5,5-6,75 %, V 3,5-4,5 %, N 0,05 %, C 0,08 %, H 0,014 %, Fe 0,3 %, O 0,2 %, Y 0,005 % y Ti balance; en % de m/m según norma ASTM F1472. Las mismas fueron cortadas de una barra cilíndrica, obteniendo discos de 10 mm de espesor y 40 mm de diámetro. A las mismas se les dio una terminación superficial, mediante rectificado, lijas de SiC con granulometrías #220, #500, #1200 (Struers GmbH, Alemania) y pulido a espejo con pasta de diamante de 3 µm, resultando en una rugosidad (Ra) de (43 ± 3) nm. Por último, fueron limpiadas con isopropanol y acetona.

Los recubrimientos “Diamond-Like Carbon” (DLC) fueron depositados mediante la técnica de “Plasma-Assisted Chemical Vapour Deposition” (PA-CVD) con descarga de corriente DC pulsada en un reactor comercial (Rübig GmbH & CO KG, Austria). Se utilizó una presión absoluta de 2 mbar durante todo el proceso. Primero, se depositó una intercapa de silicio utilizando 1 % de hexametildisiloxano (HMDSO) y el resto de argón, con el objetivo de mejorar la adhesión y evitar la delaminación del DLC (Capote et al., 2018). El DLC fue depositado utilizando: 20 % de acetileno y argón completando la mezcla, temperatura de 550 °C con sistema de paredes calientes, potencial de 360 V, ciclo activo de 30 % y periodo de 1 ms. Además, se realizaron otros procesos de deposición con adición de gases en la mezcla como HMDSO (1 %), N_2 (30 %) o H_2 (20 %). Por lo tanto, cuatro grupos de recubrimientos fueron obtenidos: DLC sin dopantes (a-C:H) y DLC con agregado de HMDSO (a-C:H:Si), N_2 (a-C:H:N) o H_2 (a-C:H+H_2) en la mezcla de gases durante la deposición.

El espesor de recubrimiento se obtuvo a partir de observar la sección transversal mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) (TESCAN VEGA, EE. UU.) con un voltaje de aceleración de 20 kV.

Para evaluar la resistencia a la corrosión de cada condición se utilizó un potenciostato (NanoTeq Teq_04, Argentina) con un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE), contraelectrodo de platino y como electrolito una solución de NaCl al 3,5 % (pH 6,5) o de Ringer (preparada según se indica en (Singh et al., 2022)) para simular ambientes agresivos y fluidos humanos. Primero, se realizaron ensayos de potencial a circuito abierto (OCP) hasta obtener una variación de los valores en los últimos 500 segundos igual o menor a 0,03 mV/s (Dalibón et al., 2025). Luego, se realizaron ensayos potenciodinámicos con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s y hasta alcanzar valores de corriente de 500 µA, correspondiente a una densidad de 1770 µA/cm² teniendo en

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

cuenta el área ensayada de 0,283 cm^2, o potencial respecto a SCE de 3000 mV (lo que ocurra primero) debido a limitaciones del equipo. Se tomaron y compararon micrografías del antes y después en distintos sectores de cada zona ensayada con un microscopio óptico (Microvision Mikoba, Argentina) y aumento de 50x.

Resultados y discusión

A partir de las imágenes SEM de las secciones transversales se obtuvieron los espesores de recubrimiento, dando como resultado los siguientes valores: (30,8 ± 1,0) µm en el a-C:H, (36,3 ± 0,5) µm en el a-C:H:Si, (16,3 ± 0,5) µm en el a-C:H:N y (21,9 ± 0,3) µm en el a-C:H+H_2.

En Figura 1 se presentan los valores de potencial a circuito abierto (OCP) para cada condición. Como puede observarse, para la aleación sin recubrimiento, este valor se encuentra en 120 mV bajo solución de NaCl al 3,5 % y 350 mV bajo solución de Ringer. Teniendo en cuenta el diagrama Pourbaix para el sistema Ti-H_2O a 37 °C, el cual relaciona el compuesto superficial con el pH de la solución en la que se encuentra y el OCP medido (Yu & Scully, 1997), el valor obtenido se relaciona con la presencia de TiO_2. El Ti6Al4V está compuesto de varios elementos, sin embargo, el predominante es el titanio y es el que se relaciona con la capa de óxido pasivante (Bocchetta et al., 2021). En los DLC, se observan valores mayores al de la aleación de titanio, posiblemente debido a su composición y estructura que lo hacen más noble. Si bien se observan diferencias entre los recubrimientos (especialmente sumergidos en solución de NaCl), no fue posible obtener conclusiones determinantes debido a que entre ensayos de la misma condición estos se estabilizaban a valores distintos y se obtuvo un error muy alto. Esto posiblemente se debió a la presencia de defectos en el recubrimiento que permiten el paso de la solución corrosiva hasta la intercapa o aleación base, cambiando el área expuesta a analizar y por tanto, el OCP obtenido.

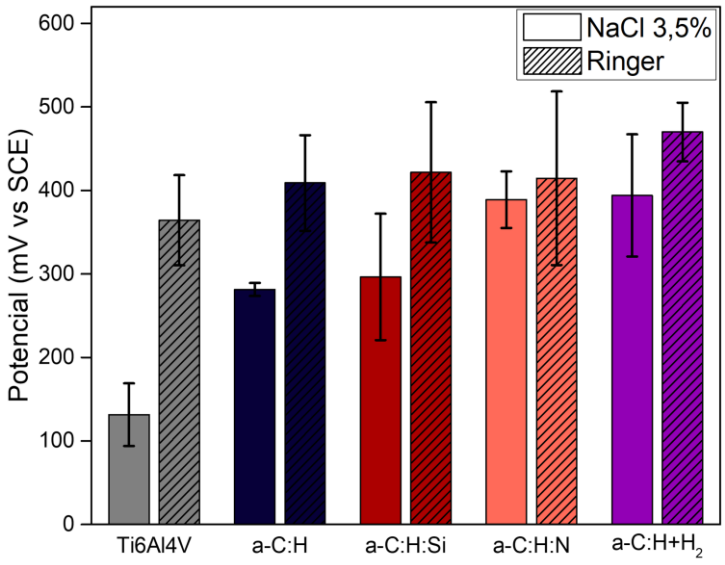


Figura 1. Valores promedios de potencial a circuito abierto (OCP) para cada condición, bajo solución de NaCl al 3,5 % y de Ringer.

En las Figura 2 a y b se presentan las curvas de polarización electroquímica para todas las condiciones. Como se puede observar, existen 4 tipos de comportamientos: la aleación base con una zona pasiva hasta 3000 mV, el Si-DLC con un comportamiento aislante, el N-DLC bajo NaCl al 3,5 % con una cuasi-pasivación y disolución, y los demás recubrimientos con disolución que superan el límite de corriente del equipo antes de finalizar el ensayo.

Bajo solución de NaCl, la aleación base posee un potencial de corrosión (Ecorr) de 450 mV. Este valor positivo se relaciona con la presencia de una capa de óxido de titanio y de aluminio que protege la superficie. La misma pudo haberse formado en el año transcurrido entre la preparación de las muestras y los ensayos, ya que este tipo de óxido tiene un crecimiento parabólico. Otros autores han demostrado que el crecimiento del óxido en titanio comercialmente puro o en la aleación Ti6Al4V tiene un rápido crecimiento en los primeros minutos y luego disminuye su velocidad, obteniendo una capa de óxidos de 1,2 nm al cabo de 10 minutos de exposición al aire libre y de 3,5 nm luego de 60 días (Hass & Bradford, 1957). Para verificar la influencia de esta capa, se realizaron ensayos en los que se prepararon superficialmente las muestras y realizaron los ensayos con la menor demora posible, transcurriendo 5 y 15 minutos entre la preparación y el ensayo. Se obtuvieron valores de Ecorr de -

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

150 mV y 140 mV respectivamente y, al igual que en las anteriores, un comportamiento pasivo hasta el límite de tensión. Con esto se verificó la influencia del óxido protector formado en un tiempo considerable ya que, si bien el mayor crecimiento se da en los primeros momentos de contacto con oxígeno, este sigue creciendo con el tiempo. Siguiendo con la curva de polarización, cuando aumenta el potencial en la rama anódica, hay una zona de disolución activa con aumento de corriente hasta 1350 mV. En este punto la densidad corriente se dispara hasta 45 µA/cm^2, lo que podría estar relacionado a un cambio de fase del TiO_2 y la formación de una capa de óxidos más protectora (Yu & Scully, 1997), la cual está formada por residuos de corrosión producidos durante el ensayo, los que limitan la velocidad de corrosión. Posiblemente, estos provienen de la disolución de la fase β de la aleación (García-Hernández et al., 2025), sin embargo, todavía no está claro cómo actúa cada fase bajo estas condiciones. A partir de 1700 mV, la corriente se mantiene cercana a 35 µA/cm^2 en lo que se podría llamar una zona pasiva limitada, ya que, si bien se mantiene la corriente, el valor es alto e indica una leve corrosión.

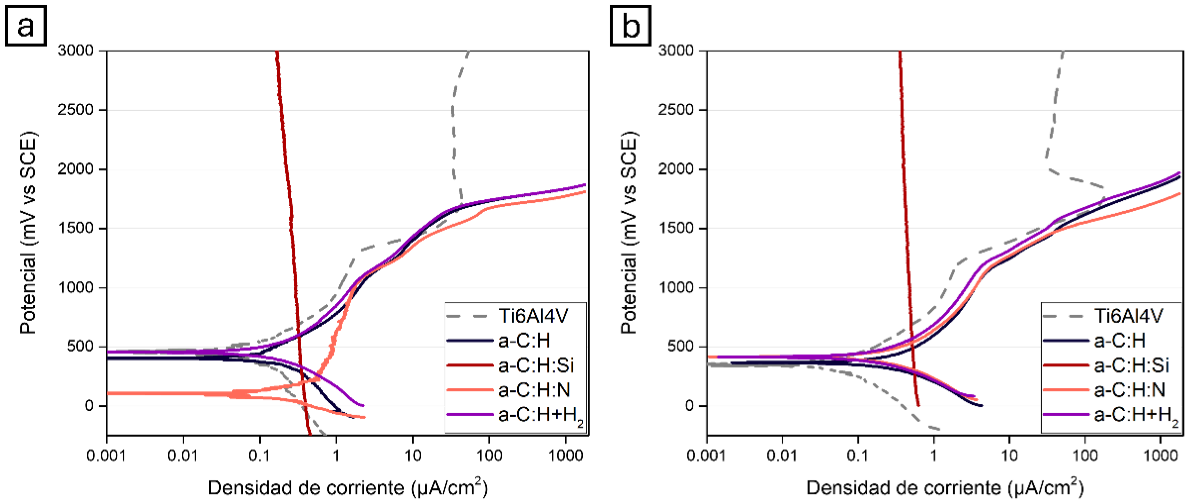


Figura 2. Curvas representativas de polarización electroquímica bajo solución de 3,5 % de NaCl (a) y de Ringer (b).

En el a-C:H y el a-C:H+H_2, los potenciales de corrosión y comportamiento son similares entre ellos y al del sustrato. Sin embargo, en 1700 mV, la densidad de corriente crece y supera el límite. Esto es llamativo ya que, si el recubrimiento no protege al sustrato y queda expuesto al electrolito, es esperable que reaccione y forme una barrera protectora, ya sea la intercapa de silicio (el cual es un material que forma óxido de silicio y aportaría protección (Harb et al., 2020)) o la aleación de titanio, la cual formaría una capa protectora como se observó anteriormente. Sin embargo, estos DLC poseen defectos micrométricos los cuales podrían alcanzar la intercapa de silicio (Delfín et al., 2018). Estos podrían ser los responsables de este comportamiento debido a que permiten el paso del electrolito y, al ser un espacio restringido, podría darse corrosión por rendija o crevice, impidiendo la formación de una capa pasivante. Inicialmente, los defectos están protegidos por una fina capa de SiO_2 proveniente de la intercapa, que al entrar en contacto con el agua se disocia lentamente y forma especies solubles iónicas. Además, al ser fina, puede permitir el paso de algunos electrones que reaccionan con las moléculas de agua y oxígeno disuelto, formando grupos hidroxilos (OH). El aumento de estos y la imposibilidad de reaccionar con el resto de la solución debido a la condición de confinamiento, aumenta el pH, probablemente alcanzando valores de pH 10 (Ilic et al., 2019). En estas condiciones, el compuesto superficial ya no es protector y a medida que aumenta el potencial, lo hace la corriente y los residuos de corrosión, sin llegar a un estado estable y superando el límite de corriente. En la Figura 3 se observa una micrografía del antes y después de un defecto en la zona ensayada que aparenta llegar hasta la intercapa o la aleación base, la cual tiene un plano focal distinto y líneas de lijado. Sin embargo, no es posible confirmar cual es mediante microscopía óptica. En esta se observa un tono más oscuro y zonas negras en los bordes del defecto que no se apreciaban previamente, pudiendo indicar restos de corrosión y respondiendo al mecanismo de corrosión mencionado anteriormente.

En a-C:H:N, presentó un Ecorr de 100 mV, siendo menor a las demás condiciones, y una región cuasi-pasiva desde 250 mV hasta 1100 mV. Esto podría deberse al nitrógeno que se incorpora al DLC formando preferentemente uniones sp^2 con el carbono (Robertson, 2002), lo que significa una mayor conductividad y actividad eléctrica del mismo en estos ensayos, explicando el potencial de corrosión más bajo (Sharifahmadian et al., 2019). Sin embargo, cómo se mencionó anteriormente, la disolución podría deberse a reacciones en los defectos.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

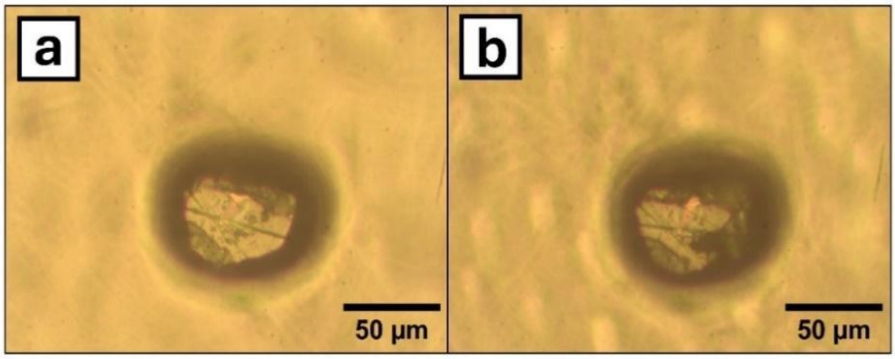


Figura 3. Micrografía óptica del antes (a) y después (b) de un defecto considerable sobre la zona ensayada.

El Si-DLC presentó un comportamiento aislante al ser ensayado ya que, si bien se detecta un aumento de corriente, es depreciable. En estudios anteriores, esto se atribuyó al silicio y el mayor contenido de hidrógeno en el DLC. Los cuales se incorporan formando uniones sp^3 que aportan una mayor resistencia eléctrica (Dalibón Bähler, 2014) y actúan como barrera aislante, dificultando el paso de electrones y la oxidación. Además, al poseer un espesor mayor a los demás, disminuye la probabilidad de que los defectos alcancen la intercapa.

En ensayos sumergidos en solución de Ringer, solamente se observaron diferencias en el N-DLC. Se presentó una diferencia en el Ecorr, el cual se eleva a 450 mV, con valores similares a los demás recubrimientos, con excepción del a-C:H:Si. Esto podría deberse a la menor concentración de NaCl en esta solución, comparada a la solución de NaCl al 3,5 %. Los cuales, en esta última, influyeron negativamente en la resistencia a la corrosión, acelerando la misma debido a una mayor conductividad y agresividad del medio corrosivo (Borowski et al., 2020).

Conclusiones

En este trabajo, cuatro recubrimientos DLC (a-C:H, a-C:H:Si, a-C:H:N y a-C:H con H_2 agregado en la mezcla de gases) fueron depositados sobre Ti6Al4V. La aleación base y los recubrimientos fueron comparados en términos de estructura y corrosión. Evaluando esta última bajo solución de NaCl al 3,5 % y de Ringer. Sin embargo, no se encontraron diferencias considerables entre las soluciones.

Todos los DLC presentaron valores de OCP más nobles que el sustrato. En ensayos potenciodinámicos, este presentó una zona cuasi-pasiva. Entre los recubrimientos, el Si-DLC presentó la mejor resistencia, comportándose como aislante y manteniendo una baja corriente, probablemente debido a un mayor contenido de uniones sp^3 y espesor. Los demás presentaron disolución hasta el límite de corriente establecido, probablemente debido a 'crevice' en los defectos. Sin embargo, el DLC dopado con nitrógeno presentó una tendencia a la pasivación antes de la disolución, bajo solución de NaCl al 3,5 %.

Estos resultados permiten entender mejor el comportamiento, y mejorar la resistencia, de estos recubrimientos frente a la corrosión. En el Si-DLC, se logró un comportamiento aislante el cual es importante en implantes médicos para proteger la aleación base de estos. Sin embargo, se requieren más estudios relacionados al desgaste, toxicidad a largo plazo y biocompatibilidad antes de su implementación en el campo biomédico.

Referencias

Almeida, L. S., Souza, A. R. M., Costa, L. H., Rangel, E. C., Manfrinato, M. D., & Rossino, L. S. (2020). Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti 6 Al 4 V substrate. Materials Research Express, 7(6), 065601. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab94fb

Bocchetta, P., Chen, L.-Y., Tardelli, J. D. C., Reis, A. C. dos, Almeraya-Calderón, F., & Leo, P. (2021). Passive Layers and Corrosion Resistance of Biomedical Ti-6Al-4V and β-Ti Alloys. Coatings, 11(5), 487. https://doi.org/10.3390/coatings11050487

Borowski, T., Spychalski, M., Rożniatowski, K., & Kulikowski, K. (2020). Corrosion Resistance of Nitrogen-Doped DLC Coatings Produced in Glow Discharge Conditions on Nitrided Austenitic Steel. Archives of Metallurgy and Materials, 65(3), 1141–1146. https://doi.org/10.24425/amm.2020.133231

Capote, G., Lugo, D. C., Gutiérrez, J. M., Mastrapa, G. C., & Trava-Airoldi, V. J. (2018). Effect of amorphous silicon interlayer on the adherence of amorphous hydrogenated carbon coatings deposited on several

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

metallic surfaces. Surface and Coatings Technology, 344, 644–655. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.093

Dalibón Bähler, E. L. (2014). Tratamientos superficiales de difusión y recubrimientos asistidos por plasma para aceros inoxidables de uso industrial [Instituto de Tecnología Sabato, Comisión Nacional de Energía Atómica, Universidad Nacional de San Martín]. https://nuclea.cnea.gob.ar/handle/20.500.12553/1882

Dalibón, E. L., Jafarpour, S. M., Dalke, A., Biermann, H., & Brühl, S. P. (2025). Influence of plasma conditions and surface finish on wear and corrosion behaviour of nitrocarburized AISI 316 L. Surface and Coatings Technology, 505, 132081. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132081

Delfín, F. A., Brühl, S. P., Forsich, C., & Heim, D. (2018). Carbon based DLC films: Influence of the processing parameters on the structure and properties. Matéria (Rio de Janeiro), 23(2). https://doi.org/10.1590/s1517-707620180002.0395

Forsich, C., Dipolt, C., Heim, D., Mueller, T., Gebeshuber, A., Holecek, R., & Lugmair, C. (2014). Potential of thick a-C:H:Si films as substitute for chromium plating. Surface and Coatings Technology, 241, 86–92. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.11.011

García-Hernández, C., García-Cabezón, C., González-Diez, F., Ampudia, M., Juanes-Gusano, D., Rodriguez-Cabello, J. C., & Martín-Pedrosa, F. (2025). Effect of processing on microstructure, mechanical properties, corrosion and biocompatibility of additive manufacturing Ti-6Al-4V orthopaedic implants. Scientific Reports, 15(1), 14087. https://doi.org/10.1038/s41598-025-98349-6

Harb, S. V., Uvida, M. C., Trentin, A., Oliveira Lobo, A., Webster, T. J., Pulcinelli, S. H., Santilli, C. V., & Hammer, P. (2020). PMMA-silica nanocomposite coating: Effective corrosion protection and biocompatibility for a Ti6Al4V alloy. Materials Science and Engineering: C, 110, 110713. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110713

Hass, G., & Bradford, A. P. (1957). Optical Properties and Oxidation of Evaporated Titanium Films*. Journal of the Optical Society of America, 47(2), 125. https://doi.org/10.1364/JOSA.47.000125

Ilic, E., Pardo, A., Hauert, R., Schmutz, P., & Mischler, S. (2019). Silicon Corrosion in Neutral Media: The Influence of Confined Geometries and Crevice Corrosion in Simulated Physiological Solutions. Journal of The Electrochemical Society, 166(6), C125–C133. https://doi.org/10.1149/2.0241906jes

Liu, S., & Shin, Y. C. (2019). Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review. Materials and Design, 164. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.107552

Robertson, J. (2002). Diamond-like amorphous carbon. Materials Science and Engineering: R: Reports, 37(4–6), 129–281. https://doi.org/10.1016/S0927-796X(02)00005-0

Sharifahmadian, O., Mahboubi, F., & Yazdani, S. (2019). Comparison between corrosion behaviour of DLC and N-DLC coatings deposited by DC-pulsed PACVD technique. Diamond and Related Materials, 95, 60–70. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.04.007

Singh, K., Raman, S. G. S., & Gnanamoorthy, R. (2022). Effect of Thermal Oxidation Duration on Fretting Wear Behavior of Ti6Al4V in Ringer's Solution. Transactions of the Indian Institute of Metals, 75(6), 1629–1639. https://doi.org/10.1007/s12666-022-02543-3

Yang, Q., Wang, J., Xu, Y., Chen, Y., Lian, Q., & Zhang, Y. (2020). Incidence and risk factors of in-hospital prosthesis-related complications following total hip arthroplasty: a retrospective Nationwide Inpatient Sample database study. International Orthopaedics, 44(11), 2243–2252. https://doi.org/10.1007/s00264-020-04682-y

Yu, S. Y., & Scully, J. R. (1997). Corrosion and Passivity of Ti-13% Nb-13% Zr in Comparison to Other Biomedical Implant Alloys. Corrosion, 53(12), 965–976. https://doi.org/10.5006/1.3290281

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Fin de Grado

Evaluación reológica, mecánica y morfológica de pastas para relleno óseo

Rheological, mechanical and morphological evaluation of bone filler pastes

Presentación: 26/09/2025

Rafael Rodríguez Acosta[1]
rarodriguezacosta@estudiantes.unsam.edu.ar

Directores: Beatriz Aráoz[2]**, Marcos Bertuola**[2]**, Tutora: Élida B. Hermida**[2]

1. Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sábato, Universidad Nacional de San Martín, Argentina.
2. Instituto de Tecnologías Emergentes y Ciencias Aplicadas, CONICET, Universidad Nacional de San Martín, Argentina.

Resumen

En este trabajo se caracterizaron pastas autocementantes de fosfato de calcio basadas en β-TCP/MCPM con ácido hialurónico, formuladas para aplicaciones como relleno óseo e impresión 3D por extrusión. Para controlar la cinética de fraguado, se evaluaron distintos aditivos: ácido cítrico, citrato de sodio y biovidrio. Se analizaron las propiedades reológicas durante el fraguado, así como la microestructura, morfología y comportamiento mecánico de las pastas endurecidas.

Las imágenes de microscopía electrónica mostraron matrices porosas con morfologías laminares y aciculares, y tamaños de poro entre 100 y 300 µm. La difracción de rayos X confirmó la formación de brushita como fase principal. Las propiedades mecánicas alcanzaron resistencias a compresión de 3 a 5,5 MPa y módulo elástico de 300 a 700 MPa, valores compatibles con las propiedades mecánicas del hueso trabecular. Los tiempos de fraguado variaron entre 2 y 8 minutos según el aditivo y las condiciones de mezcla.

Finalmente, se realizaron ensayos de impresión 3D por extrusión, observándose que el diámetro de boquilla y la altura de capa afectan la fidelidad geométrica de las piezas. Estos resultados ofrecen información clave para optimizar la formulación y procesamiento de pastas bioactivas con porosidad jerárquica para aplicaciones en regeneración ósea.

Palabras clave: biomateriales, cementos de fosfato de calcio, regeneración ósea, impresión 3D basada en extrusión, biocerámicos.

Abstract

In this work, self-setting calcium phosphate pastes based on β-TCP/MCPM with hyaluronic acid were characterized for applications in bone filler formulations and extrusion-based 3D printing. To control the setting kinetics, various setting retarders were evaluated: citric acid, sodium citrate, and bioactive glass. Rheological behavior during setting, as well as the microstructure, morphology, and mechanical properties of the hardened pastes, were analyzed.

Scanning electron microscopy revealed porous matrices with lamellar and acicular morphologies, and pore sizes ranging from 100 to 300 µm. X-ray diffraction confirmed the formation of brushite as the main crystalline phase. Compressive strength values ranged from 3 to 5.5 MPa, with elastic modulus between 300 and 700 Mpa,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

within the range of trabecular bone mechanical properties. Initial setting times varied between 2 and 8 minutes depending on the additive and mixing conditions.

Finally, 3D printing trials demonstrated that nozzle diameter and layer height significantly affect the geometric fidelity of the printed structures. These results provide key insights for optimizing the formulation and processing of bioactive pastes with hierarchical porosity for bone regeneration applications.

Keywords: biomaterials, calcium phosphates cements, bone regeneration, extrusion-based 3D printing, bioceramics.

Introducción

Un hueso puede autorepararse si el daño es menor a 1-2 cm o al 50% de su circunferencia (Schemitsch, 2017). Para fracturas pequeñas se aplican vendajes o yesos para inmovilizar, mientras que defectos mayores requieren intervención quirúrgica. Las opciones quirúrgicas incluyen autoinjertos, que duplican los sitios quirúrgicos, y aloinjertos o xenoinjertos, con riesgo de rechazo inmunológico.

Los biomateriales ofrecen alternativas fabricadas por el hombre para reparar hueso dañado. Los implantes metálicos presentan riesgo de liberar iones tóxicos y limitaciones en pacientes pediátricos cuyos huesos siguen en crecimiento. El polimetil metacrilato (PMMA) usado como cemento óseo acrílico tiene buena biocompatibilidad, pero no es reabsorbible, libera calor durante su fraguado y su monómero es citotóxico.

Los cementos de fosfato de calcio, particularmente los basados en β-TCP y MCPM, destacan por su similitud química con el hueso natural. Son reabsorbibles, promueven la formación de tejido óseo y se aplican como pastas inyectables o andamios impresos en 3D. Su reacción de fraguado es menos agresiva que la del PMMA.

El hueso presenta una estructura cortical densa y una trabecular porosa, con poros que van desde la decena de micrones hasta tamaños milimétricos que permiten la vascularización e infiltración de células. Reproducir esta porosidad con métodos tradicionales de conformación es difícil, por lo que se investiga la impresión 3D de pastas cerámicas. El control de la viscosidad y el tiempo de fraguado mediante aditivos es clave para lograr una buena extrudabilidad y fidelidad de impresión.

El objetivo general de este trabajo es evaluar y comparar las propiedades mecánicas, morfológicas y reológicas de pastas de fosfato de calcio formuladas para ser utilizadas en la impresión de andamios para regeneración ósea. También, se busca determinar la pasta óptima en términos de fidelidad de impresión y propiedades mecánicas.

Desarrollo

Metodología

Se estudiaron tres pastas con base de fosfato monobásico de calcio monohidratado (MCPM, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$), fosfato β-tricálcico $Ca_3(PO_4)_2$ y ácido hialurónico de alto peso molecular, con ácido cítrico como retardante en concentraciones 0,25 M (pasta A25), 0,50 M (pasta A50) y un sistema de citrato de sodio 0,25 M con vidrio bioactivo 45S5 como retardante (pasta C4).

Las pastas fueron formuladas en placas de Petri, transferidas a moldes cilíndricos de 6 mm de diámetro y 14 mm de altura y fraguadas por más de un día para ser sometidas a ensayos de compresión longitudinal, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

También, se estudió el comportamiento reológico de las pastas durante su fraguado en un ensayo oscilatorio en reómetro, analizando el tiempo inicial de fraguado según el onset de la región lineal del gráfico de módulo de almacenamiento G' en función del tiempo.

Se estudió la fidelidad de impresión (Pr) en una impresora 3D basada en extrusión, imprimiendo mallas de 16 cuadrados en un área de 20 mm por 20 mm. Se comparó el perímetro (P) con el área (A) de cada hueco según $Pr = P^2/16A$.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados

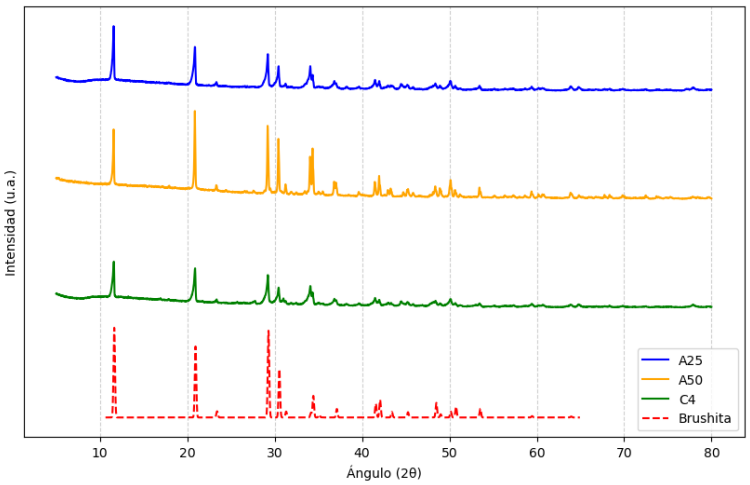


Figura 1: Patrones de difracción de rayos X de distintas formulaciones de pastas óseas fraguadas al aire: pasta A25 (azul), A50 (naranja) y C4 (verde). Patrón de brushita teórico (rojo).

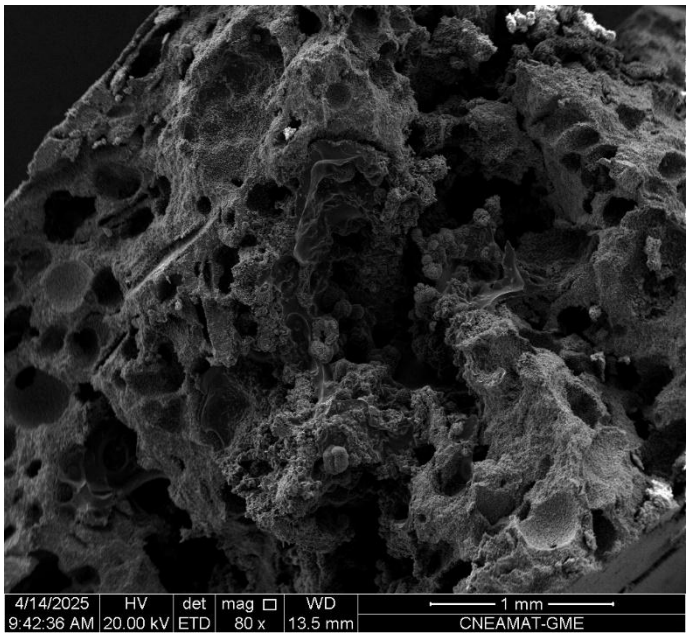


Figura 2: Imagen de microscopía electrónica de barrido de la Pasta A50 fraguada al aire, superficie de fractura con poros.

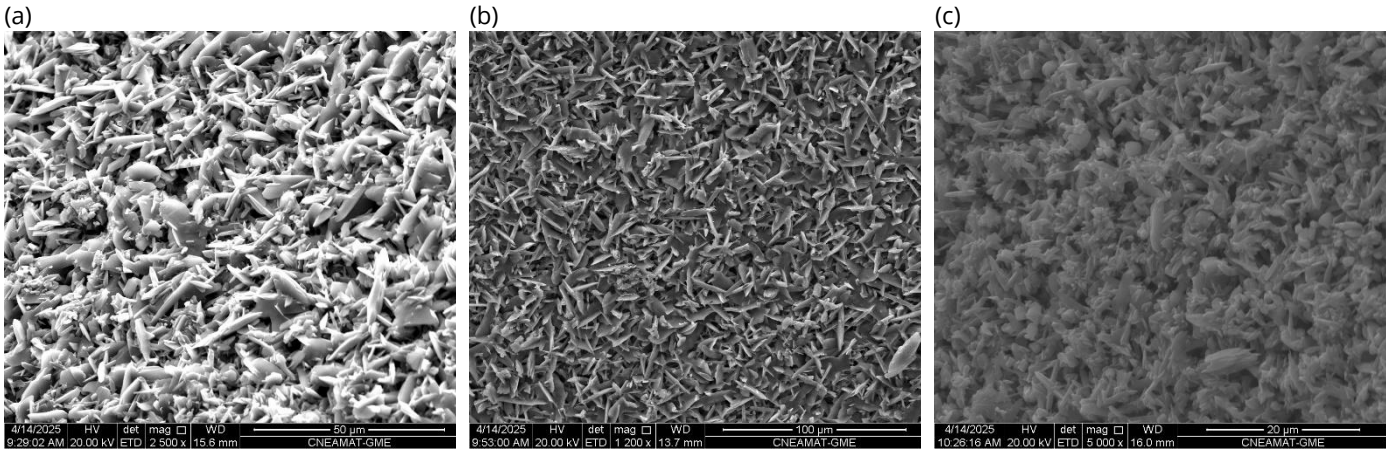


Figura 3: Imágenes de microscopía electrónica de barrido, morfología acicular de las pastas (a) A50, (b) A50 y (c) C4.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

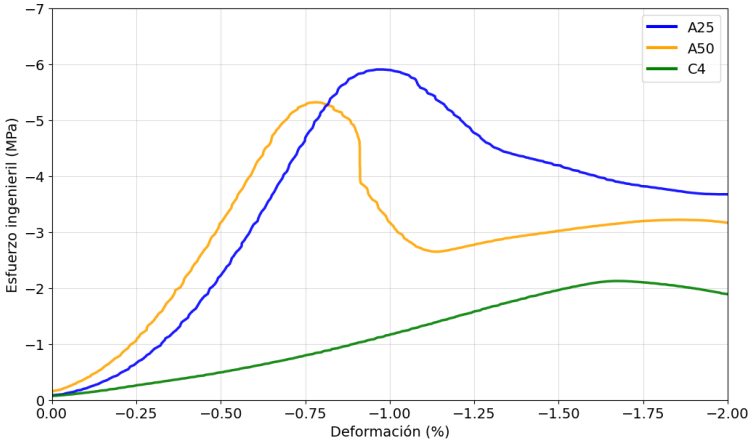


Figura 4: Ensayos de compresión, curvas representativas de pastas A25 (azul), A50 (naranja) y C4 (verde). Esfuerzo respecto la sección inicial (ingenieril) en función de la deformación porcentual respecto al largo inicial.

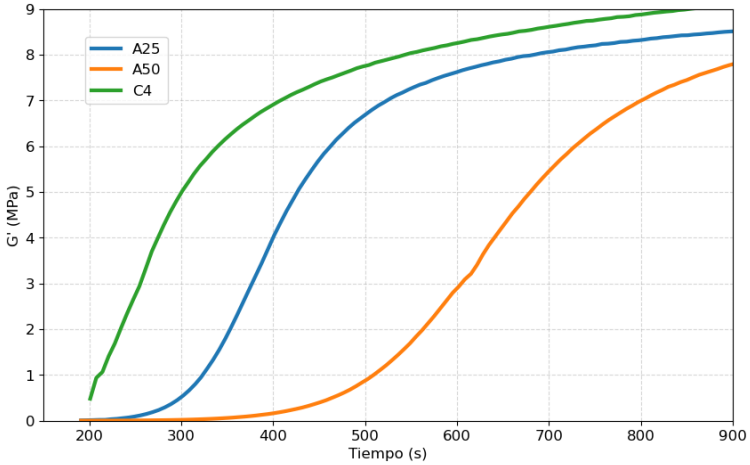


Figura 5: Evolución del proceso de fraguado de pastas con distinta concentración de ácido cítrico y sistema con citrato de sodio y biovidrio, evaluado con ensayo oscilatorio en reómetro a partir de analizar cambios el módulo de almacenamiento G' en función del tiempo.

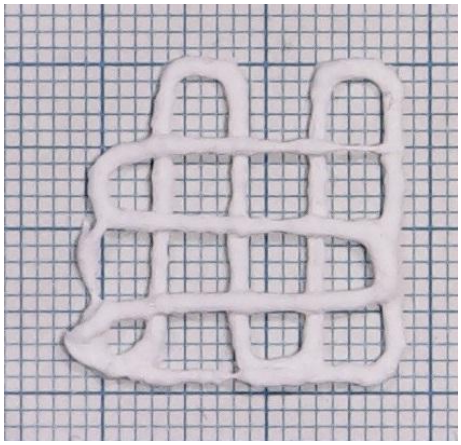


Figura 6: Grilla de impresión de pasta A50, boquilla de 1 mm.

Los análisis por difracción de rayos X de las pastas confirman que el principal producto de reacción en las tres formulaciones estudiadas en profundidad es el DCPD o brushita (Fig. 1), fase esperada dado el pH ácido de la reacción (Mirtchi et al., 1989). Las formulaciones con ácido cítrico (0.25 M y 0.50 M) y citrato de sodio/biovidrio mostraron microestructuras porosas de 100–200 µm de diámetro de poro (Fig. 2), adecuadas para vascularización

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

y crecimiento tisular (Cooper et al., 2016; Espanol et al., 2009). Las pastas con ácido cítrico presentaron cristales aciculares de brushita más grandes (10–30 µm) frente a la formulación con citrato/biovidrio (3–6 µm) (Fig. 3), pero en el ensayo de compresión (Fig. 4) presentaron resistencias a compresión similares (5 MPa), dentro del rango del hueso trabecular (1,9–10 MPa) (Moussi et al., 2022). La pasta con citrato/biovidrio tuvo menor resistencia (3 MPa) y un tiempo de fraguado más corto (2,8 min), inferior al clínicamente manejable (5–10 min) (Bohner et al., 1996), mientras que el ácido cítrico aumentó el tiempo de fraguado (5,5–8,3 min) (Fig. 5).

En impresión 3D, la mejor fidelidad (Pr = 1,01) se logró con ácido cítrico 0,50 M y boquilla de 1 mm (Fig. 6), aunque limitaciones técnicas afectaron la reproducibilidad (Paxton et al., 2017).

Conclusiones

Las pastas de fosfato de calcio con ácido hialurónico demostraron potencial para aplicaciones en ingeniería de tejidos óseos. Las formulaciones con ácido cítrico (0,25 M y 0,50 M) presentaron microestructuras porosas adecuadas para crecimiento tisular, donde la concentración 0,25 M produjo cristales de brushita más pequeños (10-15 µm) frente a 0,50 M (20-30 µm), aunque con resistencias a compresión similares (~5 MPa) dentro del rango del hueso trabecular. La pasta con citrato de sodio y biovidrio mostró menor resistencia (3 MPa) y tiempo de fraguado más corto (2,8 min). En impresión 3D, la mejor fidelidad se obtuvo con ácido cítrico 0,50 M y boquilla de 1 mm, destacando la influencia de parámetros de procesamiento en el resultado final. Los resultados indican que estas formulaciones son prometedoras, aunque se requiere mayor optimización de los protocolos de impresión y estudios adicionales para evaluar su comportamiento in vivo y la relación entre propiedades reológicas y calidad de impresión.

Referencias

Bohner, M., Lemaître, J., & Ring, T. A. (1996). Effects of Sulfate, Pyrophosphate, and Citrate Ions on the Physicochemical Properties of Cements Made of β-Tricalcium Phosphate-Phosphoric Acid-Water Mixtures. *Journal of the American Ceramic Society*, *79*(6), 1427–1434. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08746.x

Cooper, D. M. L., Kawalilak, C. E., Harrison, K., Johnston, B. D., & Johnston, J. D. (2016). Cortical Bone Porosity: What Is It, Why Is It Important, and How Can We Detect It? *Current Osteoporosis Reports*, *14*(5), 187–198. https://doi.org/10.1007/s11914-016-0319-y

Espanol, M., Perez, R. A., Montufar, E. B., Marichal, C., Sacco, A., & Ginebra, M. P. (2009). Intrinsic porosity of calcium phosphate cements and its significance for drug delivery and tissue engineering applications. *Acta Biomaterialia*, *5*(7), 2752–2762. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.03.011

Mirtchi, A. A., Lemaître, J., & Terao, N. (1989). Calcium phosphate cements: study of the β-tricalcium phosphate - monocalcium phosphate system. *Biomaterials*, *10*(7), 475–480. https://doi.org/10.1016/0142-9612(89)90089-6

Moussi, H., Weiss, P., Le Bideau, J., Gautier, H., & Charbonnier, B. (2022). Injectable macromolecule-based calcium phosphate bone substitutes. *Materials Advances*, *3*(15), 6125–6141. https://doi.org/10.1039/d2ma00410k

Paxton, N., Smolan, W., Böck, T., Melchels, F., Groll, J., & Jungst, T. (2017). Proposal to assess printability of bioinks for extrusion-based bioprinting and evaluation of rheological properties governing bioprintability. *Biofabrication*, *9*(4), 044107. https://doi.org/10.1088/1758-5090/aa8dd8

Schemitsch, E. H. (2017). Size Matters: Defining Critical in Bone Defect Size! *Journal of Orthopaedic Trauma*, *31*(10), S20–S22. https://doi.org/10.1097/BOT.0000000000000978

TÓPICO 08

Materiales para el agro y la industria alimenticia

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Nitruración iónica de AISI 316L: influencia de los parámetros de proceso en el comportamiento al desgaste y a la corrosión

Plasma nitriding on AISI 316L: influence of process parameters on wear and corrosion resistance

Presentación: 26/09/2025

Ariana Mendelevich[1]
mendelevichari@gmail.com

Tutora: Eugenia Laura Dalibón[1]

1. Grupo de Ingeniería en Superficies (GIS), Facultad Regional Concepción del Uruguay, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

Resumen

Los aceros inoxidables austeníticos se caracterizan por su buena resistencia a la corrosión e integridad mecánica en ambientes agresivos, debido a su elevado contenido de cromo y níquel. La nitruración iónica, como tratamiento superficial, promueve la difusión de nitrógeno y genera una capa de austenita expandida. El objetivo de este trabajo es analizar y comparar el comportamiento al desgaste y a la corrosión de distintas muestras de AISI 316L nitruradas por plasma en distintas condiciones de tiempo, temperatura y atmósfera reactiva.

Los resultados muestran que el tratamiento de larga duración mejora significativamente la dureza y la resistencia al desgaste en comparación con el acero sin tratar. Por otro lado, las muestras procesadas durante menor tiempo también evidencian mejoras notables, particularmente en la resistencia a la corrosión respecto a las muestras sometidas al tratamiento más prolongado.

Palabras clave: acero inoxidable austenítico, nitruración iónica, desgaste, corrosión.

Abstract

Austenitic stainless steel is characterized by good corrosion resistance and mechanical integrity in aggressive environments, due to its high chromium and nickel content. Ion nitriding, as a surface modification treatment, promotes nitrogen diffusion, resulting in an expanded austenitic phase. The aim of this work is to analyze and compare the corrosion and wear behavior of different AISI 316L samples nitrided under different time, temperature and reactive atmosphere conditions.

Results show that the longer treatment significantly improves hardness and wear resistance compared to the untreated material. In contrast, samples subjected to shorter treatments also exhibit notable improvements, particularly in corrosion resistance, when compared to the sample processed for longer durations.

Keywords: austenitic stainless steel, ion nitriding, wear, corrosion.

Introducción

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Los aceros inoxidables austeníticos se emplean extensamente en diversas aplicaciones industriales debido a su elevada resistencia a la corrosión, atribuida a la formación de una película superficial pasiva. No obstante, su baja dureza y deficiente comportamiento tribológico pueden comprometer la vida útil de los componentes cuando están expuestos a mecanismos de desgaste severo (Borgioli et al., 2005).

La ingeniería de superficies de aceros inoxidables austeníticos se ha establecido como una herramienta fundamental para optimizar el comportamiento tribológico del material base, en particular su resistencia al desgaste, complementando así su integridad mecánica en ambientes corrosivos (Borgioli et al., 2005).

Uno de los tratamientos termoquímicos que puede utilizarse es la nitruración, enfocada en mejorar las propiedades de la superficie de metales ferrosos, como el acero, en el que por difusión de N se altera su microestructura (Fernandes et al., 2010).

En el caso de los aceros inoxidables austeníticos, los procesos de nitruración producen una capa de solución sólida sobresaturada metaestable, conocida como austenita expandida o fase S. Esta capa se caracteriza por tener una alta dureza (cerca de 5 veces el valor del sustrato), con una concentración de nitrógeno de 30 a 40% atómico (Bell, 2008). Esto produce la distorsión de la red de la matriz austenítica, un aumento de las tensiones residuales y, consecuentemente, aumento de la dureza y mejora en las propiedades tribológicas.

Mientras que el tratamiento a altas temperaturas acelera la difusión intersticial de átomos de N, también se acelera la difusión sustitucional de Cr. Para evitar la formación de fases de nitruro de cromo, que son perjudiciales para la resistencia a la corrosión del material, los tratamientos termoquímicos suelen realizarse como procesos de baja temperatura, del orden de 400 °C a 500 °C, lo cual, sin embargo, también depende de la duración y condiciones del tratamiento (Jafarpour et al., 2024).

Diversos estudios han abordado la nitruración de aceros inoxidables bajo distintas condiciones de proceso, analizando su influencia en la capa modificada (Borgioli et al., 2005; Menthe et al., 2000; Fernandes et al., 2010). Si bien se reconoce que el nitrógeno puede beneficiar la resistencia a la corrosión (Fossati et al., 2006), ciertos parámetros pueden perjudicarla. Por ello, resulta clave ajustar las condiciones del tratamiento para mejorar propiedades como la dureza y la resistencia al desgaste sin comprometer la resistencia a la corrosión.

En este trabajo se comparan dos tratamientos de nitruración iónica con descarga DC pulsada, uno en un equipo industrial, en un proceso de 20 horas, y otro en un equipo experimental, en un proceso de 4 horas. Se analiza la influencia de las condiciones de tratamiento, especialmente la duración, sobre las características microestructurales, mecánicas y de resistencia a la corrosión de la capa superficial.

Desarrollo

Materiales y métodos

El material base utilizado para el desarrollo de esta investigación fue acero inoxidable comercial AISI 316L, que posee bajo contenido de carbono, del orden del 0,03%, cromo entre un 16 a 18%, níquel entre un 10 a 14% y un máximo de molibdeno de 2 a 3%.

Las superficies de las muestras de ambos grupos, cortadas de barras de 25 mm de diámetro, fueron lijadas con papel de SiC hasta una granulometría 1000 y pulidas con pasta de diamante de 1 ⌈m. A continuación, fueron nitruradas en distintas condiciones. El primer tratamiento, denominado N_4, fue realizado en un reactor de plasma pulsado de corriente continua, con un volumen dentro de la cámara de aproximadamente $1m^3$, en la Universidad Técnica de Bergakademie, Freiberg, Alemania. El proceso se realizó a una temperatura de 430°C durante 4 horas, en una atmósfera compuesta por 50% H_2- 50% N_2. El segundo grupo de muestras, denominado N_{20}, fue nitrurado en un reactor industrial de la Empresa IONAR S.A. a una temperatura de 420°C durante 20 horas, en una mezcla gaseosa de 20% N_2 - 80% H_2.

Se realizaron cortes en algunas muestras que fueron luego incluidas en resina fenólica, seguidas de un proceso de lijado y pulido con pasta de diamante de 1 µm. La microestructura de las capas modificadas se examinó utilizando un microscopio óptico (MO). Se midió dureza superficial de la capa tratada a través del microdurómetro Shimadzu con indentador Vickers, utilizando cargas de 25 y 50 gramos, con un tiempo de indentación de 10 segundos.

Para analizar el comportamiento al desgaste de las muestras se llevaron a cabo pruebas de deslizamiento rotacional tipo Pin-on-Disk según la Norma ASTM G99, utilizando como contraparte una bolilla de compuesto cerámico (Al_2O_3) de 6 mm de diámetro, cargas normales de 3 N y distancias lineales recorridas de 500 m con radios de trayectoria de 6 mm. Se midió el coeficiente de fricción en función de la distancia para cada muestra. Posteriormente, se empleó un rugosímetro para obtener los perfiles de las huellas de desgaste y así calcular el volumen desgastado. Además, se realizaron ensayos de abrasión de un cuerpo del tipo Scratch Test (ASTM G171-03), utilizando un indentador cónico de diamante. Las cargas empleadas fueron de 20 y 50 N, con una trayectoria

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

de 5 mm y una velocidad constante de 10 mm/min. Con el objetivo de analizar los resultados de los ensayos se tomaron perfiles de las huellas, para examinar el daño causado en las muestras.

Los ensayos electroquímicos se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica en una celda de tres electrodos, utilizando como electrolito NaCl al 3,5%. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado (SCE) y un alambre de platino como contraelectrodo. La velocidad de barrido de potencial en los ensayos fue de 0,25 mV/s y el límite superior de corriente se estableció en 500 µA y 3000 mV en cuanto a tensión. Se tomaron micrografías ópticas de las muestras antes de comenzar el ensayo y posterior a su finalización, con el objetivo de comparar los mecanismos de corrosión presentes en la capa superficial. Todos los resultados extraídos se compararon con una muestra patrón de acero AISI 316L.

Microestructura y dureza

El espesor de la capa modificada, determinado mediante MO, fue de (5,21 ± 0,29) µm para las muestras N_4 y de (14,44 ± 0,24) µm para las muestras N_{20}, tal como se muestra en la Fig. 1.

En ambas micrografías se observa una estructura homogénea correspondiente a austenita expandida (γN), con un frente de capa homogéneo y bien definido, en concordancia con las características típicamente reportadas en la bibliografía (Borowski y Kulikowski, 2020). Esta capa, comúnmente denominada “capa blanca” debido al color que adquiere tras el ataque con reactivo Marble, corresponde a una solución sólida sobresaturada de nitrógeno —también conocida como “fase S”—(Spies et al., 2010). En la capa de mayor espesor se identifican irregularidades y discontinuidades que no se observan en la de menor espesor.

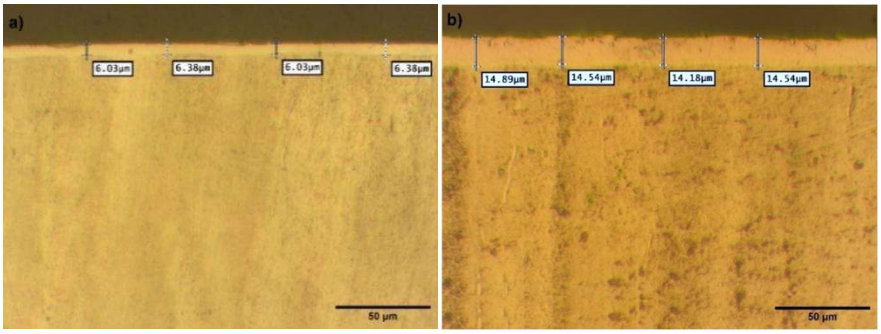


Figura 1. Micrografías ópticas de la sección transversal: a) N_4, b) N_{20}.

Con el objetivo de obtener resultados de la dureza superficial se utilizó un microdurómetro con indentador Vickers, con cargas de 25 y 50 gramos, donde se obtuvieron los resultados ilustrados en la Fig. 2. La variación de carga busca obtener una menor profundidad de penetración y así disminuir la influencia del sustrato en el resultado.

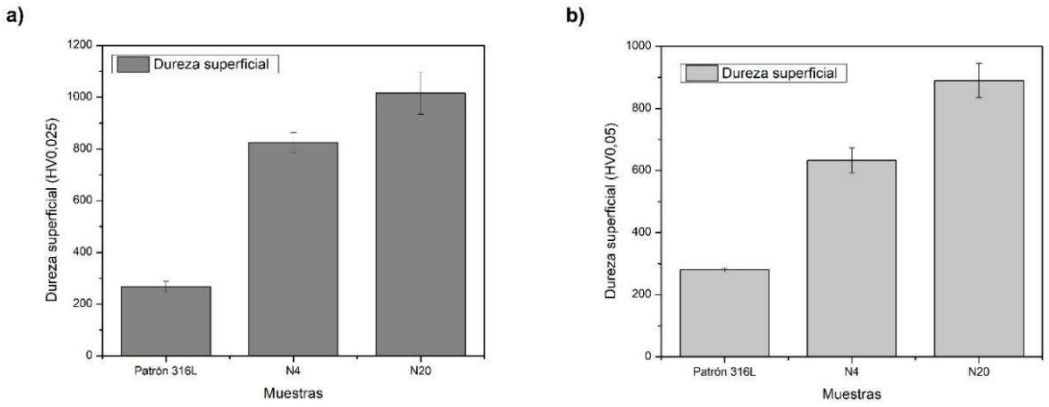


Figura 2. Resultados de dureza superficial con carga de: a) 25 gr, b) 50 gr.

En ambos casos, las muestras nitruradas presentaron una dureza mayor que el acero sin tratar. Las muestras nitruradas en un tratamiento de 20 h alcanzaron aproximadamente 1000 HV, mientras que para el de 4 h, 800 HV, con una carga de 25 gr. Para las muestras N_4 y N_{20} los valores de dureza alcanzados son 2,2 y 3,2 veces mayores que para el acero no tratado, respectivamente.

Este resultado se atribuye al efecto del tiempo de tratamiento sobre la difusión de nitrógeno en la estructura austenítica, al prolongarse la nitruración, se favorece la penetración del nitrógeno y se forma una capa endurecida más gruesa, lo que eleva la dureza superficial (Menthe et al., 2000).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Comportamiento al desgaste

En las pruebas de Pin-on-Disk, todas las muestras nitruradas mostraron una mejor resistencia al desgaste que las muestras no tratadas. Como se puede apreciar en la Fig. 3a, la pérdida de volumen relevada en las muestras nitruradas es aproximadamente dos órdenes de magnitud menor que en las muestras sin tratamiento, bajo las mismas condiciones de ensayo. Estos resultados son consistentes con lo reportado previamente en la literatura (Sun y Bell, 1998; Li y Bell, 2004).

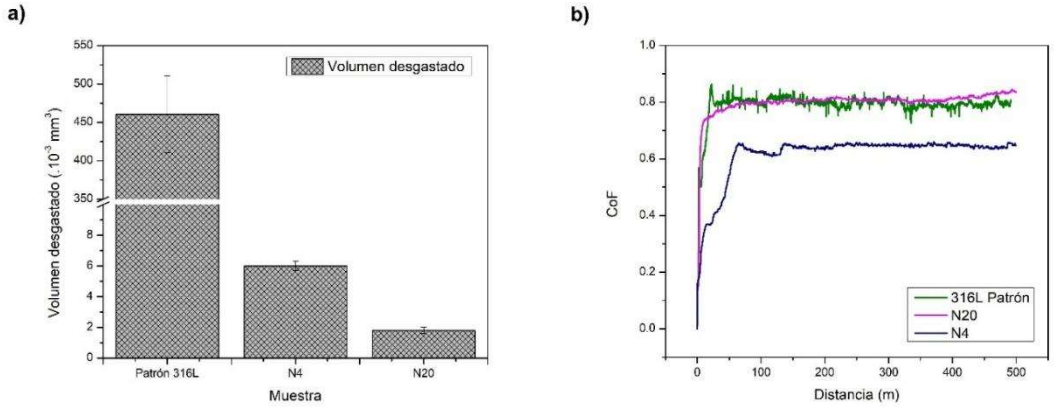


Figura 3. a) Volumen desgastado en ensayos de Pin-on-Disk, b) Coeficiente de fricción.

El valor del coeficiente de fricción (CoF) de las muestras tratadas en el ensayo de 20 horas fue aproximadamente 0,2 mayor que el de la muestra N_4, como puede observarse en la Fig. 3b. Considerando que la fuerza de fricción puede originarse por abrasión, corte y adhesión, en este caso, el aumento de abrasión se debe a partículas desprendidas de la capa nitrurada durante el ensayo (Dalibón et al., 2022). Aunque la muestra N_{20} presenta menor desgaste debido a su mayor dureza, estas partículas generan mayor abrasión local, elevando su coeficiente de fricción respecto a la muestra tratadas en el ensayo de menor duración.

La resistencia al desgaste de la capa nitrurada se incrementó en función del aumento en la duración del tratamiento. Bajo las condiciones de carga evaluadas, se evidencia una correlación directa entre la resistencia al desgaste, la dureza superficial y el espesor de la capa formada. Si bien la capa obtenida tras un tratamiento de 4 horas presenta un espesor significativamente menor en comparación con la correspondiente a 20 horas, es capaz de proporcionar una mejora sustancial en la resistencia al desgaste del acero sin tratar.

En las muestras nitruradas (Fig. 4a y 4b) se observan surcos suaves en la dirección del deslizamiento (scratching), junto con regiones más oscuras que podrían indicar desgaste oxidativo. En la muestra sin tratamiento el ancho de la huella y la deformación fue mayor que para las demás muestras (Fig. 4c).

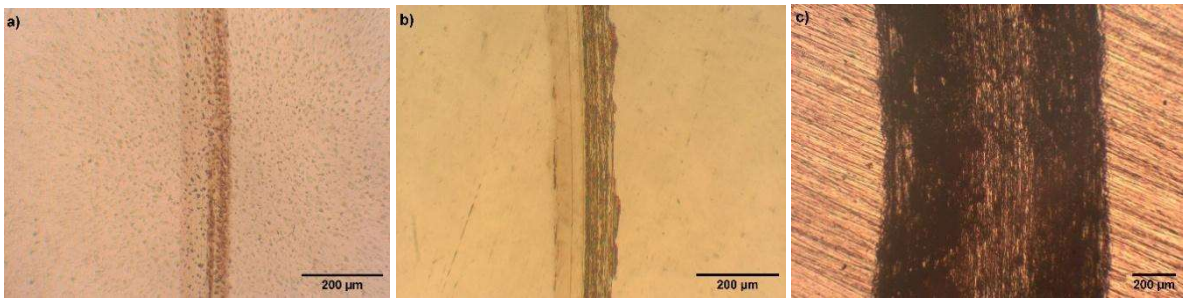


Figura 4. Huellas de Pin-on-Disk, a) N_4, b) N_{20}, c) Patrón 316L.

