

TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO APLICACIÓN AL ESTUDIO DE MATERIAS PRIMAS Y MATERIALES CERÁMICOS

Dra. María S. Conconi - CETMIC (CIC - CONICET La Plata) - Facultad de Ingeniería UNLP. msconconi@yahoo.com.ar

Extracto del curso dictado en el CETMIC en septiembre pasado

Las "Técnicas Termoanalíticas" o "Métodos de Análisis Térmico" se basan en la medida continua de la variación de alguna propiedad física como una función de la temperatura, la atmósfera, la presión y el calor entregado. Las principales técnicas son:

a) Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Térmico Diferencial (ATD): técnicas relacionadas con la medida de transferencias de calor o cambios de temperatura.

b) Análisis Termogravimétrico (TG o ATG): mide la variación de masa de una muestra sometida a calentamiento programado.

c) Análisis Dilatométrico: se mide la variación en las dimensiones de una muestra sólida sometida a un régimen programado de temperatura.

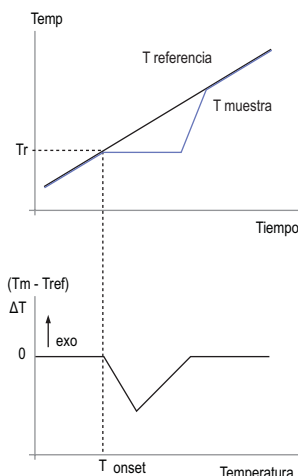
d) Análisis termomecánico (TMA): se mide la variación de propiedades mecánicas de una muestra sólida con la temperatura.

Es importante diferenciar las técnicas DSC y ATD, que suelen confundirse. En el primero, la propiedad medida es la energía que es necesario entregar para que la diferencia de temperatura entre una muestra en estudio y un material de referencia se mantenga en 0, cuando ambas son sometidas al mismo régimen de calentamiento o enfriamiento. En el ATD es la diferencia de temperatura entre la muestra en estudio y el material de referencia.

Análisis Térmico Diferencial

Cuando un material sufre una reacción química o física, este proceso puede involucrar absorción o liberación de energía en forma de calor. Si el sistema cede calor al medio circundante, el proceso se denomina **exotérmico**. Si en cambio absorbe calor del medio, se denomina **endotérmico**. En el ATD, los cambios calóricos se evalúan midiendo la diferencia de temperatura (ΔT) entre la muestra y un material de referencia, inerte, que no sufre modificaciones al ser sometido al calentamiento/ enfriamiento programado.

El gráfico representa la diferencia de Temperatura (ΔT) vs Temperatura de la referencia. Los picos corresponden a reacciones endo o exotérmicas a distintos lados de la línea de base. Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endo o exotérmico; pero con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información de la energía involucrada. Entre los fenómenos endotérmicos que pueden ser analizados se encuentran la fusión, vaporización, sublimación y desorción. La absorción y adsorción suelen ser procesos exotérmicos y las transiciones cristalinas pueden ser tanto exotérmicas como endotérmicas al igual que las reacciones químicas. Los materiales de referencia de tipo inorgánico más utilizados son Al_2O_3 y caolín calcinado.



Análisis termogravimétrico

Registra de forma continua la masa de una muestra a medida que aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura

ambiente hasta unos 1.500 °C (según equipamiento). La gráfica de variación de masa en función de la temperatura se denomina **termograma** y proporciona información cualitativa y cuantitativa de las muestras. La derivada de la curva TG (DTG) informa sobre las etapas involucradas en el proceso y la velocidad de reacción.

Equipamiento

En general existen equipos de Análisis Térmico Simultáneo, ATD-TG o DSC-TG, que permiten realizar las dos técnicas simultáneamente. Constan de un horno calefactor, portamuestra de material adecuado al tipo de muestra, controlador de temperatura y sensores de temperatura, balanza analítica, bombas de vacío, registrador. Los hornos y sensores de temperatura (termocuplas) dependen del rango de temperatura deseado.

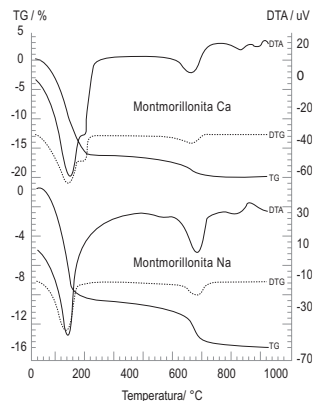
Las temperaturas características de los procesos estudiados y la forma y tamaño de los picos, son afectadas por diversos factores: a) Preparación de las muestras, b) Compactación y tamaño de partícula, c) Masa de la muestra, d) Cristalinidad, e) Velocidad de Calentamiento, f) Atmósfera de trabajo y g) Forma y material del crisol.

Aplicaciones al estudio de materias primas

Las técnicas termoanalíticas son utilizadas para evaluar cualitativa y/o cuantitativamente el comportamiento de las pastas cerámicas en función de la temperatura. Se obtiene información para monitorear el proceso de cocción, determinar la estabilidad térmica de los materiales, cuantificar la pérdida por calcinación, completar la identificación de fases.

En el caso de los minerales de arcilla, los termogramas y curvas de análisis térmico presentan 3 zonas correspondientes a distintos procesos térmicos: Una primera zona entre 50-250°C presenta efectos endotérmicos debidos a la pérdida del agua absorbida e interlamilar. Entre 400-700°C los picos endotérmicos corresponden a la pérdida de oxhidrilos estructurales y la destrucción de la estructura. Pasados los 800°C los efectos exotérmicos corresponden a procesos de nucleación y/o recristalización de aluminosilicatos.

Si bien no se puede considerar que las curvas ATD y TG correspondientes a cada especie mineral sean huellas dactilares de las mismas, que permiten identificar unívocamente cada fase presente en una muestra, las variaciones de masa y los picos de la curva ATD dan información cualitativa de las fases presentes. En procesos no solapados y sin interferencias, los termogramas dan buena información cuantitativa sobre los minerales presentes, constituyendo esta técnica una muy buena herramienta en la caracterización de materiales. P.ej. se observa en la figura la diferencia entre el proceso de deshidratación de una montmorillonita de catión monovalente respecto de una con catión divalente en la intercapa debido a que en las montmorillonitas, el agua de hidratación que rodea los cationes es eliminada de manera diferente, en la zona entre 100 y 250°C. En los cationes divalentes se observa doble pico.



(El trabajo completo en DVD puede solicitarse en ATAC)

ANÁLISIS TEXTURAL POR POROSIMETRÍA DE MERCURIO

Dra. Ing. Cristina Volzone - CETMIC, Centro de Tecnología e Recursos Minerales y Cerámica (CONICET La Plata-CICPBA), Cno. Centenario y 506 (1897) M.B. Gonnet, Pcia. de Buenos Aires, Argentina, volzcris@netverk.com.ar

Extracto del curso dictado en el Cetmic en Septiembre del 2009



Si bien existen diferentes técnicas que permiten determinar características texturales de los materiales (superficie específica, tamaño y distribución de poros, porosidad), el método por intrusión de mercurio, también llamado porosimetría de mercurio, es uno de los más ampliamente utilizados.

