

## RECUBRIMIENTOS HIDRÓFOBOS SOSTENIBLES DE NITRURO DE COBRE PARA TEXTIL

***T. Ruiz-Calleja<sup>1</sup>, M.I. Rodríguez-Tapiador<sup>1,2</sup>, A. Jiménez-Suárez<sup>1</sup>, S. Fernández<sup>2</sup>,***

<sup>1</sup>Universidad Rey Juan Carlos, Grupo de Investigación en Smart and Sustainable Polymers and Composites, Tulipán, s/n, 28933 Móstoles, [tamara.ruiz@urjc.es](mailto:tamara.ruiz@urjc.es)

<sup>2</sup>Departamento de Energía, Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CIEMAT), Avda. Complutense 40, 28040 Madrid.

**Resumen:** Este estudio presenta el uso de películas delgadas de nitruro de cobre como recubrimiento hidrofóbico para textiles acrílicos, ofreciendo una alternativa más segura y sostenible a los tratamientos convencionales basados en fluorocarbonos. El nitruro de cobre es un material semiconductor no tóxico, abundante y económico, con propiedades ajustables; su aplicación en textiles aún no se ha explorado a fondo. En este trabajo, el Cu<sub>3</sub>N se depositó sobre un tejido acrílico mediante pulverización catódica reactiva a temperatura ambiente, con una potencia de 50 W y una presión de trabajo de 3.5 Pa, bajo dos atmósferas gaseosas diferentes: nitrógeno puro y mezcla de nitrógeno y argón. Los resultados mostraron un marcado comportamiento hidrofóbico, con ángulos de contacto que oscilaron entre 96.30° y 113.68°, que se incrementaron hasta 124.61° tras un proceso de desgaste mecánico en el caso de las muestras depositadas en N<sub>2</sub> puro. Esto posiciona al Cu<sub>3</sub>N como un candidato prometedor para aplicaciones textiles.

**Palabras clave:** nitruro de cobre, pulverización catódica reactiva, sostenibilidad, hidrofobicidad, textil.

### 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

En los últimos años, la preocupación por el impacto ambiental y la toxicidad de los compuestos fluorados utilizados tradicionalmente en textiles hidrofóbicos — como el ácido perfluorooctanoico (PFOA) y el sulfonato de perfluorooctano (PFOS) — ha llevado a su restricción o prohibición en múltiples normativas internacionales [1]. Estos compuestos, conocidos por su alta eficacia hidrofóbica, presentan una persistencia ambiental significativa, bioacumulación y posibles efectos adversos para la salud humana [2,3]. Como consecuencia, la industria textil se enfrenta al reto de encontrar recubrimientos alternativos que mantengan propiedades hidrofóbicas funcionales sin comprometer la sostenibilidad ni la seguridad [4]. En este sentido, a pesar de las múltiples aplicaciones exploradas en textiles utilizando recubrimientos fabricados por pulverización catódica, hasta la fecha no se han encontrado referencias específicas sobre el uso del nitruro de cobre (Cu<sub>3</sub>N) como recubrimiento funcional. Considerando la estabilidad química de este material, su potencial multifuncional y su composición, basada en elementos no tóxicos y abundantes, resulta de gran interés su estudio como material hidrofóbico sobre tejidos. Este trabajo tiene por objetivo determinar la viabilidad del Cu<sub>3</sub>N como alternativa sostenible a los recubrimientos fluorados tradicionalmente utilizados. El análisis se centra en caracterizar la adherencia, morfología y respuesta superficial de las láminas delgadas obtenidas, con especial atención a su capacidad de repelencia al agua. Finalmente, se evalúa la estabilidad del material, así como su capacidad hidrofóbica, tras realizar unas pruebas de desgaste mecánico que consisten en el plegado repetido 100 veces sobre la misma línea utilizando una regla metálica, y posteriormente, someterlas a un ciclo de

lavado doméstico con centrifugado en agua fría, usando detergente comercial.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