En los ensayos de Scratch Test, como se puede apreciar en la Fig. 3, todas las probetas ensayadas presentan una zona deformada, o de acumulación de material en los bordes debido a la deformación mecánica.

Se observa que la muestra N_{20} presenta huellas más superficiales y estrechas, especialmente para cargas elevadas, lo que indica una mayor resistencia al rayado, atribuida a su mayor dureza superficial y mejor respuesta frente a la deformación plástica. En cambio, las muestras N_4 y la muestra patrón exhiben huellas considerablemente más profundas, especialmente el acero sin tratar, lo que evidencia su baja resistencia mecánica superficial y mayor susceptibilidad al desgaste abrasivo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

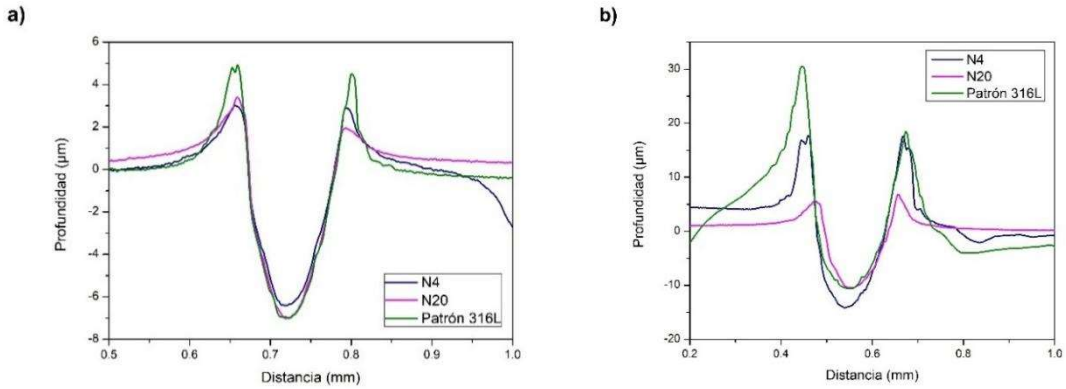


Figura 5. Perfil de las huellas de Scratch Test para a) 20N, b) 50N.

Según los perfiles de huella y los factores de abrasión presentados en la Tabla 1, se observa que en la muestra N_4, incluso bajo una carga de 20 N, se alcanzó la totalidad del espesor de la capa nitrurada. Esto resultó en un mecanismo de desgaste caracterizado por la combinación de deformación plástica y desprendimiento de material debido a la acción abrasiva (Li y Bell, 2004).

Tabla 1. Factor de abrasión para los ensayos de Scratch Test.

Muestra	$F_{ab,\ 20N}$	$F_{ab,\ 50N}$
N_4	0,45	0,53
N_{20}	0,61	0,20

Comportamiento a la corrosión

Considerando el comportamiento frente a la corrosión, se compararon ambos tratamientos con la muestra patrón. Las muestras N_4 mostraron una mejor resistencia dado que su potencial de corrosión y de ruptura (Erup) fueron más nobles y la densidad de corriente cuasi-pasiva fue menor, como puede observarse en la Tabla 2. En cualquier caso, las muestras nitruradas tuvieron una densidad de corriente cuasi-pasiva más baja que las muestras no tratadas a un mismo valor de potencial aplicado, es decir, presentaron mejor resistencia a la corrosión en este medio, como se muestra en la Fig. 4.

Tabla 2. Potenciales aplicados y resultados.

Muestra	Ecorr (mV)	Comportamiento	Erup-Ecorr (mV)
N_4	66	Potencial de ruptura: 351 mV Densidad de corriente quasi-pasiva: 0,6 µA/cm2	285
N_{20}	-62	Potencial de ruptura: 296 mV Densidad de corriente quasi-pasiva: 0,8 µA/cm2	358
Patrón 316L	-116	Potencial de ruptura: 305 mV Densidad de corriente quasi-pasiva: 1,1 µA/cm2	421

Las curvas de polarización de las muestras se ejemplifican debajo, comparando ambos tratamientos con la muestra patrón.

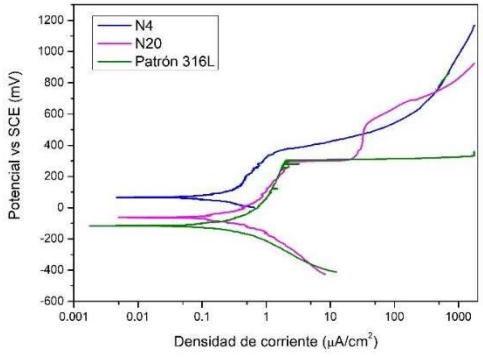


Figura 6. Curvas de polarización para el ensayo potenciodinámico.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El comportamiento menos noble a la corrosión de la capa de mayor espesor, ilustrados en la Tabla 2 y Fig. 6, podría estar asociado a la presencia de defectos o discontinuidades de la capa superficial observados en las micrografías (Fig. 1), que facilitarían la penetración del electrolito y el contacto de la solución corrosiva con el sustrato. Posterior a los ensayos, la superficie de las muestras fue analizada mediante MO. Las muestras tratadas presentaron pits de corrosión (Fig. 7a y 7b). La muestra patrón no solo presentó corrosión por picado, sino que además se encontró corrosión por crevice en la superficie.

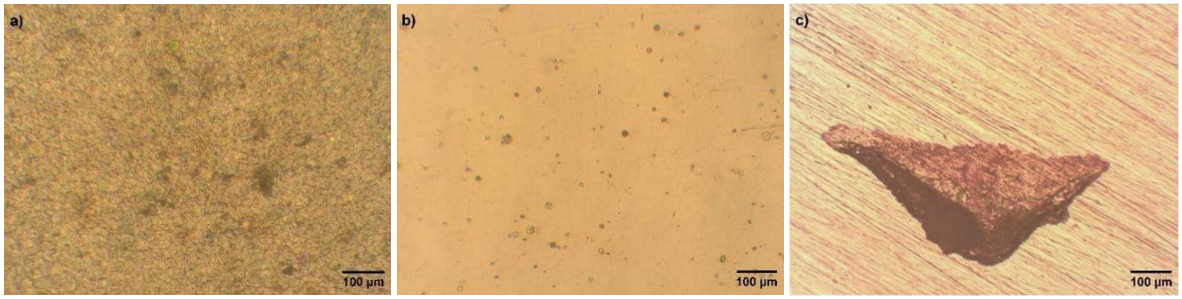


Figura 7. Micrografias opticas de la superficie de las muestras posterior al ensayo potenciodinámico: a) N_4, b) N_{20}, c) Patrón.

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten determinar que el tratamiento de nitruración con una duración de 20 horas presentó significativamente mejor comportamiento al desgaste que el acero AISI 316L nitrurado durante 4 horas, al igual que un considerable aumento de la dureza.

Por otro lado, las muestras N_4 presentaron mejor comportamiento a la corrosión y una mejora del comportamiento al desgaste con respecto al acero sin tratar. Considerando la diferencia de duración entre ambos tratamientos, los resultados obtenidos con un tiempo de tratamiento 5 veces menor son altamente satisfactorios y sugieren que, a nivel industrial, reducir el tiempo de proceso podría ser una opción eficiente sin comprometer las propiedades del material.

Referencias

Bell, T. (2008) Current Status of Supersaturated Surface Engineered S-phase Materials. Key Eng. Mater; 373-374.

Borgioli, F; Fossati, A; Galvanetto, E; Bacci, T. (2005). Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment temperature. Surf. and Coat. Tech; 200(7). doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.110

Borowski T; Kulikowski K. (2020). Influence of nitrided and nitrocarburised layers on the functional properties of nitrogendoped soft carbon-based coatings deposited on 316L steel under DC glow discharge conditions. Surf. and Coat. Tech; 92. doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125705

Dalibón, E. L; Prieto, G; Tuckart, W. R; & Brühl, S. P. (2022). Tribological behaviour of a hyperlox coating deposited over nitrided martensitic stainless steel. Surf. Topogr: Metrol. Prop; 10(3). doi: 10.1088/2051-672X/ac8946

Fernandes, F; Heck, S; Pereira, R.G; Lombardi, A; Casteletti, L.C. (2010). Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel. J. Achiev. Mater. Manuf. Eng; 20 (2).

Fossati, A; Borgioli, F; Galvanetto, E; Bacci, T. (2006). Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. Corros. Sci; 48. doi: 10.1016/j.corsci.2005.06.006

Jafarpour, S.M; Martin, S; Schimpf, C; Dalke, A; Biermann, H; Leineweber, A. (2024). Comparative Plasma Nitrocarburizing of AISI 316L and AISI 304 Steels Using a Solid Carbon Active Screen: Differences in the Developing Microstructures. Metall. Mater. Trans; 55. doi: 10.1007/s11661-024-07351-6

Menthe, E; Bulak, A; Olfe, J; Zimmermann, A; & Rie, K.T. (2000). Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. Surf. and Coat. Tech. doi: 10.1016/S0257-8972(00)00930-0

Li, C. X; Bell, T. (2004). Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. Wear, 256(11–12). doi: 10.1016/j.wear.2003.07.006

Spies, H.J; Eckstein, C; Biermann, H; Franke, A. Corrosion behaviour of stainless steels after low temperature thermochemical treatment. Materialwiss. Werkst. 2010, 41.

Sun, Y; Bell, T. (1998). Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel. Wear, 218(2). doi: 10.1016/S0043-1648(98)00199-9

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Microestructura y comportamiento al desgaste de un recubrimiento de matriz metálica reforzada con WC

Microstructure and wear behavior of a WC-reinforced metal matrix coating

Presentación: 26/09/2025

Carolina García Díaz[1]
cgarciadiaz@frsn.utn.edu.ar

Director: José L. García[2]**, Co-director: Edgardo R. Benavídez**[1]

1. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, Departamento de Metalurgia, San Nicolás de los Arroyos, Buenos Aires, Argentina.
2. AB Sandvik Coromant R&D, Lerkrogsvägen 19, SE-126 80 Stockholm, Sweden.

Resumen

Se analizó un recubrimiento de matriz metálica reforzada con WC, aplicado sobre acero SAE 15B30 mediante calentamiento inductivo y temple. Algunas muestras fueron sometidas a granallado pos-deposición, mientras que otras se conservaron sin tratamiento. Se realizaron ensayos de desgaste según la norma ASTM G65 en ambas condiciones. Las huellas resultantes fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido con análisis EDS y microscopía confocal. Se evalúa el efecto del granallado sobre el comportamiento frente al desgaste, analizando los mecanismos de pérdida de material y la integridad del recubrimiento.

Palabras clave: recubrimiento, compuesto de matriz metálica reforzada, WC, granallado, desgaste abrasivo

Abstract

A WC-reinforced metal matrix coating was analyzed. The coating was applied on SAE 15B30 steel using induction heating followed by quenching. Some samples were subjected to post-deposition shot peening, while others were left untreated. Wear tests were performed according to ASTM G65 on both conditions. The resulting wear tracks were characterized by scanning electron microscopy (SEM) with EDS analysis and confocal microscopy. The effect of shot peening on wear performance was evaluated by analyzing material loss mechanisms and coating integrity.

Keywords: coating, reinforced metal matrix composite, WC, shot peening, abrasive wear

Introducción

Las herramientas agrícolas modernas están expuestas a condiciones de trabajo altamente abrasivas, debido al contacto constante con suelos que contienen partículas duras y a la presencia de cargas de impacto variables. Para mejorar su desempeño y prolongar su vida útil, se ha implementado el uso de recubrimientos de matriz metálica reforzada con partículas duras como los carburos de tungsteno (WC), conocidos por su elevada dureza y resistencia al desgaste (Stachowiak & Batchelor, 2013).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La técnica de deposición mediante calentamiento inductivo seguida de un tratamiento térmico de temple permite obtener recubrimientos con buena adherencia y consolidación sobre aceros de bajo carbono como el SAE 15B30, optimizando así la resistencia al desgaste abrasivo (Davis, 2000). Sin embargo, el desempeño tribológico de estos recubrimientos no depende únicamente de su composición y proceso de aplicación, sino también de su estado superficial y de las condiciones inducidas por tratamientos posteriores, como el granallado.

El granallado superficial se emplea como tratamiento mecánico para modificar la topografía y generar tensiones residuales de compresión, mejorando la resistencia al inicio y propagación de grietas, y favoreciendo la resistencia al desgaste en diversos sistemas metalúrgicos (Lara et al., 2020). En este contexto, resulta de interés evaluar cómo este tratamiento afecta el comportamiento frente al desgaste de recubrimientos comerciales aplicados a herramientas sometidas a ambientes abrasivos.

El presente trabajo analiza la microdureza, microestructura y las huellas de desgaste generadas según la norma ASTM G65 en recubrimientos de matriz metálica reforzada con WC, aplicados sobre acero SAE 15B30 mediante inducción y temple, en condiciones con y sin granallado pos-deposición. Se emplean técnicas de microscopía electrónica de barrido con espectroscopía EDS, microscopía confocal y medición de microdureza Vickers para evaluar la integridad de los recubrimientos.

Desarrollo

Materiales y métodos

Para el presente trabajo se utilizaron seis muestras de acero SAE 15B30 de dimensiones 76 mm × 25 mm × 8 mm. Cuatro de estas muestras fueron recubiertas con un compuesto comercial en polvo de matriz metálica reforzada, cuya formulación se detalla en la Tabla 1. La granulometría del polvo utilizado presentó una distribución de tamaños de partículas entre 10 y 800 µm, con un valor de D_{10} de 87 µm, D_{50} de 225 µm y D_{90} de 450 µm, lo que indica una distribución de tipo normal con tamaño medio de partícula en el orden de 225 µm.

Tabla 1. Composición química del polvo del compuesto de matriz metálica utilizado.

Elemento/ Compuesto	C	Cr	WC	Mn	Si	B4C	Fe
[% en peso máx.]	4,5	37,0	15,0	2,0	2,0	1,0	balance

El polvo fue aplicado a temperatura ambiente y consolidado a alta temperatura mediante calentamiento inductivo y temple. Para ello se utilizó un equipo de inducción de alta frecuencia marca Termotrónica, operando a una frecuencia de 475 kHz, con una potencia aproximada de 75 kW. El espesor promedio de las capas recubiertas fue de 1,5 mm. Las dos muestras restantes no fueron recubiertas y se utilizaron como condición patrón. Estas muestras fueron sometidas al mismo tratamiento térmico de calentamiento inductivo y temple. Adicionalmente, dos de las cuatro muestras recubiertas fueron sometidas a un tratamiento superficial de granallado durante 4 minutos, utilizando granalla esférica de acero tipo S460H (CyM Materiales S.A.) con una granulometría comprendida entre tamices N°10 (pasante) y N°18 (96 % retenido), correspondiente a una apertura de 1 mm, y una dureza de 392–528 HV (40–51 HRC).

La resistencia al desgaste abrasivo se midió realizando ensayos según norma ASTM G65 de arena seca y rueda de goma del Grupo de Ingeniería de Superficies de la Facultad Regional Concepción del Uruguay (GIS-FRCU), empleando como abrasivo arena silícea de granulometría AFS 70 y aplicando 65 N de carga durante 20 min (distancia recorrida 6380 m). Se evaluó la resistencia a la abrasión mediante la pérdida de masa analizando los pesos antes y después de los ensayos en una balanza analítica de 0,1 mg de resolución. Se realizaron dos ensayos por cada una de las muestras recubiertas y dos sustratos de acero SAE 15B30 templado sin recubrir (patrón de comparación).

Las huellas de desgaste se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un equipo Crossbeam 550 de Carl Zeiss con espectrómetro EDS. Además, se empleó un microscopio confocal Olympus LEXT para caracterizar la topografía superficial en 3D y evaluar los parámetros de rugosidad antes y después del desgaste a 1070x, mediante el software LEXT analizando 10 líneas de rugosidad por condición. Para la caracterización de la topografía superficial de las muestras, se realizó mediante mediciones de rugosidad sobre un área aproximada de 0,07 mm^2, con un intervalo de muestreo entre líneas de 20 µm, se seleccionaron los parámetros Ra (rugosidad media aritmética) y Rz (altura promedio de los cinco mayores picos y valles), definidos por la norma ISO 4287.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se prepararon muestras cortando secciones longitudinales correspondientes al acero base y al recubrimiento. Estas muestras fueron desbastadas con papeles de SiC y pulidas con pasta de diamante de hasta 1 µm. Se determinó la microdureza Vickers (HV0.3) en la sección transversal de muestras pulidas, tanto en el acero base como en el recubrimiento, utilizando un microdurómetro Leco LM-300AT. Se realizaron un total de 35 mediciones, 5 en el acero base y 30 en el recubrimiento, con una carga de 0,3 kg y un tiempo de permanencia de la carga de 10 s.

Resultados y discusiones

En la Tabla 2 se presenta la pérdida de masa promedio obtenida en los ensayos de desgaste abrasivo realizados conforme a la norma ASTM G65, para las tres condiciones evaluadas: (i) recubrimiento sin granallar, (ii) recubrimiento granallado y (iii) acero SAE 15B30 templado sin recubrimiento (patrón). Cada condición fue evaluada mediante dos mediciones, cuyos valores individuales, promedios, desviaciones estándar y errores relativos se detallan en la tabla.

Tabla 2. Pérdida de masa y parámetros estadísticos obtenidos en los ensayos de desgaste abrasivo.

Muestra	Pérdida de masa - Medición 1 [mg]	Pérdida de masa - Medición 2 [mg]	Promedio [mg]	Desvío estándar	Error relativo [%]
Recubrimiento sin granallar	32,6	28,9	30,7	2,6	8,4
Recubrimiento granallado	46,2	37,9	42,1	5,9	13,9
Patrón	71,1	68,9	70,0	1,5	2,2

El mayor desgaste se observó en la muestra patrón, reflejando una menor resistencia del acero templado frente al desgaste abrasivo en ausencia de recubrimiento. En comparación, las muestras recubiertas presentaron una mejora significativa en la resistencia al desgaste, reduciendo la pérdida de masa en 56 % para el recubrimiento sin granallar y en 40 % para el recubrimiento granallado, respecto del patrón. Los errores relativos son menores al 15%. Estas variaciones son aceptables dado a que se ha reportado que en ensayos de desgaste abrasivo ASTM G65, realizados sobre materiales heterogéneos o recubrimientos, errores relativos de hasta un 15 % pueden considerarse razonables y representativos de la naturaleza del sistema (Guénard et al., 2020). Asimismo, si bien la norma ASTM G65 no define explícitamente límites de dispersión aceptables, su uso extensivo en la evaluación comparativa de recubrimientos permite interpretar como válidos aquellos resultados cuya repetibilidad se encuentra dentro de estos márgenes (ASTM International, 2016).

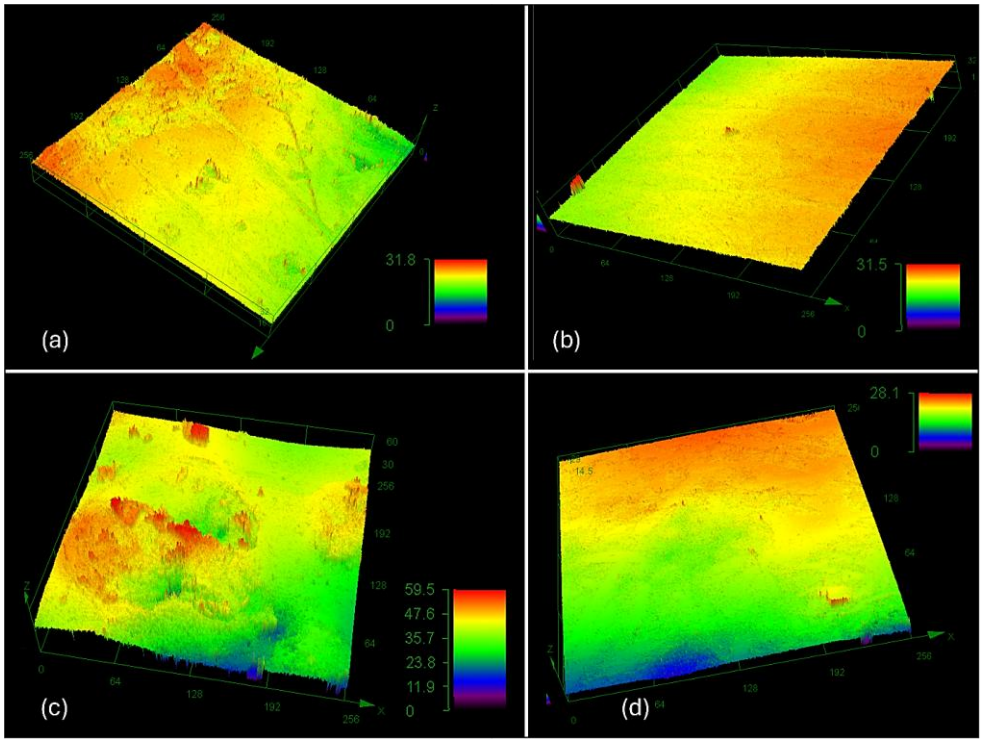


Figura 1. Topografía del recubrimiento (a) sin granallar previo al ensayo de desgaste; (b) sin granallar post desgaste; (c) granallado previo al ensayo de desgaste; (d) granallado post desgaste. Aumento de las imágenes: 1070x.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Las imágenes tridimensionales en color presentadas en la Fig. 1 corresponden a la topografía superficial de los recubrimientos analizados, obtenidas mediante microscopía confocal.

En cada caso, la superficie medida fue de 256 µm × 256 µm. La escala de colores visible en cada Fig. representa la altura relativa (eje Z) en micrómetros (µm), permitiendo visualizar los relieves de la superficie antes y después del ensayo de desgaste de manera cualitativa y comparativa. En las imágenes se puede apreciar que:

- el recubrimiento sin granallar virgen (sin desgastar, Fig. 1a) presenta una superficie relativamente uniforme, con pendiente suave y algunas irregularidades puntuales. Tras el desgaste (Fig. 1b), muestra una clara reducción de la rugosidad global y zonas con alisado significativo. No obstante, se observan depresiones irregulares localizadas y pequeños picos remanentes, lo que indica pérdida heterogénea de material y posible delaminación localizada del recubrimiento.
- en el recubrimiento granallado virgen (sin desgastar, Fig. 1c), se observa una superficie más rugosa y con mayor densidad de picos y valles respecto del recubrimiento sin granallar (Fig. 1a). La topografía muestra microrelieves más marcados debido a la acción del granallado. Después del desgaste (Fig. 1d), presenta una superficie más uniforme.

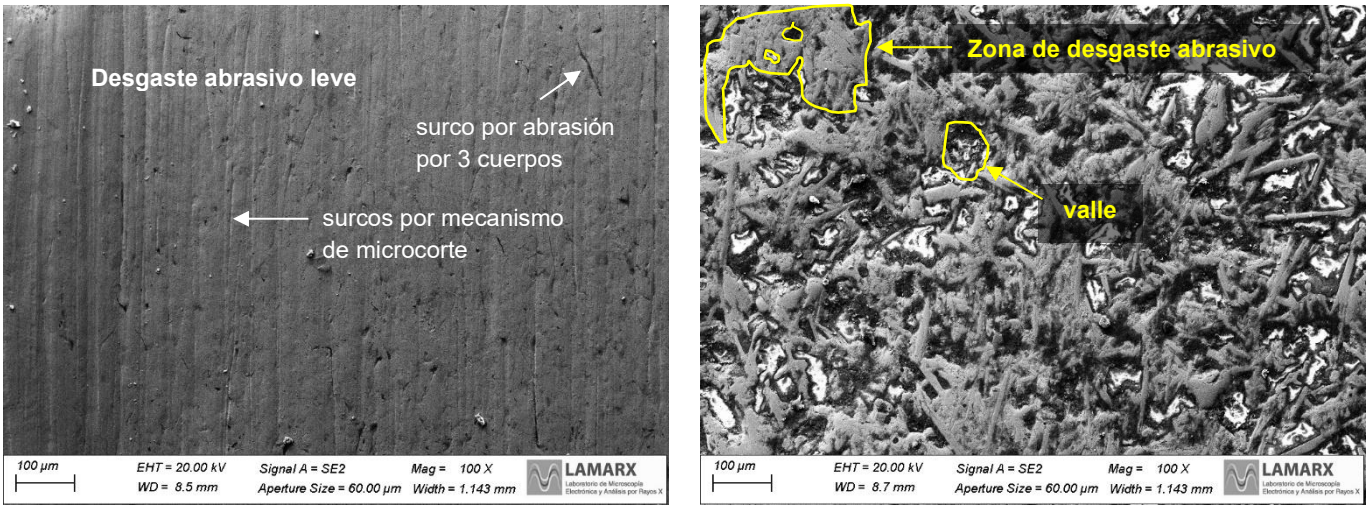
Los valores obtenidos para los parámetros Ra y Rz (Tabla 3) reflejan una rugosidad superficial de moderada a alta, con cierta dispersión entre las mediciones. Estos valores pueden correlacionarse con lo observado en las imágenes del microscopio confocal (Fig. 1).

Tabla 3. Rango de parámetros Ra y Rz para los 4 recubrimientos de interés.

Parámetro	Recubrimiento sin granallar		Recubrimiento granallado	
	Virgen [µm]	Desgastado [µm]	Virgen [µm]	Desgastado [µm]
Ra	0,4 – 0,9	0,4 – 0,5	0,8 – 3,1	0,3 – 0,6
Rz	3,9 – 8,9	3,2 – 4,2	5,8 – 25	3,2 – 6,5

El parámetro Ra se emplea ampliamente como descriptor general del estado superficial, permitiendo comparar la rugosidad global entre condiciones antes y después del desgaste. Por su parte, Rz ofrece una medida más representativa del relieve funcional, al ser menos sensible a valores atípicos y reflejar con mayor fidelidad los cambios inducidos por el desgaste abrasivo. En el caso de Ra, los resultados se ubicaron dentro de un rango estrecho, mientras que Rz mostró una mayor variabilidad, lo que indica la presencia de irregularidades más pronunciadas en términos de altura máxima del perfil. Esta variación es coherente con la naturaleza heterogénea de los recubrimientos, los cuales exhiben una superficie con picos y valles bien definidos. Los resultados muestran que, antes del ensayo, el recubrimiento granallado presentó valores de Ra y Rz muy superiores a los del recubrimiento sin granallar, lo cual es consistente con el incremento de rugosidad superficial inducido por el tratamiento mecánico. Tras el desgaste, ambas muestras mostraron una reducción en los valores de Ra y Rz, atribuible al alisado progresivo de la superficie por acción abrasiva.

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de las superficies ensayadas (Fig. 2) muestran diferencias marcadas en los mecanismos de desgaste entre las condiciones con y sin granallado.



(a) (b)

Figura 2. Micrografía SEM de la muestra (a) sin granallar y (b) granallada luego del ensayo de desgaste abrasivo (ASTM G65).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la micrografía correspondiente al recubrimiento sin granallar (Fig. 2a) se observan surcos definidos producto de micromecanizado (líneas paralelas), lo cual es indicativo de un mecanismo de desgaste abrasivo dominado por rayado (scratched) por los característicos surcos de microcorte que se aprecian en la Fig. 2a También se pueden apreciar algunas rayas que no están alineadas con la dirección del flujo de arena, lo que indica que también hay abrasión de 3 cuerpos (Stachowiak & Batchelor, 2014). Este tipo de desgaste se produce cuando las partículas abrasivas penetran y remueven material de la superficie, generando grietas subsuperficiales que evolucionan hacia el desprendimiento de fragmentos del recubrimiento (Zum Gahr, 1987; Stachowiak & Batchelor, 2014). Por otro lado, en la muestra granallada (Fig. 1c) se observa una superficie inicial más rugosa y heterogénea. La topografía resultante del granallado pudo haber favorecido una interacción no uniforme con las partículas abrasivas durante el ensayo, ya que los picos pudieron haber actudado como zonas preferenciales de contacto. En la imagen SEM se pueden distinguir zonas con desprendimiento irregular del recubrimiento (ver Fig. 2b). Tal como se esquematiza en la Fig. 3a, las partículas de arena silícea se incrustan en la rueda de goma y, junto con los debris generados, pudieron haber cortado los picos de la superficie, dejando un perfil más aplanado tras el ensayo (Fig. 3b). Estas irregularidades pudieron funcionar como trampas de partículas abrasivas o como sitios de inicio para la nucleación de grietas, intensificando la acción de desgaste por impactos repetidos y conduciendo a una mayor pérdida de masa (Roy & Venkataraman, 2001).

Figura 3. Esquema del proceso de desgaste en la muestra granallada durante el ensayo abrasivo (ASTM G65): (a) las partículas de arena silícea (en amarillo) se incrustan en la rueda de goma, actuando como elementos cortantes; en gris se representan los debris generados, mientras que las líneas punteadas marcan el nivel aproximado de corte de los picos de la superficie. (b) superficie de la muestra luego del ensayo, donde se observa que los picos de la rugosidad inicial fueron eliminados por la acción del abrasivo, dejando un perfil más aplanado.

Los resultados de microdureza Vickers obtenidos sobre la matriz metálica y la fase refuerzo (carburo) de los recubrimientos y el sustrato de acero, se presentan en la Tabla 4 y revelan diferencias significativas asociadas tanto a la presencia de los refuerzos como a los tratamientos superficiales aplicados.

Tabla 4. Valores de microdureza

		Sin granallar		Granallado	
		Promedio [kg/mm^2]	Desvío estándar	Promedio [kg/mm^2]	Desvío estándar
Recubrimiento	Matriz	604	80	662	120
	Carburo	1400	170	1440	200
Patrón	Acero 15B30	550	17	590	8

En primer lugar, dentro del recubrimiento, se observa que los refuerzos de carburo presentan valores de dureza notablemente superiores a los de la matriz metálica en ambas condiciones. En la condición granallada, tanto la matriz como los carburos evidenciaron un leve incremento en la microdureza promedio. Este incremento puede atribuirse al efecto de endurecimiento superficial inducido por el impacto repetido de las partículas durante el granallado, mecanismo conocido como endurecimiento por deformación (Lara et al., 2020). Sin embargo, también se observa un incremento en la dispersión de los valores, especialmente en la matriz del recubrimiento granallado, lo que sugiere una distribución más heterogénea de las tensiones residuales o de la microestructura tras el tratamiento. En cuanto al acero base (patrón), también se evidencia una diferencia entre ambas condiciones. Esto indica que el efecto del granallado también indujo cierto grado de endurecimiento superficial en el acero, probablemente por la acumulación de dislocaciones en la zona cercana a la superficie (ASM Handbook, 2002).

Los resultados obtenidos permiten establecer una relación entre la topografía superficial, la respuesta al desgaste y la microdureza de los recubrimientos analizados. A pesar de que el recubrimiento granallado presentó una mayor microdureza promedio tanto en la matriz como en el refuerzo, fue esta muestra la que mostró la mayor pérdida de masa durante el ensayo de desgaste abrasivo. Esta aparente contradicción puede explicarse

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

por el efecto de la rugosidad superficial elevada, confirmada por los valores de Ra y Rz, y las imágenes 3D, que indican una superficie irregular con picos y valles pronunciados. La topografía más rugosa pudo haber actuado como un factor crítico que facilitó el atrapamiento de partículas abrasivas y concentró esfuerzos en zonas específicas, intensificando mecanismos de desprendimiento localizado. Esta hipótesis se ve respaldada por la morfología de la huella observada en SEM, donde la muestra sin granallar exhibe surcos bien definidos típicos del microcorte, mientras que en la muestra granallada la huella es más difusa y sin trayectoria clara, lo que sugiere un desgaste más heterogéneo. En este sentido, cabe señalar que el tamaño medio de las partículas abrasivas utilizadas (≈200–250 µm) es dos órdenes de magnitud mayor que los parámetros de rugosidad (Ra y Rz), por lo que la rugosidad no altera la geometría global del contacto, pero sí condiciona localmente la interacción partícula–superficie (Guénard et al., 2020). Adicionalmente, la elevada dureza de la arena silícea empleada (≈1100–1200 HV) (Hutchings & Shipway, 2017) respecto de la dureza de la matriz del recubrimiento (<700 HV) favorece mecanismos de microcorte y fractura en los sitios más rugosos, reforzando la tendencia observada de mayor pérdida de masa en la condición granallada (ASM Handbook, 2002; Roy & Venkataraman, 2001).

Conclusiones

El presente estudio permitió evaluar el comportamiento frente al desgaste abrasivo de un recubrimiento comercial de matriz metálica reforzada con carburo de tungsteno, aplicado sobre acero SAE 15B30 mediante calentamiento inductivo y temple, en dos condiciones, sin granallar y con granallado posdeposición.

A través de la caracterización microestructural, topográfica y mecánica, se evidenció que, si bien el tratamiento de granallado incrementó la microdureza del recubrimiento, también generó una superficie más rugosa y heterogénea. Esta topografía, caracterizada por valores elevados de Ra y Rz, favoreció mecanismos de desgaste más complejos, lo que se tradujo en una mayor pérdida de masa durante el ensayo de desgaste según norma ASTM G65. Las observaciones por microscopía electrónica de barrido confirmaron diferencias en la morfología de las huellas, con surcos definidos en la muestra sin granallar y desgaste más heterogéneo en la granallada. En conjunto, los resultados indican que la optimización del desempeño tribológico de este tipo de recubrimientos no depende exclusivamente de su dureza, sino también del control de su topografía superficial.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la UTN en el marco del proyecto PID-UTN 8159TC; al Sr. Agustín Álvarez y al Ing. José Codoni (empresa Metaltécnica) por facilitar el equipo de inducción de alta frecuencia y la granalladora; y al Grupo de Ingeniería de Superficies de la Facultad Regional Concepción del Uruguay por las determinaciones de desgaste abrasivo.

Referencias

ASM International. (2002). *ASM Handbook*, Volume 5: Surface Engineering (10th ed.). ASM International. ISBN: 9780871703842

ASTM International. (2016). ASTM G65-16: Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus. ASTM International. https://doi.org/10.1520/G0065-16

Davis, J. R. (Ed.). (2000). *Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics*. ASM International. ISBN: 9780871707079

Guénard, J., Joly-Pottuz, L., Maître, A., & Djemia, P. (2020). On the relation between wear resistance and topographic properties of cermet coatings. Surface and Coatings Technology, 385, 125379. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125379

Hutchings, I. M., & Shipway, P. (2017). *Tribology: Friction and wear of engineering materials* (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN 978-0-08-100910-9

Lara, J. J., Gracia-Escosa, E., & Rodríguez, J. A. (2020). Shot peening effect on surface hardness and fatigue life of induction-hardened steels. Surface and Coatings Technology, 384, 125326. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125326

Roy, M., & Venkataraman, B. (2001). Analysis of abrasive wear mechanisms using SEM observations and mechanical properties of materials. Wear, 249(8), 735–742. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00800-1

Stachowiak, G. W., & Batchelor, A. W. (2013). *Engineering Tribology* (4th ed.). Butterworth-Heinemann. ISBN: 9780123970473

Zum Gahr, K.-H. (1987). *Microstructure and Wear of Materials*. Elsevier. ISBN: 9780444427784

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Comportamiento térmico de materiales compuestos de ácido poliláctico reforzado con fibras naturales tratadas alcalinamente

Thermal behavior of composites materials based in polylactic acid reinforced with natural fibers treated with alkali

Presentación: 25/09/2025

Carlos Ramírez [1,2,3]
e-mail. Cramirez.ext@fi.uba.ar

Eliana Agaliotis [1,2], **Valeria Pettarin** [3,4]

1. Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ingeniería. Buenos Aires. Argentina. Pertenencia
2. CONICET – Universidad de Buenos Aires. Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN). Buenos Aires. Argentina.
3. CONICET – Universidad Nacional de Mar del Plata. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. Colon 10850, 7600 Mar del Plata, Argentina.
4. Universidad Nacional de Mar del Plata. Facultad de Ingeniería. Av Juan B Justo 4302, 7600 Mar del Plata. Argentina.

Resumen

Se evaluó el comportamiento térmico de materiales compuestos de ácido poliláctico (PLA) reforzados con fibras naturales de coco, fique y sisal tratadas con hidróxido de sodio. Los compuestos, con 1, 3 y 5 % en peso de fibra, fueron procesados por moldeo por compresión. Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) mostraron un aumento de la cristalinidad del PLA, especialmente con fique y sisal, debido al efecto nucleante de las fibras tratadas. Los ensayos análisis termogravimétrico (TGA) indicaron una disminución en la estabilidad térmica de los compuestos respecto al PLA puro. Estos resultados respaldan su potencial como materiales para envases sustentables.

Palabras clave: PLA, fibras naturales, tratamiento alcalino, biocompuestos, comportamiento térmico, envases sustentables.

Abstract

The thermal behavior of polylactic acid (PLA) composites reinforced with alkali-treated coconut, fique, and sisal fibers was evaluated. Composites with 1, 3, and 5 wt% fiber content were processed by compression molding. Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis showed increased PLA crystallinity, especially with fique and sisal, due to the nucleating effect of treated fibers. Thermogravimetric analysis (TGA) results revealed reduced thermal stability compared to neat PLA. These findings support the use of these biocomposites in sustainable packaging applications.

Keywords: PLA, natural fibers, alkali treatment, biocomposites, thermal behavior, sustainable packaging.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

En los últimos años ha existido un creciente interés en el desarrollo de materiales que puedan servir como sustituto de polímeros derivados del petróleo como polietileno, polipropileno y poliestireno. Por tal motivo, el estudio en materiales bio basados como el ácido poliláctico (PLA) ha aumentado significativamente en los últimos años para aplicaciones en la industria de empaques (Balla, 2021). El PLA es un poliéster alifático que resalta como uno de los polímeros biobasados más prometedores: proviene de la biomasa a través de la fermentación del almidón de maíz, además de ser un material compostable, reduciendo la necesidad de usar recursos vírgenes (Rahman, 2021) A pesar de sus prometedores propiedades, el PLA necesita ser reforzado para poder cumplir con las solicitaciones térmicas y mecánicas propias de su uso en la industria alimentaria y agroindustrial. Una estrategia promisoria consiste en reforzar al ácido poliláctico con fibras naturales, permitiendo mantener sus propiedades de desintegración y mejorando su comportamiento mecánico (Ramírez, 2024). A pesar de que las fibras naturales puedan servir como refuerzo del PLA, es importante destacar dos principales inconvenientes que se deben tener en cuenta a la hora de desarrollar este tipo de materiales compuestos. El primero de ellos consiste en la incompatibilidad química presente en la interfase de la fibra y la matriz, teniendo la matriz una naturaleza hidrofóbica y las fibras una naturaleza hidrofílica, lo que produce una baja adhesión interfacial. Este aspecto puede mejorarse mediante la modificación superficial de las fibras, siendo el tratamiento alcalino con hidróxido de sodio uno de los más utilizados, donde se busca eliminar la lignina y las hemicelulosas presentes en las fibras naturales y mejorar su rugosidad superficial, lo que se traduce en una mejor interfase e interconexión mecánica con la matriz en el material compuesto (Al Abdallah, 2022). El segundo aspecto para tener en cuenta consiste en la poca estabilidad térmica de las fibras naturales, pues sus componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) empiezan a degradarse y a perder sus propiedades a temperaturas menores que las del PLA, siendo entonces la temperatura de procesamiento un punto crítico dentro de la formulación de estos materiales compuestos. Dentro de las diferentes técnicas que permiten determinar las propiedades térmicas de materiales compuestos reforzados con fibras naturales se encuentran el análisis termogravimétrico (TGA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas técnicas permiten caracterizar térmicamente a los materiales y, además, determinar su idoneidad para aplicaciones del agro y la industria alimenticia: conocer su comportamiento frente a distintas temperaturas es fundamental para establecer condiciones de uso seguras y evaluar su aptitud para la aplicación seleccionada (Neto, 2021).

Partiendo de la premisa anterior, el objetivo de este trabajo es caracterizar térmicamente mediante DSC y TGA materiales compuestos basados en PLA y reforzados con tres tipos diferentes de fibras naturales con tratamiento alcalino: coco, fique y sisal con una concentración de refuerzo del 1; 3 y 5% en peso. El grado de cristalinidad, así como las temperaturas de descomposición fueron determinadas para cada uno de los compuestos.

Desarrollo

Materiales

Se utilizó una resina comercial de ácido poliláctico (PLA) grado 4043D, Natureworks, LLC, proporcionado por Printalot SRL Argentina, con una densidad de 1.24 g/cm^3 de acuerdo con la ficha técnica. Las fibras naturales utilizadas fueron fibras de sisal (*Agave Sisilana)* provenientes del mercado local argentino, fibras de coco provenientes de Méjico y fibras de fique (*Furcracea Andina*) provenientes de Colombia. Todas fueron utilizadas en forma de hebras. Para el tratamiento químico de las fibras se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) en lentejas (Anedra) y ácido acético glacial (Anedra).

Tratamiento de las fibras y preparación de los compuestos

Las fibras fueron cortadas manualmente a una longitud de 3 mm de largo y acondicionadas mediante un secado hasta peso constante. Para el tratamiento químico se utilizó una solución acuosa de NaOH al 2% m/v durante 30 min para las fibras de coco y 4 horas para las fibras de fique y sisal. Posteriormente se les realizó un lavado con una solución de ácido acético al 3% v/v y agua destilada hasta neutralizar la reacción, y se las dejó se. Previo a la preparación de los materiales compuestos tanto las fibras con y sin tratamiento químico, así como el

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

PLA fueron secados en una estufa a 70 °C por al menos 12 horas. El contenido de fibras en el material compuesto fue de 1; 3 y 5 % en peso. El proceso de manufactura de los materiales compuestos fue en dos etapas: la primera etapa consistió en el mezclado de las fibras y la matriz utilizando una mezcladora interna (Bravender Labstation Reo 6, Alemania). Los masterbatch obtenidos fueron etiquetados como PLAcoco1, PLAcoco3, PLAcoco5, PLAfique1, PLAfique3, PLAfique5, PLAsisal1, PLAsisal3 y PLAsisal5, los cuales fueron secados en una estufa a 70 °C por 12 horas. Seguidamente se procedió a realizar las películas por moldeo por compresión utilizando una prensa hidráulica calefaccionada (Carver 3853), obteniendo placas de espesor nominal a 0.8 ± 0.1 mm. Con fines comparativos se realizaron películas de la matriz de PLA utilizando las mismas condiciones de moldeo que para los compuestos.

Caracterización térmica (DSC y TGA)

Para examinar car a 105 °C el efecto de la adición de fibras naturales tratadas químicamente en las propiedades térmicas de los materiales compuestos, se realizaron análisis de DSC a tanto a los biocompuestos como a la matriz de PLA. Estos análisis se llevaron a cabo en un equipo Shimadzu DSC-50. Todas las muestras pesaron entre 3 y 5 mg y fueron calentadas desde temperatura ambiente hasta 200 °C bajo una atmósfera de nitrógeno (30 mL/min) para prevenir la degradación termo-oxidativa de las muestras, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. A partir de las curvas del primer calentamiento realizado se pudieron obtener las temperaturas de transición vítrea y las temperaturas de los picos de fusión. Se calculó la cristalinidad tanto de la matriz como de los materiales compuestos a partir de la ecuación 1.

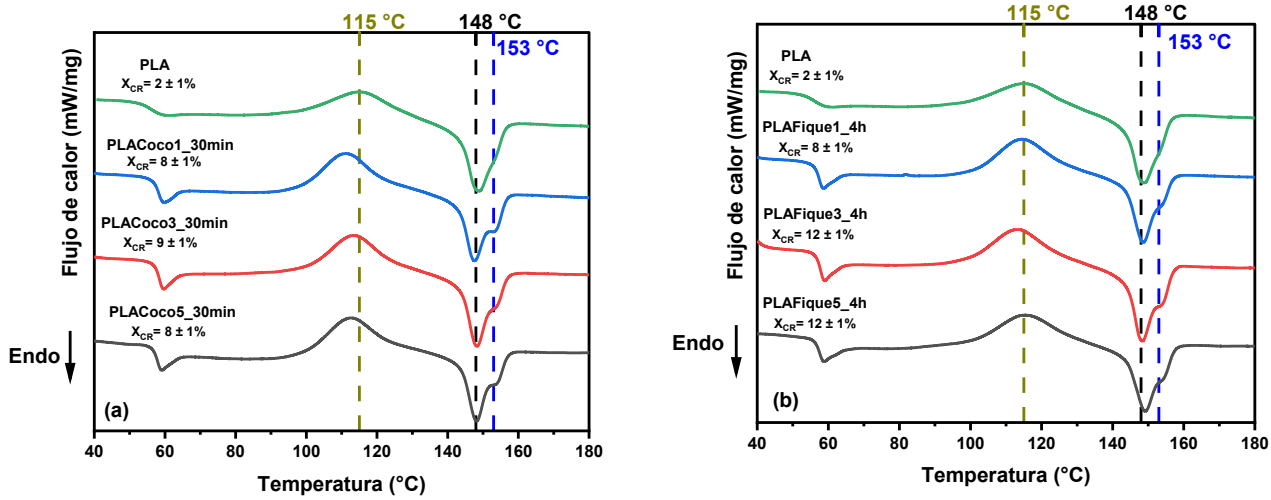
$$X_c = 100 * \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^0 * (1 - \%wt)} \quad (1)$$

Donde ΔHf corresponde a la entalpía de fusión del material, ΔHcc es la entalpía de cristalización en frío, ΔH^0_f corresponde a la entalpía de fusión del PLA 100% (93 J/g) y $\%wt$ es el porcentaje de fibra en peso incluido en la matriz.

Además, el comportamiento a la degradación térmica de los materiales compuestos con fibras tratadas químicamente se caracterizó mediante ensayos de análisis termogravimétricos (TGA). Todas las mediciones fueron realizadas en un analizador termogravimétrico Shimadzu TGA-50. Todas las muestras pesaron entre 3 y 9 mg. Los ensayos se llevaron a cabo desde temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Resultados y discusión

La figura 1 muestra los termogramas obtenidos a partir de los análisis de DSC.



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

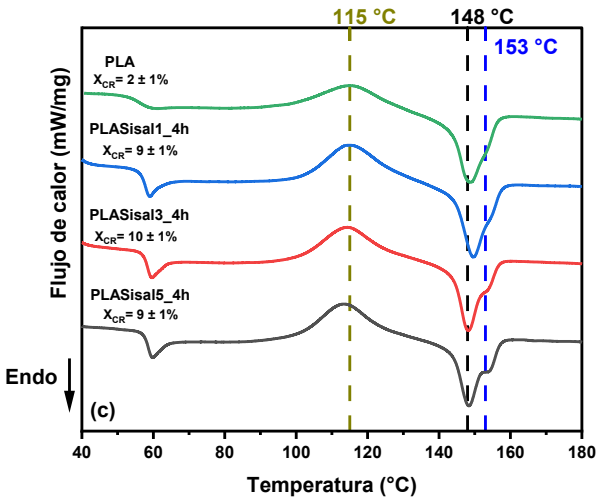
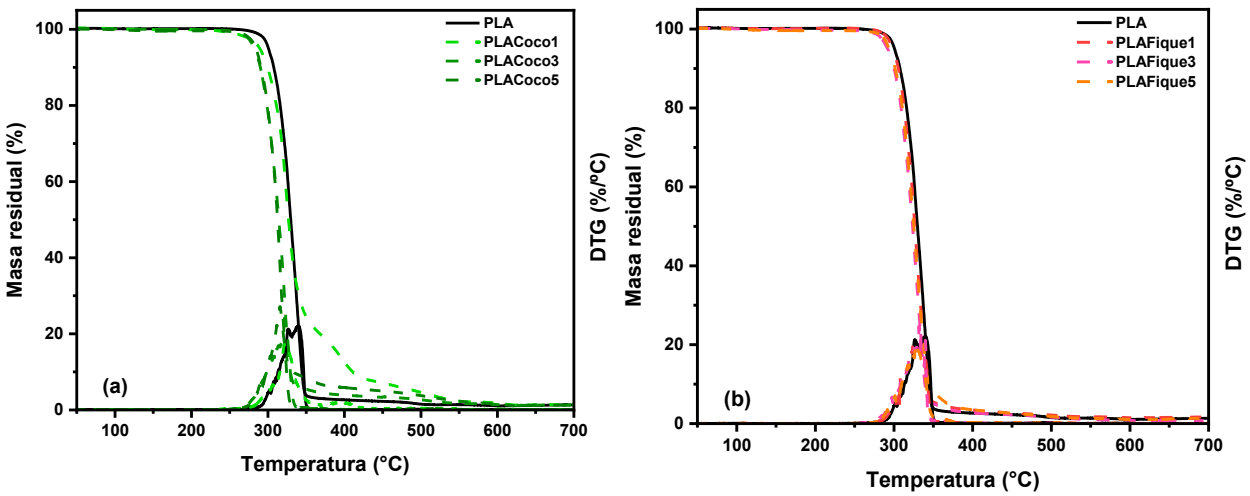


Figura 1. Termogramas de DSC del primer calentamiento para PLA y sus compuestos: a) PLACoco; b) PLAFique; c) PLASisal.

A partir de los termogramas obtenidos en el DSC se pueden observar cómo ni la temperatura de transición vítrea (Tg), ni la temperatura de cristalización en frío (Tcc) se ven afectadas significativamente con la incorporación de las fibras naturales tratadas (58 °C y 115 °C respectivamente). Sin embargo, se puede observar un segundo pico de fusión a 153 °C. que correspondería a la fusión de una nueva estructura cristalina. Además, se puede observar como la cristalinidad (Xcr) de los materiales compuestos aumenta en comparación a la matriz alrededor de un 400%, siendo los compuestos reforzados con fibras de fique y sisal quienes mostraron un mayor incremento. Debido a que el tratamiento alcalino remueve parcial o totalmente las ligninas presentes en las fibras, que son el material de naturaleza amorfa, la superficie expuesta de celulosa, que es el material cristalino, actúa como sitio de nucleación para la cristalización de la matriz, promoviendo la formación y el crecimiento de regiones transcristalinas alrededor de la superficie de la fibra (Islam, 2010; Mark, 2007). Por su parte, la menor cristalinidad observada en los compuestos de coco se puede deber al tiempo de tratamiento realizado, que al ser menor que para las fibras de fique y de sisal, podrían quedar presente restos de lignina y hemicelulosas, las cuales afectan negativamente la capacidad de la fibra de actuar como agente nucleante (Islam, 2010).Estos resultados se pueden correlacionar con los hallazgos de Pickering et al., que indicó que el tratamiento químico con hidróxido de sodio logra exponer una mayor cantidad de celulosa cristalina, aumentando así la capacidad de la fibra natural de ser un agente nucleante para la matriz de PLA (Pickering, 2011).

La Figura 2 muestra las curvas obtenidas a partir de los ensayos termogravimétricos para los materiales ensayados. En la tabla 1 se muestran los valores correspondientes a las temperaturas de descomposición y cambios en peso de las muestras ensayadas



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

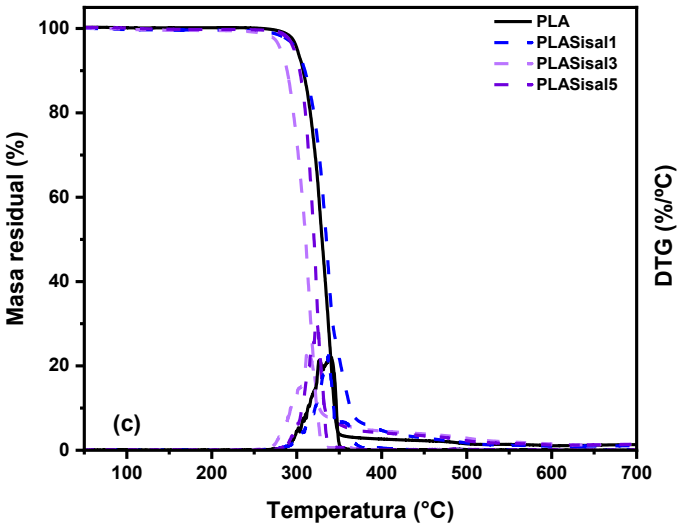


Figura 2. Curvas termogravimétricas para PLA y sus compuestos: a) PLACoco; b) PLAFique; c) PLASisal.

Tabla 1: Temperaturas de descomposición y cambios generales en el peso del PLA y sus compuestos

Material	T5 (°C)	T50 (°C)	Tmax (°C)	Masa residual (%)
PLA	301	330	339	0,0
PLACoco1	290	327	323	3,0
PLACoco3	281	314	322	2,0
PLACoco5	284	312	316	3,0
PLAFique1	298	327	328	1,6
PLAFique3	294	325	332	1,2
PLAFique5	292	324	328	0,9
PLASisal1	300	335	338	1,3
PLASisal3	297	321	313	1,1
PLASisal5	281	311	323	0,9

A partir de lo observado en la figura 2 y las temperaturas determinadas en la tabla 1, se puede observar como la matriz y los compuestos presentan perfiles de descomposición similares, siendo la temperatura de descomposición máxima (Tmáx) menor para los materiales compuestos (entre 316 y 338 °C) en comparación a la del PLA (339 °C). Dentro de los materiales compuestos, los reforzados con fibra de coco son los que presentan menor estabilidad térmica (el pico de descomposición máxima es menor en comparación con las otras dos fibras). Sin embargo, los compuestos de coco son los que dejaron un mayor porcentaje de masa residual una vez finalizado el ensayo (alrededor del 3%). Estos resultados nos indican que la incorporación de fibras tratadas en la matriz de PLA afecta la estabilidad térmica, causando que las muestras reforzadas con fibras naturales con tratamiento químico se degraden más rápido y a menores temperaturas. Estos resultados se pueden correlacionar con lo reportado en la literatura por Abdallah et al., que estudió el efecto de tratamientos alcalinos en materiales compuestos de PLA reforzado con fibras de madera de palmera datilera, y concluyeron que el tratamiento alcalino es capaz de disminuir la estabilidad térmica de los materiales compuestos (Al Abdallah, 2022).

Conclusiones

Se prepararon materiales compuestos en base de PLA reforzado con fibras naturales de coco, fique y sisal tratadas con hidróxido de sodio a una concentración de 1; 3 y 5% en peso utilizando moldeo por compresión. Se realizó una caracterización térmica de los materiales elaborados a partir de DSC y TGA. Los ensayos de DSC permitieron determinar el grado de cristalinidad de las muestras e identificar el efecto nucleante de las fibras tratadas. Por su parte, los análisis de TGA indicaron que la incorporación de fibras naturales tratadas disminuye

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

la estabilidad térmica en comparación a la matriz de PLA. Como trabajo futuro se espera explorar los efectos de las fibras naturales tratadas en las propiedades mecánicas de los materiales compuestos, para evaluar su aptitud.

Referencias

Al Abdallah H, Abu-Jdayil B.,. Iqbal M.Z, The Effect of Alkaline Treatment on Poly(Lactic Acid)/Date Palm Wood Green Composites for Thermal Insulation, Polymers (Basel) 14 (2022). https://doi.org/10.3390/polym14061143 .

Balla, E., Daniilidis, V., Karlioti, G., Kalamas, T., Stefanidou, M., Bikiaris, N.D., Vlachopoulos, A., Koumentakou, I., Bikiaris, D.N.Poly(lactic acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications, Polymers (Basel) 13 (2021). https://doi.org/10.3390/polym13111822.

Islam, M.S. Pickering K.L., Foreman N.J., Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites, Compos Part A Appl Sci Manuf 41 (2010) 596–603. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.01.006 .

Mark J. E. Editor, Physical Properties of Polymers Handbook Second Edition, Springer Nature, 2007.

Neto J.S.S., de Queiroz H.F.M., Aguiar, R.A.A., Banea M.D., A review on the thermal characterisation of natural and hybrid fiber composites, Polymers (Basel) 13 (2021). https://doi.org/10.3390/polym13244425.

Pickering, K. L., Sawpan, M.A., Jayaraman J., Fernyhough, M.A. Influence of loading rate, alkali fibre treatment and crystallinity on fracture toughness of random short hemp fibre reinforced polylactide bio-composites, Compos Part A Appl Sci Manuf 42 (2011) 1148–1156. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.04.020 .

Rahman M.H., Bhoi, P.R. An overview of non-biodegradable bioplastics, J Clean Prod 294 (2021). https://doi.org10.1016/j.jclepro.2021.126218 .

Ramirez, C., Agaliotis, E., Pettarin, V., Fracture toughness and overall characterization of PLA based biocomposites with natural fibers: A comparative study, Polymer (Guildf) 307 (2024) 127309. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127309 .

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Optimización de síntesis de hidróxidos dobles laminares como agroinsumo sustentable

Optimization of Layered Double Hydroxides Synthesis as a Sustainable Agroinput

Presentación: 26/09/2025

Gabriel Alejandro Viduzzi[1]
petergabyv96@gmail.com

Director: Leonardo Andrés Cano[1]**, Co-directora: Vera Alejandra Álvarez**[1]

1. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET – Universidad Nacional de Mar Del Plata (UNMdP), Mar Del Plata, 7600, Argentina

Resumen

En este trabajo se presenta la optimización de la síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL) de Mg-Al destinados a ser utilizados como portadores de agroinsumos de liberación controlada. Se propuso una metodología de síntesis sustentable basada en el método de coprecipitación simultánea, incorporando etapas de molienda y un sistema de filtrado-lavado eficiente que redujeron significativamente los tiempos de procesamiento. Con estas mejoras, el tiempo de filtrado-lavado se redujo de aproximadamente 5 h a menos de 2 h, mientras que el tiempo de molienda pasó de alrededor de 3 h a solo 5 min, además de disminuirse de forma notable el consumo de agua. Los resultados obtenidos mediante técnicas de caracterización (DRX, TGA y ensayos de remoción de nitratos) evidenciaron que las propiedades estructurales y funcionales de los HDL se mantuvieron, demostrando que la optimización no comprometió la calidad del material. Esta propuesta contribuye al desarrollo de nuevos agroinsumos y sienta bases para futuras escalas de producción más eficientes.

