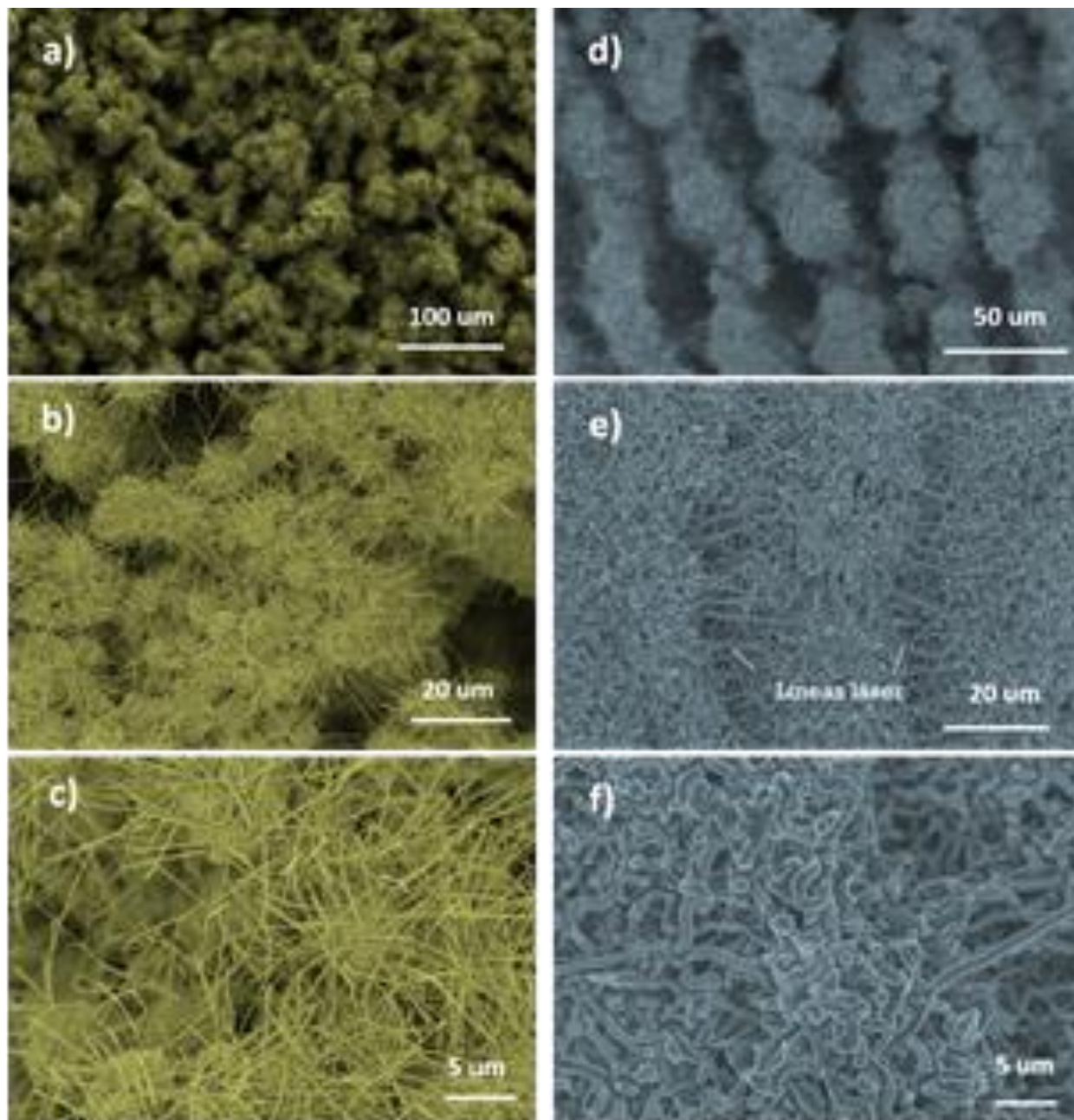


Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES



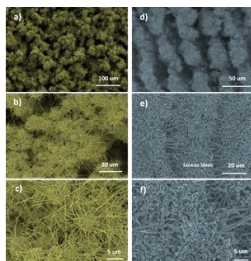


Imagen de Portada:

Estructuras con rugosidades a diferentes escalas a partir de sustratos metálicos con patrones marcados en su superficie gracias a un láser de micromecanizado.

“Fabricación de nanomateriales 1D y 3D para el desarrollo de nanogeneradores piezoeléctricos y triboeléctricos”.

X. García Casas, A. Borrás, A. Barranco; L.M. Martínez-Tejada

Editor

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

Secretaría

Anna Muesmann. *SOCIEMAT. Madrid. España.*

Junta Directiva de SOCIEMAT

(pendiente de aprobación en la próxima Asamblea de Sociemat)

Presidente:

Juan José de Damborenea González

Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Presidente Saliente:

Paloma Fernández Sánchez

Vocales:

M^a Victoria Biezma Moraleda

Jordi Díaz Marcos

Teresa Guraya Díez

Marta Mohedano Sánchez

Jon Molina Aldareguia

Sergio Molina Rubio

Alberto Palmero Acebedo

Jose Ygnacio Pastor Caño

Gloria Pena Uris

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

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

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R^o Nacional de Asociaciones del

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

ÍNDICE

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2020

Fabricación de nanomateriales 1D y 3D para el desarrollo de nanogeneradores piezoeléctricos y triboeléctricos

X. García Casas; A. Borrás; A. Barranco; L.M. Martínez-Tejada 1

Materiales zeolíticos como catalizadores en reacciones de interés medioambiental

L. A. Luque Álvarez; L. F. Bobadilla; F. Romero Sarria 5

Inspecciones por ultrasonidos orientadas por los datos para materiales compuestos

J. I. Caballero; C. D. Martínez; F. Ballesteros 9

Desarrollo y caracterización de electrolitos sólidos poliméricos para supercondensadores multifuncionales

A. del Bosque; B. K. Muñoz; M. Sánchez; A. Ureña 13

Determinación de las propiedades mecánicas y térmicas del poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) con nanopartículas de hidroxiapatita para su uso en regeneración ósea

J. Ivorra-Martínez; T. Boronat Vitoria; L. Quiles-Carrillo; S. Torres-Giner; J. A. Covas 17

EDITORIAL

Bienvenidos a un nuevo número de nuestra revista Material-ES, que llega al volumen nº 5 gracias a vuestro apoyo continuado y al interés y calidad de las contribuciones que seguís enviando y que rogamos sigáis enviando. Nos llena de orgullo y satisfacción comprobar que nuestra revista se va afianzando entre socios y amigos de Sociema y es ya una de las secciones más visitadas en la página web, habiéndose registrado unas 3000 descargas durante 2020.

Después de casi un año de convivencia con la pandemia parece claro que hemos de adoptar nuevas costumbres y formas de encararnos a la realidad cotidiana. Eso incluye, lamentablemente, la cancelación del Congreso Nacional de Materiales 2021, pospuesta ya en 2020, que se iba a celebrar en Málaga. Hemos intentado mantener la ilusión y la esperanza pero finalmente, la realidad se nos ha impuesto en toda su crudeza y nos ha forzado a cancelarlo, muy a nuestro pesar. No obstante, lejos de desmoralizarnos hemos comenzado ya con la organización del próximo Congreso Nacional de Materiales de 2022, que tendrá lugar en Ciudad Real, si la situación lo permite. Esperemos que para entonces hayamos alcanzado niveles de inmunidad y vacunación adecuados para poder celebrar el congreso de forma presencial y con todas las garantías de salud. Asimismo, queda pendiente el espeto en Málaga, por lo que el comité organizador de CNMAT-Málaga volverá a presentar su candidatura para un futuro cercano.

En cualquier caso, y pese a la pandemia, no hemos estado parados este año y hemos podido realizar nuestras actividades habituales, destacando el Día Mundial de los Materiales, que se celebró el día 8 de noviembre de 2020 de forma virtual con interesantes presentaciones a cargo del Prof. J.J. Damborenea, Presidente de Sociemat, la Dra. E. Tejado de la UPM y el Dr. J. Díaz Marcos, ganador del Premio Sociemat a la Difusión y Educación Científica en Materiales. En el mismo acto, Claudia Vázquez Sanz, ganadora del Premio SOCIEMAT Caja de Ingenieros Mejor Trabajo Fin de Grado en Ingeniería en Materiales 2020, presentó su trabajo. Una parte esencial del acto fue la presentación de los trabajos finalistas del Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo Fin de Máster en Ciencia de Materiales. En este número nos satisface enormemente publicar los mejores trabajos presentados al concurso de Trabajos de Fin de Máster, que no solo demuestran una calidad excepcional sino un nivel de motivación y novedad científica encomiables. Nuestra más sincera enhorabuena a todos los estudiantes que con su altísimo nivel nos han dado a conocer sus trabajos y, nuestra felicitación al ganador de esta edición, Xabier García Casas.

Por último, queríamos desde estas páginas felicitar a la nueva Junta Directiva, pendiente de nombramiento en la próxima Asamblea de SOCIEMAT. En la nueva Junta se mantienen los cargos de Presidente (Juan José de Damborenea), Vicepresidente (Rodrigo Moreno), Secretaria (Gloria Rodríguez) y Presidenta Saliente (Paloma Fernández), y aumenta el número de vocales, que son M^a Victoria Biezma Moraleda, Jordi Díaz Marcos, Teresa Guraya Díez, Marta Mohedano Sánchez, Jon Molina Aldareguia, Sergio Molina Rubio, Alberto Palmero Acebedo, Jose Ygnacio Pastor Caño, Gloria Pena Uris y Daniel Sola Martínez.

Premio SOCIEMAT Mejor Trabajo de Fin de Máster en Ingeniería en Materiales 2020

FABRICACIÓN DE NANOMATERIALES 1D Y 3D PARA EL DESARROLLO DE NANOGENERADORES PIEZOELECTRICOS Y TRIBOELECTRICOS

X. García Casas^{1,2}, A. Borrás¹, A. Barranco¹, L.M. Martínez-Tejada²

¹Grupo Nanotecnología de Superficies y Plasma, Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (CSIC-US), C/Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla, xabier.garcia@icmse.csic.es

²Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Sevilla, Avda. Reina Mercedes s/n, 41012 Sevilla

Resumen: Se han estudiado y desarrollado dispositivos de captación de energía ambiental con la intención de generar energía eléctrica capaz de alimentar dispositivos microelectrónicos a partir de estímulos mecánicos. Se propuso un nanogenerador híbrido piezoelectrico-triboelectrico basado en una arquitectura 3D core@multishell de ZnO como material funcional piezoelectrico. Se llevó a cabo la optimización sucesiva y comparada de los dispositivos propuestos y se caracterizó su respuesta eléctrica ante diferentes estímulos manuales, vibracionales y de interacción con líquidos. Los dispositivos optimizados fueron capaces de utilizarse en circuitos reales a partir de una activación manual.

Palabras clave: TENG, PENG, Nanoestructura híbrida, Sistemas inteligentes, Energía limpia, Mojado controlable.

1. INTRODUCCIÓN.

La tendencia de uso y producción de dispositivos microelectrónicos inalámbricos, conectados a internet y *wearables* está al alza y es un reclamo para los consumidores de tecnología de todo el mundo. Si se cumplen las previsiones, en 2025 se llegará a los 75 mil millones de dispositivos conectados en el mundo [1]. Con el paradigma actual del internet de las cosas (IoT) [2], las ciudades inteligentes o las redes de sensores remotas (WSN) [3], surge la pregunta de cómo alimentar eléctricamente toda esta tecnología, y resulta claro que con esta enorme cantidad de dispositivos, un suministro basado en sustitución de pilas o recarga de baterías no es adecuado ni a nivel de mantenimiento ni a nivel ambiental. Una posible solución a este problema la proponen los sistemas captadores de energía ambiental o *energy harvesters* [4]. Esta nueva tecnología aspira a utilizar la energía residual y desaprovechada del entorno, como vibraciones, luz, fluctuaciones de temperatura u ondas electromagnéticas para obtener una corriente eléctrica capaz de alimentar a los dispositivos microelectrónicos en todo momento [5-7].

La tendencia actual de las tecnologías de captación energética es utilizar fenómenos físicos diferentes para captar energía más eficientemente y dando lugar a sistemas híbridos. Los nanogeneradores son un grupo de interés entre los captadores de energía, y que se basan en las variaciones de polarización en materiales dieléctricos a través de diferentes efectos físicos como el piroelectrico, el piezoelectrico o el triboelectrico para generar a una potencia eléctrica [6-8].

Como objetivo, este trabajo se propone el desarrollo de nanogeneradores híbridos reales y su optimización sucesiva. De esta manera, mostraremos por primera vez un nanogenerador híbrido piezoelectrico-triboelectrico basado en una arquitectura core@multishell de óxido de

zinc, y optimizado con una derivatización superficial que también se tratará de aplicar a la captación de energía cinética de gotas de agua.

2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Los nanohilos piezoelectricos *core@multishell* se fabricaron siguiendo la metodología recientemente publicada por el grupo Nanotecnología de Superficies y Plasma [9] y cuyo protocolo de fabricación se esquematiza en la Figura 1. Se fundamenta en el uso de nanohilos monocristalinos orgánicos como plantilla unidimensional (y *core* o núcleo) que soporta la nanoestructura. Los nanohilos orgánicos compuestos de ftalocianina libre se forman por autoensamblado pi-pi en un proceso de transporte en fase vapor. La *multishell* elegida se compone de una capa conformal conductora de plata depositada por *DC sputtering* y una capa piezoelectrica policristalina de óxido de zinc crecida por *PECVD*. Una vez que se obtienen los nanohilos ya funcionales, estos se embuten en una matriz polimérica



Figura 1. Síntesis de nanohilos piezoelectricos embutidos en PDMS. Estas estructuras serán la base de los nanogeneradores híbridos.

protectora de PDMS por *spin coating* y se derivatiza por *grafting* su superficie con cadenas fluorocarbonadas para maximizar la generación de carga por efecto triboeléctrico, así como controlar el mojado superficial. Una vez fabricadas las superficies nanoestructuradas sobre un sustrato con una superficie conductora, se ensamblaron en los dispositivos finales. Se partió de dos tipos diferentes de diseño de dispositivos, uno basado en contacto sólido-sólido cuya configuración fue de tipo contacto-separación vertical (CS), y otro de triboelectrificación líquido-sólido con configuración electrodo simple (SE) tal y como se muestran en el esquema de la Figura 2.