La fabricación del recubrimiento de Cu<sub>3</sub>N se realizó en un sistema de pulverización catódica monocámaras comerciales (MVSSystem LLC, Golden, CO, EE.UU.), a temperatura ambiente sobre tafetán acrílico. El blanco utilizado de cobre metálico de alta pureza (99,99 %) tenía un diámetro de 3 pulgadas (Lesker Company, St. Leonards-on-Sea, Reino Unido). La presión base en la cámara de pulverización fue 10<sup>-5</sup> Pa, y se utilizaron presiones de trabajo de 3.5 Pa. Los gases de proceso, N<sub>2</sub> (99,999 %) y Ar (99,99995 %), se introdujeron en la cámara a través de controladores de flujo másico (MFC) MKS (MKS Instruments, Andover, MA, EE. UU.). Se emplearon diferentes tiempos de depósito (60-120 min) y dos atmósferas de fabricación, definidas por la presión parcial de N<sub>2</sub>, representada por R = N<sub>2</sub>/Ar+N<sub>2</sub>: una rica en nitrógeno (R = 1.0) y otra, compuesta de una mezcla de Ar/N<sub>2</sub> (R = 0.7). El proceso se realizó a una potencia de radio-frecuencia (RF) de 50 W (a 13.56 MHz), y a una distancia sustrato-blanco fija de 10 cm.

El análisis del recubrimiento se basó en la caracterización de su adherencia, su estructura cristalina, su morfología superficial, así como su comportamiento frente al agua (hidrofobicidad). Para la determinación de la cristalinidad, se realizó un análisis de difracción de rayos X (XRD) con un sistema comercial (Panalytical Ltd. modelo PW3040/00 X'Pert MPD/MRD) con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm). Imágenes de la morfología del recubrimiento se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo S-3400N de Hitachi (Tokio, Japón), y utilizando un potencial de aceleración de 15 kV.

Finalmente, la caracterización hidrofóbica se realizó midiendo el ángulo de contacto (AC) estático del agua sobre la superficie textil recubierta, en su estado inicial y tras pruebas de desgaste mecánico. Estas pruebas consistieron en someter al recubrimiento a un ciclo de lavado doméstico con centrifugado en agua fría y detergente comercial, y en un plegado repetido 100 veces sobre la misma línea utilizando una regla metálica. Este procedimiento permitió evaluar la repelencia al agua del recubrimiento y su estabilidad frente a condiciones de uso real.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Tabla 1 se recogen los recubrimientos de  $\text{Cu}_3\text{N}$  sobre tafetán acrílico analizados en este estudio, que se fabricaron empleando distintas presiones parciales de nitrógeno ( $R$ ) y distintos tiempos de depósito. Las muestras "ML" son las equivalentes a las "M", tras someterse al proceso de desgaste mecánico.

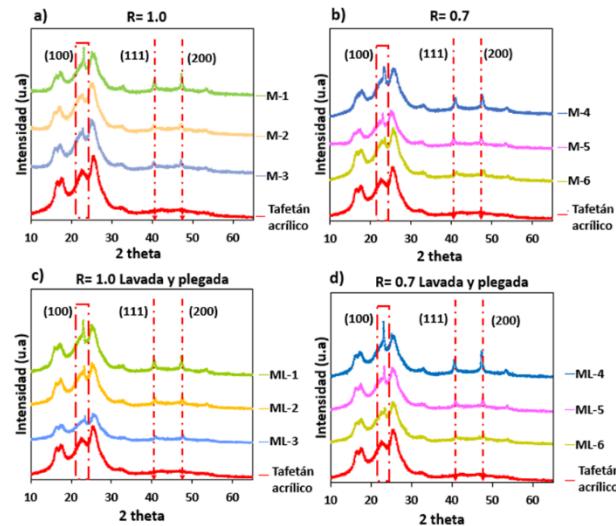
**Tabla 1.** Identificación de las muestras usadas en este estudio. Las catalogadas como "ML" se corresponden a las muestras sometidas a desgaste mecánico.