Palabras clave: agroinsumos; HDL; optimización; síntesis sustentable.

Abstract

This work presents the optimization of the synthesis of Mg-Al layered double hydroxides (LDH) aimed to be used as carriers for controlled-release agro-inputs. A sustainable synthesis approach based on simultaneous co-precipitation was implemented, incorporating milling and an efficient filtration-washing system that significantly reduced processing times. With these improvements, the filtration-washing time was reduced from approximately 5 h to less than 2 h, while the milling time decreased from around 3 h to only 5 min, in addition to a notable reduction in water consumption. Results obtained through characterization techniques (XRD, TGA, and nitrate removal tests) confirmed that the structural and functional properties of the HDL were maintained, demonstrating that the optimization did not compromise material quality. This proposal contributes to the development of new agro-inputs and lays the foundation for future, more efficient production scales.

Keywords: agroinputs; LDH; optimization; sustainable synthesis.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son una familia de arcillas aniónicas sintéticas estructura laminar tipo brucita, donde cationes divalentes, como ejemplo Mg^2, son parcialmente sustituidos por cationes trivalentes, ejemplo Al^3, generando una carga positiva en las capas que se compensa mediante aniones intercalares fácilmente intercambiables (Ye et al., 2022). Esta versatilidad composicional les confiere alta capacidad de adsorción, elevada estabilidad química y térmica, posibilidad de funcionalización superficial, y excelente compatibilidad con moléculas orgánicas; además, su síntesis es relativamente sencilla y de bajo costo (Cavani et al., 1991). Por estas propiedades, los HDL tienen múltiples aplicaciones, destacándose su uso en la remoción de contaminantes ambientales (por ejemplo, adsorción de aniones en agua) y como sistemas de liberación sostenida de agroinsumos. En particular, se ha demostrado la eficacia de nanosheets de hidrotalcita de Mg-Al (un tipo de HDL) como vehículos para ARN de doble cadena (ARNdc) en plantas, logrando su liberación gradual y protegiendo a los cultivos contra virus de manera prolongada (Mitter et al., 2017).

Recientemente, el interés en emplear HDL como nano-portadores biodegradables de biomoléculas en agricultura ha crecido exponencialmente, generando la necesidad de producir estos materiales en mayor escala. La coprecipitación acuosa es el método más utilizado para sintetizar HDL a escala de laboratorio (Chubar et al., 2017), y también es aplicable para obtenerlos en grandes cantidades (escala de toneladas) siempre que se ajusten las condiciones y se diseñen equipos adecuados (Ocaña Zarceño, 2005). Sin embargo, el proceso convencional presenta varias etapas críticas, como el control estricto de pH mediante adición lenta de reactivos, el envejecimiento prolongado de la suspensión, múltiples lavados, etc. que vuelven muy larga la síntesis en reactor batch estándar. Diferentes estrategias han sido estudiadas para agilizar y escalar la producción de HDL, desde reactores continuos con mezclado intensificado (Ma et al., 2015) hasta mejoras en las operaciones unitarias del método tradicional.

En este trabajo se aborda la optimización de la síntesis de un HDL de Mg–Al mediante coprecipitación, enfocándose en minimizar los tiempos y costos de producción sin sacrificar las propiedades texturales y superficiales requeridas para la encapsulación y liberación controlada de ARNdc. El objetivo específico es, por tanto, optimizar la producción de HDL a escala laboratorio por coprecipitación, reduciendo la duración del proceso y el consumo de recursos, pero manteniendo las características estructurales y funcionales clave del material para su aplicación como portador de ARNdc.

Desarrollo

Metodología

Síntesis convencional: Se preparó un HDL de Mg-Al (relación molar Mg/Al = 3) mediante el método de coprecipitación simultánea de tres soluciones. Por un lado, se preparó una solución acuosa de sales de Mg^{2+} y Al^{3+} (nitratos) en la proporción indicada; por otro, una solución de NaOH 2 M; y finalmente una solución de Na_2CO_3 0,125 M. Estas tres soluciones se añadieron gota a gota de forma simultánea a un reactor batch con agua a 60 °C y agitación constante, controlando el pH en el rango 9–10 mediante la velocidad de adición de la base. Tras completar la adición (~3.5 h), a 60 °C, el sólido HDL precipitado y enfriado a temperatura ambiente, se recuperó por filtrado al vacío en embudo Büchner, seguido de lavados sucesivos con agua desionizada hasta alcanzar pH neutro en el filtrado. Finalmente, la torta sólida se secó en estufa a 90 °C durante 5 días, obteniendo el HDL Mg-Al en forma sólida, para luego ser molido hasta obtener un polvo blanco fino.

Estrategia de optimización: Con el fin de acortar el tiempo total de síntesis y reducir el consumo de insumos, se introdujeron modificaciones en dos de las etapas críticas identificadas (filtrado/lavado de la suspensión y molienda en seco). En primer lugar, al término de la coprecipitación, se optimizó la separación sólido-líquido mediante un sistema de filtrado y lavado por gravedad utilizando tela de poliéster de 10 µm como medio filtrante, en reemplazo del filtrado al vacío con filtro de membrana de nylon de 0,45 µm. Este método tipo “filtro prensa” casero agilizó la recuperación del sólido y disminuyó significativamente el volumen de agua necesario para el lavado, al lograr una eficiente remoción de las impurezas en menos etapas de enjuague. Con estas modificaciones, el proceso completo de síntesis de HDL pudo realizarse en un tiempo considerablemente menor que el método convencional, reduciendo el tiempo de la etapa de un aproximado de 5h a menos de 2h, incrementando así su eficiencia y sustentabilidad. Se utilizaron al menos 7 filtros de nylon para el proceso de lavado convencional, y la tela filtrante pudo seguir siendo utilizada luego de varios procesos completos de síntesis sin necesidad de reemplazo, lo que contribuye a reducir los costos de producción.

En segundo lugar, la mezcla reaccionante fue sometida a un tratamiento mecánico intensivo: se empleó un molino planetario de bolas, y también se hicieron pruebas con un molino de cuchillas, para moler y

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

homogeneizar. Esta molienda post-síntesis promovió una distribución más uniforme de tamaño de partícula y facilitó la cristalización del HDL, permitiendo eliminar o acortar drásticamente la etapa de envejecimiento tradicional. El molino planetario de bolas empleado fue un modelo de Fritsch Pulverisette 5 Classic Line (versión 202), utilizado con bolas de acero, capaz de alcanzar hasta 1800 rpm y asegurar una conminución intensiva y homogénea de las muestras y permitió obtener un tamaño de partícula menos a 140 mesh; y un molino de cuchillas eléctrico Homend de alta velocidad (28.000 rpm), fabricado en acero inoxidable grado alimenticio, que permitió obtener polvos superfinos (70–300 mesh) a partir de materiales secos mediante un sistema de cuchillas de tres capas y estructura de hebilla de alta seguridad. Los tiempos de molienda se redujeron drásticamente respecto al método convencional con mortero y pistilo, pasando de aproximadamente 3 horas a apenas 5 minutos con ambos molinos, destacándose el molino de cuchillas por su mayor eficiencia y menor costo de equipo.

Caracterización: La calidad y propiedades de los HDL obtenidos (tanto por la ruta convencional como por la optimizada) se evaluaron mediante diversas técnicas. La difracción de rayos X (DRX) en polvo (radiación Cu Kα, difractómetro Philips X'Pert) se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes y confirmar si la estructura corresponde a la de una hidrotalcita tipo Mg-Al. El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en atmósfera de aire (rampa 35–900 °C, 5 °C/min) para comparar la estabilidad térmica y el comportamiento de descomposición de las muestras. La capacidad de intercambio aniónico se comprobó mediante ensayos de remoción de nitratos: se dispersó cada muestra en una solución acuosa con iones nitrato y, tras un cierto tiempo de contacto, se midió la disminución de la concentración de NO_3^- en solución (por UV-Vis) para cuantificar cuántos miligramos de nitrato adsorbió cada material. (La elección de nitrato se debe a que los HDL sintetizados aquí contienen mayoritariamente carbonato intercalado, por lo que pueden intercambiarlo por NO_3^-; además, los nitratos son contaminantes relevantes a remover del agua).

En adelante, se emplearán las siguientes abreviaturas para facilitar la lectura: MC (método convencional, molienda con mortero, tamaño de partícula ~420 µm), MO-P (método optimizado con molino planetario, tamaño de partícula ≤106 µm) y MO-C (método optimizado con molino de cuchillas, tamaño de partícula ≤106 µm).

Resultados y discusión

Las caracterizaciones comparativas realizadas evidenciaron que el HDL obtenido mediante la síntesis optimizada presenta propiedades estructurales y funcionales equivalentes a las del HDL preparado por el método convencional. En otras palabras, la incorporación de las mejoras de proceso, molienda intensiva y filtrado optimizado, permitió acelerar la producción sin afectar la calidad del material resultante. A continuación, se resumen los principales resultados de DRX, TGA y remoción de nitratos que sustentan esta conclusión.

Análisis DRX

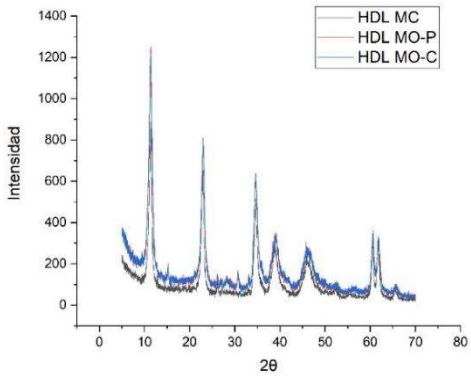


Figura 1. Difractogramas de rayos X de polvo obtenidos para los HDL sintetizados por MC, MO-P y MO-C.

En todos los difractogramas se observan claramente los picos característicos de la fase tipo hidrotalcita Mg–Al, evidenciando la correcta formación de la estructura laminar en todos los casos. Los picos principales coinciden con las reflexiones basales (003), (006), (009), (110) y (113) indicadas entre paréntesis en los gráficos adjuntos, lo cual concuerda con la bibliografía especializada (Cavani et al., 1991; Chubar et al., 2017). Estos resultados confirman que la síntesis, tanto por el método convencional como por los métodos optimizados,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

condujo a HDL con la fase cristalina esperada, tal como se reporta para materiales similares preparados por coprecipitación (Ye et al., 2022).

Al comparar la intensidad relativa de los picos con respecto al ángulo de difracción (2θ), se aprecia en los tres gráficos un comportamiento coherente con la disminución de la intensidad a medida que el ángulo se incrementa, evidenciando las típicas reflexiones basales más intensas a bajos ángulos y las reflexiones no basales de menor intensidad a mayores ángulos. Sin embargo, se nota que los difractogramas obtenidos para los HDL sintetizados mediante los métodos optimizados presentan picos con mayor definición y menor ensanchamiento, lo cual es atribuible a la reducción de tamaño de partícula ≤106 µm y al aumento de homogeneidad logrado por estas técnicas de molienda más eficientes. En cambio, el difractograma del HDL obtenido por el método convencional, con partículas ~420 µm, muestra picos ligeramente más anchos, asociados a un menor refinamiento del tamaño de cristalito y mayor distribución granulométrica (Velázquez-Juárez et al., 2016).

En todos los casos, la coincidencia de los parámetros cristalográficos calculados (a ≈ 3.05 Å y c ≈ 23.3 Å) con los valores reportados en la literatura para hidrotalcitas tipo Mg–Al (Cavani et al., 1991) respalda la correcta formación de la estructura. Por lo tanto, los resultados de DRX permiten concluir que la optimización de la síntesis no afecta la fase cristalina obtenida, sino que mejora la calidad física del material, favoreciendo un tamaño de partícula más fino y picos más definidos, manteniendo la estructura de HDL intacta.

Análisis TGA

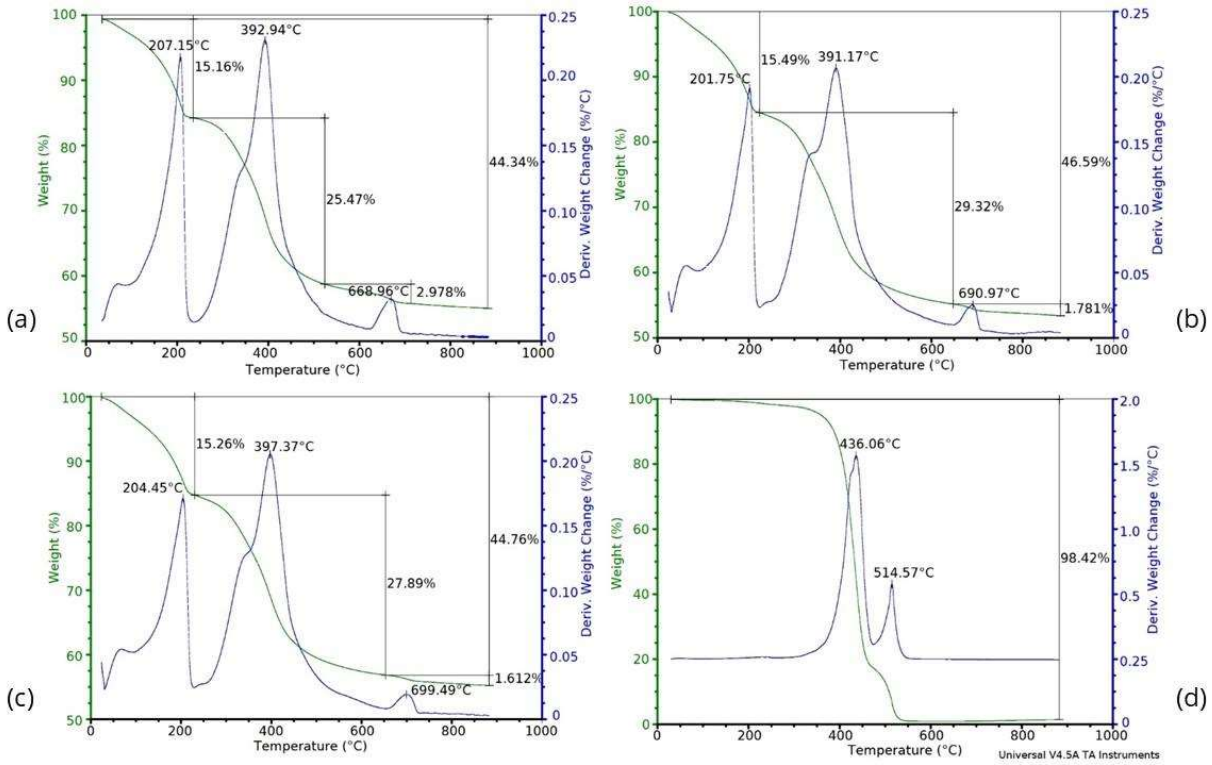


Figura 2. Curvas de análisis termogravimétrico para HDL sintetizados por MC (a), por MO-P (b) y por MO-C (c). Fragmento de tela filtrante analizado (d).

En todos los casos se observan los perfiles típicos reportados para hidróxidos dobles laminares Mg–Al obtenidos por coprecipitación, con tres regiones de pérdida de masa bien definidas:

Deshidratación de agua interlaminar entre ~50 °C y ~210 °C (pérdida de ~15 %),

Deshidroxilación de las capas brucíticas y liberación de aniones interlaminares (principalmente carbonatos) entre ~390 °C y ~400 °C (pérdida de 25–29 %),

Descomposición residual hasta la formación de óxidos mixtos cercana a 670–700 °C (pérdida de ~3 %), quedando una masa residual acorde con la literatura (Cavani et al., 1991; Ocaña Zarceño, 2005).

La muestra sintetizada por MC mostró los eventos térmicos a 207 °C, 392.9 °C y 668.9 °C, mientras que las muestras obtenidas por MO-P y MO-C presentaron eventos similares a 204.4 °C, 397.3 °C y 699.4 °C para el HDL molido con cuchillas, y a 201.7 °C, 391.1 °C y 690.9 °C para el material molido con molino planetario. Estas pequeñas variaciones se encuentran dentro de lo reportado para HDL de Mg-Al y

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

reflejan diferencias menores atribuibles a la homogeneidad de la muestra y al tamaño de partícula más fino (≤106 µm) obtenido con los molinos mecánicos empleados en la ruta optimizada.

En los análisis TGA de las muestras optimizadas se observa además un pico adicional de baja intensidad alrededor de 436–515 °C. Al compararlo con el TGA realizado específicamente sobre la tela filtrante utilizada en el nuevo sistema de filtrado-lavado (pérdida principal de masa en ese rango), se confirma que corresponde a residuos trazables de la tela. No obstante, este pico no interfiere ni oculta los eventos térmicos característicos de los HDL ni afecta a la interpretación de la estructura laminar (Ye et al., 2022).

En general todas las muestras presentan el mismo comportamiento térmico esperado para un HDL Mg–Al: las etapas de deshidratación, deshidroxilación y formación de óxidos están claramente definidas, y las diferencias observadas están relacionadas principalmente con el tamaño de partícula y el método de molienda, no con cambios en la composición o la integridad del material. Por lo tanto, la optimización de la síntesis no altera la estabilidad térmica ni la calidad del producto obtenido.

Ensayos de remoción de nitratos

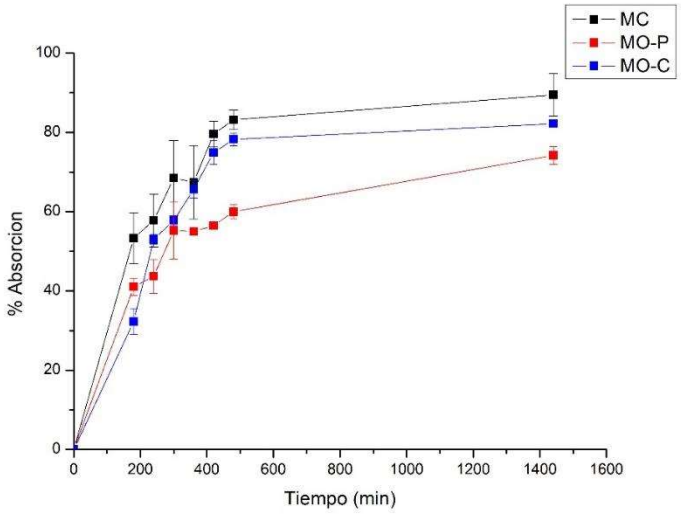


Figura 3. Resultados de los ensayos de remoción de nitratos para HDL obtenidos por MC, MO-P y MO-C.

Los gráficos comparativos evidencian que las tres muestras analizadas presentan altas capacidades de intercambio aniónico, eliminando eficientemente los iones nitrato de la solución, lo que concuerda con lo esperado para hidrotalcitas Mg–Al reportadas en la literatura (Velázquez-Juárez et al., 2016; Chubar et al., 2017). En todos los casos se alcanzaron rendimientos de remoción cercanos al 90 % bajo las condiciones experimentales utilizadas, confirmando que el proceso de síntesis no afectó negativamente la funcionalidad del material.

Al comparar los resultados, el material sintetizado por el MC mostró un perfil de remoción estable con una leve pendiente inicial, mientras que los materiales preparados mediante los MO-P y MO-C exhibieron cinéticas similares, alcanzando la misma eficiencia final. Estas diferencias menores en la pendiente inicial pueden atribuirse a la distribución granulométrica más homogénea y al mayor número de sitios accesibles generados por la reducción de tamaño de partícula lograda con las técnicas de molienda mecánica (Cavani et al., 1991; Ocaña Zarceño, 2005).

La coincidencia en los rendimientos finales de remoción entre las tres metodologías confirma que la optimización de la síntesis no afectó la capacidad de intercambio aniónico de los HDL, propiedad clave para aplicaciones como la encapsulación y liberación controlada de agroinsumos (Ye et al., 2022). Esto demuestra que el proceso optimizado conserva plenamente la funcionalidad del material al tiempo que mejora su procesabilidad y eficiencia de producción.

Conclusiones

En este trabajo se optimizó la síntesis de hidróxidos dobles laminares Mg–Al mediante coprecipitación, incorporando mejoras en molienda y filtrado-lavado que redujeron tiempos de procesamiento y consumo de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

agua, sin alterar la calidad cristalográfica ni funcional del material. Los análisis de difracción de rayos X confirmaron la formación de la estructura laminar típica de hidrotalcitas, con picos más definidos en las muestras optimizadas, mientras que el análisis termogravimétrico mostró perfiles térmicos característicos de estos compuestos, con diferencias atribuibles principalmente al tamaño de partícula y tipo de molienda.

Los ensayos de remoción de nitratos evidenciaron eficiencias en todas las muestras, verificando que las optimizaciones no afectaron la capacidad de intercambio aniónico, propiedad esencial para aplicaciones en agroinsumos. En conjunto, los resultados demuestran que la ruta optimizada mantiene la calidad estructural y funcional del material, pero con un proceso más eficiente, económico y ambientalmente sustentable, lo que constituye una base sólida para su escalado y aplicación en sistemas de liberación controlada.

Referencias

Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catalysis Today, 11(2), 173–301. https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K

Chubar, N., Gilmour, R., Gerda, V., Mičušík, M., Omastová, M., Heister, K., Man, P., Fraissard, J., & Zaitsev, V. (2017). Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. Advances in Colloid and Interface Science, 245, 62–80. https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.013

Jijoe, P. S., Yashas, S. R., & Shivaraju, H. P. (2021). Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: A review. Environmental Chemistry Letters, 19(3), 2643–2661. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01200-3

Ma, C. Y., Liu, J. J., Zhang, Y., & Wang, X. Z. (2015). Simulation for scale-up of a confined jet mixer for continuous hydrothermal flow synthesis of nanomaterials. The Journal of Supercritical Fluids, 98, 211–221. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.016

Mitter, N., Worrall, E. A., Robinson, K. E., Li, P., Jain, R. G., Taochy, C., Fletcher, S. J., Carroll, B. J., Lu, G. Q., & Xu, Z. P. (2017). Clay nanosheets for topical delivery of RNAi for sustained protection against plant viruses. Nature Plants, 3(2), 16207. https://doi.org/10.1038/nplants.2016.207

Ocaña Zarceño, M. de los Á. (2005). Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: Aplicación en catálisis básica (Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid). Repositorio Institucional UCM. https://hdl.handle.net/20.500.14352/55931

Velázquez-Juárez, J. A., Valencia-Pérez, L. R., & Peña-Aguilar, J. M. (2016). Remoción de nitratos mediante hidrotalcita Mg-Al: Evaluación cinética. Revista CEA, 2, 101–108.

Ye, H., Liu, S., Yu, D., Zhou, X., Qin, L., Lai, C., Qin, F., Zhang, M., Chen, W., Chen, W., & Xiang, L. (2022). Regeneration mechanism, modification strategy and environmental applications based on the memory effect of layered double hydroxides. Coordination Chemistry Reviews, 450, 214253. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214253

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Formulación y estudio de las propiedades de films orgánicos con nanopartículas CuNi aplicados a packaging de alimentos

Formulation and study of the properties of organic films with CuNi nanoparticles applied to food packaging

Presentación: 26/09/2025

Yamila Illanez[1]
yamilaillanez@gmail.com

Directores: Marcelo Esquivel[2,3]**, María de los A. Cangiano**[1,4]**, Cecilia Fernández**[1]

1.Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Facultad de Ingeniería y Ciencias Agropecuarias (FICA), Argentina.
2.Centro Atómico Bariloche (CNEA - CONICET), Argentina.
3.Universidad Nacional del Comahue (UNCo-Bariloche), Argentina.
4.Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI) – CONICET, Argentina.

Resumen

Ante la creciente demanda de envases sustentables y sin conservantes sintéticos, este trabajo estudia el diseño de films orgánicos biodegradables a base de agar y pectina incorporados con nanopartículas CuNi (NPs) con actividad antimicrobiana. Las nanopartículas se sintetizaron por el método citrato-gel y los films fueron caracterizados mediante SEM, EDS, TG, colorimetría y ensayos mecánicos. Se confirmó la incorporación de Cu y Ni en ambas matrices, observándose diferencias en la morfología y transparencia. Los films con pectina presentaron mejor resistencia mecánica y extensibilidad. La incorporación de NPs mejoró la estabilidad térmica, mostrando potencial como material activo para packaging alimentario.

Palabras clave: films orgánicos; packaging; material activo; propiedades antimicrobianas.

Abstract

In response to the growing demand for sustainable packaging without synthetic preservatives, this work studies the design of biodegradable organic films based on agar and pectin incorporated with CuNi nanoparticles (NPs) with antimicrobial activity. The nanoparticles were synthesized using the citrate-gel method, and the films were characterized using SEM, EDS, TG, colorimetry, and mechanical testing. The incorporation of Cu and Ni in both matrices was confirmed, with differences observed in morphology and transparency. Pectin-based films showed better mechanical strength and extensibility. The addition of NPs improved thermal stability, demonstrating potential as an active material for food packaging.

Keywords: organic films; packaging; active material; antimicrobial properties.

Introducción

El incremento en la demanda de alimentos más saludables, libres de conservantes sintéticos, junto con la preocupación por la contaminación ambiental causada por envases plásticos no degradables, ha impulsado el desarrollo de materiales de envasado alternativos de base biológica (Cangiano, 2015) (Diop, 2023).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En este contexto, el uso de películas biodegradables elaboradas con biopolímeros como agar o pectina con la adición de nanopartículas metálicas, constituye una estrategia prometedora para mantener la calidad del alimento, prolongar su vida útil y contribuir a la reducción del impacto ambiental. La funcionalidad de estos films puede potenciarse mediante la incorporación de nanopartículas metálicas, que confieren propiedades antimicrobianas y mejoran la estabilidad del material.

Las nanopartículas de cobre y níquel (NPs CuNi) destacan por sus propiedades fisicoquímicas y su acción antimicrobiana, lo que las convierte en candidatas adecuadas para aplicaciones en envases activos. No obstante, la incorporación de NPs en matrices poliméricas requiere un diseño que garantice simultáneamente la eficacia antimicrobiana y la integridad estructural del film (Kumar, 2022) (Shukla, 2012).

En este trabajo se estudia el diseño de films orgánicos biodegradables a base de agar y pectina con NPs CuNi obtenidas mediante el método citrato-gel, con el objetivo de evaluar sus propiedades estructurales, térmicas, mecánicas y ópticas.

Desarrollo

Metodología

Método del citrato-gel

Las nanopartículas CuNi se sintetizaron por el método de citrato-gel. Se preparó una solución con los iones cobre (Cu^{2+}) y níquel (Ni^{2+}) con una relación molar 1:1 a partir de sus respectivos nitratos. A diferentes alícuotas de esta solución se le adicionaron soluciones acuosas de ácido cítrico para obtener una relación molar C/Me de 0.73 donde C son los moles de ácido cítrico y Me la suma de los moles de Cu^{2+} y Ni^{2+}. El solvente se eliminó en condiciones de vacío a 60°C, para lograr un gel viscoso. La deshidratación de la muestra se completó en una estufa de vacío, con un calentamiento gradual hasta alcanzar 100°C, obteniéndose los precursores. Luego, se llevó a cabo la descomposición, calcinación a diferentes temperaturas y reducción de las muestras.

Metodología de Síntesis del Film de Agar

Los films fueron preparados como se presenta en la Fig. 1. Para esta síntesis, en dos vasos de precipitados se colocaron 100 ml de agar bacteriológico fundido al 5% que se calentaron durante 15 min a 75°C con agitación continua de 1000 rpm. Se adicionó a uno de los vasos de precipitado 50 mg de las NPs CuNi, obteniendo el film Agar-NPs, mientras que, el otro vaso quedó exento de estas para obtener la muestra control. Se agregó también 0.75 g de glicerol en ambas soluciones, manteniendo las condiciones anteriores hasta su completa dilución.

Se volcó la solución en placas de Petri, se las dejó reposar 24 h a temperatura ambiente y se secaron en estufa a 40°C por 2 h. Finalmente, se retiraron los films de la estufa y se almacenaron a temperatura ambiente.

Figura 1: (a) Diagrama de síntesis de films de agar control, (b) Diagrama de síntesis de films de agar con NPs

Metodología de Síntesis del film de pectina

Los films de pectina pura (Pectina control) se prepararon utilizando pectina cítrica comercial 2% p/p y glicerol 1% p/p disueltos en agua destilada con agitación magnética a 250 rpm a 25°C. La mezcla líquida fue volcada en placas y secadas a 40°C durante 48 h. Los films con NPs se prepararon siguiendo el procedimiento de la pectina control, con la diferencia que se añadieron NPs como se muestra en la Fig. 2.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

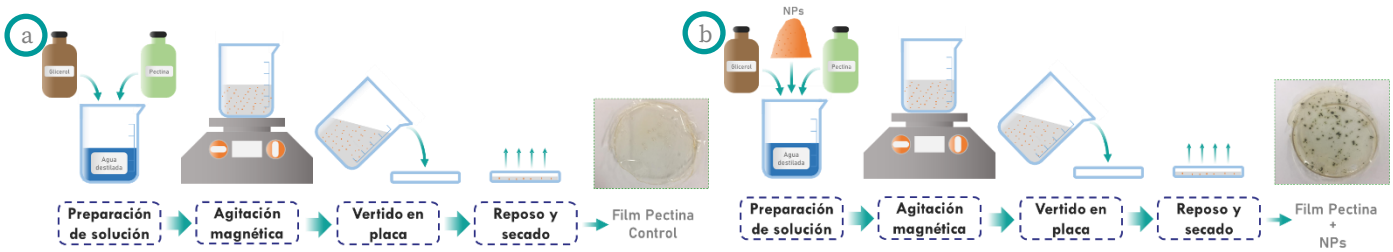


Figura 2: (a) Diagrama de síntesis de films de pectina control, (b) Diagrama de síntesis de films de pectina con NPs

Resultados

Análisis Morfológico de los Film-NPs

Para los films Agar-NPs, en la Fig. 3 (a) se observa una imagen SEM obtenida por electrones secundarios; nótese que el film es relativamente poco rugoso, excepto en el centro donde se observa una partícula de morfología diferente y la superestructura superior corresponde a una formación orgánica. En la Fig. 3 (b), se observa la misma imagen, pero obtenida con electrones retrodispersados; con una partícula central brillante. En la Fig. 3 (c), se observa un escaneo lineal realizado por EDS que se muestra en línea punteada amarilla en las imágenes (a) y (b) donde se detectó C, O, Ni y Cu. Obsérvese, que la partícula brillante de la Fig. 3 (b) se corresponde con el incremento de Ni y Cu en el linescan de la Fig. 3 (c). Esto indica que, la partícula brillante está formada por Cu y Ni en una matriz de agar.

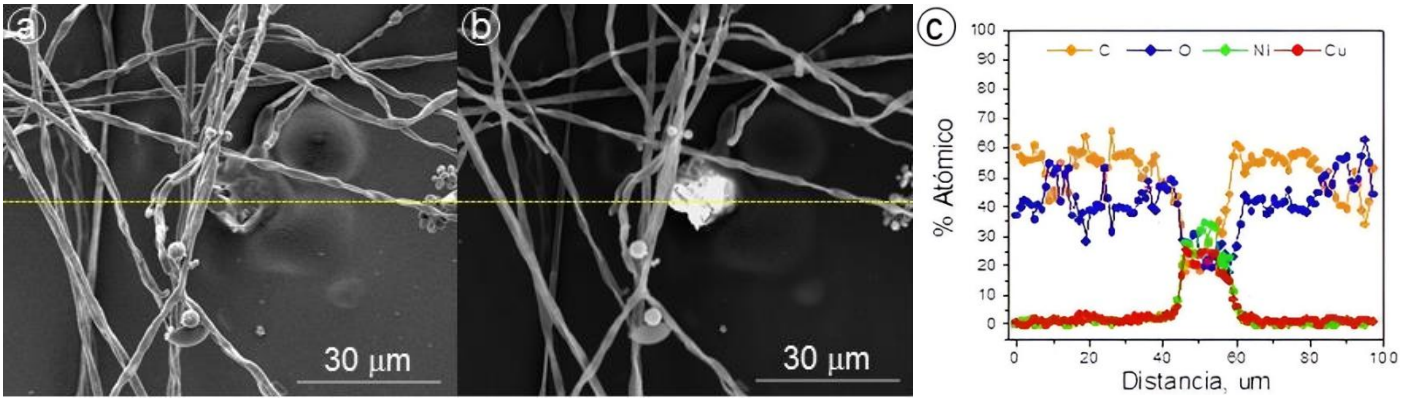


Figura 3: Micrografías SEM de film Agar - NPs: (a) obtenida por electrones secundarios, (b) obtenida con electrones retrodispersados, (c) escaneo lineal realizado por EDS en las imágenes a y b

Para films Pectina-NPs (Fig. 4), las imágenes de electrones secundarios muestran una superficie lisa y sin irregularidades. Las imágenes de electrones retrodispersados, muestran la presencia de partículas de distribución irregular. El análisis por EDS muestra la presencia de los elementos Cu y Ni correspondientes a las NPs, los elementos constituyentes de la pectina (N, O y C) y su distribución en las películas de 75,3 µm de espesor.

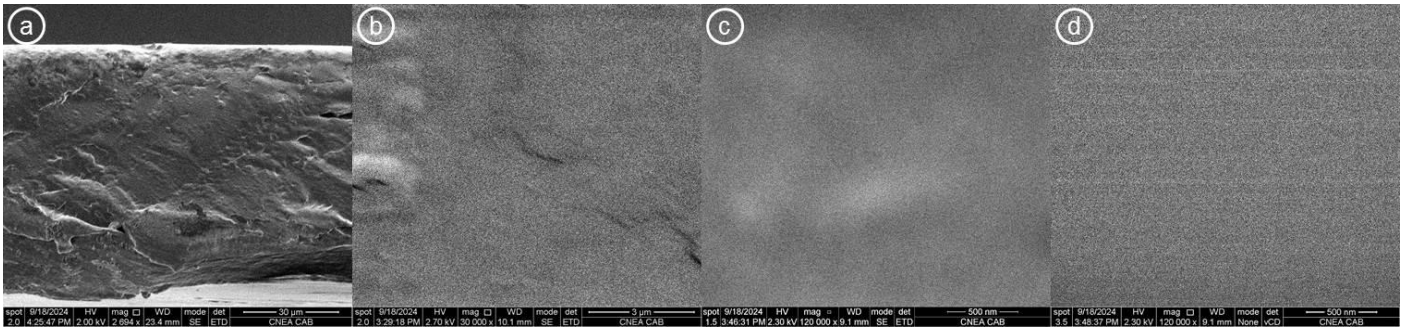


Figura 4: Imágenes SEM de film Pectina - NPs: (a) Sección transversal SE, (b-c-d) Vista superior SE y BSE

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Análisis de Propiedades Mecánicas

El análisis de textura permitió estudiar dos parámetros de mayor relevancia (Tabla 1): la resistencia a la tracción (TS) y el porcentaje de extensibilidad %EAB. En las pruebas de tracción, se observa que el (TS) de la muestra que contiene Pectina-NPs presenta un valor mayor, lo que indica que esta muestra, es mecánicamente más resistente que las demás muestras. Por otro lado, con respecto al EAB%, la muestra Pectina-NPs presentó mayor extensibilidad lo que indica que la película Pectina-NPs presentó mayor flexibilidad respecto al resto.

Tabla 1: Resultados de resistencia a la tracción (TS) y extensibilidad (EAB)

Films	TS (MPa)	EAB (%)
Agar Control	0,0169 ± 0,001	1,44 ± 0,07
Agar-NPs	0,1260 ± 0,006	3,00 ± 0,20
Pectina Control	0,0210 ± 0,001	15,00 ± 0,80
Pectina-NPs	0,1939 ± 0,010	26,00 ± 1,50

Análisis colorimétrico

De acuerdo a la Tabla 2, el film de Pectina control es claro con un alto valor de luminosidad (L) y un valor de diferencia de color total (ΔE) respecto al resto de las muestras, lo que indica que presenta la mayor trasparencia. La adición de NPs, disminuyeron L y el enrojecimiento (a), y aumentaron el amarilleo (b). Por otra parte, los films de agar presentaron menor L respecto a las muestras de pectina. El film Agar-C presentó el menor L y el mayor ΔE, es decir, que mostró mayor opacidad que el resto. El valor de L del film Agar-NPs aumentó respecto al control, mientras que, en los valores a y b no se notaron diferencias significativas. Se observa que los films de pectina son más claros y transparentes que los films de agar donde una de las causas podría ser la diferencia de espesor entre ellas debido a que las películas de agar son ligeramente más gruesas que las de pectina.

Tabla 2: Resultados del análisis colorimétrico

Films	L	a	b	ΔE
Agar Control	50,38 ± 2,52	-0,75 ± 0,04	14,66 ± 0,73	46,67 ± 2,33
Agar-NPs	67,82 ± 3,40	-0,86 ± 0,04	14,60 ± 0,75	30,61 ± 1,53
Pectina Control	89,89 ± 3,70	0,86 ± 0,03	-2,92 ± 0,15	5,84 ± 0,30
Pectina-NPs	84,69 ± 3,55	-2,08 ± 0,11	6,81 ± 0,34	12,18 ± 0,78

Termogravimetría

En la Fig. 5 (a), la curva de color azul del termograma corresponde a la muestra de film Agar Control, donde se observa que la pérdida de masa ocurre en dos etapas hasta 300°C. Por otro lado, la curva de color purpura de la Fig. 5 (a) corresponde a la muestra film Agar-NPs que presenta una descomposición térmica similar a la anterior, sin embargo, la pérdida de masa ocurre en tres etapas hasta 470°C. Esto indica una mayor estabilidad térmica del film con NPs CuNi. Shukla y col. observaron resultados similares en films con NPs de plata [3].

En la Fig. 5 (b), la curva de color azul del termograma corresponde a la muestra de Pectina Control donde se puede observar una pérdida de peso en dos etapas hasta 220°C. En la curva color purpura corresponde al film Pectina-NPs y presenta una descomposición térmica en tres etapas, advirtiéndose una pérdida de masa a 550°C lo que indica una mayor estabilidad térmica que el film Agar-NPs.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

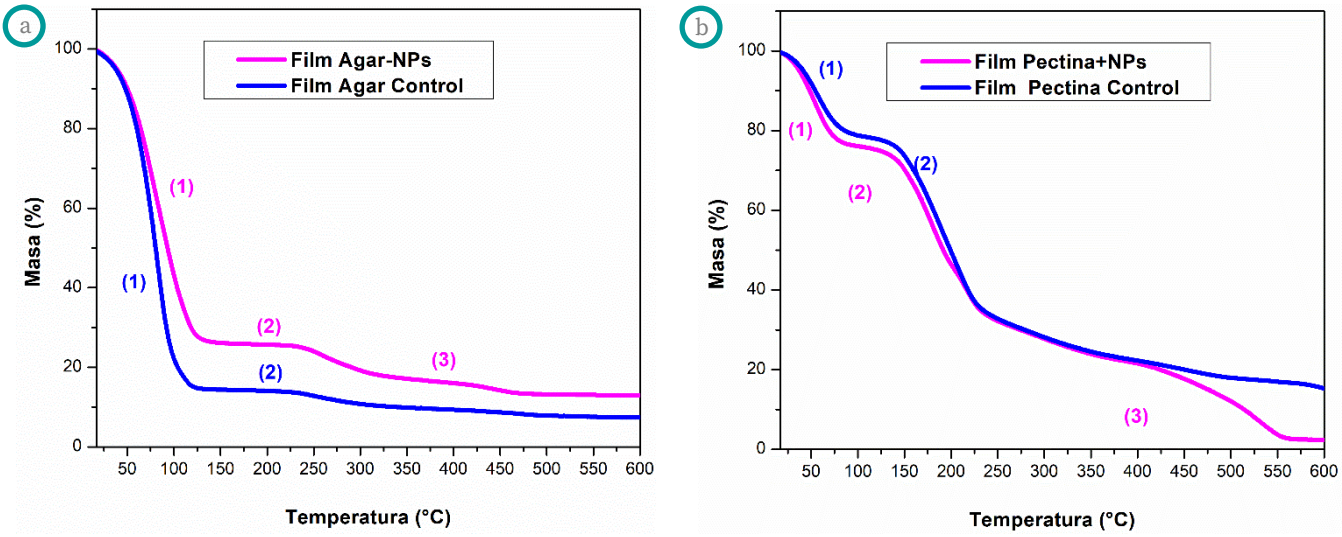


Figura 5: Termogramas: (a) Films Agar Control y Agar –NPs, (b) Films Pectina control y Pectina –NPs.

Conclusiones

En este trabajo, se desarrollaron y caracterizaron films orgánicos con NPs CuNi utilizando matrices de agar y pectina como base polimérica. Las NPs sintetizadas mediante el método citrato-gel, se integraron de manera efectiva en ambas matrices. Los resultados indican que la pectina proporciona una matriz más robusta y flexible, lo que amplía su potencial para aplicaciones prácticas en la industria alimentaria donde se requieren materiales capaces de soportar tensiones mecánicas durante el manejo y almacenamiento debido a que poseen propiedades más ventajosas de resistencia mecánica, transparencia, uniformidad superficial y estabilidad térmica. Por tanto, se puede concluir que ambas matrices son adecuadas y potencialmente atractivas para el diseño de una variedad de aplicaciones, entre la que persigue esta investigación, la elaboración de un film-NPs con marcada actividad antimicrobiana, que podría utilizarse para la disminución de las cargas microbianas en packaging de alimentos.

Referencias

Cangiano, M. A. y Ojeda, M.W. (2015). Efecto del pH y la temperatura de calcinación en la síntesis y las características de las nanoaleaciones de Cu-Ni. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25 (11), 3664-3677. doi: 10.1016/S1003-6326(15)64008-0

Diop, C. I. K., Beltran, S., Sanz, M. T., Garcia-Tojal, J. y Trigo-Lopez, M. (2023). Designing bilayered composite films by direct agar/chitosan and citric acid-crosslinked PVA/agar layer-by-layer casting for packaging applications. Food Hydrocolloids, 144, 108987. doi: 10.1016/j.foodhyd.2023.108987

Kumar, A., Vats, C., Sangwan, P., Kumar, V., Abhineet, Chauhan, P., Chauhan, R. S. y Chaudhary, K. (2022). Recent insights into metallic nanoparticles in shelf-life extension of agrifoods: Properties, green synthesis, and major applications. Front. Sustain. Food Syst. 6:1025342. doi: 10.3389/fsufs.2022.1025342

Shukla, M. K., Singh, R. P., Reddy, C. R. K. y Jha, B. (2012). Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata y películas nanocompuestas basadas en agar con aplicaciones antibacterianas. Bioresource Technology, 107, 295-300. doi: 10.1016/j.biortech.2011.11.092

TÓPICO 09

Materiales para el transporte terrestre y aeroespacial

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Estudio del efecto de la humedad en la conductividad iónica de electrolitos poliméricos para baterías de litio

Humidity on the Ionic conductivity of polymeric electrolytes for lithium batteries

Presentación: 26/09/2025

Agustín Vergalito[1]
vergalitoagustin@gmail.com

Directora: M. G. Ortiz[12]**, Codirectores: F. M. Pardini**[1] **y J. I. Amalvy**

1. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA - UTN/CIC), Av. 60 y 124, CP (1923) – Berisso, Buenos Aires – Argentina.
2. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), (CCT La Plata CONICET - Universidad Nacional de La Plata), Diag. 113 y 64, B1904DPI, La Plata, Argentina.

Resumen

El poliuretano de base acuosa (WPU) es un material versátil para desarrollar electrolitos poliméricos sólidos (SPEs) aplicados a baterías de ion-litio, gracias a su estructura segmentada que aporta flexibilidad y estabilidad. Se sintetizó un WPU no iónico basado en diisocianato de isoforona (IPDI), polietilenglicol (PEO) y metoxipolietilenglicol (MPEG-diol), incorporando cloruro de litio (LiCl). La caracterización mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) mostró que el SPE con un 5 % p/p LiCl (SPE5) alcanzó 4,4 × 10-8 S·cm-1 a 25 °C. La humedad mejoró la conductividad en un orden de magnitud, destacando la viabilidad del SPE5 como electrolito sólido para baterías de ion-litio.

Palabras clave: electrolitos poliméricos sólidos; baterías de ion-litio; poliuretano en base acuosa; conductividad iónica; contenido de humedad.

Abstract

Waterborne polyurethane (WPU) is a versatile material for developing solid polymer electrolytes (SPEs) for lithium batteries, due to its segmented structure that provides both flexibility and stability. A non-ionic WPU was synthesized based on isophorone diisocyanate (IPDI), polyethylene glycol (PEO), and methoxypolyethylene glycol (MPEG-diol), incorporating lithium chloride (LiCl). Characterization by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed that the SPE with 5 wt% LiCl (SPE5) reached a conductivity of 4.4 × 10-8 S·cm-1 at 25 °C. Humidity enhanced conductivity by an order of magnitude, highlighting the potential of SPE5 as a solid electrolyte for lithium batteries.

Keywords: solid polymer electrolytes; lithium-ion batteries; waterborne polyurethane; ionic conductivity; humidity content.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Los SPEs han atraído considerable atención como alternativas seguras y potencialmente de mayor densidad energética a los electrolitos líquidos convencionales en baterías de ion-litio (Chen et al., 2022; Wang et al., 2021; Q. Zhang et al., 2021). Los poliuretanos dispersables en agua (WPUs) son materiales poliméricos versátiles que pueden servir como matrices para SPEs debido a su flexibilidad, buenas propiedades mecánicas y la posibilidad de incorporar grupos polares que facilitan la disolución de sales de litio (Cui et al., 2024; Lv et al., 2022; Misenan et al., 2022). En este trabajo, se describe la síntesis de un WPU y su posterior utilización como matriz para la preparación de SPEs mediante la incorporación de LiCl. Se investigan las propiedades químicas, morfológicas y, particularmente, la conductividad iónica de los electrolitos poliméricos resultantes en función de la concentración de sal y el contenido de humedad.

Desarrollo

Síntesis del WPU

Se sintetizó un WPU mediante el método de prepolímero. La formulación se basó en la reacción de IPDI, PEO, MPEG-diol, 1,4-butanodiol (1,4-BDO) y etilendiamina (EDA). El proceso se llevó a cabo en un reactor de tres bocas bajo atmósfera de nitrógeno seco, con agitación mecánica y control de temperatura. Inicialmente, se formó un prepolímero con terminación isocianato mediante la reacción de IPDI con PEO y MPEG-diol empleando dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) como catalizador y y butanona (MEK) como solvente, a 70 ± 1°C durante 4 horas. Posteriormente, se realizó una extensión de cadena del prepolímero con 1,4-butanodiol a la misma temperatura durante 2 horas. La mezcla resultante se enfrió y se dispersó en agua destilada, donde se llevó a cabo una extensión de cadena final con EDA a alta velocidad de agitación. Finalmente, el solvente orgánico (MEK) se eliminó utilizando un evaporador rotatorio, obteniéndose la dispersión acuosa del WPU.

Preparación de SPEs

Se preparó una dispersión de poliuretano base agua (WPU) con un 5 % p/p de LiCl, manteniendo la agitación durante 1 hora para lograr una dispersión homogénea de la sal. Posteriormente, la mezcla se vertió en moldes de teflón y se dejó secar a temperatura ambiente durante 5 días. Las películas obtenidas se secaron adicionalmente en horno de vacío a 75 °C por 24 horas para eliminar la humedad residual. Finalmente, las películas secas se almacenaron en una caja de guantes bajo atmósfera de argón.

Caracterización del material

FTIR: El WPU fue caracterizado mediante espectroscopía FTIR (Shimadzu IRAffinity-1, accesorio ATR de reflexión simple con cristal de diamante), con resolución de 4 cm^{-1} y promedio de 128 escaneos, en el rango de 4000–550 cm^{-1} a temperatura ambiente.

SEM: La morfología superficial de las películas de WPU y SPE5 se examinó mediante SEM (ESEM FEI QUANTA 250) a 20 kV. Las muestras, de aproximadamente 0,15 mm de espesor y 11 mm de diámetro, se recubrieron con una capa fina de oro para evitar la carga superficial. Se utilizó un aumento de 1000x y una distancia de trabajo de 10,9 mm.

EIS: La conductividad iónica se evaluó mediante EIS usando un Gamry Reference 3000, en un rango de 0.01 Hz a 1 MHz, con una amplitud de 10 mV a 25 °C. Las películas de SPE5 (~350 ± 12 µm de espesor) se colocaron entre electrodos de acero inoxidable (11 mm de diámetro). El ensamblaje de celdas para WPU y SPE5 con 0 % p/p de humedad (SPE5H0) se realizó en una caja de guantes con atmósfera de argón (modelo M. Braun Labstar), con niveles de agua y oxígeno inferiores a 0,1 ppm. Para los sistemas SPE5 con un contenido de humedad entre 1–10 % p/p (SPE5H1–SPE5H10), el ensamblaje se llevó a cabo en un ambiente controlado con 40 % de humedad relativa. El contenido de humedad de la película se determinó midiendo el cambio de peso de la membrana antes y después de la absorción de agua.

La resistencia (Rb) se obtuvo de los diagramas de Nyquist, y la conductividad iónica se calculó mediante:

$$\sigma = \frac{L}{R_b \cdot S}$$

Donde L es el espesor y S el área de contacto de la muestra.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados y discusión

La película polimérica fue caracterizada mediante FTIR para analizar su estructura química. En la Figura 1 se observa la banda 3326 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace N-H de los grupos uretano secundarios. En el rango de 2950 a 2872 cm^{-1}, se identifican bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H, asociados a los grupos CH_3 y CH_2. La banda en 1716 cm^{-1} se relaciona con la vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) en el uretano, mientras que en 1672 cm^{-1} se asigna al grupo C=O de los grupos urea. La banda en 1543 cm^{-1} corresponde a una combinación del estiramiento del enlace C-N y la flexión del enlace N-H, característica de la región de la amida II. La señal en 1461 cm^{-1} se asocia con la flexión del grupo C-H y el movimiento de "tijera" de los enlaces C-H. La banda en 1386 cm^{-1} corresponde a la flexión simétrica de los enlaces C-H. En 1305 cm^{-1}, se observa una combinación de la flexión del enlace N-H y el estiramiento del enlace C-N. A 1242 cm^{-1}, aparece otra banda combinada que involucra la flexión del enlace N-H y el estiramiento del enlace C-H. Finalmente, el rango de 1112-953 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del enlace C-O-C (Parveen & Majeed, 2013; Peruzzo et al., 2011; W. Zhang et al., 2021; Zhou et al., 2014). En conjunto, estos resultados confirman que la síntesis propuesta fue llevada a cabo con éxito, de acuerdo con lo planificado.

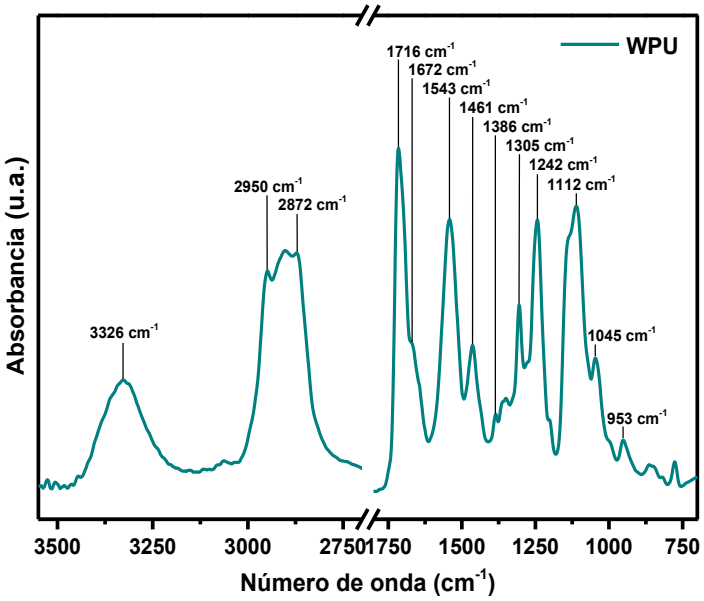


Figura 1. Espectro FTIR de la película de WPU.

La Figura 2 (a) muestra una fotografía de la película SPE5, la cual aparece completamente transparente, lo que indica una distribución macroscópica uniforme de la sal de litio dentro de la matriz polimérica. La SEM se utilizó para examinar la morfología y la miscibilidad de las muestras de WPU y SPE5. Las Figuras 2 (b) y (c) muestran las imágenes SEM de las películas poliméricas. En la imagen correspondiente a WPU (Figura 2 (b)), se observó una superficie lisa y uniforme, sin irregularidades notables ni patrones distintivos, lo que es consistente con un material que presenta una estructura homogénea. Esto sugiere una distribución uniforme de los componentes poliméricos (WPU) en ausencia de sal de litio.

En la imagen correspondiente a SPE5 (Figura 2 (c)), se observó una superficie texturizada y rugosa. La presencia de estructuras distintivas en la superficie sugiere una microestructura modificada, posiblemente relacionada con la interacción del LiCl con la matriz polimérica. Este fenómeno se atribuye a la coordinación de los iones de litio con grupos polares como C=O y C–O–C, lo que debilita los enlaces de hidrógeno entre los grupos NH y C=O en los segmentos duros (Bao et al., 2018; W. Zhang et al., 2021). Además, no se observaron separaciones evidentes de microfases en la matriz polimérica, lo que indica que el LiCl está bien disperso y presenta buena compatibilidad dentro de la matriz polimérica (Du et al., 2024).

Por lo tanto, la sal de litio parece ser compatible con la matriz polimérica, como lo demuestra la transparencia de las películas poliméricas y la ausencia de separación de microfases en las imágenes SEM (Cui et al., 2022). Estos resultados son consistentes con los análisis de FTIR, DSC y XRD realizados en las muestras de WPU y SPE5.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

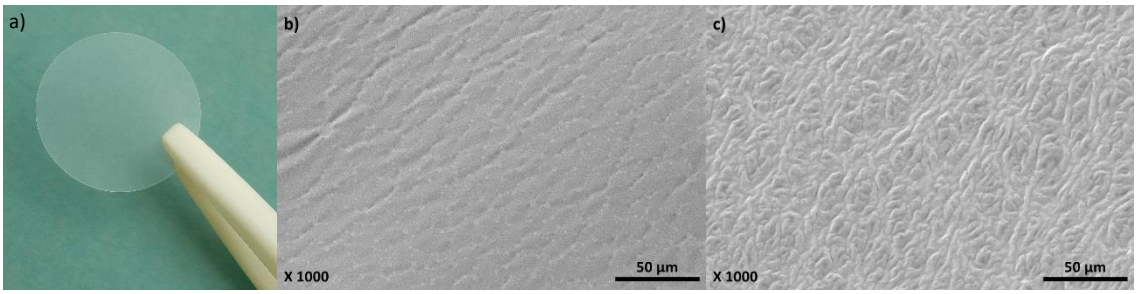


Figura 2. (a) Fotografías de SPE5. (b) Imágenes SEM de superficie del WPU. (c) Imágenes SEM de superficie de SPE5.

Se evaluaron las propiedades electroquímicas de las muestras WPU y SPE5H0-SPE5H10 mediante EIS, observándose en las muestras un semicírculo a alta frecuencia y un segmento lineal a baja frecuencia (Figura 3 (a) y (b)) característicos de un comportamiento típico de electrolitos. El WPU mostró una baja conductividad típica de materiales aislantes ($4{,}7 \times 10^{-11}$ S·cm^{-1}), mientras que SPE5 alcanzó una conductividad iónica de $4{,}4 \times 10^{-8}$ S·cm^{-1}, dentro del rango esperado para electrolitos sólidos con LiCl. Estos resultados indican que SPE5 poseen un buen potencial como SPE para baterías de ion-litio.

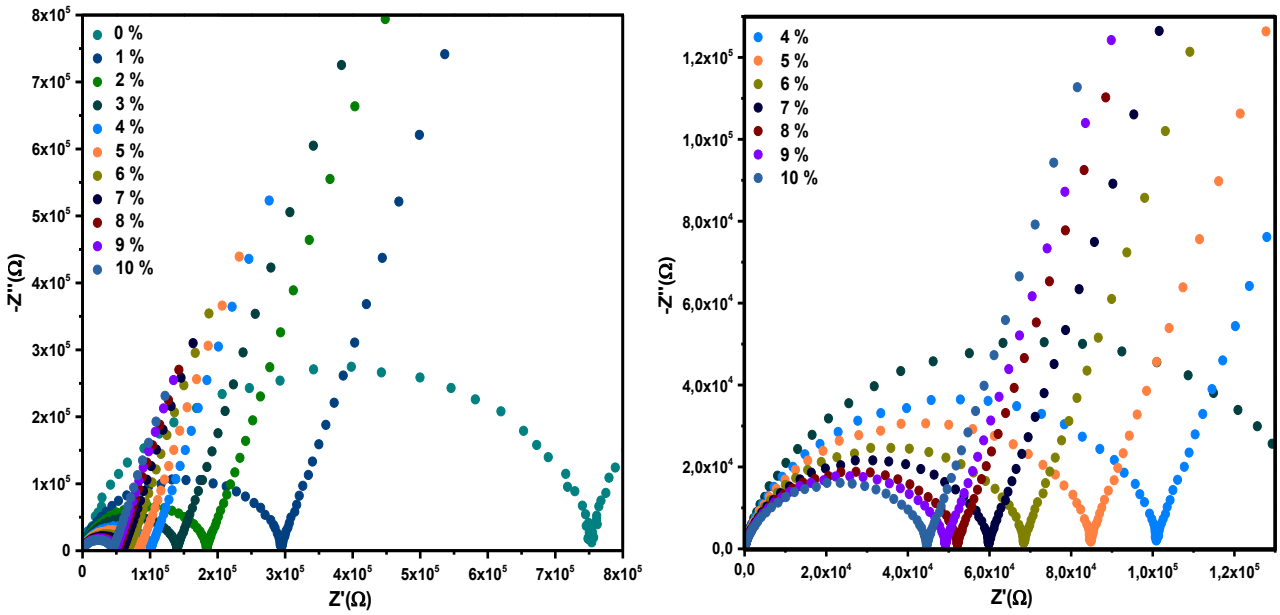


Figura 3. (a) Diagrama de Nyquist completo para SPE5 a diferentes porcentajes de humedad. (b) Ampliación del diagrama de Nyquist en la región de alta frecuencia.