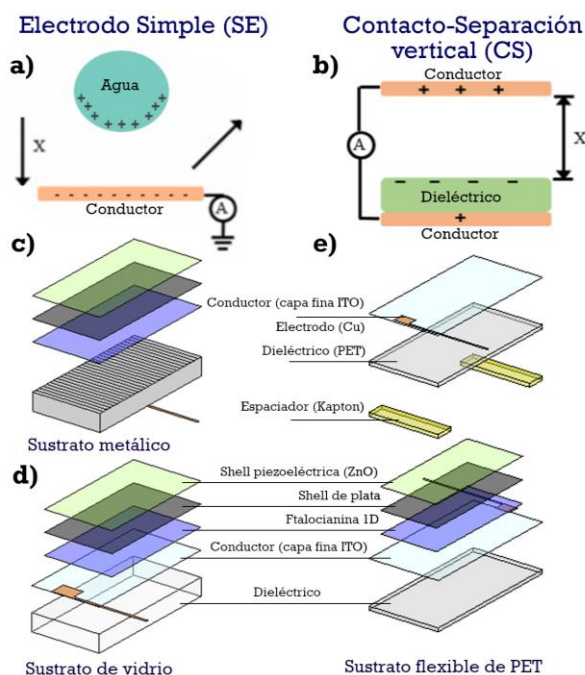


Figura 2. Esquema de los dispositivos fabricados. Esquema de funcionamiento de TENG de electrificación líquido-sólido en configuración SE (a) y dispositivos fabricados en modo SE: sobre sustrato metálico con un patrón micrométrico marcado con láser (c) y sobre vidrio plano con una capa fina de ITO (d). Esquema de funcionamiento de TENG de electrificación sólido-sólido en configuración CS (b) y dispositivo fabricados con dos sustratos flexibles ITO/PET (e).

Para el estudio adecuado de la optimización de dispositivos que se pretende, se ha analizado la afectación de cada uno de los pasos de la síntesis de la Figura 1 en el rendimiento del dispositivo final al fabricar conjuntos de diferentes dispositivos: completamente optimizado, sin derivatización del PDMS, sin derivatización ni electrodo interno de plata, y un último dispositivo de referencia sin nanoestructurar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para la caracterización estructural de los nanohilos *core@multishell*, se llevaron a cabo micrografías electrónicas de barrido (SEM) a cada paso del proceso de síntesis del material. Gracias a ellas se pudo estudiar

la afectación de los parámetros de crecimiento de cada capa en la densidad, longitud y morfología de las estructuras obtenidas, eligiendo las características más favorables para cada dispositivo en función de la electrificación en que se basara. De esta forma, una alta densidad de nanohilos embebidos en la matriz de PDMS tan solo con sus puntas al descubierto (Figura 3.c-d) se prefirió para el diseño de los dispositivos CS, mientras que una menor densidad de nanohilos largos y recubiertos de una fina capa conformal polimérica (Figura 3.a-b) permitió el control del mojado superficial en los dispositivos SE, pudiendo generar estructuras con rugosidades a diferentes escalas al partir de sustratos metálicos con patrones marcados en su superficie gracias a un láser de micromecanizado (Figura 4). Algunas de las micrografías de la estructura final obtenida se muestran en la Figura 3 y en la Figura 4.

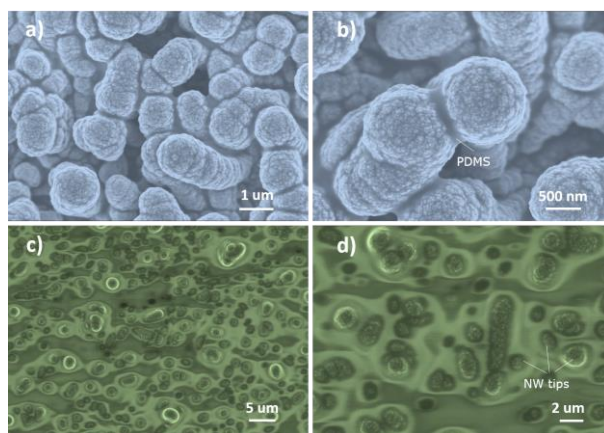


Figura 3. Micrografías SEM de las estructuras finales obtenidas. a,b) En la estructura elegida para la electrificación líquido-sólido se pueden observar los nanohilos finales con un recubrimiento fino conformal de PDMS. c,d) En la estructura elegida para la electrificación sólido-sólido los nanohilos se encuentran embebidos en la matriz polimérica, quedando únicamente al descubierto las puntas de estos.

Asimismo, la cristalinidad del óxido de zinc se caracterizó por difracción de rayos X (Bragg-Brentano), observándose que con velocidades adecuadas de depósito por PECVD (en torno a 7 nm/min en capa fina) se favorecía el crecimiento del material en dirección cristalina 002. Esto es de gran interés puesto que las deformaciones a lo largo del eje c son las que mayor respuesta piezoeléctrica producen en la estructura wurzita del ZnO obtenida.

La caracterización de la respuesta eléctrica de los dispositivos se llevó a cabo con un nanoamperímetro (Keithley 2635A) para medir las intensidades en cortocircuito, y con un osciloscopio digital (Tektronix TDS1052B) para registrar las tensiones en abierto. A los dispositivos de electrificación sólido-sólido se les aplicaron dos tipos diferentes de estímulo, bien manuales, bien vibracionales con ayuda de un par de altavoces y un generador de ondas. De esta manera se pudo comprobar como a medida que se optimizaba la estructura del material, se obtenía un incremento en los picos de corriente obtenidos para un mismo estímulo y

una respuesta más rápida del dispositivo al analizar la forma de la onda. La Tabla 1 recoge la comparativa de los picos de tensión en circuito abierto (V_{OC}) e intensidad en cortocircuito (I_{SC}) de cada tipo de dispositivo para el mismo tipo de estímulo mecánico.

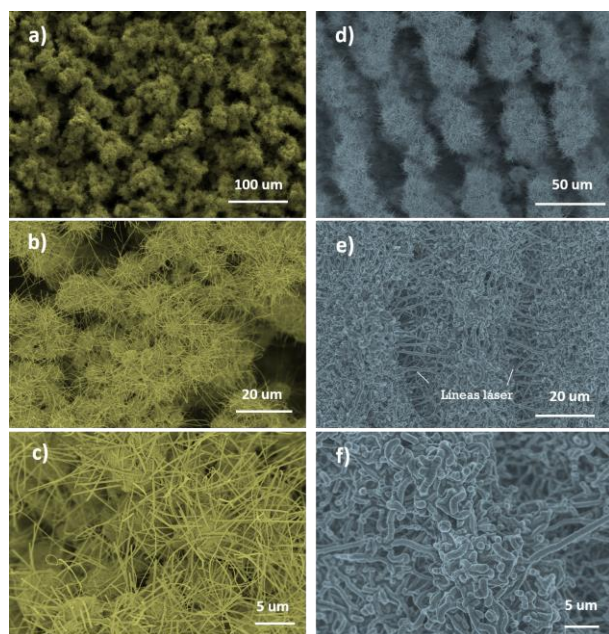


Figura 4. Micrografías SEM de las estructuras con rugosidades a dos escalas. La fabricación de las nanoestructuras soportadas sobre sustratos metálicos marcados con patrones micrométricos lleva a la formación de estructuras jerárquicas. a,b,c) Sustrato de Al 6061 a diferentes magnificaciones. d,e,f) Sustrato de acero inoxidable SS304 a diferentes magnificaciones.

Tabla 1. Picos de tensión en abierto V_{OC} e intensidad en corto I_{SC} de los dispositivos a cada paso de optimización ante idéntica activación manual.

Estructura del dispositivo	V_{OC} (V)	I_{SC} (μ A)
ONW@Ag@ZnO@PDMS F-grafted	74,4	0,3310
ONW@Ag@ZnO@PDMS	20,00	0,2416
ONW@ ZnO@PDMS	5,08	0,0905
Referencia sin nanohilos	1,00	0,0146

El dispositivo más optimizado, en activación manual simple, llegó a registrar picos de tensión en abierto de más de 70 V, lo que llevó a tratar de utilizarlo directamente como alimentación de un conjunto de LEDs. De esta manera, conectado directamente, se observó el parpadeo intermitente del LED al apretarlo manualmente, y conectándolo a un puente rectificador y un condensador, fue capaz de cargar este último lo suficiente para que en su descarga se encendiera una tira de unas decenas de LEDs como se puede apreciar en la Figura 5.

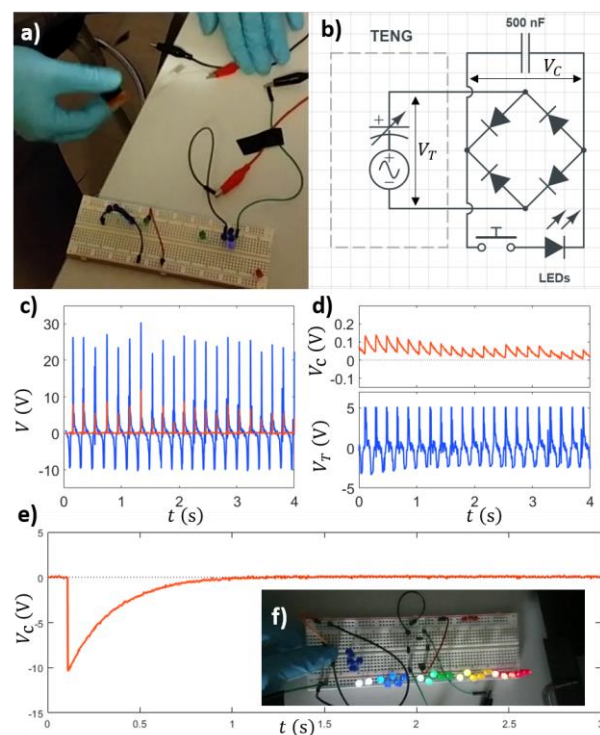


Figura 5. Encendiendo LEDs con TENGs. a) Con un LED conectado a ambos electrodos del TENG, se observan leves destellos al apretar el dispositivo. b) Circuito rectificador para la carga del condensador que enciende un conjunto de LEDs. c) V_C en azul y V_T en rojo cuando el condensador no está conectado. d) V_C en azul y V_T en rojo al cargar un condensador de 500 nF. e) Descarga del condensador. f) El flujo de corriente generado enciende todos los LEDs.

Los dispositivos basados en electrificación líquido-sólido, aunque todos hidrofóbicos debido a las cadenas fluorocarbonadas de la derivatización superficial llevada a cabo, mostraron diferentes características de mojado dependiendo de si el sustrato de partida era completamente plano (mojado tipo efecto pétalo, como se observa en la Figura 6.a) o si presentaba microrrugosidades (mojado tipo efecto loto, como se observa en la Figura 6.c). Los estímulos mecánicos a los que se sometió a estos dispositivos fueron el golpeteo de gotas de agua destilada deionizada sobre su superficie, o bien el salpicarle chorros de esa misma agua. Ambos tipos de estímulos produjeron respuestas eléctricas del orden del nanoamperio que se muestran en la Figura 6.

4.- CONCLUSIONES.

En el presente trabajo se han presentado los captadores de energía ambiental como una posible solución para la alimentación descentralizada de los dispositivos microelectrónicos de las ciudades inteligentes y del *IoT* del presente y del futuro, profundizando en un grupo de estos, los nanogeneradores. Basándose en el efecto triboeléctrico y el efecto piezoeléctrico del ZnO, se ha probado la viabilidad del desarrollo y optimización de nanogeneradores híbridos piezo-triboeléctricos con una estructura de nanohilos funcionales *core@multishell* piezoeléctricos, en diferentes configuraciones de

dispositivo, y tanto para la captación de energía mecánica de sólidos como la de gotas de agua.

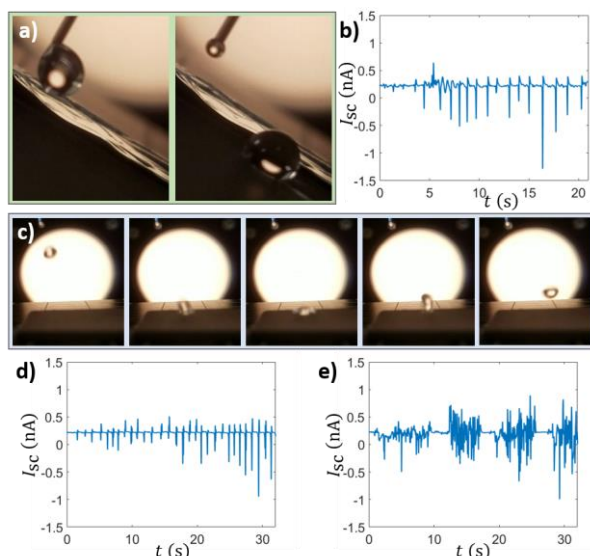


Figura 6. Propiedades de mojado y respuesta eléctrica de los dispositivos de electrificación líquido-líquido. a) El dispositivo con sustrato ITO/Vidrio presenta mojado pétalo ya que, a pesar del carácter hidrofóbico de la superficie, la gota no desliza. b) Respuesta de intensidad en corto del dispositivo ITO/Vidrio ante la caída de gotas de agua. c) El dispositivo con sustrato de acero inoxidable SS304 con un patrón micrométrico marcado por láser presenta mojado loto, observándose deslizamiento de la gota aún para ángulos menores a 10° . d) Respuesta de intensidad en corto del dispositivo SS304 ante la caída de gotas de agua. e) Respuesta de intensidad en corto del dispositivo SS304 ante la salpicadura intermitente de chorros de agua.

La elevada capacidad de captación de energía de los dispositivos desarrollados, que alcanzó picos de más de 70 V en circuito abierto y $0,5\mu\text{A}$ en cortocircuito, permitió alimentar y encender un conjunto de LEDs comerciales tan solo con la activación manual del nanogenerador. Asimismo, se pudieron controlar las características de mojado de los dispositivos basados en electrificación líquido-sólido y se puso de manifiesto con una prueba de concepto, la capacidad de obtener energía a partir de la caída de gotas de agua de este tipo de tecnología una vez que se optimice adecuadamente.

El bajo precio y el gran potencial de aplicabilidad de estos sistemas a la vida cotidiana y en la generación de energía sostenible y respetuosa con el medio ambiente, así como el éxito logrado en la utilización sinérgica de diferentes fenómenos físicos de manera conjunta para la generación de corriente de desplazamiento en sistemas híbridos, que llevó a una captación más eficiente de la energía mecánica, podrían hacer de este trabajo un buen punto de partida para el desarrollo tecnológico de este tipo de nanogeneradores, puesto que todas las técnicas de síntesis, crecimiento de capa fina en vacío y fabricación utilizadas son compatibles con un escalado industrial directo.