En el mundo de los materiales y en especial de los cerámicos, la palabra porosidad hace referencia a su relación con variadas propiedades, tales como: resistencia mecánica, adsorción, conductividad térmica, conductividad eléctrica, permeabilidad, etc.. La variación en contenido de porosidad en los cerámicos está estrechamente relacionada con diferentes aplicaciones. Una baja o nula porosidad es importante en aisladores eléctricos, bujías para motores, etc, en tanto que una considerable porosidad lo es para los cerámicos utilizados en la construcción, refractarios aislantes térmicos, soportes para catalizadores, adsorbentes, etc.

Al momento de caracterizar un material es importante acordar conceptos y definiciones para permitir una buena interpretación. Se define poro cerrado a toda cavidad que no tiene comunicación con la superficie del sólido, en tanto que poro abierto es toda cavidad que se comunica con la superficie del sólido, es decir con el exterior. La porosidad (P) de un material, expresada en porcentaje, se define como el cociente entre el volumen de poros (Vp) de la muestra sobre el volumen total (Vt) de la misma, es decir: $P (\%) = Vp/Vt \times 100$. Si solamente se tiene en cuenta el volumen de poros abiertos para el cálculo de la porosidad, la misma es llamada porosidad aparente. Si el volumen de poros incluye los abiertos y los cerrados, se define la porosidad total. La medida directa del volumen de poros se restringe a la porosidad aparente (o absorción) más que a la porosidad total, ya que los métodos de absorción no tienen acceso a los poros cerrados o sellados.



Figura 1. Esq. de un sólido mostrando poros abiertos y cerrados.

Teniendo en cuenta que el mercurio es un líquido que no moja (debido a que el ángulo de contacto entre el mercurio y el sólido es mayor que 90°) el ingreso de mercurio en los poros debe realizarse aplicando presión externa.

Si bien los tamaños y formas de los poros pueden ser variables, para calcular el tamaño de los mismos se debió suponer que son cilíndricos. De esta manera Washburn dedujo una ecuación que correlaciona el radio de poro en forma inversa a la presión ejercida:

$$r = -2\sigma \cos \theta / P$$

- r : radio de poro
- P: presión aplicada
- σ : ángulo de contacto
- θ : tensión superficial del mercurio

Cuando se menciona radio (o diámetro) de poro debe tenerse en cuenta que se trata de un radio equivalente, es decir se ha fijado que el poro en estudio con una determinada forma se asimila a un poro cilíndrico de igual volumen. De esta manera se pueden obtener distribuciones de tamaños de poros a lo largo de todo el rango de presiones que permita el equipo en uso. Es importante aclarar que el método por intrusión de mercurio permite determinar poros abiertos. Durante el ensayo, para cada presión aplicada se obtiene un volumen de mercurio que ingresa a los poros. Si a su vez la presión puede relacionarse con el radio de poro por medio de la ecuación de Washburn (mencionada arriba), se puede obtener una distribución de tamaños de poros, como se muestra en la Figura 2.

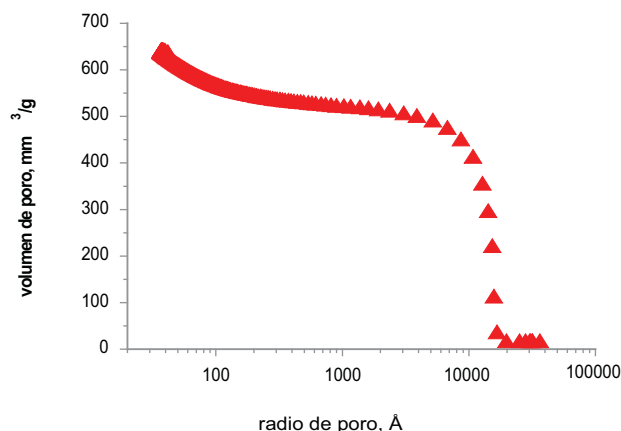


Figura 2. Distribución de tamaño de poros por intrusión de mercurio.

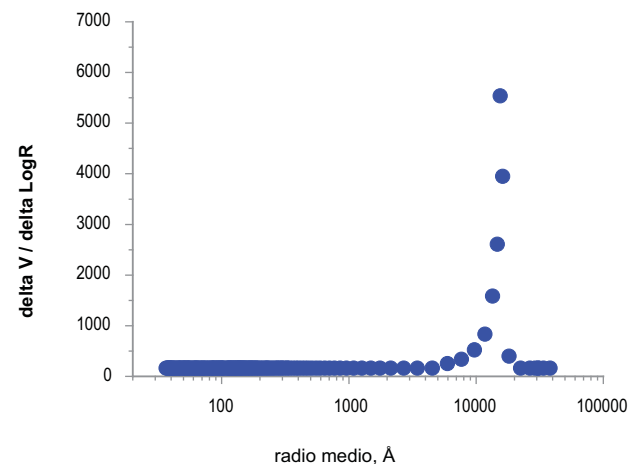


Figura 3. delta V/delta log rp en función del radio medio de poro.

Calculando la derivada delta V/delta log rp y graficando en función del radio medio de poro, se obtiene un gráfico como se muestra en la Figura 3, el cual permite visualizar el tamaño de poro que más contribuye al volumen total.

Diferentes campos de la ciencia pueden clasificar a los tamaños de los poros con distintas terminologías, sin embargo la IUPAC (International Union Pure Applied Chemical) en 1975 ha establecido una definición que es aplicada en el campo de la química y fundamentalmente a los sólidos porosos. La IUPAC define a los micro, meso y macroporos de la siguiente manera:

Tamaño de poro < 20 Å-----microporo
 Tamaño de poro entre 20 y 500 Å-----mesoporo
 Tamaño de poro > 500 Å-----macroporo

En general los porosímetros de mercurio determinan meso-macroporos ya que pueden alcanzar presiones de hasta 2000 a 4000 kg/cm², equivalente a radios de 37 ó 16 Å.

La densidad de una muestra se define como la masa de la misma dividida por su volumen. La masa se mide con una balanza y el volu-

men, en caso de que no pueda medirse geométricamente, puede obtenerse utilizando mercurio.

La superficie específica de una muestra puede determinarse por porosimetría de mercurio. Si la medida se realiza a 25 °C, el ángulo de contacto (θ) es de 140° y la tensión superficial (σ) de 484 erg/cm², la superficie específica S, puede calcularse aplicando la siguiente ecuación: $S \text{ (m}^2/\text{g)} = 0,0186 \text{ } \int P dV$ (para P en psia) ó $S \text{ (m}^2/\text{g)} = 0,2734 \text{ } \int P dV$ (para P en kg/cm²), utilizando el gráfico volumen vs presión aplicada para obtener la integral bajo la curva ($\int P dV$). Debe tenerse en cuenta que si el material es microporoso, la determinación de la superficie específica es menor a la determinada por adsorción de nitrógeno.

El trabajo completo puede solicitarse en DVD en la Secretaría de ATAC: atacer2@yahoo.com.ar

Líder Mundial en Tecnología de Partículas



Tamaño de partículas

Fabricante ISO 9001



NUEVO!!