La conductividad iónica obtenida por EIS se representó en función del contenido de humedad del sistema (Figura 4). Para las muestras SPE5H0–SPE5H10 se observó una correlación lineal directa con el nivel de humedad. Estos resultados evidencian que la presencia de humedad incrementa significativamente la conductividad iónica. Específicamente, el SPE5H5 exhibió una conductividad de 4,5 × 10-7 S·cm^{-1}, un orden de magnitud superior a la muestra anhidra SPE5H0 (4,4 × 10-8 S·cm-1). El valor máximo de conductividad (8,3 × 10-7 S·cm-1) se obtuvo con un contenido de humedad del 10 % p/p para la muestra SPE5H10, lo que sugiere una mejora en el transporte de iones. Este aumento se explica por el rol del agua como solvente, que facilita la movilidad de los iones y el movimiento segmentario de las cadenas poliméricas dentro del electrolito (Asha et al., 2023, 2025; Sujanani et al., 2024; W. Zhang et al., 2021).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

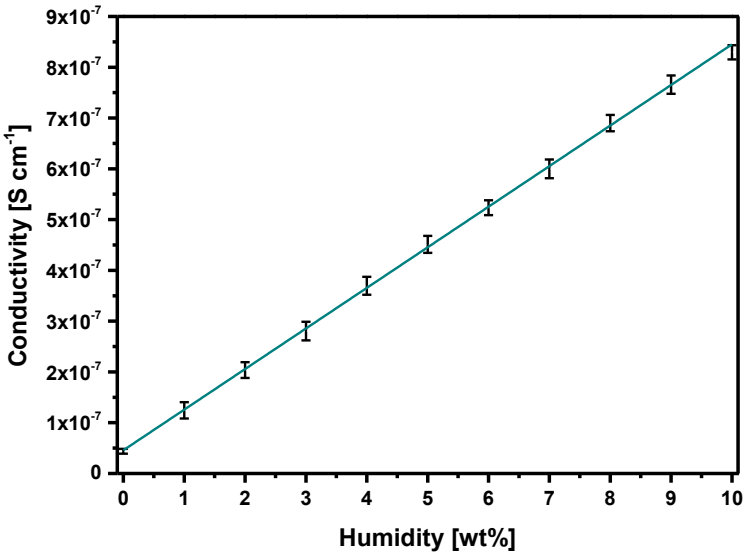


Figura 4. Conductividad iónica del SPE5 a diferentes contenidos de humedad.

Conclusiones

La caracterización mediante FTIR confirmó la formación exitosa del poliuretano. Las imágenes SEM revelaron una microestructura homogénea. La conductividad iónica, medida por EIS, demostró ser sensible a la humedad, incrementándose notablemente desde 4,4 × 10-8 S cm-1 en estado anhidro hasta 8,3 × 10-7 S cm-1 con un 10 % de humedad. Este aumento subraya el papel del agua en facilitar el transporte iónico. En base a estas técnicas, los resultados sugieren el potencial del sistema WPU-LiCl como un electrolito polimérico sólido prometedor para baterías de ion-litio, especialmente en condiciones con cierta humedad que favorecen la conductividad iónica.

Referencias

Asha, A. S., Jamal, M., Gravelle, S., Mayes, M. L., & Shen, C. (2025). Exploring the Impact of Minor Water Content on Polymer Electrolytes with Molecular Dynamics. The Journal of Physical Chemistry B. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.4c04984

Asha, A. S., Visayas, B. R. B., Mayes, M. L., & Shen, C. (2023). Understanding the Effect of Trace Solvent Content on Properties of Polymer Electrolytes through Molecular Dynamics Simulations. Electrochemical Society Meeting Abstracts 243, 4, 862. https://doi.org/10.1149/MA2023-014862mtgabs

Bao, J., Qu, X., Qi, G., Huang, Q., Wu, S., Gao, M., & Chen, C. (2018). Solid electrolyte based on waterborne polyurethane and poly(ethylene oxide) blend polymer for all-solid-state lithium ion batteries. Solid State Ionics, 320, 55-63. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.030

Chen, J., Liu, Z., Liu, J., Liu, X., Yang, X., & Jiang, X. (2022). A novel intrinsic flame-retardant and flexible polyurethane solid electrolyte for lithium batteries. Materials Chemistry and Physics, 279, 125763. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.125763

Cui, P., Li, Y., Liu, Y. X., Wang, S., Tang, X., Ye, Y., Su, H., & Sun, C. (2024). Polyether-based polyurethane electrolyte for lithium metal battery: a perspective. In RSC Advances (Vol. 14, Issue 49, pp. 36152–36160). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/d4ra06863g

Cui, P., Zhang, Q., Sun, C., Gu, J., Shu, M., Gao, C., Zhang, Q., & Wei, W. (2022). High ion conductivity based on a polyurethane composite solid electrolyte for all-solid-state lithium batteries. RSC Advances, 12(7), 3828–3837. https://doi.org/10.1039/d1ra07971a

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Du, X., Guo, L., Tan, X., Wan, L., Tong, Y., Zhou, D., & Qin, Y. (2024). Self-healing polyurethane-based polymer electrolyte with high strength for all-solid-state lithium metal batteries. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 680. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132703

Lv, Z., Tang, Y., Dong, S., Zhou, Q., & Cui, G. (2022). Polyurethane-based polymer electrolytes for lithium Batteries: Advances and perspectives. Chemical Engineering Journal, 430, 132659. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132659

Misenan, M. S. M., Khiar, A. S. A., & Eren, T. (2022). Polyurethane-based polymer electrolyte for lithium ion batteries: a review. Polymer International, 71(7), 751–769. https://doi.org/10.1002/pi.6395

Parveen, J. S., & Majeed, S. S. M. A. (2013). Poly (ethylene oxide)/Polyurethane based gel polymer electrolytes for lithium batteries. International Journal of Scientific & Engineering Research, 4. ISSN 2229-5518. Poly-ethylene-oxide-Polyurethane-based-gel-polymer-electrolytes-for-lithium-batteries-libre.pdf

Peruzzo, P. J., Anbinder, P. S., Pardini, O. R., Vega, J., Costa, C. A., Galembeck, F., & Amalvy, J. I. (2011). Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems. Progress in Organic Coatings, 72(3), 429–437. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.05.016

Sujanani, R., Nguyen, P. H., Gordon, L. W., Bamford, J. T., Zele, A., Pedretti, B. J., Lynd, N. A., Clément, R. J., & Segalman, R. A. (2024). Influence of Water Sorption on Ionic Conductivity in Polyether Electrolytes at Low Hydration. ACS Macro Letters, 14(1), 64–71. https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.4c00707

Wang, J., Li, S., Zhao, Q., Song, C., & Xue, Z. (2021). Structure Code for Advanced Polymer Electrolyte in Lithium-Ion Batteries. In Advanced Functional Materials (Vol. 31, Issue 12). John Wiley and Sons Inc. https://doi.org/10.1002/adfm.202008208

Zhang, Q., Wen, Y., Liu, K., Liu, N., Du, Y., Ma, C., Zhou, L., Liang, Y., & Jin, Y. (2021). Study of solid polyurethane electrolytes synthesized from HDI and PEO of different molecular weight. Journal of Electroanalytical Chemistry, 893. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115305

Zhang, W., Wang, M., Zhao, H., Liu, X., Liu, R., Xie, X., & Wu, Y. (2021). Synthesis and characterization of electrolyte substrate materials based on hyperbranched polyurethane elastomers for anodic bonding. Journal of Applied Polymer Science, 138(35). https://doi.org/10.1002/app.50872

Zhou, X., Zhang, T., Guo, D., & Gu, N. (2014). A facile preparation of poly(ethylene oxide)-modified medical polyurethane to improve hemocompatibility. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 441, 34–42. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.08.070

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Control automatizado independiente de filament winding para recipientes cilíndricos de material compuesto

Independent automated control system for filament winding of cylindrical composite vessels

Presentación: 26/09/2025

Diego Sancio[1,2]
ing.diegosancio@gmail.com

Director: Juan Ignacio Morán[1,2]**, Co-Director: Exequiel Rodriguez**[1,2]

1. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales, Argentina
2. Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina.

Resumen

Los recipientes de materiales compuestos para almacenamiento de gases a alta presión, fabricados mediante enrollado de filamentos, permiten reducir peso y mejorar el rendimiento en aplicaciones móviles. Se desarrolló un programa computacional que genera códigos de control capa por capa, permitiendo optimizar variables del proceso, corregir errores y crear geometrías complejas no factibles con alternativas comerciales. Esta herramienta mejora el control sobre la orientación de las fibras, evita defectos por acumulación de material, y facilita la fabricación de recipientes más eficientes, precisos y de alto desempeño, promoviendo la autosuficiencia y reducción de costos en su manufactura.

Palabras clave: materiales compuestos, diseño computacional, enrollado de filamentos

Abstract

Composite pressure vessels manufactured using filament winding enable weight reduction and improved performance in mobile applications. A script was developed to generate layer-by-layer control codes, allowing optimization of process variables, error correction, and the creation of complex geometries not feasible with commercial software. This tool enhances control over fiber orientation, prevents defects caused by material buildup, and facilitates the production of more efficient, precise, and high-performance vessels. It also promotes self-sufficiency and cost reduction in the manufacturing of high-pressure storage systems.

Keywords: composite materials, computational design, filament winding

Introducción

Este trabajo se enmarca en el proyecto de tesis doctoral titulado “Inteligencia artificial aplicada a la optimización de materiales compuestos para recipientes a presión en la industria aeroespacial”. El objetivo es desarrollar herramientas computacionales basadas en IA que optimicen el diseño mediante la modificación de la secuencia de laminación.

Los recipientes a presión son fundamentales para el almacenamiento y transporte de fluidos, especialmente en los sectores del transporte terrestre (como el GNC y el hidrógeno) y en el aeroespacial, donde la reducción de peso es crucial. En este último caso, reemplazar materiales metálicos por compuestos más livianos permite

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

aumentar la capacidad de carga y autonomía, con impactos económicos y funcionales significativos (Mouritz, 2012, p. 1-56) (CONAE, 2025).

El diseño mecánico en materiales compuestos presenta mayores desafíos que en materiales isótropos, pero permite orientar las fibras en función de las cargas, logrando estructuras más livianas y resistentes. En el caso particular de geometrías axisimétricas, los perfiles isotensoidales permiten aprovechar al máximo la resistencia de las fibras, reduciendo las cargas fuera de su eje principal y distribuir tensiones de forma uniforme, optimizando el rendimiento del componente (Hinton, 2004).

Entre las técnicas de fabricación de materiales compuestos, el filament winding se destaca por su capacidad de automatización y precisión. Se utilizan fibras continúas impregnadas con resina que se mantienen a una tensión constante a lo largo del sistema, y que se enrollan de forma controlada sobre un mandril con geometría predefinida. El movimiento combinado de rotación del molde y el desplazamiento de la guía de fibras permite colocar las capas en distintos ángulos. No obstante, requiere un control exacto de múltiples variables y ejes para garantizar la correcta deposición de la fibra. Errores mínimos en el proceso pueden generar deslizamientos, pérdida de tensión y defectos estructurales (Vargas, 2014) (Lei Zu, 2020).

Este trabajo se centra en el desarrollo de un algoritmo para la generación de códigos de control automatizado que permita reproducir con fidelidad trayectorias de enrollado calculadas, constituyendo una base clave para la futura integración con herramientas de IA orientadas a la optimización estructural de recipientes a presión.

Desarrollo

Cálculo de trayectoria

El cálculo de trayectorias se basa en la teoría de recipientes a presión desarrollada por Vasiliev (2009). En este trabajo, se parte de una geometría arbitraria sobre la cual se determinan las trayectorias necesarias para lograr una cobertura completa en una única capa para un ángulo de laminado determinado. La estimación de la cantidad de capas y la secuencia óptima de ángulos de laminado constituye una línea de desarrollo futura.

La geometría seleccionada es de pequeñas dimensiones (9 litros de capacidad), con casquetes semiesféricos, lo cual simplifica tanto el cálculo como la implementación inicial de los algoritmos de automatización. Esta elección permite evaluar el desempeño del sistema y sentar las bases para su posterior aplicación a geometrías más complejas.

Generación de código

La decisión de desarrollar un generador de código propio responde a las limitaciones inherentes de las soluciones de software comercial. Estos programas a menudo operan como una "caja negra", ofreciendo poco control sobre la lógica de generación de trayectorias y basándose en modelos geométricos simplificados que no consideran la distorsión del mandril por la acumulación de material. Además, carecen de la flexibilidad para implementar trayectorias no geodésicas de manera controlada, un requisito indispensable para geometrías complejas y para la optimización estructural. Esta falta de control directo conduce a los defectos de deslizamiento y acumulación observados, y crea una dependencia de licencias de alto costo que limita la innovación y la investigación.

Si bien en la teoría de Vasiliev se plantea una base matemática para el desarrollo de trayectorias automatizadas, este desarrollo es incompleto y no contempla particularidades clave de los sistemas de enrollamiento, los cuales requieren adaptaciones específicas. Por tal motivo, se realizó un estudio detallado del lenguaje G-code, utilizado para controlar equipamiento industrial en manufactura aditiva y sustractiva como CNC, fresadoras, tornos, impresoras 3D, y en este caso, sistemas de filament winding.

Durante el desarrollo del código se realizaron comparaciones con secuencias generadas por software comercial. Estas presentaron fallas típicas como el deslizamiento de la fibra fuera de la trayectoria, producto de la acumulación progresiva de material. Estas observaciones fueron fundamentales para establecer mejoras que aseguren una deposición más precisa de las fibras.

Desarrollo por etapas

Para validar los desarrollos se diseñó y fabricó un mandril mediante manufactura aditiva (impresión 3D en PLA). La geometría seleccionada replica recipientes a presión de uso personal, como tanques de oxígeno para buceo, incendios o escalada. Este tamaño reducido permite disminuir los costos de prueba y, a la vez, exigir mayor precisión en el desarrollo, ya que las geometrías más pequeñas presentan menor superficie de apoyo para las bandas de fibra.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El mandril fue fabricado con los primeros ciclos de trayectoria impresos sobre su superficie, lo que permitió validar visualmente la ejecución del laminado desde el inicio del proceso. Se utilizó cinta de nylon para simular las bandas de fibras, considerando que su menor fricción impone condiciones más exigentes al sistema. En la Figura 1 es posible observar el mandril fabricado junto con cinco ciclos de enrollado de un par de cintas de nylon que simulan las bandas de fibras.

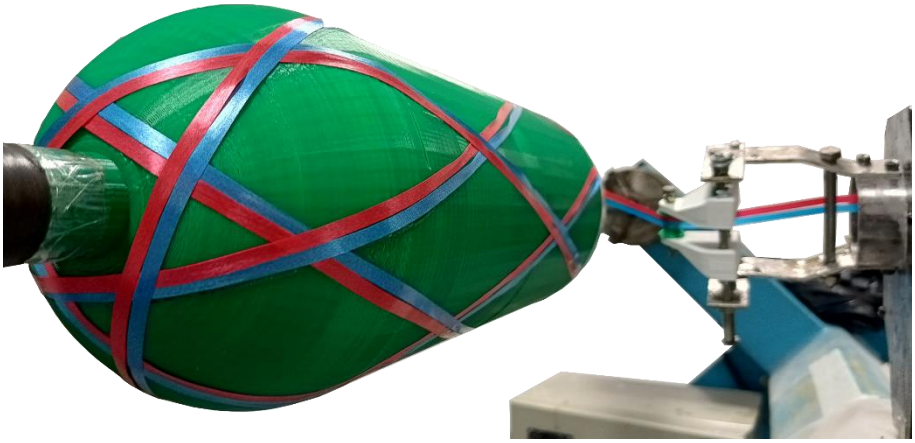


Figura 1 – Ensayo de prueba con cinta de nylon sobre mandril impreso 3D con perfil de acumulación.

El primer paso consistió en determinar la posición y el ángulo de rotación del delivery eye, componente que guía la fibra sobre el mandril giratorio. Este debe moverse en sincronía con la rotación del mandril para mantener el ángulo de laminado deseado y evitar variaciones en el ancho de banda, lo que podría ocasionar zonas sin cobertura adecuada. Para ello, se coordinaron tres de los cuatro ejes del sistema, simulando el comportamiento en un cilindro.

Una vez controlada la zona cilíndrica, se avanzó hacia los casquetes semiesféricos, incorporando un cuarto eje que mantiene constante la distancia del delivery eye respecto a la superficie curva. Siguiendo las restricciones de Vasiliev y otros desarrollos matemáticos disponibles en la literatura (Andrianov, 2022), se logró reproducir la trayectoria correspondiente a un único ciclo de laminado.

Sin embargo, esto no fue suficiente para alcanzar una cobertura completa en toda la capa. Se concluyó que, bajo una trayectoria geodésica con ángulo y geometría fijos, no siempre se logra la superposición adecuada entre vueltas. Para resolver este problema, se implementó un desfase mínimo controlado en la rotación del mandril, ajustando la trayectoria en zonas de menor riesgo para evitar acumulación excesiva de material. Esta estrategia además contempla que la trayectoria siempre comienza y termina aproximadamente el mismo punto, lo que permite asegurar una cobertura continua, facilitando además el inicio de la siguiente capa sin necesidad de re-alineación. Se verificó que la cantidad de ciclos por capa coincide con los vértices de las “estrellas” formadas en los extremos por el patrón de enrollamiento, lo que proporciona una validación visual del cálculo.

Un aspecto clave en este proceso continuo es la transición entre capas con diferentes ángulos de laminado. Esta debe ser gradual y precisa para evitar pérdida de tensión, lo cual podría provocar fallas. Se adoptaron valores conservadores para establecer los límites admisibles de desvío por ciclo y para garantizar la integridad del sistema durante las pruebas y se está trabajando en el cálculo detallado de la fricción de la banda de fibras.

Una vez dominado el proceso con geometría semiesférica, se introdujo una modificación para simular el efecto acumulativo de múltiples capas sobre la geometría del mandril. Como se ha observado, la acumulación progresiva de material distorsiona la forma original del recipiente. Este fenómeno fue incorporado en el modelo, ajustando las trayectorias capa por capa según la nueva geometría resultante. En la Figura 2 es posible notar la desviación de la esfericidad del perfil del casquete debido a la acumulación de material. Los cálculos se integraron al generador de G-code, permitiendo que cada capa se adapte a la forma acumulada de las anteriores. Se fabricó un nuevo mandril con impresión 3D, simulando la acumulación de diez capas, para evaluar visualmente los efectos geométricos y validar nuevamente el comportamiento del sistema.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

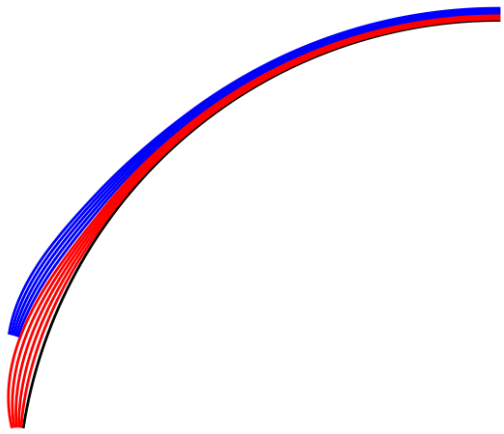


Figura 2 – Perfil de acumulación (5 capas de 12° + 5 capas de 20°) sobre superficie semiesférica.

Tanto el código comercial como el generado presentaron desafíos específicos. En el caso del primero, se detectaron asimetrías entre ciclos, las cuales fueron corregidas en el desarrollo propio. También se observaron comportamientos indeseados como retrocesos bruscos durante el enrollado, los cuales pueden llevar a fallas críticas del sistema o incluso a la rotura de fibras.

Producción de recipiente a presión

Para la fabricación del recipiente a presión se utilizó fibra de carbono Toray T700S de 12000 filamentos, con un sizing tipo 5 (recubrimiento compatible con resinas de uso general) (Toray, 2025) y un sistema de resina Epoxi-Jeffamine (Churruca, 2022), con una temperatura de trabajo de 32 °C para asegurar una viscosidad del sistema que permita el laminado. Las propiedades mecánicas de los materiales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades mecánicas de fibras y sistema de resinas.

Propiedad	Fibra Toray T700S-12K-5	Sistema Epoxi-Jeffamine
Módulo elástico E11 [MPa]	230000	2730
Módulo elástico E22 [MPa]	18400	2730
Módulo de corte G12 [MPa]	16000	1010
Coeficiente de Poisson ν12	0.2	0.35
Resistencia a la tracción σu [MPa]	4900	60

El mandril fue fabricado mediante impresión 3D en PETG, para que soporte la temperatura de curado de la resina de 60 °C, con los primeros ciclos de trayectoria trazados directamente sobre su superficie, lo que permitió una verificación visual del proceso de enrollado.

El sistema de impregnación adoptado fue mediante batea de inmersión, utilizando un control térmico tipo baño María. Para eliminar el exceso de resina en las fibras se utilizó un accesorio tipo Dr. Blade, garantizando una impregnación homogénea y controlada.

La secuencia de ángulos de laminado seleccionada fue: [12°, 12°, 12°, 12°, 12°, 20°, 20°, 20°, 20°, 20°, 55°, 88.2°], con el objetivo de provocar una acumulación progresiva que permitiera observar sus efectos geométricos sobre el laminado.

Se estimó un espesor promedio de 0.25 mm por capa, valor utilizado para los cálculos de acumulación en la generación de trayectorias capa a capa. La velocidad de rotación del mandril fue ajustada en función del ángulo de laminado, variando de 2000 mm/min para ángulos bajos (12°) a 500 mm/min para ángulos altos (88.2°), garantizando así la estabilidad del sistema y la precisión del enrollado.

El ancho de banda formado por cuatro cintas de fibra varió entre 15 y 18 mm, dependiendo de la capa. Este ancho se evidenció como excesivo respecto a la geometría del mandril, generando un leve deslizamiento en los extremos de las bandas debido al alejamiento de la trayectoria geodésica. Como referencia, en las pruebas preliminares con cinta de nylon el ancho de banda fue de 10 mm, comportamiento que sirvió como base de comparación para evaluar el ajuste geométrico. La tensión aplicada durante el proceso fue de 5.5 ± 0.5 kg, valor que se mantuvo estable durante todo el proceso de enrollado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

En la Figura 3 se puede observar el resultado exitoso de la producción de la primera capa del laminado. Comparando el patrón generado con el diseño computacional observable en la Figura 4, se demuestra la relación entre el modelo 3D y la realidad.

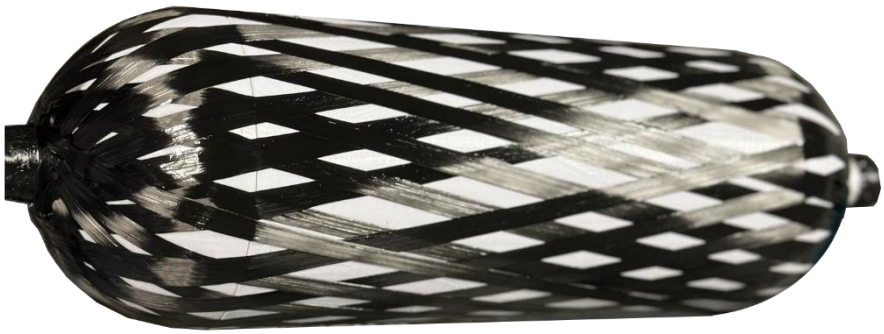


Figura 3 – Recipiente Tipo IV. 1ra capa de Fibra de Carbono + Resina Epoxi-Jeffamine.

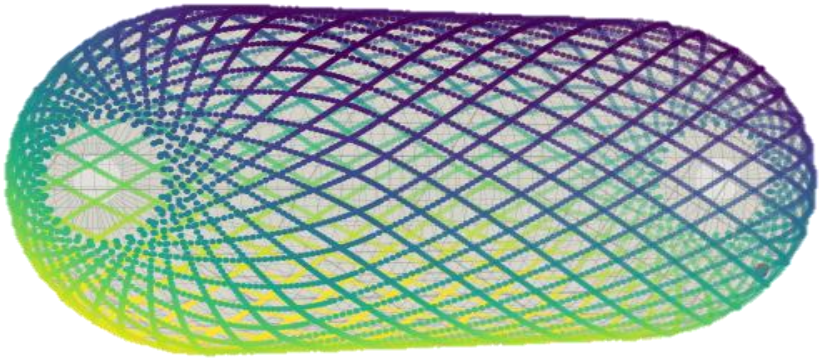


Figura 4 – Modelo 3D de trayectorias para 1ra capa.

Conclusiones

Se logró desarrollar con éxito un código de control automatizado para el proceso de filament winding, lo que permitió la fabricación efectiva de un recipiente a presión en material compuesto. A lo largo del proceso, se puso en evidencia la alta complejidad y precisión requeridas por este tipo de sistemas, y se recopiló información clave sobre los distintos tipos de fallas que pueden presentarse durante el enrollado.

El análisis de estos fallos permitió ajustar y optimizar el código G generado, obteniendo una solución significativamente mejor respecto al código adquirido comercialmente. Como resultado, el grupo de trabajo dispone ahora de una herramienta propia y flexible capaz de generar códigos G para recipientes a presión con casquetes semiesféricos.

Se prevé que esta herramienta será reutilizada y mejorada en futuras etapas del proyecto, contribuyendo a la optimización del proceso de fabricación y al diseño eficiente de recipientes más livianos y de alto rendimiento.

Una vez validada esta técnica para geometrías semiesféricas (incluso considerando distorsiones por acumulación) y alineamientos de fibra geodésicos, el siguiente paso será abordar geometrías más complejas que requieran abandonar este tipo de trayectorias.

Además, se propone:

Desarrollar un método más riguroso de alineación y calibración del sistema de enrollado, dado que pequeñas desviaciones en cualquiera de los ejes pueden desencadenar fallas graves en el proceso.

Implementar un sistema de escaneo in situ que permita medir la geometría final de cada capa, ajustando en tiempo real la trayectoria de la siguiente.

Integrar un sistema automatizado de control de tensión, para mantener condiciones de laminado constantes y evitar desviaciones no deseadas en la trayectoria de la fibra.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Andrianov, A., Kamada Tomita, E., Gurgel Veras, C. A., Telles. (2022). A Low-Cost FilamentWinding Technology for University Laboratories and Startups. Polymers MDPI,14,1066. https://doi.org/10.3390/polym14051066

Churruca, M. J. (2022). Microfisuración en Materiales Compuestos [Tesis Doctoral, UNMDP]. Universidad Nacional de Mar del Plata – Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales. Repositorios de la Universidad Nacional de Mar del Plata. https://rinfi.fi.mdp.edu.ar/bitstream/handle/123456789/634/MJChurruca-TD-IM 2022.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Comisión Nacional de Actividades Espaciales. CONAE. (2025). www.argentina.gob.ar/ciencia/conae

Hinton M. J., Kaddour A. S., Soden P. (2004). Failure Criteria in Fibre-Reinforced-Polymer Composites the World-Wide Failure Exercise. Elsevier Science Ltd. ISBN: 978-0-08-044475-8

Lei Zu, Hui Xu. (2020). Winding path design based on mandrel profile updates of composite pressure vessels. Composite Structures 235. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111766

Mouritz A. (2012). Introduction to aerospace materials. https://doi.org/10.1533/9780857095152

Toray Composite Materials America, Inc. (2025). T700S Standard Modulus Carbon Fiber Data Sheet. https://www.toraycma.com/wp-content/uploads/T700S-Data-Sheet-4.22.2025.pdf

Vargas E., Chapelle D., Perreux D., Delobelle B., Thiebaud F. (2014) Unified approach of filament winding applied to complex shape mandrels. Composite Structures 116. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2014.06.009

Vasiliev, V. (2009). Composite Pressure Vessels: Design, Analysis and Manufacturing. Bull Ridge Publishing. ISBN: 978-0-9787223-2-6

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Optimización de Liners de HDPE para almacenamiento de hidrógeno mediante nanorefuerzos inorgánicos

Optimization of HDPE Liners for hydrogen storage using inorganic nanoreinforcements

Presentación: 26/09/2025

Julián M. Soldani[1]
soldanijuli@gmail.com

Director: Exequiel Rodriguez[1]**, Codirector: Juan Ignacio Morán**[1]

1.Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales - INTEMA , Argentina.

Resumen

Con el objetivo de mejorar las propiedades termo-mecánicas de los tanques tipo IV, este trabajo analiza el efecto de nanopartículas inorgánicas incorporadas en una matriz de polietileno de alta densidad (HDPE), material usado para el liner del prototipo final. Se fabricaron nanocompuestos mediante mezcla en Brabender y moldeo por compresión, obteniendo probetas para diferentes ensayos.

El análisis termogravimétrico (TGA) mostró que la adición de nanopartículas desplaza ligeramente el inicio de la degradación térmica a temperaturas más altas, especialmente en concentraciones intermedias. Por su parte, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) reveló una reducción en el porcentaje de cristalinidad respecto al HDPE puro. En tracción uniaxial, el 2,5 % de nanosílice incrementó levemente el módulo elástico, debido a que las nanopartículas pueden soportar carga y compensar la caída de cristalinidad.

Los ensayos de análisis mecánico dinámico (DMA) indicaron que todas las formulaciones reforzadas mantienen un módulo de almacenamiento superior al HDPE puro en todo el rango de temperaturas, destacando la formulación con 1 % de nanopartículas por su mejor desempeño, especialmente cerca de 85 °C, límite operativo típico de estos tanques. Estos resultados confirman que la incorporación controlada de nanopartículas mejora la rigidez y estabilidad térmica del HDPE, favoreciendo su uso como liner.

Palabras clave: hidrógeno; energía, compuestos; polímeros.

Abstract

Aiming to improve the thermo-mechanical properties of type IV tanks, this study examines the effect of incorporating inorganic nanoparticles into a high-density polyethylene (HDPE) matrix, the material used for the liner in the final prototype. Nanocomposites were prepared by Brabender mixing and compression molding, producing specimens for various tests.

Thermogravimetric analysis (TGA) showed that adding nanoparticles slightly shifts the onset of thermal degradation to higher temperatures, especially at intermediate concentrations. Differential scanning calorimetry (DSC) revealed a decrease in crystallinity compared to pure HDPE. In uniaxial tensile tests, 2.5% nanosilica caused a slight increase in the elastic modulus, attributed to the nanoparticles' ability to bear load and partially offset the crystallinity loss.

Dynamic mechanical analysis (DMA) tests demonstrated that all reinforced formulations maintain a higher storage modulus than pure HDPE across the entire temperature range, with the 1% nanoparticle formulation showing the best performance, particularly near 85 °C, the typical operating limit of these tanks. These results

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

confirm that controlled nanoparticle addition enhances the stiffness and thermal stability of HDPE, supporting its application as a liner material.

Keywords: hydrogen; energy; composites; polymers.

Introducción

El hidrógeno emerge como un vector energético clave para la transición hacia procesos sostenibles y bajos en emisiones de carbono, gracias a su alta densidad energética (~140 MJ/kg) y diversas rutas de obtención. Sin embargo, su almacenamiento presenta aun grandes retos. Por un lado, debido a su baja densidad volumétrica, es necesario comprimirlo a presiones entre 350 y 700 bares para su uso viable. Por otro, hay que gestionar su alta permeabilidad (por su bajo peso molecular) y mitigar los picos térmicos durante el llenado rápido de reservorios, originados por la compresión y expansión exotérmica del gas.

En este contexto, los tanques tipo IV se han consolidado como una tecnología avanzada para almacenar hidrógeno comprimido, por su alta resistencia mecánica, baja permeabilidad y eficiente relación masa/volumen. Por ejemplo, el sistema TriShield® de Quantum opera a 70 MPa con 6 wt% H2, cumpliendo estándares DOE 2025. Estos tanques combinan un liner polimérico, usualmente polietileno de alta densidad o poliamidas, con un recubrimiento de fibras de carbono en matriz epoxi. Aunque se han avanzado en componentes individuales, como modificar el liner para reducir la difusión (Wang, 2022) o añadir retardantes de llama para mejorar la resistencia térmica (Sun, 2020), sigue siendo necesario abordar simultáneamente la permeación, conducción térmica y resistencia a daños por descompresión rápida. Además, no se ha evaluado sistemáticamente cómo los modificadores del liner afectan las propiedades mecánicas y permeación bajo presión y temperatura.

La importancia de este trabajo radica en que una mejora integral del recipiente, abordando sus propiedades térmicas, mecánicas y de barrera, optimizaría significativamente el rendimiento de tanques tipo IV. Esto permitiría aumentar la velocidad de llenado, reducir riesgos térmicos y extender la vida útil garantizando seguridad ante condiciones exigentes, como descompresiones rápidas. En este sentido, la incorporación de nanopartículas inorgánicas en el liner surge como una estrategia innovadora para mejorar la resistencia estructural, minimizar la permeabilidad al hidrógeno y fortalecer la estabilidad térmica, facilitando su uso en aplicaciones móviles y vehiculares donde confiabilidad y peso son críticos.

El objetivo general es investigar el efecto de nanopartículas inorgánicas en liners de tanques tipo IV para mejorar integralmente sus propiedades termo-mecánicas. Se estudiará experimentalmente la influencia de distintos tipos y concentraciones sobre el comportamiento térmico, mecánico y de procesamiento, usando técnicas como DSC, TGA, DMA, tracción uniaxial, además de ensayos de permeación a alta presión.

Desarrollo

Metodología

Con el objetivo de optimizar las propiedades termo-mecánicas de los tanques tipo IV, el presente trabajo se centra en el estudio del efecto de nanopartículas inorgánicas incorporadas en una matriz de HDPE, material destinado a la fabricación del liner del prototipo final. La obtención de los materiales nanocompuestos se llevó a cabo mediante mezclado en un equipo Brabender, lo que favorece tanto la dispersión como la distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz polimérica. Posteriormente, a partir de estas mezclas se fabricaron placas mediante moldeo por compresión, de las cuales se obtuvieron las probetas necesarias para los distintos ensayos térmicos y mecánicos.

Para una caracterización inicial, se realizaron análisis mediante termogravimetría (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) que permitieron confirmar los porcentajes de nanopartículas incorporadas y su efecto en el rango de degradación térmica. Además, a través de la DSC se calcularon los grados de cristalinidad de las muestras, un parámetro fundamental para comprender el comportamiento mecánico y la permeabilidad del material.

Desde el punto de vista mecánico, se efectuaron ensayos de tracción uniaxial a temperatura ambiente bajo normativa correspondiente, con el fin de obtener una primera aproximación a las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. Para ampliar esta caracterización y explorar el comportamiento viscoelástico, se realizaron

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

también ensayos cíclicos de tracción-relajación-descarga y recuperación, que brindan información sobre la respuesta dependiente del tiempo del material.

Finalmente, se llevaron a cabo ensayos de análisis mecánico dinámico (DMA) en flexión de tres puntos en atmósfera de nitrógeno. Si bien este modo de solicitación no evalúa un estado tensional puro, su simplicidad experimental permite realizar comparaciones preliminares entre los distintos materiales fabricados, proporcionando información sobre la evolución de las propiedades mecánicas en función de la temperatura.

Resultados parciales

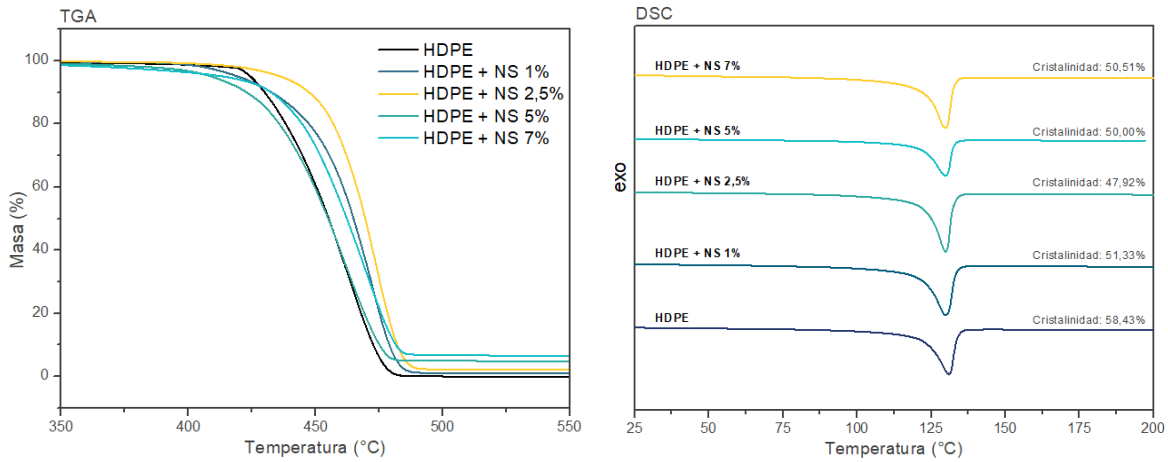


Figura1. Izq: Curvas TGA para HDPE y HDPE modificado con NS.
Der: Curvas DSC para HDPE y HDPE modificado con NS

En la figura 1 izq. se observan las curvas de TGA, todas las muestras presentan un único proceso principal de degradación térmica que inicia entre 420 °C y 440 °C. La muestra con 2,5 % de nanopartículas muestra un leve corrimiento hacia temperaturas mayores, indicando una ligera mejora en la estabilidad térmica. Sin embargo, concentraciones mayores (5 % y 7 %) no evidencian un aumento adicional claro, y las curvas se acercan nuevamente a la del HDPE puro, sugiriendo que dosis elevadas no aportan un efecto protector extra.

Por otro lado, la figura 1 der. muestra el análisis por DSC, el cual revela picos de fusión alrededor de 130 °C, característicos del HDPE. La cristalinidad disminuye al aumentar el contenido de nanopartículas: el HDPE puro tiene cerca de 58,4 %, mientras que las muestras con nanopartículas oscilan entre 47,9 % y 51,3 %. Esta reducción se atribuye a la interferencia de las nanopartículas en el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, limitando la formación de dominios cristalinos. La muestra con 1 % de nanopartículas mantiene un valor relativamente alto (51,3 %), posiblemente por una dispersión más homogénea o menor perturbación de la fase cristalina.

En conjunto, estos resultados indican que la incorporación de nanopartículas mejora ligeramente la estabilidad térmica en bajas concentraciones, pero reduce el grado de cristalinidad, lo que puede afectar las propiedades mecánicas y de permeabilidad del liner.

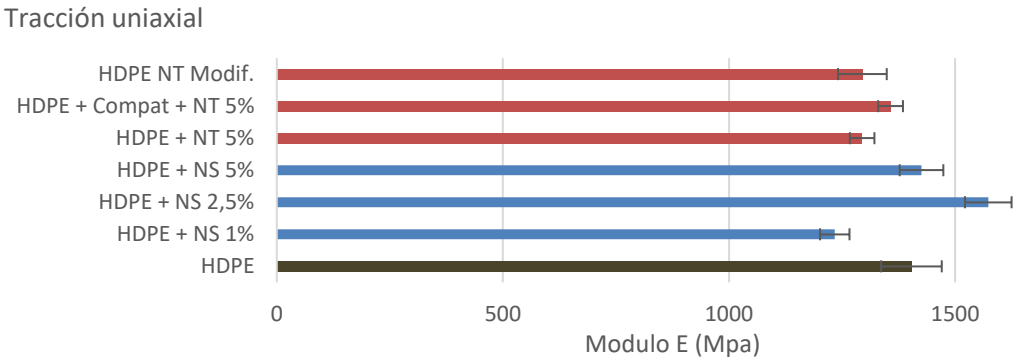


Figura 2. Módulos de Young de HDPE y HDPE modificados con nanopartículas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La figura 2 destaca que la incorporación de 2,5 % de nanosílice produce un ligero aumento del módulo elástico del HDPE, alcanzando valores de 1570 MPa. Esto se debe a que las nanopartículas, bien dispersas, actúan como refuerzo que ayuda a soportar la carga, compensando la reducción de cristalinidad observada en los análisis térmicos.

En nanocompuestos con nanotubos, se están evaluando distintas estrategias de incorporación (uso directo, con compatibilizante y con modificaciones químicas) para mejorar su dispersión y refuerzo. Los resultados preliminares indican módulos similares o algo menores que con nanosílice, destacando la importancia de optimizar la dispersión para maximizar el refuerzo.

El análisis mecánico dinámico, que se ve en la figura 3, evidenció que todas las formulaciones reforzadas mantienen un módulo de almacenamiento superior al HDPE puro en un rango de -60 °C a 200 °C, destacándose la muestra con 1 % de nanopartículas, que supera los 3000 MPa a bajas temperaturas.

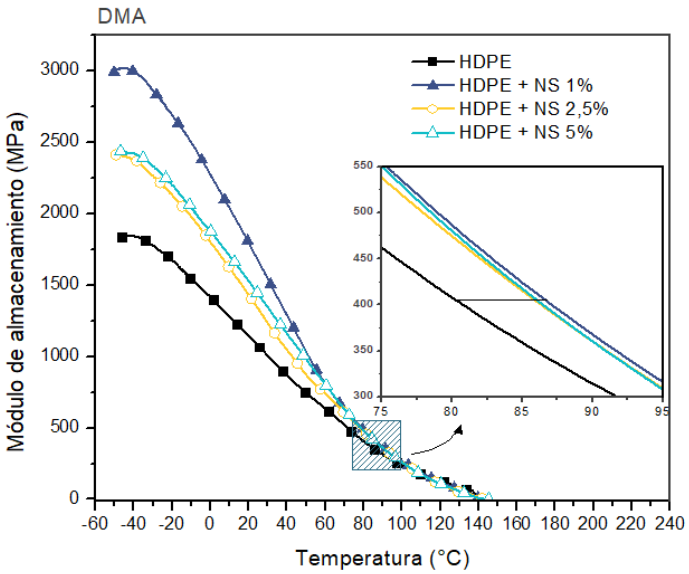


Figura 3. Curvas de DMA (flexión en 3 puntos) de HDPE y HDPE modificado con nanosílice.

El aumento de rigidez se debe a que las nanopartículas actúan como puntos rígidos que limitan la movilidad de las cadenas poliméricas. En el recuadro se destaca la región entre 75 °C y 95 °C, especialmente relevante porque cerca de 85 °C está el límite de uso de los tanques tipo IV. En ese rango, la formulación con 1 % mantiene una mejora significativa del módulo respecto al HDPE puro, indicando que bajas concentraciones bien dispersas optimizan el desempeño mecánico en servicio.

Aunque el módulo disminuye con la temperatura, los nanocompuestos conservan mayor rigidez en todo el rango térmico, confirmando el aporte positivo de las nanopartículas al comportamiento termo-mecánico del HDPE.

Conclusiones

Los resultados obtenidos evidencian que la incorporación controlada de nanopartículas en HDPE mejora la rigidez y la estabilidad térmica del material, aspectos fundamentales para su aplicación como liner en tanques tipo IV. En particular, se observó un aumento del módulo elástico y un desplazamiento del inicio de la degradación térmica hacia temperaturas más altas, lo que sugiere un mayor rendimiento frente a las condiciones operativas típicas, especialmente alrededor de 85 °C. Además, la formulación con 1 % de nanopartículas mostró un balance óptimo entre rigidez y estabilidad térmica, indicando la importancia de ajustar la concentración para maximizar beneficios.

Como líneas futuras, se planea profundizar la caracterización del efecto de nanotubos como refuerzo, y explorar nanopartículas con mayor relación de aspecto que podrían potenciar aún más las propiedades mecánicas y térmicas. También es fundamental investigar el comportamiento del liner ante descargas rápidas que generan colapsos, así como estudiar la permeabilidad bajo altas presiones para asegurar la durabilidad y seguridad del material en condiciones reales de uso.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Estos avances permitirán desarrollar liners con un desempeño integral superior, capaces de afrontar simultáneamente los desafíos de permeación, resistencia térmica y mecánica en aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno.

Referencias

Sun, Y.; Lv, H.; Zhou, W.; Zhang, C. (2020). Research on hydrogen permeability of polyamide 6 as the liner material for type IV hydrogen storage tank. International Journal of Hydrogen Energy, 45(46): 24980–24990. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.174

Wang, X., Tian, M., Chen, X., Xie, P., Yang, J., Chen, J., & Yang, W. (2022). Advances on materials design and manufacture technology of plastic liner of type Ⅳ hydrogen storage vessel. International Journal of Hydrogen Energy. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.198

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de posgrado

Estudio comparativo de adhesión interlaminar y propagación de daño por emisión acústica en laminados FML GLARE y CARALL

Comparative Study of Interlaminar Adhesion and Damage Propagation by Acoustic Emission in GLARE and CARALL FML Laminates

Presentación: 26/09/2025

Kenny Salazar Yantas[1]
kenny.salazar@intema.gob.ar

Directores: Marcela E. Penoff[1]**, Ariel L. Stocchi**[1]

1. Compuestos Estructurales Termorrígidos (CET) - INTEMA - Universidad Nacional de Mar del Plata, Av. Cristóbal Colón 10850 (7600), Mar del Plata, Argentina.

Resumen

Se presentan avances iniciales de una investigación doctoral sobre laminados fibra–metal (FML). Se evaluó la adhesión interlaminar y propagación de daño en Glass Laminate Aluminum Reinforced (GLARE) fabricados con aluminio 2024-T3, fibra de vidrio y resina epoxi, aplicando distintos tratamientos superficiales. La caracterización incluyó medición de ángulo de contacto y ensayo Short Beam Strength (SBS). El arenado seguido de silanización mostró la mayor resistencia, incrementada con primer epoxi. Asimismo, probetas pre-fisuradas de Carbon Reinforced Aluminum Laminate (CARALL) fueron ensayadas bajo ASTM D6671/D6671M-06 (Mixed-Mode Bending, MMB), observándose mayor tenacidad a bajas fracciones G_{II}/G y propagación más inestable a fracciones altas. El monitoreo híbrido mediante emisión acústica permitió identificar mecanismos de daño, aunque se detectaron limitaciones para eventos de alta frecuencia, sugiriendo complementar con osciloscopio para mejorar la resolución temporal.

Palabras clave: laminados fibra–metal; GLARE; CARALL; tenacidad interlaminar; emisión acústica.

Abstract

Early results from a doctoral study on Fiber–Metal Laminates (FML) are presented. Interlaminar adhesion and damage propagation were evaluated in Glass Laminate Aluminum Reinforced (GLARE) made of 2024-T3 aluminum, E-glass fibers, and epoxy resin, using different surface treatments. Characterization included contact angle measurement and Short Beam Strength (SBS) testing. Sandblasting followed by silanization yielded the highest strength, further improved by epoxy primer. Pre-cracked Carbon Reinforced Aluminum Laminate (CARALL) specimens were tested under ASTM D6671/D6671M-06 (Mixed-Mode Bending, MMB), showing higher fracture toughness at low G_{II}/G ratios and more unstable propagation at higher ones. Hybrid acoustic emission monitoring identified damage mechanisms but revealed limitations in capturing high-frequency events, suggesting the addition of an oscilloscope to improve temporal resolution.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Keywords: fiber–metal laminates; GLARE; CARALL; interlaminar toughness; acoustic emission.

Introducción

La integración de metales y polímeros reforzados en sistemas multicapa dio origen a los laminados fibra–metal (Fiber–Metal Laminates, FMLs), desarrollados inicialmente en los años 80 como alternativa a las aleaciones monolíticas de aluminio para estructuras aeronáuticas (Vlot & Gunnink, 2001; Vogelesang & Vlot, 2000). Entre ellos destacan el GLARE (Glass Laminate Aluminum Reinforced Epoxy) y el CARALL (Carbon–Aramid Aluminum Laminates), que combinan las propiedades del aluminio con refuerzos de fibras de alto rendimiento, logrando baja densidad, alta resistencia específica y notable tolerancia al daño (Alderliesten, 2007; Etri, 2022). Estos materiales han sido aplicados en aeronaves comerciales, como el fuselaje del Airbus A380 (Vogelesang, 2006), y actualmente continúan en desarrollo para aeronaves de próxima generación (Caggiano et al., 2025). Sin embargo, su principal limitación es la susceptibilidad a la delaminación interlaminar, especialmente bajo condiciones de carga mixta (modos I y II), donde la calidad de la interfase metal–resina juega un papel crítico (El-Hage, Carlsson, & Gillespie, 2004). Para mejorar dicha interfase, se han investigado tratamientos como el arenado, anodizado, texturizado láser y la aplicación de agentes de acoplamiento silano, que incrementan la rugosidad superficial, la energía libre de superficie y la formación de enlaces químicos duraderos (Balkundhi, Baloor, & Bolar, 2024; Choudhury et al., 2022; Kim et al., 2022). Paralelamente, el monitoreo no destructivo por emisión acústica (EA) se ha consolidado como técnica avanzada para la evaluación en tiempo real de la iniciación y propagación del daño en materiales compuestos, incluyendo FMLs, permitiendo detectar señales transitorias asociadas a microgrietas, rotura de fibras, decohesión interfacial o plastificación del metal (Awerbuch & Madhukar, 1995; Smolnicki et al., 2023). Avances recientes incorporan técnicas de aprendizaje automático para la clasificación espectral de eventos acústicos, mejorando la correlación entre las señales y los mecanismos de fallo (Michał et al., 2025; Guo, Li, Jiang, Chen, & Liu, 2022). Este trabajo presenta avances parciales de una investigación doctoral en curso, con un doble enfoque: (i) la fabricación y caracterización de laminados GLARE con distintos tratamientos superficiales evaluados mediante ensayos mecánicos y monitoreo por EA, y (ii) el análisis de propagación de daño en modo mixto (Mixed-Mode Bending, MMB) en probetas CARALL pre-fisuradas. El objetivo general es correlacionar la respuesta mecánica con las características espectrales y estadísticas de la EA, para optimizar el diseño interlaminar de FMLs con fines estructurales en ingeniería aeronáutica.

Desarrollo

Metodología

Se abordó un enfoque dual que combinó la fabricación de laminados GLARE experimentales y el análisis de probetas CARALL pre-fisuradas sometidas a evaluación MMB e inspección no destructiva mediante EA.

Fabricación de laminados GLARE

Se emplearon láminas de aluminio 2024-T3 de 0,3 mm de espesor y refuerzo de fibra de vidrio unidireccional (E-glass) impregnada con resina epoxi DGEBA (30,7 g) modificada con DLR 001 (7,7 g) y endurecida con Amina 3DCM (11,6 g) en proporción estequiométrica 100:30 p/p. La preparación de la resina incluyó mezclado secuencial, desgasificado en baño ultrasónico (<30 °C) y uso inmediato para evitar precurado. La secuencia de apilamiento fue [Al / 0° / Al / 0° / Al], obteniéndose placas de ~2 mm de espesor tras curado en prensa hidráulica a 65 °C (5 toneladas, 4 h), con poscurado en horno a 100 °C (1 h). El aluminio recibió diferentes tratamientos superficiales: lijado (números de lija 120, 1000, 2000), arenado con óxido de aluminio (grano 120, ~2 bar), anodizado en ácido fosfórico (20 min con corriente, 2 min sin corriente) y aplicación de silano (γ-aminopropiltrietoxisilano al 1% en etanol, pH 4,5) con curado escalonado (75 °C, 65 °C, 100 °C). En todos los casos se realizó desengrasado con acetona, baño alcalino (28 g/L NaOH sólido, 5 min, ambiente) y enjuagues intermedios, repitiendo el baño en caso de detectarse burbujas. La caracterización inicial se llevó a cabo mediante ensayos de ángulo de contacto estático con agua destilada (cuatro repeticiones por condición) y algunas pruebas usando gotas de resina en lugar de agua para evaluar la impregnación empleando un goniómetro.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Ensayo de delaminación de laminados CARALL

Las probetas fueron suministradas por una universidad colaboradora e incluían tres formulaciones diferentes de CARALL. A la fecha, solo se ensayó la primera, correspondiente a una muestra de control compuesta por resina epoxi y refuerzo de fibra de carbono, pero sin láminas de aluminio, por lo que técnicamente no se trataba de un CARALL propiamente dicho. Cada probeta incorporaba una película de politetrafluoroetileno (PTFE) de 50 mm de longitud como prefisura inicial. Para el montaje en el dispositivo de ensayo MMB, las superficies de adherencia fueron lijadas suavemente con el fin de optimizar el contacto del adhesivo cianoacrilato empleado en la fijación de las bisagras, asegurando su correcta alineación y acoplamiento al módulo de carga. La Figura 1 muestra la configuración experimental, incluyendo el montaje de sensores piezoeléctricos para el monitoreo acústico, el sistema híbrido de adquisición y el detalle de la escala milimétrica y marcas de referencia para el seguimiento de la fisura. Los ensayos se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM D6671, utilizando una máquina universal equipada con célula de carga de 10 kN y velocidad de desplazamiento de 1 mm/min. Se evaluaron diferentes fracciones de energía de modo II respecto a la energía total (GII/G): 20 %, 30 % y 40 % (con tres repeticiones cada una), así como 50 % y 60 % (ensayos únicos). El seguimiento del avance de fisura se realizó mediante una cámara de video digital equipada con lente teleobjetivo, montada sobre trípode y orientada para capturar imágenes de alta resolución con aumento sobre la zona de propagación. Para facilitar la identificación visual del frente de fisura, se aplicaron marcas blancas con corrector líquido (liquid paper) en los bordes y se fijó papel milimetrado como referencia dimensional. Durante cada ensayo, se registraron las curvas carga–desplazamiento, identificando con precisión las fases de iniciación y propagación de la delaminación.

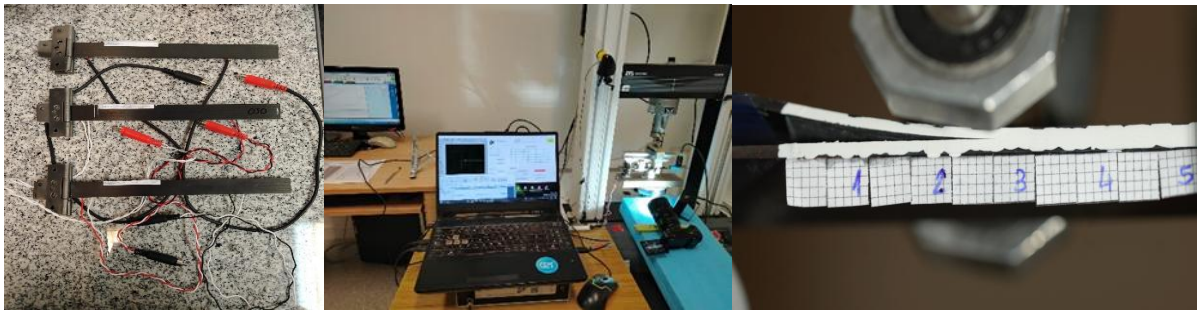


Figura 1: Configuración experimental del ensayo MMB: probetas instrumentadas con sensores piezoeléctricos, sistema híbrido de adquisición de datos y detalle del frente de fisura con marcas y escala milimétrica para seguimiento visual.

Monitoreo por emisión acústica

Se implementó un sistema híbrido de adquisición de señales acústicas, combinando una configuración experimental de bajo costo con instrumentación profesional de emisión acústica (EA). En el primer caso, se utilizaron sensores piezoeléctricos adheridos a las probetas mediante adhesivo cianoacrilato, conectados mediante terminales RCA a una tarjeta USB de captura de audio estéreo (96 kHz / 24 bits). Las señales fueron registradas en formato WAV sin compresión y posteriormente convertidas a formato CSV para su análisis. Paralelamente, se empleó un equipo dedicado de EA con un único sensor de banda ancha, calibrado según especificaciones del fabricante, para contrastar y validar la información obtenida por el sistema experimental.

El procesamiento de datos se realizó en Python, aplicando un filtrado pasabanda (20–5000 Hz) y extrayendo características en los dominios temporal (amplitud, energía, duración), frecuencial (FFT, frecuencia dominante) y tiempo–frecuencia (transformada wavelet continua).

Antes de iniciar los ensayos MMB, se llevó a cabo la calibración del sistema mediante roturas controladas de mina de grafito (tipo 2H) en puntos próximos a cada sensor, con el objetivo de estimar la velocidad de propagación de onda y evaluar la capacidad de localización de eventos acústicos.

Resultados

Resultados de adhesión interlaminar en GLARE

Los valores de ángulo de contacto en grados sexagesimales (Tabla 1) evidenciaron diferencias marcadas entre tratamientos superficiales, para cada tratamiento se hicieron 4 réplicas denominadas (A, B, C y D).

Tabla 1: Valores de ángulo de contacto promedio para cada tratamiento superficial.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tratamiento	A (°)	B (°)	C (°)	D (°)	Promedio (°)
Lijado 120	16,3	17,9	17,2	22,8	18,6
Lijado 1000	59,2	58,9	54,3	54,4	56,7
Lijado 2000	78,5	67,5	82,5	85,0	78,4
Arenado	—	—	—	—	No medible (absorción instantánea)

Se corroboró entonces, la hipótesis teórica de que la rugosidad superficial incrementa la adhesión aluminio - epoxi, mientras que superficies excesivamente lisas reducen la formación de anclajes mecánicos. Una comparativa de ello se muestra en la Figura 2.

.