Muestra	R	Tiempo de depósito (min)
M1	1.0	60
M2	1.0	90
M3	1.0	120
M4	0.7	60
M5	0.7	90
M6	0.7	120
ML1	1.0	60
ML2	1.0	90
ML3	1.0	120
ML4	0.7	60
ML5	0.7	90
ML6	0.7	120

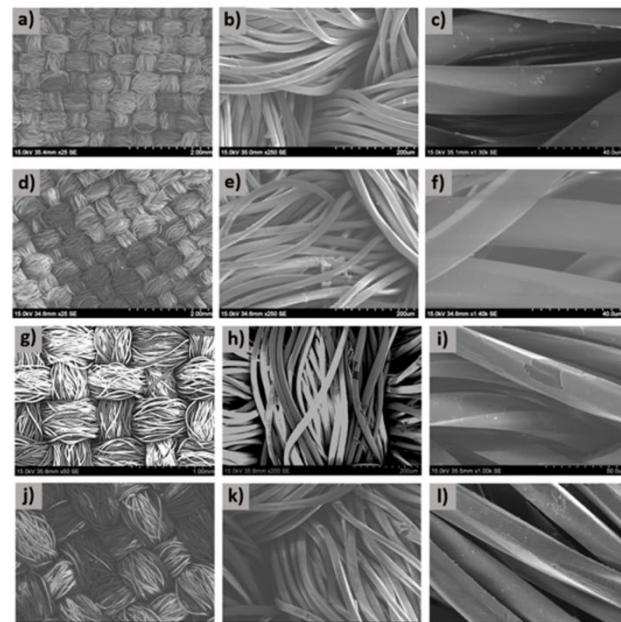
La Figura 1 muestra los difractogramas de Rayos X de las muestras en estado inicial, fabricadas a una presión de 3.5 Pa en las atmósferas de a)  $R=1.0$ , b)  $R=0.7$  b), y tras el postratamiento (después de un ciclo de lavado y tras plegarlas 100 veces sobre la misma línea) para c)  $R=0.7$  y d)  $R=1.0$ . Los difractogramas obtenidos confirman la naturaleza policristalina del  $\text{Cu}_3\text{N}$ , presentando la típica estructura tipo anti- $\text{ReO}_3$  [5]. Se identifican los planos cristalográficos característicos (100), (111) y (200) de este material, con orientación predominante del plano (100), aunque su identificación precisa resulta complicada por la contribución difusa del fondo amorfó del tafetán acrílico (cuyo espectro se incluye a modo de comparación). Tras los tratamientos de lavado y plegado, no se observan variaciones significativas, lo que sugiere que el recubrimiento parece que permanece estable sobre las fibras acrílicas.

La Figura 2 muestra las micrografías SEM en modo de electrones secundarios (SE) del tafetán acrílico recubierto con  $\text{Cu}_3\text{N}$ , tanto en su estado inicial (a–f) como tras los tratamientos de lavado y plegado (g–l). Aunque no se muestra aquí, en su estado original el tejido presenta una disposición entrelazada, con fibras de sección uniforme. Tras la deposición, se observa que el recubrimiento se adapta fielmente a la morfología del

sustrato, quedando depositado exclusivamente sobre las fibras y respetando los espacios entre ellas. Este comportamiento resulta favorable para aplicaciones textiles funcionales, en las que es fundamental conservar tanto la flexibilidad como la transpirabilidad del material base.



**Figura 1.** Espectros Raman de las láminas de  $\text{Cu}_3\text{N}$  fabricadas.



**Figura 2.** Imágenes SEM de los recubrimientos de  $\text{Cu}_3\text{N}$  depositados a 3.5 Pa durante 120 minutos sobre el tafetán acrílico: a), b), c) muestras  $R=1.0$ ; d), e), f) muestras  $R=0.7$ . Las imágenes g), h), i) corresponden a las muestras lavadas y dobladas con  $R=1.0$ , y las imágenes j), k), l) a las muestras lavadas y plegadas con  $R=0.7$ .