SediGraph III 5120

- Distribución de tamaño de partículas por rayos X
- Rango: 0,1 μ a 300 μ (ampliable a 1000 μ con datos del tamizado)
- Reportes SPC• Software bajo Windows™

Otros equipos:

- SATURN 5200**
- Método láser
 - El equipo de mayor precisión del mercado
 - Más de 1.000.000 de elementos de detección.
 - Rango: 0,1 μ a 1.000 μ
- ELZONE**
- Medición electroquímica • Rango: 0,4 μ a 1200 μ
 - Muestras orgánicas e inorgánicas

Area superficial específica

- Método: Sorción de gas
- Analiza simultáneamente hasta 3 muestras
- Mide áreas tan bajas como 0,01m² utilizando nitrógeno

TriStar 3000



Otros equipos: **ASAP 2020 - Gemini**



Remedios Escalada de San Martín 2749/65 Torre 1 piso 9 Dto. 4
 (1416) Buenos Aires - Argentina

Telefax: (54-11) 4546-1525, 4286-6741 Web: www.microanalitica.com.ar
microanalitica@microanalitica.com.ar, ventas@microanalitica.com.ar

Talleres Guillermo Bleif S.R.L.



FUNDADA EN 1919

- MEDICIÓN Y CONTROL INDUSTRIAL
- QUEMADORES PARA HORNOS Y CALDERAS INDUSTRIALES
- INSTRUMENTOS, PRESÓSTATOS, MANÓMETROS Y TERMÓSTATOS.
- AUTÓMATAS DE CONTROL DE ENCENDIDO Y LLAMA.
- ANALIZADORES DE CALIDAD DE COMBUSTIÓN Y LLAMA.
- MANTENIMIENTO Y SERVICE.

Rodney 242
 (1427) Buenos Aires - Argentina
 Tel.: (54-11) 4854-2742 (rot.) - Fax: 4856-1701
 E-mail: tgb@bleif.com.ar Web: www.bleif.com.ar

DIFRACCIÓN DE RAYOS X APLICACIONES AL ESTUDIO DE MATERIAS PRIMAS Y MATERIALES CERÁMICOS

Dra. María S. Conconi - CETMIC (CIC - CONICET La Plata) - Facultad de Ingeniería UNLP
msonconni@yahoo.com.ar

Extracto del curso dictado en el CETMIC el 18 de septiembre pasado.
(El trabajo completo en DVD puede solicitarse en la secretaría de ATAC, atacer2@yahoo.com.ar)

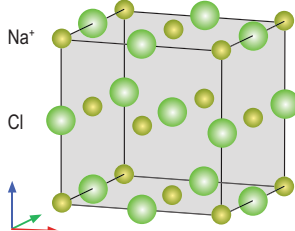


La difracción de rayos-X es una técnica analítica frecuentemente utilizada en la caracterización de materiales. Se basa en la interacción de un haz de esta radiación con sólidos cristalinos. Para comprender este fenómeno, necesitamos analizar las propiedades fundamentales de estos compuestos, lo que incluye el concepto de periodicidad.

Estructura de la materia

En el estado sólido las partículas solamente pueden moverse vibrando u oscilando alrededor de posiciones fijas, porque están unidas por grandes fuerzas de atracción. Si la disposición de las partículas en el estado sólido no tiene regularidad periódica, se denomina sólido no cristalino (amorfo - vidrio.) Si las mismas se disponen de forma repetitiva y ordenada, se denomina **sólido cristalino**.

En este caso, la repetición en el espacio de un conjunto de átomos, genera la denominada red cristalina. En esta red espacial, definimos una porción denominada celda unidad, la cual repetida por traslación genera toda la red. La celda unidad esta definida por seis magnitudes: tres longitudes (a, b y c) y tres ángulos (α, β y γ) denominados **parámetros de celda**, característicos de cada sustancia, y por la distribución de átomos en ella. Los diferentes valores que pueden tomar las longitudes y ángulos de la celda permiten clasificar a los cristales en siete sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, etc.).



En las redes cristalinas se pueden definir líneas y *planos* que pasan a través de los nodos de la red. Para identificar estos planos, se utilizan los índices de Miller (h, k, l) que definen un plano que corta a los ejes a, b y c, a distancia $a/h, b/k$ y c/l , respectivamente, del origen. Los planos paralelos forman familias de planos que tienen un espaciado característico: d_{hkl} .

En general, los materiales no están compuestos por un solo cristal sino que son policristalinos, es decir que están formados por un gran número de cristales pequeños del orden de los micrones.

Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos -X son una radiación electromagnética del espectro invisible. Su longitud de onda se encuentra entre 0,1 y 10 nm. Se obtienen al acelerar los electrones emitidos por un filamento incandescente con una diferencia de potencial del orden de 10^4 Volt y hacerlos impactar en un ánodo de un metal puro. La colisión arranca electrones internos de los átomos del ánodo. En la desexcitación, se producen emisiones características de la capa interna de los átomos. Los planos cristalinos pueden actuar como espejos de la radiación incidente: los rayos X reflejados por dos planos contiguos de una familia $\{hkl\}$ sufren interferencia constructiva si la diferencia de

camino de la radiación es un número entero de longitudes de onda. Matemáticamente, esto queda expresado en la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de la radiación (λ) con la distancia entre los planos con índices hkl (d_{hkl}) y el ángulo de incidencia (θ):
 $2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta = \lambda$

El fenómeno de la difracción de rayos x puede ser producido en diferentes modalidades y permite obtener información del ordenamiento cristalino de los materiales. Entre los instrumentos de laboratorio basados en esta técnica se encuentra el **difractómetro de polvo**, en el que un detector rota en sincronía con el ángulo θ rotado entre el haz de rayos X incidente y la muestra en polvo plana, de modo que si la muestra rota un ángulo el detector rota 2θ . En esta geometría, la superficie de la muestra forma ángulos iguales con el haz incidente y el haz difractado.

El gráfico obtenido se denomina **difractograma** y es una representación de la Intensidad de radiación difractada (I) en función del ángulo (θ) de incidencia. Su forma es una sucesión de picos que en base a la ley de Bragg corresponden a espaciados cristalinos de los compuestos presentes en las muestras. La información extraída de un difractograma puede sintetizarse de la siguiente manera:

De la posición de los picos se obtiene información a cerca de:

- Sistema Cristalino
- Dimensiones de la celda unidad (Parámetros de celda)
- Identificaciones de las fases presentes (Análisis Cualitativo)

De las intensidades de los picos:

- Abundancia de cada fase (Análisis Cuantitativo)
- Disposición de los átomos en la celda

De la forma y ancho de los picos:

- Tamaño cristalino
- Microtensiones
- Defectos cristalinos

Aplicaciones en la industria de la cerámica y del vidrio

En estas industrias, la técnica de DRX se utiliza comúnmente para estudios de estructura e identificación de minerales. Estos estudios sirven para el control de calidad de materias primas, control de proceso, análisis cuantitativo, estudios de deshidratación de arcillas o de los minerales yeso-anhidrita y estudios de cambios de fases cristalinas con la temperatura en materiales cerámicos especiales.

a) Identificación de compuestos cristalinos

El difractograma es como la huella digital de un compuesto cristalino, debiendo coincidir tanto la posición de los picos como sus intensidades. En mezclas, deben identificarse los picos correspondientes a cada fase presente y para esto se utilizan bases de datos existentes donde cada compuesto cristalino posee una tarjeta con la información de DRX. (por ej. PCPDFWIN, editada por el International Centre for Diffraction Data, ICDD). También existen programas de computación que realizan la búsqueda. Cabe aclarar aquí que "Análisis químico no da la misma información que la identificación de fases", como puede verse en los siguientes ejemplos:

- a) Una misma sustancia puede presentar diferentes estructuras cristalinas (fases), como el SiO₂ que puede existir como Cuarzo, Cristobalita, Tridimita o en forma amorfa.
- b) Los componentes obtenidos en Análisis Químicos pueden estar presentes en diferentes fases. Un 35% de SiO₂ puede estar presente en compuestos como caolinita, cuarzo, feldspatos, illita, etc.

b) Determinación de parámetros de red

Los parámetros de la celda unidad (a, b, c, α, β, γ), se obtienen a partir de las posiciones de los picos y permiten completar la identificación de fases, diferenciando compuestos de estructura cristalina similar pero diferentes parámetros de celda.

c) Determinación de tamaño cristalino

En los agregados policristalinos, tamaño de cristal no es lo mismo que tamaño de partícula. Los defectos cristalinos como dislocaciones, vacancias, etc, interrumpen la continuidad de un cristal por lo que para los rayos X es como si un cristal terminara y empezara otro. Cuando el tamaño promedio del cristal cae por debajo de los 2000 Å, los picos de difracción se ensanchan y disminuyen su altura, conservando el área. Existen diversas metodologías, como el Metodo Scherrer, que vinculan matemáticamente la dependencia entre el ancho a mitad de altura (FWHM) de un pico y las dimensiones promedio de los cristales en la dirección perpendicular al plano que origina la reflexión y permiten determinar los tamaños cristalinos.

Otras metodologías como el método de Rietveld que se describe más adelante también calculan los tamaños cristalinos junto con las microtensiones. En ambos casos se necesita analizar un patrón externo, sin defectos por tamaño de cristal ni tensiones, para determinar el ancho de los picos debido sólo al instrumento.

d) Análisis cuantitativo

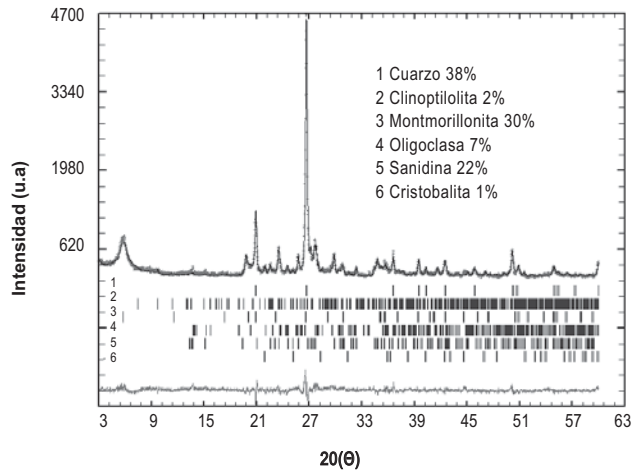
En DRX, se basa en que la intensidad (area) de los picos de una determinada fase en una mezcla, depende de la concentración (c_i) de dicha fase. Existen diversas metodologías analíticas usadas tradicionalmente para realizar la cuantificación de fases por DRX (estándar externo, estándar interno, comparación directa, etc.) En general, se basan en utilizar la relación de intensidades entre un pico de la muestra en estudio y un pico de un patrón de la misma sustancia).

Estas metodologías presentan algunas desventajas: a) debe conseguirse la fase pura, b) deben hacerse los barridos en exactamente las mismas condiciones, c) deben prepararse patrones para trazar curvas de calibración, d) las intensidades de los picos se ven afectadas por fenómenos como la superposición de picos, la orientación preferencial o la microabsorción. Estas desventajas pueden ser evitadas realizando el análisis a partir del Método de Rietveld.

Análisis cuantitativo usando el método de Rietveld

El método de Rietveld se basa en un procedimiento matemático para obtener el mejor ajuste entre el perfil de difracción de polvo observado y un perfil de difracción calculado en base a modelos para la(s) estructura(s) cristalina(s), los factores instrumentales y otras características de las muestras. El mejor ajuste es sobre los miles de puntos del difractograma simultáneamente. Si bien es una metodología diseñada para realizar refinamientos de estructuras cristalinas, puede obtenerse información de la abundancia relativa de las fases presentes a partir de los factores de escala respectivos.

Si bien la difracción de rayos X sólo se produce en materiales cristalinos, la presencia de fases amorfas puede ser detectada por elevación del fondo en zonas determinadas del difractograma. Esto permite cuantificar la fases no cristalinas por análisis del fondo o a través de la metodología de Rietveld por agregado de estándar interno bien cristalizado en cantidad conocida o modelando la fase amorfa con defectos por tamaño de cristal.

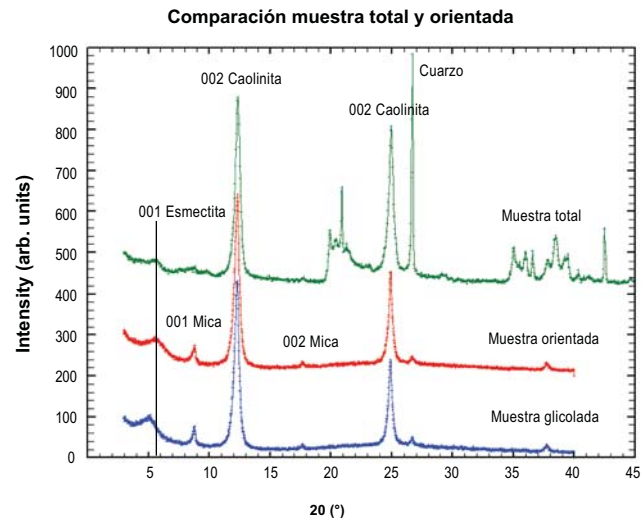


En la figura se presenta un típico gráfico del análisis de Rietveld para una muestra mineral, con el difractograma experimental (puntos), el calculado (línea), las posiciones de los picos correspondientes a cada fase (líneas verticales) y la diferencia entre el experimental y el calculado (en la base).

e) Análisis de Materias primas - Arcillas minerales

Las arcillas minerales comprenden una serie de aluminosilicatos hidratados con o sin presencia de cationes y son los componentes principales de las materias primas utilizadas en la industria cerámica. Poseen estructura laminar en capas, lo que produce diagramas de difracción característicos. Por esto, para analizar este tipo de materiales, la difracción se realiza en dos modalidades diferentes:

- DRX muestra total: Se realiza sobre la roca molida y permite la identificación general de todas las fases presentes, pero no permite diferenciar claramente entre diferentes clases de materiales arcillosos aunque si puede analizarse su cristalinidad.



- DRX sobre la fracción arcilla: Se separa la fracción menor de 2 µm por decantación o centrifugado y se prepara la muestra orientada de modo que sólo difracten los planos del tipo 00l de las arcillas. Luego se realizan los tratamientos de glicolado y calinado observándose los comportamientos que permiten diferenciar los minerales de arcilla. Este procedimiento permite tanto la identificación de estos minerales como su cuantificación.