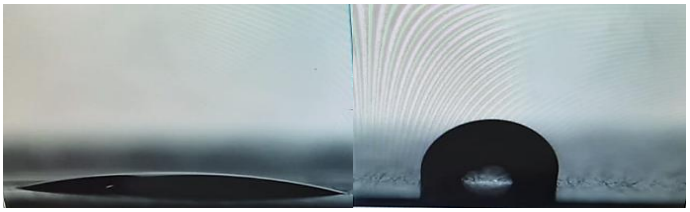


Figura 2: Captura visual de gota sobre superficie con y sin anodizado.

En el análisis visual de las secciones de corte (Figura 3), se observó que los tratamientos combinados mecánico-químicos (anodizado + silano o lijado fino + silano) mantuvieron mayor integridad interfacial, evitando la delaminación incluso en zonas cercanas al corte.

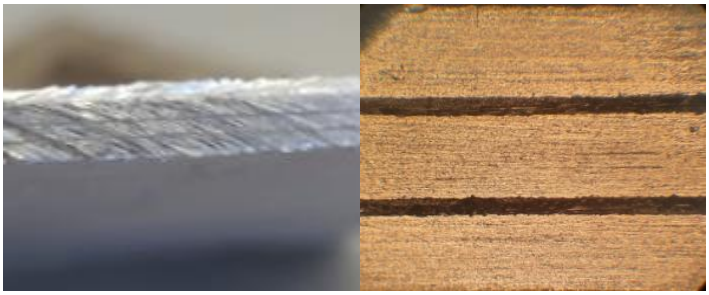


Figura 3: Fotografías macro y micro de las secciones de corte para GLARE tratado.

Resultados de ensayos MMB en CARALL

Los ensayos MMB mostraron que las probetas de control, llámense fibra de carbono + epoxi, sin aluminio presentaron propagación estable de fisura en las configuraciones de 20 %, 30 % y 40 % de G_{II}/G (Tabla 2). Además, los valores promedio de G_{IC} y G_{IIC} fueron más bajos que los reportados en formulaciones CARALL de la literatura, aunque con menor dispersión de resultados, esto puede deberse a la ausencia de aluminio en las probetas de control. Se reportó fallo abrupto en configuraciones de 50 % y 60 % de G_{II}/ G, impidiendo la captura de propagación estable.

Tabla 2: Valores promedio de carga máxima, GI, GII y G (total) para cada fracción G_{II}/G, considerando el promedio de las tres réplicas en los casos que corresponda.

Ensayo	G_{II}/G (%)	G_I (J/m²)	G_{II} (J/m²)	G(J/m²)
P1	20	218,5	54,6	273,1
P2	30	169,8	72,8	242,6
P3	40	128,7	85,8	214,6
P4	50	90,4	90,4	180,9
P5	60	64,6	96,9	161,6

Resultados de monitoreo por emisión acústica

Las roturas controladas de mina de grafito (tipo 2H) permitieron calcular velocidades de propagación de onda entre 1500 – 2000 m/s, con errores de localización menores a 1 mm. Este paso confirmó que la disposición de sensores y el material de la probeta permitían captar señales con relación señal/ruido adecuada.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El sistema low-cost con piezoeléctricos y tarjeta USB (96 kHz/24 bits) detectó eventos de baja a media frecuencia (pico en torno a 8–15 kHz), adecuados para correlación temporal con la carga aplicada.

El sistema profesional de EA registró además componentes de alta frecuencia (>50 kHz) asociadas a microdelaminaciones y eventos de fricción interna. Estos resultados validan que, si bien el sistema experimental es útil para ensayos exploratorios y calibraciones, la caracterización completa de eventos de EA en materiales compuestos de alta rigidez requiere instrumentación con mayor ancho de banda.

Conclusiones

Los resultados preliminares evidencian que el tratamiento de arenado seguido de silanización optimiza la energía de mojado y la compatibilidad fisicoquímica en la interfase aluminio–resina en GLARE, efecto potenciado por la aplicación de primer epoxi al generar una capa de transición que mejora el anclaje y reduce gradientes de rigidez. En la campaña de ensayos MMB (ASTM D6671/D6671M-06) solo se evaluó la formulación de control, compuesta por resina epoxi y refuerzo de fibra de carbono, sin láminas de aluminio, por lo que el comportamiento medido representa un límite de referencia para sistemas más complejos. Este material mostró mayor tenacidad interlaminar a bajas fracciones GII/G, con propagación estable, mientras que a fracciones elevadas el predominio del modo II favoreció una propagación más inestable y rápida del frente de fisura. Se prevé que la inclusión de aluminio en configuraciones CARALL modifique sustancialmente la respuesta, pudiendo aumentar la rigidez global y la capacidad de redistribución de cargas, pero también introduciendo interfaces adicionales susceptibles a delaminación y mecanismos de daño mixto, lo que podría reducir la estabilidad de propagación en determinados rangos de GII/G. El monitoreo por emisión acústica, realizado con un sistema híbrido que combinó sensores piezoeléctricos y tarjeta de audio, permitió identificar mecanismos de daño, aunque se confirmó que los sistemas de captura de audio convencionales son inadecuados para registrar eventos transitorios de alta frecuencia (>100 kHz) típicos de mecanismos frágiles en laminados FML. Este aprendizaje motivó la exploración del uso de osciloscopios de alta velocidad, capaces de registrar formas de onda completas con resolución temporal de microsegundos, lo que permitirá correlacionar con mayor precisión las señales acústicas y los mecanismos de daño, optimizando el diseño experimental y fortaleciendo la capacidad predictiva de modelos aplicables al comportamiento en servicio.

Referencias

Alderliesten, M. (2007). Fatigue and fracture of fibre metal laminates. *International Journal of Fatigue, 29*(6), 1230–1246. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2006.08.011

Awerbuch, J. D., & Madhukar, M. (1995). Review of acoustic emission monitoring in composite materials. *Composite Structures, 32*(1), 1–13. https://doi.org/10.1016/0263-8223(95)00025-I

Balkundhi, M., Baloor, S. S., & Bolar, G. (2024). Assessment of surface treatment methods for strengthening the interfacial adhesion in CARALL fiber metal laminates. *Scientific Reports, 14*, 30909. https://doi.org/10.1038/s41598-024-30909

Caggiano, M., et al. (2025). Fiber metal laminate: The role of the metal surface and corrosion behavior. *Journal of Composite Engineering, 9*, 35.

Choudhury, A. R., et al. (2022). Laser surface texturing of aluminum alloy for improved adhesion in hybrid laminates. *Surface and Coatings Technology, 427*, 127882. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127882

El-Hage, H. M., Carlsson, L. A., & Gillespie, J. W. (2004). Mixed-mode fracture toughness of carbon/epoxy composites. *Composites Science and Technology, 64*(12), 1791–1803. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.016

Etri, R. D. (2022). A state-of-the-art review on mechanical characteristics of fiber metal laminates. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 122*, 123–139. https://doi.org/10.1007/s00170-021-08351-1

Guo, F., Li, W., Jiang, P., Chen, F., & Liu, Y. (2022). Deep learning approach for damage classification based on acoustic emission data in composite materials. *Materials, 15*(12), 4270. https://doi.org/10.3390/ma15124270

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Kim, J., et al. (2022). Chemical and mechanical effects of silane coupling agents on aluminum–epoxy adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives, 120*, 103284. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103284

Michał, C., et al. (2025). Damage characterisation of GFRP composites based on acoustic emission and machine learning. *Composite Structures, 300*. https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.116342

Smolnicki, M., et al. (2023). Acoustic emission with machine learning in fracture of composites: Preliminary study. *Archives of Civil and Mechanical Engineering, 23*. https://doi.org/10.1007/s43452-023-00572-3

Vlot, A., & Gunnink, J. W. (2001). *Fibre metal laminates: An introduction*. Springer.

Vogelesang, L. B., & Vlot, A. (2000). Development of fibre metal laminates for advanced aerospace structures. *Journal of Materials Processing Technology, 103*(1), 1–5. https://doi.org/10.1016/S0924-0136(00)00411-8

Vogelesang, L. F. (2006). Application of GLARE in Airbus A380 fuselage. *Airbus Technical Magazine, 12*, 45–50.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiantes de Grado

Evaluación de las propiedades mecánicas en perfiles de aluminio extruidos de la serie 5xxx para uso aeronáutico

Evaluation of mechanical properties of 5xxx series extruded aluminum profiles for aeronautical use

Presentación: 26/09/2025

Mauricio Garay[1], Mariana Pronyk[1]
mauricio.garay.venzi@gmail.com

Director: Ruiz Díaz Fernando[2]; Cozzarín Ana Laura[2]

1.Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ingeniería Buenos Aires, Argentina.
2.Universidad Nacional de La Plata, ProInTec I&D Facultad de Ingeniería Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Las aleaciones de aluminio son materiales altamente atractivos para su aplicación en la industria aeronáutica y aeroespacial por sus propiedades destacadas como elevada resistencia mecánica, bajo peso, conformabilidad y resistencia a la corrosión, entre otras. En particular, las aleaciones de la serie 5XXX, que pueden emplearse en condiciones de temple H u O, presentan interés especial por su buen comportamiento mecánico y soldabilidad. No obstante, estas aleaciones pueden exhibir el fenómeno Portevin–Le Chatelier (PLC), el cual se manifiesta durante los ensayos de tracción mediante la aparición de curvas dentadas en la región de deformación plástica. En este trabajo se analiza el comportamiento asociado al fenómeno PLC en chapas de una aleación de la serie en condición de deformación plástica.

Palabras clave: Extrusión; fenómeno Portevin-Le Chatelier; deformación plástica; propiedades mecánicas; industria aeronáutica.

Abstract

Aluminum alloys are highly attractive materials for aeronautical and aerospace applications due to their outstanding properties, such as high mechanical strength, low weight, formability, and corrosion resistance. Specifically, **5XXX series alloys**, which can be used in **H or O temper conditions**, are of particular interest due to their excellent mechanical behavior and weldability. However, these alloys may exhibit the **Portevin–Le Chatelier (PLC) phenomenon**, which manifests during tensile tests through the appearance of **serrated flow** in the plastic deformation region. This work analyzes the behavior associated with the PLC phenomenon in sheets of a 5XXX series alloy under plastic deformation conditions.

Keywords: aluminum 5XXX alloys; Portevin–Le Chatelier effect; plastic deformation; mechanical properties; aeronautical industry.

Introducción

Las aleaciones de aluminio presentan una importante ventaja frente a otros materiales debido a su buena relación resistencia/peso. En la industria aeroespacial, estas aleaciones se utilizan ampliamente como elementos

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

estructurales en paneles de fuselaje, costillas de alas, marcos, largueros, refuerzos y tabiques. Asimismo, en la industria automotriz moderna son valoradas por su buena resistencia mecánica, dureza, resistencia a la corrosión y bajo peso. No obstante, su utilización en carrocerías se ve limitada por la escasa calidad superficial obtenida tras su procesamiento a temperatura ambiente (Medrano, Rodríguez & Ruano, 2016).

Dentro de estas aleaciones, las de la serie 5xxx, tienen al magnesio como principal elemento de aleación, el cual contribuye al endurecimiento por solución sólida y por deformación plástica. Generalmente, se comercializan en estados de endurecimiento por trabajo en frío, como el estado H, o recocidas, estado O. Por otra parte, algunas aleaciones de aluminio, como las de tipo Al–Mg–Si, pueden experimentar bajo deformación plástica el efecto Portevin-Le Chatelier (PLC). Este fenómeno se manifiesta por la propagación de bandas localizadas de deformación durante el ensayo de tracción, generando un flujo entrecortado y una característica curva dentada en la zona plástica. Su origen se asocia a la interacción entre dislocaciones y átomos de soluto móviles, como el magnesio, lo que produce una sensibilidad negativa a la velocidad de deformación (Academia Lab, 2025).

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación mecánica por medio de ensayos de tracción realizados sobre chapas de aleación de aluminio A5052 en estado H32, con el objetivo de determinar su resistencia a la fluencia, resistencia maxima, y su alargamiento porcentual. Los valores obtenidos se comparan con datos de referencia establecidos en normas internacionales para esta aleación.

Desarrollo

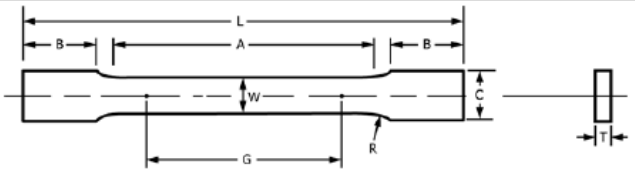
Metodología

Los ensayos realizador se llevaron a cabo en la UIDET ProInTeC I&D, perteneciente al departamento de mecánica de la facultad de ingeniería de la Universidad nacional de La Plata. Se cuenta con una máquina de ensayo de tracción universal de marca UnitedTest de 100 KN la cual se observa en la figura 1.

Figura 1. Maquina universal de ensayos UnitedTest

Tanto la confección de las probetas como la realización de los ensayos de tracción se llevaron a cabo siguiendo la norma ASTM E8/E8M (ASTM International, 2024). De acuerdo con esta normativa, para muestras extraídas de chapas con un espesor aproximado de 3 mm, las dimensiones geométricas de las probetas deben corresponder a las especificadas en la Figura 2.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026



Dimensions		
	Standard Specimens	
	Plate-Type, 40 mm [1.500 in.] Wide	Sheet-Type, 12.5 mm [0.500 in.] Wide
	mm [in.]	mm [in.]
G—Gauge length (Note 1 and Note 2)	200.0 ± 0.2 [8.00 ± 0.01]	50.0 ± 0.1 [2.000 ± 0.005]
W—Width (Note 3 and Note 4)	40.0 ± 2.0 [1.500 ± 0.125, -0.250]	12.5 ± 0.2 [0.500 ± 0.010]
T—Thickness (Note 5)		thickness of material
R—Radius of fillet, min (Note 6)	25 [1]	12.5 [0.500]
L—Overall length, min (Note 2, Note 7, and Note 8)	450 [18]	200 [8]
A—Length of reduced parallel section, min	225 [9]	57 [2.25]
B—Length of grip section, min (Note 9)	75 [3]	50 [2]
C—Width of grip section, approximate (Note 4 and Note 9)	50 [2]	20 [0.750]

Figura 2. Probeta según norma ASTM E8-E8m.

Experimental

Para la realización de los ensayos se extrajeron nueve muestras mediante corte por chorro de agua en base a la normativa mencionada, partiendo de chapas definidas como A5052 H32 de 3mm de espesor Figura 3. El corte por chorro de agua, permite que la muestra no se caliente durante el corte, pudiendo afectar la microestructura del material y generando variación en los resultados.

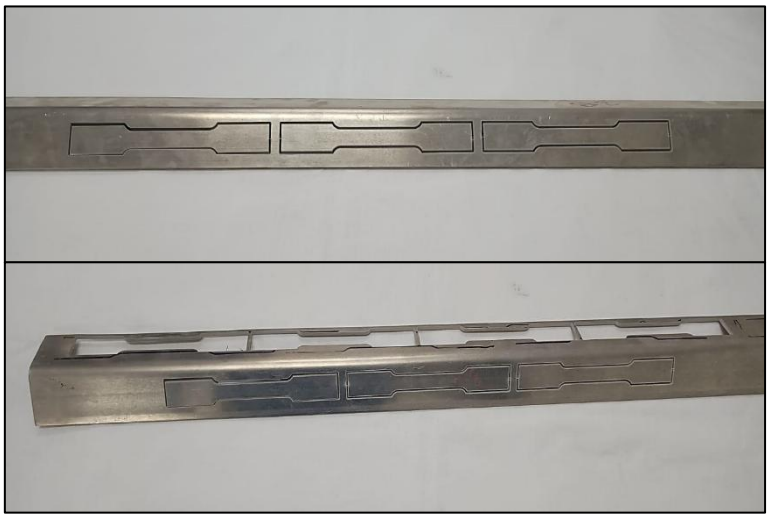


Figura 3. Corte de probetas.

Una vez obtenidas las probetas se marca la longitud de referencia Lo de 50 mm dentro de la sección calibrada para finalmente poder obtener el alargamiento porcentual. Posteriormente las muestras se colocan en el equipo de tracción y son ensayadas a una velocidad de deformación de 2mm por minuto, con el ambiente controlado a una temperatura de 20° C.

Resultados

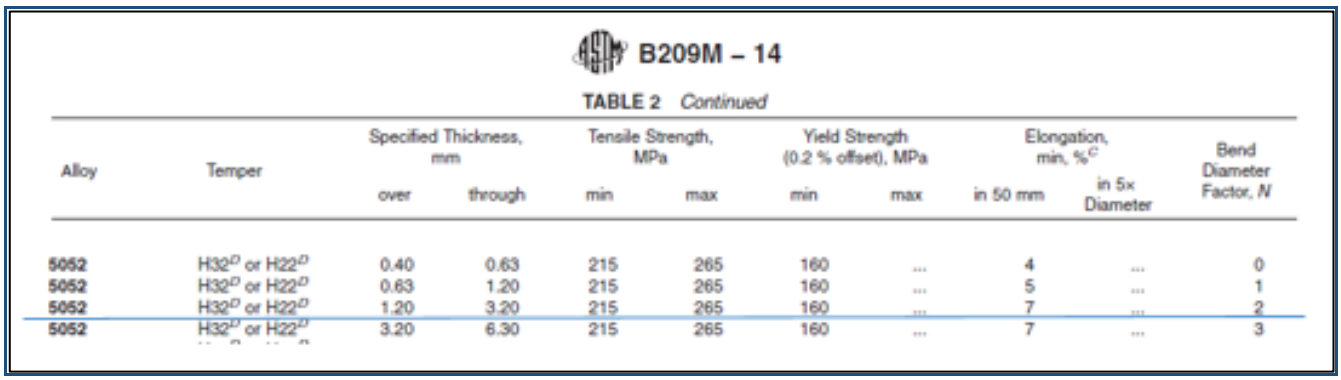
Los resultados del ensayo de tracción se pueden observar en la tabla 1 en el cual se vuelcan los valores promedio de tensión de fluencia σ_f, resistencia a la tracción σ_m y alargamiento porcentual **A** de cada ensayo, parámetros principales utilizados por la norma. Para la muestra número tres (3) la rotura tuvo lugar en una zona muy cercana a la marca correspondiente a la longitud de referencia, imposibilitando determinar el alargamiento porcentual.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 1 Valores obtenidos de ensayos

Muestras	Tensión de fluencia σf [MPa]	Resistencia máxima [MPa]	Alargamiento porcentual A [%]
1	174	240	12
2	172	237	12,6
3	38	75	-
4	40	80	13,4
5	172	237	9
6	173	238	13
7	177	240	13
8	50	100	13
9	194	234	13

A continuación, se presenta en la figura 4 una imagen de la Norma ASTM B209 con los valores mínimos y máximos para las propiedades analizadas, las mismas corresponden a chapa de aluminio 5052 en estado H32 y con espesores entre 1,2 y 3,2mm donde se puede corroborar que los valores dados por seis de las nueve muestras se encuentran dentro del rango que especifica la normativa.



B209M – 14

TABLE 2 *Continued*

Alloy	Temper	Specified Thickness, mm over	Specified Thickness, mm through	Tensile Strength, MPa min	Tensile Strength, MPa max	Yield Strength (0.2 % offset), MPa min	Yield Strength (0.2 % offset), MPa max	Elongation, min, %[C] in 50 mm	Elongation, min, %[C] in 5x Diameter	Bend Diameter Factor, N
5052	H32[D] or H22[D]	0.40	0.63	215	265	160	...	4	...	0
5052	H32[D] or H22[D]	0.63	1.20	215	265	160	...	5	...	1
5052	H32[D] or H22[D]	1.20	3.20	215	265	160	...	7	...	2
5052	H32[D] or H22[D]	3.20	6.30	215	265	160	...	7	...	3

Figura 4. Propiedades según norma ASTM B209M.

Se realizaron gráficos comparativos para plasmar los resultados obtenidos de ensayos, con respecto a los valores mínimos y máximos establecidos por la norma ASTM B209. Tanto para la tensión de fluencia y resistencia máxima, como tambien para el alargamiento porcentual, figura 5, figura 6 y figura 7 respectivamente.

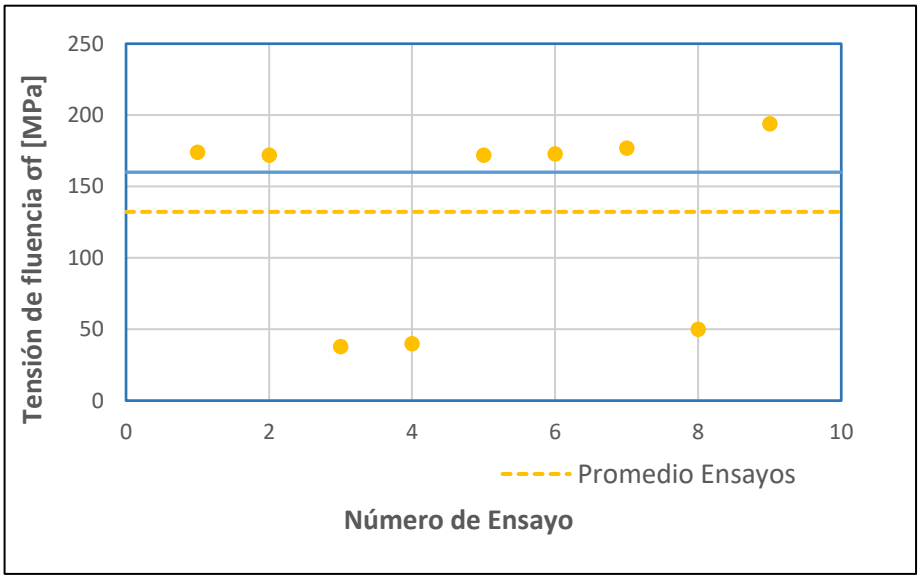


Figura 5. Valores de tensión de fluencia

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

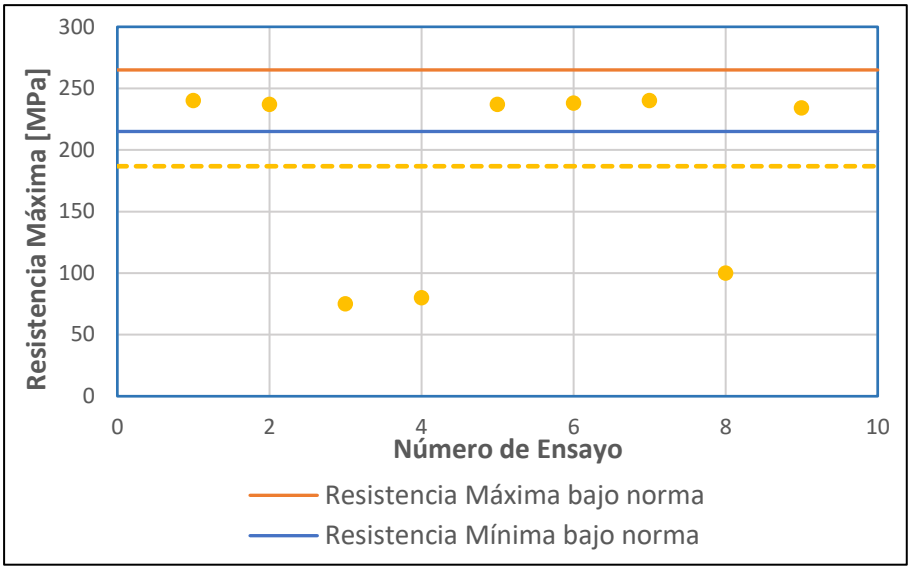


Figura 6. Valores de resistencia máxima en relación a limites normalizados

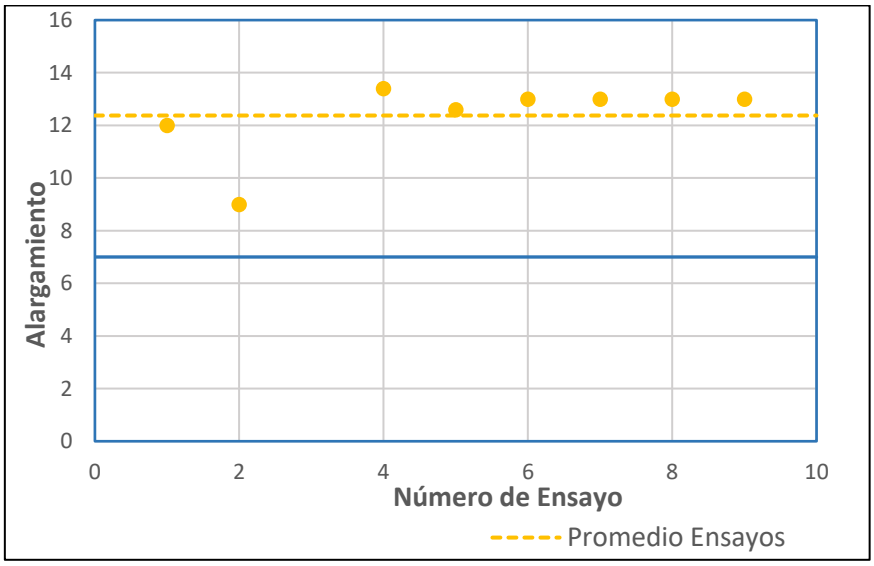


Figura 7. Valores de alargamiento porcentual en relación a los limites normalizados

Se pueden observar en las muestras tres (3), cuatro (4) y ocho (8) que los valores de tensión de fluencia y resistencia máxima se apartan promedio del resto, quedando por debajo de los valores mínimos establecidos por la norma ASTM B209. En cuanto al alargamiento porcentual los valores de la totalidad de los ensayos realizados se encuentran dentro del rango que establece la normativa exceptuando la muestra tres (3), la cual como se mencionó, no se pudo calcular el valor de alargamiento porcentual.

Estos resultados, además, fueron contrastados con los publicados en bibliografía como Handbook of aluminum Vol 1 (Kaufman, 2000). Viendo que general los valores coinciden con la bibliografía a excepción de las tres muestras mencionadas.

En la Figura 8 se observan los ensayos de tracción en dos casos distintos. A la izquierda se muestran aquellos cuyos resultados de tensión y alargamiento se encuentran dentro de los valores promedio establecidos por la norma, mientras que a la derecha se presenta la curva correspondiente a ensayos cuyos resultados se alejan del valor mínimo especificado.

En ambas curvas se observa un fenómeno particular de discontinuidad en la zona de deformación plástica, la que se conoce como efecto Portevin-Le Chatelier. (PLC). El fenómeno PLC ocurre cuando la sensibilidad a la tasa de deformación se vuelve negativa y comienza una deformación no homogénea. Este efecto comienza en la denominada deformación critica que es la deformación mínima necesaria para la aparición de los dentados en la curva tensión deformación, depende tanto de la temperatura como de la velocidad de deformación, que para todos los ensayos realizados ambos parámetros se mantuvieron constantes. La existencia de la tensión critica se

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

atribuye a una mejor difusividad del soluto debido a que deformación creo vacantes y una mayor densidad de dislocaciones móviles. Ambos contribuyen a la inestabilidad en las aleaciones de sustitución, mientras que en aleaciones intersticiales solo se ven afectadas por el aumento de las densidades de dislocaciones móviles.

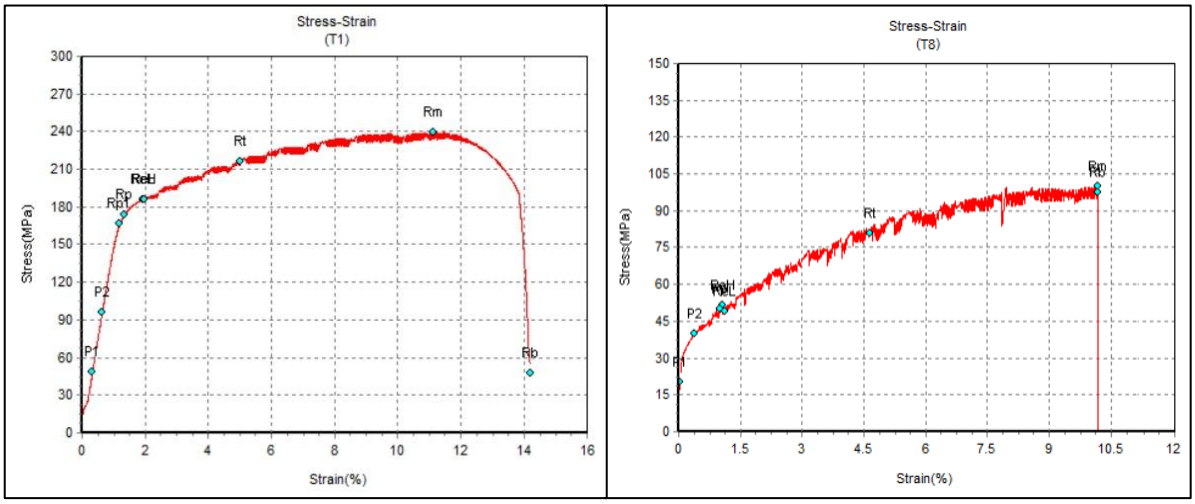


Figura 8. Curva tensión-deformación representativas.

El efecto PLC reside en un caso específico de arrastre de soluto. Se produce fluencia por arrastre del soluto y se aplica tensión sobre la muestra, esta tensión aplicada hace que la velocidad de las dislocaciones aumente, permitiendo que la dislocación se aleje del soluto. Una vez que la dislocación se ha alejado del soluto, la tensión disminuye, lo que hace que la velocidad disminuya permitiendo que los átomos de soluto alcancen la dislocación lo que conlleva a un nuevo aumento de la tensión repitiendo el proceso, dando como resultado el dentado en la curva tensión deformación.

Conclusiones

Los ensayos realizados evidenciaron una variabilidad en el comportamiento mecánico de la aleación A5052-H32, observándose en tres de las nueve muestras desviaciones significativas en la tensión de fluencia y la resistencia máxima respecto a los valores mínimos establecidos en la norma ASTM B209. Sin embargo, el alargamiento porcentual se mantuvo dentro de los rangos aceptables en la totalidad de las probetas.

Todas las muestras presentaron el efecto Portevin-Le Chatelier (PLC), lo que confirma la sensibilidad negativa a la velocidad de deformación característica de este tipo de aleaciones. No obstante, la presencia del fenómeno PLC no se asocia como causa de las desviaciones observadas en las propiedades mecánicas. Tampoco se ha podido determinar, a partir de los ensayos realizados y análisis macroscópico, el motivo por el cual tres de las muestras se encuentran con valores de tensión de fluencia y resistencia máxima muy por debajo del resto. Por lo tanto, resta evaluar, en futuros trabajos, dichas muestras desde el punto de vista microestructural.

Para aplicaciones estructurales críticas, como las del sector aeroespacial, donde se requiere un diseño de alta eficiencia con mínima cantidad de material, se recomienda considerar tensiones de diseño conservadoras y realizar una caracterización más exhaustiva de la variabilidad mecánica de este tipo de aleaciones, a fin de garantizar la confiabilidad estructural.

Referencias

Academia Lab. (2025). *Efecto Portevin-Le Chatelier*. Enciclopedia. Revisado el 16 de julio del 2025. https://academia-lab.com/enciclopedia/efecto-portevin-le-chatelier/#google_vignette

ASTM International. (2024) *ASTM E8/E8M-24 Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials* https://www.astm.org/e0008_e0008m-24.html

Kaufman, J. G. (Ed.). (2000). *Handbook of aluminum: Volume 1. Physical metallurgy and processes*. CRC Press.

Medrano, R. E., Rodríguez, P. P., & Ruano, O. A. (2016). Effect of temperature and strain rate on the Portevin-Le Chatelier effect in an Al-Mg alloy. *Journal of the Less Common Metals,426*. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.129

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Diseño y síntesis de materiales catódicos libres de Cobalto para baterías de ion-Li

Design and synthesis of cobalt-free cathode materials for Li-ion battery

Presentación: 26/09/2025

Pablo N. Mendoza[1]
mendozanicolas7@outlook.com / nicolas.mendoza@frlp.utn.edu.ar

Director: Mariela G. Ortiz[1,2]**, Co-director: Francisco M. Pardini**[1]

1. CITEMA – CIC, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Berisso, 1923, Argentina.
2. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (UNLP) y CCT La Plata CONICET, La Plata, 1900, Argentina.

Resumen

Se sintetizó y caracterizó el material catódico libre de cobalto de fórmula química $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$ (LMNO) mediante síntesis en estado sólido, evaluando su potencial como alternativa sustentable para baterías de ion-Li. La caracterización estructural por FTIR y los ensayos electroquímicos revelaron procesos redox asociados a Mn y Ni. Durante sucesivos ciclos de carga-descarga, a un rango de potencial de 2,5–5,0 V, se alcanzó una capacidad de descarga específica de aproximadamente 77 mAh/g con una pérdida del 9,4 % tras 200 ciclos. Además, a través de cargas y descargas a diferentes velocidades se pudo evaluar su comportamiento electroquímico en condiciones más y menos exigentes, mostrando este material un buen desempeño. Todo esto nos permite concluir que el LMNO mostró buena estabilidad y eficiencia, posicionándose como un candidato prometedor para sistemas de almacenamiento de energía libres de cobalto.

Palabras clave: almacenamiento de energía; baterías de ion-Li; seguridad y medio ambiente.

Abstract

A cobalt-free cathode material with the chemical formula $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ (LMNO) was synthesized and characterized via solid-state synthesis, aiming to evaluate its potential as a sustainable alternative for Li-ion batteries. Structural analysis using FTIR spectroscopy, along with electrochemical testing, confirmed the presence of redox processes associated with both Mn and Ni ions. When cycled within a voltage range of 2.5–5.0 V, the material achieved a specific discharge capacity of approximately 77 mAh/g, exhibiting a capacity loss of only 9.4% after 200 cycles. Rate capability tests at various current densities revealed stable electrochemical performance under both mild and demanding conditions. The LMNO material demonstrated excellent cycling stability and efficiency, positioning it as a promising candidate for cobalt-free Li-ion battery applications.

Keywords: energy storage; Li-ion batteries; safety and environment.

Introducción

Las políticas energéticas impulsadas por instituciones y gobiernos de todo el mundo promueven la transición hacia tecnologías más sostenibles. Esta transformación ha incrementado significativamente la demanda de

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

vehículos eléctricos (EV) e híbridos eléctricos (HEV) (Paoli & Gül, 2022), lo que a su vez ha generado una necesidad creciente de sistemas de almacenamiento eficientes, como las baterías de ion-Li. Siendo coherente con la propuesta hacia la transición energética, se promueve el desarrollo de sistemas que permitan que esta serie de acciones sean sustentables. Debido a esto, en los últimos años los desarrollos para materiales catódicos de baterías de ion-Li se mueven a aquellos que sean más sustentables y sostenibles lo que conlleva a buscar alternativas a los materiales que se consideran críticos, entre ellos el cobalto; así es que se planifica reducir e incluso no usar cobalto en sus químicas.

En las baterías de ion-Li, el litio se aloja en el cátodo en forma de óxidos o fosfatos que incorporan metales de transición. Estos metales confieren estabilidad estructural y favorecen los procesos electroquímicos necesarios para el funcionamiento del sistema (Julien et al., 2014). La elección del material catódico se basa en criterios como el costo, la seguridad y el rendimiento energético (Armand et al., 2008).

El uso de cobalto en materiales catódicos es motivo de preocupación debido a su toxicidad y al elevado impacto ambiental y social asociado a su extracción y procesamiento (Gustafsson & Tyberg, 2023). Estas actividades generan pasivos ambientales y problemas sanitarios en las comunidades involucradas en su producción. Para combatir esta problemática, surgen las propuestas de emplear otros materiales catódicos libres de cobalto, como el $Li_1Mn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$, o también conocido como LMNO. Este material se propone como una opción sustentable frente al óxido de litio-cobalto (LCO) material usado en las primeras baterías de esta tecnología que fueron introducidas en el mercado por Sony a inicios de los `90.

El LMNO es propuesto como material catódico en baterías de ion-litio de alta potencia, gracias a su bajo costo, buena estabilidad térmica y larga vida útil (Christian et al., 2014). Presenta una capacidad teórica específica cercana a 148 mAh/g y un potencial promedio de operación de 4,7 V frente a Li^0/Li^+ (Pingarron & Sánchez, 2018).

Desarrollo

Metodología

Para la síntesis de LMNO se usaron como precursores de Ni_2O_3 (Fine Chemicals), MnO_2 y Li_2CO_3 (Fluka). Se mezclaron en proporciones estequiométricas 0,5:1,5:1 para Ni:Mn:Li. El óxido de manganeso (IV) fue obtenido a partir de la calcinación del $MnCO_3$. Para la síntesis, primero los reactivos fueron agitados en etanol (98% pureza) por 3 horas, luego se evaporo el medio de reacción y se secó el material en vacío. Por último, el polvo resultante fue calcinado en atmósfera de aire por 20 horas a 800°C en una mufla con una rampa de 10°C/min. El resultado obtenido es un polvo fino, con coloración violácea.

El material fue caracterizado mediante espectroscopia infrarroja por transformada de fourier (FTIR) usando un equipo IR-Affinity-1 (Shimadzu).

Preparación de cátodo y semicelda, para caracterización electroquímica

Los electrodos se prepararon mediante la técnica de arrastre con rodillo, depositando una película sobre un colector de corriente de aluminio. La formulación consistió en 70 % m/m de LMNO como material activo, 20 % m/m de SuperP como conductor electrónico y 10 % m/m de PVdF disuelto en N-metil-2-pirrolidona. Tras la evaporación del disolvente por secado en vacío, se troquelaron discos de 12 mm de diámetro, que fueron pesados e introducidos en una caja con atmósfera controlada de Argón para el ensamblado de celdas tipo T. Se configuraron semiceldas con tres electrodos: el cátodo (LMNO), litio metálico como contraelectrodo y electrodo de referencia, usando separadores (microfibra de vidrio) impregnados en un electrolito 1,5 M de $LiPF_6$ en mezcla 1:1 de EC/DEC.

Los ensayos de voltamperometría cíclica (CV) se realizaron a temperatura ambiente utilizando un equipo Gamry Interface 1000, en un rango de 2,0–5,2 V con una velocidad de barrido de 0,1 mV/s. Los ensayos de carga/descarga se realizaron a una velocidad de C/2, y los estudios de rate-capability (cargas y descargas a diferentes velocidades) comprendieron velocidades desde de C/10 hasta 10C. Finalmente, se realizaron pruebas de ciclado galvanostático con un Arbin BT-2000 en ventanas de potencial de 2,0–5,2 V y 2,5–5,0 V, manteniendo la velocidad en C/2.

Resultados de caracterización FTIR

Del análisis por espectroscopia FTIR se construye un espectrograma que se puede ver en la figura 1, se observan las bandas características presentes en el LMNO, estos mismos se encuentran ubicados en la región de 400 cm^{-1} y 660 cm^{-1}. En el material obtenido se observa por un lado una banda notoria en el rango de 681 cm^{-1} y dos bandas alrededor de 458 cm^{-1} y 495 cm^{-1} todas correspondiente a los enlaces Mn-O.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

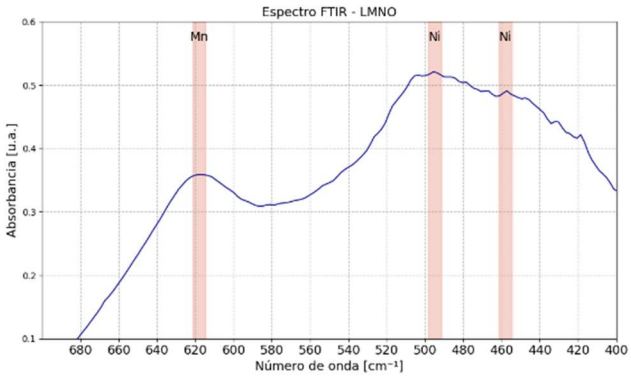


Figura 1: Espectroscopia FTIR – LMNO, región 400 cm^{-1} a 680 cm^{-1}.

Resultados de caracterización electroquímica

Dentro de la evaluación de propiedades electroquímicas, los resultados obtenidos mediante voltamperometría cíclica (CV) revelan la presencia de procesos redox característicos del material sintetizado (Figura 2). El ensayo se realizó en un único rango de tensión de 2,0 a 5,2 V durante tres ciclos consecutivos. El análisis inicial del ciclo voltamperometría indica la presencia de procesos electroquímicos, esto se debe a la presencia de tres picos de oxidación y tres picos de reducción, también se puede considerar que existe una reversibilidad reducida del material. Sin embargo, la asimetría observada entre los picos anódicos y catódicos sugiere una reversibilidad electroquímica moderada, fenómeno común en materiales tipo espinela (Pingarron & Sánchez, 2018).

Los picos observados en el rango de potencial de 2,7 V y 3,1 V, corresponden a la reversibilidad de la transformación de la fase correspondiente a $LiMn_2O_4 \leftrightarrow Li_2Mn_4O_4$ (Uribe et al., 2018), proceso visible dentro del rango de potencial consecuente a los procesos redox del litio. Los picos alrededor de 4 V y 4,2 V están asociados a los procesos de oxidación y reducción del Mn (IV), correspondiente a la semirreacción $Mn^{+3} \leftrightarrow Mn^{+4}$. Mientras que los procesos observados al potencial alrededor de 4,6 V y 4,8 V corresponden a los procesos de redox de Ni (II), asociado al conjunto de reacciones $Ni^{+2} \leftrightarrow Ni^{+3} \leftrightarrow Ni^{+4}$ (Gao et al., 2013). El pequeño proceso observado alrededor de los 5 V se lo vincula al proceso de intercalación del ion PF^{+6} junto a la estructura del material activo. Cabe destacar que los procesos redox asociados al manganeso presentan una intensidad de corriente significativamente mayor que aquellos relacionados con el níquel, lo cual indica una mayor contribución del Mn a la capacidad total del sistema. Este comportamiento es consistente con lo reportado previamente para materiales LMNO obtenidos por síntesis en estado sólido (Uribe et al., 2018). En cuanto al comportamiento cíclico, se observa una disminución progresiva de la intensidad de corriente en los ciclos 2 y 3, en comparación con el primer ciclo. Este fenómeno puede atribuirse a procesos de estabilización superficial del material o a una disminución respecto a de la cinética inicial, alcanzando una condición más estable tras los primeros barridos.

En conjunto, los resultados de voltamperometría cíclica confirman la actividad electroquímica del material sintetizado. Se evidencia la capacidad de des/intercalación de litio en su estructura, con procesos parcialmente reversibles que justifican continuar con estudios de estabilidad a largo plazo y rendimiento en condiciones de operación real.

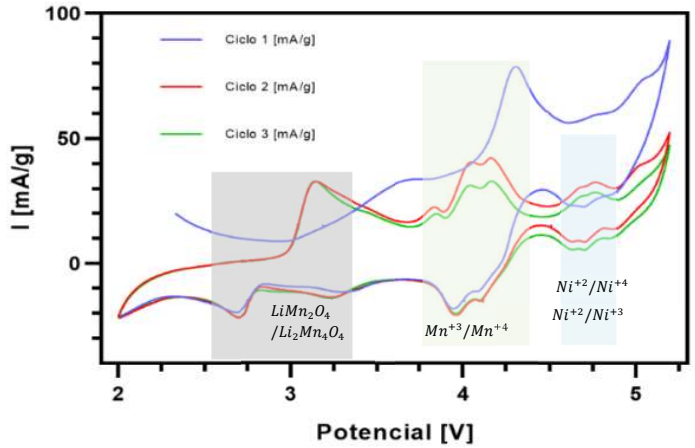


Figura 2: Voltamperometría ciclica – LMNO, a un rango de potencial entre 2 V – 5,2 V a 0,1mV/s.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Considerando un intervalo de potencial entre 2 V a 5,2 V se ensayó un crono potenciometría a C/2, donde se evalúa la capacidad de carga y descarga del material en el tiempo. Se pueden ver los resultados del ensayo en la figura 3 (a). Se observa que la capacidad máxima de carga se alcanzó en el primer ciclo y la misma se va reduciendo a medida que avanza el ensayo, caso similar ocurre con la capacidad de descarga. A medida que avanza el ciclo de procesos se puede observar que hay un cambio significativo en los valores de capacidad en función del potencial, revelando que existe una clara inestabilidad del sistema. Además, se identifican tres mesetas (plateaus) de tensión características, asociadas a los procesos redox de los iones Ni y Mn (Bhatia et al., 2020). Dichas mesetas presentan una disposición asimétrica, lo que sugiere una reversibilidad limitada del sistema. No obstante, la aparición de estos plateaus brinda información valiosa sobre los rangos de potencial en los que ocurren las principales reacciones electroquímicas del material, y estos son consistentes con los resultados obtenidos desde las CV

La Figura 3(b) muestra la evolución de la capacidad de descarga en función del número de ciclos. Se observa una disminución significativa a medida que transcurre el ensayo, lo que sugiere que el sistema presenta una capacidad limitada para mantener su desempeño a lo largo del tiempo. Este comportamiento indica que, bajo estas condiciones de operación, la celda no logra conservar una estabilidad adecuada, reflejando una pérdida de eficiencia asociada a procesos degradativos o inestabilidad estructural del material activo.

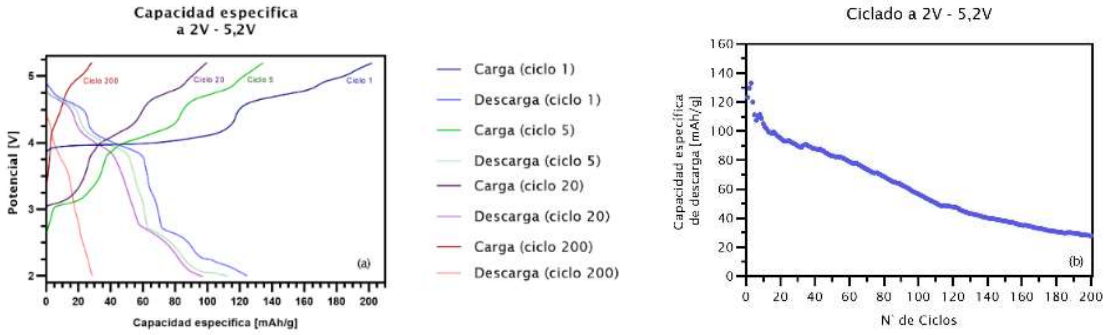


Figura 3: ciclos de carga y descarga entre 2 V – 5,2 V a C/2 (a) Capacidad de carga y descarga especificas vs Potencial (b) Capacidad de descarga especifica vs N° Ciclos.

Esto nos permite determinar que para este rango de potencial ocurre una pérdida de capacidad de descarga, que puede ser consecuencia a factores como deterioro del material y/o descomposición del electrolito, ya que durante los ensayos de CV se observan procesos poco reversibles, lo cual indica que el material tiene una tendencia a formar estados de estabilidad irreversibles o que el material comienza a descomponerse perdiendo su estabilidad química.

Debido a este análisis, se decidió optimizar el rango de potencial, reduciéndolo, comprometiendo la capacidad en función de una mejor estabilidad y eficiencia. En la figura 4 (a) se muestran los experimentos que se llevaron a cabo a 200 ciclos de carga y descarga a un rango de potencial entre 2,5 V y 5 V, con una capacidad de C/2. Para este ensayo, se obtuvieron ciclos de carga y descarga que mantienen su forma, demostrando una mayor estabilidad de los procesos. Igualmente, se observan 3 plateus característicos, ubicados en la misma posición, lo que es concluyente a que la actividad del material tiene la misma respuesta. La capacidad específica obtenida en este rango de potencial fue de aproximadamente 77 ±0,37 mAh/g, con un intervalo de confianza del 95%.

En la figura 4 (a) se puede ver una mayor estabilidad de los valores de capacidad de carga y de descarga durante el ciclado a diferencia del experimento anterior (figura 3 (a). La ciclabilidad del sistema, representada en la Figura 4(b) como la capacidad de descarga específica por ciclo, evidencia una mejora considerable, manteniéndose su valor prácticamente constante a lo largo del ensayo. La variación entre el valor final e inicial es del 9,4%, mientras que, respecto al valor máximo registrado, alcanza un 17,88%.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

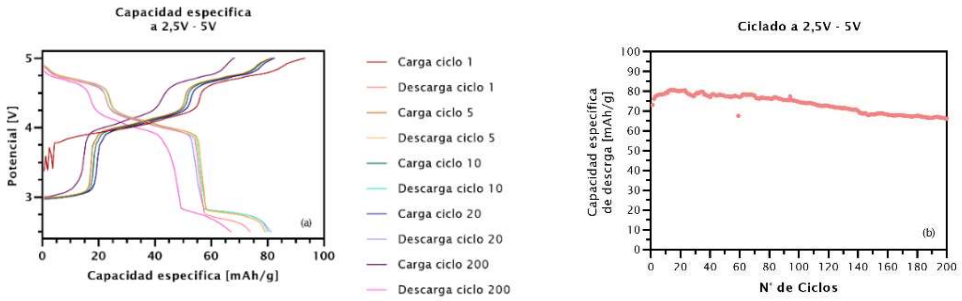


Figura 4: ciclos de carga y descarga entre 2 V – 5,2 V a C/2 (a) Capacidad de carga y descarga especificas vs Potencial (b) Capacidad de descarga especifica vs N°Ciclos.

Durante los procesos de carga y descarga tiene lugar la intercalación y des-intercalación de iones litio, proceso característico de este tipo de materiales. Estos fenómenos pueden evaluarse mediante la curva de extracción de litio en función del potencial aplicado. Para evaluar la cantidad de Li que se extrae de la estructura se realizaron los cálculos correspondientes y en la Figura 5 se presenta la fracción máxima de litio extraído por potencial. La eficiencia de este proceso depende de diversos factores, tales como las condiciones de operación, la pureza del material y los métodos de síntesis empleados (Bhatia et al., 2021). Según la literatura, la fracción de litio extraído varía entre 0,6 y 0,85 (Quispe et al., 2015). A partir de una fracción de 0,6, se ha observado la aparición de una estructura bifásica con parámetro de red constante, típica de espinelas tipo LMNO con desorden catiónico, en concordancia con lo reportado en estudios previos.

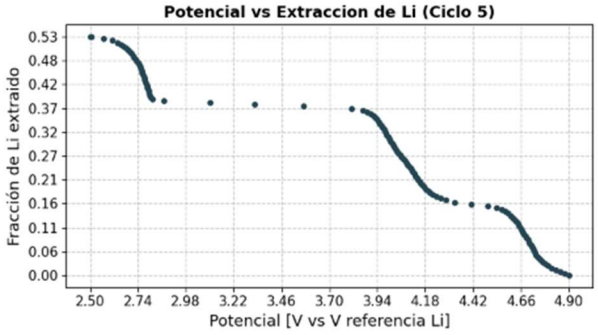


Figura 5: extracción de Li vs potencial de referencia de litio para el ciclo 5.

Además, se evaluó el desempeño del material ante distintas velocidades de carga y descarga mediante un ensayo de rate-capability (Fig. 6), con el fin de analizar su comportamiento bajo condiciones dinámicas similares a las de dispositivos electrónicos reales. Los resultados muestran que a mayores tasas (≥1C), la capacidad específica disminuye notablemente, mientras que el mejor rendimiento se obtiene a velocidades menores a 1C. Esta respuesta sugiere limitaciones cinéticas y posibles restricciones en la difusión de iones. Además, se observó un desfasaje entre la capacidad inicial y la final del ensayo, lo cual indica que los procesos electroquímicos no se reproducen completamente al finalizar los ciclos. Este fenómeno podría atribuirse a procesos irreversibles o a degradación estructural del material activo. En términos cuantitativos, la variación en la capacidad de descarga fue del 2,24 %, mientras que para la capacidad de carga fue del 17,77 %, lo cual evidencia una pérdida parcial de eficiencia del sistema.

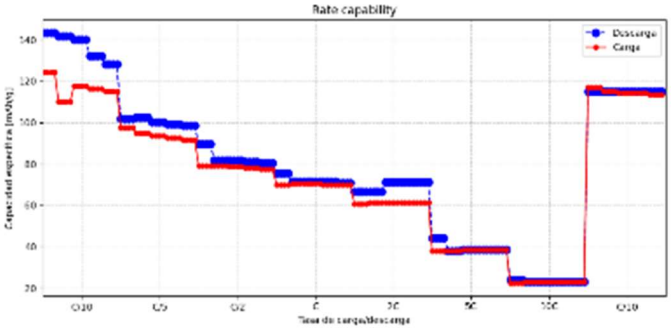


Figura 6: Ensayo de rate-capability.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Conclusiones

Se logró desarrollar un material a partir de precursores de bajo costo, sencilla y con un rendimiento adecuado. La estrategia de síntesis propuesta demostró ser reproducible y con buenas perspectivas de escalado. El comportamiento electroquímico del sistema mejoró significativamente mediante ajustes operacionales, alcanzando parámetros estables con una reducción de la ventana de potencial usado. A futuro, se plantea profundizar en la caracterización electroquímica durante el ciclado optimizando el electrolito y, también evaluar posibles modificaciones en la composición y estructura del material, orientadas a optimizar su desempeño.

Se agradece al grupo de trabajo del instituto INIFTA por su colaboración y soporte brindado durante todo el desarrollo del material.

Referencias

Armand, M., Tarascon, JM. Building better batteries. Nature 451, 652–657 (2008). https://doi.org/10.1038/451652a

Bhatia, A., Dridi Zrelli, Y., Pereira-Ramos, J.-P., & Baddour-Hadjean, R. (2021). Detailed redox mechanism and self-discharge diagnostic of 4.9 V LiMn1.5Ni0.5O4 spinel cathode revealed by Raman spectroscopy. Journal of Materials Chemistry A, 9(23), 13496-13505. https://doi.org/10.1039/d1ta00989c.

Bhatia, A., Pereira-Ramos, J., Emery, N., Laïk, B., Smith, R. I., & Baddour-Hadjean, R. (2020). An Exploratory Investigation of Spinel $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ as Cathode Material for Potassium-Ion Battery. *ChemElectroChem, 7*(16), 3420-3428. https://doi.org/10.1002/celc.202000462

Gao, P., Wang, L., Chen, L., Jiang, X., Pinto, J., & Yang, G. (2013). Microwave rapid preparation of LiNi0.5Mn1.5O4 and the improved high rate performance for lithium-ion batteries. Electrochimica Acta, 100, 125-132.

Gustafsson, O. H., & Tyberg, F. J. (2023). *Tangled Up in Blue: Future Cobalt Scarcity and Environmental Effects of Cobalt Usage in Lithium-Ion Batteries*. Lund University Publications. https://lup.lub.lu.se/student-papers/record/9126068/file/9126235.pdf

Julien C., Mauger, A., Zaghib, K. & Groult, H. (2014). Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. Inorganics, 2(1), 132-154. https://doi.org/10.3390/inorganics2010132

Paoli, L. & Gül, T. (2022, 30 de enero). *Electric cars fend off supply challenges to more than double global sales*. IEA. https://www.iea.org/commentaries/electric-cars-fend-off-supply-challenges-to-more-than-double-global-sales

Pingarrón Carrazón, J. M., y Sánchez Batanero, P. (1999). Química electroanalítica : fundamentos y aplicaciones. Síntesis.

Uribe-Grajales, L. M., Vásquez-Arroyave, F. A, Thomas, J. E. (2018). Evaluation of the effect of the synthesis method on the performance of manganese spinel as cathode material in lithium-ion batteries. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 87, 41-49. https://doi.org/10.17533/udea.redin.n87a06

Quispe, L., Condoretty, M. A., Kawasaki, H., Tsuji, S., Visbal, H., Miki, H., Nagashima, K., & Hirao, K. (2015). Synthesis of Spinel LiNi0.5Mn1.5O4 by a Wet Chemical Method and Characterization for Lithium Ion Secondary Batteries. Journal of the Ceramic Society of Japan, 123(1433), 38-42. https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.38.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Proceso de fabricación y caracterización de aleación de uso aeronáutico

Manufacturing process and analysis of aeronautical-grade alloys

Presentación: 26/09/2025

Tomas González Gamboa, Jerónimo Mora
tomas.gonzalez@ing.unlp.edu.ar

Directores: Ernesto Gustavo Maffia, Juan Lean Lacoste

1. ProInTec I&D, Departamento de Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, (UNLP), 1900, BA, Argentina

Resumen

El siguiente trabajo de investigación estudia el desarrollo del proceso de fabricación y caracterización microestructural de una aleación de aluminio-litio-cobre de uso aeronáutico. Los ensayos preliminares revelan que es difícil disolver las fases intermetálicas que forman durante la solidificación porque tienen una elevada estabilidad térmica. Por esta razón se requiere un solubilizado controlado para su disolución y su uso posterior en la fase de endurecimiento. Los resultados obtenidos se evalúan a través de microscopía óptica y dureza y permiten afirmar que es posible optimizar los tiempos de fabricación y conseguir una aleación con una elevada dureza (166 HB) en apenas 3 h de ciclo térmico.

Palabras clave: Al-Cu-Li, fabricación por fusión, caracterización

Abstract

The following research study examines the manufacturing process and microstructural characterization of an aeronautical aluminum-lithium-copper alloy. Preliminary tests reveal that the intermetallic phases formed during solidification are difficult to dissolve because they have high thermal stability. For this reason, controlled solubilization is required for their dissolution and subsequent use in the hardening phase. The results obtained are evaluated through optical and hardness microscopy and allow us to affirm that it is possible to optimize manufacturing times and obtain an alloy with a high hardness (166HB) in just 3 hours of thermal cycling.

Keywords: Al-Cu-Li Alloys, fusion manufacturing, characterization

Introducción

Las aleaciones conformadas de Al-Li (AA2195 y AA2099) actualmente dominan el mercado aeroespacial debido a su elevada relación resistencia-peso, una óptima tenacidad y homogeneidad microestructural. En contraste, las aleaciones fundidas de Al-Li-Cu (as-cast) son escasamente estudiadas y empleadas, principalmente por sus desventajas inherentes: mayor porosidad, segregación de elementos aleantes y presencia de micro fisuras, lo que reduce su resistencia mecánica y confiabilidad en condiciones críticas. Además, su microestructura heterogénea —con fases frágiles como Al_2Cu o AlLi— limitan su ductilidad y resistencia a la fatiga en comparación con sus contrapartes conformadas mecánicamente.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Sin embargo, la fundición ofrece ventajas únicas para ciertas aplicaciones, como la fabricación de piezas con geometrías intrincadas (ej. soportes estructurales o carcasas) a costos significativamente menores, así como la posibilidad de minimizar la anisotropía mediante tratamientos térmicos controlados. Por ello, optimizar la composición y procesos de solidificación de estas aleaciones as-cast —por ejemplo, mediante adiciones de refinadores de grano o técnicas de solidificación rápida— podría mitigar sus limitaciones y abrir nuevas oportunidades en componentes aeroespaciales secundarios, donde el peso y la rentabilidad son prioritarios.