Las micrografías correspondientes a los recubrimientos fabricados a 3.5 Pa durante 120 min (a–f) permiten comparar el efecto de la relación de gases. En las muestras con  $R=1.0$  (a–c) muestran un recubrimiento más uniforme y continuo, sin defectos evidentes. En cambio,  $R=0.7$  (c–f), se observa un recubrimiento discontinuo, con zonas de baja cobertura y presencia de

microgrietas. Tras los tratamientos de lavado y plegado (imágenes g-l), las diferencias entre ambas series se acentúan. Las muestras con  $R=1.0$  (g-i) conservan en gran parte la cobertura, con degradación localizada en zonas sometidas a flexión, como pequeñas grietas o desprendimientos parciales. Por el contrario, las muestras con  $R=0.7$  (j-l) muestran un daño mucho más severo, con grietas extensas, desprendimiento evidente y pérdida casi total del recubrimiento en algunas zonas. Estos resultados refuerzan la idea de que la atmósfera de depósito desempeña un papel determinante en la estabilidad del recubrimiento frente a esfuerzos mecánicos. Las condiciones con  $R=1.0$  permiten obtener películas más robustas y uniformes, mientras que una menor proporción de  $N_2$  ( $R=0.7$ ) se asocia a una menor cohesión del recubrimiento y una mayor susceptibilidad al deterioro, según lo observado tras los tratamientos de lavado y plegado.

En cuanto al comportamiento hidrofóbico de las muestras, se observa que las gotas de agua se mantienen sobre la superficie del recubrimiento sin ser absorbidas, lo que indica una interacción limitada entre el líquido y la superficie, típica de un comportamiento hidrofóbico. En cambio, en la zona sin recubrimiento, la gota es rápidamente absorbida por el textil, evidenciando el carácter hidrofílico del sustrato original. Estos resultados son consistentes con las mediciones de ángulo de contacto, recogidos en la Tabla 2, donde las muestras recubiertas con  $Cu_3N$  muestran un comportamiento hidrofóbico medible, a diferencia del sustrato textil sin recubrir, que absorbe la gota al instante, confirmando que la deposición del material mejora la repelencia al agua.

**Tabla 2.** Valores del ángulo de contacto medidos en las muestras recubiertas con  $Cu_3N$  sobre tafetán acrílico, antes del tratamiento (M-1 a M-6), tras lavado y plegado (ML-1 a ML-6).

Muestra	AC (°)	Muestra	AC (°)
M1	98.58°±2.13	M1L	122.16°±3.79
M2	96.30°±2.40	M2L	115.22°±9.87
M3	105.25°±2.08	M3L	116.79°±4.83
M4	109.54°±9.94	M4L	109.17°±2.91
M5	113.68°±5.28	M5L	117.73°±6.79
M6	113.46°±6.10	M6L	112.28°±1.95

Las muestras M-1 a M-3 en  $R=1.0$  presentan valores menores ( $96.30^{\circ}$ - $105.25^{\circ}±2.08$ ) que las muestras M-4 a M-6 fabricadas a  $R=0.7$  ( $109.54$ - $113.68^{\circ}$ ). Sin embargo, tras el tratamiento de lavado y plegado, las muestras con  $R=1.0$  mantienen mejor sus propiedades hidrofóbicas, alcanzando valores de  $122.16^{\circ}±3.79$  (ML-1). Sin embargo, las muestras fabricadas en  $R=0.7$  tienden a perder eficacia tras el lavado y pliegado, lo que se atribuye a una menor cohesión del recubrimiento, a la aparición de fisuras y al desprendimiento parcial, tal como se observa en las imágenes de SEM. Este daño estructural deja al descubierto zonas del sustrato textil, que por su naturaleza absorbente favorecen la reducción del ángulo de contacto.