RECOLECCIÓN DE ENERGÍAS AMBIENTALES MEDIANTE MATERIALES CERÁMICOS Y MONO CRISTALINOS

Lic. Ricardo E. Juárez *, **

* Dpto. Mecánica, FIUBA. ** VN-Amps-Ac. Emission

Resumen:

En el presente trabajo se pasa breve revista a una serie de dispositivos cuya existencia abarca algo más de una década, diseñados para recolectar energías que de otra manera habitualmente se desperdician. De los varios efectos físicos que existen como posibles fuentes, se toman aquí solamente los efectos mecánicos convertidos a energía eléctrica mediante la piezoelectricidad. Se trata en general de pequeñas energías aunque se mencionan un par de ejemplos de cantidades de energía de mayor envergadura.

Plabras clave: energía, recolección de energías, piezoeléctrico, PZT, nanomaterial, fibras.

Abstract:

This work reviews certain devices known for at least a decade that have been designed to harvest energies which are usually wasted. From the various physical effects known as possible energy sources, only those that convert mechanical to electrical energy by means of the piezoelectric effect are considered. Small value energies are usually involved but mention is made of a couple of examples where larger energies are dealt with.

Key words: energy, energy harvesting, piezoelectric, PZT, nanomaterial, fibers.

Introducción:

El tema de la recolección de energías ambientes diversas que se encuentran más o menos dispersas es realmente antiguo. Forma parte de las ahora llamadas energías alternativas que en épocas pasadas eran casi las únicas de la que se disponía para procesos de cierta magnitud, a saber el agua y el viento. Lo demás era energía animal lo que incluye obviamente a los seres humanos. La evolución de la civilización llevó al desarrollo de las máquinas de combustión tanto externa como interna descartándose prácticamente el viento, quedando la energía hidráulica como única representante de la recolección que está presente, tanto si se la utiliza como si no.

La crisis del petróleo, la contaminación, el efecto invernadero y otras consecuencias de la industrialización y del crecimiento poblacional llevaron ya hace varias décadas al resurgimiento de las energías alternativas de la mano de poderosos desarrollos tecnológicos. Las extensas "granjas eólicas" y grandes extensiones de pantallas fotovoltaicas han comenzado a florecer en las zonas del planeta con ventajas comparativas y lo mismo ocurre aunque en menor escala, con la energía geotérmica. Le siguen en importancia una cantidad de utilidades de diversos efectos físicos y químicos cuyos resultados habitualmente terminan en un tipo de energía más sencillo de trabajar, distribuir e inclusive almacenar, que es la energía eléctrica. Es casi una obviedad decir que la dependencia de la electricidad para las sociedades humanas con cierto grado de desarrollo es casi total.

La investigación y desarrollo sobre la generación de energía (transformación sería un término más adecuado) está realmente muy activa en las áreas donde la fuente inicial de la energía es natural y no inducida por el hombre. El asunto es muy vasto y existen trabajos exclusivamente científicos, prototipos tecnológicos y sistemas comerciales desarrollados en los casos comprobados de factibilidad económica. Sin embargo hace algo menos de 20 años se comenzó a formar otra línea investigativa que manejaba pequeñas energías que se podían recolectar del medio ambiente o de los desechos de otras maquinarias y almacenarlas en dispositivos adecuados. Esta temática se denomina "Energy harvesting", cuya traducción estricta es cosecha de energía pero quizás el término más adecua-

do sea el de recolección de energías ambientales (o dispersas) ya que de eso se trata: recuperar pequeñas energías dispersas que están presentes tanto por motivos naturales como artificiales. Surge la pregunta de porqué es importante ocuparse de estas pequeñas energías. La respuesta viene dada por la microelectrónica. Los dispositivos electrónicos portátiles actualmente utilizan muy bajos niveles de energía, del orden de los milivatios y esos milivatios están flotando por todos lados a la espera de ser recolectados, transformados en electricidad y guardados en baterías o acumuladores. Los fenómenos que le dan vida son habitualmente mecánicos, térmicos y electromagnéticos, aunque los hay de origen biológico también. Dentro de los de origen biológico son de primordial importancia aquellos producidos por el propio ser humano durante sus actividades habituales (ref.1)

Actividad	Potencia mecánica generada	Potencia eléctrica disponible	Energía disponible por c/movimiento
Flujo Sangre	0,93W	0,37 ¹ W	0,37 J
Exhalar	1,00 W	0,40 # W	2,4 J
Respirar	0,83 W	0,091 ^{**} - 0,42 ¹ W	0,5 - 2,5 J
Miembros sup.	3,00 W	0,33 ^{**} - 1,5 ¹ W	1,5 - 6,7 J
Dedos (teclas)	6,9-19,0 mW	0,76 ^{**} - 2,1 ^{**} W	143 -266 μJ
Caminar	67W	5 ^{**} - 8,4 [*] W	8,3 - 14,0 J

¹generador mecánico 50% eficiente (ef.); #turbina + generador 40% ef.; ** generador piezoeléctrico 11% ef.; * generador mecánico 12,5% ef. (incluyendo pérdidas de conversión mec.-mec.)

Tabla 1. Resumen de potencias y energías disponibles a partir de las actividades diarias del cuerpo humano. (T. Starnes, ref. 6)

Un interesante resumen de los efectos aprovechados y los transductores responsables de la recolección de las energías dispersas se puede ver en el trabajo de J. Paradiso y T. Stadner (ref. 2). La energía recolectada a partir de los fenómenos mecánicos, golpes y vibraciones, mayormente suelen utilizar dispositivos electromagnéticos, electrostáticos o piezoeléctricos. Los únicos en los que se utilizan actualmente materiales cerámicos son los piezoeléctricos, razón por la cual este artículo se restringirá a éstos exclusivamente.

Antecedentes y desarrollo

El conocimiento sobre el efecto piezoeléctrico se remonta a fines del siglo XIX cuando los primos Curie lo descubren en 1880 en cristales de Sal de Rochelle (bitartrato de Sodio y Potasio), y es un efecto reversible consistiendo en la conversión directa de presión mecánica en cargas eléctricas (modo generador) o viceversa (modo motor). Su uso más común es en el modo motor para la generación de ultrasonido. En el modo generador fueron utilizados como micrófonos y cápsulas fonocaptoras en los viejos discos de pasta y actualmente como sensores (hidrófonos, emisión acústica, etc.) y como encendedores de gas (chisperos) o espoletas de proyectiles de artillería. Se utilizan habitualmente materiales cerámicos de la familia del PZT (Titanato-Circonato de Plomo) o cristales de cuarzo (ref.4).

La forma de operar de un recolector de energía es básicamente la misma que la de un sensor (modo generador), es decir las presiones mecánicas (Pa) que recibe, usualmente acústicas se traducen en cargas que debido a la capacidad del piezo se pueden medir como una tensión eléctrica (volts). Sin embargo lo que se busca es distinto: mientras en un sensor basta con una tensión ya que con los amplificadores de alta impedancia de entrada prácticamente no le extrae corriente al cerámico, en el caso de un recolector son importantes tanto la tensión como la corriente que nos puedan brindar, es decir la potencia o sea la energía recolectada por unidad de tiempo. Por lo tanto distintas configuraciones de piezos darán diferentes resultados y también gozarán de distinta resistencia mecánica frente a las fuerzas que operarán sobre ellos. Cuando hablamos de generadores de energía, entra en juego inmediatamente el concepto de eficiencia, es decir de la energía que recibe mecánicamente cuánto me brindará finalmente como electricidad. Ésta dependerá también del material y de la configuración elegidos pero existen ciertos topes teóricos dados por los materiales cerámicos y estos se refieren a una relación de conversión .