El cobre (Cu) utilizado como aleante primario en la fabricación de la aleación, es un elemento esencial que mejora la resistencia mediante la formación y precipitación de fases endurecedoras como T1 (Al_2CuLi) y θ′ (Al_2Cu), además de la fase δ′, que proviene de la unión entre aluminio y litio. El tipo y la eficacia de estas fases depende en gran medida de la relación Cu/Li en el sistema Al-Cu-Li (Decreus et al, 2013). Si bien se han investigado ampliamente los efectos de esta relación en aleaciones conformadas Al-Li-Cu, los estudios en aleaciones fundidas siguen siendo limitados, a pesar de sus diferencias en procesamiento y microestructura.

Por lo tanto, esta investigación busca aportar conocimientos para llenar ese vacío, explorando las maneras de optimizar las propiedades mecánicas y disminuir los tiempos de los ciclos térmicos en aleaciones fundidas de Al-Li-Cu para aplicaciones aeroespaciales.

Experimental

La fundición de la aleación para este estudio experimental se realiza utilizando aluminio, cobre y litio comercialmente puros. Estos elementos son fundidos en un horno a gas con crisol de carburo de silicio. Se utiliza cobertura de gas argón durante la fusión y el colado para minimizar las pérdidas del litio elemental por oxidación. La composición nominal de la aleación es 3%Li-5%Cu pero como ya fue demostrado por J. Sechi Sandoval (Sechi Sandoval, 2023), el material final tendrá una merma de Litio entre 40-50%.

La caracterización de la aleación se realiza a través de técnicas metalográficas convencionales, utilizando como reactivos de ataque, ácido fluorhídrico (HF al 0,5%) y Krol (HF al 2%, HNO3 al 6%)l. Las imágenes de microscopía óptica se realizan en un microscopio óptico invertido binocular (Mikoba, Microvision, Rosario, Argentina) y, para el proceso de deformación en frío de las muestras, se utiliza una laminadora DUO.

Los tratamientos térmicos utilizados para lograr el máximo de resistencia y optimizar los tiempos se desarrollan en hornos a resistencia sin control de atmósfera, a temperaturas crecientes (520 ,530, 540 y 560°C) y ciclos de endurecimiento por precipitación de 3 horas a 230°C.; durante este proceso, se realizan ensayos de Dureza en un durómetro Petri Modelo HB 3000 B. La tabla 1 muestra las combinaciones entre tiempos y temperaturas de solubilizado conjuntamente con deformación, realizadas en este estudio.

Tabla 1.- Parámetros utilizados en los ensayos de solubilizado. Cada temperatura de solubilizado se ensayó con los tres niveles de %CW y ambos tiempos de envejecimiento indicados.

Temperatura (°C) de Solubilizado	% CW aplicado	Tiempo de envejecimiento a 230°C (h)
520 - 530 - 540 - 560	0 - 5 - 10	0 - 3

Desarrollo

A partir de los resultados encontrados por J. Sechi Sandoval (Sechi Sandoval, 2023) en el estudio de los ciclos térmicos aplicados a la aleación AlCuLi, se continúa con esta línea de investigación cuyo objetivo es mejorar sus resultados. En particular se estudia el proceso de solubilizado porque es en esta etapa de fabricación donde realmente se puede incidir en las propiedades mecánicas finales de un material. Así se toma como límite máximo de operación de horno en el solubilizado, aquella temperatura que produce la fusión incipiente del material. Este límite se encuentra en los ensayos realizados a 560°C y su marca característica se observa en el límite de grano donde se puede ver el vacío resultante (figura 1(flecha)).

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

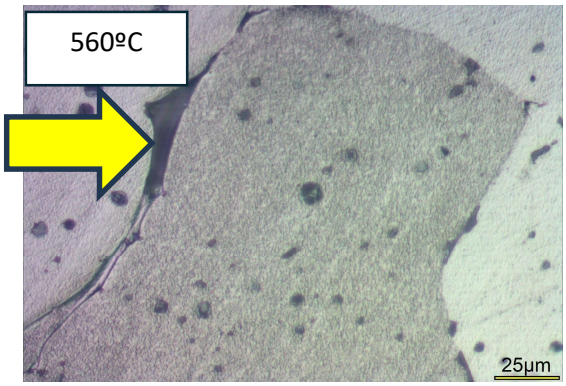


Figura 1: aleación AlCuLi solubilizada a 560ºC (0%CW). La flecha amarilla indica la fusión incipiente en el límite de grano. Imagen tomada a 500X.

A continuación, se trabaja con los demás parámetros. El fin es encontrar la temperatura que destruya la estabilidad térmica de los intermetálicos que se forman durante la solidificación. De estos ensayos surgen las microestructuras mostradas en la figura 2, en las que se observa una disminución en la cantidad de segundas fases y un tamaño de grano inalterable con el aumento de la temperatura. Estas microestructuras corresponden al 0%CW, mientras que los valores de dureza reportados en la tabla 2 se tomaron con un 10%CW.

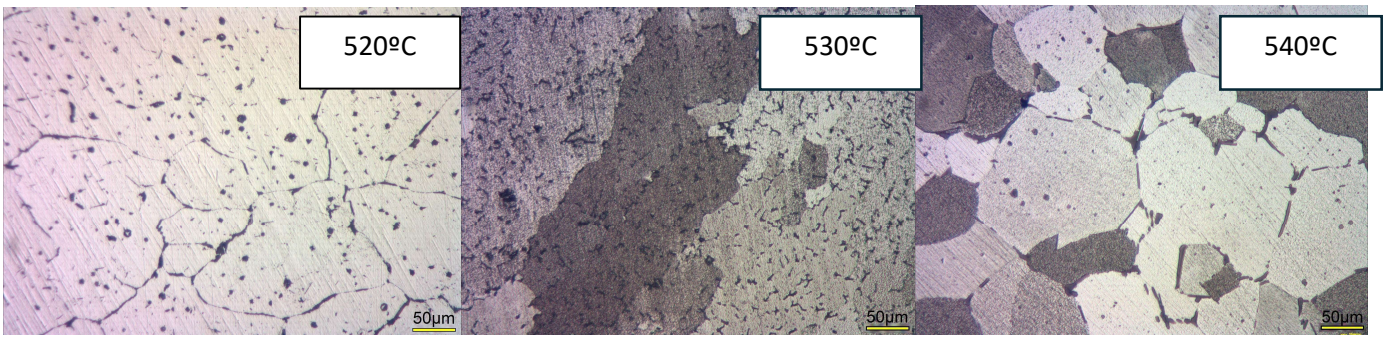


Figura 2: Microestructuras de la aleación AlCuLi solubilizada a distintas temperaturas. Imágenes tomadas a 200X con 0%CW.

Analizando los datos que surgen de la aplicación del ciclo térmico completo de endurecimiento por precipitación, se puede observar que el aumento en la temperatura produce un incremento en los valores de dureza después de 3 horas de envejecido (este comportamiento se aprecia en la tabla 2, donde se presentan únicamente los valores promedio más altos obtenidos —correspondientes al 10% de CW—, mientras que también se realizaron ensayos adicionales con 0% y 5% de CW)

Se completa el estudio verificando la estabilidad térmica de la estructura. Para esto, se somete la muestra a un envejecimiento prolongado de 21 horas a 230ºC y se observa que la dureza del material prácticamente se mantiene constante a lo largo del ensayo lo cual sugiere que la microestructura es estable e inmune a estas temperaturas.

Tabla 2.- Relación de la temperatura de solubilizado y la dureza en muestras con 10% de CW envejecidas durante 3 h a 230°C.

Temperatura de solubilizado (ºC)	DUREZA (HB)
520	82
530	101
540	166

La Figura 3 muestra la microestructura de la aleación que fue solubilizada a 540 °C, posteriormente trabajada en frío un 10 % y finalmente envejecida a 230 °C durante 3 horas. Se observan diferencias significativas en comparación con la muestra que fue solubilizada a 540 °C pero con 0 % CW.

En la condición sin deformación, la precipitación en los bordes de grano es discontinua y de mayor tamaño. En la condición con 10 % CW se registra una distribución más continua y un tamaño más fino de la fase precipitada, junto con granos deformados.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

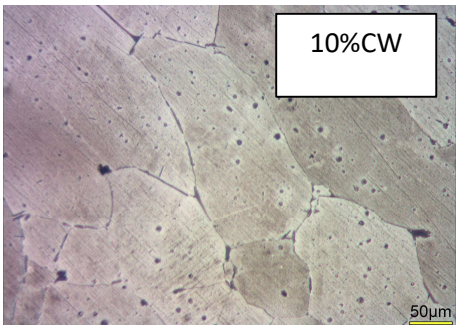


Figura 3: Microestructura de la aleación AlCuLi solubilizada a 540°C. Imagen tomada a 200X.

Se realizaron ensayos complementarios de recocido completo para forzar al material a mostrar todas las fases que se forman al acercarnos al equilibrio. La figura 4 muestra la variada y compleja disposición de fases con apenas 3 elementos que forman la aleación.

El análisis de la microestructura indica que se tiene, por un lado, precipitación en límite de grano, en modo discontinuo. (Figura 4 (flecha amarilla)). También en la región próxima al límite de grano exhibe una zona libre de precipitados; esta condición acrecienta la fragilidad de la aleación. Luego, el interior de los granos presenta una gran cantidad de precipitados de forma acicular y unos pocos de forma esferoidal. Analizando la disposición de estas fases podemos deducir que, cuando las fases precipitadas muestran ángulos de 60° entre ellas, estaríamos en presencia de una fase llamada T1 (Al2CuLi): Este arreglo proviene de la precipitación de la fase T1 sobre la familia de planos {111} que tiene ángulos entre las direcciones de los planos (111) de 60º. La fase Θ, por otro lado, al precipitar sobre la familia de planos {100} exhibe ángulos de 90º como se observa en la figura 3. (Shuo Zhang et al, 2022)

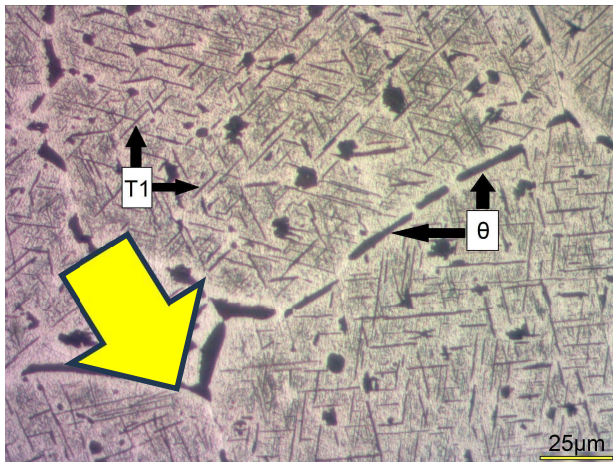


Figura 4: Microestructura de la aleación AlCuLi (0%CW) tras recocido completo. La flecha amarilla indica precipitación discontinua en límite de grano.

Conclusiones

Los resultados obtenidos del estudio del proceso de solubilizado en la aleación Al-Cu-Li fundida muestran que es posible optimizar los tiempos de fabricación y alcanzar una elevada dureza en un período reducido de tratamiento térmico. Se observó además que el incremento de la temperatura de solubilizado, combinado con un 10% de deformación en frío, conduce a un valor máximo de 166 HB tras 3 horas de envejecido a 230°C. Asimismo, se verificó la estabilidad microestructural mediante un envejecimiento prolongado de 21 horas, sin pérdidas significativas de dureza.

Estos resultados evidencian que, aun con un proceso de fusión convencional y un control limitado de atmósfera, la aleación puede desarrollar propiedades mecánicas competitivas para aplicaciones aeronáuticas secundarias. No obstante, ensayos complementarios con diferentes niveles de CW mostraron valores inferiores de dureza, lo cual resalta la importancia de optimizar tanto la deformación previa como las condiciones de solubilizado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Sechi Sandoval, J.; trabajo final de grado, facultad de Ingeniería, UNLP, 2023.

Decreus, B.; Deschamps, A.; De Geuser, F.; The influence of Cu/Li ratio on precipitation in Al–Cu–Li–x alloys, Acta Mater. 61 (2013) 2207–2218

Shuo Zhang, J.; Xiang Zhong, X.; Zhang, L.; Hua Wu, G., Cai Liu, W.; "Effect of heat treatments on microstructure and mechanical properties of sand cast Al–2Li–2Cu–0.5Mg–0.2Sc–0.2Zr alloy," Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), vol. 32, no. 2, pp. 411–423, Feb. 2022, doi: 10.1016/S1003-6326(22)65803-5

TÓPICO 10

Otros Materiales y Aplicaciones

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Resina epoxi fotopolimerizada, modificada con PCL-b-PEO, para aplicación en Impresión 3D

Photopolymerized epoxy resin, modified with PCL-b-PEO, for 3D-Printing application

Presentación: 25/09/2025

Ailín Mateos[1]
ailin@fi.mdp.edu.ar

Director: Walter F. Schroeder[1]**, Co-directora: Ileana A. Zucchi**[1]

1.Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)

Resumen

El objetivo principal planteado para el trabajo es el de desarrollar formulaciones fotopolimerizables basadas en resinas epoxi que se optimizarán para su uso en la impresión 3D de sistemas con elevada resolución y alta rapidez de producción. Las resinas serán modificadas con copolímeros de bloque (CB) capaces de autoensamblarse durante el proceso de impresión generando nanoestructuras micelares específicas que conferirán propiedades avanzadas al material obtenido. Se utilizó el autoensamblado inducido por cristalización (*CDSA, crystallization-driven self-assembly*) del copolímero de bloque comercial poli(caprolactona)-b-poli(óxido de etileno) (PCL-b-PEO) en monómeros epoxi (DGEBA).

Palabras clave: copolímeros, resinas fotopolimerizables, autoensamblado, impresión 3D.

Abstract

The main objective proposed for the present work is to develop photopolymerizable formulations based on epoxy resins that will be optimized for its use in 3D-Printing of high-resolution and fast production-rate systems. The resins will be modified with block-copolymers (BCP) capable of self-assembling during the printing process generating specific micellar nanostructures that will confer advanced properties to the obtained material. Crystallization-Driven Self-Assembly (CDSA) of the commercial BCP poly(caprolactone)-b-poly(ethylene oxide), (PCL-b-PEO) in epoxy monomers (DGEBA) was employed.

Keywords: copolymers, photopolymerizable resins, self-assembly, 3D-Printing.

Introducción

La técnica conocida como ‘Impresión 3D’, consiste en la manufactura aditiva de objetos físicos reales a partir de modelos virtuales tridimensionales obtenidos por diseño computarizado (Nadgorny & Ameli, 2018; Tawk & Alici, 2021). Esta técnica permite obtener partes cerámicas, poliméricas o metálicas, sin la necesidad de utilizar moldes o procedimientos de maquinado típicos de tecnologías de fabricación conformativas o sustractivas. La impresión 3D permite generar objetos de gran complejidad de manera sencilla, personalizada, con muy poco desperdicio y a través de la utilización de tecnologías de costo relativamente bajo (Tawk & Alici, 2021). Estas características aumentan la competitividad en la fabricación de piezas (productos finales, prototipos o moldes) destinadas a aplicaciones en áreas múltiples y disímiles (médica, aeroespacial, automotriz, electrónica,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

cosmética, textil, joyería, etc.). A pesar del progreso significativo logrado en los últimos años en la impresión 3D de polímeros, todavía existen limitaciones y desafíos a resolver que hacen que esta tecnología no se haya implantado de manera generalizada en muchos sectores. Muchos de estos desafíos están relacionados con el alto costo, la baja disponibilidad y ciertas características de los materiales actualmente utilizados con estas técnicas que resultan insuficientes para la aplicación seleccionada. Disponer de nuevos materiales que satisfagan requisitos concretos de la industria y de los consumidores es un aspecto crítico para el futuro desarrollo de la Impresión 3D (Nadgorny & Ameli, 2018; Sochol et al., 2018; Tawk & Alici, 2021).

Una tecnología prometedora para obtener piezas poliméricas complejas es la Impresión 3D basada en fotopolimerización, en la que el barrido de un haz láser (estereolitografía, SLA) o el patrón estacionario generado por un proyector (procesamiento digital de luz, DLP) se utilizan para fotopolimerizar un monómero o resina apropiada, capa por capa, hasta que se completa la pieza (Ahn et al., 2020; Bagheri & Jin, 2019). Para obtener este tipo de piezas resulta de fundamental importancia optimizar la formulación de la resina fotopolimerizable, con el fin de poder adaptarla al proceso de impresión 3D y lograr las características de la red que mejor se ajusten a la función deseada.

Los monómeros que polimerizan mediante un mecanismo de apertura de anillo, tales como los monómeros epoxi, presentan baja contracción volumétrica, ofrecen alta resistencia térmica y química, y no (Bang et al., 2009; Du et al., 2007; Finnegan et al., 2018; Harniman et al., 2022; He et al., 2022; Qiu et al., 2015; Song et al., 2021) presentan inhibición por oxígen (Anastasio et al., 2019; Lalevée et al., 2015; Yagci et al., 2010). A su vez, pueden ser polimerizados a temperatura ambiente mediante un mecanismo catiónico fotoiniciado, en presencia de una sal de onio como iniciador, lo que los hace muy atractivos para aplicaciones que requieren de una alta velocidad de polimerización.

La posibilidad de incorporar en la matriz polimérica nanoestructuras específicas para alcanzar una determinada aplicación, constituye un paso fundamental hacia el desarrollo de materiales avanzados que puedan satisfacer las demandas de nuevas tecnologías. Un método de preparación de nanoestructuras a medida que se adapta a los requisitos de la fotoimpresión 3D, es el autoensamblado de copolímeros de bloque (CB). Cuando un CB se dispersa en un monómero reactivo o resina que actúa como solvente selectivo para uno de los bloques, el CB tiende a auto-ordenarse en una variedad de morfologías micelares, tales como esferas, cilindros, vesículas y otras formas más complejas (Bang et al., 2009; Du et al., 2007; Finnegan et al., 2018; Harniman et al., 2022; He et al., 2022; Qiu et al., 2015; Song et al., 2021). Bajo estas condiciones, el bloque soluble queda orientado hacia el solvente continuo y conforma la corona de la micela, mientras que la parte insoluble queda hacia el interior formando el núcleo. La morfología obtenida depende de diversos factores, tales como la longitud de cada bloque, la concentración, la relación entre los parámetros de interacción bloque-solvente y bloque-bloque, y la temperatura (Bang et al., 2009; Du et al., 2007). Si ambos bloques son inicialmente miscibles con el monómero reactivo, pero uno de ellos separa en fases durante la reacción de polimerización, mientras que el otro permanece disuelto en la matriz, entonces los materiales poliméricos nanoestructurados serán obtenidos mediante un mecanismo de separación de fases inducido por reacción (RIMPS)(Meng et al., 2006; Zheng, 2010). Además, se ha demostrado que si el bloque que forma el núcleo es capaz de cristalizar, la morfología desarrollada es gobernada por una competencia entre la cristalización del núcleo y el estiramiento de la corona (He et al., 2022). En este trabajo se desarrollarán sistemas fotopolimerizables modificados con CB que sean aptos para la preparación de materiales con propiedades específicas mediante tecnologías de manufactura aditiva.

Desarrollo

Experimental

Se prepararon mezclas de copolímero PCL-b-PEO (16300-b-5000, Polymer Source) y monómero epoxi DGEBA. Se utilizaron dos resinas diferentes, por un lado, DGEBA (DER 332, Aldrich Chemical Co.); y, por otro, una mezcla 50 % p/p de DGEBA y 50 % p/p de PGE (fenil glicidil éter, Aldrich Chemical Co.). Las mezclas fueron homogeneizadas en placa calefactora a 65° C bajo agitación suave hasta visualizar la completa disolución del CB en la resina correspondiente.

Una vez obtenidas las mezclas homogéneas, se procedió al agregado del sistema iniciador, compuesto por 1% de CQ (*camphorquinone*) y 1% de sal de iodonio (OMAN071). Se llevaron las soluciones resultantes a una estufa a 50°C hasta observar la disolución completa de los iniciadores.

Finalmente, se vertieron en moldes las mezclas preparadas, se las dejó enfriar a temperatura ambiente y se las irradió utilizando una luz LED azul.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Técnicas de caracterización

Espectroscopía Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR): Se obtuvieron los espectros utilizando un equipo Nicolet 6700 (*Thermo Scientific*) en el IR cercano, en modo transmisión. Se monitoreó la conversión de los grupos epoxi midiendo la altura de la banda de absorción a 4530 cm^{-1} con respecto a la altura de una banda de referencia a 4620 cm^{-1}.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Las muestras se examinaron utilizando un calorímetro PerkinElmer Pyris 1, bajo una atmósfera de nitrógeno seco. Se colocaron aproximadamente 6 mg de muestra en cápsulas de aluminio, y se realizaron rampas de calentamiento y enfriamiento a 10°C/min.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM): Se utilizó un ultramicrótomo LKB con una cuchilla de diamante para obtener secciones ultrafinas. Las mismas fueron depositadas sobre grillas de cobre y examinadas con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 100 CX operando a 80 kV. Previo a la observación de las muestras, algunas de las secciones fueron teñidas con óxido de rutenio (RuO_4) para aumentar el contraste entre las fases. Para lograrlo, las muestras seccionadas fueron expuestas a vapores del óxido durante 15 minutos.

Difracción de rayos X (XRD): Los ensayos fueron llevados a cabo utilizando un difractómetro X'Pert PRO PANalitical equipado con un monocromador de grafito, utilizando irradiación CuKα (λ=0.1541 nm) a 40 kV y 40 mA. Se recolectaron los espectros en el rango de 2θ=10-40°, a una velocidad de escaneo de 1.2°C/min y un tamaño de paso de 0.02°.

Resultados

Las primeras mediciones realizadas para caracterizar el sistema bajo estudio fueron mediante el empleo de espectroscopía FTIR para poder seguir la conversión de las matrices epoxi luego de ser irradiadas. Primeramente, se analizaron las matrices puras: una compuesta exclusivamente por DGEBA y el sistema iniciador; y la otra compuesta por una mezcla 50% p/p de DGEBA y 50% p/p de PGE, junto con el sistema iniciador. Se realizó una medición inicial, previa a la irradiación, para registrar los espectros de las matrices a tiempo cero. Luego, ambas muestras fueron irradiadas con un LED azul por 5 minutos. Inmediatamente después se registraron los espectros FTIR en función del tiempo para monitorear el avance de la reacción en ausencia de luz. Debido a la presencia de especies propagadoras, la polimerización catiónica de las matrices epoxi continuó aún sin necesidad de irradiación. Este efecto es conocido en literatura como "curado en dark" (*dark cure*). En la Fig. 1 (a) pueden observarse las curvas de conversión de las matrices en función del tiempo de curado en dark. Se observa una velocidad de reacción mayor en el caso de la matriz de DGEBA/PGE que en la de 100% p/p de DGEBA. Esto se debe principalmente a efectos difusivos, debido a que en la matriz que solo contiene DGEBA la viscosidad es mucho mayor que en aquella que contiene también PGE. Esto genera que el movimiento esté más restringido, y consecuentemente la velocidad de reacción disminuye. Concluyendo con el análisis de la Fig. 1 (a), se observa que luego de suficiente tiempo, ambas curvas llegan a un *plateau*, momento en el cual la reacción se detiene. Ésto se debe a que las temperaturas de transición vítreas de las matrices epoxi (Tg) igualaron a la temperatura ambiente y las mismas quedaron vitrificadas. Si se observa la Fig. 1 (b), se puede visualizar cómo fueron seguidas las reacciones de polimerización de ambas matrices. Se muestra en la figura el análisis para el caso de la matriz DGEBA, en donde se analizan los picos de absorbancia correspondientes a la DGEBA (en 4530 cm^{-1}) y un pico de referencia (en 4620 cm^{-1}).

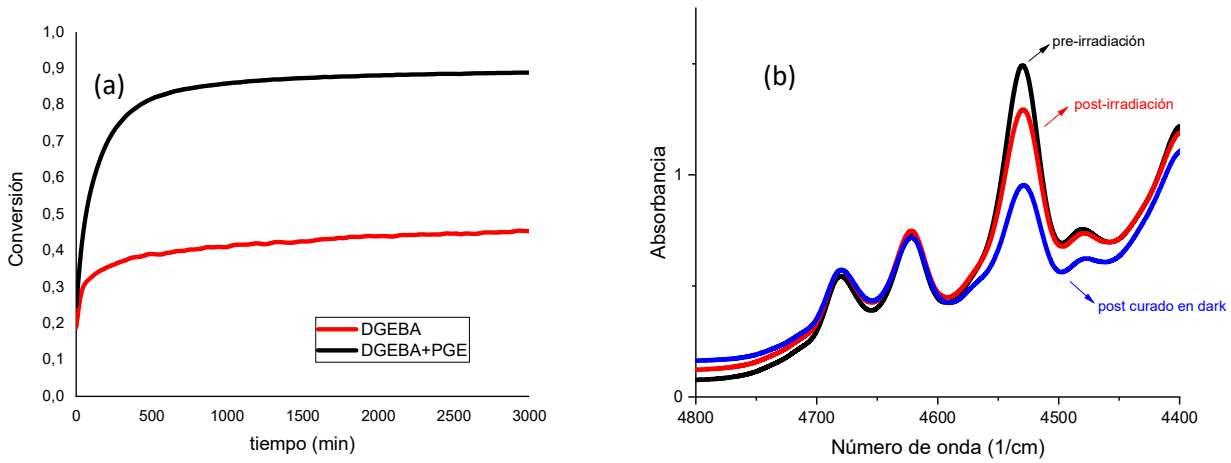


Figura 1: (a) Conversión de grupos epoxi en función del tiempo de curado en *dark* para las matrices DGEBA y DGEBA/PGE; y (b) Desaparición del pico de reacción para la matriz DGEBA.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Una vez determinadas las condiciones de fotopolimerización de las matrices epoxi, se prepararon materiales conteniendo el CB. Se prepararon muestras conteniendo 10, 20 y 30 % p/p de CB en la matriz epoxi DGEBA. Las mismas fueron cortadas acordemente para su análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y teñidas con óxido de rutenio (RuO_4) para mejorar el contraste entre las fases. El RuO_4 es un agente oxidante que tiñe polímeros con grupos éter, anillos aromáticos, alcoholes y aminas. Por lo tanto, el contraste en las imágenes disminuye en el siguiente orden: PEO>DGEBA>PCL. En la Fig. 2 pueden visualizarse las micrografías correspondientes. Se observan para las tres composiciones la presencia de estructuras tipo cintas, que tienden a agregarse, formando así micelas apiladas. Un efecto interesante, que es más notorio en la Fig. 2 (c), es la segregación de este tipo de estructuras en dominios separados. Posiblemente sea un indicador de la existencia de una macroseparación de fases. Dicho efecto está siendo actualmente investigado mediante otras técnicas de caracterización.

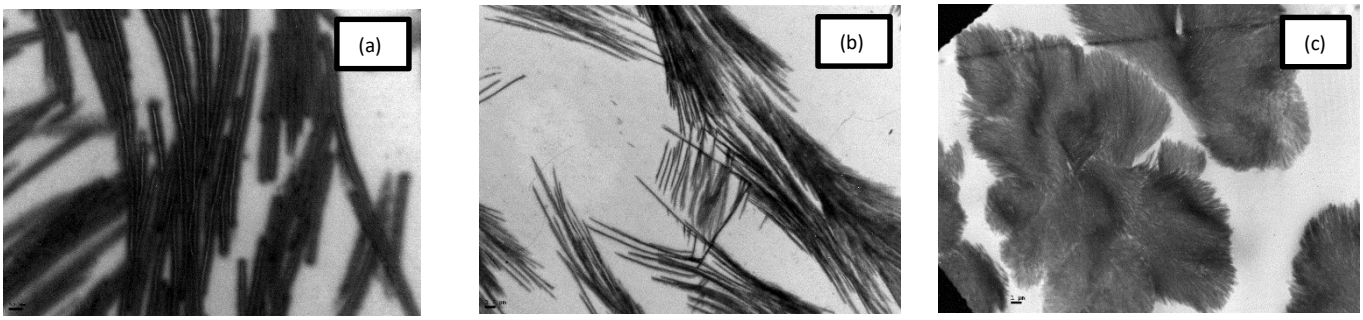
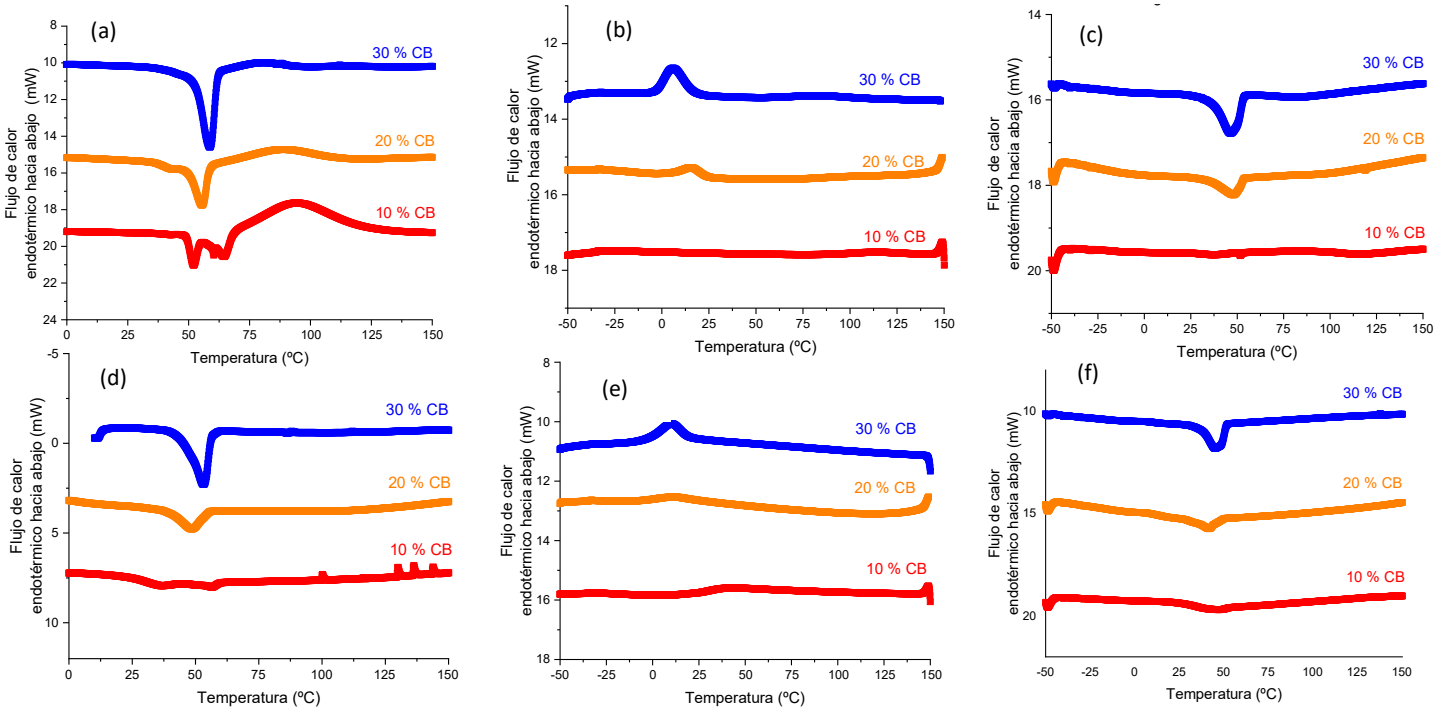


Figura 2: Imágenes de TEM de muestras que contienen (a) 10, (b) 20; y (c) 30 % p/p de PCL-b-PEO en la matriz epoxi DGEBA. Para mejorar el contraste, previo a la observación por TEM, las muestras fueron teñidas con RuO_4.

En la Figura 3 se presentan las curvas de DSC de los materiales preparados. Los tres gráficos de arriba corresponden al primer barrido de calentamiento (3.a), el enfriamiento posterior (3.b), y el segundo calentamiento (3.c), para muestras con 10, 20 y 30 % p/p de CB en DGEBA, mientras que los tres gráficos de abajo hacen referencia a los mismos escaneos, pero de las muestras preparadas en DGEBA/PGE. En las curvas obtenidas tras la primera rampa de calentamiento, pueden observarse los picos de fusión del bloque PCL, a temperaturas cercanas a los 50°C, que se hacen más notorios a medida que se aumenta la concentración de CB, dada la mayor cantidad de bloque capaz de cristalizar y fundir. Al comparar la primera y segunda curva de calentamiento, pueden notarse cómo para el caso de DGEBA (figuras 3.a y c), desaparece todo el calor residual de reacción, observado a temperaturas cercanas a los 100°C. En las curvas de enfriamiento, son visibles los picos de cristalización del bloque PCL a temperaturas cercanas a los 10°C. Nuevamente, a mayor cantidad de CB, más notorios son los picos.



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Figura 3: Termogramas de DSC obtenidos para distintas composiciones de copolímero en las distintas matrices epoxi. Los paneles superiores corresponden a matrices DGEBA: (a) primer barrido de calentamiento, (b) enfriamiento posterior, y (c) segundo barrido de calentamiento. Los paneles inferiores corresponden a matrices DGEBA/PGE: (d) primer barrido de calentamiento, (e) enfriamiento posterior, y (f) segundo barrido de calentamiento.

Para obtener mayor información acerca de la estructura cristalina de la PCL, se llevaron a cabo mediciones de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 4 se observan los patrones correspondientes a muestras preparadas en DGEBA (Fig. 4a) y en DGEBA/PGE (Fig. 4b). Los mismos exhiben dos picos de difracción a ángulos 2θ=21° y 23°, que corresponden a los planos cristalográficos (110) y (200) de la estructura ortorrómbica de la PCL.

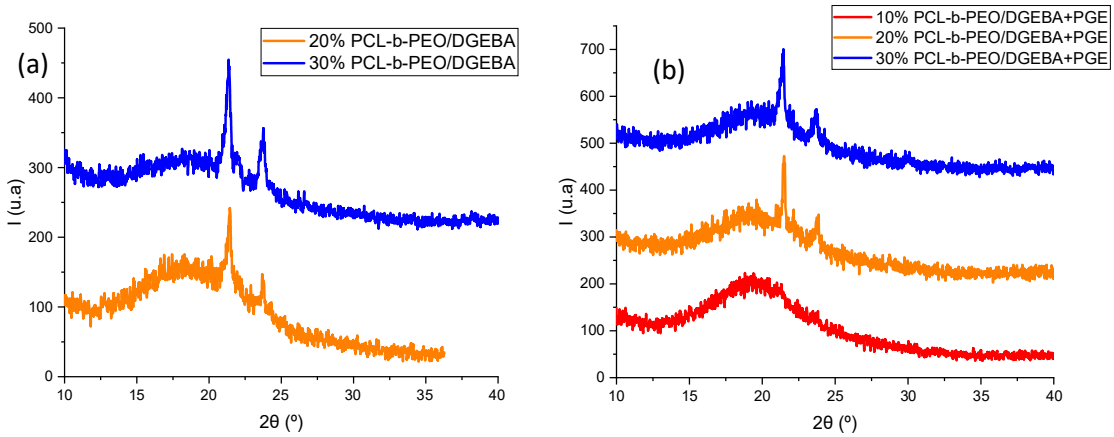


Figura 4: Perfiles de difracción de rayos X obtenidos para diferentes composiciones de CB en las matrices epoxi, (a) DGEBA; y (b) DGEBA/PGE.

Conclusiones

Mediante la preparación de muestras y caracterización de las mismas por técnicas de FTIR, TEM, DCS y XRD se identificaron características interesantes de los sistemas en estudio. Una de ellas es la diferencia en la velocidad de polimerización de matrices epoxi, debido a efectos difusivos. Otra es la presencia de estructuras elongadas y que tienden a apilarse entre sí. Un punto importante, y que sigue en análisis, es la obtención de micrografías que indicarían una macroseparación de fases. Finalmente, se pudo visualizar el comportamiento cristalino del bloque PCL mediante los picos de difracción de los planos cristalográficos de dicho bloque.

Para continuar con el análisis y poder determinar la factibilidad de emplear este tipo de resinas y CB en Impresión 3D se prevé realizar mediciones de SAXS y WAXS, para poder comprobar si inicialmente hay estructuras formadas en las mezclas preparadas, antes del agregado del sistema iniciador. Esto será fundamental pues determinará si es o no posible realizar la impresión por los métodos conocidos.

Referencias

Ahn, D., Stevens, L. M., Zhou, K., & Page, Z. A. (2020). Rapid high-resolution visible light 3D printing. *ACS central science*, *6*(9), 1555-1563. https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00929

Anastasio, R., Peerbooms, W., Cardinaels, R., & Van Breemen, L. (2019). Characterization of ultraviolet-cured methacrylate networks: From photopolymerization to ultimate mechanical properties. *Macromolecules*, *52*(23), 9220-9231. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01439

Bagheri, A., & Jin, J. (2019). Photopolymerization in 3D printing. *ACS Applied Polymer Materials*, *1*(4), 593-611. https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00165

Bang, J., Jeong, U., Ryu, D. Y., Russell, T. P., & Hawker, C. J. (2009). Block copolymer nanolithography: Translation of molecular level control to nanoscale patterns. *Advanced Materials*, *21*(47), 4769-4792. https://doi.org/10.1002/adma.200803302

Du, Z.-X., Xu, J.-T., & Fan, Z.-Q. (2007). Micellar morphologies of poly (ε-caprolactone)-b-poly (ethylene oxide) block copolymers in water with a crystalline core. *Macromolecules*, *40*(21), 7633-7637. https://doi.org/10.1021/ma070977p

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Finnegan, J. R., He, X., Street, S. T., Garcia-Hernandez, J. D., Hayward, D. W., Harniman, R. L., Richardson, R. M., Whittell, G. R., & Manners, I. (2018). Extending the scope of "living" crystallization-driven self-assembly: Well-defined 1D micelles and block comicelles from crystallizable polycarbonate block copolymers. *Journal of the American Chemical Society*, *140*(49), 17127-17140. https://doi.org/10.1021/jacs.8b09861

Harniman, R. L., Pearce, S., & Manners, I. (2022). Exploring the "living" growth of block copolymer nanofibers from surface-confined seeds by In situ solution-phase atomic force microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, *144*(2), 951-962. https://doi.org/10.1021/jacs.1c11209

He, Y., Tang, Y., Zhang, Y., MacFarlane, L., Shang, J., Shi, H., Xie, Q., Zhao, H., Manners, I., & Guo, J. (2022). Driving forces and molecular interactions in the self-assembly of block copolymers to form fiber-like micelles. *Applied Physics Reviews*, *9*(2), 021301. https://doi.org/10.1063/5.0083099

Lalevée, J., Mokbel, H., & Fouassier, J.-P. (2015). Recent Developments of Versatile Photoinitiating Systems for Cationic Ring Opening Polymerization Operating at Any Wavelengths and under Low Light Intensity Sources. *Molecules*, *20*(4), 7201-7221. https://doi.org/10.3390/molecules20047201

Meng, F., Zheng, S., Li, H., Liang, Q., & Liu, T. (2006). Formation of ordered nanostructures in epoxy thermosets: A mechanism of reaction-induced microphase separation. *Macromolecules*, *39*(15), 5072-5080. https://doi.org/10.1021/ma060004

Nadgorny, M., & Ameli, A. (2018). Functional polymers and nanocomposites for 3D printing of smart structures and devices. *ACS applied materials & interfaces*, *10*(21), 17489-17507. https://doi.org/10.1021/acsami.8b01786

Qiu, H., Hudson, Z. M., Winnik, M. A., & Manners, I. (2015). Multidimensional hierarchical self-assembly of amphiphilic cylindrical block comicelles. *Science*, *347*(6228), 1329-1332. https://doi.org/10.1126/science.1261816

Sochol, R. D., Sweet, E., Glick, C. C., Wu, S.-Y., Yang, C., Restaino, M., & Lin, L. (2018). 3D printed microfluidics and microelectronics. *Microelectronic Engineering*, *189*, 52-68. https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.12.010

Song, S., Liu, X., Nikbin, E., Howe, J. Y., Yu, Q., Manners, I., & Winnik, M. A. (2021). Uniform 1D micelles and patchy & block comicelles via scalable, one-step crystallization-driven block copolymer self-assembly. *Journal of the American Chemical Society*, *143*(16), 6266-6280. https://doi.org/10.1021/jacs.1c02395

Tawk, C., & Alici, G. (2021). A review of 3D-printable soft pneumatic actuators and sensors: Research challenges and opportunities. *Advanced Intelligent Systems*, *3*(6), 2000223. https://doi.org/10.1002/aisy.202000223

Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2010). Photoinitiated polymerization: Advances, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, *43*(15), 6245-6260. https://doi.org/10.1021/ma1007545

Zheng, S. (2010). Nanostructured epoxies by the use of block copolymers. *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, 79-108. https://doi.org/10.1002/9783527628704.ch5

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Posgrado

Estudio de las propiedades mecánicas y térmicas del sistema Co-Ni-Al mediante dinámica molecular

Study of the thermo-mechanical properties of the Co-Ni-Al system using molecular dynamics

Presentación: 25/09/2025

Facundo Arriaga[1,2]
farriaga@ifimat.exa.unicen.edu.ar

Director: Fernando Lanzini[1,2]

1.Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNCPBA), Facultad de Ciencias Exactas, IFIMAT, Tandil, Buenos Aires, Argentina.
2.CIFICEN, UNCPBA-CICPBA-CONICET, Tandil, Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Las aleaciones con memoria de forma, como las Co-Ni-Al, son prometedoras para actuadores y sensores debido a su capacidad de recuperar su forma original tras grandes deformaciones. Esta propiedad está asociada a una transformación no difusiva llamada martensítica, entre fases de alta y baja temperatura (austenita y martensita). En este trabajo, simulamos el equilibrio relativo austenita/martensita del sistema Co-Ni-Al representado por un potencial EAM. Nos enfocamos en aleaciones con composición dentro de la región bifásica (β+γ); estas fueron construidas con el método de Monte Carlo. Caracterizamos las temperaturas de transformación bajo distintas tensiones uniaxiales mediante rampas de temperatura simuladas por dinámica molecular.

Palabras clave: memoria de forma; transformación martensítica; Co-Ni-Al; dinámica molecular.

Abstract

Shape memory alloys, such as Co-Ni-Al, are promising for actuators and sensors due to their ability to recover their original shape after large deformations. This property is associated with a non-diffusive transformation called martensitic, between high- and low-temperature phases (austenite and martensite). In this work, we simulate the relative austenite/martensite equilibrium of the Co-Ni-Al system as represented by an EAM potential. We focused on alloys within the two-phase (β+γ) region, which were constructed using the Monte Carlo method. We characterized the transformation temperatures under different uniaxial stresses by means of temperature ramps simulated by molecular dynamics.

Keywords: shape memory; martensitic transformation; Co-Ni-Al;molecular dynamics.

Introducción

Las aleaciones con memoria de forma (SMA, por sus siglas en inglés) son materiales con la habilidad de recobrar su forma bajo un aumento de la temperatura (efecto de memoria de forma, SME), incluso luego de ser sometidas a grandes deformaciones. Bajo ciertas condiciones las SMA pueden absorber y disipar energía

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

mecánica mediante ciclos histeréticos reversibles por deformación mecánica. Esta característica las convierte en excelentes candidatas para cumplir funciones de actuadores mecánicos, sensado y absorción de impactos entre otras aplicaciones. La propiedad característica de las SMA está asociada a una transformación sólido-sólido no difusiva, conocida como transformación martensítica (TM). Esta transformación puede ocurrir por cambio de temperatura o aplicación de cargas. La TM involucra dos fases con estructura cristalina diferente, y por consiguiente, con diferentes propiedades. La fase de alta temperatura es llamada austenita, y la de baja temperatura martensita. La austenita (generalmente cúbica), tiene diferente estructura que la martensita (que suele ser tetragonal, ortorrómbica o monoclínica) (Lagoudas, 2008, p. 3).

Las propiedades termo-elásticas de las aleaciones de NiAl han sido ampliamente estudiadas, y es sabido que presentan una TM entre una estructura B2 (β) a 3R (β') para temperaturas entre -230°C y 900°C (kainuma, 1996). Este amplio rango de trabajo las convierte en candidatas para SMA de alta temperatura, pero la fragilidad de la fase β resulta en un obstáculo para su fabricación por medios convencionales. Fue observado por los mismos autores que la incorporación de Co como tercer aleante permite la introducción de una fase γ (A1) dúctil que mejora las propiedades de la muestra. El agregado de Co añade, además, propiedades magnéticas al sistema; ampliando sus aplicaciones al poder inducir la TM por medio de campos externos (Oikawa, 2001). Experimentalmente se ha observado TM inducida termo-mecánicamente para rangos de composición entre Ni-(27-32 at.%) y Al-(30-45 at.%).

Las simulaciones de dinámica molecular (DM) han aportado avances para la comprensión de la TM en el sistema Co-Ni-Al. Yamakov estudió mediante simulaciones multi escala (DM + Elementos Finitos) el uso de una aleación de $Co_{36.4}Ni_{34.8}Al_{28.8}$ dentro de una matriz de Al como sensor acústico (Yamakov, 2016). Li y otros estudiaron el comportamiento de la fase amorfa de $Co_5Ni_{50}Al_{45}$ mediante ensayos de tracción uniaxiales (Li, 2016). Reddy y colaboradores investigaron la deformación de CoNiAl por nano-indentación en films delgados (Reddy, 2018). Li y otros estudiaron el comportamiento de una aleación de $Co_{35}Ni_{35}Al_{30}$ ante ensayos de tensión/compresión y desgaste (Li, 2023).

El objetivo de este trabajo fue estudiar la TM inducida por temperatura y esfuerzos mecánicos para una aleación de $Co_{36.4}Ni_{34.8}Al_{28.8}$. La composición se seleccionó en base a los rangos de las muestras fabricadas en el grupo de trabajo. Se determinaron las temperaturas y tensiones necesarias para transformar la aleación, así como también las tensiones necesarias para eliminar las maclas.

Desarrollo

Detalles de la simulación

La caja de simulación se construyó a partir de un cristal perfecto de NiAl en estructura B2 con 85.5 Å de lado (54000 átomos) y un parámetro de red de 2.85 Å. La composición deseada se obtuvo por medio de una adaptación al método de Monte Carlo (MC) en el conjunto semi gran canónico a 1000 K (VC-MCSGC), para conseguir la composición atómica deseada (Sadigh, 2012). Este modo de preparación permite que se capture el orden a corto y largo alcance de la aleación, a diferencia de utilizar distribuciones aleatorias de los átomos como en otros trabajos (Li, 2023). En la Tabla 1 se puede encontrar un resumen de los parámetros relevantes para la simulación.

La simulación de DM se realizó mediante el uso del software de libre distribución con licencia GPL LAMMPS (Thompson, 2022). Para modelar la interacción entre los átomos se utilizó un potencial de pares del tipo "embedded atom method" (EAM) creado por Purja Pun y colaboradores (Pun, 2015). Este potencial se construyó para reproducir las características básicas de la TM entre la fase B2 de alta temperatura y la fase tetragonal $L1_0$ a baja temperatura, a partir del ajuste a datos experimentales y de resultados de cálculos de ab-initio.

Para estudiar la transformación inducida por temperatura se aplicaron condiciones de contorno periódicas sobre la caja de simulación. En primera instancia se equilibró la configuración atómica obtenida por MC a 1000 K durante 50 ps, manteniendo una presión constante igual a cero sobre las caras. Para controlar la temperatura y las tensiones sobre los ejes se implementó un termostato de Nosé-Hoover (Nosé, 1984) y un barostato de Parrinello-Rahman (Parrinello, 1981). Luego de la equilibración se bajó la temperatura del sistema hasta alcanzar los 200 K a una tasa constante de 2 K/ps; al alcanzar este punto se elevó la temperatura nuevamente hasta alcanzar el valor inicial siguiendo la misma tasa de calentamiento. El paso de integración utilizado durante las simulaciones fue de 1 fs.

Para observar la transformación inducida mecánicamente se realizó el mismo procedimiento de equilibración de la caja de simulación a 800 K y se mantuvo la temperatura constante. Una vez obtenida esta situación inicial se procedió a extender la caja de simulación en la dirección y - [010] a una tasa constante de 5 x 10^9 ps^{-1} hasta

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

alcanzar una deformación del 20 %, luego se permitió la relajación del sistema. Se usaron los mismos termostatos y barostatos para controlar las temperaturas y tensiones que en la simulación anterior.

Para la visualización de la caja de simulación y la identificación de las estructuras cristalinas se utilizó el algoritmo PTM (Larsen, 2016) y el software Ovito (Stukowski, 2009).

Tabla 1: Parámetros de las simulaciones y geometría del modelo.

Parámetro	Termo-inducida	Mecánicamente inducida
Tamaño (Å)	85.5 x 85.5 x 85.5	85.5 x 85.5 x 85.5
Número de átomos	54000	54000
Composición (%at.)	$Co_{36.4}Ni_{34.8}Al_{28.8}$	$Co_{36.4}Ni_{34.8}Al_{28.8}$
Párametro de red (Å)	2.85	2.85
Paso temporal (fs)	1.0	1.0
Tasa de temperatura (K/ps)	2.0	-
Tasa de deformación (1/s)	-	$5 \cdot 10^9$

Resultados de la transformación termo-inducida

Los resultados para la simulación de la rampa de temperatura se pueden observar en la Figura 1, donde se graficó la energía total del sistema en función de la temperatura. La curva presenta un ciclo de histéresis característico de la TM. Para estimar las temperaturas de transformación se proyectaron rectas tangentes a las regiones sin cambio de pendiente, los puntos de intersección de estas rectas se definieron como temperaturas de inicio y finalización del proceso de transformación de cada fase. Los valores se pueden encontrar en la Tabla 2, junto con los resultados experimentales medidos en DSC por Tanaka y col. para una composición cercana a la simulada en este trabajo, de $Co_{38.5}Ni_{33.5}Al_{28}$ (Tanaka, 2006). Existe una diferencia de 200 K entre la $T_0=(M_S+A_F)/2$ obtenidas de nuestro modelo y los resultados experimentales reportados. Esta diferencia entre el modelo y los experimentos pueden deberse a los tiempos característicos de las simulaciones de DM, siendo demasiado rápido (orden de ps) para permitir procesos difusivos; favoreciendo de esta forma la estabilidad de la fase de martensita sobre la austenita a temperaturas más elevadas. Un análisis sobre la influencia de las velocidades del templado en las propiedades de varios monocristales de Co-Ni-Al fue realizado por Canadinc y col. (Canadinc, 2007), encontrando que a altas velocidades de templado disminuyen la presencia de la fase $\boldsymbol{\gamma}$ favoreciendo la TM ($\boldsymbol{\beta}\rightarrow\boldsymbol{\beta}'$).

Tabla 2: Parámetros característicos del material.

Parámetro	Dinámica Molecular	Exp. (Tanaka, 2006)
M_S	493.5 K	327.2 K
M_F	475.8 K	303.2 K
A_S	586.5 K	324.2 K
A_F	610.0 K	348.2 K
E^A	29.5 GPa	
E^M	27.5 GPa	
σ^{M_S}	1.4 GPa	
σ^{M_F}	2.7 GPa	
σ^{A_S}	2.1 GPa	
σ^{A_F}	1.1 GPa	
σ^S	2.0 GPa	
H^{max}	8.5 %	

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

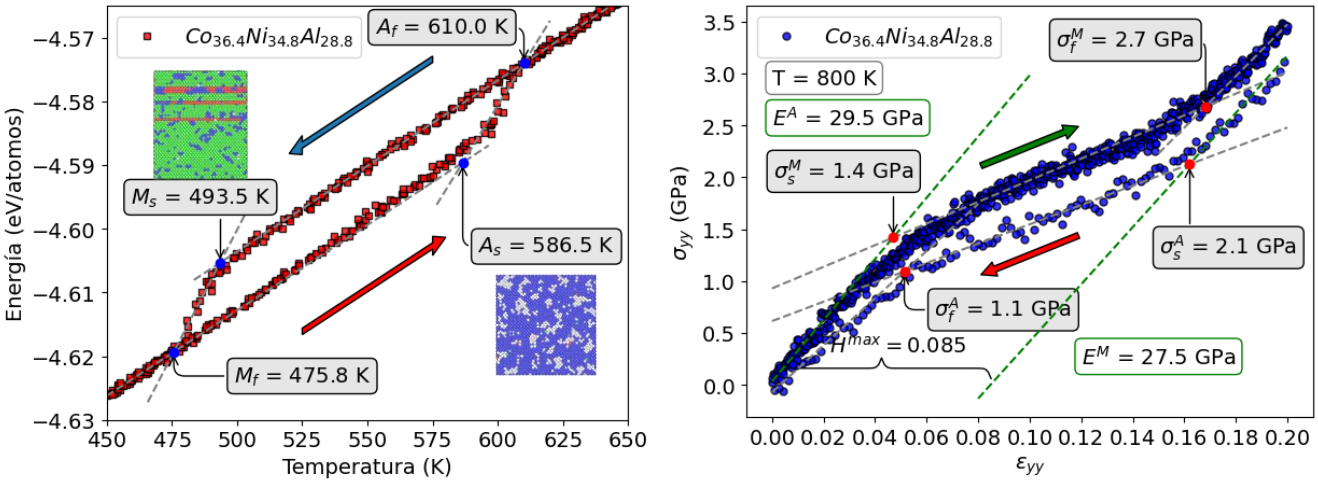


Figura 1: (izq) Curva de energía en función de la temperatura durante la transformación inducida térmicamente (las flechas indican sentido del enfriamiento/calentamiento). En cuadrados rojos los valores de energía obtenidos por la simulación, y en azul las temperaturas de TM. (der) Curva de tensión y deformación para la simulación de tensión uniaxial a 800 K (las flechas indican el sentido de carga/descarga). Los puntos rojos marcan las tensiones de transformación entre las fases.

Resultados de la transformación mecánicamente inducida

En las Figuras 1 (der) y 2 (izq) se pueden observar los valores de tensión y deformación simulados por deformación uniaxial a 800 K y 200 K respectivamente. En la Fig. 1(der) se distingue un comportamiento pseudoelástico con una pequeña histéresis. Las tensiones críticas que dan inicio y final a la TM se determinaron a partir de los cambios de pendiente de la curva pseudoelástica por medio de rectas tangentes. Estos valores se identificaron en la figura con puntos rojos, y se detallan en la Tabla 2 junto con otros parámetros encontrados. Extrapolando la pendiente de la respuesta elástica de la martensita (E^M) a una situación de tensión cero podemos estimar el valor de la deformación máxima de la transformación (H^{max}), que en este caso fue de 8.5% mayor que los valores reportados por Canadinc y col. que rondan los 4.3% para los monocristales templados a distintas velocidades.

El ensayo de deformación uniaxial a 200 K, temperatura menor a la M_F, permitió determinar la tensión necesaria para eliminar las maclas del material. En la Figura 2(izq) se distingue una región elástica inicial hasta alcanzar los 2 GPa (σ^S), que corresponde al material maclado, como se observa en la imagen del gráfico. Según el código de color utilizado los átomos en color verde se encuentran en estructura fcc y los átomos en color rojo conforman los planos especulares de las maclas. Luego de alcanzar σ^S los planos especulares comienzan a desplazarse dentro del material hasta demaclarse por completo. Este proceso se observa en la curva como una secuencia de picos que asemejan un serrucho, cada caída en la tensión corresponde a un plano que logró superar la barrera energética para desplazarse. Al finalizar el demaclado el material continúa la deformación elásticamente, al retirar finalmente la carga se encuentra en una estructura fcc perfecta y con una deformación remanente del 22 %. Los picos y caídas de tensión suceden debido a la ausencia de defectos dentro del material simulado, permitiendo la propagación inmediata de la deformación sobre los planos de las variantes. Es de esperar dentro de un material con presencia de defectos, como pueden ser los bordes de grano, que dichos defectos obstaculicen la propagación de la deformación sobre los planos de las variantes. Resultando en una curva más suave en la región correspondiente al demaclado (Uehara, 2009).