5.- REFERENCIAS

- [1] Statista: <https://www.statista.com/statistics/471264/iot-number-of-connected-devices-worldwide/>.
- [2] Georgiou, K. et al., "The IoT Energy Challenge: A Software Perspective", Ed. IEEE Embedded Systems Letters 10, 53–56, 2018.
- [3] Singh, J. et al., "A survey and taxonomy on energy management schemes in wireless sensor networks", Ed. Journal of Systems Architecture 111, 101782, 2020.
- [4] Shaikh, F.K. y Zeadally, S., "Energy harvesting in wireless sensor networks: A comprehensive review", Ed. Renewable and Sustainable Energy Reviews 55, 1041-1054, 2016.
- [5] Wang, Z.L., "On Maxwell's displacement current for energy and sensors: the origin of nanogenerators.", Ed. Materials Today 20, 74-82, 2017.
- [6] Wu, C. et al., "Triboelectric Nanogenerator: A Foundation of the Energy for the New Era.", Ed. Advanced Energy Materials 9, 1-25, 2019.
- [7] Tang, W. et al., "Recent Progress in Power Generation from Water/Liquid Droplet Interaction with Solid Surfaces.", Ed. Advanced Functional Materials 29, 1-13, 2019.
- [8] Wang, Z.L., "On the first principle theory of nanogenerators from Maxwell's equations.", Ed. Nano Energy 68, 104272, 2020.
- [9] Filippin, A.N. et al., "3D core-multishell piezoelectric nanogenerators", Ed. Nano Energy 58, 476-483, 2019.

MATERIALES ZEOLÍTICOS COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE INTERÉS MEDIOAMBIENTAL

Ligia Amelia Luque Álvarez, Luis F. Bobadilla y Francisca Romero Sarria

Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro Mixto CSIC – Universidad de Sevilla), Av. Américo Vespucio 49, 41092 Sevilla (España), ligluqalv@alum.us.es

Resumen: Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructura microporosa que presentan importantes aplicaciones en catálisis heterogénea. En este trabajo se han sintetizado y caracterizado una serie de zeolitas tipo mordenita intercambiadas parcialmente con cobre. Cabe destacar que el método de síntesis utilizado no requiere Agente Director de Estructura (ADE) y, por tanto, no utiliza moléculas orgánicas perjudiciales para el medio ambiente. De los materiales preparados, se ha seleccionado el más adecuado para llevar a cabo un estudio mecanístico de la reacción de carbonilación de metanol aplicando la metodología *operando* DRIFTS-MS. Los resultados obtenidos demuestran que estos materiales presentan un mecanismo bifuncional en el que juegan un papel fundamental los centros ácidos y los centros redox.

Palabras clave: zeolitas, mordenita (MOR); catálisis, carbonilación de metanol, *operando* DRIFTS-MS

1. INTRODUCCIÓN

La inserción de grupos carbonilo en moléculas orgánicas para producir compuestos de valor añadido es un proceso crucial en la industria química. Un ejemplo típico de tales procesos es la reacción de carbonilación de metanol para producir ácido acético o acetato de metilo. Durante más de 50 años, esta reacción se ha llevado a cabo industrialmente a través de los procesos Monsanto y BP Cativa™ mediante el uso de catalizadores homogéneos basados en metales nobles (Ir y Rh) y un haluro de metilo (CH₃I) como agente promotor. La conciencia medioambiental de la sociedad actual, así como la necesidad de reducir los costes y los tiempos de producción, ha llevado a la búsqueda de procesos más sostenibles basados en catalizadores sólidos fácilmente reutilizables. En este contexto, los materiales basados en zeolitas dopadas con metales de transición presentan un especial interés para llevar a cabo esta reacción [1]. Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos que cuando se intercambian parcialmente con un metal de transición presentan un carácter bifuncional; es decir, tienen sitios ácidos, donde ocurre la deshidratación del metanol, y sitios metálicos redox en los que se activa el CO facilitando su inserción en los grupos de metilo (-CH₃) adsorbidos en un sitio ácido vecino [2]. Dado que las zeolitas tienen sitios de ácidos de Brønsted y pueden incluirse sitios metálicos en la estructura porosa, estos materiales parecen ser adecuados para su uso en reacciones de carbonilación [3]–[5].

En 1984, Fujimoto *et al.* [6] utilizaron por primera vez zeolitas parcialmente intercambiadas con cobre (Cu-H-ZSM-5 y Cu-H-MOR) en la reacción de carbonilación de metanol. A mediados de los noventa, investigadores de BP Chemicals reexaminaron el rendimiento catalítico utilizando como catalizadores H-MOR y Cu-H-MOR en

dicha reacción lográndose rendimientos notables en el catalizador Cu-H-MOR [7]. Desde entonces, las zeolitas tipo mordenita han sido ampliamente estudiadas con el objetivo de correlacionar la topología característica de estos materiales con su actividad catalítica [8], [9].

En este trabajo, se ha preparado una serie de zeolitas tipo mordenita usando un método hidrotermal libre de *template* e intercambiadas con cobre. Para evaluar el comportamiento de estos materiales en condiciones de trabajo, la reacción de carbonilación de metanol fue seguida en la superficie del sólido mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFTS), y la fase gas fue analizada *on-line* por espectrometría de masas (MS) para conocer al mismo tiempo la actividad catalítica aplicando de esta forma una metodología *operando*. Este estudio forma parte de un proyecto más amplio sobre la valorización del CO₂, en el que el metanol y el CO se obtienen mediante hidrogenación de CO₂ con hidrógeno renovable. Este enfoque es fundamental para lograr una economía circular de CO₂.

2. METODOLOGÍA

Mediante un método de síntesis hidrotermal en ausencia de *template* descrito previamente en la bibliografía [10], se preparó una serie de zeolitas tipo mordenitas en su forma sódica con las composiciones molares y la relación X = Si/Al mostradas en la tabla 1. Las mordenitas en su forma protónica (H-MOR-X) se prepararon mediante intercambio catiónico con cloruro de amonio y posterior calcinación. Finalmente, las zeolitas en su forma protón-cobre fueron preparadas mediante un proceso intercambio catiónico con acetato de cobre (II) hidratado de acuerdo a un procedimiento previamente reportado en bibliografía [11]. Todas las

muestras obtenidas se calcinaron a 550 °C durante 3 h con una rampa de calentamiento de 2 °C min⁻¹.

Tabla 1. Composición molar variando la relación Si/Al

X = Si/Al	Composición molar
10	6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ ; 20SiO ₂ ;780H ₂ O
12	6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ ; 24SiO ₂ ;780H ₂ O
15	6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ ; 30SiO ₂ ;780H ₂ O
20	6Na ₂ O:Al ₂ O ₃ ; 40SiO ₂ ;780H ₂ O

Los materiales preparados fueron caracterizados mediante adsorción de N₂, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción *in situ* de CO a 77 K seguida por espectroscopía infrarroja (FTIR). Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno se midieron a la temperatura del nitrógeno líquido (77K) en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las propiedades texturales se estudiaron usando los métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Barret-Joyner-Halenda (BJH). Inicialmente, la muestra se desgasificó durante 4 horas a 250°C en vacío. La difracción de rayos X se llevó a cabo usando un difractómetro X'Pert Pro PANalytical con radiación Cu K α (40 mA, 45 kV) en un rango de 2 θ comprendido entre 10-80°. Para la obtención de las micrografías se utilizó un microscopio HITACHI S-4800 SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy-Field Emission Gun), equipado con detectores de electrones secundarios y retrodispersados para el análisis elemental en la superficie del material.

El estudio de adsorción *in situ* de CO a una temperatura de 77 K mediante espectroscopía IR en modo transmisión fue llevado a cabo usando una línea de vacío. La muestra se coloca en una celda en forma de una pastilla de 16 mm de diámetro, y, tras un pretratamiento previo de 12 h a 200 °C en un vacío de 10⁻⁵ mbar, el CO se introdujo en pequeñas dosis a 77 K hasta alcanzar la saturación. Para cada dosis de CO, se registró un espectro en un espectrofotómetro THERMO NICOLET Avatar 380, equipado con un detector DTGS/KBr. En cada espectro se acumularon 128 scans a una resolución de 4 cm⁻¹.

Los estudios *operando* DRIFTS/MS se llevaron a cabo en un equipo que consta de un sistema de controladores de flujo másico y mezcladores que permiten preparar las corrientes usadas tanto en la activación del catalizador (Ar) como en la reacción (CO+ Metanol +Ar). El estudio fue realizado en un sistema óptico Praying Mantis (Harrick) con ventanas de ZnSe que soporta una celda de reacción de alta temperatura donde se sitúa la muestra (40 mg). Los espectros fueron tomados con una resolución de 4 cm⁻¹ y un barrido promedio de 64 scans usando un espectrómetro Thermo Nicolet iS50 FTIR equipado con un detector MCT enfriado con nitrógeno líquido. Los espectros fueron corregidos con un background tomado inicialmente en el espectrómetro usando un espejo de aluminio; y todo el tratamiento matemático de los espectros fue realizado en el software OMNIC versión 9.0. La fase gas fue analizada *on-line* mediante espectrometría de masas acoplada al equipo de

IR. De acuerdo con el protocolo experimental seguido, se llevó a cabo un pretratamiento inicial de la muestra consistente en la activación *in situ* a 350 °C con un flujo de Ar de 25 mL min⁻¹ con objeto de eliminar el agua absorbida y deshidratar completamente la zeolita. A continuación, se enfrió el sistema a 200 °C y se llevó a cabo la reacción de carbonilación a presión atmosférica pasando por la celda un flujo de 30 mL min⁻¹ del 17 % v/v de CO en Ar saturado en metanol. El tiempo de reacción fue de 60 min y durante todo el periodo se tomaron espectros IR de forma continua. Asimismo, se realizó el mismo procedimiento para llevar a cabo la reacción de deshidratación de metanol.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estructura, morfología y propiedades texturales

La estructura de los materiales sintetizados fue analizada por DRX y se observó que los catalizadores en su forma sódica con una relación Si/Al de 10, 12 y 15 presentaron una estructura cristalina tipo mordenita (JCPDS: 043-0171). Posteriormente, un estudio de las propiedades estructurales de las muestras H-MOR-X y Cu-H-MOR-X (con X = 10, 12 y 15) por DRX reveló que, tras los intercambios y calcinación, la estructura cristalina de la mordenita se mantuvo, no observándose agregados de cobre. Esto permite suponer que el metal estaba altamente disperso en las cavidades del material.

El análisis de la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM, figura 1) de las muestras obtenidas revela que los cristales poseen la forma característica de las mordenitas según las condiciones de síntesis; esto es, con forma de aguja elongada en el eje z [12]. Asimismo, tras el intercambio con cobre no se inducen cambios significativos de las partículas.

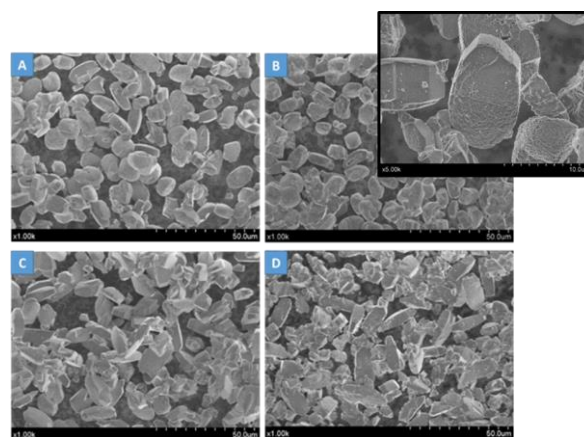


Figura 1. Micrografías SEM de las muestras H-MOR-10 (A); Cu-H-MOR-10 (B); H-MOR-15 (C); Cu-MOR-15 (D)

En la tabla 2 vienen recogidas las propiedades texturales, observándose que los materiales presentan altos valores de superficie específica. Asimismo, tanto el volumen de poro como la superficie específica del material aumentan cuando el cobre está presente. Esto podría ser debido a un fenómeno previamente descrito [13] conocido como “respiración de las zeolitas”.

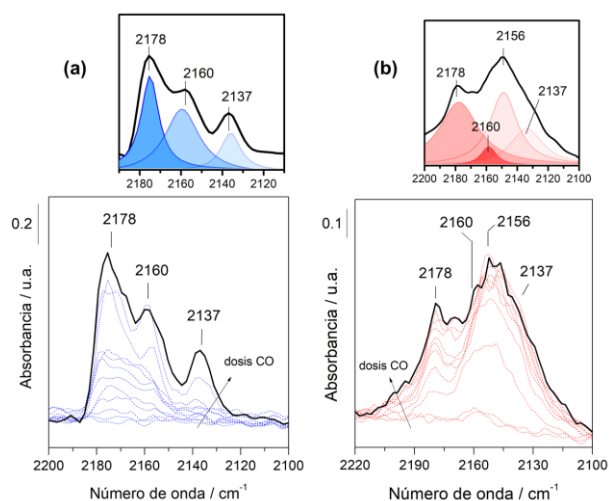
Tabla 2. Datos fisisorción de N₂ sobre las muestras dopadas

	S _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (nm)
Cu-H-MOR-15	353	0.158	1.88
H-MOR-15	232	0.105	1.87
Cu-H-MOR-10	271	0.122	1.91
H-MOR-10	217	0.099	1.91

Para el siguiente estudio, se ha seleccionado la mordenita Cu-H-MOR-15 debido a que presenta la mayor superficie específica y tiene una relación Si/Al que proporciona la acidez adecuada para llevar a cabo la reacción de carbonilación de metanol.

Estudio *in situ* FTIR de la interacción de CO a 77 K

La adsorción de CO a 77 K seguida por espectroscopía FTIR es una técnica muy utilizada para la caracterización de superficies sólidas debido a la posibilidad de interacción del CO con los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. Como puede observarse en la figura 2, en ambas muestras aparecen tres bandas a 2137, 2160 y 2178 cm⁻¹, mientras que en la muestra Cu-H-MOR aparece una banda adicional a 2156 cm⁻¹. La banda a 2137 cm⁻¹ se puede atribuir al CO fisisorbido en el interior de los poros de la zeolita [14], [15]. Por otro lado, las bandas observadas a 2160 y 2178 cm⁻¹ pueden ser asignadas a la interacción del CO con los hidroxilos ubicados en el interior de ambas cavidades; esto es, en los canales principales (2178 cm⁻¹) y en los bolsillos laterales (2160 cm⁻¹) [14], [16], [17].