Un material piezoeléctrico tiene una eficiencia alta ya que las pérdidas por generación de calor son despreciables, sin embargo no toda la energía mecánica es convertida en eléctrica. Cuando uno comprime un material dentro de su límite elástico éste acumula energía como un resorte que sirve para restaurar las medidas originales del mismo cuando la presión es levantada. En el caso del piezo una parte de la energía transmitida por la presión es acumulada elásticamente (como en un resorte) y otra parte es convertida en cargas que generan un campo eléctrico. La energía elástica acumulada hace justamente que el material tome sus dimensiones originales cuando la presión haya cesado, permitiendo que el ciclo pueda comenzar nuevamente. Por otro lado no hay muchas alternativas que no sean operar dentro del régimen elástico para un material cerámico, la zona de comportamiento plástico a temperatura ambiente es despreciable y el material se quiebra catastróficamente. Estos inconvenientes están siendo solucionados en parte con depósitos cerámicos sobre metales, cerámicos muy delgados o fibras y esquemas de materiales nanoestructurados. El progreso es lento pero constante.

Con respecto entonces a la relación de conversión, hay que considerar que el PZT es en realidad una familia muy grande de composiciones con diferentes dopantes o modificaciones y también existen materiales parecidos y otros derivados, pero en general se puede asegurar actualmente un máximo de un 50% de conversión. Si comparamos esta cifra con otros dispositivos recolectores veremos que los piezoeléctricos está bastante bien ubicados. Las celdas fotovoltaicas para energía solar de uso común suelen estar entre un 10 y un 15%, y los semiconductoros termoeléctricos (teluro de bismuto y parecidos) que funcionan por el efecto Seebeck y que son lejos la forma más elegantemente sencilla de generar directamente electricidad a partir de energía térmica desperdiciada, prácticamente no llegan al 10% ,más bien andan del 5%. Hay que tener en cuenta aquí un hecho fundamental: los recolectores generan electricidad a partir de energía que de todas maneras se desperdicia estén ellos operando o no.

Así que aunque se obtenga un 3% es ganancia ya que sino esa energía se tira. Por otro lado si lo comparamos con los métodos tradicionales y los más modernos de generación "artificial" de energía, el posicionamiento de los piezos también es muy favorable. Un motor diesel estacionario moderno en el mejor de los casos tiene un rendimiento de un 30% de la energía del combustible que consume, a lo cual hay que adicionarle un generador (alternador). Los generadores de gran tamaño son muy eficientes ya que convierten arriba del 95% de la energía mecánica que reciben o sea que el aprovechamiento total sería aproximadamente de un 29%, pero si se trata de equipos pequeños los generadores tienen eficiencias de conversión de un 50%, o sea que nos quedaría un 15% solamente. En realidad a esto habría que restarle la energía consumida para fabricar el combustible (gas -oil, naftas, extracción del carbón, etc.). Sólo el gas natural tiene aquí una posición más cercana a las de las formas alternativas, dado que ya se encuentra en ese estado en la naturaleza. Las turbinas de vapor de alta temperatura (600° C por lo menos) suelen acercarse a un 40% de rendimiento termodinámico (generalmente en usinas..) y las celdas de combustible de distinto tipo andan entre un 30% y un 50%, mientras las cerámicas de alta temperatura (SOFC) de óxidos sólidos (ref.5) con ciclo combinado pueden llegar hasta casi un 70%. El resultado final para estas últimas dependerá de si utilizan gas natural o hidrógeno (que también hay que fabricar).

Los antecedentes son variados, pero los trabajos que dinamizaron mucho el ambiente en favor de estas técnicas fueron los de J. Paradiso y de N. S. Schenk (ref. 7, 8,9) en relación a la incorporación de un generador piezocerámico al talón de una zapatilla (fig.1) que permitía a través de circuitos adicionales cargar una pequeña batería mientras se camina o se corre. Este, si se quiere, curioso e inofensivo dispositivo es sólo la punta de un iceberg de investigación y desarrollo. Si bien hay una perspectiva de posible interés comercial en sistemas de cargadores personales de baterías para los diminutos dispositivos portátiles que el hombre moderno lleva consigo, existe un interés fundamentalmente estratégico. El hombre que camina y eventualmente corre sería el soldado de infantería que ya venía recargado de equipo sobre sus espaldas desde la 2ª Guerra Mundial. A lo que ya traía se le agregó la electrónica, comunicaciones individuales, video cámaras, miras láser y en casos más específicos, equipos sensores de infrarrojo, visión nocturna, etc... Estos artefactos requieren baterías para su funcionamiento lo que además de aumentar considerablemente el peso que debe llevar el infante, obliga a un aumento importante de la logística en el rubro baterías las que suelen ser todas distintas para los diferentes dispositivos en cuestión. La posibilidad de recargar alguna de esas baterías por medio de generadores pequeños que transformen diversas energías parásitas existentes en recargas para las mismas es un objetivo estratégico mas que interesante.



Fig. 1. Zapatilla con recolector piezoeléctrico en la zona del talón, con rectificador adosado y circuito transmisor de RF que emite un código identificador (prototipo). Kymissis et al. (ref.7)

El dispositivo implantado en la zapatilla mencionada es uno de los denominados flexores, que constan de unas láminas cerámicas de muy poco espesor que por tal razón tiene cierta flexibilidad y con muy poco esfuerzo mecánico externo generan tensión eléctrica. Es bastante obvio que estos y otros dispositivos piezoeléctricos pueden ser colocados en todo lugar que tenga movimientos mecánicos, golpes y vibraciones como vehículos y maquinaria en general. También oscilaciones de líquidos y gases son fuentes de energía que pueden nutrir a estos recolectores. Al respecto hay trabajos que lleva adelante el Prof. Y. Andreopoulos (ref.9) del City College de N.York (EE.UU.) para optimizar la ubicación de estos captosres en techos de automóviles y la parte trasera de camiones. Los automóviles modernos son mucho más aerodinámicos, pero las camionetas

tas y camiones con partes traseras verticales y trucas generan unas fuertes turbulencias ("vórtices") que pueden ser fuentes interesantes de energía para equipos auxiliares disminuyendo la carga del alternador para alimentar a la batería, que es en definitiva potencia que éste le está quitando al motor.

Dentro de las aplicaciones de generadores pequeños o microgeneradores merece destacarse la compañía alemana EnOcean GmbH, ubicada en Oberhaching cerca de Munich, fundada en el 2001, desprendimiento de la Siemens A.G., que ahora también tiene una sede en EE.UU. Se especializa en la tecnología de enlaces de RF con fuentes de potencia autogeneradas. Se trata de módulos con pequeños transmisores cuya fuente de energía proviene de recolectores a partir de diversos efectos (vibraciones, luz, calor, etc.) El esquema habitual consiste en un sensor para evaluar alguna magnitud, el recolector de energía, circuitos asociados y un transmisor con alcance de unos 300m. Desde esa distancia se puede interrogar al circuito que transmitirá los valores medidos por el sensor. Este esquema evita el cableado de las dos unidades y le da mucha versatilidad al sistema. Un esquema parecido que ofrece esta compañía consiste en un sistema de prendido y apagado de luces en el cual las llaves no están físicamente unidas por cables al circuito de luces. Al accionar la llave ésta presiona un piezocerámico que genera la energía como para que un microtransmisor de RF emita una señal que es recibida por el receptor que está en el circuito de luces y que habilita el paso de la corriente. Por lo tanto la llave puede ser colocada en cualquier parte del ambiente ya que en esencia es un control remoto, pero sin baterías.