Diagrama de fase para el monocristal de $C_{34.8}Ni_{36.4}Al_{28.8}$

En la Figura 2(der) se observa el diagrama de fase construido a partir de los puntos críticos obtenidos de las tres simulaciones. Se pueden distinguir tres regiones: austenita, martensita maclada, y martensita demaclada. No queda claro el comportamiento de la aleación dentro de la región de la TM, es necesario un estudio más detallado para poder utilizar el diagrama en el diseño de una SMA dentro de ese rango de acción. A modo de comparación se agregaron al diagrama los valores de temperaturas obtenidos por Tanaka mediante DSC.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

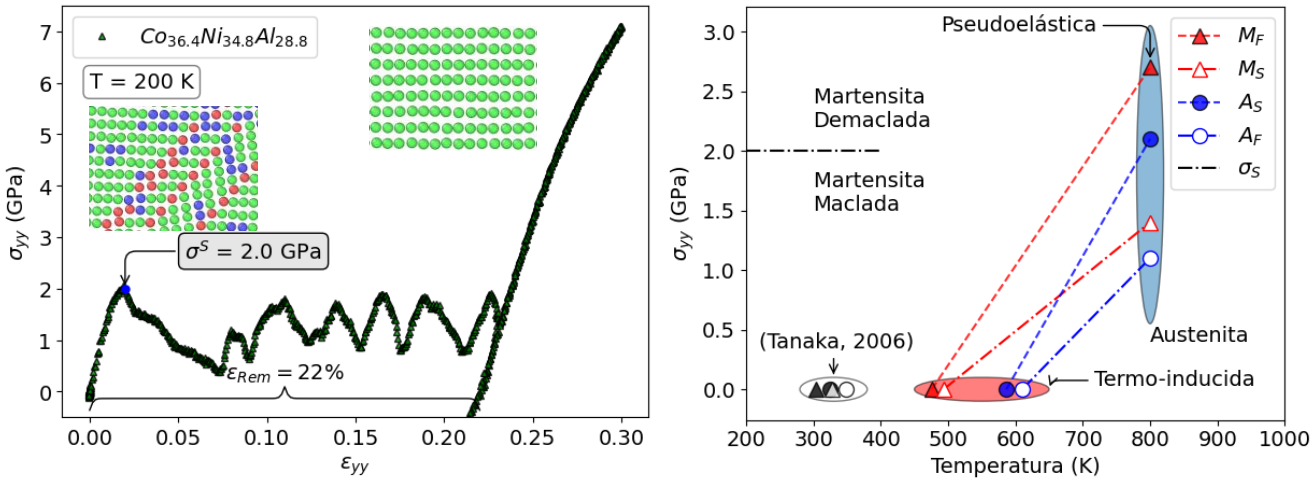


Figura 2: (izq.) Valores de tensión y deformación para la simulación de deformación uniaxial a 200 K. (der) Diagrama de fase construido a partir de los resultados de las simulaciones de la TM inducida térmica y mecánicamente.

Conclusiones

Se logró observar la TM inducida por temperatura y esfuerzos mecánicos mediante simulaciones de DM. Se estimaron las temperaturas de la TM a partir de los datos obtenidos, y se realizó un diagrama de fase para la aleación de $Co_{36.4}Ni_{34.8}Al_{28.8}$. A continuación se listan las observaciones más relevantes:

- El modelo propuesto reproduce cualitativamente la transformación termo-inducida para un monocristal de $Co_{36.4}Ni_{34.8}Al_{28.8}$. Se distingue en la simulación una transformación entre una fase de alta temperatura con estructura bcc, y una estructura fcc con un maclado en la dirección [110]. Se observa una amplia histéresis entre las temperaturas de TM.
- Para la deformación con temperatura por encima de la A_F se observa un comportamiento pseudoelástico. Fue posible identificar las tensiones críticas de transformación. La deformación máxima de la transformación fue del 8.5%, un 4.2% mayor que lo observado en monocristales de esta familia de aleaciones por Canadinc y colaboradores.
- A temperatura por debajo de la M_F la deformación uniaxial determinó la tensión necesaria para iniciar el demaclado del material. Se observaron aumentos y caídas en la tensión durante el proceso de demaclado, debido al desplazamiento de los planos especulares.
- A partir de la información obtenida se construyó un diagrama de fase que distingue tres regiones de interés para las fases: austenita, martensita maclada, martensita demaclada.

Se propone como trabajo a futuro el estudio detallado de la región del diagrama entre las líneas correspondientes a M_F y A_F a partir de ciclos pseudoelásticos a distintas temperaturas sobre la A_F.

Referencias

Canadinc, D., Dadda, J., Maier, H. J., Karaman, I., Karaca, H. E., & Chumlyakov, Y. I. (2007). On the role of the cooling rate and crystallographic orientation on the shape memory properties of CoNiAl single crystals under compression. Smart materials and structures, 16(4), 1006. https://10.1088/0964-1726/16/4/008

Kainuma, R., Ohtani, H., & Ishida, K. (1996). Effect of alloying elements on martensitic transformation in the binary NiAl (β) phase alloys. Metallurgical and materials transactions A, 27, 2445-2453. https://doi.org/10.1007/BF02652338

Lagoudas, D. C., & Lagoudas, D. C. (2008). Shape memory alloys (Vol. 1). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-0-387-47685-8

Larsen, P. M., Schmidt, S., & Schiøtz, J. (2016). Robust structural identification via polyhedral template matching. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 24(5), 055007. https://doi:10.1088/0965-0393/24/5/055007

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Li, G., Yu, T., Wu, P., & Chen, M. (2023). Molecular dynamics simulation of phase transformation and wear behavior of Ni35Al30Co35 high temperature shape memory alloy. Wear, 522, 204849. https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204849

Li, Y., Lv, M., & Liang, H. (2016). Local structural arrangement of amorphous Al-Ni-Co alloy during uniaxial tension: a molecular dynamics study. Materials transactions, 57(9), 1505-1508. https://doi.org/10.2320/matertrans.MG201621

Nosé, S. (1984). A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. The Journal of chemical physics, 81(1), 511-519. https://doi.org/10.1063/1.447334

Oikawa, K., Wulff, L., Iijima, T., Gejima, F., Ohmori, T., Fujita, A., ... & Ishida, K. (2001). Promising ferromagnetic Ni–Co–Al shape memory alloy system. Applied Physics Letters, 79(20), 3290-3292. https://doi.org/10.1063/1.1418259

Parrinello, M., & Rahman, A. (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. Journal of Applied physics, 52(12), 7182-7190. https://doi.org/10.1063/1.328693

Pun, G. P., Yamakov, V., & Mishin, Y. (2015). Interatomic potential for the ternary Ni–Al–Co system and application to atomistic modeling of the B2–L10 martensitic transformation. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 23(6), 065006. https://10.1088/0965-0393/23/6/065006

Reddy, K. V., & Pal, S. (2018). Analysis of deformation behaviour of Al–Ni–Co thin film coated aluminium during nano-indentation: a molecular dynamics study. Molecular Simulation, 44(17), 1393-1401. https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1511904

Sadigh, B., Erhart, P., Stukowski, A., Caro, A., Martinez, E., & Zepeda-Ruiz, L. (2012). Scalable parallel Monte Carlo algorithm for atomistic simulations of precipitation in alloys. Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics, 85(18), 184203. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.184203

Stukowski, A. (2009). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool. Modelling and simulation in materials science and engineering, 18(1), 015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012

Tanaka, Y., Oikawa, K., Sutou, Y., Omori, T., Kainuma, R., & Ishida, K. (2006). Martensitic transition and superelasticity of Co–Ni–Al ferromagnetic shape memory alloys with β+ γ two-phase structure. Materials Science and Engineering: A, 438, 1054-1060. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.021

Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., ... & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. Computer Physics Communications, 271, 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171

Uehara, T., Asai, C., & Ohno, N. (2009). Molecular dynamics simulation of shape memory behaviour using a multi-grain model. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 17(3), 035011. https://doi.org/10.1088/0965-0393/17/3/035011

Yamakov, V., Hochhalter, J. D., Leser, W. P., Warner, J. E., Newman, J. A., Purja Pun, G. P., & Mishin, Y. (2016). Multiscale modeling of sensory properties of Co–Ni–Al shape memory particles embedded in an Al metal matrix. Journal of materials science, 51(3), 1204-1216. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9153-3

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Análisis de la retrodifusión de electrones y la generación de rayos X en sonda de electrones basado en Monte Carlo

Backscattering of electrons and generated X ray analysis in electron probe based on Monte Carlo

Presentación: 26/09/2025

Facundo Bilbao[1]
facundobilbao@cnea.gob.ar

Tutor: Ariel Danón[1]

1.División Transformaciones de Fase, Gerencia Materiales, Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Centro Atómico Constituyentes (CAC), Argentina.

Resumen

El análisis de imágenes y la determinación de la composición química en regiones pequeñas utilizando una sonda de electrones se valen de un conjunto de diversas técnicas, tales como el examen de la señal de electrones retrodifundidos y la cuantificación de rayos X característicos, entre otras. Estas técnicas están influenciadas por varios factores que pueden afectar los resultados de las mediciones. En este trabajo se analiza cómo el ángulo de incidencia del haz de electrones y la presencia de una fase de material adyacente a la fase de interés pueden modificar los resultados tanto del análisis por retrodifusión de electrones como de la detección de rayos X.

Para llevar a cabo el estudio se emplean programas de simulación de la interacción haz-muestra basados en el método de Monte Carlo. En particular, se utilizan herramientas dentro del conjunto de software desarrollado por Probe Software, las cuales permiten modelar tanto la sonda de electrones como el material blanco. Estos programas brindan la posibilidad de ajustar detalladamente la configuración de la muestra y los parámetros del haz, facilitando así el análisis de los factores mencionados, que condicionan las mediciones.

Palabras clave: Microanálisis; sonda de electrones, simulación computacional; Monte Carlo.

Abstract

In the analysis of images and the quantification of chemical species using electron probe techniques, various methods are employed, including backscattered electron imaging and characteristic X-ray quantification, among others. These techniques are influenced by several factors that can affect measurement results. The present work analyzes how the electron beam incidence angle and the presence of a phase adjacent to the analyzed one can alter the outcomes of both backscattered electron analysis and X-ray detection.

To carry out the study, electron beam–sample interaction simulations based on the Monte Carlo method are employed. Specifically, software tools developed by Probe Software are used, which allow for the detailed modeling of both the electron probe and the material under investigation. These programs offer the flexibility to precisely configure both the sample and beam parameters, thereby enabling the analysis of the above-mentioned factors, that influence measurements.

Keywords: Microanalysis; electron probe; computational simulation; Monte Carlo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

El microanálisis por sonda de electrones estudia la interacción de un haz de alta energía con materiales sólidos, enfocándose en electrones retrodifundidos (para el análisis de imágenes) y rayos X característicos (para la caracterización de especies químicas), procesos fuertemente influenciados por la geometría y composición de la muestra (Goldstein, 2018).

Los programas de simulación utilizan el método de Monte Carlo para modelar trayectorias de electrones, tratando cada interacción electrón-materia de forma individual y aleatoria. La desviación angular se atribuye exclusivamente a la dispersión elástica, modelada mediante dos números aleatorios que determinan el ángulo y el rango de dispersión. La distancia entre eventos elásticos se calcula con el camino libre medio elástico, mientras que la pérdida de energía por dispersión inelástica se estima con la expresión de Bethe modificada por Joy (Goldstein, 2018):

$$\frac{dE}{dS} = -78500\ \frac{\rho z}{AE}\log\left(\frac{1.166\ E}{J} + 1\right)\ keV/cm \qquad (1)$$

con $J = (9{,}76.Z + 58{,}5.Z^{-0.19})10^{-3}$, siendo J la energía (en keV) perdida por la dispersión inelástica del electrón y Z el número atómico del material. La trayectoria termina cuando la energía del electrón de interés ya no es suficiente para continuar interactuando o cuando éste es eyectado por la superficie del material (Bastin, 2006).

El estudio analiza la cuantificación de rayos X generados y detectados, considerando la fluorescencia secundaria por fases adyacentes (Llovet, 2012) y la absorción interna (dependiente de la geometría superficial). Las simulaciones muestran cómo el ángulo de incidencia del haz y la proximidad a fases adyacentes afectan las mediciones, estableciendo criterios precisos para evaluar mediciones reales.

Desarrollo

Metodología

Para el estudio propuesto se establece una estadística a partir de una serie de simulaciones computacionales con diferentes programas; este método facilita el uso de materiales virtuales de diferentes características y composiciones, abriendo la posibilidad de construir una base de datos representativa de mediciones reales.

Los programas utilizados se basan en el método de Monte Carlo para simular trayectorias de electrones. Consideran la energía y dirección inicial de los electrones, aplicando modelos para estimar las ionizaciones por colisiones inelásticas y la generación de rayos X característicos durante la dispersión y pérdida de energía en la muestra. La señal de electrones retrodispersados se evalúa analizando las trayectorias de electrones eyectados tras múltiples interacciones (Heinrich, 1976).

Se reconstruyó una base de datos de coeficientes de retrodifusión a partir de bibliografía (Goldstein, 2018), usando CASINO y MC X-Ray (Drouin, 1997) con electrones de 20 keV y cuatro simulaciones por elemento (Li–Cs). Con la ecuación de Reuter se evaluó cómo las modificaciones en la muestra afectan los resultados, a fin de determinar las correcciones necesarias en condiciones experimentales reales.

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4}Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3 \qquad (2)$$

Siendo η el coeficiente de retrodifusión y Z el número atómico. Los factores modificados en una serie de simulaciones fueron el ángulo del haz de electrones con respecto a la superficie de la muestra y el número atómico de ésta, dado que ambos parámetros afectan el contraste de la imagen de electrones retrodifundidos; el caso de interés surge cuando existe una variación de ambos a la vez.

Se simularon muestras virtuales de C, Al, Cu, Ag y Au con electrones de 20 keV, variando el ángulo de incidencia para estudiar, mediante CASINO y MC X-Ray, cómo la inclinación afecta la confusión de los coeficientes de retrodifusión entre elementos. Para esto se utilizó los programas MC X-Ray y CalcZAF para analizar cómo la geometría de la muestra afecta la cuantificación de rayos X. Se introdujo el concepto de ángulo de take-off efectivo, que combina los ángulos de incidencia del haz, proyección al detector EDS, rotación del detector y tilt de la muestra (calculado con la Ecuación 3).

$$\mathrm{Cos}(\theta) = \cos(\theta_0)\left[1 - 2.\sin(t).\cos(t).\sin(\Psi).tan(\theta_0) - sin^2t.\left(sin^2(\Psi) - tan^2(\theta_0)\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Se definen los ángulos de take-off efectivo (θ), take-off (θ_0), inclinación (t) y rotación (ψ) de la muestra, los cuales determinan la dirección del haz de electrones y la posición del detector EDS (Figura 1).

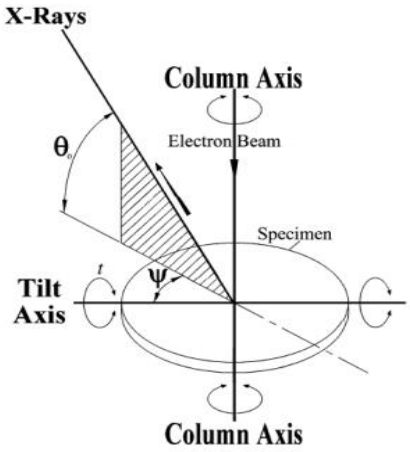


Figura 1: Configuración de la superficie de la muestra respecto al haz de electrones incidente y el detector EDS.

El cambio en el ángulo de take-off efectivo modifica el camino de los rayos X generados en la muestra y, con ello, la absorción másica de los fotones, viéndose atenuada la intensidad antes de llegar al detector. La ley de Beer para absorción de rayos X da la relación entre los fotones generados y los emitidos al detector; en ella resalta la distancia recorrida por los fotones, que depende del ángulo de take-off obtenido en la ecuación 4:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho \frac{d}{\sqrt{1-cos^2(\theta)}}} \quad (4)$$

donde I es la intensidad de fotones X emitidos al detector, I_0 la de los fotones X generados en la muestra, $\frac{\mu}{\rho}$ el coeficiente de absorción másica, ρ la densidad del material y d la profundidad del punto donde se generó un fotón X característico. Se estudió el efecto de la fluorescencia secundaria, dependiente de la geometría y distribución de fases, evaluando su impacto en los fotones X característicos mediante simulaciones con CASINO y CalcZAF (Armstrong, 2013).

Resultados del análisis de electrones retrodifundidos

El primer análisis busca corroborar la Ecuación 1 con 4 simulaciones por elemento químico desde el Li hasta el Cs a partir de los programas CASINO y MC X-Ray usando un haz de 20 keV (Figura 2).

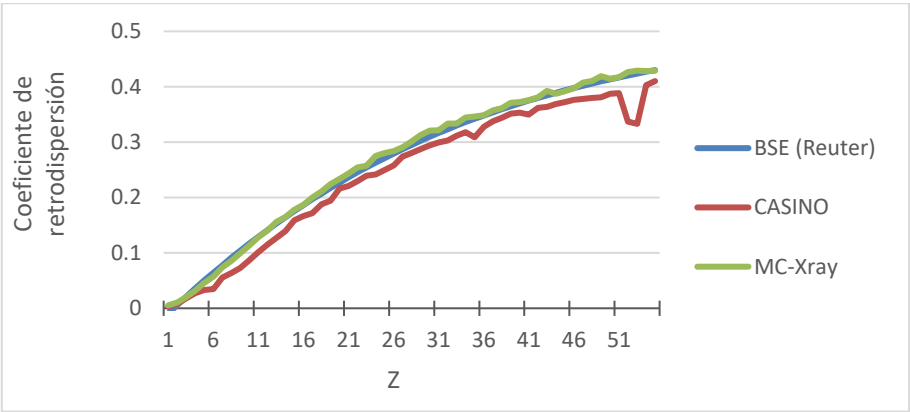


Figura 2: Coeficiente de retrodispersión en función del número atómico para un haz de electrones de 20 keV.

Los resultados siguen la curva de la Ecuación (1) de Reuter, mostrando el aumento del coeficiente de retrodispersión con Z y errores en CASINO para Te e I; además, se realizaron simulaciones con muestras de un solo elemento variando el ángulo de incidencia.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

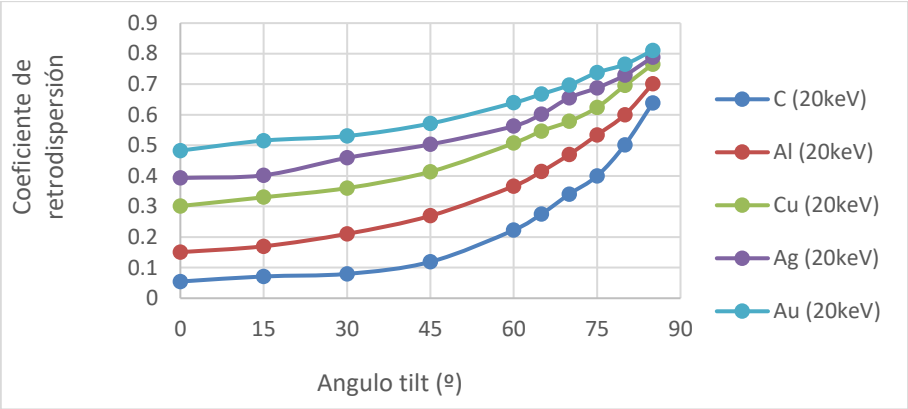
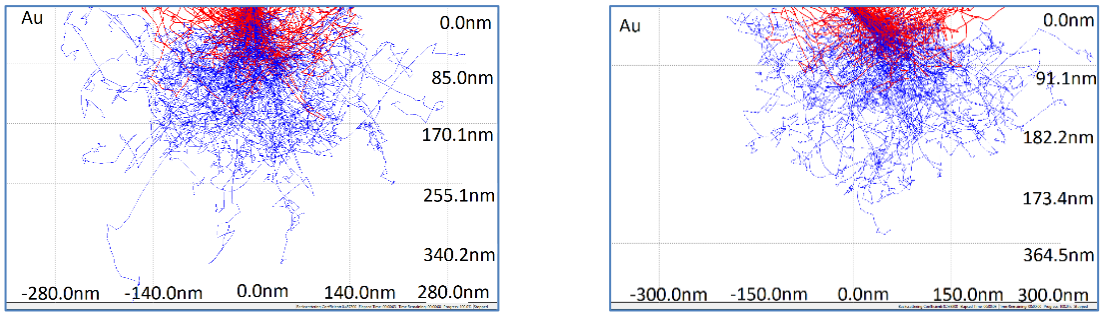


Figura 3: Coeficiente de retrodispersión en función del ángulo de incidencia del haz para distintos elementos a 20 keV.

El coeficiente de retrodispersión siempre aumenta con el ángulo de incidencia, ya que favorece los ángulos por donde escapan los electrones, como puede verse en la Figura 4.



a) (b)

Figura 4. Cambio de concentración de electrones retrodifundidos (rojo) con la inclinación. (a) Sin inclinación de la muestra respecto al haz. (b) Inclinación de 45º de la muestra respecto al haz de electrones

Por último, se combinó la información de los gráficos de las Figuras 2 y 3 en uno solo (Figura 5) para observar la variación en la intensidad de la retrodispersión cuando ambos factores afectan al resultado.

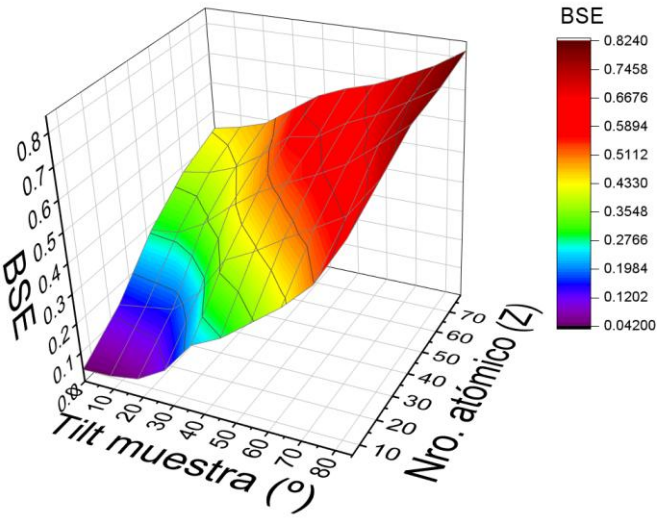


Figura 5: Coeficiente de retrodispersión en función del número atómico y de los ángulos de incidencia.

Todos los puntos que comparten el mismo color tienen el mismo coeficiente de retrodispersión; así, pueden obtenerse coeficientes iguales para puntos con distinto número Z a distintos ángulos de tilt, y producirse interpretaciones erróneas en las imágenes si la superficie de la muestra no está adecuadamente pulida.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Resultados del análisis de cuentas de rayos X en superficies irregulares

Se fijó un ángulo azimutal de 90° para simplificar la Ecuación 2, de modo que el ángulo de take-off efectivo resulte de la suma entre el real y la inclinación de la muestra. Se realizaron simulaciones con valores entre 50° y 70°, repitiendo algunos ángulos para considerar la absorción de fotones X. Esto mostró que, al variar la intensidad que llega al detector, también se modifica el total analítico.

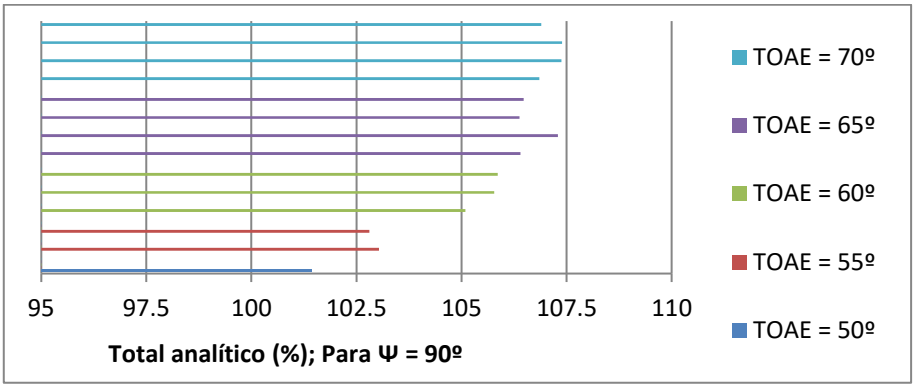


Figura 6: Totales analíticos para distintos ángulos de take-off efectivo.

El análisis con CalcZAF indica que al aumentar el ángulo de take-off disminuye la absorción y más fotones llegan al detector; al acercarse a 90°, los resultados validan la adaptación de la ley de Beer y permiten estimar el espesor máximo detectable de la muestra.

El estudio analizó el efecto de una fase adyacente (Zr2Al y Zr 97% Al 3%) mediante simulaciones a lo largo de una muestra bifásica. Los resultados muestran que la proximidad a la interfaz modifica significativamente el número de cuentas de las especies químicas, dependiendo de la posición del haz.

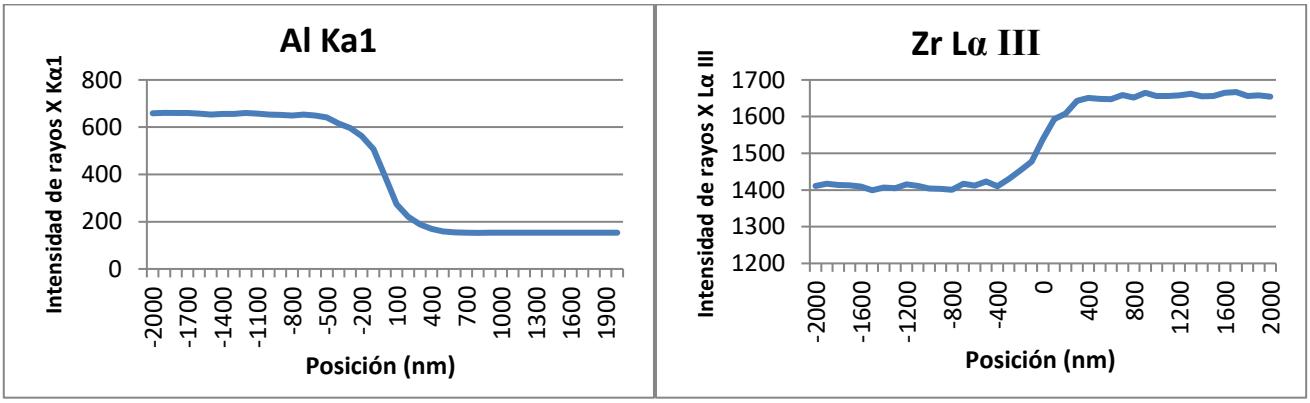


Figura 7. Gráficos de cuentas de rayos X característicos de Al Ka I y Zr La III en un barrido lineal.

Conclusiones

La simulación de muestras inclinadas respecto al haz de electrones permite representar la presencia de irregularidades superficiales, que pueden inducir a error al momento de distinguir entre topografía y contraste por composición. Este efecto debe tenerse en cuenta al interpretar imágenes obtenidas mediante electrones retrodispersados, especialmente si el objetivo es diferenciar fases o analizar la morfología superficial. Por ejemplo, en el gráfico de la figura 3 el coeficiente de retrodispersión para el Cu simulado para una inclinación de 30° (36% de retrodispersión) es comparable con el obtenido para la Ag con un ángulo de inclinación de 0° (39% de retrodispersión).

En el análisis de intensidades de rayos X emitidas con el aumento del ángulo de take-off efectivo, como se ve en la figura 6, la cantidad de las intensidades aumentan, esto significa que se debe prestar atención en las posiciones de la muestra donde se realice un barrido de muestreos, porque si existe una variación en la inclinación de la superficie de la muestra a lo largo de la línea de barrido los totales analíticos cambiarían y se alejarían del 100%.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

El efecto de fluorescencia secundaria afecta la cuantificación en análisis de fases, pudiendo aumentar o disminuir las cuentas detectadas. Las simulaciones con CalcZAF muestran que es necesario establecer una distancia mínima al límite entre fases para obtener mediciones válidas, la cual varía según las propiedades de cada par de fases.

Referencias

Armstrong, J. T., Donovan, J. J., & Carpenter, P. K. (2013). CALCZAF, TRYZAF and CITZAF: The use of multi-correction-algorithm programs for estimating uncertainties and improving quantitative X-ray analysis of difficult specimens. *Microscopy and Microanalysis, 19*(S2), 812–813. https://doi.org/10.1017/S1431927613006053

Bastin, G. F., Oberndorff, P. J. T. L., Heijligers, H. J. M., & Dijkstra, J. M. (2006). Wavelength- and energy-dispersive electron probe microanalysis (EPMA) measurements with non-perpendicular incidence of the electron beam. *Journal of Microscopy, 224*(1), 52–57. https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.2006.01662.x

Drouin, D., Hovington, P., & Gauvin, R. (1997). CASINO: A new Monte Carlo code in C language for electron beam interactions—Part II: Tabulated values of the Mott cross section. Scanning, 19(1), 20–28. https://doi.org/10.1002/sca.4950190103

Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis (4th ed.). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9

Heinrich, K., Newbury, D., & Yakowitz, H. (1976). Use of Monte Carlo calculations in electron probe microanalysis and scanning electron microscopy (NBS Special Publication No. 460). National Bureau of Standards. https://doi.org/10.6028/NBS.SP.460

Llovet, X., Pinard, P. T., Donovan, J. J., & Salvat, F. (2012). Secondary fluorescence in electron probe microanalysis of material couples. Journal of Physics D: Applied Physics, 45, 225301. https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/22/225301

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Caracterización microestructural y mecánica en probetas miniaturizadas de acero 304L y Zircaloy-4 mecanizadas por EDM y AWJM

Microstructural and mechanical characterization of miniaturized 304L and Zircaloy-4 steel specimens machined by EDM and AWJM

Presentación:26/09/2025

Nicolas Iriberri[1,2]
nicolasiriberri@cnea.gob.ar

Tutores: Diego F. Lionello[4]**, Carolina L. Komar Varela**[2]**, Daniel M. Krahmer**[1,3]

1. Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Hurlingham, Instituto de Tecnología e Ingeniería, Tte. Manuel Origone 151, Buenos Aires, Argentina.
2. Gerencia Materiales, Gerencia de Área Energía Nuclear, Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA, Avenida General Paz 1499, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
3. Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica, Instituto Nacional de Tecnología Industrial INTI, Avenida General Paz 5445, Miguelete 1650, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
4. Gerencia Investigación y aplicaciones, Gerencia de Área Investigación Desarrollo e Innovación, Comisión Nacional de Energía Atómica CNEA, Avenida General Paz 1499, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Este trabajo estudia el efecto de las técnicas de mecanizado por descarga eléctrica y corte por chorro de agua con abrasivo sobre el estado microestructural de probetas miniaturizadas de acero inoxidable 304L y aleación Zircaloy-4, aleaciones empleadas en componentes para la industria nuclear. Las técnicas de caracterización empleadas fueron microscopía óptica y difracción de rayos X. También se realizaron ensayos de tracción para identificar cambios generados por cada método. Los principales resultados muestran variaciones en las tensiones residuales, como en propiedades mecánicas originadas por el método de mecanizado utilizado en cada caso.

Palabras clave: EDM, AWJM, Tensiones residuales, DRX, Muestras Miniaturizadas.

Abstract

This work studies the effect of electrical discharge machining and abrasive water jet cutting techniques on the microstructural state of miniaturized specimens of 304L stainless steel and Zircaloy-4 alloy, both used in components for the nuclear industry. The characterization techniques employed were optical microscopy and X-ray diffraction. Tensile tests were also carried out to identify changes induced by each method. The main results show variations in residual stresses as well as in mechanical properties, both originating from the machining method applied in each case.

Keywords: EDM, AWJM, Residual Stresses, DRX, Miniaturized Specimen.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Introducción

Al trabajar con muestras metálicas de pequeñas dimensiones, surgen dos problemáticas principales: en primer lugar, ¿cuál es el método de mecanizado más adecuado para obtener dichas muestras? y, en segundo lugar, ¿la técnica de mecanizado seleccionada impacta en el estado previo del material a ensayar? Con el objetivo de abordar estas cuestiones, se pretende comparar la influencia de las técnicas Electrical Discharge Machining (EDM) y Abrasive Water Jet Machining (AWJM) en el mecanizado de probetas miniaturizadas tipo I (Fig. 1), conforme a lo especificado en la norma (ASTM International, 2024), este tipo de probetas es de interés nuclear debido a las restricciones geométricas de las cápsulas de irradiación, que limitan el volumen de material recuperable; la necesidad de reducir la actividad radiológica de las muestras para facilitar su manipulación.

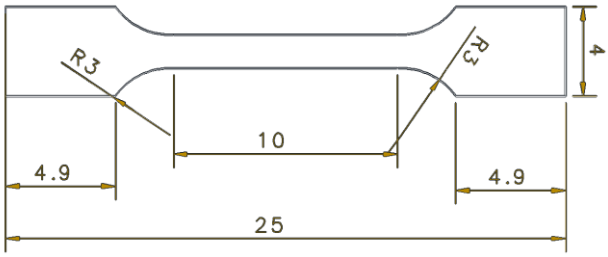


Figura 1. Especificaciones dimensionales de una muestra miniaturizada para ensayo de tracción tipo I, según la norma ASTM E8 – 24, unidades en mm.

Resulta de interés la caracterización de los posibles efectos de estas técnicas de maquinado en probetas miniaturizadas debido a que, al tratarse de muestras tan pequeñas, es necesario evaluar si la deformación introducida es significativa en relación al volumen total de la muestra. En una primera etapa, se maquinaron probetas mediante EDM, en acero ASTM A240 Grado 304L (304L) y Zircaloy-4 (Zry-4). Estas dos aleaciones resultan de interés nuclear y es por eso que se decide emplearlas para realizar estos ensayos. En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación por tensiones residuales, caracterización metalográfica y ensayos de tracción. Se compararon los estados de tensiones residuales de las muestras tanto en condición inicial como tras la aplicación de distintos métodos de mecanizado.

Desarrollo

Las muestras analizadas corresponden a dos materiales, 304L y Zry-4, cuyas composiciones se encuentran informadas en la Tabla 1. El material provisto para confeccionar las muestras es, en el caso del 304L, una placa de $30 \times 60 \times 4.9$ [mm], mientras el Zry-4 proviene de un disco forjado el cual es utilizado para la fabricación de separadores de los elementos combustibles, de 106 mm de diámetro y 15 mm de altura (Komar Varela, 2016). Al estado inicial de ambas muestras se les realizó una caracterización microestructural por microscopía óptica (MO), análisis de tensiones residuales por Difracción de Rayos X (DRX) y ensayos de tracción.

Tabla 1. Composición de las aleaciones estudiadas (% en peso)

Material	Fe	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	N	Zr	Sn
ASTM A240 Gr 304L	Base	0.030	2.00	0.045	0.030	0.75	18.0 - 20.0	8.00 - 12.0	0.10	-	-
Zicaloy 4	0.19	-	-	-	-	-	0.09	-	-	Base	1.29

Resultados

El aspecto general de la microestructura de ambas aleaciones se muestra en la Figura 2, y será referido como estado inicial (IS) en lo sucesivo. El revelado microestructural del acero 304L se realizó mediante ataque electrolítico utilizando un reactivo compuesto por 10 g de ácido oxálico en 100 mL de H_2O, aplicando 6 V durante 1,5 minutos. Para el Zircaloy-4 se empleó un ataque químico convencional con una solución compuesta por 50 mL de H_2O, 45 mL de HNO_3 y 5 mL de HF.

La microestructura del acero inoxidable 304L revela granos de austenita (γ-Fe), con presencia de maclas y precipitados orientados, producto de la deformación mecánica, indicativo de una dirección preferencial, asociada al proceso termomecánico de fabricación de la placa recibida para ensayar. En la muestra de Zry-4 se observa una microestructura parcialmente recristalizada, con indicios de maclado, resultante de las tensiones internas generadas durante el proceso de forjado.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

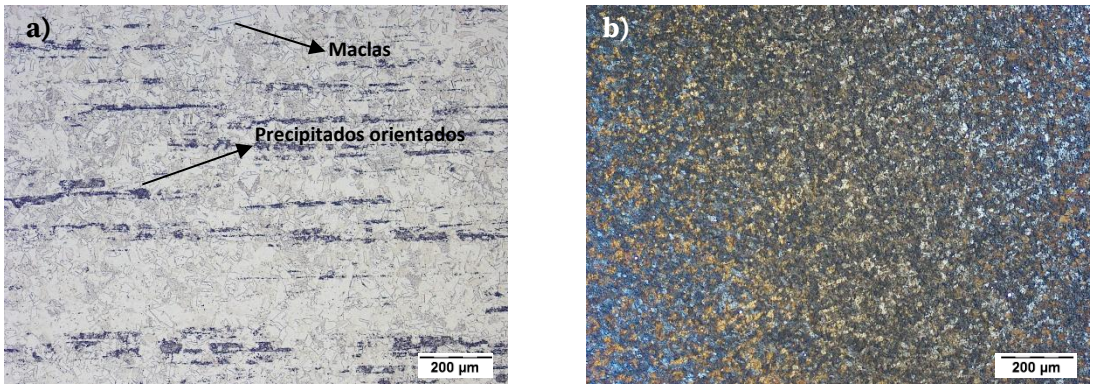


Figura 2. Microestructura del material recibido para ensayar a) Acero inoxidable ASTM A240 Gr 304L b) Zircaloy 4.

Las mediciones de DRX fueron realizadas en un difractómetro Panalytical Empyrean equipado con un detector PIXcel3D. En ambos materiales se seleccionó un pico característico para llevar a cabo el análisis de tensiones residuales, en 90,75° para el acero y 118° para el Zry-4 (ver figs. 3 y 4). Como resultado de esta técnica, se observó que ambos materiales presentan tensiones residuales de compresión en estado inicial, las cuales están estrechamente relacionadas con los respectivos procesos de fabricación.

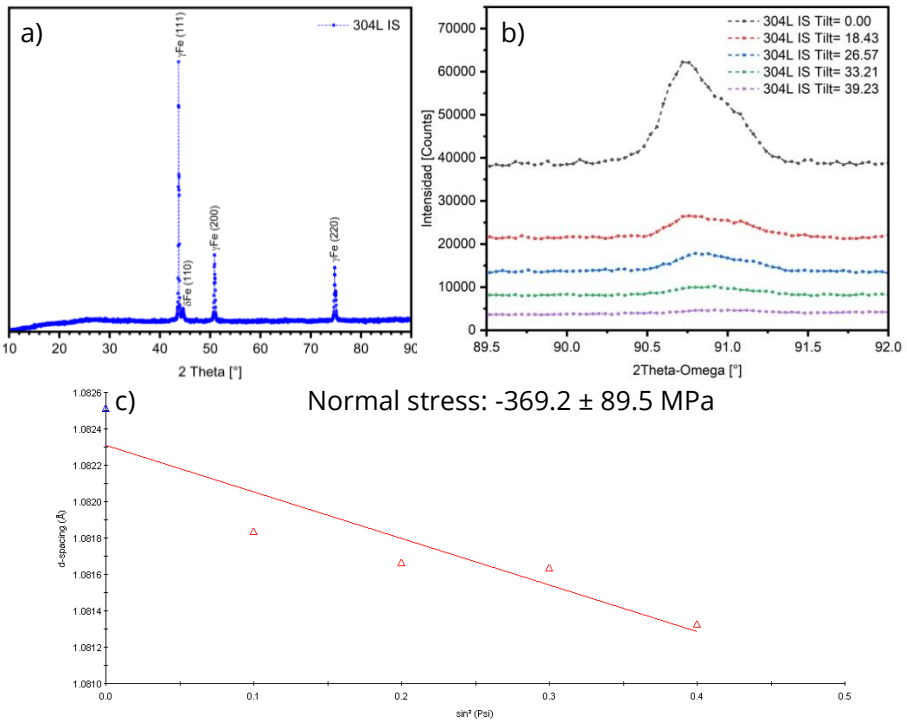
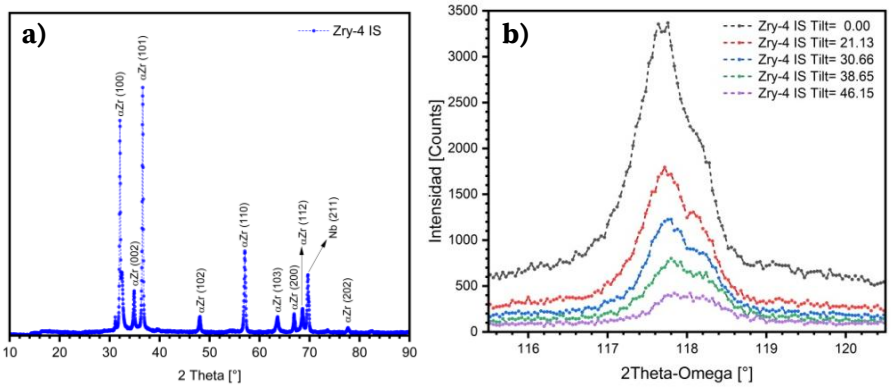


Figura 3. Evaluación de las tensiones residuales en el Acero Inoxidable 304L. Se evidencian valores de compresión, originados por el proceso termomecánico de fabricación.



AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

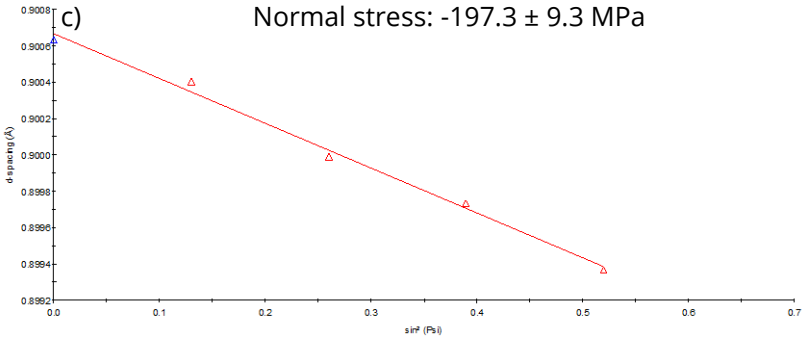


Figura 4. Evaluación de las tensiones residuales en el Zircaloy 4. Se evidencian valores de compresión, originados por el proceso termomecánico de fabricación.

Se obtuvieron las probetas de tracción mediante las técnicas de EDM, AWJM.

En una primera etapa, se realizó la remoción de material periférica con los procesos mencionados, y posteriormente se efectuó el seccionamiento final de cada probeta mediante EDM, para finalmente pulir las superficies hasta alcanzar, en el caso del AWJM un espesor ~1.5 mm.

Con el objetivo de evaluar los efectos del proceso sobre la microestructura superficial, se realizó un análisis metalográfico en cortes longitudinales y transversales en 304L, Figura 5. Para las muestras de Zry-4 se procedió de similar manera, Figura 6. En la Figura 5 se contempla que las muestras de tracción fueron mecanizadas en dirección perpendicular al sentido de laminación, debido a las restricciones impuestas por la disponibilidad del material. Asimismo, se identifica una capa superficial en el proceso EDM, con un espesor aproximado de ~5 a 10 µm.

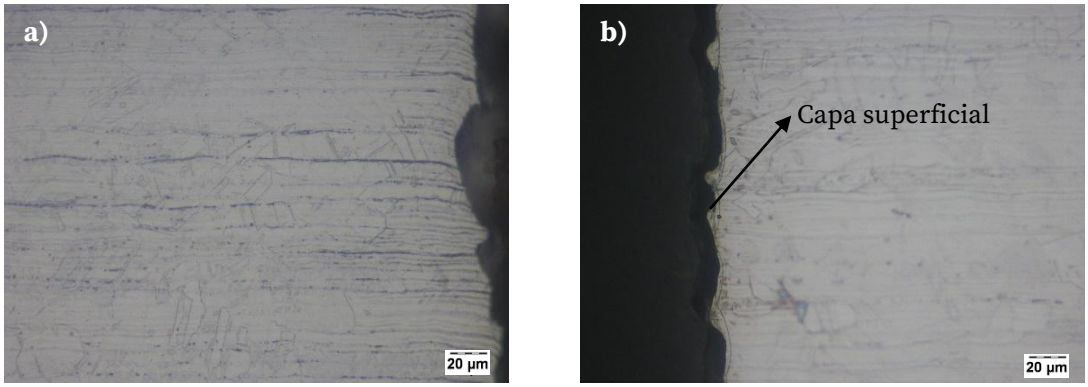


Figura 5. Micrografías de acero 304L mecanizado por a) AWJM, presenta una capa superficial deformada b) EDM, se observa la presencia de la capa superficial característica de la técnica.

En la Figura 6 se aprecia que la microestructura interna del Zry-4 no presenta alteraciones significativas atribuibles al proceso de EDM. Sin embargo, se distingue la presencia de una capa superficial adicional, atribuida a la formación de óxidos. Esta hipótesis surge a partir de los primeros resultados de DRX, donde se identificaron picos correspondientes a óxidos de hierro y óxidos de circonio, respectivamente, aunque también podría deberse a micro fusión, la cual genera una superficie rugosa (Martínez Krahmer, et al., 2016)

El mecanizado mediante EDM genera una capa superficial de espesor realmente muy bajo, aunque se reporta en la bibliografía (Spanu et al., 2025), que tanto el espesor como la alteración de la microestructura están asociados a la conductividad térmica. En cuanto a la capa observada en Zry-4 es de aproximadamente ~5 µm.

Posteriormente, se llevó a cabo el análisis de tensiones residuales sobre las probetas mecanizadas. Para la realización del mismo se colocaron 3 muestras contiguas para aumentar la superficie de exposición. Las mediciones se realizaron sobre las zonas más afectadas por el proceso de EDM (perímetro de corte), y se procedió de manera igual para las muestras procesadas por AWJM.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

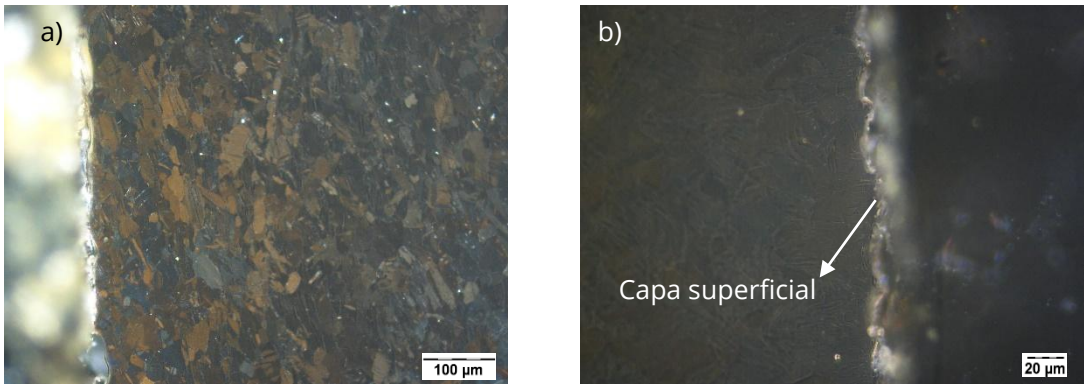


Figura 6. Micrografías de Zry 4 mecanizado por a) AWJM, presenta una capa superficial deformada b) EDM, se observa la presencia de la capa superficial característica de la técnica.

En el caso del Zry-4, los difractogramas obtenidos por DRX mostraron, en los valores angulares altos, la aparición de un doble pico de difracción, en comparación con el estado inicial. Este comportamiento coincide con lo reportado por (Suárez et al., 2019), siendo originados por alteraciones microestructurales tanto por microfusion como y presencia de óxidos generados por la alta temperatura y el dieléctrico que utiliza la técnica EDM. Las tensiones residuales presentes son de tracción. (Hegde et al., 2024) explican que este comportamiento se encuentra originado por los efectos térmicos intensos y a la contracción del material al solidificarse.

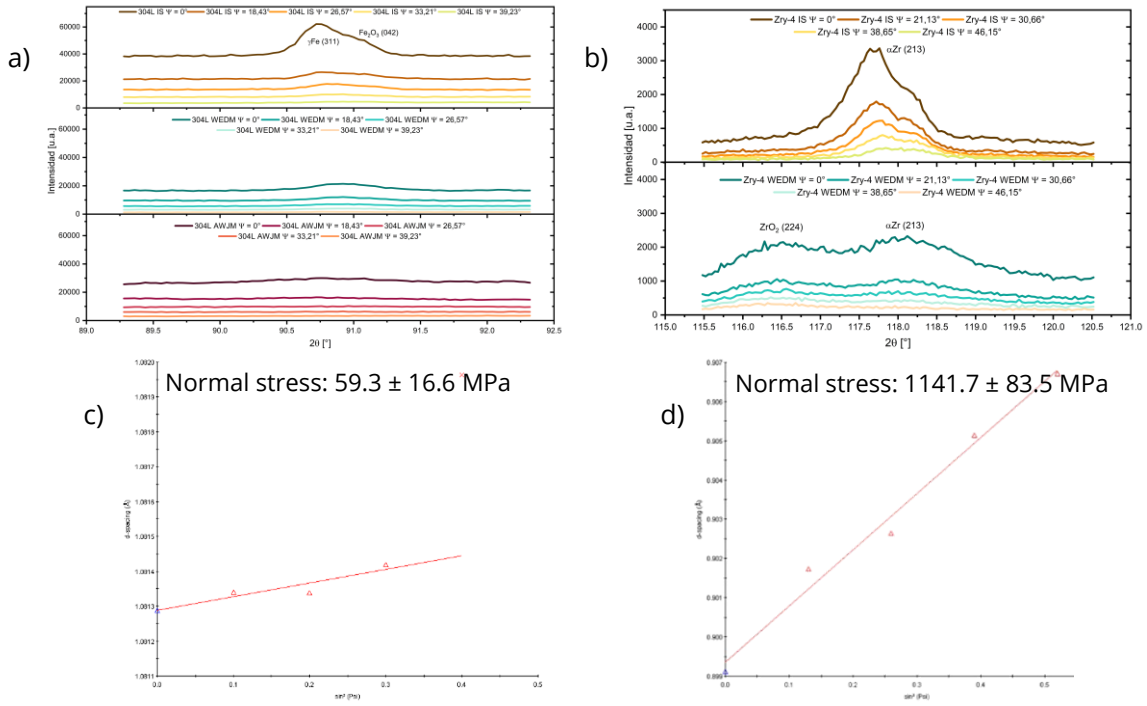


Figura 7. Difracción de rayos x en a) 304L y b) Zry-4 a altos ángulos, con variación en ψ.

Se observa que, para altos ángulos, existe un desdoblamiento de 1 pico para el Zry-4 por EDM. Las tensiones residuales, que se analizan reaccionando un comportamiento lineal entre el desplazamiento interplanar d y el $\sin^2 \psi$, donde la pendiente indica si la tensión residual es de tracción o compresión. Las observaciones por DRX indican la presencia de tensiones residuales de tracción en 304L y Zry-4 tras el mecanizado por EDM, Figura 7 c) y d) , mientras que en el caso del mecanizado por AWJM se obtuvieron tensiones residuales de compresión. Se realizaron ensayos de tracción uniaxial en un equipo Shimadzu AG-100kNG, aplicando $\dot{\varepsilon}$ entre 1 y 0,5 mm/min. Los resultados se presentan en la figura 7, evaluando sus propiedades mecánicas, correspondientes a las muestras mecanizadas por EDM y AWJM, las cuales se ilustran en la Figura 8.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

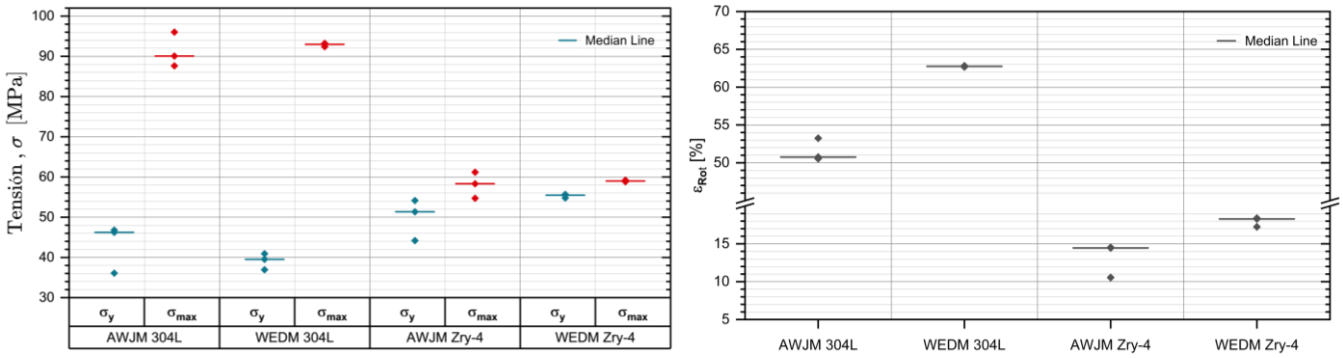


Figura 8. Propiedades mecánicas de 304L y Zry-4 mecanizadas por WEDM y AWJM en diagrama de cajas.

Del análisis de la figura 8 se observa que no hay diferencias significativas en las tensiones máximas, que la variación en el límite de fluencia es mínima y que, en el alargamiento porcentual a rotura, las probetas erosionadas alcanzaron valores superiores.

Los ensayos de tracción mostraron un comportamiento mecánico reproducible para ambas aleaciones mecanizadas por EDM, mientras que para el caso de AWJM existe mayor variabilidad de resultados.

Conclusiones

El trabajo expuesto constituye una primera etapa en el estudio de los efectos del mecanizado por EDM y AWJM. A partir de los resultados obtenidos, se puede arribar a las siguientes conclusiones parciales.

- El mecanizado por EDM genera capas superficiales de bajo espesor, con presencia de microfusión/óxidos, e induce tensiones residuales de tracción, mientras que el AWJM produce capas deformadas sin cambios internos significativos y genera tensiones residuales de compresión.
- En términos mecánicos, no se observaron diferencias sustanciales en la resistencia ni en el límite de fluencia; sin embargo, las probetas mecanizadas por EDM mostraron mayor reproducibilidad, y las obtenidas por AWJM una mayor dispersión en resultados.

Queda para el futuro realizar el estudio de tensiones residuales para las muestras de Zry-4 mecanizadas por AWJM, lo que se espera que también refleje tensiones residuales de compresión.

Referencias

ASTM International. (2024). *Standard test methods for tension testing of metallic materials (ASTM E8/E8M-24)*. ASTM International. https://doi.org/10.1520/E0008_E0008M-24.

Hegde, A., Shetty, R., Nayak, R., Shetty, S., & Shetty, S. (2024). Optimizing the die-sink EDM machinability of AISI 316L using Ti-6Al-4V-SiCp electrodes: A computational approach. *Journal of Manufacturing and Materials Processing, 8*(5), 202. https://doi.org/10.3390/jmmp8050202.

Komar Varela, C. L. (2016). *Estudio de aleaciones U-Nb-Zr para el desarrollo de un combustible nuclear de tipo monolítico* [Tesis doctoral, Universidad Nacional de General San Martín – Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato"]. Comisión Nacional de Energía Atómica.

Martínez Krahmer, D., Polvorosa, R., López de Lacalle, L. N., Alonso-Pinillos, U., Abate, G., & Riu, F. (2016). Alternatives for specimen manufacturing in tensile testing of steel plates. *Experimental Techniques.* DOI:10.1007/s40799-016-0134-5.

Spanu, F., Cantero, M., Lorusso, H., Simoncelli, A., Migliorino, D., Martínez Krahmer, D., & Sánchez Egea, A. J. (2025). Wire cutting as a viable substitute for machining standardized V-notches for Charpy specimens. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology.* DOI:10.1007/s00170-025-15293-5.

Suárez, A., Veiga, F., de Lacalle, L. N. L., Polvorosa, R., Lutze, S., & Wretland, A. (2019). Surface integrity and fatigue of non-conventional machined Alloy 718. *Journal of Manufacturing Processes, 48,* 44–50. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.09.041

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

R-LABSE: revelador húmedo no acuoso de polvos suspendidos

R-LABSE: wet non-aqueous developer of suspended powders

Presentación: 25/09/2025

Paóla Angęla Acosta Malimon
paolaanyelaacosta@gmail.com

Tutor: Rodolfo Martín Oro

Facultad de Ingeniería, LABSE – Universidad Nacional de Misiones.

Resumen

La investigación abordó la necesidad de un revelador específico para optimizar el escaneo 3D, dado que los productos comerciales disponibles[3] eran costosos y podían dañar las superficies. Se desarrolló R-LABSE, un revelador no acuoso formulado con solventes orgánicos y carga mineral de fácil acceso local. Las pruebas comparativas demostraron que **R-LABSE** presentó un desempeño superior en opacidad, uniformidad y remoción, garantizando un registro de datos más preciso[1] y seguro. Este desarrollo ofreció una alternativa práctica, económica y eficaz para el escaneo 3D.

Palabras clave: R-LABSE; escaneo 3D; ingeniería inversa; opacidad; revelador húmedo no acuoso.

Abstract

The research addressed the need for a dedicated developer to optimize 3D scanning, since commercial products were expensive and could damage surfaces. R-LABSE, a non-aqueous developer formulated with organic solvents and a mineral filler of local availability, was developed. Comparative tests showed that R-LABSE had superior performance in opacity, uniformity, and removability, ensuring more accurate and reliable1 data capture. This development offered a practical, cost-effective, and efficient solution for 3D scanning.

Keywords: R-LABSE; 3D scanning; reverse engineering; opacity, non-aqueous wet developer.

Introducción

El escaneo 3D constituyó una herramienta esencial en la ingeniería inversa, ya que permitió digitalizar y analizar objetos físicos con alta precisión. Sin embargo, su eficacia dependió de la preparación superficial de las piezas, donde la falta de opacidad generó reflejos indeseados y pérdida de datos. En Latinoamérica no existe un producto diseñado específicamente para pretratamiento de superficies en escaneo 3D, lo que obligó a utilizar reveladores provenientes de ensayos no destructivos (END) o polvos comunes, los cuales fueron costosos, poco accesibles y potencialmente dañinos (Artec 2025, Google Patents 1973, Magnaflux, MFE Inspection, Onestop).

El objetivo general de esta investigación fue desarrollar y evaluar un revelador húmedo no acuoso de polvos suspendidos, denominado R-LABSE, con materiales de bajo costo y fácil acceso, capaz de optimizar la calidad del registro 3D sin comprometer la integridad de las piezas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Desarrollo

Metodología

El R-LABSE se formuló con solventes orgánicos polares próticos y una carga mineral, seleccionados tras la revisión de formulaciones comerciales[2]. Durante las pruebas iniciales se priorizó la opacidad, pero surgieron dificultades en la remoción. Para solucionarlo, se incorporó un segundo solvente polar que permitió eliminar el producto en seco, sin dejar residuos permanentes.