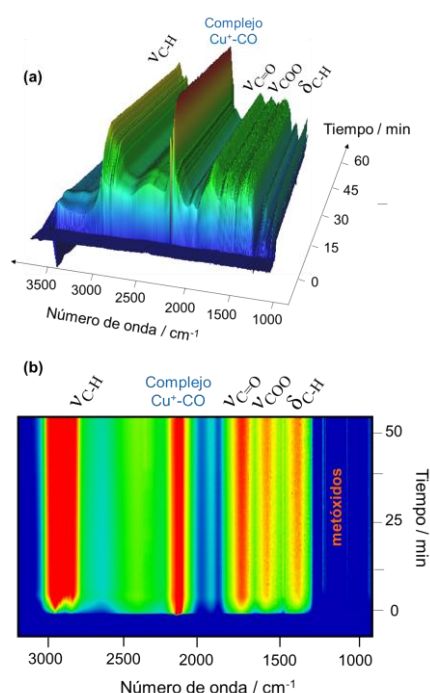
**Figura 2.** Estudio FTIR de adsorción de CO a 77 K en H-MOR-15 (a) y Cu-H-MOR-15 (b)

La banda adicional observada a 2156 cm⁻¹ en el catalizador Cu-H-MOR está asociada con la interacción del CO con el cobre formando monocarbonilos del tipo Cu⁺-(CO). Según la bibliografía, la presencia de Cu⁺ se debe a que, durante la calcinación o en el propio proceso de intercambio iónico, el cobre es reducido Cu(II) a Cu(I), y el Cu(I) es estabilizado en el interior de las cavidades de la mordenitas [18]. La deconvolución de los espectros de saturación de ambas muestras sugieren que las especies de cobre llenan prácticamente

todas las cavidades pequeñas y sólo parcialmente las cavidades principales.

Estudio *operando* DRIFTS-MS de la reacción de carbonilación de metanol

Para identificar los posibles intermedios de reacción en la carbonilación de metanol, la reacción se estudió por espectroscopía DRIFT acoplada a espectrometría de masas pasando los reactivos (CO/metanol/Ar) a 200 °C durante 1 h sobre la muestra Cu-H-MOR (Si/Al = 15), que fue pretratada inicialmente a 350 °C durante 2 h. La figura 3a muestra una representación tridimensional de la evolución de las especies adsorbidas en la superficie y la figura 3b muestra la proyección bidimensional en la que los contornos reflejan la evolución de las bandas asociadas a las especies adsorbidas.

**Figura 3.** Representación tridimensional (a) y bidimensional (b) de las bandas que aparecen y desaparecen en función del tiempo durante la reacción de carbonilación a 200 °C y 1 bar en la muestra Cu/H-MOR (Si/Al = 15)

Puede observarse la formación de bandas asociadas a vibraciones ν_{CH}, δ_{CH} y ν_{CO}, así como bandas negativas correspondientes a grupos hidroxilos que desaparecen por interacción con los reactivos, y, además, se observa una banda muy intensa asociada a la presencia de un complejo carbonílico de cobre. Es bien conocido que la reacción de metanol con los centros ácidos produce una reacción de deshidratación en la que se forma DME y agua. La presencia de DME es apreciable por las bandas que aparecen en la región ν_{CH}, además de las bandas que se observan a 1730, 1560 y 1360 cm⁻¹ [21]. Por consiguiente, se puede afirmar que la deshidratación de metanol en los sitios ácidos es una de las etapas fundamentales de la reacción [22]. Por otro lado, el metanol interacciona con la superficie formando especies metóxido con bandas características a 1194 y

1178 cm^{-1} [23]. Cabe destacar también que el CO se activa formando especies carbonilo en los centros de Cu. La banda observada a 2156 cm^{-1} es característica de especies del tipo $\text{Cu}^+(\text{CO})$ y se detecta al principio de la reacción. Cuando transcurre el tiempo de reacción, la intensidad de esta banda disminuye y aparece una nueva banda que se observa a 2132 cm^{-1} . Esta banda podría estar asociada a la formación de especies acetil intermedias *via* inserción de CO en las especies metóxido. Finalmente, la reacción entre las especies acetil y el DME producido por deshidratación produce el acetato de metilo que es desorbido a la fase gas.

En la figura 4 se representa la evolución de las bandas asociadas a las especies superficiales que participan en la reacción (4a) y la evolución de la fase gas (4b). Se observa que existe una correlación directa entre la producción de DME ($m/z = 45$) y el consumo de metanol ($m/z = 31$) al mismo tiempo que desaparecen los hidroxilos asociados a los centros ácidos de Brønsted (3580 y 3605 cm^{-1}). Esto claramente indica que los centros ácidos son los responsables de la deshidratación de metanol para producir DME. Por otro lado, el metanol se adsorbe formando especies metóxido (1194 cm^{-1}) en la superficie de la zeolita y el CO se activa formando monocarbonilos de Cu^+ (2156 cm^{-1}).

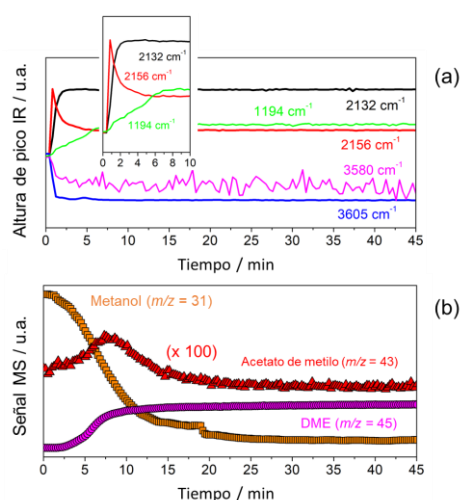


Figura 4. Evolución de las bandas asociadas a las especies superficiales que participan en la reacción, (a) y evolución de los reactivos y los productos en fase gas seguidos *on-line* por MS durante la reacción (b)

Como puede observarse en la figura 4a, durante los primeros minutos de reacción aparece una banda nueva a 2132 cm^{-1} . De acuerdo con la evolución de las bandas de $\text{Cu}^+(\text{CO})$ – 2156 cm^{-1} y de los metóxidos adsorbidos – 1194 cm^{-1} , parece que la banda a 2132 cm^{-1} aparece tras una reacción entre ambas especies superficiales. Además, puede observarse que la evolución de esta banda sigue la tendencia de la producción de acetato de metilo ($m/z = 43$). De acuerdo con estas observaciones, podemos intuir que tiene lugar una inserción de CO sobre los metóxidos catalizada por los centros Cu^+ para formar un acetil intermedio que conduce finalmente a la producción de acetato de metilo por reacción con el DME y la subsiguiente regeneración de metóxidos y los

centros Cu^+ . Estas observaciones están soportadas por los resultados publicados por el grupo de Corma [22] y pone de manifiesto el comportamiento bifuncional de la Cu-H-MOR, en el que los centros ácidos y los centros redox participan directamente en el proceso.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de la caracterización por adsorción de CO (FTIR *in situ*) a 77 K demostraron que el cobre se intercambia fácilmente en ambas cavidades ubicándose preferentemente en los bolsillos laterales. Mediante la técnica *operando* DRIFTS-MS se observaron los intermedios implicados en el mecanismo de reacción de la carbonilación y de la deshidratación de metanol. Los resultados obtenidos sugieren que Cu-H-MOR sigue un mecanismo bifuncional en el que los sitios ácidos de Brønsted favorecen la deshidratación del metanol para formar metóxidos y DME, y los sitios redox (Cu^+) son responsables de la activación del CO para su inserción en los metóxidos, dando lugar a un complejo intermedio tipo acetil con el que reacciona el DME formando acetato de metilo, que puede ser hidrolizado a ácido acético. Este enfoque proporciona nuevos conocimientos en el diseño racional de catalizadores más eficientes para sustituir los procesos convencionales (BP Cativa™ y Monsanto) y lograr una producción sostenible de ácido acético.

5. REFERENCIAS

- [1] Y. Ni et al. *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 4818–4822
- [2] E. Zhan, Z. Xiong, and W. Shen, *J. Energy Chem.* 36 (2019) 51–63
- [3] R. Ahmad et al. *Fuel Process. Technol.* 121 (2014) 38–46
- [4] K. Sun et al. *Appl. Catal. A Gen.*, 252 (2003) 243–249
- [5] J. Ereña et al. *Catal. Today* 107 (2005) 467–473
- [6] K. Fujimoto et al. *Chem. Soc. Japan* (1984) 2047–2050
- [7] B. Ellis et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 771–779
- [8] Y. Chu et al. *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 15503–15512
- [9] K. Cai et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 2027–2034
- [10] M. Bryan Zambale Gili and M. T. Conato, *Mater. Res. Express.* 6 (2018) 015515
- [11] S. H. Lee et al. *Korean J. Chem. Eng.* 35 (2018) 2145–2149
- [12] M. Hassnain, *Mater. Sci. Nanotechnol.* (2017) 3–19
- [13] M. Alhamami, H. Doan, and C.-H. Cheng, *Materials* 7 (2014) 3198–3250
- [14] S. Bordiga et al. *Langmuir* 11 (1995) 527–533
- [15] S. Bordiga et al. *J. Catal.* 185 (1992) 179–185
- [16] S. Bordiga et al. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7262–7341
- [17] A. Zecchina, G. Spoto, and S. Bordiga, “Vibrational Spectroscopy of Zeolites”, *Handbook of vibrational spectroscopy* (2006) 3043–3071
- [18] K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov, *Adv. Catal.* 47 (2002) 307–511
- [19] V. B. Kazansky, L. M. Kustov, and V. Y. Borovkov, *Zeolites* 3 (1983) 77–81
- [20] A. Vimont et al. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3218–3227
- [21] F. E. Celik et al. *J. Catal.* 274 (2010) 150–162
- [22] T. Blasco et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 3938–3941
- [23] S. G. Izmailova et al. *J. Coll. Int. Sci.* 165 (1993) 318–324

INSPECCIONES POR ULTRASONIDOS ORIENTADAS POR LOS DATOS PARA MATERIALES COMPUESTOS

Juan I. Caballero¹, Carlos D. Martínez¹, Francisco Ballesteros²

¹Dep. Ciencia de materiales ETSI Caminos, canales y puertos. UPM. C/ Prof. Aranguren 3, 28040. Madrid.

Juanignacio.caballero@upm.es

²Dep. Matemática aplicada a las tecnologías de la información y las comunicaciones ETSIT. UPM. Av. Complutense, 30 28040 Madrid.

Resumen: En la fabricación de materiales compuestos se utilizan diferentes técnicas, principalmente no destructivas (NDT), para asegurar su calidad y ausencia de defectos tales como delaminaciones o presencia de porosidad. En los entornos de producción las técnicas preferidas son las basadas en ultrasonidos. Sin embargo, los ultrasonidos tienen limitaciones en la caracterización de los defectos presentes en un componente. En cambio, otra técnica: la tomografía computerizada por rayos-X (XCT) permite la reconstrucción de un componente y su interior con muy alto nivel de detalle. La adopción de la XCT en la industria se ve limitada porque se necesita acceder a las diferentes vistas de un componente, el elevado coste del equipamiento y la disponibilidad de profesionales con la especialización adecuada. Un enfoque reciente consiste en el uso de técnicas de ciencia de datos para mejorar la información de los ultrasonidos. En este trabajo de fin de máster se plantea una primera metodología con vistas a desarrollar técnicas de ultrasonidos orientadas por datos (*data-driven*). En particular, se propone enfocar la relación entre atenuación de los ultrasonidos y la presencia de porosidad como un problema de predicción supervisada de regresión para una pieza de CFRP ensayada a 1, 2.25, 5 y 10 MHz. Los datos de los ultrasonidos se emplean como variables regresoras y la información de la XCT, el nivel de porosidad, se toma como verdad de referencia (*ground-truth*). Los resultados muestran la viabilidad de la metodología, aunque trabajos futuros deben refinar los modelos y extender las variables para predecir otras características de los defectos.

Palabras clave: NDT, XCT, ultrasonidos, Machine learning, porosidad.

1. MOTIVACIÓN.

Los materiales compuestos precisan de técnicas que aseguren unos estándares de calidad. La porosidad es uno de los parámetros más sensibles ya que altos niveles pueden impactar en el desempeño en servicio de la pieza. Existen varias técnicas no destructivas (NDT) para la medición de la porosidad y otros defectos de las cuales destacan dos para este trabajo:

- NDT ultrasonidos: es el tipo preferido por su sencillez, coste y funcionalidad en servicio. Consisten en evaluar la señal de un ultrasonido en su propagación a lo largo del espesor de un componente. Si bien son eficaces detectando porosidad, no lo son tanto en su caracterización. Ver [1,2] donde comprueban que factores como tamaño y morfología de los poros influyen en el nivel estimado de porosidad.
- La tomografía computerizada por rayos X (XCT): Permite la reconstrucción en 3D con alta resolución. Consiste en la obtención de un número de radiografías realizadas a diferentes ángulos del componente y a las que se aplica un algoritmo para la generación del volumen.

Por un lado, las NDT por ultrasonidos otorgan sencillez y rapidez en la inspección *in situ*. Por otro, la XCT destaca en el alto detalle de la reconstrucción 3D. Sería deseable disponer de una tecnología con las ventajas

presentes en los ultrasonidos aportara el detalle de una XCT. La metodología que se expone propone cómo tratar los datos de las técnicas para entrenar un modelo de machine learning que permita predecir el nivel de porosidad y que sea ampliable a otros parámetros como el tamaño y distribución de los poros. La implementación consistiría en utilizar el modelo entrenado para predecir los detalles de la porosidad en componentes del mismo material a partir de su inspección de ultrasonidos, prescindiendo de la XCT.

El trabajo se plantea como un primer paso en desarrollar inspecciones por ultrasonidos mejoradas por machine learning. Se quiere exponer también el gran potencial que presentan las técnicas del machine learning para la ciencia e ingeniería de materiales, las técnicas NDT y su impacto en la sociedad por su relación con la industria 4.0.

2. INSPECCIÓN DE DEFECTOS.

En [3] se puede leer una review de los métodos NDE para la caracterización de la porosidad. Fue en los 70 cuando se estableció una relación bilineal entre la fracción volumétrica de poros y el coeficiente de atenuación de una onda de ultrasonidos. Se propuso un umbral en torno al 1.5% en torno al cual la atenuación cambiaba, en base a la evolución de los poros esféricos a elipsoides.

Esos estudios permitieron el desarrollo de los equipos de inspección por ultrasonidos en materiales compuestos.