No todos los desarrollos son de sistemas pequeños y bajas cantidades de energía. En nuestro país hubo un emprendimiento pionero muy interesante que lamentablemente quedó trunco a pesar de que su factibilidad había quedado plenamente demostrada. A partir de una idea generada en la empresa Servicios Especiales San Antonio S.A. radicada en Neuquén (en ese momento perteneciente al grupo Pride), se desarrolló un piezogenerador de electricidad ubicado en el fondo de la cañería de perforación de un pozo petrolero. Su misión era proveer de energía a una electrónica de sensores que realizaban mediciones de diversos parámetros como temperatura, conductividad eléctrica, etc. en reemplazo de las baterías de Ni-Cd. (rfs. 10 y 11) El piezogenerador extraía energía de las violentas vibraciones que acompañaban a la rotación del trépano y de toda la cañería. En el diseño y construcción del prototipo tuvo importante participación el autor. El prototipo constaba de 9 columnas con piezocerámicos, dos de las cuales habían sido ensayadas exitosamente en instalaciones de Citefa (actualmente Citef) en marzo de 2005. Problemas internos de la empresa provocaron el súbito abandono del proyecto en abril de 2005 quedando sólo una patente en trámite. (Ref.12)



Fig. 2. Uno de los 9 elementos del piezogenerador de fondo de pozo petrolero construido para Serv. Esp. San Antonio S.A. (R.E.Juárez).

El piezogenerador descrito queda fuera de las especificaciones mencionadas al principio en lo que concierne a la recolección de pequeñas energías parásitas ya que la erogación en potencia del mismo es de unas decenas de vatios. Estas cifras caen dentro de una nueva clase de recolectores de energías medianas y grandes, posiblemente desarrollados por el entusiasmo producido por los pequeños ya que la tecnología utilizada en ellos se basa en principios bien establecidos y dispositivos también conocidos desde hace años.

Otro ejemplo de mayor potencia es un proyecto de la firma israelí Innowattech Ltd. Esta compañía surge en Ra'anana, de un proyecto iniciado en Febrero de 2009 como experiencia piloto en el Instituto Israelí de Tecnología Technion de Haifa por un grupo dirigido por el Prof. Haim Abramovich. Se intenta recuperar parte de la

energía utilizada en el desplazamiento vertical del piso de una carretera por la presión generada por el peso de los vehículos que circulan por ella. Esta energía es usualmente disipada en calor y en la deformación permanente del piso según la estructura del mismo. Naturalmente esto es también aplicable a los ferrocarriles. Cualquiera que haya observado en un paso a nivel como se hunden los rieles y los durmientes ante el paso de los vagones puede imaginar que las energías en juego son considerables. Los materiales cerámicos piezoeléctricos en este caso tienen la ventaja de su considerable rigidez. Parte del éxito del rendimiento dependerá de la consistencia del terreno ubicado debajo de los cerámicos. Actualmente el Prof. Abramovich es además el ejecutivo en jefe y co-fundador de Innowattech.

De acuerdo a la firma se espera una generación de 250Kwh por cada hora de tránsito de 600 a 800 camiones pesados o autobuses en promedio, a lo largo de una distancia de 1km, trecho en el cual están colocados los generadores (ref.13). También brindan cifras mucho mayores para ser obtenidas en un futuro cercano. Este sistema permite alimentar instalaciones a la vera del camino, a la vez que proveen iluminación para distintos usos independizándose de los tendidos de cables desde lugares lejanos para esos menesteres.

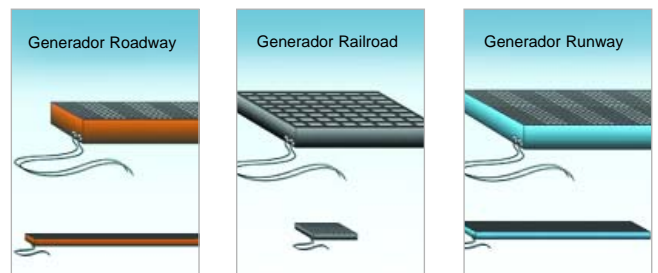


Fig. 3 Esquema de las placas generadoras para caminos, ferrocarriles, sendas peatonales y autopistas. Innowattech (Ref.13)

Los cerámicos piezoeléctricos tienen excelentes propiedades como recolectores de energía pero la clásica rigidez del cerámico restringe la gama de aplicaciones. Elementos vibrantes que tienen gran amplitud de desplazamiento presentan dificultades para la captura de su energía mediante piezos. Se pueden usar los flexores hasta cierto punto y sino se suele recurrir a conexiones mecánicas como palancas, levas, etc. para su acople efectivo. Lo ideal en este sentido es combinar flexibilidad con las excelentes propiedades piezoeléctricas del PZT. Existen otros materiales como el polímero de difluoruro de polivinilo (PVDF) que es piezoeléctrico y flexible, pero su performance es inferior a la del PZT y tiene mayores limitaciones con la temperatura. Esto ha sido motivo de estudio por lo menos desde hace 4 décadas buscando distintas combinaciones que nunca ofrecieron una adecuada satisfacción para las necesidades mencionadas. Recién en los últimos años han aparecido fibras cerámicas de PZT de buenos resultados, algo que ya era muy conocido en los refractarios y en las mallas cerámicas para reforzar materiales. Las dificultades estriban en que las propiedades electromagnéticas de la cerámica "electrónica" son extremadamente sensibles no sólo a la estructura cristalina sino también a la microestructura del material y compatibilizar estos factores con las propiedades de una fibra no es tarea fácil. Se puede apreciar esto en el sostenido pero lento avance en los cables de superconductores de alta temperatura.

Merecen mencionarse los recolectores fabricados por la firma Advanced Cerametrics (ref.14) que son utilizados entre otros por Ambiosystems LLC(ref.15) que los incorpora en módulos que recolectan la energía, la guardan, y con ella operan diversos sensores cuyos datos son guardados y enviados por un transmisor de RF cuando el módulo es interrogado desde las cercanías. Un típico caso son los puentes cuyas vibraciones alimentan los circuitos que miden diversos parámetros importantes para la seguridad de la cons-



Fig.4. Piezoelementos recolectores de energía en base de fibras cerámicas. Advanced Cerametrics Inc.(ref. 14)

trucción sin necesidad de ser alimentados expresamente desde el exterior o a partir de baterías que necesiten reposiciones periódicas. La tecnología para producir fibras cerámicas de PZT es un logro muy importante que seguramente incrementará los usos y aplicaciones de recolectores energéticos de diverso tipo. Existe sin embargo, otra frontera más hacia la miniaturización y la extracción de energía a partir de los más sutiles y habituales movimientos. Esa frontera la constituyen los nanomateriales y las técnicas para producirlos. Actualmente los ejemplos son de materiales monocristalinos por lo tanto no se los puede calificar de cerámica. Por otro lado no son dispositivos ya desarrollados como la mayoría de los que se trataron hasta ahora sino de aquellos que están un paso más atrás ya que residen en ese indefinido terreno situado entre la ciencia y la tecnología. Es muy vasta el área de trabajos de investigación y desarrollo en estos temas, se mencionarán sólo algunos de los que han logrado más popularidad pero sólo como ejemplo de las investigaciones que se llevan a cabo.