La Figura 3 presenta los perfiles de gota obtenidos en la medición del ángulo de contacto en las muestras ML-1

a) y ML-4 b), ambas sometidas a lavado y plegado. En el caso de la muestra ML-1 ( $R=1.0$ ), la gota es más esférica, lo que se traduce en un mayor AC de  $122.16^{\circ}±3.79$ . Este resultado sugiere una mejor retención de la hidrofobicidad después del lavado y plegado que la muestra ML-4, que presenta un AC de  $109.17^{\circ}±2.91$ . La muestra ML-1, conserva una estructura ordenada y una buena adherencia tras el lavado y plegado, lo que le permite mantener su carácter más hidrofóbico. Mientras que la muestra ML-4, presenta una estructura más frágil y menos cohesionada, lo que facilita el deterioro del recubrimiento y, en consecuencia, la pérdida de sus propiedades hidrofóbicas.

a) ML-1



b) ML-4



**Figura 3.** Imágenes del ángulo de contacto tras lavado y plegado: a) ML-1 ( $R=1.0$ ) y b) ML-4 ( $R=0.7$ ). Se observa un comportamiento hidrofóbico en ambas muestras, siendo más marcado en ML-1, lo que refleja una mejor conservación del recubrimiento.

Hasta el momento, no se han identificado referencias que exploren la deposición de  $Cu_3N$  por pulverización catódica sobre sustratos textiles con fines hidrofóbicos. En este contexto, los resultados obtenidos en el presente estudio no solo aportan un primer acercamiento experimental a esta posibilidad, sino que también amplían el campo de los recubrimientos funcionales aplicados al textil desde una perspectiva más respetuosa con el entorno. La elección del  $Cu_3N$  —compuesto por elementos no tóxicos y fácilmente disponibles— responde al interés por desarrollar soluciones alineadas con los Objetivos de Desarrollo Sostenible, particularmente aquellos orientados a fomentar la innovación responsable (ODS 9) y reducir el uso de sustancias perjudiciales para la salud y el medio ambiente como es el caso del PTFE (ODS 12). Su evaluación como material funcional abre nuevas posibilidades dentro del diseño de superficies técnicas sostenibles y resistentes al uso. Por último, la Tabla 3 recoge el valor de AC de los distintos materiales depositados por pulverización catódica que han mostrado un comportamiento hidrofóbico notable sobre superficies textiles.

Estos valores permiten situar los resultados obtenidos para el  $Cu_3N$  dentro del estado del arte de recubrimientos funcionales hidrofóbicos en textiles fabricados con pulverización catódica. Aunque no alcanzan los extremos registrados para materiales fluorados, su interés radica en que el  $Cu_3N$  está compuesto únicamente por elementos no tóxicos y abundantes (cobre y nitrógeno), y puede depositarse mediante procesos compatibles con la tecnología textil convencional, sin necesidad de tratamientos térmicos

agresivos ni sustancias fluoradas. Es de destacar que la duración de la gota sobre el tejido tratado fue de aproximadamente 12 minutos, a diferencia de los 4 segundos que tardó en ser absorbida por el tejido.

**Tabla 3.** Comparativa de ángulos de contacto alcanzados mediante pulverización catódica en distintos materiales hidrofóbicos sobre diversos sustratos. Los valores del Cu<sub>3</sub>N corresponden a los obtenidos en el presente estudio tras los tratamientos de lavado y plegado.

Material	Sustrato textil	AC (º)	Referencia
TiO <sub>2</sub>	Tejido flexible	<152	[6]
PTFE	PET/Seda	139-160.8	[7]
Cu	Poliéster/seda	≈134	[8]
Ag	Algodón/TNT	95-128	[9]
Cu <sub>3</sub> N	Tafetán acrílico	96-122	Este trabajo

Hasta el momento, no se han identificado referencias que exploren la deposición de Cu<sub>3</sub>N por pulverización catódica sobre sustratos textiles con fines hidrofóbicos. En este contexto, los resultados obtenidos en el presente estudio no solo aportan un primer acercamiento experimental a esta posibilidad, sino que también amplían el campo de los recubrimientos funcionales aplicados al textil desde una perspectiva más respetuosa con el entorno. La elección del Cu<sub>3</sub>N —compuesto por elementos no tóxicos y fácilmente disponibles— responde al interés por desarrollar soluciones alineadas con los Objetivos de Desarrollo Sostenible, particularmente aquellos orientados a fomentar la innovación responsable (ODS 9) y reducir el uso de sustancias perjudiciales para la salud y el medio ambiente como es el caso del PTFE (ODS 12). Su evaluación como material funcional abre nuevas posibilidades dentro del diseño de superficies técnicas sostenibles y resistentes al uso.