Desde entonces se han propuesto diferentes modelos según la morfología de los poros fundamentados por simulaciones en elementos finitos. Se ha establecido un umbral máximo del 2% de porosidad, por encima del cual el componente no se considera útil. Sin embargo, no se dispone de un “medidor universal” de la porosidad para cualquier material y las estimaciones varían en intervalos de incluso un 1% en función del tamaño y geometría del poro. [1,2]

Estudios recientes en otros tipos de defectos en compuestos han tomado vías de interés, diferentes y complementarias. En [4], Smith et al abordan la detección de pliegues o arrugas en las láminas de material compuesto. Para ello utilizan los datos del volumen 3D de los ultrasonidos. Además, no utilizan las representaciones de A, B o C-Scan, sino la señal analítica original (El A-Scan corresponde con la amplitud instantánea de la señal analítica). Obteniendo resultados para distinguir entre láminas de compuesto en base a la fase y frecuencia instantánea de la señal. Otro estudio, [5] Barry et al tratan también los ultrasonidos como un volumen. Fabricaron probetas con defectos introducidos artificialmente y construyeron un clasificador a partir de los volúmenes capaz de diferenciar entre los diferentes casos. Probablemente el futuro de las inspecciones por ultrasonidos evolucione hacia el uso del volumen en 3D, explotando atributos de la señal, además de la amplitud, y la integración de técnicas de machine learning para mejorar la detección y/o caracterización ya sea en regresión o clasificación.

3. DATA MINING AND DATA SCIENCE.

Debido a las limitaciones de espacio solo se realiza un resumen de los conceptos más importantes.

Ocurre frecuentemente en los campos más activos del conocimiento que es difícil establecer una definición concreta y este caso no es una excepción. El Knowledge Discovery in Databases (KDD) introducido en 1989 hace referencia al proceso global de identificar, validar y comprender patrones en los datos. Es decir, la transformación de datos *raw* en otras representaciones más explicativas o útiles. En esta tarea se emplean técnicas y nociones de la estadística, las bases de datos y/o el aprendizaje automático y profundo que se aplican dentro de una secuencia de pasos. El Data mining se referiría a uno de estos pasos, aunque recientemente ambos términos se usan de forma equivalente. El KDD se organiza en fases en un proceso iterativo no lineal en que existen dos estándares: El SEMMA y el europeo Cross-Industry Standard for Data Mining (CRISP-DM).

CRISP-DM

A continuación, se presenta cada fase que lo compone:

- *Business Understanding*: Consiste en establecer un objetivo, la motivación y los medios para alcanzarlo aunando aspectos funcionales y técnicos.
- *Data Understanding*: Trata la adquisición y análisis inicial de los datos.
- *Data preparation*: La principal fase en cuanto a volumen de esfuerzo, consume un 80% del tiempo

del proyecto. Consiste en el procesado y preparación de los datos para la fase de modeling.

- *Modeling*: En esta fase se aplican los modelos, es frecuente el uso de varios algoritmos y mecanismos de prueba y error en la optimización de sus hiperparámetros.
- *Evaluation*: Es necesario revisar los modelos desarrollados en nuevos datos.
- *Deployment*: Una vez que se han conseguido resultados, el conocimiento debe ser organizado y presentado de forma sencilla. Dependiendo del contexto puede materializarse en un informe, o en una aplicación disponible para toda la organización.

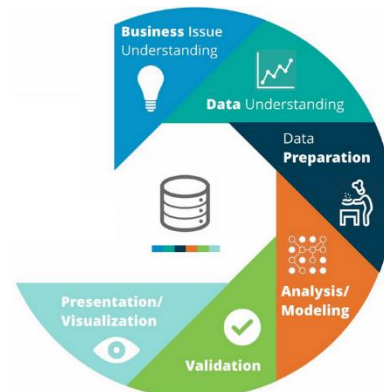


Figura 1: Esquema de fases del CRISP-DM.

Tipos de problemas de Data Mining:

Según el propósito se dividen en 2 bloques:

- Problemas descriptivos: De naturaleza más exploradora, consiste en encontrar patrones que describan los datos o ayuden a generar conocimiento.
- Problemas predictivos: El objetivo es construir un modelo que sirva en el futuro para predecir información.

Según la información disponible existen dos tipos:

- Aprendizaje supervisado: Consiste en entrenar modelos en base a que generen resultados lo más próximos posible a unos valores objetivo conocidos de antemano. A su vez consta de dos tipos:
- Estimación: La variable a predecir es continua.
- Clasificación: La variable objetivo es discreta, categórica.
- Aprendizaje no-supervisado: Consiste en encontrar patrones en datos donde no se dispone de valores objetivo.

Las características y su selección.

La selección de las variables para predecir en un es crítico para el éxito de los proyectos de *Data Mining*. La selección de características es un proceso donde se reduce la cantidad de datos a analizar, centrando el análisis en los datos importantes y mejorando la calidad del conjunto. Existen familias de técnicas para ejecutar la selección de características que por cuestiones de espacio no se incluyen.

Modelos en estimación y aprendizaje supervisado:

Existe consenso en que no existe un modelo que aproxime mejor en todos los casos y la selección se basa en un mecanismo de prueba y error. Por motivos de espacio solo se menciona el modelo que mejor funcionó:

- Los árboles de regresión son técnicas en los que se jerarquizan las características en base a cuánto disminuyen una determinada métrica de información existen varias opciones que escapan al alcance de este artículo.

Validación

Es crucial una vez desarrollado un modelo determinar si este es válido en un conjunto de datos independientes del data set original.

Existe el concepto del balance sesgo-varianza. El sesgo es el error cuando se aproxima un modelo complejo con uno simple. La varianza se define como el error del modelo entre diferentes conjuntos de datos. Así, pueden ocurrir predicciones con *underfitting* donde el modelo usado es demasiado sencillo para el problema a resolver, y otras veces puede ocurrir *overfitting*, donde el modelo se ajusta a un determinado conjunto de datos y generaliza mal para nuevos conjuntos.

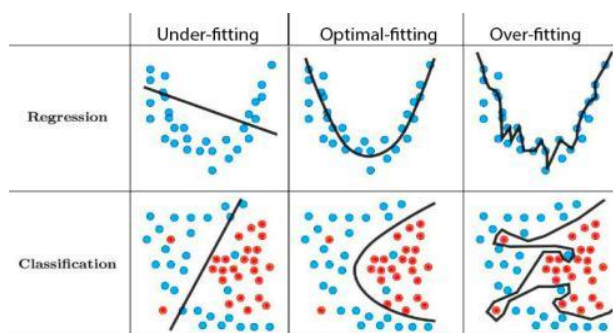


Figura 2: Ejemplos de sesgo-varianza

4.- MATERIALES Y DATOS.

Se obtuvo una probeta de 40x80x5 mm² formado por 16 láminas de prepreg M56 en diferentes orientaciones y curadas con bolsa de vacío.

La probeta fue inspeccionada a 1, 2.25, 5 and 10 MHz y se obtuvieron representaciones C-Scan de 375x101.

Mediante la XCT se reconstruyó el volumen 3D tras la concatenación de tres medidas. El volumen final cuenta con unas dimensiones de 2040x4020x280 y 16 bits de grises.

5.- SOLUCIÓN PROPUESTA.

El objetivo del trabajo consistía en establecer una metodología orientada por las fases de CRISP-DM que permitiera abordar la relación entre la porosidad en materiales compuestos y la atenuación de la onda de ultrasonidos desde el prisma del KDD. En los siguientes puntos se realiza un resumen de lo más importante siguiendo las fases de KDD.

Business Understanding

Con el fin de entender la fase de *data preparation* conviene detallar cómo sería el data set al final de la fase. En disciplinas donde el KDD está más extendido, como la medicina, un dataset es parecido al siguiente ejemplo:

Tabla 1: Data set de ejemplo

	Sexo	Peso (Kg)	Talla (cm)	...	Enfermedad S/N
Paciente 1	V	60	180	..	S
Paciente 2	M	100	165	..	S
Paciente 3	V	80	172	..	N
Paciente 4	V	100	200	..	S
Paciente 5	M	50	155	..	N
Paciente 6	V	70	160	..	N
Paciente 7	M	65	165	..	S
Paciente 8	M	90	158	..	N

Se encuentran tabuladas una serie de características en las columnas (atributos) y los valores en cada fila (registro). Los atributos en color azul son las características regresoras. La naranja, la variable objetivo o el *target*. Cada registro corresponde a los valores de cada atributo para un paciente. Basado en esta idea se planteó un data set en el que la variable *target* sería el nivel de la porosidad y las variables regresoras características extraídas de los ultrasonidos. Los atributos más directos son los valores de atenuación de cada C-Scan y el nivel de porosidad correspondiente en la XCT como muestra la tabla 2.

Tabla 2: Data set esperado

	Valores de Atenuación (db)		Var5	Var4	Porosidad (%)
ID_1	15	17..			0.5
ID_2	12				1.24
ID_3	9				0.7
ID_4	6				0.75
ID_5	16				0.25
ID_6	14				0.32
ID_7	11				0.15
ID_8	9				0.89

Ultrasonidos
XCT

Cada registro representa una fracción de la probeta, que por sencillez se decidió a la columna de base 1mm² equivalente un pixel de C-Scan. En conclusión, igual que en el data set médico cada registro corresponde con un paciente y sus diferentes atributos de salud, en el data set de materiales cada registro corresponde a una fracción del volumen y sus atributos de las inspecciones. Por sencillez, la fracción de volumen tiene la base equivalente a un pixel del C-Scan y la altura es el espesor del laminado.

Data preparation

Por cuestiones de espacio solo indicar que el volumen de XCT se segmenta para destacar únicamente los poros. Los ultrasonidos tienen que recortarse para establecer una relación entre los píxeles y vóxeles de todas las imágenes.

Se desarrolló un script para calcular los diferentes atributos. Los cuales se envían a una base de datos.

Modeling

Lo primero consiste en la formación del data set llamando a la base de datos y realizando una selección de las características.

Los modelos elegidos para probar fueron la regresión lineal, los árboles de regresión y un random forest. El

motivo era elegir modelos que permitan la interpretación de los resultados.

Validation

Se escogió una técnica denominada K-fold cross validation para entrenar el modelo. Sin embargo, se percibió que los registros con baja porosidad son mucho más frecuentes que los de alta, que son los de mayor interés. Existen métodos para tratar los datos cuando las variables objetivo presenta estas diferencias que no se han podido detallar en este artículo.

6.- EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS

Las predicciones no superan a las de los modelos del estado del arte. Se estima el nivel de porosidad en un intervalo con mínimo cercano al 0.2 % y un máximo de 0.8 % en el agregado de los registros.

El error es mucho mayor si se entra en regiones locales de la probeta. La ilustración 3 es una gráfica habitual en la ciencia de datos. En ella se compara la variable objetivo (el nivel de porosidad) medida en el eje x, con el valor obtenido por el modelo entrenado en el y.

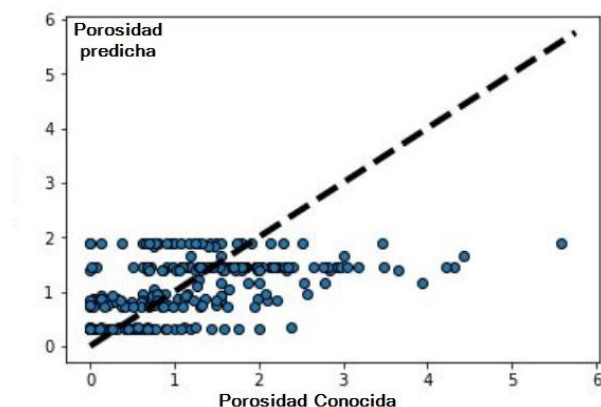


Figura 3: Comparación entre la porosidad real y la estimada por el modelo.

En este caso cada punto representa una de las fracciones del volumen (un registro). Idealmente los puntos deberían situarse en las inmediaciones de la recta identidad. Por el contrario, se observa cómo hay registros con un nivel de porosidad real de 0 % a los que el modelo predice el 1% o incluso el 2%. Asimismo, el modelo no estima por encima del 2%.

Se observó que los ultrasonidos no aportan el contraste entre píxeles vecinos que permite la XCT. Se probó a cambiar el tamaño de la fracción volumétrica de los registros. En la ilustración 4 los registros equivalen a una base de 3mm². De esta forma ajusta mejor en el intervalo de 0-1.5% de porosidad, aunque sigue sin aprender los registros de mayor porosidad.

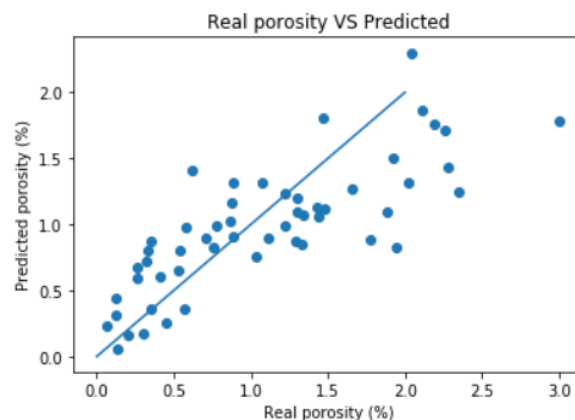


Figura 4: Comparación entre porosidad medida y estimada

7.- CONCLUSIONES.

Se presenta un caso de aplicación del KDD para la ciencia de materiales: la medición del nivel de porosidad en materiales compuestos. Se propone una metodología que combina dos técnicas de inspección complementarias: los ultrasonidos y la XCT siguiendo las fases del estándar en la disciplina, el CRISP-DM.

Los resultados muestran un error global cercano a los del estado del arte, sin embargo, el error local es muy alto para ciertos registros. No obstante, la metodología abre líneas de trabajo a futuro como ampliar el volumen de datos, las características y extender la predicción a otras variables de la porosidad.

Para más detalle se puede solicitar el trabajo de fin de máster. El trabajo a futuro se desarrollará como parte del doctorado de Juan I. Caballero.

8.- AGRADECIMIENTOS.

Agradecer la colaboración en el proyecto de Ernestina Menasalvas y Consuelo Gonzalo del departamento MIDAS de la UPM y de Federico Sket del IMDEA Materiales.

9.- REFERENCIAS.