Existe una interesante línea de trabajos del Prof. Zhong Lin Wang (ref. 16 y 17) de la Facultad de Ingeniería y Ciencias de Materiales del Instituto de Tecnología de Georgia (EE.UU.). Entre los diversos temas de los que se ocupa su grupo están unos "peines" que logran formar con nanovarillas de óxido de Zinc (ZnO) crecidas a partir de un proceso sólido -gaseoso de formación de nanocristales de este material. El ZnO es un material piezoelectrico y semiconductor. Sus propiedades piezoelectricas no están al nivel del PZT, pero es mucho más sencillo de trabajar para depósitos o crecimiento de cristales. Fue usado en alguna época en líneas de retardo ultrasónicas de cuarzo. Las varillas generan cargas eléctricas cuando se las dobla: la cara en compresión tiene cargas negativas y la que sufre elongación, positivas. Sobre las varillas han colocado un electrodo dentado (zig-zag) rígido de platino, de manera que al oscilar en dirección perpendicular a las varillas las dobla y cuando toca la parte negativa circula la corriente; si toca la positiva hay un efecto de diodo de Schottky y no circula, por lo tanto la corriente generada al conectarle una carga tiene siempre el mismo sentido, no hay necesidad de rectificar (fig. 5). Si en cambio la varilla es comprimida en su eje vertical genera en su extremo superior cargas negativas y también circula la corriente. Una idea muy ingeniosa. El dispositivo construido tiene 2 mm² de superficie. Su generación de energía es baja, pero no todas las varillas están contribuyendo actualmente. Uno de sus posibles usos es como generador de energía para micro dispositivos implantados en el cuerpo humano, evitando las baterías. También han desarrollado estas nanovarillas algo más grandes formando otros tipos de generadores.

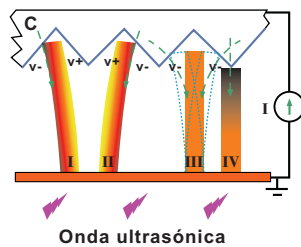


Fig. 5 Nanogenerador de continua con nanovarillas de ZnO.(Z.L.Wang, ref. 17)

Otro dispositivo con pautas de diseño generales es el elaborado por personal de los departamentos de Ingenierías Mecánica y Eléctrica de la Universidad de Princeton y de la División de Química e Ingeniería Química del Instituto de Tecnología de California (ref.18). El concepto fundamental es también usar fibras cristalinas. En este caso se usa el PZT crecido sobre un sustrato cristalino de MgO por medio del sputtering (chisporroteo) de Radio Frecuencia, uno de los pocos métodos que permiten depositar películas delgadas de PZT. El sustrato es recubierto previamente con una película (stencil) que posee un diagrama recortado en él, como el caso de la serigrafía. En este caso está rayado en forma de cintas paralelas.

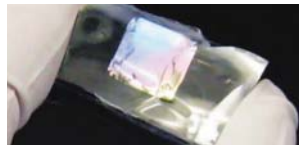
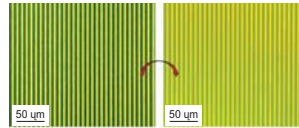
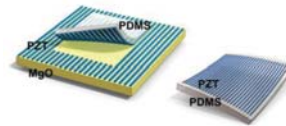


Fig. 6 Las etapas de fabricación de la "piezogoma"(Yi Qi et al, ref. 18)

El stencil es disuelto con acetona y ultrasonido, quedando un arreglo de nanocintas separadas entre ellas y depositadas sobre el MgO. Posteriormente, después de calentar el conjunto a 750°C para asegurar la estructura cristalina deseada, el MgO es atacado con ácido fosfórico caliente y las nanocintas transferidas (fig.6) a una plancha de polidimetilsiloxano (PMDS) con lo cual queda una superficie elástica con un fino peine de cintas de PZT que, dado su pequeño grosor, tienen suficiente flexibilidad. Como se puede apreciar estos son dispositivos de laboratorio y tienen por delante un camino no exento de dificultades hasta llegar a ser productos confiables con una complejidad y costo de producción aceptable. Éste es el ámbito de la tecnología.

Conclusión:

Se ha pasado revista a algunos dispositivos tanto experimentales como comerciales que utilizan diversas configuraciones de materiales piezoelectricos cerámicos y cristalinos para la recolección de energías parásitas o desperdiciadas con rendimientos sumamente interesantes que van desde los cientos de Kilovatios a milivatios o aún menores en los dispositivos nanocristalinos de los que se brinda ejemplos típicos de los trabajos en curso actualmente. Es muy importante tomar conciencia de la cantidad de energías desperdiciadas que se disipan, parte de la cual se podría volver a recuperar con una variedad de recolectores en existencia actualmente.

Referencias

- 1) J. González, A. Rubio, F. Moll, "Human powered piezoelectric batteries to supply power to wearable electronic devices", *Electronic Engineering Department, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España.*
- 2) J. Paradiso, T. Starner, *Pervasive Computing*, Enero-Marzo 2005, págs.18-27.
- 3) N.S. Shenck and J.A. Paradiso, *IEEE Micro*, vol. 21, no. 3, 2001, págs. 30-42.
- 4) R. E. Juárez, *Cerámica y Cristal* 135, Feb.2004, págs. 40-41.
- 5) R. E. Juárez, *Cerámica y Cristal*, 139, Marzo 2007, págs.106-108.
- 6) T. Starner, *IBM Systems Journal*, Vol. 35, Nº 3 & 4, (1996), págs. 618-629.
- 7) Kymissis, Kendall, Paradiso, Gershendfel, *Proc. 2nd IEEE Int. Conference on Wearable Computers* (1997) pags. 52-55
- 8) N. Shenck, *MS thesis, Dept. of Electrical Eng. and Computer Science, MIT, Cambridge, Mass., 1999.*
- 9) <http://nextbigfuture.com/2009/11/converting-wasted-kinetic-energy-into.html>
- 10) *La Nación* (págs. 1 y 9) 31/08/04 y *Bs. Aires Herald* (pág. 8) 21/09/04.
- 11) R. E. Juárez, *Cerámica y Cristal*. Vol.S 136, Septiembre 2004, pág. 44.
- 12) U.S. Patent application Nº US 2006/0027400 A1.
- 13) <http://www.innowattech.co.il>
- 14) <http://www.advancedcerametrics.com>
- 15) <http://www.ambiosystems.com>
- 16) Z. L. Wang, J. Song, *Science*, 14 April 2006: Vol. 312. no. 5771, pp. 242 - 246.
- 17) X. Wang, J. Song, Z. L. Wang, *Science*, 6 April 2007: Vol.316, pp.102-105.
- 18) YiQi, N.T. Jafferis, K. Lyons, Jr., C. M. Lee, H. Ahmad, M. C. McAlpine, *Nano Lett.*, 2010, 10 (2), pp 524-528.