#### 4.- CONCLUSIONES.

Los recubrimientos de Cu<sub>3</sub>N presentados en este trabajo podrían considerarse una excelente alternativa para mejorar la hidrofobicidad de los textiles acrílicos, sin recurrir a recubrimientos tóxicos más dañinos, como los basados en fluorocarbonos. Proporcionan hidrofobicidad a la superficie del tejido, alcanzando ángulos de contacto entre 96.30º y 105.25º, cuando se fabrican en atmósfera de N<sub>2</sub> puro, y entre 109,54º y 113,68º, cuando se usa la mezcla Ar/N<sub>2</sub>. Tras un ciclo de lavado y cien ciclos de plegado, los recubrimientos fabricados en atmósfera de N<sub>2</sub> puro experimentan una mejora significativa en su hidrofobicidad, alcanzando hasta un 124.61º, a diferencia de las fabricadas en atmósfera de Ar/N<sub>2</sub>, que no muestran una mejora tan marcada, debido principalmente a su mayor fragilidad.

#### 5.- FINANCIACIÓN.

Este trabajo ha recibido financiación parcial por parte de MEDIDA C17.I2G: CIEMAT. Nuevas tecnologías renovables híbridas, Ministerio de Ciencia e Innovación, Componente 17 “Reforma Institucional y Fortalecimiento de las Capacidades del Sistema Nacional de Ciencia e Innovación”. Medidas del plan de

inversiones y reformas para la recuperación económica financiado por la Unión Europea—Next Generation EU.

#### 6.- AGRADECIMIENTOS.

Los autores desean agradecer al Centro de Apoyo Tecnológico (CAT) de la Universidad Rey Juan Carlos por las pruebas DRX realizadas en sus instalaciones.

#### 7.- REFERENCIAS.

- [1] Annex, X.r., Proposal for Identification of a Substance of Very High Concern on the Basis of the Criteria Set Out in REACH Article 57. 2015.
- [2] Lohmann, R. and R.J. Letcher, The universe of fluorinated polymers and polymeric substances and potential environmental impacts and concerns. *Current opinion in green and sustainable chemistry*, 2023. 41: p. 100795.
- [3] Abunada, Z., M.Y. Alazaiza, and M.J. Bashir, An overview of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: Source, fate, risk and regulations. *Water*, 2020. 12(12): p. 3590.
- [4] Bour, A., et al., Implications of circular textile policies for the future regulation of hazardous substances in textiles in the European Union. *Science of The Total Environment*, 2023. 896: p. 165153.
- [5] Rodríguez-Tapiador, M.I.; Jiménez-Suárez, A.; Lama, A.; Gordillo, N.; Asensi, J.M.; del Rosario, G.; Merino, J.; Bertomeu, J.; Agarwal, A.; Fernández, S. Effects of deposition temperature and working pressure on the thermal and nanomechanical performances of stoichiometric Cu<sub>3</sub>N: An adaptable material for photovoltaic applications. *Nanomaterials* 2023, 13, 2950.
- [6] Miao, D., et al., Fabrication of porous and amorphous TiO<sub>2</sub> thin films on flexible textile substrates. *Ceramics International*, 2015. 41(7): p. 9177-9182.
- [7] Ju, Y., et al., Review on hydrophobic thin films prepared using magnetron sputtering deposition. *Materials*, 2023. 16(10): p. 3764.
- [8] Rani, K.V., B. Sarma, and A. Sarma, Plasma sputtering process of copper on polyester/silk blended fabrics for preparation of multifunctional properties. *Vacuum*, 2017. 146: p. 206-215.
- [9] Antunes, J., Matos, K., Carvalho, I., Carvalho, S., Ferreira, F., and Cruz, S. M. Physical vapor deposition technology in personal protective equipment production: improved antibacterial and hydrophobic character of textiles. *Coatings*, 2022. 12(10): p. 1399.