- [1] Shanshan Ding et al. "Investigations on Relationship between Porosity and Ultrasonic Attenuation Coefficient in CFRP Laminates Based on RMVM" In: *International Symposium on NDT in Aerospace*,
- [2] Li Lin, Ming Luo, and Hongtao Tian. "Experimental Investigation on Porosity of Carbon Fiber-Reinforced Composite Using Ultrasonic Attenuation Coefficient" In: *World Conference on Non destructive Testing, Shanghai, China*.
- [3] E A Birt and R.A Smith "A Review of NDE Methods for Porosity". In: *Insight – Non-Destructive Testing and Condition Monitoring* 46.11
- [4] Robert A. Smith et al. "Ultrasonic Analytic-Signal Responses From PolymerMatrix Composite Laminates". en. In: *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 65.2 (Feb. 2018)
- [5] Tj Barry et al "Defect Characterisation in Laminar Composite Structures Using Ultrasonic Techniques and Artificial Neural Networks" In: *Journal of Composite Materials* 50.7

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS SÓLIDOS POLIMÉRICOS PARA SUPERCONDENSADORES MULTIFUNCIONALES

A. del Bosque, B. K. Muñoz, M. Sánchez, A. Ureña

Área de Ciencia e Ingeniería de los materiales, Universidad Rey Juan Carlos, ESCET, C/Tulipán s/n. Móstoles, Madrid, 28933, España. a.delbosque@alumnos.urjc.es

Resumen: El desarrollo de dispositivos eléctricos de almacenamiento de energía es una alternativa más eficiente para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero en la movilidad urbana. Así, se propone el empleo de supercondensadores multifuncionales basados en materiales compuestos que cumplirían las funciones estructurales (mecánicas y de reducción de peso) y de almacenamiento de energía. El desafío más complejo de estos dispositivos y objeto de la presente investigación es diseñar electrolitos sólidos poliméricos (SPE) que permitan altas propiedades mecánicas, temperatura de transición vítrea y conductividad iónica. En este trabajo se desarrollan SPE a base de resinas epoxi y sus endurecedores, líquido iónico y nanopartículas de TiO_2 y Al_2O_3 . Los SPE optimizados muestran una multifuncionalidad superior a las indicadas en el estado del arte, donde uno de ellos muestra propiedades prometedoras (E' a $30^\circ\text{C} > 1,2\text{ GPa}$, $T_g > 80^\circ\text{C}$ y $\sigma = 7 \cdot 10^{-4}\text{ S/cm}$).

Palabras clave: electrolito sólido polimérico, supercondensador, material compuesto multifuncional.

1.- INTRODUCCIÓN

El transporte urbano es el principal responsable de la emisión de gases de efecto invernadero en las ciudades y, por ello, las administraciones públicas apuestan por el concepto de *smart mobility*, que es una forma revolucionaria de transporte más limpia, segura y eficiente. Concretamente, la Organización de las Naciones Unidas aprobó la Agenda 2030 sobre el desarrollo sostenible, donde 3 de los 17 objetivos que conforman dicha agenda, tratan de temas relacionados con la reducción de emisiones y el transporte sostenible, que son el objetivo 7 “Energía asequible y no contaminante”, el 11 “Ciudades y comunidades sostenibles” y el 13 “Acción por el clima”.

Actualmente, la implantación de la *smart mobility* se ve truncada por el desarrollo tecnológico de las baterías y de los supercondensadores que integran estos vehículos, los cuáles aún tienen algunas desventajas relacionadas con el incumplimiento de las expectativas de los clientes en relación con su calidad/coste. Por tanto, una gran parte de la ciudadanía sigue apostando por los vehículos impulsados por motores de combustión. Probablemente, este panorama se verá invertido en cuanto se desarrollen vehículos cuyos sistemas de almacenamiento de energía sean más accesibles económicamente y cumplan las expectativas de la sociedad.

En este escenario, se propone el empleo de supercondensadores multifuncionales basados en materiales compuestos que cumplirían las funciones estructurales y de almacenamiento de energía. Los laminados de materiales compuestos estructurales tienen una arquitectura similar a los supercondensadores eléctricos de doble capa, por ello, se puede construir un laminado formado por dos láminas externas de fibra de carbono activadas que actúan como electrodos, una lámina de fibra de vidrio intercalada en las láminas de fibra de carbono que cumple la función de separador y

una matriz sólida conductora iónica que embebe al refuerzo actuando como electrolito.

El empleo de estos supercondensadores multifuncionales en los vehículos que integran la *smart mobility* pueden reemplazar las partes de la carrocería o estructura de los vehículos de acero o aluminio, lo que permitiría aumentar la autonomía del vehículo por la reducción del peso.

El desafío más complejo de estos dispositivos y objeto de la presente investigación es diseñar electrolitos sólidos poliméricos (SPE, de inglés *Solid Polymer Electrolyte*) que permitan altas propiedades mecánicas, temperatura de transición vítrea y conductividad iónica.

2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los SPE se desarrollan a partir de las resinas epoxi base *Araldite®* LY 556/XB 3473 -en proporción 100:23 en peso- (L) y poli(etilenglicol) diglicidil éter con el endurecedor 4,4'-diamino-difenilsulfona -en proporción 100:35- (P), el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolis bis(trifluorometil sulfonil) imida (ILE, del inglés *Ionic Liquid EMITSFI*) y nanopartículas de TiO_2 (Ti) con tamaño menor a 25 nm o Al_2O_3 (Al) con tamaño menor a 13 nm.

Se ha partido de 5 relaciones distintas de L/P indicadas con los números que siguen a L y P, cuya relación se ha limitado superiormente por la detección de conductividad iónica (serie de fabricación de L80P20) e inferiormente por las propiedades mecánicas mínimamente exigibles (serie de fabricación de L50P50). Además, la resina base (L y P) y el ILE mantienen una relación constante de 70:30 en todos los electrolitos, respectivamente, quedando esta variable fijada en la serie de fabricación. En el final de la nomenclatura se muestra el tipo de nanopartícula utilizada (Ti o Al) seguido del % en peso que suponen.

2.1. Fabricación de los SPE

Se prepara un total de 30 g para la fabricación de cada SPE, que es la cantidad suficiente para que ocupe el molde y no sobre en exceso. En primer lugar, se introducen las resinas base (L y P) y el ILE en un tarro de cristal, donde la mezcla se desgasifica y se homogeneiza durante 30 min a una temperatura de 80 °C mediante el uso de una bomba de vacío, una base calefactable y un agitador magnético. De este modo, al aumentar la temperatura se favorece la disminución de la viscosidad, y con ello, la liberación de los gases ocluidos.

A continuación, se añaden las nanopartículas y se dispersan con el sonicador *Hielscher Ultrasonic Processor UP400St* durante 45 minutos, en condiciones de 0,5 ciclos y 50 % de amplitud. Además, se utiliza agua para refrigerar el sistema debido a la alta temperatura producida por la acción de los ultrasonidos. En este punto, es destacable que la elevada energía de los pulsos ultrasónicos que se producen es la razón por la que este método resulta tan efectivo a la hora de romper los aglomerados. Si no se añaden nanopartículas, este paso no se realiza. Debido a la naturaleza del proceso de sonicación se introducen gases a la mezcla y, por tanto, es necesario realizar una segunda desgasificación durante 10 min.

Finalmente, se añaden los entrecruzantes, la mezcla se agita durante unos segundos, se vierte en el molde y se realiza su curado a 140 °C durante 8 horas. Se han utilizado dos tipos de moldeo, dependiendo de si el SPE contiene nanopartículas o no: molde convencional en el caso de no contener nanopartículas y molde rotatorio si el SPE las tuviera.

2.2. Análisis térmico dinámico (DMTA)

Los ensayos de DMTA se han realizado bajo la norma ASTM D5418 “*Standard test method for plastics: Dynamic mechanical properties: In flexure*”. Se han realizado 3 ensayos por SPE desde temperatura ambiente o desde -50 °C hasta 180 °C, a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min y una frecuencia de carga de 1 Hz. Para ello, se ha utilizado el equipo *DMA Q800 (TA)* con la mordaza de voladizo sencillo que permite que el movimiento sinusoidal se aplique en uno de los extremos de la probeta, estando el otro extremo fijo. Así, se ha obtenido el módulo elástico (E') a 30 °C y la temperatura de transición vítrea (T_g) con el valor máximo de la curva de la tangente del desfase ($\tan \delta$).

2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Los espectros de impedancia se han registrado desde 1 MHz (alta frecuencia) a 0,1 Hz (baja frecuencia), con una amplitud de corriente alterna sinusoidal de 30 mV y con 10 valores de frecuencia por década. La celda electroquímica se configura en forma de sándwich: electrodo/material/electrodo. Los electrodos que se utilizan son de acero inoxidable y tienen las mismas dimensiones de la probeta a ensayar (29 mm x 19 mm).

En la Figura 1 se muestra la forma de las gráficas de Nyquist de las probetas susceptibles de poseer conductividad iónica y, también, se indica el circuito equivalente que se ajusta a los valores experimentales de EIS (R_1 (CPE_2 R_2) (CPE_3 R_3)), donde cada parte del circuito simula determinadas zonas del diagrama de Nyquist, señalado en la figura con distintos colores.

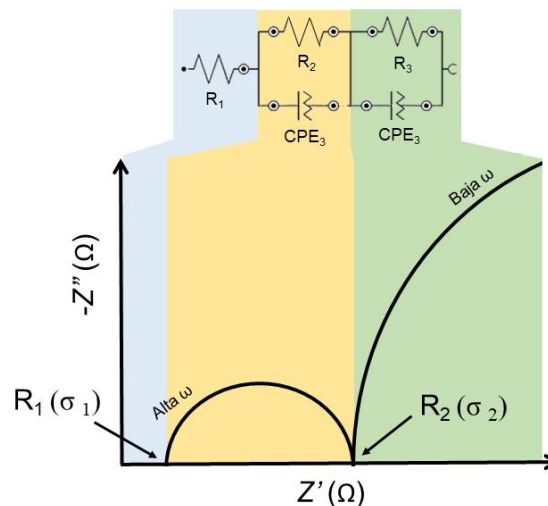


Figura 1: Diagrama de Nyquist característico de un electrolito sólido y su circuito equivalente.

La conductividad iónica (σ) de un electrolito polimérico se calcula utilizando la ecuación 1:

$$\sigma = \frac{t}{R \cdot A} \quad (1)$$

donde σ es la conductividad iónica (S/cm), R es la resistencia óhmica (Ω) tomada en la intersección de la curva con el eje real (parte real de la impedancia), t es el espesor de la probeta (cm) y A es la sección transversal de la probeta (cm²).

2.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FEG-SEM)

El equipo utilizado para analizar las criofracturas de los SPE es el *Nova NanoSEM 230* y se ha trabajado a un potencial de 5 kV y a una distancia de trabajo de 5 mm.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Comparativa del efecto de las nanopartículas en las propiedades termomecánicas y en la conductividad iónica

Con respecto a las propiedades termomecánicas, en la Figura 2 se otorga una visión resumida del efecto en la T_g con la incorporación del 2 y 4 % en peso de TiO₂ (colores rojizos) y de Al₂O₃ (colores azulados) en cada electrolito base. Se han elegido los valores de T_g en vez de E' porque en este primer parámetro se observan tendencias más marcadas que con el segundo parámetro. En resumen, cuanto mayor es el contenido de L (o menor de P), mayores propiedades termomecánicas tiene el SPE, puesto que L es una resina epoxi estructural y P tiene una T_g sensiblemente inferior a la temperatura ambiente. Así, se puede indicar que la

incorporación de Al_2O_3 en los electrolitos L73P27(ILE), L65P35(ILE) y L58P45(ILE) garantiza propiedades significativamente superiores que si se utiliza TiO_2 , mientras que la introducción de TiO_2 garantiza mejores propiedades que el empleo de Al_2O_3 en el electrolito L80P20(ILE). Por el contrario, la adición de las nanopartículas en L50P50(ILE) no muestra una diferencia muy significativa con respecto al electrolito base. Además, el valor máximo de las propiedades termomecánicas se encuentra para un 2 % en peso de nanopartículas, salvo en el caso de utilizarse L58P42(ILE) que se obtiene con un 4 %.

En el caso de la conductividad iónica, la Figura 3 muestra el efecto de la adición de nanopartículas en este parámetro. De manera similar a la apreciada en las propiedades termomecánicas, las nanopartículas de

Al_2O_3 garantizan mejor comportamiento que las nanopartículas de TiO_2 en los electrolitos basados en L80P20(ILE), L73P27(ILE) L65P35(ILE) y L58P42(ILE). Concretamente, en las tres primeras Estas tendencias se pueden explicar con que estos SPE se basan en mezclas muy complejas por lo que la variación de la composición de estos constituyentes tiene efectos combinados sobre las propiedades, en ocasiones, difíciles de evaluar. Particularmente, se han encontrado explicaciones coherentes a la variación de estas propiedades en base al grado de dispersión de las nanopartículas, donde intervienen de manera determinante la viscosidad y las cargas electroestáticas de la muestra, tal y como se verá en el siguiente apartado.

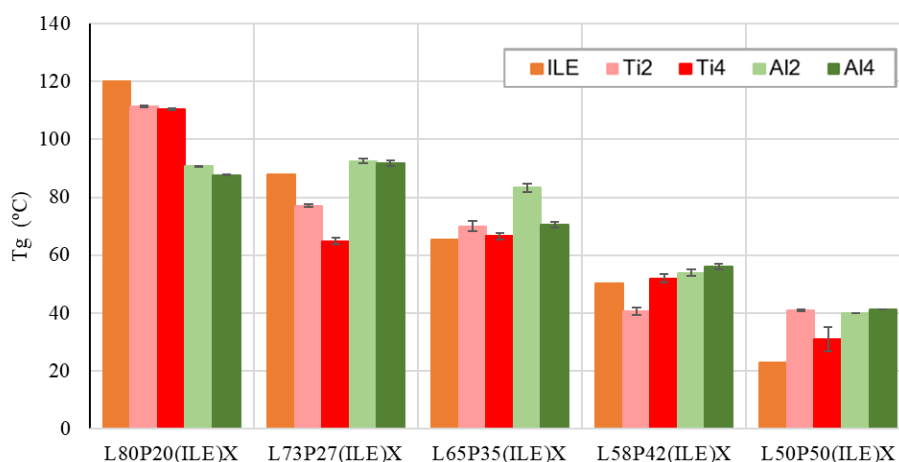


Figura 2: Efecto de la adición de un 2 y 4 % de nanopartículas de TiO_2 (colores rojizos) y Al_2O_3 (colores azulados) en la Tg. Los colores más claros hacen referencia a un 2 % y los colores oscuros a un 4 % en peso de nanopartículas.