Experimental

Al momento de haber estudiado más a detalle que materiales utilizar para poder replicar y adaptar R-LABSE al mercado, me encontré con una incertidumbre en cuanto a la selección de materiales. La decisión fue basarme en uno de los reveladores comerciales[3 4] más importantes del mercado y ajustar lo necesario para nuestra área de trabajo. En su momento elegí una carga mineral con un estudio muy minucioso detrás, y un solvente que ayudara al polvo a adherirse a la superficie pero que se evaporara con el tiempo sin dejar residuo. El requisito más importante que debe tener un revelador es su fácil remoción post-escaneo. En las primeras pruebas piloto, se priorizó el color y la opacidad, pero esto dificultó la remoción del producto post-escaneo, ya que requería una limpieza más abrasiva. Por ello, se ajustaron las proporciones de la carga mineral y se introdujo un segundo solvente orgánico polar prótico tipo 2. Gracias a esta incorporación, se logró solucionar el problema de la remoción de R-LABSE, facilitando la limpieza simplemente en seco.

Resultados

Se realizaron pruebas visuales y de escaneo en diversas superficies para comparar el rendimiento de **R-LABSE** con reveladores comerciales[3].

Figura SEQ Figura * ARABIC 1: Pruebas con diferentes solventes.
Esta figura representó las pruebas iniciales realizadas para determinar la composición de los solventes que influyeron en la adherencia del revelador a las superficies.

Figura 2: Pruebas iniciales con diferentes solventes para formular R-LABSE

Figura 2a: Lamina de MDF.

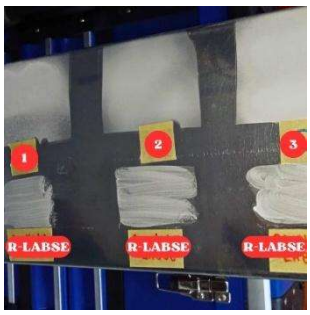


Figura 2b: Acero inoxidable pulido.

Figura 2c: Placa de metal de aleación ferrosa.

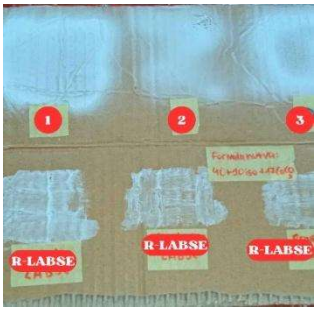


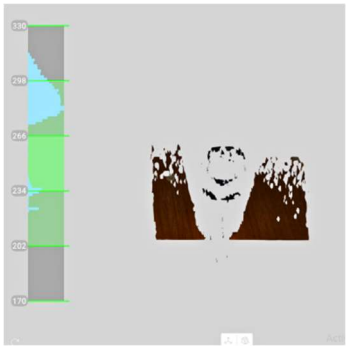
Figura 2d: Cartón corrugado

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Las pruebas comparativas en diferentes superficies (MDF, acero inoxidable, cartón corrugado y aleación ferrosa) mostraron que R-LABSE logró una aplicación uniforme y opaca, similar o superior a la de productos comerciales[3]. En piezas altamente reflectivas, la aplicación de R-LABSE permitió capturar fotogramas nítidos y estables, generando modelos 3D de mayor precisión en menor tiempo (Tabla 3.).

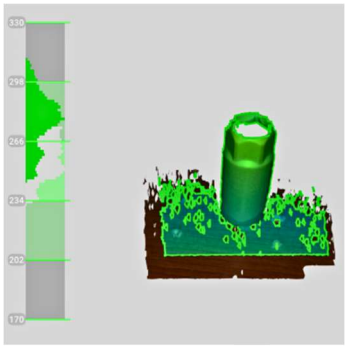
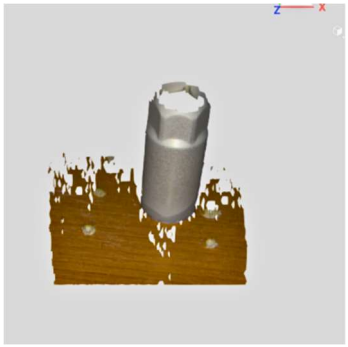
Prueba de escaneo con pieza reflectiva

Tabla 1: Pieza sin revelador.

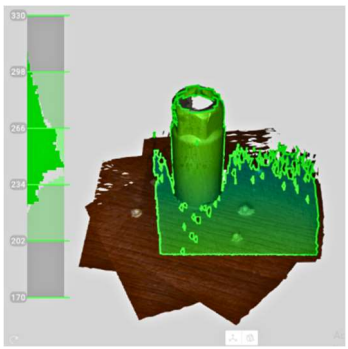
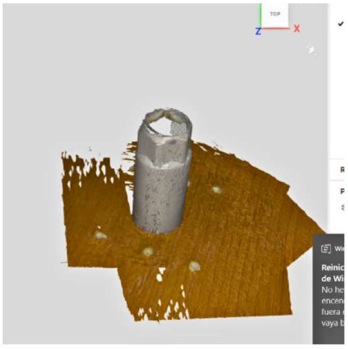
Condición: Superficie reflectiva.
Observación: Reflejos, perdida de fotogramas, modelo 3D incompleto.

Tabla 2: Pieza con revelador comercial.

Condición: Superficie tratada.
Observación: Opacidad parcial, fotogramas mas claros, pero con ruido, modelo 3D aceptable.

Tabla 3: Pieza con revelador R-LABSE.

Condición: Superficie tratada.
Observación: Alta opacidad, fotogramas nítidos y estables, modelo 3D completo y preciso.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Tabla 4: Comparación de reveladores.

	Pros	Contras
Revelador comercial n°1	• Diseñado para END[5] (Ensayos No Destructivos) • Secado rápido. • Cuenta con certificaciones.	• Alto costo. • Difícil acceso[3]. • Posibles daños en superficies.
Revelador comercial n°2	• Diseñado para END[5] (Ensayos No Destructivos) • Cumplimiento de estándares regulados por ley para END[5] (Ensayos No Destructivos) • Libre de cloruros y halogenuros.	• No específico para escaneo 3D. • Problemas de brillo/rebote. • Costo y adquisición elevados.
Revelador comercial n°3	• Libre de cloruros y halogenuros. • Marca nacional.	• Deja residuos y también posibles adherencias. • Riesgo de daños en algunas superficies.
Revelador R-LABSE	• Diseñado para escaneo 3D. • Bajo costo. • Materiales de fácil adquisición y logística. • No contiene cloruros ni halogenuros. • Fácil remoción tanto en seco como con agua. • Preparación adaptable para diferentes formatos. • No daña la superficie.	• Requiere mejoras de logística. • Adaptaciones a futuro. • No contiene certificaciones.

Conclusiones

El desarrollo de **R-LABSE** solucionó las limitaciones de los reveladores comerciales[3], ofreciendo una alternativa más accesible, segura y eficiente para el escaneo 3D. Su capacidad de generar opacidad, evaporarse rápidamente y removerse con facilidad contribuyó a optimizar la precisión y eficiencia del proceso, al tiempo que preservó la integridad de las piezas. Este avance representó un aporte tecnológico aplicable al ámbito de la ingeniería inversa y a futuras innovaciones en materiales para digitalización.

Referencias

Artec 3D. (2025). *Artec Studio 18 release*. https://www.artec3d.com

Google Patents. (1973). *US3748469A - Nonaqueous developer composition for penetrant inspection*. https://patents.google.com/patent/US3748469A

Magnaflux. (s.f.). *Liquid Penetrant Testing (PT)*. https://www.magnaflux.com

MFE Inspection Solutions. (s.f.). Dye Penetrant Testing: An In-Depth Guide. https://www.mfesolutions.com

OnestopNDT. (s.f.). *Developers Used in Penetrant Testing*. https://www.onestopndt.com

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Estudiante de Grado

Caracterización de la parte metálica del meteorito Esquel mediante microscopía electrónica de barrido

Characterization of the metallic part of the Esquel meteorite using scanning electron microscopy

Presentación: 26/09/2025

Paula Nicole Alderete[1]
palderete@cnea.gob.ar

Director: Ramón Castillo Guerra[2], **Rogelio D. Acevedo**[3], **Faramarz S. Gard**[4]

1.Laboratorio de Microscopía Electrónica, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Argentina.
2.División Metalografía y Ensayos Termomecánicos, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Argentina.
3.CADIC-CONICET, Houssay 200, (9410) Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina.
4.División Recubrimientos y Tribología, Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Argentina.

Resumen

El meteorito Esquel, perteneciente al grupo de las pallasitas, está compuesto por cristales de olivino embebidos en una matriz metálica de aleación Fe-Ni. En este estudio se caracteriza su fase metálica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). Se identificaron bandas de taenita (rica en Ni, ~20–50 % en peso) en una matriz de kamacita (cont. de Ni ~5–10 %). Asimismo, se detectaron las fases schreibersita ($(Fe,Ni)_3P$) y troilita (FeS). A partir del perfil de níquel a lo largo de las bandas de taenita, se estimó la tasa de enfriamiento asociada a la nucleación de kamacita.

Palabras clave: Pallasita Esquel, análisis microstructural y composicional, taenita, kamacita, schreibersita.

Abstract

The Esquel meteorite, which belongs to the pallasite group, is composed of olivine crystals embedded in a metallic matrix of Fe-Ni alloy. In this study, its metallic phase is characterized using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Taenite bands (rich in Ni, ~20–50 wt%) were identified within a kamacite matrix (Ni content ~5–10 wt%). Additionally, the phases schreibersite ($(Fe,Ni)_3P$) and troilite (FeS) were detected. Based on the nickel profile across the taenite bands, the cooling rate associated with kamacite nucleation was estimated.

Keywords: Esquel pallasite, microstructural and compositional analysis, taenite, kamacite, schreibersite.

Introducción

El meteorito Esquel es uno de los ejemplos más notables del grupo de las pallasitas, una clase rara de meteoritos que combina componentes metálicos y silicatos en una estructura singular. Estas rocas extraterrestres, compuestas principalmente por cristales de olivino embebidos en una matriz metálica de aleación hierro-níquel (Fe-Ni), ofrecen información clave sobre los procesos de diferenciación y evolución térmica de los cuerpos parentales en los primeros estadios del sistema solar.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Su origen ha sido ampliamente estudiado, y la hipótesis más aceptada actualmente es que se formaron en la zona de transición entre el núcleo metálico y el manto silicatado de cuerpos planetesimales diferenciados. Durante las primeras etapas del sistema solar, algunos asteroides alcanzaron tamaños suficientes como para experimentar procesos de diferenciación interna, inducidos por el calor generado principalmente por el decaimiento radiactivo de isótopos de vida corta, como el 26Al. En estos cuerpos, el metal líquido migró hacia el centro, formando un núcleo, mientras que los silicatos, entre ellos el olivino, formaron el manto superior.

Se postula que en la interfaz entre estos dos dominios se originó una mezcla entre metal fundido y cristales de olivino, dando lugar a la estructura típica de las pallasitas. Posteriormente, estos cuerpos fueron fragmentados por eventos de colisión, y parte del material de dicha zona límite fue expulsado al espacio interplanetario, donde eventualmente algunos fragmentos ingresaron a la atmósfera terrestre como meteoritos.

Debido a su estética llamativa y su compleja composición mineralógica, Esquel ha sido objeto de interés tanto científico como museológico. Sin embargo, el estudio detallado de su fase metálica aún proporciona datos relevantes para comprender los mecanismos de enfriamiento y cristalización en el núcleo de asteroides diferenciados. En particular, el análisis de las texturas metálicas, las distribuciones de elementos como el níquel y la presencia de fases accesorias permite inferir condiciones físico-químicas durante la historia térmica del meteorito.

Figura 1: Representación artística de un evento de colisión entre asteroides en el espacio (A), Una estructura típica de un meteorito de pallasita (B).

En este trabajo se presenta una caracterización de la fase metálica del meteorito Esquel mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis de energías dispersivas en rayos X. Se identificaron bandas de taenita y kamacita, así como inclusiones de schreibersita y troilita. A partir de los perfiles de concentración de níquel en las bandas de taenita, se estimó la tasa de enfriamiento durante la nucleación de la kamacita. Estos resultados permiten aportar nuevas evidencias sobre la historia de enfriamiento y las condiciones de formación del meteorito Esquel.

Desarrollo

Fragmento del Meteorito Esquel

Figura (2A) muestra un fragmento pulido del meteorito Esquel, montado sobre una base de resina epoxi circular de color negro. El cubo de escala (1 cm) proporciona una referencia clara del tamaño de la muestra, indicando que el fragmento tiene un tamaño aproximado de 1.5 cm.

En el centro de la muestra se observa claramente la estructura característica de las pallasitas: cristales de olivino de color verdoso translúcido embebidos en una matriz metálica reflectante. La superficie de la muestra ha sido pulida para revelar el contraste entre las fases metálicas (taenita y kamacita) y los cristales de silicato, lo que facilita su caracterización mediante técnica SEM. La orientación del corte transversal muestra una buena sección representativa para análisis microestructurales y químicos.

Las Figuras (2B, 2C) corresponden a imágenes adquiridas mediante microscopía óptica de luz reflejada de la sección pulida del meteorito Esquel. Estas observaciones forman parte del análisis preliminar realizado antes de los estudios de alta resolución por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La Figura (2B) muestra un campo amplio con un gran cristal de olivino de color amarillo verdoso, parcialmente fracturado, engarzado en una matriz metálica. La interfaz entre el olivino y el metal es bien definida, y permite identificar zonas de contacto y potenciales regiones de reacción. La Figura (2C) corresponde a un aumento de la región de interés indicada en la imagen (2B). En esta región se aprecia con mayor detalle una inclusión metálica interna con contornos irregulares, delimitada por bordes más oscuros que corresponde a fases metálicas distintas (por ejemplo, taenita rodeada por kamacita).

Estas observaciones son clave para planificar el análisis elemental localizado mediante SEM-EDX, seleccionando puntos estratégicos en las fases metálicas y en el contacto metal-olivino, con el objetivo de determinar la distribución de elementos como Ni, Fe, P, Cr y Si, así como posibles trazas de elementos menores o de exsolución.

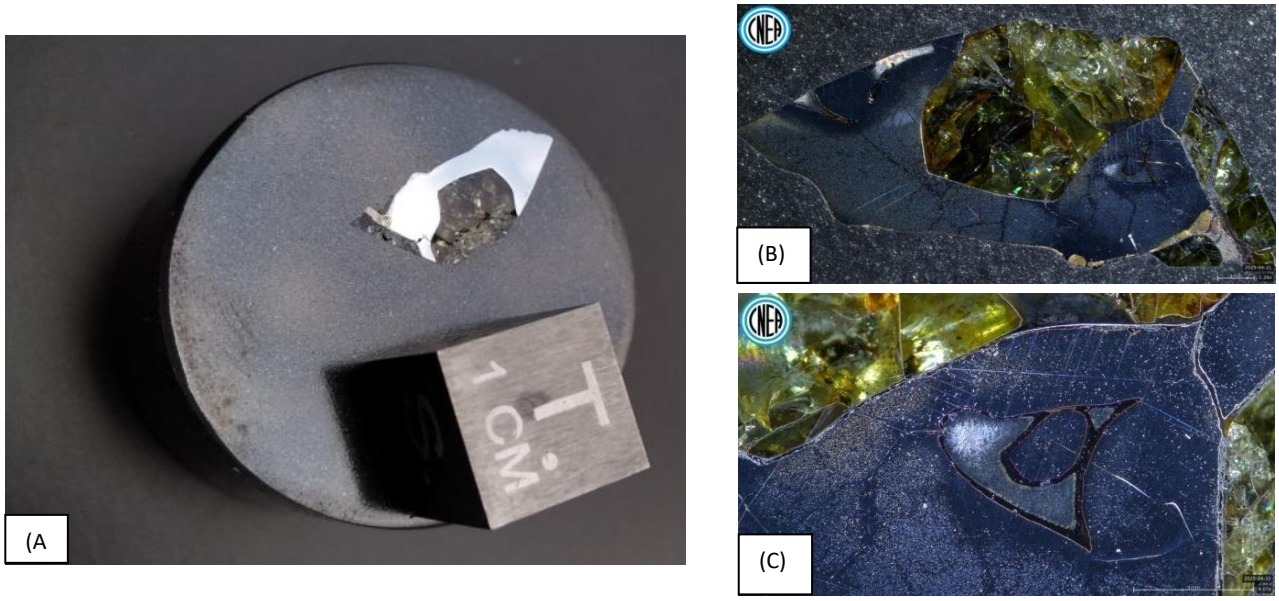


Figura 2: Un fragmento pulido del meteorito Esquel (A), imágenes adquiridas mediante microscopía óptica de luz reflejada de la sección pulida del meteorito Esquel (B), (C).

Metodología

Las mediciones de SEM-EDS y las imágenes de electrones retrodispersados (backscattered, BS) se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 operado en modo de bajo vacío. El sistema cuenta con detectores Everhardt–Thornley y de estado sólido. Las muestras no fueron recubiertas con ninguna película conductora; no obstante, el modo de bajo vacío del SEM permitió obtener imágenes y realizar análisis sin acumulación de carga superficial. Los espectros obtenidos se procesaron mediante el software Edax Genesis Apollo X, aplicando la aproximación "standard-less", por lo que los resultados de composición química deben considerarse como semi-cuantitativos.

Resultados de SEM

En la Figura 3, se presentan imágenes obtenidas mediante de la muestra. La imagen (A) corresponde a una micrografía en modo (backscattered, BS), donde se distingue claramente una región metálica compuesta por kamacita (tonalidad gris oscuro) y taenita (gris claro). La diferencia de contraste se debe a la variación en el número atómico efectivo de cada fase, ya que la taenita contiene una mayor proporción de níquel, lo que incrementa el contraste en modo BS.

La imagen (B) muestra un aumento localizado de la banda de taenita, donde es posible observar su morfología elongada y su disposición paralela a la estructura metálica de Widmanstätten típica de las pallasitas.

Las imágenes (C) y (D) corresponden a los mapas químicos obtenidos por espectroscopía de rayos X dispersiva en energía de la misma región analizada en (B). En (C) se representa la distribución del hierro (Fe), el cual está presente en ambas fases metálicas, pero con mayor concentración en la kamacita. En cambio, el mapa (D)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

muestra la distribución del níquel (Ni), que se encuentra enriquecido en las regiones correspondientes a la taenita, confirmando su naturaleza Ni-rica.

Estos resultados permiten una clara identificación y diferenciación entre las fases metálicas presentes en el meteorito, y son consistentes con la mineralogía típica de pallasitas, en las cuales las aleaciones Fe-Ni cristalizan como regiones intercrecidas de kamacita y taenita.

La Figura 3 muestra el perfil de concentración de níquel (Ni) medido a lo largo de una banda de taenita, correspondiente a la región indicada en la Figura 4B. Los datos fueron obtenidos mediante análisis puntual por SEM-EDX, utilizando un paso espacial de 1 µm desde 0 hasta 25 µm, y de 5 µm entre 25 y 125 µm. Este perfil representa la variación en el contenido de Ni en función de la distancia transversal a través de la banda de taenita, revelando un gradiente composicional característico del proceso de difusión asociado al enfriamiento lento del meteorito.

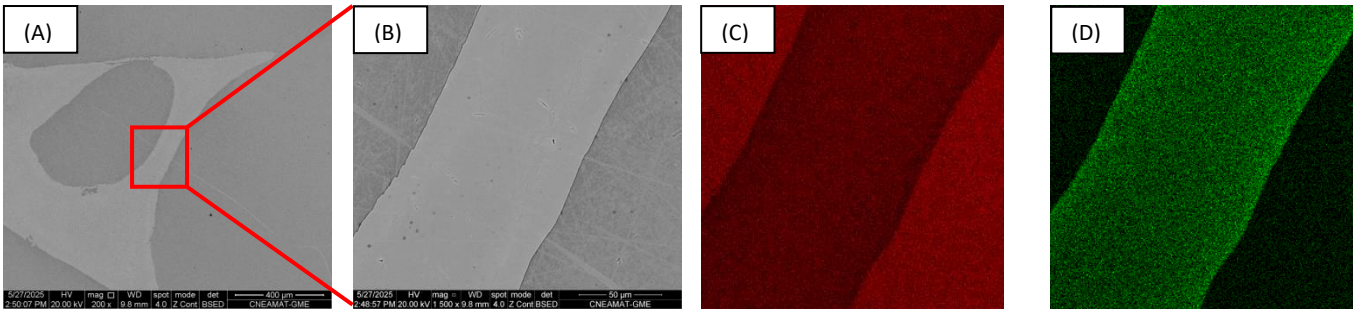


Figura 3: Imágenes SEM del meteorito Esquel. (A) Micrografía en modo retrodispersado mostrando fases metálicas contrastadas: kamacita (gris oscuro) y taenita (gris claro). (B) Detalle de una banda de taenita. (C) y (D) Mapas EDS de Fe y Ni, respectivamente, revelando la distribución elemental en las fases metálicas.

El perfil de concentración de níquel a través de la banda de taenita (Figura 4) exhibe una distribución característica generada por el proceso de exsolución entre las fases taenita y kamacita durante el enfriamiento del meteorito. La difusión de Ni desde el núcleo hacia los bordes de la taenita, donde se nuclea kamacita, da lugar a un gradiente composicional cuya anchura depende fuertemente de la temperatura y del tiempo de enfriamiento. Este tipo de perfil en forma simétrica ha sido reportado en otras pallasitas y octaedritas (1,2).

Para estimar la tasa de enfriamiento, se aplicó un modelo de difusión unidimensional basado en la ecuación de Fick para condiciones de frontera tipo Dirichlet. Utilizando una distancia efectiva del borde de la taenita al punto de concentración mínima (~25 µm), una concentración inicial de Ni en el núcleo de ~35–40 % y un valor de difusividad dependiente de la temperatura $D \approx 1.6 \times 10^{-}16\ m^2/s$ a 650 °C; (3), se obtuvo una tasa de enfriamiento promedio del orden de ~5–10 °C/Ma, consistente con un entorno de enfriamiento profundo dentro de un cuerpo planetesimal de gran tamaño.

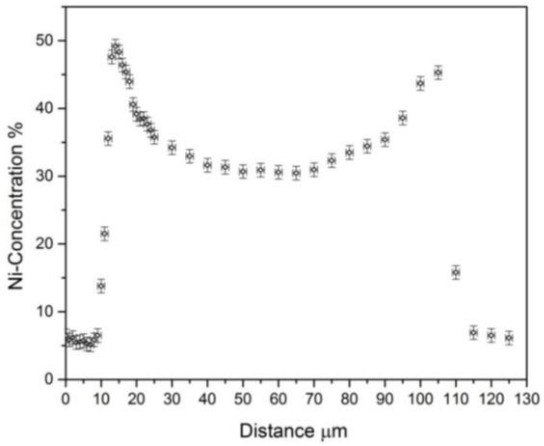


Figura 4: Perfil de concentración de níquel (Ni) a través de una banda de taenita en el meteorito Esquel, medido mediante SEM-EDS. El gráfico muestra la variación del contenido de Ni (en % en peso) en función de la distancia (µm) desde el centro de la banda hacia la interfaz taenita–kamacita.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La Figura 5 presenta una serie de imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido correspondientes a otra región en la sección pulida del meteorito Esquel. En la imagen (A) se observa una micrografía en modo de electrones retrodispersados, que permite distinguir las distintas fases metálicas en función de su número atómico medio. Las regiones de mayor contraste (más brillantes) corresponden a taenita (Fe-Ni rica en Ni), mientras que las zonas más oscuras representan kamacita, una fase de Fe-Ni con menor contenido de níquel. La imagen (B) muestra el mapeo químico del níquel (Ni) en la misma región. Las áreas más brillantes en este mapa confirman la presencia de taenita, donde el contenido de Ni se encuentra típicamente entre ~20–50 % en peso. La distribución del níquel se superpone claramente con las zonas de mayor brillo observadas en la imagen BSE. En la imagen (C) se presenta el mapeo de hierro (Fe), que revela una distribución más homogénea, ya que el Fe está presente tanto en taenita como en kamacita, aunque con ligeras diferencias de intensidad. Esta información es clave para distinguir entre ambas fases metálicas y para interpretar los gradientes composicionales producto de la exsolución durante el enfriamiento. Finalmente, la imagen (D) corresponde al mapeo del fósforo (P). Las zonas localizadas con alta concentración de P indican la presencia de schreibersita ($(Fe,Ni)_3P$), una fase fosforada común (4) en meteoritos metálicos. Esta fase se encuentra típicamente en forma de inclusiones elongadas o granulares dentro de la matriz metálica.

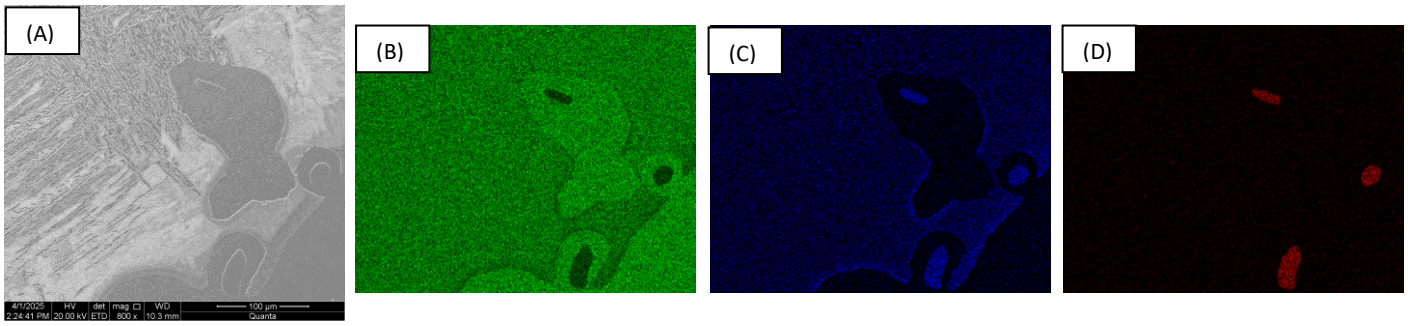


Figura 5: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una sección del meteorito Esquel: (A) Imagen de electrones retrodispersados (BS) que muestra contraste composicional; (B) Mapeo químico de níquel (Ni) resaltando regiones de taenita; (C) Mapeo químico de hierro (Fe); (D) Mapeo químico de fósforo (P) indicando la presencia de schreibersita ($(Fe,Ni)_3P$).

La Figura 6 muestra los resultados del análisis por y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X realizados sobre otra zona de sección pulida del meteorito. En la imagen (A) se presenta una micrografía obtenida en modo de, que permite distinguir las distintas fases metálicas presentes en la muestra según el contraste en el número atómico promedio. Se identifican dos regiones de interés marcadas como (1) y (2), que corresponden a diferentes fases metálicas. El espectro (B) muestra los resultados del análisis EDS correspondiente a la región 1, donde se detecta una alta concentración de hierro (Fe) y azufre (S), junto con trazas de níquel (Ni). Esta composición es característica de la fase troilita (FeS), un sulfuro de hierro común en meteoritos metálicos. El espectro (C) corresponde a la región 2, donde se observa una aleación metálica dominada por Fe con bajo contenido de Ni y ausencia significativa de S. Esta composición es consistente con la fase kamacita. Estos resultados permiten identificar y diferenciar las fases metálicas presentes en Esquel, y confirman la coexistencia de troilita y kamacita en la matriz metálica, lo cual es característico de la evolución térmica y química de las pallasitas.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

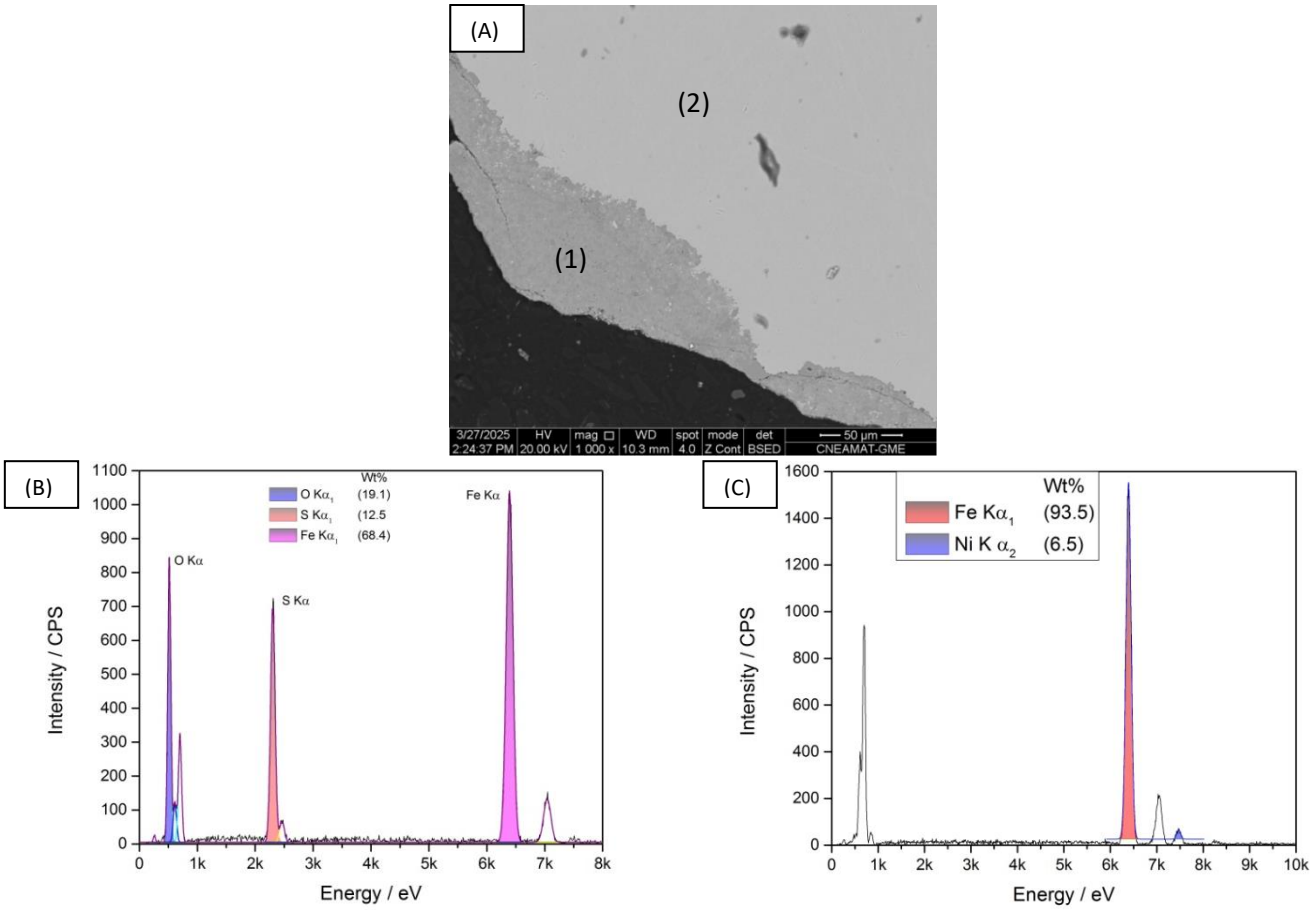


Figura 6: (A) Imagen SEM en modo de electrones BSE de la superficie pulida del meteorito, mostrando regiones metálicas. (B) Espectro SEM-EDS de la región 1, correspondiente a troilita (FeS). (C) Espectro SEM-EDS de la región 2, correspondiente a kamacita.

Conclusiones

El análisis microestructural y composicional del meteorito Esquel permitió identificar en detalle sus fases metálicas principales. Las bandas de taenita con alto contenido de níquel y su exsolución en kamacita indican un enfriamiento lento, característico de cuerpos planetesimales grandes. La detección de fases accesorias como schreibersita y troilita complementa la reconstrucción del ambiente de formación. El perfil de níquel permitió estimar una tasa de enfriamiento del orden de ~5–10 °C/Ma, aportando información sobre la evolución térmica del meteorito y su cuerpo progenitor.

Referencias

Acevedo, R.D.; Valín-Alberdi, M.L; Villar, L.M. 2002. Hallazgo del mineral fosfuro de Níquel en una octahedrita IAB de Rubín de Celis (Campo del Cielo, Argentina). Congreso Ibérico de Meteoritos y Geología Planetaria. Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha (Cuenca, España).

Goldstein, J.I., Scott, E.R.D., & Chabot, N.L. (2009). Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. Chemie der Erde – Geochemistry, 69(4), 293–325. https://doi.org/10.1016/j.chemer.2009.05.001

Hopfe, W.D., & Goldstein, J.I. (2001). The metallographic cooling rate method revised: Application to iron meteorites and mesosiderites. Meteoritics & Planetary Science, 36(1), 135–154. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2001.tb01811.x

Yang, J., Goldstein, J.I., & Scott, E.R.D. (2010). Main group pallasites: Thermal history and relationship to IIIAB irons. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(15), 4471–4492. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.028

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Categoría: Joven Profesional

Caracterización interna del meteorito Esquel mediante tomografía computarizada de rayos X (micro-CT)

Internal characterization of the Esquel meteorite using X-ray computed tomography (micro-CT)

Presentación: 26/09/2025

Yamil Paz[1]
pazyamil87@gmail.com

Directores: Nahuel Vega[2]**, Rogelio D. Acevedo**[3]**, Faramarz S. Gard**[1]

1. División Recubrimientos y Tribología Gerencia Materiales, CAC, CNEA , Argentina.
2. Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones (LAHN), CNEA, Argentina
3. CADIC-CONICET, Houssay 200, (9410) Ushuaia, Tierra del Fuego, Argentina.

Resumen

La tomografía computarizada de rayos X (micro-CT) permitió visualizar de forma no destructiva la estructura interna del meteorito Esquel. Este análisis reveló la distribución tridimensional de los cristales de olivino embebidos en la matriz metálica rica en Fe y Ni (camaciota), así como la presencia de porosidad, fracturas internas y contactos entre fases. Se identificaron variaciones morfológicas y texturales que aportan evidencia sobre el historial térmico y mecánico del meteorito. Esta técnica complementa los métodos ópticos y espectroscópicos, proporcionando una visión más integral de la arquitectura interna y de los procesos formativos de esta pallasita.

Palabras clave: micro-CT; olivino; camacita; meteorito Esquel.

Abstract

X-ray computed tomography (micro-CT) enabled a non-destructive visualization of the internal structure of the Esquel meteorite. This analysis revealed the three-dimensional distribution of olivine crystals embedded in the Fe- and Ni-rich metallic matrix (kamacite), as well as the presence of porosity, internal fractures, and phase boundaries. Morphological and textural variations were identified, providing evidence of the meteorite's thermal and mechanical history. This technique complements optical and spectroscopic methods, offering a more comprehensive view of the internal architecture and the formative processes of this pallasite.

Keywords: micro-CT; olivine; kamacite; Esquel meteorite.

Introducción

Las pallasitas son un tipo raro de meteoritos estacodríticos compuestos principalmente por cristales de olivino $(Mg,Fe)_2SiO_4$ embebidos en una matriz metálica rica en hierro y níquel. Esta estructura única ofrece una valiosa ventana a los procesos de diferenciación y evolución térmica ocurridos en los cuerpos parentales de origen asteroidal. Entre las pallasitas conocidas, el meteorito Esquel, hallado en

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Argentina, se destaca tanto por la calidad y tamaño de sus cristales de olivino como por su grado de preservación estructural y composicional (Buseck 1977).

Tradicionalmente, el estudio de estos meteoritos se ha basado en técnicas destructivas, tales como la sección delgada petrográfica, y técnicas no destructivas como microscopía óptica, difracción de rayos X. Sin embargo, el desarrollo de técnicas de imagen no destructivas, como la tomografía computarizada de rayos X en alta resolución (micro-CT), ha abierto nuevas posibilidades para investigar la arquitectura interna de muestras geológicas y meteóricas sin alterar su integridad física (Hezel 2008; Zhang 2019).

En este trabajo, se presenta un estudio detallado de la estructura interna del meteorito Esquel mediante micro-CT. Esta técnica permitió visualizar la distribución tridimensional de los cristales de olivino, identificar la conectividad de la matriz metálica, y detectar la presencia de porosidad, fracturas internas y heterogeneidades texturales. Los resultados obtenidos ofrecen nuevas perspectivas sobre los procesos de cristalización, deformación y enfriamiento del meteorito, contribuyendo a una comprensión más profunda de la evolución geológica de su cuerpo parental.

Desarrollo

Materiales

El meteorito Esquel fue descubierto en el año 1951 en las inmediaciones de la ciudad de Esquel, provincia de Chubut, Argentina, cuando un trabajador rural, durante la excavación de un pozo para la instalación de un tanque de agua, encontró una masa metálica de gran dureza parcialmente enterrada. El hallazgo ocurrió en una zona conocida como Bajada del Diablo, y en ese momento no se identificó formalmente su naturaleza extraterrestre.

Años más tarde, análisis especializados confirmaron que se trataba de un meteorito de tipo pallasita, una clase extremadamente rara que representa menos del 1 % de los meteoritos conocidos. La masa principal del meteorito fue adquirida en 1992 por el coleccionista estadounidense Robert Haag, quien la trasladó a los Estados Unidos, donde fue seccionada y distribuida entre museos, instituciones académicas y colecciones privadas. Si bien el sitio preciso de impacto no se ha establecido con certeza, el meteorito fue nombrado en referencia a la ciudad de Esquel, cercana al lugar del hallazgo.

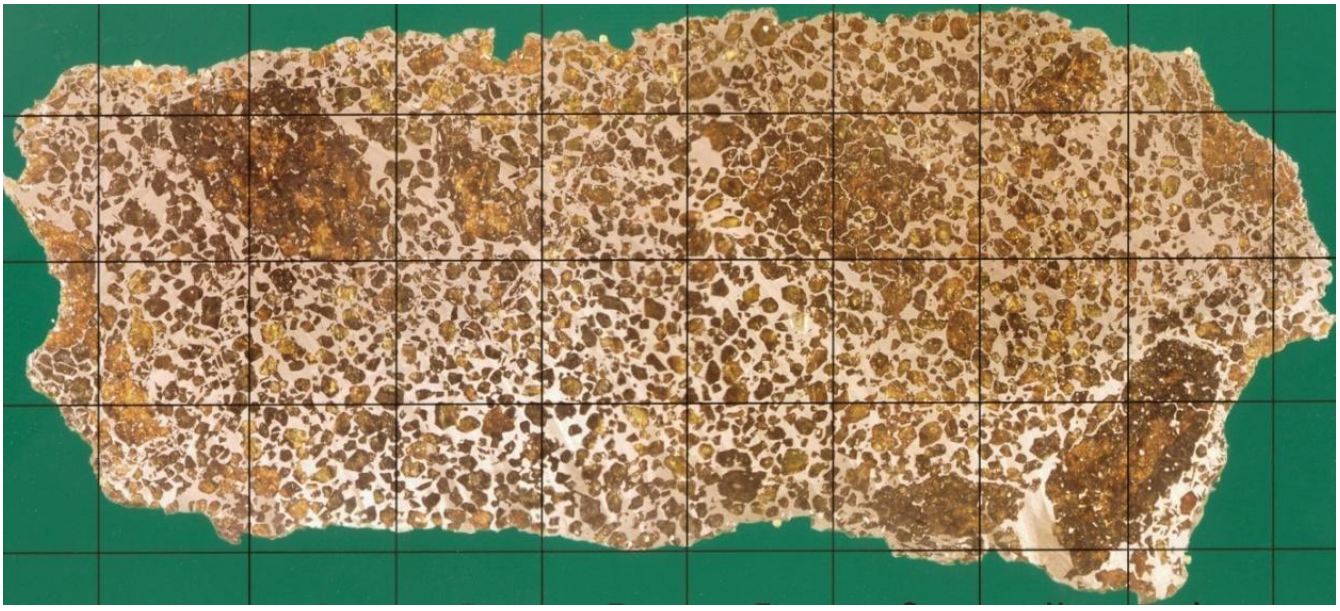


Figura 1: Vista macroscópica de una sección pulida del meteorito Esquel. El patrón cuadriculado superpuesto corresponde a una retícula de 10 cm por lado y permite dimensionar la muestra y realizar análisis espaciales de la distribución de fases.

La Figura 1 muestra una vista completa del meteorito Esquel en corte pulido, revelando su característica estructura interna típica de las pallasitas. Se distingue por presentar cristales de olivino, de tonalidades verdes y amarillentas, embebidos en una matriz metálica Fe-Ni. El patrón cuadriculado superpuesto, con celdas de 10 cm de lado, permite estimar con precisión la escala del espécimen,

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

facilitando el análisis cuantitativo de la distribución y tamaño de las fases presentes. Esta representación macroscópica sirve como base para la selección de áreas de interés para estudios posteriores mediante técnicas de caracterización microestructural y mineralógica, y pone de manifiesto la complejidad textural del meteorito Esquel.

Experimental

La caracterización tridimensional no destructiva de la muestra se llevó a cabo mediante tomografía computarizada de rayos X de alta resolución utilizando un sistema Nikon Metrology XTH 225 ST. Este equipo está equipado con un tubo de rayos X tipo microfoco con filamento de tungsteno, operando a un voltaje de 170 kV y una corriente de hasta 53 µA, lo que permite una resolución de voxel isotrópica de 150 µm. Número de proyección er 2000. Los parámetros de adquisición se optimizaron para maximizar el contraste entre las fases metálicas (Fe-Ni) y silicatadas (olivino), minimizando los artefactos por atenuación diferencial. La reconstrucción de los datos brutos se realizó con el software CT Pro 3D (Nikon Metrology). Posteriormente, los volúmenes reconstruidos fueron procesados y segmentados utilizando Seg3D2 (The University of Utah, Scientific Computing and Imaging Institute), un software de código abierto diseñado para el análisis de imágenes volumétricas.

Resultados de Tomografía de rayos-X

La Figura 2 B-E presenta una reconstrucción tridimensional obtenida mediante (micro-CT) del parte metálico de un fragmento ~3 mm del meteorito Esquel (Figura 2 A) desde diferentes ángulos. En esta visualización, es posible identificar la morfología interna de la fase metálica, correspondiente a una aleación de hierro y níquel, así como su interacción con los cristales de olivino circundantes. Se observan evidencias de interdifusión entre ambas fases, lo cual sugiere un intercambio interfacial, probablemente asociado a procesos de enfriamiento lento y recristalización durante la evolución del cuerpo parental.

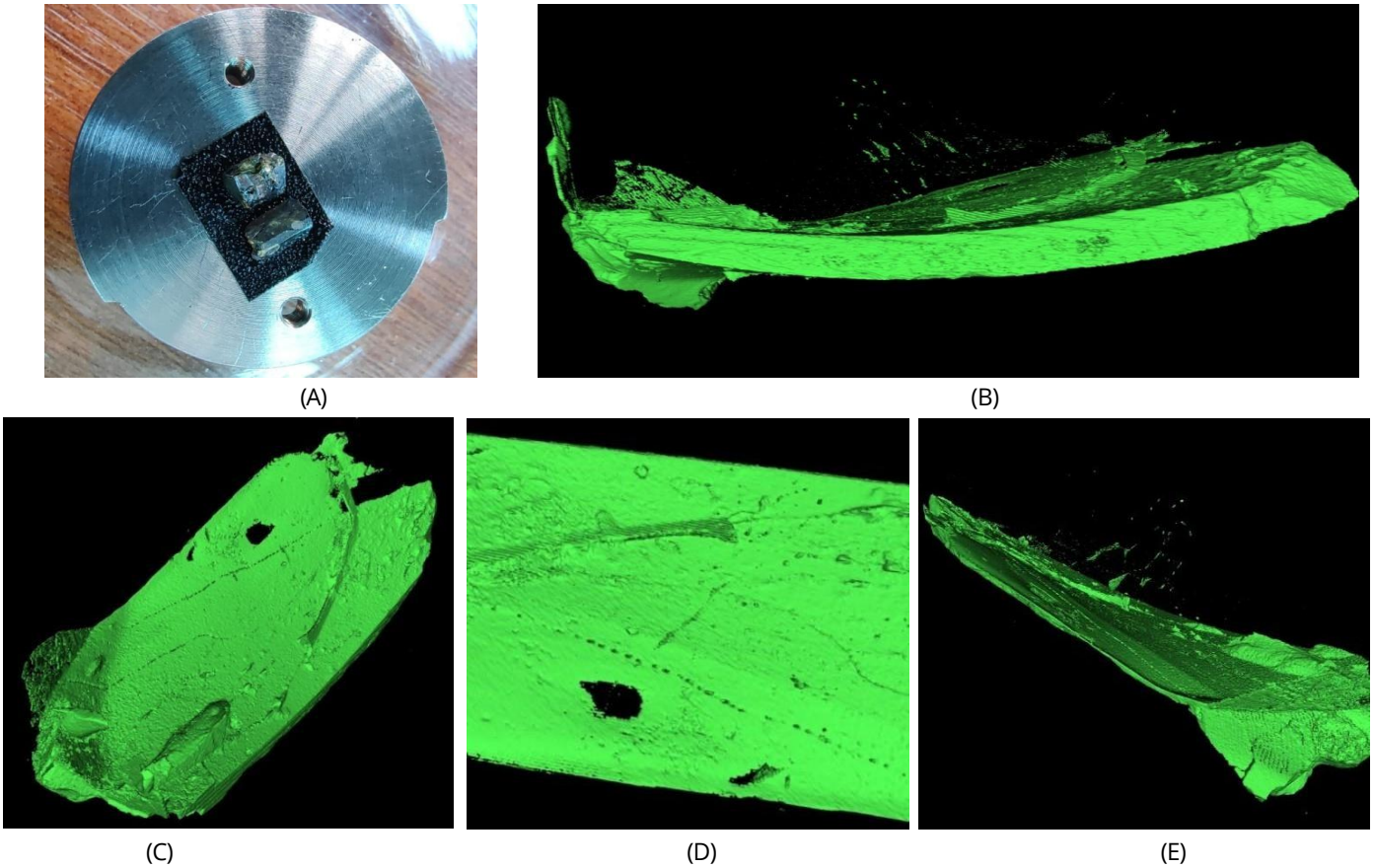


Figura 2: (A) Fotografía del fragmento (~3 mm) del meteorito Esquel escaneado por micro-CT. (B–E) Reconstrucciones tridimensionales desde distintos ángulos que muestran la geometría de la fase metálica (Fe-Ni)

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La troilita (FeS) es un mineral de sulfuro de hierro que cristaliza en el sistema hexagonal y se presenta como una fase accesoria común en meteoritos metálicos y rocosos, incluyendo las pallasitas. En estas últimas, suele encontrarse como inclusiones dispersas dentro de la matriz metálica (aleaciones de Fe-Ni) o en las interfaces entre los cristales de olivino y la fase metálica. Su presencia se asocia generalmente con condiciones de reducción en el cuerpo parental del meteorito y puede contener trazas de elementos como Ni, Cr, Co o incluso inclusiones de fosfuros o carburos.

Las imágenes presentadas en la Figura 3 (A-C) corresponden a cortes tomográficos obtenidos mediante micro-CT de una pieza del meteorito muestreada en la figura insertada en la Figura (A). En la fotografía se observa una superficie pulida donde se distinguen las fases metálica y silicatada. Las regiones reflectantes corresponden a la aleación de Fe-Ni, mientras que las zonas más oscuras que la rodean son troilita y olivino. El cubo con la marca "1 cm" proporciona la escala de referencia.

El panel (A) muestra una sección coronal del meteorito, el panel (B) una sección axial, y el panel (C) una sección sagital, permitiendo observar la distribución tridimensional de las fases internas desde distintas direcciones geométricas. En estas secciones, el volumen marcado en color azul representa la fase metálica continua, compuesta principalmente por aleaciones de hierro y níquel (taenita y kamacita), mientras que las regiones en color rojo corresponden a inclusiones de troilita (FeS) embebidas dentro de la matriz metálica.

La distribución de la troilita es heterogénea, con morfologías irregulares y una clara localización en los bordes internos del metal, lo que sugiere procesos de segregación o cristalización tardía durante el enfriamiento del cuerpo parental. Estas inclusiones se presentan como cuerpos interconectados o parcialmente aislados, lo que puede estar relacionado con fenómenos de difusión o migración de azufre durante la solidificación.

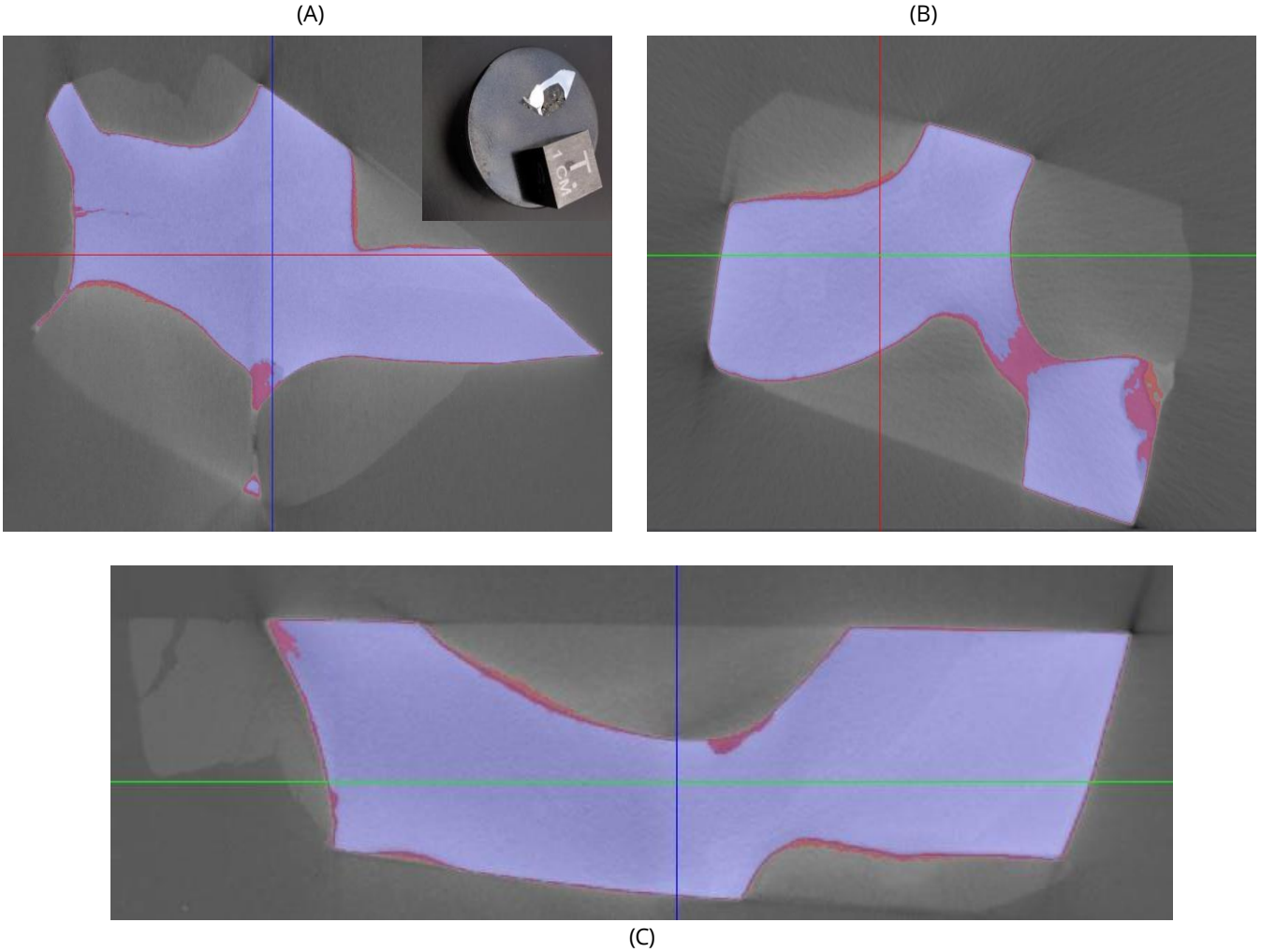


Figura 3: Imágenes tomográficas del meteorito Esquel (A–C). La fase metálica (Fe-Ni) se muestra en azul y las inclusiones de troilita (FeS) en rojo.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

La Figura 4 muestra las visualizaciones tridimensionales del meteorito Esquel. Los paneles (A) y (B) corresponden a reconstrucciones volumétricas generadas a partir de datos de tomografía computarizada (CT-scan), derivadas de las secciones arquitectónica ilustradas en la Figura 3.

El panel A muestra la fase metálica del meteorito, representada en color amarillo. Esta región está compuesta principalmente por aleaciones de Fe-Ni. La geometría revela una red metálica intrincada, distribuida de manera heterogénea a lo largo del volumen de la muestra, con una morfología compleja que se extiende desde el centro hacia los bordes. El panel B muestra la distribución de la fase FeS (troilita), visualizada en color verde. La troilita aparece como una capa continua o semicontinua que recubre y sigue la forma del núcleo metálico de Fe-Ni. Esta fase se localiza predominantemente en la interfaz entre el metal y la matriz de olivino, lo cual concuerda con observaciones petrográficas previas que indican que la troilita tiende a formar un borde de reacción o una zona interfacial entre el metal y los silicatos.

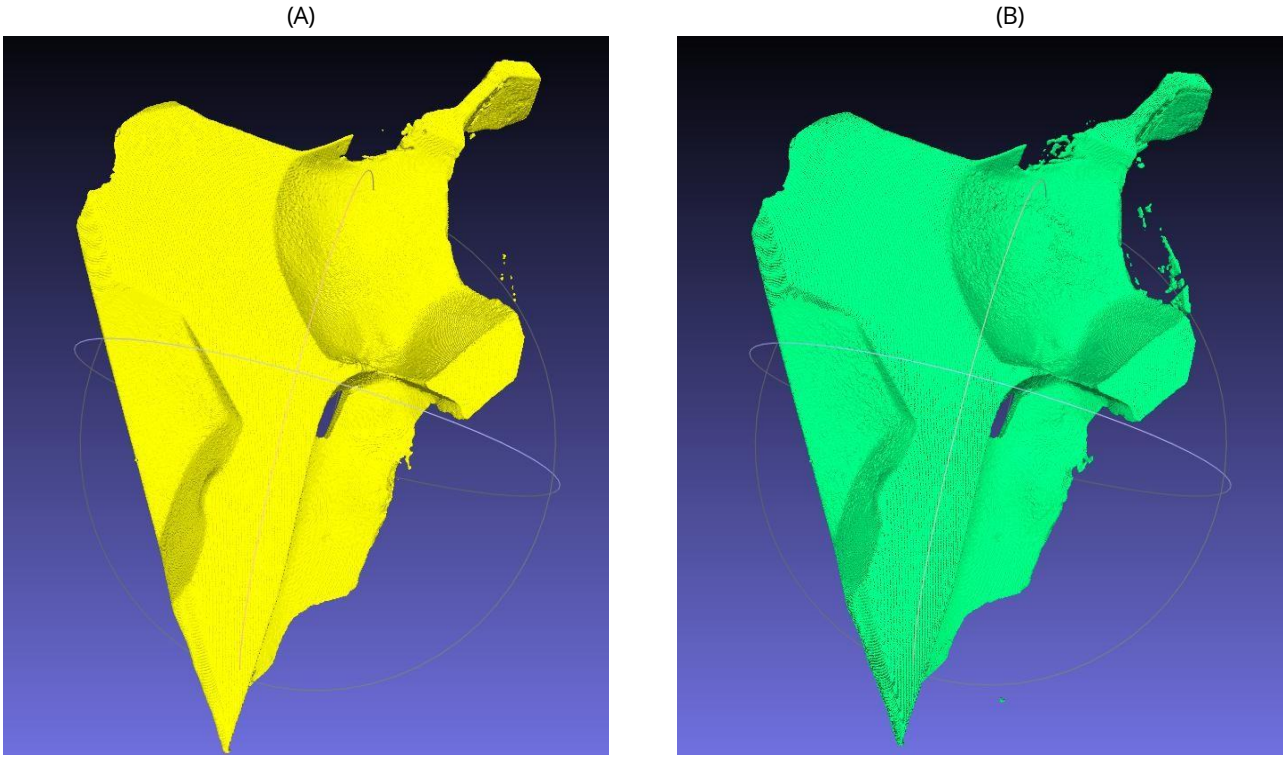


Figura 4. Reconstrucciones 3D del meteorito Esquel obtenidas por micro-CT. (A) Red metálica (Fe-Ni) en amarillo. (B) Distribución de troilita (FeS) en verde, localizada en la interfaz entre la fase metálica y los silicatos.

Conclusiones

El uso de microtomografía computarizada (micro-CT) permitió visualizar de forma no destructiva la arquitectura interna del meteorito Esquel, revelando la distribución tridimensional de sus principales fases: Fe-Ni metálico, troilita (FeS) y olivino. Las reconstrucciones volumétricas mostraron que el Fe-Ni se organiza como una red continua con morfología compleja, mientras que la troilita se dispone como una capa delgada en la interfaz entre la fase metálica y el olivino. Esta configuración sugiere procesos de segregación y cristalización diferenciada durante el enfriamiento del cuerpo parental. La segmentación digital de las imágenes volumétricas permitió analizar con precisión la relación espacial entre las fases metálica y sulfurosa, aportando información crucial sobre la evolución térmica y petrológica del meteorito. En conjunto, estos resultados demuestran que la micro-CT es una herramienta poderosa para el estudio estructural de meteoritos, y contribuye significativamente a la comprensión de los procesos de diferenciación, solidificación y dinámica interna en cuerpos planetarios.

AJEA (Actas de Jornadas y Eventos Académicos de UTN)
DOI: https://doi.org/10.33414/ajea.1996.2026

Referencias

Buseck, P. R. (1977). Pallasite meteorites—Mineralogy, petrology and geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta 41(6), 711–740. https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90336-8

Hezel, D. C., & Friedrich, J. M. (2008). 3D petrography of the Allende CV3 chondrite by X-ray tomography.

Zhang, Y., Sun, W., & Xu, Y. (2019). Internal 3D structures of meteorites revealed by micro-CT imaging: Applications and limitations. Journal of Geophysical Research: Planets, 124(7), 1760–1776. https://doi.org/10.1029/2019JE005926

9º Congreso de Jóvenes Investigadores en Materiales

UTN
FACULTAD REGIONAL
CONCEPCIÓN DEL URUGUAY