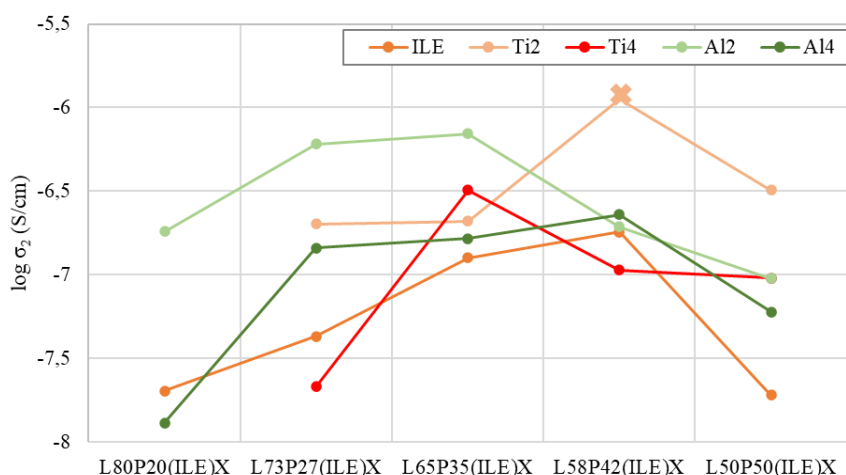


Figura 3: Efecto de la adición de un 2 y 4 % de nanopartículas de TiO_2 (colores rojizos) y Al_2O_3 (colores azulados) en la conductividad iónica. (X) Valor no representativo de L58P42(ILE)Ti2.

composiciones se obtiene el máximo de conductividad con un 2 % en peso de Al_2O_3 mientras que en la última composición se alcanza con un 4 % de Al_2O_3 . En contra, el empleo de nanopartículas de TiO_2 supone valores más altos de conductividad en los electrolitos basados en L50P50(ILE). De nuevo, el máximo se consigue con un 2 % en peso de TiO_2 .

3.2. Análisis de las criofracturas

En la muestra de L65P35(ILE)Ti2 (Figura 4a y 4b) se observa la formación de aglomerados de nanopartículas de TiO_2 de 3 μm , aproximadamente, distribuidos homogéneamente a lo largo de la muestra. Estos clústeres actúan como puntos de concentración de tensiones ya que aparecen grietas a través de las nanopartículas, lo que pone de manifiesto una pérdida de tenacidad. Por el contrario, en la fractura de L65P35(ILE)Al2 (Figura 4c y 4d) se aprecia una

distribución mucho más homogénea de las nanopartículas. A bajos aumentos, se percibe una superficie de fractura más lisa que evidencia que las nanopartículas no están acumuladas y, además, se observa una fibrilación menos marcada que refuerza el argumento de la mejor distribución del refuerzo en comparación con L65P35(ILE)Ti2.

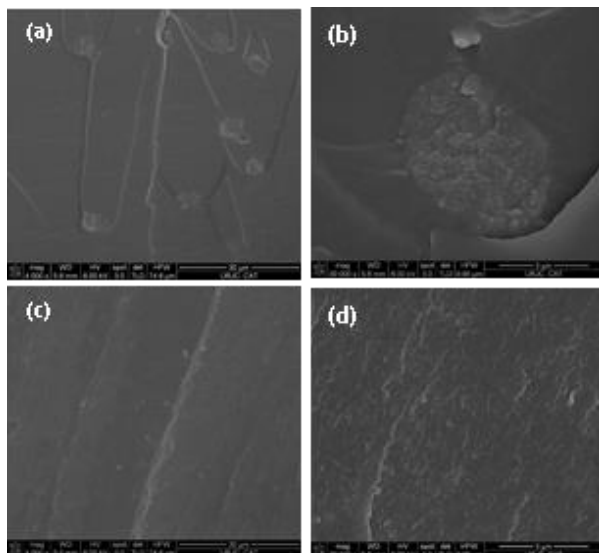


Figura 4: Imágenes de FEG-SEM de las fracturas criogénicas de L65P35(ILE)Ti2 (a, b) y L65P35(ILE)Al2 (c, d).

Por tanto, las diferencias en las propiedades de los SPE con TiO₂ y Al₂O₃ pueden explicarse en base a la mejor dispersión de las nanopartículas de Al₂O₃ y, además, a que la existencia de más número de nanopartículas de Al₂O₃ que de TiO₂ para un mismo porcentaje en peso, puede originar mayor número de núcleos de polimerización y mayor reticulación.

3.3. Comparativa de los SPE con el estado del arte

El diagrama comparativo de la Figura 5 indica los valores de E' y σ de los SPE más reconocidos del estado del arte [1-5] (puntos cuadrados y triangulares) y de los SPE más destacables desarrollados en este trabajo (puntos esféricos). Además, una estrella indica el SPE ideal multifuncional, que tendría el E' de la resina estructural L y la σ del líquido iónico. Así, los electrolitos con puntos más cercanos al ideal indican mayor multifuncionalidad.

Así, los SPE desarrollados en este trabajo se encuentran en una posición privilegiada con respecto al estado del arte, donde el L65P35(ILE)Al2 destaca por encima de los desarrollados por Shirshova [2] y Kwon [5]. El SPE óptimo tiene un E' a 30 °C > 1,2 GPa, una T_g > 80 °C y una $\sigma = 7 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

4.- CONCLUSIONES

La combinación correcta de todos los componentes en estos electrolitos representa un buen ejemplo de cómo

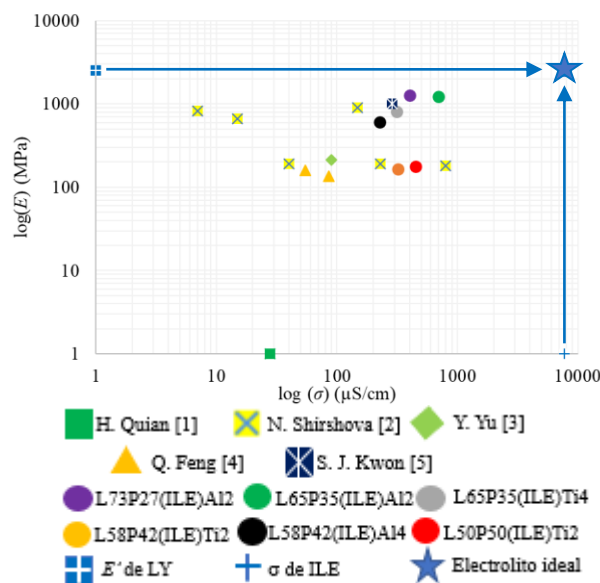


Figura 5: Diagrama comparativo del estado del arte y de los SPE destacables de esta investigación.

se puede ajustar y optimizar un SPE. El SPE denominado L65P35(ILE)Al2 mejora las propiedades y la multifuncionalidad descrita en el estado del arte, por lo que se considera óptimo para su aplicación en supercondensadores multifuncionales en vehículos que integran la *smart mobility*.

5.- AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Agencia Estatal de Investigación (PID2019-107874RB-I00) por la financiación proporcionada.

6.- REFERENCIAS

- [1] H. Qian et al., "Multifunctional Structural Supercapacitor Composites Based on Carbon Aerogel Modified High Performance Carbon Fiber Fabric," ACS AMI, vol. 5 n. 13, 6113–6122, 2013.
- [2] N. Shirshova et al., "Composition as a Means To Control Morphology and Properties of Epoxy Based Dual-Phase Structural Electrolytes," J. Phys. Chem. C, vol. 118, n. 49, pp. 28377–28387, 2014
- [3] Y. Yu et al., "Co-continuous structural electrolytes based on ionic liquid, epoxy resin and organoclay: Effects of organoclay content," Mater. Des., vol. 104, pp. 126–133, 2016
- [4] Q. Feng et al., "The ionic conductivity, mechanical performance and morphology of two-phase structural electrolytes based on polyethylene glycol, epoxy resin and nano-silica," Mater. Sci. Eng. B, vol. 219, pp. 37–44, 2017.
- [5] S. J. Kwon et al., "Multifunctional Epoxy-Based Solid Polymer Electrolytes for Solid-State Supercapacitors," ACS AMI, vol. 10, no. 41, pp. 35108–35117, 2018.

DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DEL POLI(3-HIDROXIBUTIRATO-CO-3-HIDROXIHEXANOATO) CON NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA PARA SU USO EN REGENERACIÓN ÓSEA.

Juan Ivorra-Martínez¹, Teodomiro Boronat Vitoria¹, Luis Quiles-Carrillo¹, Sergio Torres-Giner², José A. Covas³

¹Instituto de Tecnología de Materiales (ITM) Universitat Politècnica de Valencia (UPV), Plaza Ferrandiz y Carbonell 03801 Alcoy, España. juaivmar@doctor.upv.es

²Novel Materials and Nanotechnology Group, Instituto de Agroquímica y Tecnología de Alimentos (IATA), Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Calle Catedrático Agustín Escardino Benlloch 7, 46980 Paterna, España

³Institute for Polymer and Composites, Universidade do Minho, 4804-533 Guimarães, Portugal

Resumen: En el presente estudio se estudian las propiedades mecánicas y térmicas del poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) [P(3HB-co-3HHx)] reforzado con diferentes cantidades de nanopartículas de hidroxiapatita (nHA). La mezcla de los materiales se realizó mediante un proceso de extrusión seguido de un proceso de inyección.

Palabras clave: P(3HB-co-3HHx); nHA; nanocomposites; propiedades mecánicas; reconstrucción ósea

1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los materiales más habituales utilizados en las cirugías ortopédicas es el titanio debido a su alta biocompatibilidad. Los materiales metálicos empleados en ortopedia tienen módulos entre 110-210 GPa mientras que los huesos tienen un módulo entre 8-25 GPa [1-2]. La utilización de polímeros en medicina tiene un alto interés desde el siglo XIX con los primeros con el uso del celuloide en intervenciones craneales [2]. El creciente interés de los biopolímeros durante los últimos tiempos, hace que los polihidroxialcanoatos hayan ganado atención para la fabricación de dispositivos médicos, debido principalmente a la capacidad de bioabsorción en el cuerpo humano del dispositivo [3-4]. Uno de los polihidroxialcanoatos con mayor interés es el P(3HB-co-3HHx), se trata de un copolímero del PHB el cual incorpora hidroxihexanoato (3HHx), se rompe así la alta cristalinidad del PHB mejorando su procesabilidad y otorgando una mayor ductilidad [5-6].

La introducción nanopartículas osteoconductoras tiene un alto interés en el proceso de regeneración ósea debido a que permite fomentar la formación del hueso durante el periodo de reconstrucción ósea. Un buen ejemplo de ello son las biocerámicas como la hidroxiapatita (HA) existen diferentes referencias bibliográficas que aseguran que se pueden acelerar el proceso de recuperación del paciente a la vez que se mejoran las propiedades mecánicas del material [7-8].

2. MATERIALES Y EXPERIMENTAL.

El P(3HB-co-3HHx) utilizado es de Ercros S.A (Barcelona, España) bajo la referencia ErcrosBio PH110. En cuanto a la hidroxiapatita se suministra en

forma de nanopartículas por Sigma-Aldrich S.A. (Madrid, España) con la referencia comercial 677418.

En el experimental propuesto se proponen diferentes muestras en las cuales se incrementa la cantidad de hidroxiapatita presente en la estructura para determinar su efecto en las propiedades mecánicas y térmicas. Se considera también el polímero virgen como punto de referencia.

Tabla 1. Composición de las diferentes muestras propuestas.

Muestra	P3HB-co-3HHx (%peso)	nHA (%peso)
P3HB-co-3HHx	100	0
P3HB-co-3HHx + 2,5 nHA	97,5	2,5
P3HB-co-3HHx + 5 nHA	95	5
P3HB-co-3HHx + 10 nHA	90	10
P3HB-co-3HHx + 20 nHA	80	20

Para el procesado de las muestras, con los materiales premezclados se realiza un proceso de extrusión con una extrusora de doble husillo co-rotante y un perfil de temperaturas entre 110°C y 140°C. Las probetas se obtienen mediante un proceso de inyección con la inyectora Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España) con un perfil de temperaturas entre 115°C y 130°C.

Previamente a la determinación de las propiedades mecánicas, se depositaron las probetas inyectadas durante 14 días a temperatura se realiza mediante diferentes ensayos. Un ensayo de tracción (ISO 527-2:2012) realizado con una máquina universal de ensayos

ELIB-50 de Ibertest S.A. (Madrid, España) con una velocidad de 5 mm/min. Las propiedades a flexión (ISO 178-1:2011) se realizaron con el mismo equipo y la misma velocidad. El efecto en la tenacidad del material se analiza mediante un ensayo Charpy (ISO 179-1: 2010) con un péndulo de 1J de Metrotec S.A. (San Sebastián, España) y entalla normalizada. La dureza (ISO 868:2003) de los diferentes materiales se determina mediante un durómetro 673-D de J. Bot Instruments (Barcelona, España).

Las propiedades térmicas del material se determinaron mediante un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) con el equipo Q200 de TA Instruments (New Castle, Estados Unidos), para ello se utiliza una atmósfera inerte de nitrógeno y un perfil entre -50°C y 200°C a 10°C/min con dos calentamientos y un enfriamiento intermedio. El ensayo termogravimétrico (TGA) se realizó con el equipo TGA 100 de Linseis Messtechnik GmbH (Selb, Alemania) en condiciones de atmósfera inerte y un perfil de temperaturas hasta 700°C a 20°C/min.

Finalmente se realizó un estudio mediante microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) para determinar el efecto de la hidroxiapatita en la estructura interna. Para ello se realizó un ataque selectivo con ácido clorhídrico (HCl) durante 12 horas en el cual se elimina la nHA para determinar su dispersión dentro de la matriz polimérica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tras realizar la caracterización mecánica de los diferentes materiales propuestos se obtienen los siguientes resultados.

En cuanto a las propiedades resultantes en el ensayo de tracción se pueden observar en la **Figura 1**. Se aprecia una clara tendencia del material a incrementar su rigidez en función de la cantidad de nHA que se incorpora.

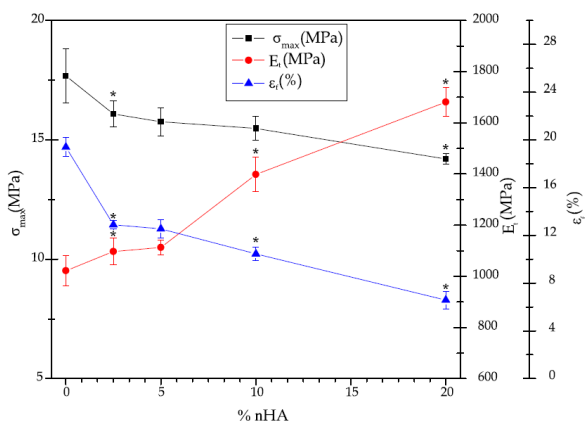


Figura 1. Evolución del comportamiento a tracción en función de la cantidad de nHA. Tensión máxima (σ_{max}), Módulo de Young (E_f) y Alargamiento de rotura (ϵ_f).

También se puede apreciar una tendencia en la tensión de rotura del material, cuanto mayor es la cantidad de nanopartículas la tensión de rotura disminuye con lo cual se intuye que estas actúan como pequeños

concentradores de tensión [10]. Como consecuencia de ambas modificaciones en el material, se produce una reducción de la capacidad de deformación antes de la rotura.

Los resultados obtenidos cuando se someten los diferentes materiales a un esfuerzo de flexión se pueden ver en la **Tabla 2**. En este caso, no se aprecia una diferencia significativa en cuanto a la tensión de rotura. Al igual que sucede con el módulo de Young, se produce un incremento en función de la cantidad de hidroxiapatita dentro de la estructura polimérica.

Tabla 2. Resultados del ensayo de flexión del sistema P3HB-co-3HHx/HA.

Referencia	σ_f (MPa)	E_f (MPa)
P3HB-co-3HHx	24,1±1,9	735,3±23,5
P3HB-co-3HHx + 2,5 nHA	25,6±1,0	744.1±26,3
P3HB-co-3HHx + 5 nHA	26,4±2,3	813,2±36,7
P3HB-co-3HHx + 10 nHA	26,7±0,5	919,8±38,6
P3HB-co-3HHx + 20 nHA	26,9±1,9	1182,5±38,3

El efecto en la dureza del material y en la tenacidad ante un impacto se puede apreciar en la **Tabla 3**. La introducción de hidroxiapatita dentro del P3HB-co-3HHx permite incrementar la dureza del material. El motivo principal para ello es que se introduce una biocerámica la cuales se caracterizan por una alta dureza, así como la reducción de la capacidad de movimiento de las cadenas poliméricas al introducir nanopartículas en su interior [11-12]. En cuanto la tenacidad a la fractura, la reducción de la capacidad de deformación, así como la naturaleza frágil de las biocerámicas reducen la capacidad de absorción de energía ante un impacto [13-14].

Tabla 3. Resultados del ensayo de dureza e impacto Charpy.

Referencia	H Shore D	a_{cN} (kJ/m ²)
P3HB-co-3HHx	64,2±0,8	5,1±0,3
P3HB-co-3HHx + 2,5 nHA	64,0±0,5	3,5±0,2
P3HB-co-3HHx + 5 nHA	65,2±0,8	2,6±0,2
P3HB-co-3HHx + 10 nHA	65,8±0,7	2,2±0,2
P3HB-co-3HHx + 20 nHA	69,4±0,5	1,7±0,2

Tras analizar el comportamiento mecánico, se busca determinar el efecto que tiene introducir en la matriz polimérica partículas de nHA. En la **Figura 2**, se muestra el flujo de energía para los diferentes materiales a lo largo del segundo ciclo de calentamiento y en la **Tabla 4** se muestran los datos de las entalpías. Se puede apreciar que cuando se introduce nHA dentro de la matriz polimérica se fomenta la cristalización del mismo y por lo tanto el grado de cristalinidad aumenta debido a que esta actúa como agente nucleante [15]. Esta tendencia se rompe a partir del 10% de nHA, en la cual se produce una saturación de la estructura que dificulta el proceso de cristalización.

Tabla 4. Entalpías resultantes del segundo ciclo DSC para el sistema P3HB-co-3HHx/HA. Entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc}), entalpía de fusión (ΔH_m) y grado de cristalinidad (X_c).

Referencia	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
P3HB-co-3HHx	20,7	31,2	21,4
P3HB-co-3HHx + 2,5 nHA	29,8	35,0	24,3
P3HB-co-3HHx + 5 nHA	31,8	40,1	28,9
P3HB-co-3HHx + 10 nHA	29,0	32,5	24,7
P3HB-co-3HHx + 20 nHA	25,9	29,0	24,8

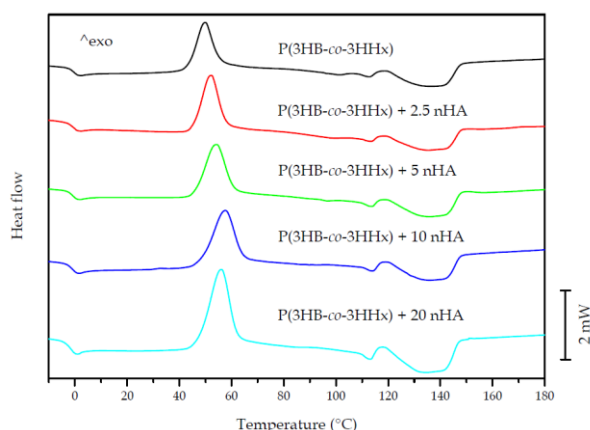


Figura 2. Termogramas del segundo ciclo de calentamiento sistema P3HB-co-3HHx/HA

Para determinar la temperatura de degradación y los residuos generados tras la degradación térmica. En cuanto a los residuos, son proporcionales a la cantidad de nHA dentro de la estructura. Los materiales cerámicos se degradan a una temperatura superior a la aplicada en el ciclo [16]. Pequeñas cantidades de hidroxiapatita fomentan ligeramente la estabilidad térmica del polímero retrasando la temperatura de inicio de la pérdida de masa, lo cual podría estar relacionado con el incremento en el grado de cristalinidad [17].

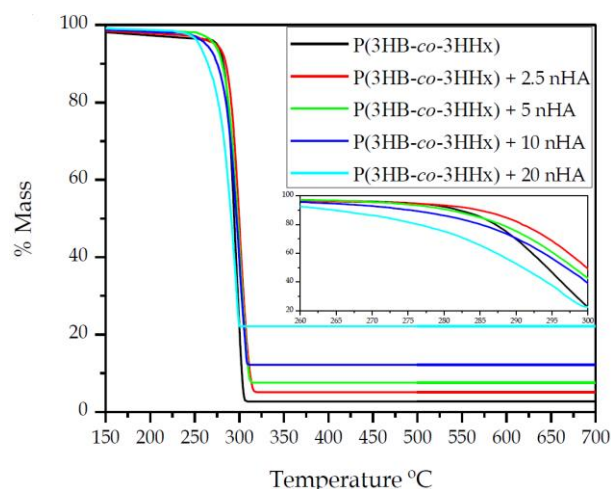


Figura 3. Curvas de pérdida de masa del sistema P3HB-co-3HHx/HA

Para comprobar la dispersión de la hidroxiapatita se analizó mediante microscopía la estructura tras un

ataque selectivo en el cual se elimina la hidroxiapatita tal y como se puede apreciar en la **Figura 4**. Se puede ver que a partir del 10% de hidroxiapatita se forman orificios asociados a la formación de aglomerados de hidroxiapatita. Esto justifica los resultados previos en relacionados con de la caracterización térmica.

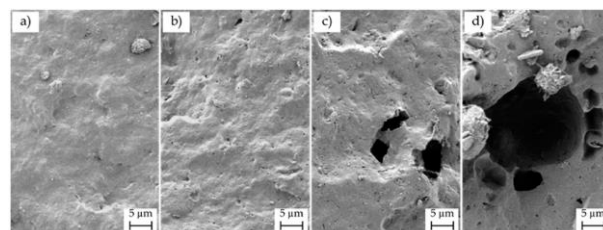


Figura 4. Imágenes FESEM, a) P3HB-co-3HHx + 2,5 nHA, b) P3HB-co-3HHx + 5 nHA, c) P3HB-co-3HHx + 10 nHA y d) P3HB-co-3HHx + 20 nHA

4.- CONCLUSIONES.

Con la utilización del P(3HB-co-3HHx), se han conseguido materiales con un módulo entre 1-1,7 GPa, lo cual supone un módulo más similar al del hueso humano cuyos valores habituales oscilan entre 8-25 GPa respecto a los metales habitualmente utilizados. Además, la incorporación de cantidades de hasta el 10% de nHA ha permitido incrementar la estabilidad térmica. Los resultados muestran que los materiales obtenidos se pueden utilizar en aplicaciones en las cuales las cargas empleadas son bajas. Se deja abierta así la puerta a explorar la posibilidad de incorporar antibióticos u otro tipo de medicación para su liberación controlada dentro del cuerpo humano.

5.- REFERENCIAS

- [1] Mugnai, R.; Tarallo, L.; Capra, F.; Catani, F. Biomechanical comparison between stainless steel, titanium and carbon-fiber reinforced polyetheretherketone volar locking plates for distal radius fractures. *Orthop. Traumatol. Surg. Res.* **2018**, 104, 877–882.
- [2] Heimbach, B.; Tonyali, B.; Zhang, D.; Wei, M. High performance resorbable composites for load-bearing bone fixation devices. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2018**, 81, 1–9.
- [3] Khader, B.A. and M.R. Towler, Materials and techniques used in cranioplasty fixation: A review. *Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications*, **2016**. 66: p. 315-322.
- [4] Singh, A.K.; Mallick, N. Biological system as reactor for the production of biodegradable thermoplastics, polyhydroxyalkanoates. In *Industrial Biotechnology: Sustainable Production and Bioresource Utilization*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, **2016**; pp. 281–323.

- [5] Rodriguez-Contreras, A. Recent advances in the use of polyhydroxyalkanoates in biomedicine. *Bioengineering* **2019**, 6, 82.
- [6] Li, J., et al., Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of PHBH/Cellulose Biocomposite Films Prepared by the Solution Casting Method. *BioResources*, **2018**. 14(1): p. 1219-1228.
- [7] Qin, Q., W. Takarada, and T. Kikutani, Fiber structure development of PHBH through stress-induced crystallization in high-speed melt spinning process. *Journal of Fiber Science and Technology*, **2017**. 73(2): p. 49-60.
- [8] GrØNdahl, L.; Jack, K.S. 5—Composite materials for bone repair. In *Biomedical Composites*; Ambrosio, L., Ed.; Woodhead Publishing: Sawston, UK, **2010**; pp. 101–126.
- [9] Wypych, G. *Functional Fillers: Chemical Composition, Morphology, Performance, Applications*; ChemTec Publishing: Scarborough, ON, Canada, **2018**.
- [10] Lopresti, F., et al., Effect of hydroxyapatite concentration and size on morpho-mechanical properties of PLA-based randomly oriented and aligned electrospun nanofibrous mats. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **2020**. 101: p. 103449.
- [11] Fouad, H., R. Elleithy, and O.Y. Alothman, Thermo-mechanical, wear and fracture behavior of high-density polyethylene/hydroxyapatite nano composite for biomedical applications: effect of accelerated ageing. *Journal of Materials Science & Technology*, **2013**. 29(6): p. 573-581.
- [12] Akindoyo, J.O., et al., Effects of surface modification on dispersion, mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of injection molded PLA-hydroxyapatite composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2017**. 103: p. 96-105.
- [13] Verma, N., S. Zafar, and M. Talha, Influence of nano-hydroxyapatite on mechanical behavior of microwave processed polycaprolactone composite foams. *Materials Research Express*, **2019**. 6(8): p. 085336.
- [14] Haq, R.H.A., et al. Impact test and bioactivity properties of polycaprolactone (PCL) by addition of nano-montmorillonite (MMT) and hydroxyapatite (HA). in *Applied Mechanics and Materials*. **2014**. Trans Tech Publ.
- [15] Wypych, G., *Handbook of nucleating agents*. **2016**: Elsevier
- [16] Pandele, A.M., et al., Synthesis and Characterization of PLA-Micro-structured Hydroxyapatite Composite Films. *Materials*, **2020**. 13(2): p. 274.
- [17] Apalangya, V.A., et al., Eggshell based nano-engineered hydroxyapatite and poly (lactic) acid electrospun fibers as potential tissue scaffold. *International journal of biomaterials*, **2019**.

NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es

²Centro y dirección 2

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

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

1. EXTENSIÓN.

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

2. FORMATO GENERAL.

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

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

3. TÍTULO.

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

4.- AUTORES.

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

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

5.- RESUMEN.

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

6.- ENCABEZADOS.

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

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

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

8.- FIGURAS Y TABLAS.

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

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

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

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

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS.

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

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

SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

1 Group and address 1, antper@unizere.es

2 Group and address 2

Summary: In the following text are described the guidelines for presenting complete works. (*The format in which this text is presented, serves as an orientation of the work structure*). Failure to comply these guidelines may involve the exclusion of the work from the magazine.

Keywords: keywords that characterize the article content separated by commas.

1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (maximum) including all sections will be accepted, according format to these rules. For a correct processing, the resulting file size must be less than 10 MB.

2. GENERAL FORMAT.

The margins will be 2 cm in all cases (upper, lower, right and left). The text must be adjusted to 2 columns (except the Title, Authors and Summary), with 1 cm. spacing between columns. Simple spacing will be used between lines of text leaving a blank line between paragraphs (without bleed), as well as between the heading of each section and the text.

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

3. TITLE.

At the top of the first sheet, centered without leaving space. Times New Roman font size 12, caps and **bold**.

4. AUTHORS.

The name of the authors will be centered below the title, leaving a blank line. Times New Roman font size 11 **bold, italics and lowercase**. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership in different groups will be indicated by a superscript after the name.

After a blank line, the authors affiliation will be indicated. The rapporteur's e-mail address must be included. Each center's address, if so, will be included in a different line, Times New Roman font size 11.

5. SUMMARY.

It will not exceed 150 words in the English version. It will be placed below the authors after 4 blank lines. The main text in double column will begin after the keywords and two blank lines.

6. HEADINGS.

Different sections headings will be typed in **CAPITAL LETTERS, BOLD** and will be numbered correlatively. Subheadings, if applicable, should be lowercase and underlined.

7. EQUATIONS AND FORMULAS.

It is recommended to type the formulas leaving a blank line before and after them and entering their reference number in parentheses in the right margin.

8. FIGURES AND TABLES.

The figures will appear inserted in the corresponding place of the text.

As a general rule, tables and figures should occupy the column width, although if necessary they can be prepared to cover all the sheet width. The figures, to which reference will be made in the text, will appear numbered correlatively and with a figure foot that will have the structure shown in the following example:

Figure 1. Longitudinal section of the fold 2 A. Fold in the inner elbow side. 2,4x.

The tables will have the same format as the text, placing the corresponding number and title before each table as shown:

Table 1. Chemical composition of steels.

9. REFERENCES.

They will be cited in the text with the corresponding number in brackets: [1]. They will be presented grouped in the last section. The references will be numbered correlatively in the order they appear in the text, with the following form:

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